

UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée
pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCE
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Spécialité : Physique des Solides

PAR

Moursidali Aziz DAOUD-ALADINE

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette

Sujet :

**Études par diffraction des corrélations entre magnétisme et structure
des manganites à ordre de charges.**

Soutenue le 20 décembre 2001 devant la commission d'examen

MM. Charles SIMON	Rapporteur
Zdenek JIRAK	Rapporteur
Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL	Directeur de thèse
Alexandre REVCOLEVSCHI	Président du Jury
Sophie DE BRION	

Remerciements

Cette thèse ne présente qu'une partie des travaux que j'ai menés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Les années précédant ma thèse, le LLB m'avait permis de concrétiser une solide formation par la recherche en Physique des Solides. A ce titre, je remercie la direction du laboratoire, en la personne de C.-H. De Novion, pour la confiance qu'il m'a témoignée depuis mes premiers stages jusqu'à la thèse. Cette formation par la recherche a été consolidée, non seulement grâce aux excellentes conditions de travail disponibles au LLB, mais aussi grâce à la facilité offerte pour participer à des conférences nationales et internationales.

Je voudrais remercier A. Revcolevschi pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail : il l'a démontré en acceptant de présider le jury de la thèse. Il faut ajouter qu'en plus, il a pu manifester cet intérêt pendant tout le déroulement de la thèse, en tant que superviseur à la faculté d'Orsay de mon travail réalisé au LLB : c'est tout à son honneur d'avoir suivi de près et avec attention l'encadrement de la thèse, tout en y accordant une totale confiance.

Je dois en effet insister sur la qualité de cet encadrement, c'est pourquoi je tiens à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse Juan Rodríguez-Carvajal. Je lui suis redevable de l'ensemble des compétences qu'il m'a transmises, mais également de la passion pour le sujet proposé. Cette passion, Juan a réussi à me la faire partager pendant les trois longues années de la thèse, même dans les périodes de doute, et toujours avec une bonne humeur dont il ne s'est jamais départi.

Durant la thèse, plusieurs collaborations extérieures ont été l'occasion d'effectuer de nombreuses et fructueuses rencontres. Je remercie surtout L. Pinsard-Gaudart du LPCES pour la qualité des échantillons qu'elle a mis à notre disposition. Son expérience du sujet et ses conseils ont été également précieux pour la réussite de cette thèse. Je remercie également le laboratoire CRISMAT à Caen, à travers Ch. Simon, C. Martin et M. Hervieu, grâce à qui j'ai obtenu plusieurs caractérisations complémentaires des expériences de diffraction réalisées sur les échantillons étudiés, et qui sont incontournables lorsque l'on étudie les manganites. Dans la communauté des neutroniciens, je remercie Teresa Fernandez-Diaz et A. Gukasov de leur aide pour mener à bien les expériences sur monocristal de la thèse, tout l'ensemble des personnes du groupe de diffraction de poudres du LLB, M. Hennion et F. Moussa pour les expériences de diffusion inélastique des neutrons au LLB et enfin A. Llobet et C. Frontera pour les discussions et les échanges de données.

Je remercie encore Ch. Simon, cette fois pour le vif intérêt qu'il a porté à mon travail

sitôt qu'il ait pris connaissance des résultats que je présentais. Son implication constante s'est concrétisée, par l'honneur que j'ai eu de le compter parmi les rapporteurs de la thèse. Je dois aussi remercier Ch. Simon grâce à qui j'ai pu rencontrer et compter sur Z. Jirak pour être le deuxième rapporteur de cette thèse. Je n'oublierais jamais cet honneur. En effet, les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec Z. Jirak témoignent autant de son exceptionnelle valeur scientifique que de son inoubliable gentillesse. Je remercie aussi S. De Brion d'avoir acceptée de participer au jury, et de l'intérêt qu'elle m'a porté. Je remercie au final tous les membres du jury, pour l'indulgence qu'il m'ont témoigné vis à vis des délais de correction du manuscrit.

Enfin, je voudrais remercier l'ensemble de personnes du laboratoire pour l'accueil et les conseils qu'ils m'ont prodigués depuis que je le fréquente. Je pense à I. Mirebeau, M. Hennion, F. Moussa et L. Noirez qui avaient dirigé mes premiers pas dans la neutronique et je les remercie d'avoir continué à me soutenir. Pour terminer, un grand merci à toutes les générations de thésards et post-docs qui, par leur bonne humeur, leur cosmopolitisme (Italiens, Allemands, Portugais, Marocains, etc. . .) ou leur régionalisme (surtout les Bretons!), nous ont ramené à certains débats plus terre à terre que ceux de la physique, ce qui a rendu mon séjour de trois ans au LLB plus qu'agréable : j'ai cité, en m'excusant d'avance pour ceux que j'aurais oublié, Frédéric, Samuel, Gael, Naima, Sophie, Béatrice, Oliver, Pascal, Paula, Francesco, Giulia, Eric, Trong Duc, Cecile, Stéphanie, Caroline, Adèle, Pascale, Stéphane, Florence, Saâd etc. . .

Table des matières

Introduction	1
1 L'Interprétation des Propriétés Physiques dans les Manganites	7
1.1 Corrélation structure-magnétisme-transport	8
1.1.1 Introduction	8
1.1.2 Localisation et délocalisation électronique	9
1.1.3 Du magnétisme à l'ordre de charges	15
1.1.4 Les effets stériques	21
1.2 Caractéristiques physiques des manganites.	25
1.2.1 Observations expérimentales dans les phases d'ordre de charges	26
1.2.2 Diagrammes de phases	32
1.2.3 Séparations de phases	35
1.3 Polarons, structure électronique et état de valence du Mn	40
1.3.1 Nature des porteurs de charge dans les manganites	41
1.3.2 Polarons dans les phases paramagnétiques	42
1.3.3 Les méthodes spectroscopiques de détermination de la valence	44
1.3.4 Détermination de l'état de valence du Mn par Le Bond Valence Model	48
1.3.5 Critique des justifications structurales du modèle ionique pour les composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$	51
2 Techniques Spécifiques de Diffraction Utilisées	57
2.1 Maclage des cristaux de structure perovskite	58
2.1.1 Description cristallographique	59

2.1.2	Déterminations structurales de composés maclés	66
2.2	Description d'une structure modulée displacive et commensurable	69
2.2.1	Intérêt	69
2.2.2	Théorie des représentations et analyse de symétrie	71
2.2.3	Calcul du facteur de structure d'une structure modulée	78
2.2.4	Implémentation	81
2.3	Techniques d'Analyse des Données de Diffraction Haute résolution sur Poudres	82
2.3.1	Théorie de la diffraction sur cristaux imparfaits	82
2.3.2	Amplitude et intensité diffusée par un cristal	82
2.3.3	Séparation des effets de taille et de l'effet des microdéformations . .	85
2.3.4	Analyse de profil simplifiée	88
2.3.5	Modèles phénoménologiques d'élargissement des raies de Bragg . . .	91
2.3.6	Bénéficier d'une ultra-haute résolution : caractéristiques comparées de quelques diffractomètres de poudres	95
3	Structure et Microstructure d'un Monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$	101
3.1	Caractérisations du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$	103
3.1.1	Différentes techniques utilisées	104
3.1.2	Propriétés physico-chimiques de l'échantillon	105
3.2	Séparation de phases sous champ magnétique et phénomènes microstruc- turaux à champ nul	109
3.2.1	Etude de diffraction du rayonnement synchrotron sur poudres . . .	109
3.2.2	Etude par microscopie électronique	114
3.2.3	Analyse phénoménologique des microdéformations	118
3.2.4	Mesures des propriétés sous champ magnétique	124
3.2.5	Les différentes origines des "séparations" de phases observées	129
3.3	Affinements de structure de la phase d'ordre de charges	133
3.3.1	Affinements combinés RX-Neutrons à $T > T_{CO}$	133
3.3.2	Affinements à $T < T_{CO}$	136
3.3.3	Analyse géométrique du résultat obtenu	146

3.3.4	De l'image ionique, à une image polaronique dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$	149
4	Microstructure et Structures Magnétiques de Composés Frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	155
4.1	Etude structurale en fonction de x	157
4.1.1	Caractérisation des échantillons	157
4.1.2	Etude des microdéformations en fonction de x	158
4.1.3	Etude de la microstructure du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$	162
4.2	Structures magnétiques	169
4.2.1	De la structure CE à la structure pseudo-CE	169
4.2.2	Affinement des structures magnétiques	173
4.2.3	Résultats	176
4.2.4	Discussion	178
5	Nouvelles Interprétations de Plusieurs Phénomènes Caractéristiques des Manganites	189
5.1	La localisation électronique	190
5.1.1	Mécanismes microscopiques	190
5.1.2	Polarons, structure électronique et état de valence du Mn	192
5.2	Le magnétisme des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ au-delà du super échange . . .	196
5.2.1	Modifications du paramagnétisme à travers T_{CO}	196
5.2.2	L'ordre magnétique AF-CE	201
5.3	Alternative à l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	208
5.3.1	Microscopie électronique du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$	208
5.3.2	Ordre de charges au dopage $x = 2/3$	210
5.4	La magnéto-résistance	213
5.4.1	Modèles théoriques fondés sur la nature polaronique des porteurs de charge des manganites dopés	213
5.4.2	Bipolarons de Mott-Alexandrov et polarons de Zener	214
	Conclusion générale	217

Annexes

A Le programme TWIN 223

B Mesure de diffusion inélastique sur le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ 225

Introduction

Les oxydes de métaux de transition sont des matériaux qui ont une panoplie de propriétés électroniques et magnétiques remarquables [Iamada98]. Cette diversité est le résultat de la complexité que pose le problème fondamental de la corrélation électronique, en Physique des Solides. En effet, l'état électronique des oxydes de métaux de transition est le résultat d'une compétition entre deux phénomènes antagonistes : les électrons du métal ont tendance à optimiser leur énergie cinétique en se délocalisant, et en favorisant ainsi un état métallique. Dans cet état, ils ont plus de probabilité de se trouver à proximité les uns des autres. La répulsion coulombienne tend alors à les localiser sur les sites métalliques. L'exemple canonique des conséquences de la corrélation électronique dans les oxydes de métaux de transition, est l'existence de transitions de phases métal-isolant (MIT pour "metal-insulator-transition"), au sein d'un même composé.

De leur côté, les chimistes du solide ont acquis le savoir-faire pour insérer ces métaux de transition dans des structures extrêmement diverses, ce qui permet de modifier l'état électronique du métal, en jouant sur la largeur et/ou le remplissage de la bande d du métal, et la dimensionnalité du système d'électrons. Ceci conduit alors à une grande diversité de propriétés qui associent les MIT à des transitions de phases magnétiques. On peut citer la transition de spin-Pierls dans les composés unidimensionnels comme CuGeO_3 [Boucher96] ou NaV_2O_5 [Fujii97] dans lequel sa réelle existence est encore un débat [Smolinski98], la supraconductivité à haute température critique (2D) [Muller87] ou bien les phénomènes d'ordre orbital et/ou de charges dans les perovskites de Fer, de Manganèse, de Nickel (3D) [Goodenough97, Kugel'73, Rodriguez98c].

Cette thèse se consacre aux transitions de phases structurales et magnétiques dans les perovskites de manganèse, appelés aussi manganites. Dès les années cinquante [Wollan55], ces composés ont été étudiés pour le couplage qu'ils présentent, entre leurs propriétés ma-

gnétiques et leurs propriétés de transport électronique. Lorsque l'on insère des atomes de manganèse sur le site B de la perovskite ABO_3 , on obtient des composés de formule chimique générique $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$. Les autres ions placés sur le site de A de la perovskite, et que l'on utilise pour stabiliser cette structure, sont alors des ions R^{3+} , qui dénomment en général une terre rare, et D, un ion divalent ($\text{D}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$). La simplicité de cette structure permet de faire varier le type d'ion R et le dopage x assez aisément. En fonction de x et de la température, le diagramme de phase de chaque composé peut présenter une variété de phases cristallines et magnétiques, qui peuvent être soit isolantes ($d\rho/dT < 0$), soit métalliques ($d\rho/dT > 0$). Par ailleurs, les premières études expérimentales des propriétés magnétiques et de transport électronique dans ces composés, ont établi une corrélation dans les manganites, entre phénomènes de délocalisation électronique et ferromagnétisme (F) d'une part, propriétés isolantes et antiferromagnétisme (AF) d'autre part. Les mécanismes microscopiques qui expliquent qualitativement comment la compétition entre ces phénomènes de localisation et de délocalisation est corrélée au magnétisme des composés, sont respectivement la théorie du super échange [Goodenough63], et le concept d'interaction magnétique de double échange [Zener51b]. Le super échange se fonde alors sur l'hypothèse que les électrons du système sont formés d'états électroniques localisés, le double échange considère lui ces électrons comme quasi itinérants.

D'autre part, comme les ions du réseau A conservent un caractère ionique, cette compétition conduit à une compétition entre deux états de valence pour le Mn. En effet, la valence du Mn est formellement mixte et est contrôlée par le taux de substitution x . Elle vaut donc $(1-x)\text{Mn}^{3+}/x\text{Mn}^{4+}$. Les ions Mn^{3+} possèdent un électron supplémentaire par rapport aux ions Mn^{4+} : ils forment les électrons de conduction des composés. Leurs propriétés semi-conductrices à haute température, ont alors pour origine le saut de ces électrons, qui peut être activé par la température. A basse température, si l'état fondamental du composé est métallique, ces électrons sont délocalisés dans une bande, et l'on associe alors plutôt au Mn, un état de valence intermédiaire de $V = 3 + x$. Par contre, dans les composés qui présentent un état fondamental AF, il est possible d'imaginer que la localisation électronique qu'ils manifestent a pour origine la mise en ordre des espèces chimiques $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans la structure. Le mécanisme que l'on invoque généralement pour justifier une telle mise en ordre des charges dans les manganites, est la minimisation des

corrélations coulombiennes. On serait donc alors en présence de phénomènes dits d'ordre de charges (CO pour "charge ordering"). Dans un tel système électronique, la dégénérescence orbitale intrinsèque de l'espèce chimique Mn^{3+} suggère en plus la possibilité de mise en ordre spatiale des orbitales du Mn^{3+} (OO pour "orbital ordering"). Ces phénomènes d'ordre de charges et/ou d'ordre orbital (CO/OO) ont été proposés dès les années cinquante par Goodenough [Goodenough55], dans le but essentiel d'expliquer la diversité des structures AF des manganites dopés. En effet, l'hypothèse de l'existence d'un OO permet de décrire de manière cohérente l'ensemble des structures magnétiques des compositions isolantes et AF du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ par la théorie du super échange.

Pourquoi continuons-nous donc à étudier les manganites de nos jours ? Le regain d'intérêt de l'étude des manganites $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, a été fortement motivé, au début des années 90 par la découverte de leur propriété de magnétoresistance. Cette propriété, qualifiée de géante, voire de colossale, dans des films de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ pour des dopages de $x \approx 0.3$ [von-Helmo93, Jin94], contraste par son ordre de grandeur avec les effets de magnétoresistance que l'on cherchait à obtenir sur des hétérostructures de métaux magnétiques et non magnétiques (multicouches ou nanostructures). L'intérêt que présente la magnétoresistance de certains manganites au dopage particulier de $x = 0.3$, s'est alors élargi à l'ensemble des dopages. Le domaine d'investigation des manganites s'est ainsi étendu, parce que les idées premières des années cinquante ne suffisent pas à reproduire théoriquement l'amplitude de l'effet de la magnétoresistance : pour modéliser l'effet, il semble déterminant de considérer des termes de localisation électronique (corrélation coulombienne, ou couplage électron-réseau) initialement réservés à la description des phases présentant des phénomènes de OO/CO. On peut d'ailleurs noter que ces phases isolantes continuent de leur côté à susciter un débat théorique vivace, sur le mécanisme microscopique qui est à l'origine de leur stabilité ainsi que de leurs propriétés spécifiques.

Il est enfin remarquable de voir comment les propriétés de magnéto-transport des manganites peuvent être dramatiquement modifiées par l'application de divers champs (magnétique, électrique, exposition aux rayonnements X, lumière etc...). L'intérêt fondamental et technologique des manganites s'est traduit par une accumulation ces 8 dernières années de résultats expérimentaux ou bien de calculs théoriques, qui montrent à quel point, ces composés résistent à une modélisation unique et générale des phénomènes observés. A titre

d'exemple, une recherche bibliographique, sur la base de données SCIfinder avec le mot clé "manganite" conduit à 3500 références. Une interprétation dominante est néanmoins apparue ces deux dernières années. Elle considère la possibilité, que sous certaines conditions de température, de pression, ou de champ magnétique, plusieurs phases puissent coexister dans ce type de composé. Ces phases auraient alors des caractéristiques physiques différentes. Plusieurs indications expérimentales et théoriques vont dans le sens de cette interprétation [Dagotto01]. Cela permettrait d'expliquer l'existence d'un effet aussi marqué du champ magnétique sur la résistivité des manganites. La magnéto-résistance, dans ce contexte, vient de la percolation de fractions ferromagnétiques et métalliques, incluses dans une matrice antiferromagnétique et isolante. L'échelle spatiale sur laquelle ces phénomènes de séparation de phases se produisent, est très variable suivant la position de l'échantillon dans le diagramme de phase (x, T) , et s'étend de l'échelle nanométrique, à l'échelle submicrométrique. Le débat consistant à savoir si les manganites dopés ont un état fondamental magnétique et électronique homogène ou non, a été soulevé dès les premières études par Wollan et Khoeler [Wollan55]. Il était conclu alors que la réponse à cette question n'était pas accessible aux techniques expérimentales alors utilisées. Mais le développement récent de la précision des outils de caractérisation, ont relancé les recherches consacrées à mettre en lumière ces phénomènes, ainsi que leur rapport avec la magnéto-résistance.

Le traitement théorique de ces phénomènes de séparation de phases, nécessite une description précise des différentes phases en présence, par des modèles et des paramètres. De tels modèles doivent s'attacher à reproduire les propriétés physiques que l'on détermine expérimentalement par la caractérisation de chacune de ces phases. Il existe en effet des cas où il est possible de les étudier chacune isolément, et de tirer des informations sur les corrélations qui existent en leur sein, entre propriétés magnétiques, structurales et de transport. L'un des buts recherchés est de trouver le modèle et les paramètres de l'Hamiltonien, dont l'état fondamental est celui de la phase en question. Cette recherche est particulièrement active pour modéliser les phases AF et isolantes du diagramme, susceptibles de présenter des phénomènes d'OO ou de CO. Les idées mises en application dans ces modèles ont toutes pour origine la description phénoménologique par Goodenough de ces phases. Or, cette description suggère quels sont les mécanismes possibles de la loca-

lisation électronique qui peuvent être pertinents : ce sont principalement les corrélations électroniques, ou bien un effet Jahn-Teller coopératif, qui associe des déplacements atomiques des oxygène ligands, aux levées de dégénérescence des états électroniques des ions Mn^{3+} de la structure. Il faut alors mentionner que les théories actuelles ne permettent pas de trancher sur l'importance relative entre les deux termes cités.

L'objet principal du présent travail est de déterminer, de manière très précise, les structures cristallines et magnétiques que présentent une série d'échantillons du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 0.5$). Pour ce faire, nous avons utilisé des techniques avancées de diffraction des rayons X et/ou de neutron. Nous nous sommes focalisés dans l'étude des manganites qui présentent des phénomènes attribués à l'existence d'un "ordre de charges". La partie structurale de cette étude est motivée par l'observation, dans tous les oxydes de métaux de transition, qu'une modifications de l'état électronique et de spin du métal de transition s'y traduit également par une manifestation structurale, consistant en une modification de la géométrie du polyèdre de coordinance du métal. Dans les manganites, la mise en ordre des charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ s'accompagne de déplacements coopératifs d'atomes. Ceci peut conduire à l'apparition de structures modulées, que l'on met en évidence par diffraction par l'apparition de réflexions de surstructure. D'autre part, dans les manganites, il existe un désordre chimique sur le site A de la perovskite sur lequel sont insérés les ions R^{3+} et D^{2+} . Le désordre est induit par les différences entre les tailles et l'électronégativité de ces ions. La séparation des effets coopératifs, des effets locaux reliés à ce désordre, rend toujours délicate l'interprétation des phénomènes observés, tels que la séparation de phases. Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ présente l'avantage de minimiser ces effets, car les ions Pr^{3+} et Ca^{2+} ont pratiquement le même rayon ionique.

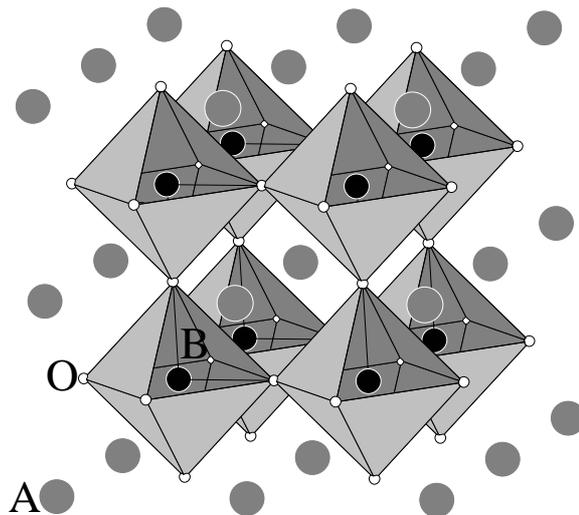
Dans le chapitre 1, nous exposerons les concepts de base pour la compréhension des manganites. Le chapitre 2, regroupera alors tous les outils qui ont été mis en œuvre pour obtenir des informations structurales sur ces composés aussi bien dans leur forme polycristalline que mono-cristalline. L'application de ces outils, nous permettra alors, dans le chapitre 3, d'effectuer une caractérisation exhaustive de la structure, ainsi que de la microstructure, d'un échantillon de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin. Le monocristal étudié ne présente pas de phénomènes de séparation entre deux phases ferromagnétique et anti-ferromagnétique, telle qu'on l'observe dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ autour du dopage

$x \approx 1/3$. Pour répondre à la question sur la généralité des séparations de phases dans les systèmes $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, nous présenterons dans le chapitre 4 l'étude d'autres échantillons frittés de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ que nous possédions. Enfin, dans le dernier chapitre, et en guise de conclusion, nous allons revenir sur la nouvelle corrélation entre magnétisme et structure, mise en évidence par l'étude de la structure du monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ dans le chapitre 3. Nous verrons quelles ré-interprétations elle suggère de certains phénomènes observés dans les manganites à d'autres dopages.

Chapitre 1

L'Interprétation des Propriétés Physiques dans les Manganites

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire les deux mécanismes proposés dans les années cinquante du double échange (DE) et du super échange (SE). Ces mécanismes permettent de décrire qualitativement assez fidèlement l'ensemble des phénomènes observés dans les manganites. La définition même de ces interactions magnétiques établit notre compréhension des corrélations entre le magnétisme, la structure, et le transport électronique dans ces composés. Les images qui découlent de la définition des interactions de DE et de SE nous sont tellement familières, qu'elles prennent souvent le statut de phénomène, alors qu'elle ne doivent être considérées que comme des modèles. C'est pourquoi ce n'est qu'ensuite, que nous verrons comment elles s'appliquent à la compréhension des diagrammes de phases existants. Nous mentionnerons par ailleurs, l'existence de phénomènes de séparation de phases, et les théories qui permettent de les interpréter. Enfin, nous montrerons dans la dernière section qu'il subsiste dans la littérature un problème d'interprétation : celui de la véritable nature de la structure électronique de ces composés.

FIG. 1.1 – Structure de la perovskite cubique idéale ABO_3

1.1 Corrélation structure-magnétisme-transport

1.1.1 Introduction

Les structures cristallines des composés $R_{1-x}D_xMnO_3$ dérivent de la structure arysto-type perovskite idéale cubique de type ABO_3 , qui est une structure de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ consistant en un arrangement d'octaèdres BO_6 reliés par leurs sommets. Les plus gros cations R et D se placent eux sur le site A de cette structure, se retrouvant ainsi en coordination avec 12 atomes d'oxygène (Fig.1.1).

Dans ces composés il existe alors un fort couplage entre propriétés magnétiques, structurales et de transport électronique. Les physiciens du solide aiment à traduire ce fait en les considérant comme des systèmes dans lesquels l'ensemble des degrés de libertés associés à la répartition de la charge, à la configuration du "spin" du métal, et aux distorsions du réseau cristallin, entrent en compétition pour définir l'état électronique et magnétique du composé. La complexité est introduite du fait que les distorsions structurales que les manganites présentent sont de deux natures différentes.

L'une des modifications possibles de la structure idéale que nous venons de présenter, concerne les distorsions de l'octaèdre de MnO_6 , qui est le polyèdre de coordination du métal de transition, sur le site B de la structure : elles sont associées à la propriété spécifique de la liaison chimique Mn-O, qui, dans ces systèmes, est plus ou moins longue suivant le

degré d'hybridation des états orbitaux dégénérés du Mn, avec les orbitales de l'oxygène ligand. Cette structure idéale est également distordue dans les composés réels, par des mécanismes dus à des effets d'encombrement stérique dans le réseau AO_3 . Ceci est dû à la trop petite taille moyenne des ions que l'on place sur le site A de la terre rare. La structure s'en arrange, en diminuant certaines liaisons A-O, et en augmentant d'autres : les distorsions qui les concernent sont alors des rotations de l'ensemble des octaèdres BO_6 , ce qui a pour effet de réduire le volume du polyèdre de coordination des ions du site A.

Ces deux mécanismes de distorsion structurale se traduisent directement dans les composés étudiés, par une modification dramatique des propriétés de transport et des propriétés magnétiques. Par souci de simplicité, nous montrerons d'abord quelles sont les corrélations entre propriétés magnétiques et propriétés de transport que l'on s'attendrait à observer dans des composés modèles qui ne présenteraient pas d'effets stériques. Les angles Mn-O-Mn dans cette structure idéale conservent alors des valeurs égales à 180° , et on ne s'intéresse qu'à l'origine et aux conséquences des distorsions des octaèdres MnO_6 . Ce n'est qu'à la fin de cette section, que nous verrons comment nuancer le propos, lorsque les effets stériques doivent être pris en compte.

1.1.2 Localisation et délocalisation électronique

Le modèle ionique de la localisation électronique

La localisation électronique en Physique des Solides La transition électronique que l'on observe dans plusieurs oxydes de métaux de transition entre une phase métallique et une phase isolante, peut être expliquée qualitativement par le modèle de Mott-Hubbard (MH). Introduisons-en les concepts de base, car ils sous-tendent l'ensemble des idées permettant de discuter des propriétés des manganites. Le modèle de Mott-Hubbard est représenté schématiquement sur la figure 1.2. Dans sa version simplifiée, il ne considère qu'une orbitale électronique par atome métallique, de symétrie s , et que nous considérons comme dénuée de spin par simplicité. Les paramètres du modèle se définissent à partir des niveaux d'énergie atomiques de cette orbitale. Ils sont : l'intégrale de transfert t , qui représente l'énergie cinétique minimale requise, pour que cet électron saute d'un site métallique i à un site j , et l'énergie de corrélation coulombienne U , qui exprime que

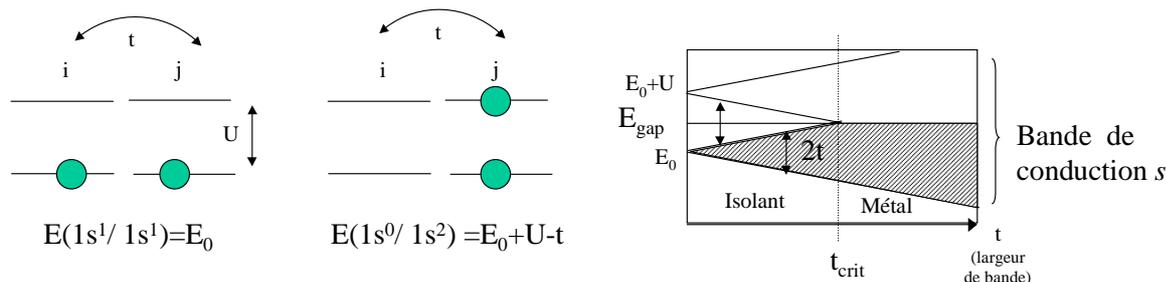


FIG. 1.2 – Le modèle de Mott-Hubbard. A gauche : énergie des configurations électroniques. A droite, prévision de la structure de bande dans le solide.

lorsque le site métallique est doublement occupé, l'interaction de Coulomb entre les deux électrons augmente l'énergie du système d'une énergie de corrélation U . Par l'hybridation de ces orbitales, dans le solide, les niveaux d'énergie atomiques discrets, correspondant à des états électroniques localisés, vont donner des bandes d'énergie dont la largeur est proportionnelle à t , l'énergie cinétique des électrons. Lorsque t est faible, les corrélations U dominent et conduisent à l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction s . L'existence d'un état isolant est associée à l'ouverture de ce gap. Cela signifie alors que c'est la configuration électronique atomique à gauche, qui est la plus favorable, et que les électrons cristallisent sur le réseau en se localisant sur les sites métalliques : c'est ce que l'on appelle une cristallisation de Wigner. Le modèle de MH prévoit alors également qu'au deçà d'une valeur critique de $t = t_{\text{crit}}$, l'énergie cinétique des électrons empêche cette cristallisation, ferme le gap isolant, et conduise à une bande s métallique, puisque alors, elle n'est plus entièrement remplie.

Dans les oxydes de métaux de transition, cette version du modèle de Mott-Hubbard montre de sévères limitations. Elle ne permet pas de prendre en compte les degrés de liberté orbitaux, inhérents au remplissage des états de la bande d dégénérée du métal de transition. De plus, les termes d'énergie qui entrent en compétition dans la physique du problème deviennent alors extrêmement variés. Nous verrons qu'ils incluent essentiellement les distorsions structurales, par le couplage entre les électrons et le réseau des ions, et l'état de la configuration magnétique des électrons sur les orbitales d . Nous allons donc décrire quelles sont ces distorsions et l'origine des propriétés magnétiques particulières des manganites.

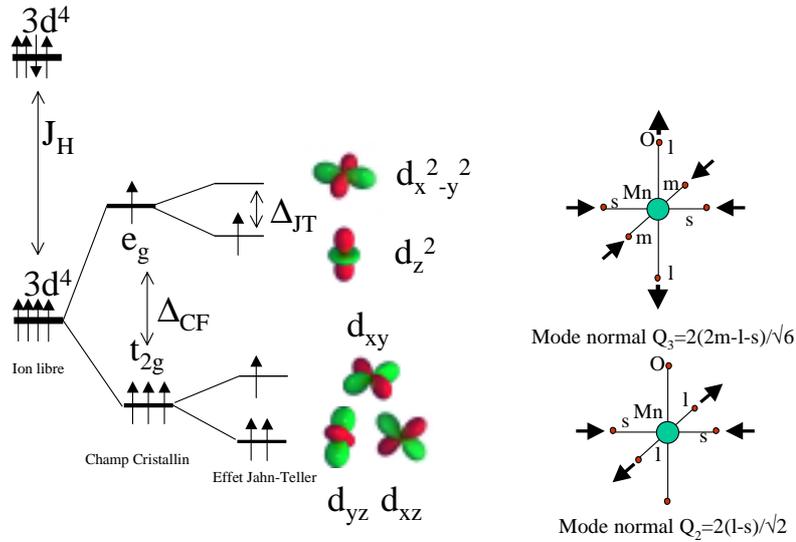


FIG. 1.3 – Structure électronique du manganèse et modes Q_2 et Q_3 de la distorsion Jahn-Teller. Les lettres l, m, s identifient les distances métal-ligand longues, moyennes et courtes respectivement

L'état électronique du manganèse dans les manganites L'ion manganèse dans son état de valence entière Mn^{3+} (Mn^{4+}), possède une configuration électronique $3d^4$ ($3d^3$) dégénérée. En raison du fort couplage magnétique de Hund intra-atomique, entre les moments de spin portés par les électrons des différentes orbitales ($J_H \approx 2 \sim 3$ eV), l'état fondamental magnétique de cet ion est décrit par une configuration de haut spin, avec tous les moments de spins des électrons d alignés.

Inséré dans un complexe octaédrique MnO_6 , les électrons du Mn subissent le champ électrostatique local de l'environnement d'oxygène, de symétrie cubique. Ce champ provoque une première levée de dégénérescence de l'état fondamental électronique de l'ion libre en séparant les niveaux électroniques de l'ion libre en un niveau e_g doublement dégénéré et un niveau t_{2g} . En effet, les orbitales atomiques $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} du niveau e_g ont des lobes qui pointent dans la direction des anions. Ces orbitales ont par conséquent leur énergie augmentée par une énergie d'interaction électrostatique avec les ligands plus importante que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . Le remplissage de ces niveaux montre alors que l'état électronique d'un ion Mn^{4+} est non dégénéré, tandis que celui de l'ion Mn^{3+} reste doublement dégénéré (voir Fig.1.3)

Dans le solide, le potentiel auquel les électrons du site métallique ions sont soumis

LaMnO ₃ : $T_{JT} \approx 750K$ ¹					
	Mn-O _{ap} (m)(×2)	Mn-O _{eq} (l)(×2)	Mn-O _{eq} (c)(×2)	Δ	c_2^2
$T = 758K > T_{JT}$	2.010(1)	2.035(3)	1.988(3)	0.9	0.5109
$T = RT < T_{JT}$	1.9680(3)	2.178(1)	1.907(1)	33.1	0.6519

La distorsion de l'octaèdre MnO₆ est définie comme $\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{d_{MnO_i} - \langle d_{MnO} \rangle}{\langle d_{MnO} \rangle} \right)^2$
 $c_2^2 \propto$ densité électronique de symétrie d_{z^2} dans l'octaèdre

¹ Référence : [Rodriguez98b], l, m et c sont les distances Mn-O longues, moyennes et courtes respectivement

TAB. 1.1 – Distances manganèse-oxygènes et distorsions des octaèdres MnO₆ dans LaMnO₃.

est le champ cristallin. D'autre part, les orbitales atomiques sont fortement hybridées avec les niveaux $2p$ des oxygènes ligands. On doit alors plutôt considérer qu'elles forment des bandes liantes et anti-liantes de caractère e_g où t_{2g} , séparées par un gap d'énergie $\Delta_{CF} \approx 1.5eV$. D'autre part, comme $J_H > \Delta_{CF}$, on peut considérer que le Mn est dans une configuration de haut spin. Les bandes e_g où t_{2g} doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin. La bande t_{2g} constitue la bande de valence des composés du type $D^{2+}MnO_3$ qui ne contiennent formellement que des Mn^{4+} . Pour ces composés, la bande de conduction e_g est vide. Elle n'est qu'à demi-remplie pour les composés du type $R^{3+}MnO_3$, constitués formellement d'ions Mn^{3+} . Pourtant, ces composés ne sont pas métalliques. Ceci montre que les électrons de la bande e_g sont alors sujets à un certain mécanisme de localisation : dans ce cas particulier, c'est l'effet Jahn-Teller.

L'effet Jahn-Teller (JT) coopératif et l'ordre orbital (OO) L'ensemble du diagramme de phase des manganites présente en majorité des composés dont l'état fondamental est isolant et antiferromagnétique (AF). La diversité des phases magnétiques observées semble au premier abord difficile à conceptualiser. Ce travail a pourtant été réalisé dès les premières études par Goodenough [Goodenough55], et conserve encore aujourd'hui sa pertinence. L'hypothèse de base du modèle de Goodenough est de considérer la valence du Mn comme mixte dans les composés dopés, c'est à dire que le cristal est constitué d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans un rapport gouverné par le taux de dopage. Or nous avons vu que dans le solide, lorsque le manganèse est dans l'état de valence entière Mn^{3+} , le niveau e_g

est doublement dégénéré.

La levée de cette dégénérescence provient du théorème Jahn-Teller, stipulant qu'elle est énergétiquement favorable si elle s'accompagne d'une distorsion de la structure [Jahn37]. Elle consiste ici en un abaissement de la symétrie locale de l'environnement du métal. Les deux modes normaux de vibration qui peuvent conduire à une distorsion Jahn-Teller de l'octaèdre Mn^{3+}O_6 sont représentés Fig.1.3. La levée de dégénérescence sépare alors les niveaux e_g en des orbitales liantes et anti-liantes $\Psi_g = c_1\Psi_{x^2-y^2} + c_2\Psi_{3z^2-r^2}$ et $\Psi_e = -c_1\Psi_{x^2-y^2} + c_2\Psi_{3z^2-r^2}$, dont les coefficients c_1 et c_2 peuvent être déterminés en fonction des distorsions octaédriques Q_2 et Q_3 représentées Fig.1.3 par les relations [Kanamori60, Matsumoto70] :

$$\tan(\varphi) = Q_2/Q_3, \quad \tan(\varphi/2) = c_1/c_2 \quad \text{et} \quad c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

La manifestation coopérative de ce mécanisme dans les manganites est surtout confirmée par l'étude de la structure des composés parents RMnO_3 , comme le LaMnO_3 , par exemple. N'étant constitués que d'ions Mn^{3+} , ces composés possèdent, si l'on ne tient pas compte de la dégénérescence orbitale, une bande e_g à demi remplie qui devrait conduire à un comportement métallique.

Ici, le fait que la plupart des composés RMnO_3 soient des isolants, est expliqué par l'effet JT coopératif : les octaèdres MnO_6 dans la structure du LaMnO_3 par exemple, deviennent allongés en de  d'une température de transition structurale T_{JT} . Cette distorsion implique l'existence d'un ordre antiferro-orbital de type $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ [Rodriguez98b]. On peut alors introduire le paramètre Δ , proportionnel à l'écart quadratique moyen entre les distances Mn-O et la distance moyenne $\langle d_{MnO} \rangle$, comme mesure qualitative de la distorsion Jahn-Teller (voir la table 1.1).

Corrélations coulombiennes et effet Jahn-Teller (JT) Nous décrirons dans la section suivante le cheminement qui, de l'observation des structures AF dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, a conduit Goodenough, Kanamori et Anderson, à proposer une théorie du super échange. Cette théorie de l'échange magnétique permet alors de prédire avec succès, les structures magnétiques d'un bon nombre d'oxydes de métaux de transition. Le super échange s'appuie sur l'hypothèse de l'existence d'un ordre orbital : ceci a suffi à justifier pour les manganites, un modèle de localisation électronique qui se réalise à

une échelle atomique, conduisant à une mise en ordre des porteurs de charges sur les sites de Mn. Auparavant, une remarque s'impose : c'est que la justification de l'image ionique d'un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ peut par ailleurs être réalisée sans hypothèse d'OO. La localisation de la charge a alors pour origine les corrélations électroniques du modèle de Mott-Hubbard. Dans les manganites, l'importance d'un OO pour expliquer l'antiferromagnétisme, montre qu'il est nécessaire de considérer sur un pied d'égalité, les corrélations coulombiennes et certains modes de distorsion Jahn-Teller, pour reproduire l'état fondamental des phases AF-Isolantes.

Le modèle du double échange (DE) de la délocalisation

Historiquement, la première corrélation observée dans ces composés entre les propriétés magnétiques et celles de transport, est la corrélation entre ferromagnétisme et comportement métallique. Celle-ci est introduite par le dopage du composé parent pur RMnO_3 , qui implique une dégénérescence des configurations électroniques représentées symboliquement par les fonctions d'onde des molécules linéaires $\Psi_1 : \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ et $\Psi_2 : \text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$. Zener a montré que dans les manganites, une interaction magnétique conduit à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de ces fonctions d'ondes en deux fonctions d'onde résonnantes $\Psi_+ = \Psi_1 + \Psi_2$ et $\Psi_- = \Psi_1 - \Psi_2$. C'est le double échange (DE), qui associe la délocalisation électronique d'un électron, à l'apparition d'une interaction ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés, portés par les électrons de coeur t_{2g} des atomes de Mn (voir la figure 1.4). Cette particularité a pour origine le fort couplage magnétique de Hund (J_H), qui existe dans ces composés. En conséquence le transfert d'un électron de spin donné d'un manganèse à l'autre, devient plus facile quand l'orientation des moments magnétiques portés par les orbitales t_{2g} de deux sites voisins est parallèle au spin porté par cet électron [Zener51a, Zener51b].

Le DE a été généralisé aux cas de spins non colinéaires par Anderson et Hasegawa [Anderson55], et au cas d'une assemblée de spins par de Gennes [deGennes60]. Dans le solide cristallin, on peut modéliser ce couplage par une modulation de l'intégrale de transfert d'un électron entre deux ions Mn aux sites i et j , en fonction de θ_{ij} , l'angle entre les directions des moments localisés sur chacun des sites i et j , avec une dépendance en $t_{ij} = b \cdot \cos(\theta_{ij}/2)$. Cette idée seule, conduit à ne donner au DE qu'un caractère purement

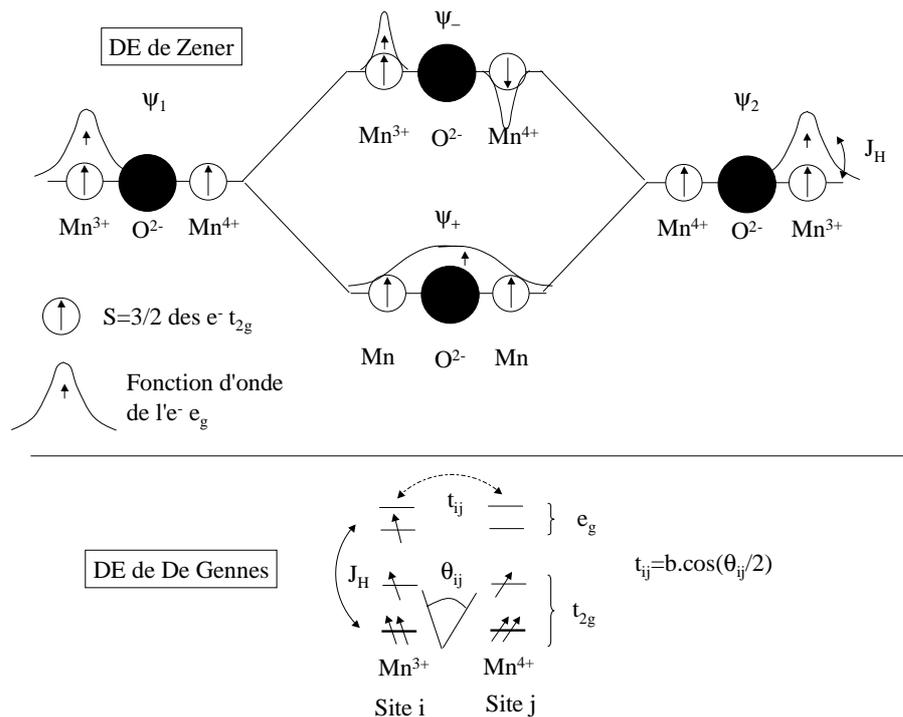


FIG. 1.4 – Le double échange. Représentations des images données par Zener, et De Gennes

électronique, qui fait abstraction de la symétrie de l'électron transféré à partir de l'un des manganèses. Ces électrons ne peuvent alors se concevoir que comme des porteurs de charges libres. De Gennes, prévoyait déjà que sa vision simplifiée devait être nuancée. Il proposa lui même l'hypothèse, qu'à faible concentration des porteurs de charges libres responsable de ce type de DE, des phénomènes de ségrégation de charges sont à prévoir.

Tel qu'il est présenté ici, le DE ne décrit correctement que les manganites de dopage proche de $x \approx 0.3$ dans les systèmes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, qui possèdent une bande d suffisamment large.

1.1.3 Du magnétisme à l'ordre de charges

Le super échange : théorie, mécanismes et justifications

La théorie du super échange Pour construire la théorie du super échange, le modèle ionique est assumé. La dégénérescence intra-site, liée à la stabilisation de l'espèce chimique Mn^{3+} peut alors être levée de façon spatiale cohérente, et le système peut présenter un OO dont seul l'état de spin reste dégénéré. Dans les manganites, l'OO signifie que les

octaèdres de Mn^{3+}O_6 sont distordus (allongés, pour l'OO de type d_{z^2} ou compressés, pour un OO de type $d_{x^2-y^2}$) par un effet JT coopératif. Ces distorsions s'ordonnent alors avec une symétrie particulière.

Dans sa formulation initiale, l'origine des interactions de super échange, vient de la minimisation du coût en énergie des processus virtuels de transfert d'un électron de la couche pleine de l'oxygène, vers les états excités des sites de Mn voisins. Ceci revient à effectuer un traitement en perturbation de l'état de spin du système [Kramers34, Anderson50], à des ordres plus grands que deux. Le résultat de ce traitement permet de faire apparaître un hamiltonien du type Heisenberg $H = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$ entre les moments localisés de spin S_i . La valeur des interactions d'échange J_{ij} est dans la pratique difficile à calculer et la prédiction de leur signe dépend des mécanismes virtuels proposés. Elle n'est donc pas toujours en accord avec l'expérience. Son ordre de grandeur est t_{dp}^2/U , où t_{dp} est l'intégrale de transfert de l'oxygène vers un Mn voisin et U la pénalisation de l'énergie de coulomb, associé à la double occupation du site métallique.

Mécanismes microscopiques : ionicité, covalence, et ordre des liaisons Dans les années cinquante, dans un contexte d'intense recherche pour comprendre l'antiferromagnétisme des oxydes de métaux de transition, Goodenough trouva dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ un exemple déterminant dont nous allons montrer comment il a contribué à justifier les idées qui soutiennent la théorie du super échange [Goodenough55]. En effet, dans ce célèbre article, il critique les hypothèses proposées par Kramers pour construire une théorie du super échange dans laquelle les orbitales atomiques du niveau d non occupés ne sont que faiblement perturbées par les processus de saut virtuel. Il réussit alors à expliquer la diversité des structures magnétiques, déterminées par diffraction de neutrons, que présente le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Wollan55], en soulignant le rôle important que joue la covalence dans les manganites, et en proposant le concept de semi-covalence.

L'idée est de classifier les différents types de liaisons Mn-O qui peuvent exister : deux d'entre elles sont représentées sur la figure 1.5. Les liaisons Mn-O covalentes-ioniques sont formées lorsque le manganèse porte une orbitale liante de caractère d_{z^2} qui pointe vers l'anion. Ces liaisons, en raison de la répulsion coulombienne entre les électrons du métal et ceux de l'oxygène, sont les plus longues. Elles entrent donc en compétition avec

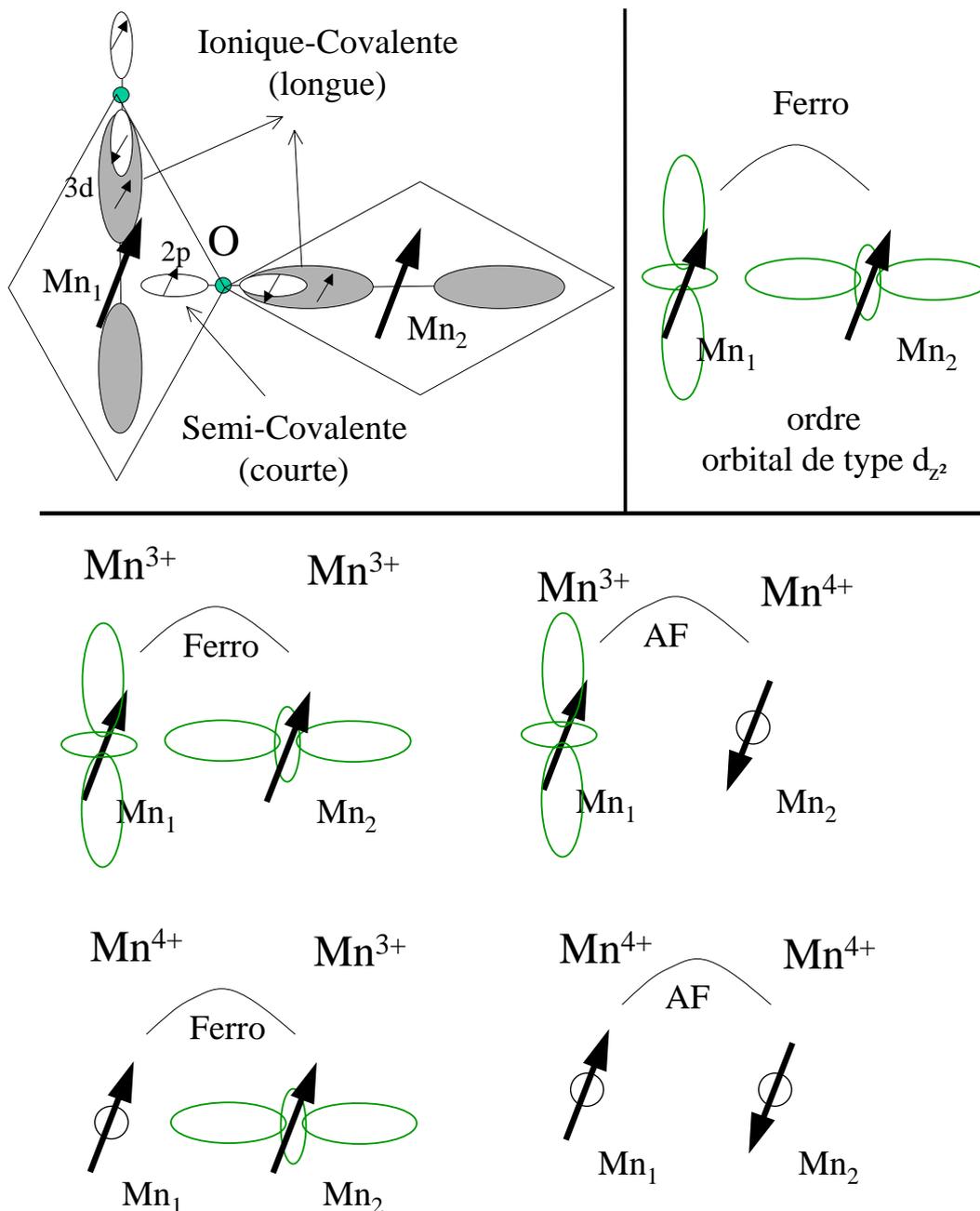


FIG. 1.5 – Règles de super échange de Goodenough-Kanamori-Anderson. En haut à gauche : l'ordre de liaisons proposé par Goodenough, à droite : symétrie de l'OO correspondant, et signe du couplage résultant. En bas, les règles GKA donnant le signe des intégrales de super échange à 180° pour différentes répartition des orbitales d_{z^2} sur les sites de Mn.

la délocalisation électronique, qui conduit à des liaisons de type métallique induites par le double échange, et qui ont une longueur intermédiaire. Pour prendre en compte la levée de dégénérescence des orbitales, Goodenough propose alors également l'existence de liaisons semi-covalentes. Celles-ci sont associées aux états qui sont formés à partir des orbitales atomiques des électrons $2p$ d'un oxygène, qui peuvent s'hybrider avec les orbitales moléculaires anti-liantes (vides) des atomes de manganèse voisins. En effet dans les manganites, ces orbitales atomiques $2p$ de l'oxygène peuvent être quasi dégénérées avec les niveaux d du métal. Selon Goodenough, c'est cette liaison qui est la plus stable et c'est aussi la plus courte. Ceci permet donc d'imaginer qu'en fonction du taux de dopage, que ces différentes liaisons soient simultanément présentes, en fluctuant de manière dynamique, et qu'elles puissent se mettre en ordre, dans une certaine configuration ordonnée, en deçà d'une certaine température. Ces idées simples établissent ainsi la corrélation entre les propriétés antiferromagnétiques et les transitions structurales qui sont observées, souvent même avant l'apparition d'un ordre magnétique, par une modification de la nature et de l'ordre des liaisons Mn-O.

Une fois l'ordre des liaisons établi, le magnétisme associé à la covalence, n'est que la conséquence du principe d'exclusion de Pauli : le couplage effectif ferromagnétique entre le spin de l'électron de l'oxygène et le moment magnétique du cation, au sein d'une liaison semi-covalente par exemple, est la conséquence du couplage de Hund fort, auquel est soumis cet électron, lorsqu'il est partagé avec les états électroniques du cation. Ce couplage est antiferromagnétique, par analogie avec la molécule de H_2 , au sein d'une liaison covalente-ionique. Ces principes simples conduisent aux bonnes prédictions du signe des intégrales d'échange dans les composés antiferromagnétiques du $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

La symétrie de l'ordre orbital : Règles de Goodenough-Kanamori-Anderson

A la suite de Goodenough, et en révisant la formulation originale du super échange de Kramers, pour le généraliser, et y introduire les effets de dégénérescence orbitale, Anderson a réussi à retrouver le même signe que Goodenough pour les intégrales d'échange [Anderson59]. Il faut alors signaler que la théorie d'Anderson pose comme hypothèse l'existence d'un ordre orbital. Cette hypothèse n'est justifiée dans les manganites qu'implicitement, par le modèle d'ordre des liaisons proposé par Goodenough. Ce modèle justifie

également la description ionique des états électroniques du cation. En effet, l'ordre des liaisons conduit à un décompte entier de la charge autour de chaque manganèse. Par des considérations sur le gain d'énergie élastique apporté par la mise en ordre de ces liaisons, il justifie enfin l'existence d'un effet Jahn-Teller coopératif. A leur suite, Kanamori a répertorié plusieurs corrélations, entre les propriétés de symétrie particulières, présentées par les OO déduits des distorsions structurales de plusieurs type d'oxydes de métaux de transition, et les structures magnétiques qu'ils présentent. Sur la base de cette analyse, il propose l'existence d'un ordre orbital (OO), et l'associe à un système de règles d'échange magnétique semi-empiriques, dénommées les règles de super échange de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [Kanamori59], prévoyant le signe des interactions d'échange en fonction de l'orientation et de la répartition des orbitales. Ces règles suffisent à expliquer les structures antiferromagnétiques observées, en ne considérant que des couplages de super échange entre les moments magnétiques localisés des ions stabilisés sur les sites métalliques. Pour un OO de type d_{z^2} , ces règles sont représentées sur la figure 1.5.

Il faut alors remarquer que la capacité de prédiction que ces règles offrent dans leur utilisation commune occulte parfois les hypothèses ioniques, sur lesquelles s'appuie la théorie du super échange. Comme corollaire, la possibilité d'un ordre ionique de charge est souvent invoquée sur la seule base de l'accord entre la structure magnétique d'un composé, et un modèle ionique d'OO qui lui soit consistant, par l'application des règles GKA.

Deux exemples d'application de l'OO/CO

La diversité des structures magnétiques que présentent les manganites, a conduit Wollan et Khoeler [Wollan55] à établir une nomenclature de ces structures. Chaque lettre de cette nomenclature désigne la manière dont les moments magnétiques s'arrangent aux sommets des cubes formés par les octants de 8 atomes de manganèse de la perovskite idéale.

Les composés parent purs L'ordre antiferro-orbital de type $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ de LaMnO_3 conduit à une interaction d'échange ferromagnétique dans les plans (**a**, **b**) de la perovskite, et une interaction AF entre plan. C'est exactement ce qui est attendu par la structure AF

anisotrope de type A que le composé présente expérimentalement, et qui consiste en un empilement antiferromagnétique de feuillets ferromagnétiques. D'autre part, la distorsion Jahn-Teller des octaèdres MnO_6 justifie indubitablement dans ce cas l'OO proposé. Dans le CaMnO_3 , l'absence de dégénérescence orbitale conduit à une structure de type G, où tous les couplages entre les ions magnétiques premiers voisins sont antiferromagnétiques.

La structure antiferromagnétique de type CE des composés $x = 1/2$ Les composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ présentent une transition de phase structurale, en même temps qu'un saut de la résistivité en dessous d'une température T_{CO} , lorsque $\langle R_A \rangle$ est suffisamment petit. De plus, une structure antiferromagnétique complexe leur est invariablement associée à plus basse température ($T_N \leq T_{CO}$), et est dénommée CE dans la nomenclature de Wollan et Kholer [Wollan55]. Cette structure magnétique possède une maille magnétique doublée dans les directions **a** et **b** de la maille orthorhombique de la phase de haute température (voir la fig 1.6). On y distingue deux sous-réseaux magnétiques de Mn, identifiés par des flèches de couleur différentes, que l'image ionique attribue respectivement aux deux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Le couplage des moments magnétiques des manganèses entre les plans dans la direction **c** est antiferromagnétique. On peut remarquer que le sous-réseau formé des moments magnétiques des Mn^{3+} , s'agence en lignes de direction **b** sur lesquelles les spins sont couplés ferromagnétiquement. Ces lignes s'agencent antiferromagnétiquement entre elles. Ce premier sous-réseau (en noir) conduit donc à l'apparition de nouvelles raies magnétiques que l'on indexe par le vecteur de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ sur les diagrammes de diffraction de neutron sur poudres. Les moments magnétiques des Mn^{4+} (flèches grises) quant à eux, forment un réseau de type G dont les raies magnétiques s'indexent par le vecteur de propagation $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$. Une manière alternative de voir la structure est une mise en ordre de chaînes en zigzag de moments magnétiques couplés ferromagnétiquement.

Le type d'ordre orbital (OO) proposé par Goodenough [Goodenough55] est également représenté sur la figure 1.6. Il est construit sur l'ordre de charges ionique $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. L'agencement de l'OO proposé considère à la fois une l'occupation de ces orbitales d_{2z} , sur la moitié des sites de manganèse, et une orientation ordonnée de ces orbitales dans le plan (**a**, **b**) qui possède alors une symétrie particulière, identique d'un plan (**a**, **b**) à l'autre

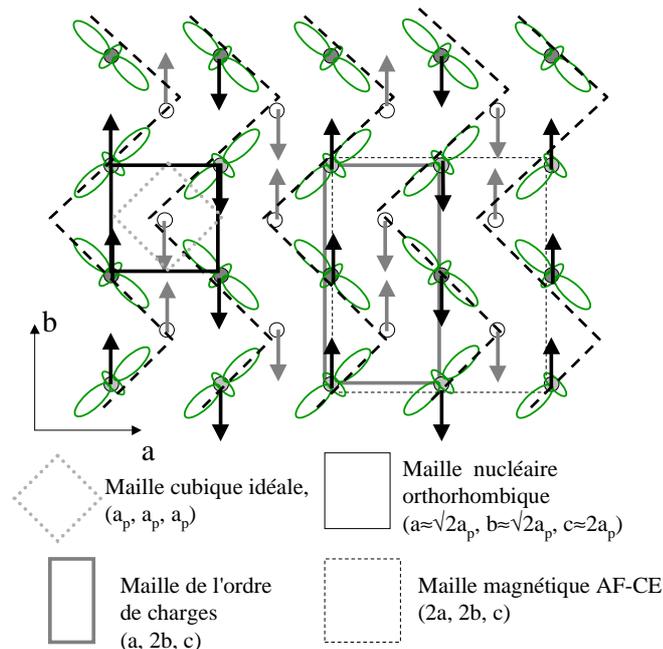


FIG. 1.6 – Structure AF-CE des manganites $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$. Seuls les atomes de Mn sont représentés. Les flèches de couleur différentes identifient les deux sous réseaux de Mn. Les lobes sur les sites de Mn^{3+} représentent le modèle d'OO de type d_{z^2} , concomitant à l'ordre de charges Mn^{3+}/Mn^{4+} proposé par Goodenough.

de la perovskite. Les ions Mn^{4+} sont placés aux coins des lignes en zigzag de la structure CE, tandis que les ions Mn^{3+} , sont placés sur les segments, avec leur orbitale d_{z^2} pointant le long de l'axe du segment vers les ions Mn^{4+} voisins. Le couplage ferromagnétique le long de la chaîne en zigzag, et le couplage antiferromagnétique entre ces chaînes découle alors directement de l'application des règles de GKA de la figure 1.5.

1.1.4 Les effets stériques

En raison de la grande différence d'électronégativité entre les ions sur le site A et l'oxygène, en général, la liaison A-O a un caractère plus ionique que la liaison Mn-O. La structure idéale cubique peut s'arranger du fait que cette liaison est en général trop grande, par une distorsion du polyèdre de coordination des ions sur le site A [Woodward98]. Ceci conduit à une variété de structures de symétries plus basse que la symétrie cubique. D'autre part lorsque l'on met, par substitution, des ions différents R et D sur le site A, il

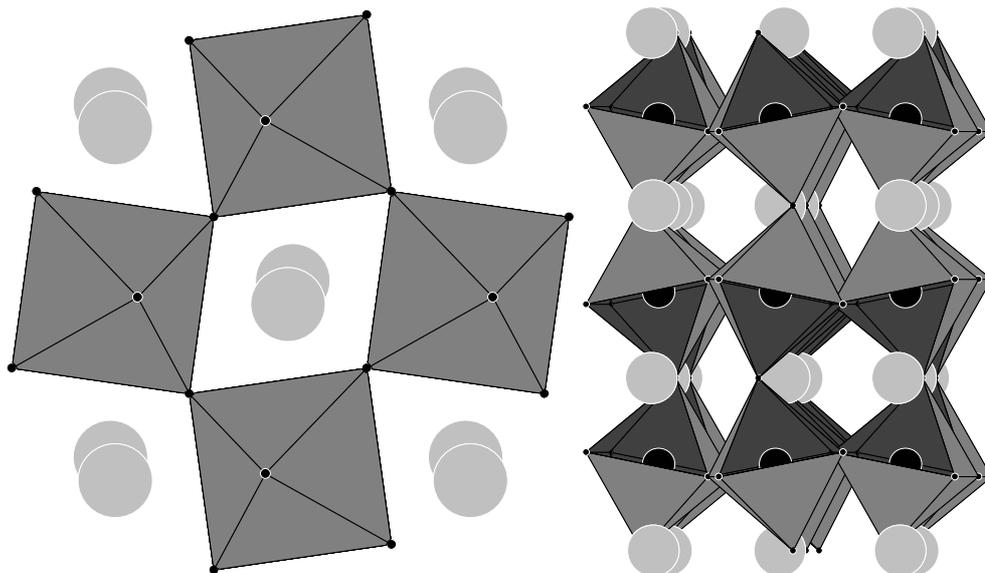


FIG. 1.7 – A gauche, structure $Pbnm$ vue dans la directions pseudo-cubique $[001]$ de la structure idéale de la figure 1.1 (rotations en phase). A droite, vue de la même structure, dans la direction $[\bar{1}10]$ (rotations en opposition de phase).

faut distinguer, les effets de la taille moyenne de ces ions d'une part, et l'effet de l'écart entre les tailles des deux ions. Nous discuterons de l'influence respective de ces deux effets, sur la symétrie de la structure et sur la structure électronique des composées étudiés.

Effets de la taille moyenne $\langle R_A \rangle$ des ions sur le site de la terre rare

Symétrie des structures distordues La stabilité de la structure perovskite peut être discutée en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt [Goldshmidt27] qui peut être défini indifféremment par les rayons ioniques théoriques moyens (voir la table 1.2) ou bien les distances inter-atomiques par :

$$t = \frac{r_{\langle A \rangle} + r_O}{\sqrt{2}(r_{\langle B \rangle} + r_O)} \text{ ou } t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (1.1)$$

Lorsque le rayon moyen des ions sur le site A s'accorde avec un empilement compact de sphères dures, on a $t=1$ et la structure idéale cubique est stable. Les composés existants qui présentent la structure perovskite, ont des valeurs de t comprises entre 0.78 et 1.05 [Landolt-Bornstein70]. La distorsion du polyèdre de coordinence des ions sur le site A, s'accomplit par la rotation des octaèdres MnO_6 . On utilisera alors le mot anglais de

"tilt", pour qualifier ce basculement des octaèdres. On peut alors classer les structures par le système tilt qu'il présente. On utilise souvent, pour le décrire, la nomenclature de Glazer, qui signifie symboliquement par une lettre, l'amplitude, et par un signe, les phases, de la rotation des octaèdres dans la structure tiltée, par rapport à chacun des axes de la perovskite cubique idéale [Glazer72, Woodward97a, Woodward97b]. Ainsi, l'ensemble des matériaux étudiés dans cette thèse possède un facteur de tolérance suffisamment inférieur à 1. Leur structure présente alors des rotations d'octaèdres par rapport aux axes [110] et [001] du petit cube de la perovskite idéale. Le système de tilt est donc $a^-a^-c^+$ et la structure est iso-structurale de GdFeO_3 , de groupe d'espace $Pbnm$ (voir Fig.1.7).

Effet sur la corrélation magnétisme transport Dans les structures ainsi distordues, l'angle d'échange $\theta = \text{Mn-O-Mn}$ diminue d'autant plus de sa valeur idéale de 180° dans la symétrie cubique que $\langle R_A \rangle$ est petit. Il a été montré qu'il varie linéairement avec le facteur de tolérance de Goldsmhidit [Marezio70]. D'autre part, l'intégrale de recouvrement entre les orbitales d du manganèse et des orbitales p de l'oxygène t_{pd} varie comme $t_{pd}^0 \cos(\pi - \theta)$, où t_{pd}^0 est sa valeur dans la symétrie cubique et donc la largeur W de la bande d , proportionnelle à l'intégrale de transfert t_{ij} d'un électron d'un site métallique à un autre est proportionnelle à $\cos^2(\theta)$ dans l'approximation des liaisons fortes [Iamada98].

D'autre part nous avons vu que les valeurs des interactions de double échange et de super échange peuvent être définies à partir des paramètres d'un Hamiltonien de Mott-Hubbard. Elles font donc intervenir la largeur de bande, par l'intermédiaire des intégrales de transfert t des électrons d'un site métallique à l'autre de la perovskite. Ces interactions magnétiques sont donc toutes deux affectées par les effets stériques, qui tendent à les réduire.

Effets du désaccord de taille entre les rayons de la terre rare R_R et de l'ion divalent R_D

Changement de symétrie Le désaccord de taille des ions sur le site A peut se paramétrer par l'écart quadratique moyen des rayons ioniques dans l'échantillon, par rapport à $\langle R_A \rangle$. La comparaison des structures à température ambiante présentées par les séries d'échantillons dopés au Calcium ($D=\text{Ca}$) et au Strontium ($D=\text{Sr}$) montre directement son

Atome	Y ³⁺	La ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Tb ³⁺	Bi ³⁺ ¹	Bi ³⁺ ²
$\langle R_A \rangle$ (Å)	1.075	1.216	1.179	1.163	1.132	1.095	1.24	1.16

Atome	Ca ²⁺	Sr ²⁺
$\langle R_A \rangle$ (Å)	1.18	1.31

¹ Doublet libre $6s^2$ dominant (c.a.d. le long d'une liaison Bi-X)

² Doublet libre $6s^2$ contraint (c.a.d. écranté)

TAB. 1.2 – Rayons ioniques des ions sur le site A en coordinence de 9 atomes [Shannon76].

effet sur les propriétés physiques des manganites. En effet, on observe une singulière différence dans les systèmes de tilt observés, qui doit être attribuée au plus grand écart entre les tailles des cations dans la série des échantillons dopés au strontium. Ceci conduit à des systèmes de tilt plus simples (voir fig. 1.8) comme $a^-a^-c^0$ (groupe d'espace $Ibmm$) ou $a^0a^0c^-$ ($I4/mcm$), que l'on peut interpréter comme résultant de la rupture de la cohérence de phase des tilts des octaèdres, qui est provoquée par la mise en ordre à courte portée de couches RO_2 et DO_2 d'indices de Miller [111] de la structure idéale cubique [Woodward98].

Effet sur les propriétés physiques Les effets du désaccord de taille des ions sur le site A sont difficile à interpréter. En effet, les études consacrées à étudier son influence sur les propriétés de magnéto-transport, font varier ce paramètre par des substitutions multiples sur le site A du type $Ln_{1-x}(D_{1-y}^1D_y^2)_xMnO_3$ ou bien $(Ln_{1-y}^1Ln_y^2)_{1-x}D_xMnO_3$, où l'on peut choisir des cations Ln et D, de tailles différentes pour varier la variance du rayon ionique moyen défini par $\sigma_{R_A}^2 = (1-x) \sum_i y_i r_i + x \sum_i z_i r_i$ à une composition x et $\langle R_A \rangle$ fixées. Il faut alors noter, que la complexité introduite par ces substitutions multiples sur le site A dans les matériaux étudiés, rend délicate la discussion de leur propriétés sur la seule base de leurs propriétés macroscopiques. En effet un problème d'interprétation subsiste si l'on considère également que la possibilité de séparations de phases dans ce type de systèmes est favorisée. Ces propriétés spécifiques seront discutées dans la section 1.2.3.

Lorsque cet écart de taille est suffisamment important pour que la symétrie structurale soit modifiée, il gouverne les propriétés de transport. En effet, nous avons vu que c'est pour donner des structures possédant des systèmes de tilts plus simples : plus proches de la symétrie cubique, ces structures ont dans certaines directions, des angles Mn-O-Mn

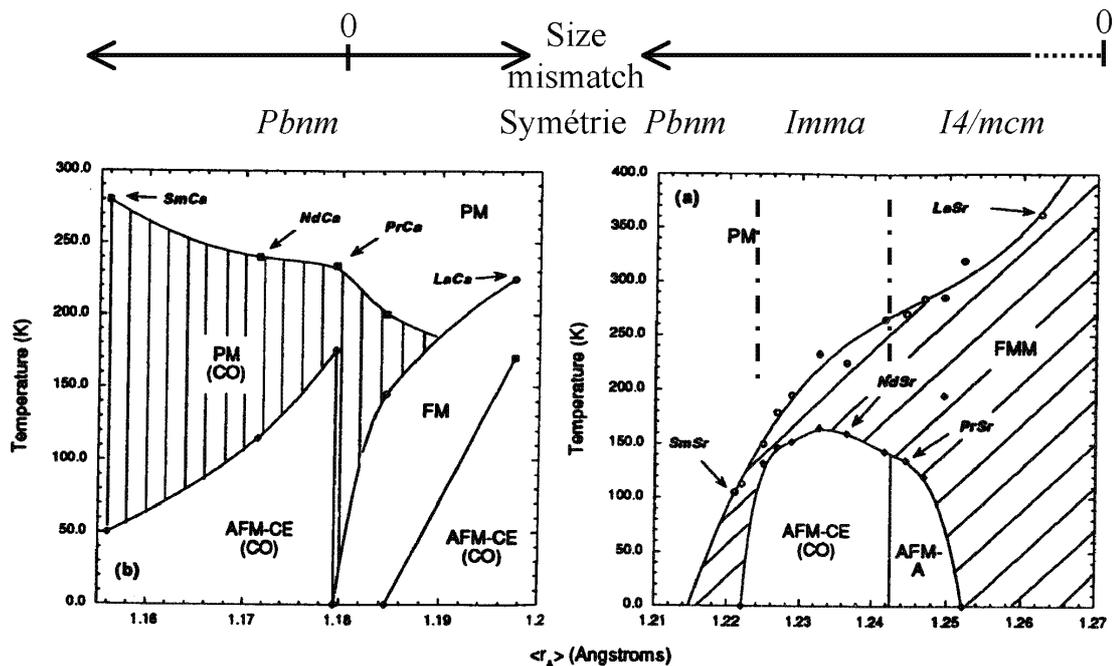


FIG. 1.8 – Diagrammes de phases de l'état électronique/magnétique des composées $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ en fonction de $\langle R_A \rangle$, pour les échantillons dopés au Calcium (à gauche) et au Strontium (à droite).

égaux à 180° . La métallicité est alors favorisée dans ces directions.

1.2 Caractéristiques physiques des manganites.

De très nombreuses observations expérimentales ont été réalisées pour tenter de comprendre les propriétés physiques des manganites. Nous les classerons ici en deux catégories.

La première catégorie d'observations concerne les propriétés physiques de composés, dont on peut s'assurer qu'ils présentent des phases homogènes. Ces propriétés peuvent alors être interprétées à l'aide de la corrélation structure-magnétisme-transport que traduisent les images que nous avons exposées dans la section précédente. Nous commencerons par décrire les propriétés des composés à ordre de charges, avant de donner une vue plus globale du diagramme de phases des manganites.

La deuxième catégorie d'observations, concerne le nombre croissant d'évidences sur les possibilités d'existence de séparations de phases dans ces systèmes. Les questions que posent l'échelle, microscopique ou macroscopique à laquelle ces phénomènes se produisent,

conduisent à des interprétations variées sur la nature de ces séparations de phase. Certaines études leur attribuent une origine purement électronique tandis que d'autres pensent qu'elles ne sont que la conséquence d'inhomogénéités dans la composition des échantillons.

1.2.1 Observations expérimentales dans les phases d'ordre de charges

Exemple des composés $x = 1/2$

Mesures de magnéto-transport Les corrélations caractéristiques entre les propriétés magnétiques, de transport électronique, et structurales des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$, sont résumées sur la figure Fig.1.9. On y observe un changement de l'ensemble des propriétés physiques, à une certaine température de transition T_{CO} et qui se caractérise par des anomalies concernant simultanément :

- la susceptibilité magnétique,
- l'évolution des paramètres de maille,
- la résistivité.

L'ordre des liaisons et le modèle d'OO de type d_{z^2} proposé par Goodenough, permet de rendre cohérentes ces observations : à T_{CO} , la transition structurale se caractérise par une augmentation de la distorsion orthorhombique, associée à la diminution du rapport $\frac{c}{\sqrt{2}a}$. C'est un argument souvent invoqué comme une justification de l'établissement d'un ordre orbital dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . La redistribution anisotrope de la charge que manifeste cette transition structurale est associée au saut de la résistivité. Les changements dans la susceptibilité magnétique sont attribués à la modification des corrélations magnétiques, qui passent de ferromagnétiques et sont dues au double échange, à des corrélations antiferromagnétiques associées au super échange, lorsque l'on abaisse la température en dessous de T_{CO} [Blasco97, Millange00].

La comparaison des deux composés quant à elle, montre l'influence de $\langle R_A \rangle$ et de $\sigma_{R_A}^2$ sur le caractère plus ou moins ferromagnétique (présence de la phase FM) dans les composés dits à "ordre de charges". En effet, l'état fondamental Isolant AF associé à la phase CO, émerge d'un Métal Ferromagnétique dans le cas du $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$. La succession des transitions de phase observées suit la séquence suivante, en augmentant la

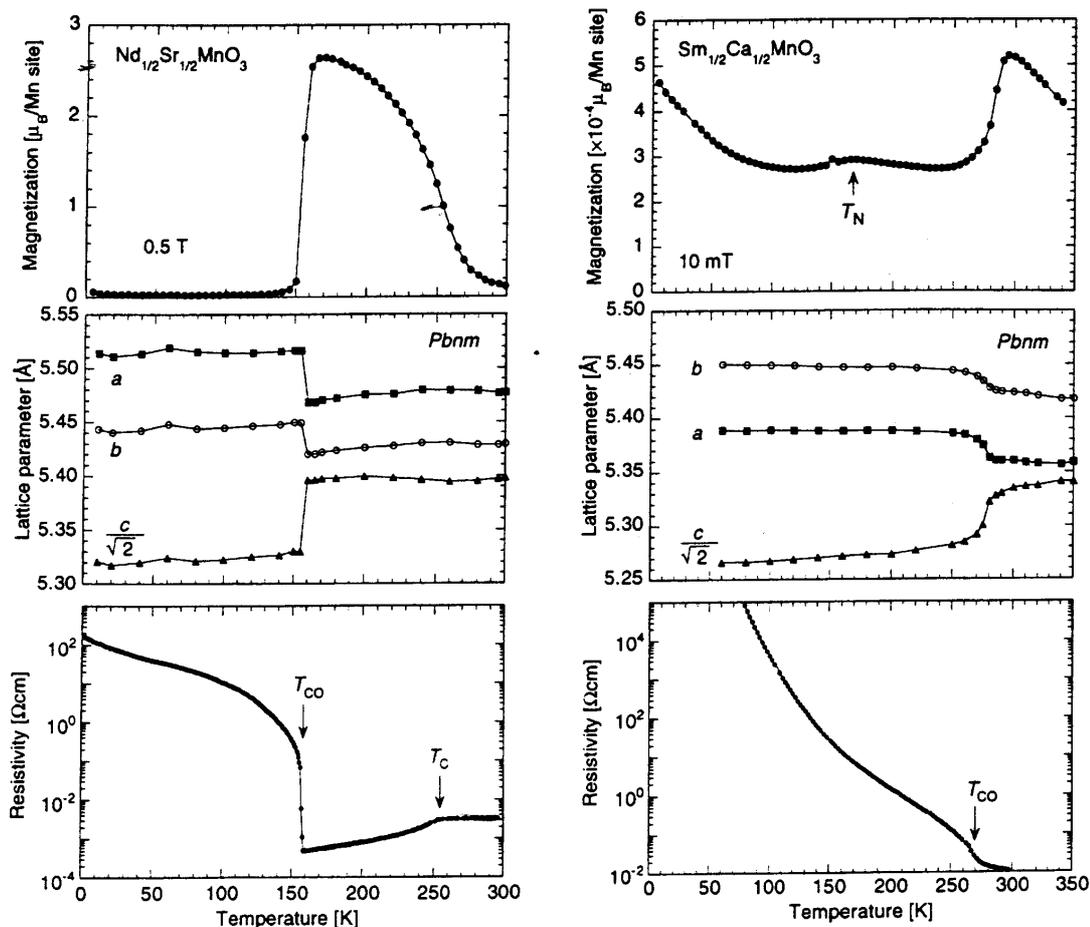


FIG. 1.9 – Mesures macroscopiques d’aimantation et de résistivité ainsi que l’évolution des paramètres de maille, tirée de l’article de revue de Tokura [Tokura99], comparant les transitions de phases dans deux composés à ordre de charges : le $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($\langle R_A \rangle = 1.236 \text{ \AA}$), et le $\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($\langle R_A \rangle = 1.156 \text{ \AA}$)

température :

$$\text{AF-CE-CO} \xrightarrow{T_N=T_{CO}} \text{Ferro-métal} \xrightarrow{T_C} \text{Isolant-Para}$$

Les composés dopés au calcium ont un $\langle R_A \rangle$ plus petit. Aussi, dans $\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ par exemple, la phase métallique disparaît, et l’état fondamental AF-CE se stabilise à partir d’une phase CO paramagnétique. Les transitions ont alors la séquence suivante :

$$\text{AF-CE-CO} \xrightarrow{T_N} \text{Isolant CO Para} \xrightarrow{T_{CO}} \text{Isolant Para}$$

Il est alors étonnant d’observer que les phénomènes magnétiques y sont bien plus importants à T_{CO} qu’à T_N d’après les mesures macroscopiques d’aimantation. A l’inverse, l’ordre

magnétique à longue distance, que l'on met en évidence par diffraction de neutron et qui apparaît à $T_N < T_{CO}$, n'influe que faiblement sur ces mêmes mesures macroscopiques.

La transition structurale à T_{CO} : Mise en évidence et caractéristiques Outre l'augmentation de la distorsion orthorhombique, la transition structurale, se caractérise par diffraction, par l'apparition en dessous de T_{CO} de raies de surstructure. On les observe le plus aisément par microscopie électronique [Mori98a]. Elles s'indexent dans la maille orthorhombique de symétrie $Pbnm$ par le vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$. Ce vecteur de propagation est exactement celui attendu par le modèle d'OO de Goodenough : la symétrie de l'OO proposé, conduit à une maille nucléaire doublée suivant l'axe \mathbf{b} (figure 1.6).

Il a souvent été mentionné que dans certains composés, le vecteur de propagation observé par diffraction des électrons pouvait être incommensurable $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} - \epsilon 0)$. Sur le système $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, cette incommensurabilité ϵ , déterminée sur des poudres par diffraction du rayonnement synchrotron à très haute résolution [Radaelli97c], montre une dépendance en température : elle tend à s'accrocher à une valeur commensurable à T_N . Pourtant, il subsistait une ambiguïté concernant le terme "d'incommensurabilité", puisque les images HREM semblent plutôt indiquer l'existence d'une microstructure complexe, en présentant des défauts dans l'arrangement des franges sur les images de réseau qui sont la signature de l'existence de discommensurations structurales [Mori99, Chen99a]. L'existence de ce type de défaut suffit à expliquer l'incommensurabilité observée. L'évolution de ϵ semble également être très dépendante de l'écart à un rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de 1 :1. L'origine d'un tel écart peut être, soit un écart à la stœchiométrie nominale $x=1/2$, soit une non-stœchiométrie en oxygène [Barnabe98]. Il n'existe néanmoins pas à ce jour de justification claire de l'ensemble de ces observations, car les données de microscopie, celle de diffraction des rayons X [Shimomura00] ou de neutron [Kajimoto01], peuvent entrer en contradiction.

Diagramme ($\langle \mathbf{R}_A \rangle, T$) des composés dits à ordre de charges ($x = 1/2$)

Pour illustrer les corrélations entre les différents paramètres structuraux et les transitions de phases électroniques et magnétiques des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$, nous al-

lons commenter les diagrammes de phase déterminés par Woodward et *al.*, à partir de mesures de résistivité et d'aimantation sur deux séries de composés à ordre de charges [Woodward98], qui montre également l'effet du désaccord des tailles des ions du site A que l'on a déjà discuté à la fin de la section précédente (voir Fig.1.8).

Ces diagrammes peuvent se comprendre qualitativement comme le résultat de la compétition des interactions magnétiques de double échange et de super échange.

Les composés dopés au Calcium Lorsque $\langle R_A \rangle$ est suffisamment petit, la phase d'ordre de charges (CO) se manifeste, en abaissant la température, d'abord dans un état paramagnétique (PM) [Martin99]. L'augmentation de $\langle R_A \rangle$ se caractérise alors par une diminution simultanée de la température de la transition d'ordre de charges à T_{CO} , et une augmentation de la température de transition magnétique T_N . Ceci se comprend par l'augmentation des intégrales de transfert t , défavorisant ainsi la localisation électronique. L'augmentation de $\langle R_A \rangle$ a en effet tendance à donner des structures plus symétriques, dans lesquelles l'angle d'échange Mn-O-Mn se rapproche de 180° . Au deçà d'une certaine valeur de $\langle R_A \rangle$, d'ailleurs, la corrélation ferromagnétisme-métallicité induite par le double échange redevient importante. On peut alors rencontrer la phase ferromagnétique-métallique (FMM) avec par ailleurs des phénomènes de ré-entrance [Arulraj98].

Composés dopés au Strontium Dans cette série, $\langle R_A \rangle$ est plus important que dans la série des composés dopés au Ca. Tous les échantillons présentent, dans un certain domaine de température, une phase FMM. Le contrôle de la largeur de bande par $\langle R_A \rangle$, se manifeste alors par une augmentation de la température de transition T_C Paramagnétique-Isolant/Ferromagnétique Métallique (FMM) avec $\langle R_A \rangle$, ce qui montre que le DE est favorisé. Seulement, en plus des effets de taille, on peut remarquer que les effets dus au désaccord de taille des ions sur le site A, qui augmente dans cette série lorsque $\langle R_A \rangle$ diminue, ne peuvent plus être négligés. La région de stabilité de la phase d'ordre de charges AFM-CE(CO) est réduite, et ne se manifeste comme état fondamental de ces systèmes, qu'autour d'une valeur particulière de $\langle R_A \rangle \approx 1.23 \sim 1.24 \text{ \AA}$. En partant de cette valeur, et lorsque l'on diminue davantage $\langle R_A \rangle$, jusqu'à sortir de la région AF-CE, la phase CO est déstabilisée car les effets de désaccord de taille des ions sur le site A deviennent prépondérants. L'état fondamental magnétique peut alors se caractériser par des comportements

de type verre de spin [Terai00]. Par contre, si l'on sort de la phase CO en augmentant $\langle R_A \rangle$ le désaccord de taille des ions sur le site A diminue, et ce qui lui permet d'agir en synergie avec l'augmentation de $\langle R_A \rangle$ pour provoquer un changement de la symétrie de la structure : le passage d'une symétrie orthorhombique à une symétrie tétragonale, est associé à une modification du système de tilt, où certains angles Mn-O-Mn, dans des directions particulières de la petite maille cubique perovskite idéale, redeviennent égaux à 180° . A cause de ces modifications géométriques et à la différence des composés dopés au Calcium, l'état fondamental AF-CE entre alors en compétition avec d'autres phases antiferromagnétiques (de type A) [Kawano97, Damay98b, Llobet99b], car l'anisotropie de la répartition des angles, favorise le double échange dans certaines directions de l'espace. Lorsque $\langle R_A \rangle$ augmente encore, cette dernière phase est elle-même déstabilisée par la prédominance du mécanisme du double échange, qui devient isotrope, et résulte en un état fondamental ferromagnétique et métallique. C'est ce qui arrive dans les composés dopés au Ba.

Différents types d'ordre de charge à d'autres dopages

D'autres propriétés isolantes AF apparaissent dans le diagramme de phases (x, T) , associées également à la proximité de certaines valeurs fractionnaires particulières de la composition ($x = 1/8, 3/8, 2/3 \dots$). L'interprétation du magnétisme de ces composés dopés par la théorie du super échange a été déterminante dans l'acceptation de l'existence d'un ordre de charges, puisque l'on tente systématiquement d'expliquer les structures magnétiques observées à différentes composition par des modèles d'OO qui sous entendent une répartition ordonnée des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Dans les exemples que nous allons citer, l'apparition d'un ordre orbital est associée à une transition de phase structurale, et se manifeste par diffraction par l'apparition de pics surstructure. Parmi d'autres composés que ceux au dopage $x = 1/2$ qui présentent l'ensemble des caractéristiques d'une telle transition d'ordre de charges, on peut citer :

- Le ferromagnétisme isolant des manganites dopés à $x = 1/8$ dans le système $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, initialement interprété, par Yamamda, comme un ordre de petits polarons Mn^{4+} [Yamada96],
- La région dite dopée aux électrons ($x > 0.5$) : dans plusieurs systèmes dopés au cal-

cium, comme les systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ou bien $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, les composés étudiés semblent montrer l'existence de différents types de modulations structurales. Pour les dopages fractionnaires, ces modulations deviennent commensurables. On peut citer par exemple l'un des cas qui a été le plus débattu, et qui est celui du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ à $x = 2/3$, pour lequel deux modèles ioniques, associés à deux différentes manières de répartir de orbitales d_{z^2} des ions Mn^{3+} ont été proposées [Mori98a, Fernandez-Diaz99]. Hors des dopages fractionnaires, les échantillons présentent des modulations incommensurables, en fait associées à des discommensurations structurales : l'apparition d'une surstructure, s'étend alors sur une large gamme de composition, entre $0.4 < x < 0.8$ pour le système $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, par exemple [Martin99].

- Les phases de Ruddelsen-Poppers à $n = 2$: Nous voulons citer l'exemple du $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, qui a le même rapport formel $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de 1 :1 que les manganites $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ au dopage $x = 1/2$. Elles sont constituées de doubles couches perovskites séparées de couches terre rare-oxygène. Ces composés ont une structure tétragonale et présentent la même phénoménologie que les perovskites tri-dimensionnelles. Ils possèdent l'avantage que le maillage des échantillons monocristallins y est en général plus simple, en raison de la bi-dimensionnalité de la structure, ce qui se traduit par l'existence de deux domaines de macles uniquement. Aussi, c'est le seul composé sur lequel une détermination structurale a été tentée par diffraction de neutron sur un monocristal [Argyriou00]. En utilisant le modèle structural standard, tiré des études structurales sur les $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$, les auteurs concluent que l'effet de l'abaissement de la dimension du système d'électron donne dans ce cas, un ordre de charges affaibli.

1.2.2 Diagrammes de phases

La figure 1.10 représente quelques diagrammes de phases déterminés expérimentalement dans les manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Nous allons examiner quelles propriétés sont attribuées aux différentes phases rencontrées, et comment ces phases sont décrites par les idées premières que nous avons exposé dans la section 1.1. Nous mentionnerons alors comment, lorsque x n'est pas dans un rapport fractionnaire, il est possible de décrire l'existence de structures magnétiques non colinéaires ou bien la possibilité de séparations de phases.

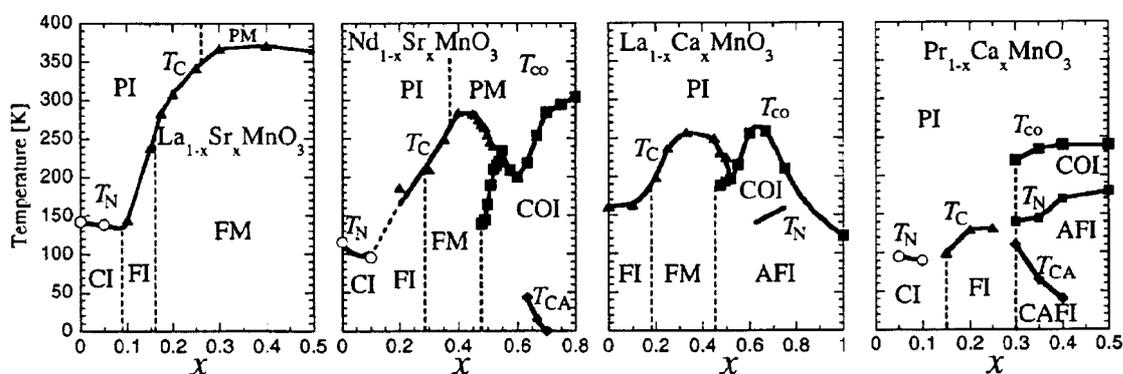


FIG. 1.10 – Diagrammes de phases (x, T) de quelques systèmes $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$

Description des différentes phases

Voici, sur quelques exemples, un résumé de l'ensemble des mécanismes microscopiques qui sont proposés comme dominants, pour expliquer la stabilité de chacune des phases que l'on peut rencontrer sur les diagrammes de phase (x, T) des manganites :

- A $x = 0$, les composés sont tous similaires au LaMnO_3 . Ils ont un état fondamental magnétique présentant une structure AF de type A, et il a été noté l'importance de l'effet Jahn-Teller : il justifie l'existence d'un ordre orbital, ainsi que la description du magnétisme par le super échange.
- Aux faibles dopages, $0 < x < x_c$, les distorsions JT statiques disparaissent très rapidement avec le dopage. Ceci est corrélé avec l'inclinaison des moments magnétiques. Orientés dans les plans **(a, b)** de la structure de type A du composé parent RMnO_3 , ils s'inclinent pour prendre la direction **c** dans les phases CI. C'est le scénario qui

était initialement prévu par la théorie de De Gennes [deGennes60]. Le résultat du dopage conduit à l'apparition d'interactions de double échange, conséquentes de l'apparition de porteurs de charges libres. Cette interaction entre en compétition avec le super échange. Les écarts à cette théorie ainsi que la nature inhomogène à l'échelle nanométrique de ces phases, sera rediscutée dans la section 1.2.3

- On peut noter ici, un des points assez délicat à interpréter par les images ioniques : c'est la transition vers un ferromagnétique isolant (FI) au dopage à $x = 1/8$ dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Cette transition s'accompagne d'un saut de la résistivité, qui est également associé à une transition structurale se caractérisant par diffraction par l'apparition de raies de surstructure, d'intensité bien plus faible que celle observée pour les raies de surstructure des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$. Par analogie entre la phénoménologie du $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ et des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$, des modèles d'OO ont été proposés, pour expliquer les propriétés du $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. L'un d'eux consiste en une mise en ordre de petits polarons Mn^{4+} [Yamada00, Mizokawa01]. On peut par ailleurs souligner que la phase ferromagnétique entre $x = 0.20$ et $x = 0.3$ dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, qui est aussi isolante, n'a été que très peu étudiée, mais suggère une phénoménologie et des propriétés similaires à celles du $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. Pourtant, l'existence de raies de surstructure, par exemple, n'y a jamais été reportée, peut-être en raison de l'inexistence d'études de diffraction réalisées sur des monocristaux à de telles compositions dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.
- La phase ferromagnétique métallique (FM) est l'archétype de la phase où le double échange est censé être l'interaction dominante. Sa structure y est celle où les octaèdres de MnO_6 sont les moins distordus de toutes les phases rencontrées [Huang98]. Pourtant ses propriétés particulières, aussi bien dans l'état fondamental que dans la phase de haute température PI, indiquent encore l'importance de la distorsion des octaèdres mais qui prend alors un caractère dynamique (voir la section 1.3.2).
- La phase d'ordre de charges isolante (COI), à $x = 0.5$ et son état fondamental AFI associé : lorsque $\langle R_A \rangle$ devient suffisamment petit, ces phases sont stables même lorsque la composition dévie de $x = 1/2$. De $x = 1/3$ à $x = 1/2$ dans le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, par exemple, cette déviation se manifeste par des modifications de la structure magnétique : de AF-CE au dopage $x = 1/2$, elle devient pseudo-CE à

$x = 1/3$. Elle diffère alors de la structure CE par l'orientation des moments (selon \mathbf{c}), et par leur couplage entre plans (\mathbf{a} , \mathbf{b}), qui devient ferromagnétique. Dans les régimes de composition intermédiaires, et dans une image où les phases magnétiques sont homogènes, ceci se traduit par l'existence de structures magnétiques non colinéaires, avec une inclinaison des moments hors des plans (\mathbf{a} , \mathbf{b}). L'ordre de charges, quant à lui, y est justifié par la transition structurale simultanée à la transition de résistivité, qui se manifeste par l'apparition de pics de surstructure par diffraction. Pour $x > 1/2$, les composés présentent un excès de Mn^{4+} . Les modulations structurales peuvent faire apparaître des raies de surstructure différentes, commensurables pour certains dopages fractionnaires ($\mathbf{q} = (0 \ 1/3 \ 0)$ pour $x = 2/3$ ou $\mathbf{q} = (0 \ 1/4 \ 0)$ pour $x = 3/4$), mais en général, incommensurables. Le cas $x < 1/2$ sera l'objet du chapitre 4.

- Les phases antiferromagnétiques sans ordre de charges : Lorsque $\langle R_A \rangle$ est un peu plus grand comme c'est le cas du système $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, le domaine d'existence de la phase COI se réduit considérablement et n'existe que pour x très proche de $x = 1/2$ [Woodward99]. A des valeurs un peu plus importantes de $\langle R_A \rangle$, dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ à $x = 1/2$ par exemple, l'état fondamental magnétique devient de type A formé de plans ferromagnétiques empilés perpendiculaires à la direction [110] de la perovskite orthorhombique, à la différence des composés RMnO_3 , dans lesquels ils s'empilent dans la direction [001]. Ce type de composés présente des distorsions octaédriques associées à l'apparition d'un ordre où les orbitales de type $d_{x^2-y^2}$ sont orientées dans les plans ferromagnétiques. Cette interprétation semble cohérente avec le fait que ces composés présentent une conductivité de caractère bi-dimensionnelle [Llobet99b, Jung00b].

Les lignes verticales à x constant dans ces diagrammes, laissent imaginer la possibilité que les phases précédemment décrites puissent entrer en compétition. L'observation de phénomènes de séparation de phases dans ces composés semble être la manifestation directe de cette compétition. Sur ce point, de nombreuses études assument que ces séparations de phases ont une origine purement électronique, et aurait pour origine la compétition entre des phases qui ont des caractéristiques magnétiques et de transport électronique radicalement différentes, mais qui auraient sensiblement la même stabilité énergétique. Ce-

pendant, l'existence de tels phénomènes peut avoir plusieurs origines. Nous les analyserons séparément dans la section 1.2.3.

Effet de la taille des ions

On remarque sur ces diagrammes, combien les propriétés physiques des différents composés, est sensible au couple ($\langle R_A \rangle$, $\sigma_{R_A}^2$). A une valeur de dopage x donnée, $\langle R_A \rangle$ diminue de la gauche vers la droite pour les composés des différents diagrammes de la figure 1.10. $\sigma_{R_A}^2$, quand à lui, dépend de chaque système. L'effet de $\langle R_A \rangle$ est ici l'effet prépondérant : par la réduction de la largeur de bande, il supprime progressivement l'extension du domaine ferromagnétique et métallique (FM) du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, au système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Le "désaccord de taille des ions sur le site A", quand à lui, a également un effet sur les températures des transition de phases. Son étude systématique s'accorde à montrer que l'augmentation de $\sigma_{R_A}^2$ à $\langle R_A \rangle$ donné, réduit la température de transition paramagnétique-ferromagnétique T_C , dans les composés qui possèdent un état fondamental FM [Mahesh99a, Rodriguez98], jusqu'à sa disparition au profit d'un comportement isolant et des propriétés magnétiques de type verre de spin [Maignan99]. Sur les composés dits à ordre de charges T_{CO} n'est pas modifié de manière aussi évidente lorsque l'on augmente $\sigma_{R_A}^2$ [Damay97b]. Certains auteurs ont pourtant réussi à déstabiliser la phase CO, en provoquant des transitions ré-entrantes vers des phases métalliques et ferromagnétiques ou bien de type verre de spin, lorsqu'on augmente $\sigma_{R_A}^2$ suffisamment [Vanitha99b, Sundaresa97].

1.2.3 Séparations de phases

Un nombre croissant de phénomènes observées dans ces composés ont été interprétés comme le résultat d'une séparation de l'échantillon en plusieurs phases. Ces phases peuvent avoir des caractéristiques structurales, magnétiques et de transport différentes. Une différence de stabilité sous un champ magnétique de ces différentes phases pourrait être le scénario possible du phénomène de la magnétorésistance (voir par exemple [Fath99]). La diversité des observations expérimentales montre cependant une ambiguïté sur la portée, microscopique ou macroscopique, et l'origine, de ces séparations de phases. Il faudra donc les classifier.

Ségrégation de charges à l'échelle nanométrique aux faibles dopages

La question de l'existence d'une séparation de phases dans ces systèmes a été soulevée dès la première étude des structures magnétiques que ces composés présentent par diffraction de neutron [Wollan55]. En effet, dans cette étude, les auteurs avaient remarqué qu'aux faibles dopages la coexistence de pics magnétiques ferromagnétiques et antiferromagnétiques pouvait aussi bien s'interpréter comme la coexistence de deux phases, l'une contenant la composante antiferromagnétique d'une structure colinéaire tandis que l'autre est ferromagnétique, que comme une phase magnétique homogène où composantes antiferromagnétique et ferromagnétique se mélangent pour donner une structure magnétique canted. Le ferromagnétisme est introduit par l'interaction de DE. Nous avons évoqué, que De Gennes, par une analyse de sa propre formulation du DE, a émis la possibilité que lorsque la densité des électrons de bande participant à ce DE n'est pas trop importante, il faut s'attendre à des phénomènes de ségrégation de charges, les porteurs de charges pouvant alors être sujets à une localisation autour des ions Ca. Aux faibles dopages, on peut considérer ces ions comme des impuretés. Ces charges s'accumuleraient alors dans des poches de taille nanométrique, dans lesquelles un certain nombre d'atomes de Mn auraient leur moment magnétique polarisé ferromagnétiquement par le DE de ces porteurs de charges. Ces poches seraient alors incluses dans une matrice AF de type A, qui est celle du LaMnO_3 non dopé. A des dopages plus importants, les corrélations coulombiennes à longue distance aurait plutôt tendance à s'opposer à une telle ségrégation de charges.

Expérimentalement, la ségrégation de charges a été corroborée par plusieurs techniques. Elle apparaît, comme ce qui est attendu, à une échelle nanométrique. Elle a pu être observée par diffusion de neutron aux petits angles [Hennion98] ou bien par RMN [Allodi97]. Les expériences diffusion de neutron aux petits angles montrent l'apparition d'un contraste magnétique qui s'interprète comme l'existence d'objets plus riches en trous que le milieu magnétique homogène canted moyen, mais dans lesquels les moments magnétiques se couplent avec un caractère ferromagnétique plus marqué. La taille de ces régions semble être de l'ordre de la dizaine d'Angström, et leur forme, anisotrope [Hennion00]. Il semble que l'on puisse alors parler d'une séparation de phases dont l'origine est électronique.

L'application de méthodes numériques à des modèles théoriques d'électrons fortement

corrélés pour les manganites, a récemment permis de reproduire des états où une densité de charges uniforme est instable [Schlottma00, Dagotto99, Moreo99]. Ceci résulte en une ségrégation de charges dont l'origine est purement électronique. Ce modèle rend bien compte certaines propriétés aux faibles dopages. Il ne permet pourtant pas d'expliquer les séparations de phase macroscopique que l'on a observées, à des dopages plus importants. Une ségrégation de charges ne pourrait jamais devenir à longue portée si l'on prend en compte le coût en répulsion coulombienne trop important qu'elle exige.

Séparations de phases dans les composés $x \approx 1/2$

Dans les composés $x \approx 1/2$, les phénomènes de séparation de phases ont été particulièrement étudiés, car la compétition d'interactions magnétiques peut résulter en une transition du premier ordre en abaissant la température, entre un métal ferromagnétique ou bien un état fondamental dit "d'ordre de charges" antiferromagnétique. Il apparaît alors que dans certains systèmes que nous allons citer, cette compétition se manifeste par des phénomènes de séparation de phases entre des régions ferromagnétiques et conductrices et des régions AF et isolantes. Ces phénomènes peuvent se produire à des échelles très diversifiées d'un composé à l'autre.

Pour les théories, l'une des origines possibles pour comprendre l'existence d'une séparation de phases macroscopique à une échelle submicrométrique, est l'existence d'une transition possédant des caractéristiques percolatives : c'est une transition ordre-désordre, qui serait la conséquence du désordre (sous entendu chimique), au voisinage des transitions à T_C et T_{CO} , lorsque ces transitions sont du premier ordre [Dagotto01]. Les auteurs ont ainsi reproduit par des méthodes de simulation numérique, des phénomènes de séparation de phases conduisant à la coexistence de clusters géants de phases métalliques et isolantes qui possèdent la même densité électronique [Moreo00]. La justification de cet état nécessite comme hypothèse l'existence d'un désordre chimique, que le modèle simule par une distribution aléatoire des intégrales d'échange et de transfert électronique.

Expérimentalement, on peut distinguer les différents systèmes par l'échelle sur laquelle se produisent les phénomènes de séparation de phases.

Le système $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ La complexité de la transition entre un métal ferromagnétique (FM) et un isolant CO dans les systèmes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ à $x = 0.5$ a été révélée par les images de microscopie électronique [Mori98b, Fukumoto99], qui montrent qu'alors, la phase entre T_C et $T_N=T_{CO}$ peut être considérée comme un mélange de micro domaines, attribués à deux types de régions où la charge peut être ordonnée ou non. La taille de ces régions est de l'ordre de $20 \sim 30nm$. Les données de diffraction sur $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, quant à elles [Radaelli97c], semblent également confirmer ce fait, mais peuvent aussi bien s'interpréter comme la présence de plusieurs phases intermédiaires simultanément présentes dans l'échantillon. D'autre part, l'application d'un champ magnétique (voir par exemple [Roy99, Huang00]) permet très facilement, de transformer la phase CO en la phase FM. Ceci suggère, que les phases d'ordre de charges et la phase ferromagnétique et métallique sont très proches énergie.

D'autres études du même composé, par RMN par exemple [Allodi98], confirment d'une part les séparations de phase mentionnées, mais concluent par ailleurs que l'hystérèse que présente la transition à T_{CO} est la signature d'une coexistence de phases d'origine purement électronique, et que l'état du composé est le résultat de l'équilibre thermodynamique entre deux les phases dans une transition du premier ordre [Parisi01, Mahendra99], plutôt que de l'existence d'inhomogénéités chimiques dans l'échantillon.

Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ aux dopages $1/3 < x \leq 1/2$ Ce système, comparé au $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, possède un $\langle R_A \rangle$ plus petit. Aussi, présente-il un ordre de charges renforcé par une réduction de la largeur de bande de conduction. L'origine des phénomènes de séparation de phases peut s'y concevoir comme une ségrégation des charges, car le dopage en électrons de la matrice CO isolante du composé $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ est symétrique au dopage en trous de la matrice isolante des composés RMnO_3 [Khomskii00]. Dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, lorsque l'on s'écarte ainsi du dopage idéal pour un ordre de charges commensurable à $x = 1/2$, on devrait s'attendre à une séparation de phases d'origine purement électronique : les électrons, introduits dans la matrice CO par le dopage ($x < 1/2$), conduiraient alors à l'apparition de poches ferromagnétiques de taille nanométrique. C'est bien le scénario qui semble être vérifié sur les composés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ autour du dopage $x = 0.3$ [Cox98]. La fraction ferromagnétique peut y être augmentée par

l'application d'un champ magnétique, en faisant transiter le composé vers un état ferromagnétique et métallique [Lees95, Tokura96, Anane00]. Le dopage en électrons de la matrice d'ordre de charges du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ présente pourtant des nuances importantes avec le dopage en trous du LaMnO_3 : (i) les composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ entre les dopages $x = 0.4$ et $x = 1/2$ ne semblent pas présenter de poches ferromagnétiques de manière aussi évidente que les composés au dopage $x = 0.3$ (ii) la structure AF de ces composés, modifiée de la structure de type CE des composés $x = 1/2$, reste AF et ne présente pas de composante ferromagnétique [Jirak85]. Aux faibles dopages pourtant, c'est à ces inhomogénéités de charges, qui apparaissent dès que l'on dope le système parent RMnO_3 , qu'est attribuée la composante ferromagnétique de la structure de type A modifiée des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ faiblement dopés.

Autres systèmes à la frontière Ferro/AF Afin d'augmenter la compétition entre les interactions magnétiques, plusieurs équipes se sont lancées dans la synthèse et la caractérisation de systèmes du type $(\text{Ln}_{1-z}^1\text{Ln}_z^2)_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ où $(\text{Ln}^1, \text{Ln}^2) = (\text{La}, \text{Pr})$ [Babushkin00], (La, Nd) [Moritomo99] ou bien du type $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$ où $\text{Ln} = \text{Pr}$ [Savosta00] ou $\text{Ln} = \text{Nd}$ [Machida00]. Cependant la portée des séparations de phases ainsi induites n'est pas toujours accessible aux techniques expérimentales utilisées, telles les mesures macroscopiques de résistivité et d'aimantation ou bien la RMN. Par ailleurs, par diffraction de neutron sur poudres, les solutions décrivant des structures magnétiques homogènes et celles où plusieurs phases coexistent, ne peuvent pas être distinguées [Wollan55]. Néanmoins, les images en "champ noir" obtenues par diffraction des électrons, des régions dont la structure est modulée dans certains échantillons du système $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$, s'interprètent comme l'existence d'une séparation de phases à une échelle submicrométrique [Uehara99]. La phase modulée ainsi qu'une autre phase, attribuée à une région plus conductrice, coexistent et peuvent avoir des tailles de l'ordre du millier d'Angström. Avec l'apparition d'un ordre orbital dans la phase modulée, la distorsion orthorhombique augmente dans la phase CO relativement aux phases paramagnétiques et ferromagnétiques [Radaelli01, Uehara00]. Le développement conséquent d'une importante anisotropie des microdéformations, souligne le rôle des contraintes structurales, qui pourraient alors justifier une origine électronique des séparations de phases observées, même à cette échelle

macroscopique.

Fluctuations de composition Les phénomènes de séparation de phases macroscopiques dans les manganites n'ont par ailleurs été conclus que dans des études où les échantillons ont pu être caractérisés par diffraction sur poudres à Haute résolution, utilisant le Rayonnement Synchrotron (SXHRPD) [Machida00]. Déjà, dans le $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, en dessous de T_N , les diagrammes de diffraction SXHRPD montrent qu'une faible partie (6.6%) de l'échantillon présente une seconde phase macroscopique (pics de Bragg), ce qui montre que la transformation du composé n'est pas complète à la transition [Radaelli97c]. Plusieurs études ont par la suite établi que l'origine de ces phénomènes vient probablement des fluctuations de composition, que l'on est en droit d'attendre à de telles concentrations de substituant, dans les composés étudiés [Woodward99]. L'existence d'une séparation de phases macroscopique, dans ce contexte, pose le problème d'une interprétation purement électronique de ces phénomènes.

1.3 Polarons, structure électronique et état de valence du Mn

L'image d'une localisation électronique à l'échelle atomique sous entend des hypothèses extrêmement restrictives sur l'état électronique du Mn dans les manganites. Dans la phase de haute température à valence mixte, le modèle ionique conduit à considérer que : (i) les porteurs de charges ont un caractère de symétrie d , et que : (ii) les seules distorsions importantes sont reliées, soit à des modes de respiration ("breathing mode") de l'octaèdre MnO_6 associés à la formation de petits polarons Mn^{4+} soit à des distorsions JT associées à la localisation des espèces Mn^{3+} .

Nous allons montrer que ces images mènent à des contradictions, dans l'interprétation de certaines données expérimentales. Nous étudierons ici la validité des hypothèses du modèle ionique, en nous intéressant aux rapports qui existent entre les distorsions des octaèdres de MnO_6 , déduites des sondes de l'environnement local du Mn, et les paramètres de la structure électronique de quelques composés déterminés par différentes techniques spectroscopiques (voir les sections 1.3.1 et 1.3.2). Dans un deuxième temps, nous passerons

en revue les méthodes qui permettent d'obtenir des informations sur l'état de valence du manganèse dans ces composés (voir les sections 1.3.3 et 1.3.4). Nous verrons alors enfin en détail, comment les techniques cristallographiques ont été mises en œuvre pour justifier l'image d'un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans les manganites $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ (voir la section 1.3.5).

1.3.1 Nature des porteurs de charge dans les manganites

On peut commencer par discuter et questionner l'image ionique, à la lumière des études de la structure de bande des manganites. Celles-ci posent en effet le problème crucial qui consiste à déterminer la nature exacte (électron ou trou) et le caractère (de symétrie O-2*p* ou Mn-3*d*) des porteurs de charges introduits par la substitution sur le site A.

Paramètres de la structure électronique des oxydes de métaux de transition : gap de Mott-Hubbard (U) ou de transfert de charge (Δ)

L'image ionique proposée pour les manganites (voir la section 1.1.2), suggère implicitement que l'on doit attribuer aux porteurs de charges un caractère de symétrie 3*d*. Ceci conduit à considérer que le gap semi-conducteur de ces composés à haute température, est un gap entre des bandes électroniques de caractère *d*, dont l'origine provient des corrélations Coulombiennes U . Celles-ci sont associées aux fluctuations de charge de type $2d^n \rightarrow d^{n-1}d^{n+1}$. Aussi, est-il habituel de classer les manganites parmi les composés de Mott-Hubbard, dans le schéma de classification des structures électroniques des oxydes de métaux de transition proposé par Zannen-Sawatsky-Allen (ZSA) [Zaanen85, Torrance91]. Ces auteurs montrent par ailleurs qu'une autre fluctuation de charge est envisageable dans ces oxydes de métaux de transition. Elle a pour origine l'énergie Δ associée au transfert d'un électron de l'oxygène vers un atome métallique voisin, en laissant un trou dans la bande de valence de l'anion $d^n \rightarrow d^{n+1}\underline{L}$. Lorsque l'on augmente le numéro atomique dans la série des métaux de transition, le transfert de charge Δ , peut devenir plus faible que les corrélations Coulombiennes U . La description de Mott-Hubbard (MH) n'est alors réellement justifiée que pour les oxydes des premiers éléments de la série des métaux 3*d* comme Ti et V. Pour Co, Ni et Cu, par contre ($\Delta < U$) le gap devient directement associé à l'électronégativité de l'anion, ce qui classe ces composés dans la catégorie des composés

à transfert de charge (CT pour charge transfert).

Le cas des manganites : une justification ... à posteriori, d'une description de Mott-Hubbard

Il est intéressant de noter que les atomes de manganèse dans les manganites, tout comme dans les atomes de fer dans les oxydes de fer, sont dans une situation intermédiaire où $\Delta \approx U$. L'extraction de ces paramètres, à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques (spectroscopies d'absorption et d'émission des Rayons-X [Saitoh95], ou des électrons [Chainani93]), montre que le gap de charge est un gap $p-d$ dans LaMnO_3 . Dans CaMnO_3 , ce gap a un caractère $p-p$ très marqué mais possède également un caractère $p-d$. Ceci implique donc une image différente de l'image ionique classique. Le dopage introduit en fait des trous de caractère $O2p$ dans la bande de l'oxygène [Ju97].

La justification de l'image ionique première, ainsi que d'une description de type Mott-Hubbard des manganites est néanmoins possible si l'on ajoute à ces considérations, une hypothèse supplémentaire qui relie les porteurs de charge et les électrons localisés de la bande t_{2g} par un mécanisme d'échange magnétique de Hund. En effet, en incluant un couplage AF entre le spin du trou \underline{L} de symétrie p et l'état de haut spin $d^n = d^4$ de configuration électronique $t_{2g}^3 e_{g\uparrow}$ et de spin $S = 2$, la configuration électronique $d^4 \underline{L}$ représente un petit polaron de Mn^{4+} , et de spin $S=3/2$, analogue du singulet de Zhang-Rice $d^9 \underline{L}$ dans les cuprates supraconducteurs à haute T_C , que l'on peut interpréter comme un anti-JTP (Jahn-Teller polaron) [Allen99]. Ceci revient encore une fois à justifier une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pour le Mn, autorisant une description de type Mott-Hubbard de l'état électronique des manganites.

1.3.2 Polarons dans les phases paramagnétiques

Modèles théoriques pour la magnétorésistance colossale

Focalisons-nous un moment sur les composés du type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.3$), qui, d'un comportement semi-conducteur et paramagnétique transitent vers un état fondamental FM en dessous de T_C . Les théories décrivent leurs propriétés par le mécanisme du DE. Celui ci est alors généralement modélisé par la diffusion magnétique des électrons

de conduction sur le réseau des moments magnétiques localisés des Mn, considéré alors comme un réseau d'impuretés Kondo [Furukawa94, Muller-Ha96, Varma96]. Ce modèle permet de décrire correctement les propriétés de basse température et propose que dans la phase paramagnétique, la localisation électronique est induite par la diffusion des électrons sur des configurations de spin qui fluctueraient lentement dessus de T_C . Néanmoins, cela ne permet pas de reproduire le temps caractéristique de diffusion des électrons ($\approx k_F l$ où l est le libre parcours moyen) qui est observé expérimentalement au dessus de T_C . C'est pourquoi très tôt dans la compréhension du phénomène de la magnéto-résistance, Millis a proposé que les mécanismes de couplage entre les électrons et le réseau doivent jouer un rôle extrêmement important dans la localisation électronique qui est mise en évidence par le comportement de la résistivité de ces composés juste au dessus de T_C . Dans la pratique, Millis propose un régime de couplage fort qui associe les distorsions du réseau à l'apparition de porteurs de charges polaroniques [Millis95, Millis96]. Même cette vision semble alors insuffisante à expliquer les données expérimentales [Guo-Meng00b]. Il devient donc primordial de préciser la nature exacte des distorsions dynamiques que l'on observe dans les phases paramagnétiques de ce type de composés.

Mise en évidence expérimentale de l'existence de polarons

Les énergies d'activation électronique tirées soit des mesures de résistivité (Δ_ρ), soit des mesures de pouvoir thermoélectrique (Δ_s) $S = \Delta_s/T$ [Jaime96], sont différentes dans les phases paramagnétiques des manganites. Elles vérifient l'inégalité $\Delta_\rho \gg \Delta_s$. Or, ce que l'on attend dans l'image ionique, d'un semi-conducteur intrinsèque qui ne possède qu'un unique type de porteur de charge, c'est plutôt une relation du type : $\Delta_\rho \approx \Delta_s$. Une telle différence peut être la signature de l'existence de polarons. Cette hypothèse est confirmée par la différence que présentent la conductivité optique entre les composés parents purs et les composés dopés : dans ces derniers, l'existence de polarons correspondrait au poids spectral au dessus de $1eV$, qui est transféré vers les énergies en dessous de $1eV$ lorsque les porteurs de charges deviennent des électrons de bande, dans la phase métallique en dessous de T_C [Kaplan96, Okimoto00]. Ces études montrent alors par ailleurs que ces polarons subsistent en dessous de T_C , ce qui semble confirmé puisqu'un pseudo-gap est mesuré par microscopie tunnel à balayage [Biswas99] dans la phase métallique.

Polarons de charge, polarons magnétiques

La dernière question se pose alors est relative aux éventuelles propriétés magnétiques de tels polarons. En effet, un polaron traduit le ralentissement d'un ou plusieurs porteurs de charges. Ce ralentissement provient de l'habillage de la charge par une distorsion locale du réseau cristallin d'une certaine portée. Dans un régime de couplage fort entre électrons et phonons [Millis95], les polarons sont des petits polarons de charges (polarons de Holstein). Dans un régime de couplage faible, ces électrons pourraient être capturés dans une distorsion structurale à plus longue portée. Or, dans les manganites, l'interaction de double échange peut également permettre à de tels électrons, de gagner une énergie magnétique supplémentaire en polarisant ferromagnétiquement les ions Mn à l'intérieur de cette distorsion. Ceci conduit à considérer l'existence possible de polarons magnétiques, qui sont de nature différente de celle des polarons de Holstein. Ils pourraient par ailleurs, avoir des tailles allant jusqu'à quelques mailles et correspondraient à des états électroniques moins localisés que les polarons de Holstein. Expérimentalement, leur existence a été suggérée par l'interprétation de certaines études des phases paramagnétiques des manganites par diffusion de neutron. On peut citer l'observation et le développement, d'une très forte composante de diffusion quasi-élastique dans le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, qui domine les fluctuations magnétiques, lorsque l'on passe la transition à T_C en augmentant la température [Lynn96]. On peut également citer les mesures de diffusion aux petits angles [de-Teresa97].

1.3.3 Les méthodes spectroscopiques de détermination de la valence

Dans l'image ionique de l'OO/CO ou bien lorsque les polarons des phases paramagnétiques sont considérés comme des polarons de charge, les manganites se conçoivent comme des systèmes à valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Par contre, dans les phases FM ou bien si les polarons des phases paramagnétiques sont en fait des polarons magnétiques, les manganites doivent plutôt être considérés comme des composés à valence intermédiaire. Il est important de vérifier si ces images sont validées par les techniques les plus adaptées à la détermination du degré d'oxydation du Mn, dans les différentes phases des manganites.

Premières contradictions

La valence du manganèse peut être déterminée indirectement par des méthodes spectroscopiques. L'application de ces techniques aux manganites résulte en des interprétations contradictoires. La première remise en cause du modèle ionique, selon lequel les manganèses sont dans un état de valence entière de Mn^{3+} ou Mn^{4+} , vient des mesures de pouvoir thermoélectrique par Hundley et Neumeier, qui trouvent dans les composés dopés, plus de porteurs de charges identifiés à des trous, que celui attendu par la concentration nominale de leurs échantillons [Hundley97]. Ils proposaient alors une dismutation de charges du type $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$, mais qui n'a jamais été observé par ailleurs. Par EPR, Oseroff [Oseroff96] infirme la présence d'ions isolés dans un état de valence Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} en dessous de $T = 600\text{K}$.

L'état de valence du Mn, déterminé par d'autres techniques spectroscopiques d'absorption ou de photoémission X à l'ambiante, sont résumées sur le tableau 1.3. Ces études montrent des contradictions flagrantes par rapport à l'interprétation de l'état de valence du Mn. La valence est conclue mixte, lorsque les spectres des composés dopés peuvent être reproduits par une combinaison linéaire des spectres des composés extrêmes RMnO_3 et DMnO_3 .

Le débat actuel entre les utilisateurs de différentes techniques de spectroscopies sur la structure électronique des manganites n'est pas résolu. Pour en montrer la contradiction ultime, comparons deux interprétations, l'une donnée par la technique purement spectroscopique du XANES (X-Ray Absorption Near-Edge structure), l'autre donnée par la technique RXS, combinant spectroscopie et diffraction des RX (resonant X-Ray scattering).

Technique	Composé (x)	Valence
Photoémission X au seuil K du Mn ¹	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ $x = 0, 0.2, 0.3,$ $0.5, 0.7, 0.8, 1$	entière ≈ 3 pour $0 \leq x \leq 0.3$ / mixte ($\approx 3 + x$) pour $0.3 \leq x$
Absorption X au seuil K du Mn ²	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ $x = 0, 0.15, 0.33,$ $0.5, 1$	intermédiaire ($\approx 3 + x$) pour tout x
Absorption X au seuil K du Mn ³	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ ($0 \leq x \leq 1$) 15 échantillons	≈ 3 pour $0 \leq x \leq 0.2$ / intermédiaire ($\approx 3 + x$) pour $0.2 \leq x \leq 1$
Photoémission X +Absorption X au seuil K de l'oxygène ⁴	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ $x = 0, 0.2, 0.33, 0.48$ $0.60, 0.745, 1$ et La _{1-x} Pb _x MnO ₃ $x = 0.3$	Mixte

Références : ¹ [Tyson99] ² [Subias97] ³ [Croft97] ⁴ [Park-J96]

TAB. 1.3 – Résultat de l'interprétation des études de la valence du Mn, par quelques techniques spectroscopiques

Contradiction entre XANES et RXS : deux techniques qui utilisent le même processus physique !

Dans des travaux récents, Garcia et al. ont analysé à nouveau les spectres de XANES de plusieurs manganites, en incluant dans leur étude plusieurs composés dits à ordre de charges, et en précisant les changements apparaissant avec les transitions structurales [Garcia01b, Garcia01d]. Ils ont ainsi confirmé par des mesures à plus haute résolution qu'à toutes les températures, il n'existe qu'une résonance unique au seuil d'absorption du Mn. Ceci invite à conclure pour un état électronique unique du Mn, à valence intermédiaire, dans tous les composés dopés, y compris dans les composés à ordre de charges.

Des informations supplémentaires sur la structure électronique de ces composés sont apportées par les expériences de diffraction résonante des rayons X au seuil K du manganèse (RXS). Ces techniques ont connu un fort engouement ces dernières années, car elles pensent obtenir un lien direct entre l'ordre orbital, et le signal de diffraction des rayons X qui apparaît alors à des réflexions de Bragg interdites par la symétrie de la phase de haute température. Parce que ces réflexions ont en partie pour origine les résonances électroniques au seuil K du Mn, elles sont associées aux différents degrés de liberté de charge et de l'ordre orbital [Murakami98], mais leur appellation d'"interdites" est souvent inadéquate, puisque ces réflexions sont exactement les mêmes que celles que l'on observe par les techniques de diffraction conventionnelles des RX, de neutron ou des électrons, et que l'on appelle alors raies de surstructure, car elles ont pour origine des déplacements atomiques. L'information supplémentaire qu'apporte la technique RXS, est une dépendance angulaire du signal résonnant, lorsque l'on expose des composés supposés présenter des phénomènes d'ordre orbital tels que le $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/2$) [Nakamura99], le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ à $x \approx 1/8$ [Endoh99] ou bien le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.4$) [von-Zimme99], à un rayonnement X polarisé. L'origine physique de cette dépendance est complexe et comprend différentes contributions, qui proviennent de la distribution de la charge, des distorsions locales des liaisons Mn-O ou bien d'une variation de l'hybridation entre les orbitales Mn $3d$ et O $2p$. Dans les manganites, l'importance relative de chacun de ces mécanismes n'est à ce jour pas encore élucidée. Cependant, l'anisotropie que traduit la dépendance angulaire du signal RXS, à suffit à donner une assise à l'image conventionnelle de l'OO, car elle semble être celle qui est attendue, de l'anisotropie de la répartition de la charge dans le modèle de CO/OO.

Pourtant, dans l'étude du $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.4$) [von-Zimme99], l'auteur note que la technique utilise pour sonde de la structure électronique du composé, des processus physiques associés des transitions dipolaires $1s - 4p$, qui sont les mêmes processus impliqués dans les études de XANES. Aussi, la contradiction manifeste apparaissant dans les interprétations de l'état électronique du Mn par chacune des deux techniques, vient de la méconnaissance du canal de transition exact, responsable de la résonance entre les états électroniques dans les manganites.

1.3.4 Détermination de l'état de valence du Mn par Le Bond Valence Model

Par l'utilisation des techniques spectroscopiques, on peut voir comment l'état de valence pour le Mn est interprété indirectement, par l'analyse dans l'espace des énergies, des transitions électroniques provoquées par l'interaction entre la matière étudiée et le rayonnement que l'on utilise alors comme sonde de la structure électronique du composé. Alternativement, cette structure électronique, a des manifestations structurales dans l'espace réel des positions atomiques. Dans les manganites, l'existence de modulations structurales semble justifier l'image proposée par Goodenough, d'un ordre de liaisons Mn-O. Plus quantitativement, ce lien entre les distances caractéristiques de ces liaisons et la valence du Mn est paramétré dans le modèle phénoménologique du Bond Valence Model [Brown92].

Le Bond Valence Model

La stabilité des structures chimiques ionique, peut être discutée de manière classique, à l'aide de procédures de minimisation du potentiel de Madelung, somme des potentiels électrostatiques de chaque site de la structure. Le traitement du problème en mécanique quantique quant à lui, se heurte à des difficultés pratiques insurmontables.

Alternativement, Brown a proposé de considérer les composés inorganiques, comme un graphe bi-partie de liaisons cation-anion. C'est le modèle des Valence de Liaison (BVM pour Bond Valence Model). Dans ce modèle, on définit les valences formelles de V_i de chaque atome, somme des valences de liaison s_{ij} , que l'on appelle aussi BVS, pour "Bond Valence Summations". Une structure est stable, si ces paramètres obéissent à certaines règles de somme, équivalentes aux lois de Kirchhoff pour les réseaux électriques, et qui assurent la neutralité de cette structure.

Nous n'appliquerons que quelques-uns des principes du BVM. En effet, pour le problème qui nous intéresse, ce modèle nous est particulièrement utile pour calculer le degré d'oxydation d'un site métallique. On utilise alors la "première règle de somme", qui stipule que le degré d'oxydation V_i d'un site, est la somme des "valences de liaison" s_{ij} fractionnaires. Ces idées ont permis de construire un modèle, indépendant des effets de

dégénérescence orbitale, et de la nature, ionique ou covalente des liaisons métal-oxygène, qui permet alors de calculer les valeurs de s_{ij} , en fonction des distances inter-atomiques métal-oxygène par :

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right) \quad (1.2)$$

où $B = 0.37\text{\AA}$ est un paramètre fixe du modèle, R_0 un paramètre caractéristique de la liaison cation-anion considérée. La pertinence de ce modèle est alors justifiée de manière phénoménologique, par le très bon accord entre valences attendues et les V_i calculées par le BVM sur une large classe d'oxydes de métaux de transition [Brown85, Urusov95]. Un unique paramètre R_0 apparaît alors comme une caractéristique universelle de chaque liaison cation-anion. Les valeurs de R_0 sont tabulées pour l'ensemble des oxydes où les cations sont dans un état de valence entière.

Plusieurs justifications théoriques, du concept important de valence de liaison, ont permis une large acceptation de la validité du BVM [Preiser99]. Mais, il faut alors savoir, que le BVM a ses limitations, et que l'écart à la règle de somme peut être élevé dans certains cas. Par exemple, lorsque par symétrie structurale, certains atomes sont à des positions cristallographiques spéciales, ils ne peuvent alors plus avoir les degrés de libertés de déplacements suffisants pour satisfaire les règles de somme. Ceci peut se traduire par des écarts pouvant aller jusqu'à 20%, entre la valence attendue et celle calculée par les BVS.

Ce n'est en général pas le cas des manganites à structure perovskite. Les études structurales y sont donc des outils d'étude privilégiés pour remonter à l'aide du BVM au degré d'oxydation effectif du manganèse, par la détermination précise des distances inter-atomiques. Par ailleurs, la diffraction de neutron est un outil d'étude particulièrement bien adaptée puisqu'elle permet plus précisément que les rayons X, la détermination de la position d'atomes légers comme l'oxygène en présence d'ions plus lourds.

Résultat du BVM dans les manganites

Cas des composés parents RMnO_3 et DMnO_3 Les distances effectivement observées dans les composés parents RMnO_3 et DMnO_3 , montrent que la différence de valence résulte en une nette différence de $\approx 0.1\text{\AA}$ entre les distances moyennes $\langle d_{MnO} \rangle$ des liaisons sur les octaèdres Mn^{3+}O_6 et Mn^{4+}O_6 (Table 1.4). D'autre part, le tableau montre

Composé	PrMnO ₃ ¹	La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ ²			Tb _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ ³				
T(K)	292	292	20			330	1.5		
Symétrie	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>P2₁/m</i>			<i>Pbnm</i>	<i>P2₁/m</i>		
Site	Mn	Mn	Mn ₁	Mn ₂	Mn ₃	Mn	Mn ₁	Mn ₂	Mn ₃
$\langle d_{MnO} \rangle$ (Å)	2.02	1.944	1.971	1.964	1.916	1.953	1.963	1.983	1.973
BVS	3.09		3.45	3.51	3.87		3.53	3.36	3.32
$\Delta(\times 10^{-4})$	34.6	0.011	12.31	11.12	3.8	0.3	12.6	15.2	1.7

Composé	CaMnO ₃ ⁴	Nd _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ ⁵			Pr _{0.60} Ca _{0.42} MnO ₃ ⁶				
T(K)	292	300	50			280	195		
Symétrie	<i>Pbnm</i>	<i>Imma</i>	<i>P2₁/m</i>			<i>Pbnm</i>	<i>Pmn2₁</i>		
Site	Mn	Mn	Mn ₁	Mn ₂	Mn ₃	Mn	Mn ₁	Mn ₂	
$\langle d_{MnO} \rangle$ (Å)	1.90	1.936	1.968	1.968	1.907	1.956	1.957	1.953	
BVS	4.04	3.77	3.49	3.49	3.98	3.52	3.53	3.51	
$\Delta(\times 10^{-4})$	0.03	0.04	14.1	14.1	0.2	0.09	6.01	6.52	

La distorsion de l'octaèdre MnO₆ est définie comme $\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{d_{MnO_i} - \langle d_{MnO} \rangle}{\langle d_{MnO} \rangle} \right)^2$

Références : ¹ [Jirak97a] ² [Radaelli97c] ³ [Blasco97] ⁴ [Poeppelmeir82] ⁵ [Woodward99]

⁶ Notre étude(section 3.3)

TAB. 1.4 – Distances moyennes manganèse-oxygène dans les composés parents purs PrMnO₃ et CaMnO₃. Comparaison avec plusieurs composés dits à "ordre de charges" R_{1/2}D_{1/2}MnO₃

aussi le très bon accord entre la valence formelle attendue par une image ionique, et le résultat du BVM. On peut dans ce cas justifier la description par une image ionique de l'état électronique du manganèse en lui associant une valence entière Mn³⁺ (ion Jahn-Teller) ou Mn⁴⁺ suivant le cas. Dans ce cas, on peut utiliser les concepts associés aux effets de champ cristallin de symétrie cubique, qui se traduisent par la levée de dégénérescence de l'état fondamental électronique 3d⁴ (3d³) dégénéré de ces ions s'ils étaient libres, et par la possibilité d'un effet Jahn-Teller dans le cas de RMnO₃.

Dans les composés dopés Dès que l'on dope en trous la bande *d* du Mn, l'état de valence reste encore sujet à débat. Les études structurales sur les manganites fai-

blement dopés permettent néanmoins d'en dégager l'image moyenne : ils présentent un unique site de manganèse, dont l'octaèdre possède des distances Mn-O caractéristiques d'un site à valence intermédiaire $3 + x$. La distorsion Jahn-Teller de cet octaèdre, baisse très rapidement avec le taux de substitution x et disparaît à $x = 17\%$ pour le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Pinsard-Gaudart98], et semblablement $x = 25\%$ pour le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Huang98].

Nous avons enfin reporté sur la table 1.4, le résultat de l'analyse des "bond valence sums" sur les composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$. Les résultats qui sont présentés sur cette table, sont à l'origine d'une critique injustifiée contre l'utilisation du BVM dans les manganites. En effet, alors que la méthode prétend pouvoir obtenir des valences avec une précision de 5-10%, les valeurs des BVS obtenues sur les composés à ordre de charges, sont assez éloignées de ce qui est attendu par le modèle de Goodenough. Il faut alors noter que dans ces systèmes à valence formellement intermédiaire, le degré d'oxydation calculé avec les BVS, ne représente pas physiquement la charge associée à l'ion : il représente plutôt une information sur l'écart par rapport à l'hypothèse de départ. Les liaisons $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ et $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$, ont des paramètres d_0 différents. La valence se calcule, en faisant l'hypothèse que le site cristallographique étudié est un ion Mn^{3+} ou bien un ion Mn^{4+} . La valeur obtenue nous renseigne alors semi-quantitativement, sur l'écart à la charge attendue.

Or, l'utilisation des distances, tirées du modèle structural que nous discuterons dans la section suivante conduit effectivement à un tel écart entre l'hypothèse réalisée, et la valeur des BVS obtenue. Il donne le résultat attendu, d'un état de valence IV pour l'un des sites, mais pour les deux autres sites (Mn_1 et Mn_2), leur valence est systématiquement surestimée, par rapport à l'état de valence III attendu. Il est alors argumenté, dans les références citées, que l'ordre de charges, n'est pas réellement ionique, mais qu'il s'agit en fait d'un ordre de charges partiel du type $\text{Mn}^{3.5+\delta}/\text{Mn}^{3.5-\delta}$.

1.3.5 Critique des justifications structurales du modèle ionique pour les composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$

Le modèle de Goodenough, que nous avons exposé dans la section 1.1.3, propose un OO, concomitant à un ordre de charges (CO). Aussi, quelque soit l'origine de cet ordre de

charges (Corrélation Coulombiennes et/ou effet Jahn-Teller coopératif), l'image ionique qui en résulte pour décrire de l'état de valence du Mn peut nous autoriser à suivre les arguments du Bond Valence Model, et l'on s'attend à observer des distorsions importantes de la structure. Celle-ci doit alors consister en un empilement d'octaèdres dont les tailles (qui sont liées à la charge) et/ou les distorsions (qui sont caractéristiques d'un effet Jahn-Teller) sont très différentes.

La symétrie de l'OO dans le modèle de Goodenough suggère l'apparition de déplacements atomiques qui conduit à un empilement d'octaèdres Mn^{3+}O_6 distordus et d'octaèdres Mn^{4+}O_6 réguliers. Aussi, sur la figure 1.6, on voit qu'un tel ordre conduirait à doublement de la maille orthorhombique dans la phase CO. Ceci est complètement cohérent avec l'observation de raies de surstructure de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$ (voir la section 1.2.1). Pourtant, le nombre et l'intensité de ces nouveaux pics nucléaires, que l'on peut aussi observer sur les diagrammes de diffraction des rayons X ou de neutron sur poudres, sont très petits, et ces diagrammes peuvent s'affiner correctement à l'aide de la symétrie de la phase de haute température.

La simple observation de ces raies de surstructure par diffraction d'électrons est systématiquement utilisée, dans la littérature, comme une justification de l'existence d'un ordre de charge $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Pourtant, cette technique seule ne suffit pas à justifier le développement d'un effet Jahn-Teller sur la moitié des sites de manganèse, pas plus que les images de microscopie électronique à haute résolution (HREM). En effet, même si ces dernières présentent une alternance de franges sombres et claires, qui a pour périodicité une maille double de la maille orthorhombique $Pbnm$, leur interprétation ne peut se passer d'une comparaison avec des images calculées à l'aide de différents modèles structuraux en tenant compte des caractéristiques instrumentales. Aussi, le contraste entre les franges peut tout aussi bien avoir pour origine les déplacements atomiques, plutôt qu'une distribution de la charge [Mori99].

Rappelons ici, que c'est surtout le fait que l'OO explique la caractéristique commune qu'ont ces composés de présenter une structure magnétique de type AF-CE, qui a justifié le modèle de Goodenough dans ces composés. Les déterminations structurales qui apporteraient la preuve de telles distorsions, n'ont malheureusement été réalisées que par diffraction sur poudres, où seule une faible quantité d'information est apportée par un

petit nombre de réflexions de surstructure peu intenses. Ceci nécessite d'imposer dans les affinements de structure des contraintes entre les déplacements atomiques que l'on attend. Les imposer telles qu'elles sont attendues par le modèle de Goodenough, ne semble pas contredire qualitativement les données, mais il n'est pas exclu que d'autres modèles de symétrie des déplacements, puissent prendre aussi bien en compte les raies de surstructure observées.

Déplacements atomiques attendus par le modèle de Goodenough

L'information, sur les déplacements caractéristiques de cette structure modulée est incluse dans les raies de surstructure que présentent ces composés. Le modèle de déplacements choisi, a une symétrie qui permet de reproduire le déplacement des ions par rapport à leur position dans la structure moyenne au dessus de T_{CO} tel qu'il est attendu par le modèle de Goodenough. Cette symétrie est celle du groupe d'espace monoclinique $P112_1/m$ (décrit dans la maille doublée (**a**, **2b**, **c**) en conservant l'axe **c** comme grand axe orthorhombique.

Le nombre de paramètres structuraux nécessaires pour décrire les positions atomiques de l'ensemble des atomes de cette maille avec cette symétrie, est de 31 paramètres. Les données collectées par diffraction des rayons X ou de neutron sur des poudres, contiennent dans les meilleures conditions expérimentales 10 à 14 regroupements de raies de surstructure, bien séparées des raies de la structure de base, de pseudo-symétrie $Pbnm$. Ceci conduit à utiliser, dans les affinements Rietveld, en plus des contraintes de symétrie du groupe d'espace, des contraintes supplémentaires sur les paramètres structuraux à affiner.

Le modèle de déplacements standard proposé, n'ajoute que deux paramètres pour décrire la structure BT par rapport à la structure HT qui sont : un paramètre unique pour le déplacement des oxygènes équatoriaux, et un paramètre pour le déplacement de certains Mn. Il a été utilisé pour la première fois dans l'étude par diffraction du rayonnement X synchrotron, d'un échantillon de poudres de $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Radaelli97c]. Il a été par la suite, testé par l'analyse des données de diffraction des rayons X ou de neutron, sur plusieurs autres frittés de manganites, au dopage de $x = 1/2$, le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Jirak85], le $\text{Tb}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Blasco97], le $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Richard99], le $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Woodward99] et le $\text{Pr}_{0.50}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ [Jirak00].

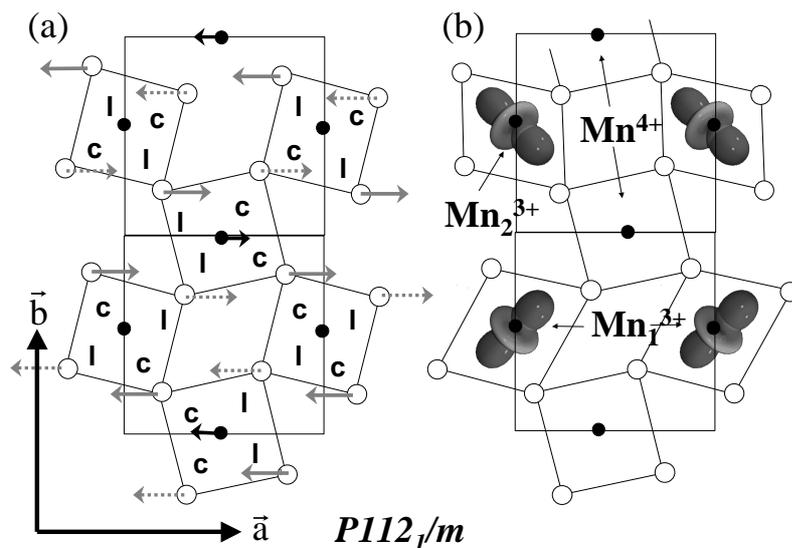


FIG. 1.11 – Plans MnO₂ (a,b) de la structure : (a) Représentation des déplacements atomiques dans la symétrie du groupe d'espace $P112_1/m$. Les petits disques blancs représentent les atomes d'oxygènes équatoriaux, dans leur position moyenne du groupe $Pbnm$. Les flèches de même nature indiquent les vecteurs de déplacements qui sont reliés entre eux par symétrie. Les lettres "l" and "c" représentent les distances longues ($d_{MnO} \approx 2\text{\AA}$) et courtes ($d_{MnO} \approx 1.9\text{\AA}$) respectivement. (b) L'interprétation de ces déplacements et l'attribution d'une valence différente à chacun des trois sites de Mn de cette structure.

Il est représenté sur la figure 1.11. L'affinement contraint montre alors que :

- Il suffit d'imposer les déplacements atomiques dans la direction **a**. Les oxygènes équatoriaux d'un plan (**a, c**) se déplacent alors tous dans le même sens,
- le sens du déplacement de ces oxygènes équatoriaux alterne d'un plan (**a, c**) à l'autre avec pour séquence $++--++\dots$ dans la direction **b**.

Ce modèle structural, par symétrie, impose un centre d'inversion sur les sites identifiés aux Mn^{3+} . La stabilisation de l'espèce chimique Mn^{3+} sur deux des trois sites cristallographiques de Mn, est alors suggérée par l'allongement des octaèdres de ces sites, provoqué par le déplacement modulé de maille en maille des octaèdres d'un troisième site non distordu, et que les auteurs identifient alors au $Mn^{4+}O_6$.

Critique des affinements obtenus

Une contradiction apparaît cependant dans les différentes déterminations utilisant ce modèle structural. En effet, une inspection minutieuse des résultats obtenus montre que les auteurs n'ont pas toujours utilisé les mêmes contraintes dans les affinements. Par exemple, dans l'étude du $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, l'image de l'ordre de charge a poussé les auteurs à appliquer encore une contrainte supplémentaire. C'est d'imposer des distances Mn-O de 1.91Å entre le manganèse identifié au Mn^{4+} , et les oxygènes équatoriaux qui l'environnent [Radaelli97c] : en effet c'est la distance caractéristique des distances observées dans les oxydes contenant du manganèse dans un état de valence IV, attendue par le BVM. Dans le $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Woodward99], la même contrainte est relaxée, par l'affinement de cette distance, mais en conservant un octaèdre de Mn^{4+} non distordu : c'est la raison pour laquelle, la distorsion du site Mn_3 associé au Mn^{4+} est quasi-nulle dans ces deux modèles (voir la table 1.4) et les "bond valence sums" (BVS), sont si proche de 4 (la différence est due aux oxygènes apicaux).

Dans l'étude d'un autre composé, le $\text{Tb}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Blasco97], où les auteurs ont décidé de relâcher cette contrainte, la procédure conduit alors à une répartition non conventionnelle des distances Mn-O sur ce site, qui est celle qui est schématisée sur la figure 1.11. Les valeurs des BVS, s'écartent alors singulièrement de ce qui est attendu par le modèle de Goodenough (voir la table 1.4). La confirmation de l'existence d'un d'ordre de charges ne peut donc pas se passer d'une détermination non contrainte des déplacements atomiques dans la phase en dessous de T_{CO} . Les auteurs proposent alors de réaliser des études de diffraction sur monocristal, afin d'obtenir le maximum d'informations sur les déplacements atomiques, qui seraient apportés par la mesure d'un nombre bien plus important de raies de surstructure.

C'est le point de départ initial de cette thèse. La résolution de ce problème de cristallographie délicat passera par l'utilisation de méthodes spécifiques. Les deux problèmes essentiels sont le traitement du maclage de transition de phase que présentent les échantillon mono-cristallin de manganites, et l'augmentation du nombre de paramètres structuraux, dans la description de la structure à basse température par rapport à celle de la phase de haute température. Cette étude nous amènera également à questionner l'homogénéité de l'échantillon monocristallin, la possibilité de l'existence d'une séparation de phases, et

ses relations avec la microstructure du composé. Enfin nous compléterons cette étude, par l'étude d'échantillons frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Chapitre 2

Techniques Spécifiques de Diffraction Utilisées

Dans le chapitre 1, nous avons noté pourquoi l'interprétation des propriétés physiques des manganites nécessite l'obtention d'informations très précises sur la structure de ces composés. La détermination exacte des distorsions octaédriques ne peut être résolue lorsque ces distorsions sont dynamiques, mais il nous apparaît néanmoins nécessaire, de (re)-déterminer la nature exacte de ces distorsions par cristallographie, lorsque celles-ci conduisent à des modulations structurales. Ceci n'est possible que par des études précises de diffraction sur monocristal. Or excepté l'exemple du composé $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [Argyriou00], aucune détermination de structure par diffraction sur monocristal n'a jamais été entreprise sur des composées dits à ordre de charges. La totalité des études de diffraction sur monocristal, en raison de la difficulté introduite par le maillage des échantillons, ne s'attachent qu'à décrire l'évolution d'une ou plusieurs raies en fonction de différents paramètres extérieurs comme la température, la pression ou bien le champ magnétique... Pour la description des distorsions, les auteurs se réfèrent alors aux résultats de l'analyse de données de diffraction sur poudres déjà publiées.

Le premier objectif de cette thèse était de dépasser cette limitation, et tenter d'extraire des informations structurales de manière quantitative, par diffraction sur monocristal. Il s'est alors avéré essentiel de combiner des informations en provenance de plusieurs types de données, RX ou neutrons, collectées sur des poudres ou sur monocristal, pour pouvoir étudier les structures cristallines et magnétiques de perovskites de Mn avec précision.

Aussi, avons-nous choisi d'utiliser exclusivement les potentialités d'un unique programme d'affinement, afin de faciliter de telles combinaisons. Le choix s'est naturellement porté sur le programme FULLPROF [Rodriguez93], dont nous possédons le code source. Nous décrivons alors, dans la première section, ce qui nous avons réalisé dans le but de résoudre le problème lié au maillage. Dans la deuxième section, nous aborderons les difficultés liées au traitement des faibles modulations. Nous montrerons alors comment utiliser pratiquement certaines formulations mathématiques comme la théorie des représentations, afin de faciliter la détermination de ces modulations des composés étudiés dans le cas où ces modulations sont commensurables.

Enfin, et au bénéfice de cette thèse, l'environnement du LLB nous a permis un accès privilégié à d'autres grands instruments. En particulier, nous avons réalisé des expériences de diffraction de poudres sur les sources synchrotron de l'ESRF et de Lure. Ceci nous a permis d'utiliser des diffractomètres dont la résolution est parfois qualifiée "d'ultra-haute". Cette "ultra-haute résolution" permet aujourd'hui d'obtenir indirectement de nombreuses informations sur la microstructure de ces composés. Les effets microstructuraux se traduisent directement par un élargissement des raies de diffraction sur les diagrammes de poudres. La modélisation de la largeur des profils de raie on peut faire une analyse quantitative des effets microstructuraux. Cette modélisation permet d'extraire un ensemble de paramètres phénoménologiques dont l'évolution donne une indication sur les nuances de la microstructure des phases rencontrées dans différents composés. Les potentialités nouvelles de FULLPROF, permettent d'affiner ces paramètres par la méthode de Rietveld, et par la même, d'améliorer la qualité des affinements de structure. Nous introduirons donc dans la dernière section, les bases cristallographiques et mathématiques nécessaires à la compréhension de la signification physique des paramètres phénoménologiques ainsi extraits.

2.1 Maillage des cristaux de structure perovskite

Dans cette section, nous n'aborderons pas le problème du maillage de manière générale. Nous ne nous focaliserons que sur le maillage de transition de phases des composés à structure perovskite. Nous décrivons les formules algébriques qui mettent en rapport

l'orientation des domaines orthorhombiques des manganites qui sont l'objet de cette thèse, et l'orientation des axes cristallographiques de la structure perovskite idéale cubique. Ces formules permettent de prévoir le diagramme de diffraction des monocristaux maclés que nous voulons étudier. Pour visualiser les plans de diffraction de ce type de cristaux maclés et pour systématiser le traitement des données, nous avons également développé un programme informatique nommé TWIN. Il est en cours de conception et son avancement est présenté dans l'annexe A. On introduira alors la méthodologie pour réaliser pratiquement la détermination du modèle structural moyen, commun à tous les domaines présents dans ce type d'échantillons.

2.1.1 Description cristallographique

Dans l'espace réel

Origine du maclage Nous avons vu, dans la section 1.1, que pour des raisons d'encombrement stérique, la structure cubique de la perovskite idéale se transforme en des structures de symétrie plus basse. La perte des éléments de symétrie est compensée par le maclage de l'échantillon, lui permettant de conserver des propriétés macroscopiques dont la symétrie garde celle de la phase idéale et symétrique, selon le Principe de Neumann [Nye61]. La minimisation de l'encombrement stérique sur le site A force la structure à se distordre par des rotations coopératives des octaèdres de MnO_6 . L'axe de ces rotations prend alors pour directions certains axes principaux du petit cube. D'un plan d'octaèdres à l'autre de ces structures distordues, la rotation des octaèdres peut être en phase ou en opposition de phase. Les différentes combinaisons possibles de ces rotations sont à l'origine de la structure de macle des composés. Le maclage est donc ici un maclage de transition de phase ("transformation twin" en anglais), et se distingue du maclage de croissance cristalline ou du maclage induit par contrainte mécanique ("deformation twin") [Wilson92].

Nous nous focaliserons sur les perovskites orthorhombiques, dont chaque domaine possède une structure de symétrie de groupe d'espace $Pbnm$ (voir la figure 1.7). Tous ces domaines possèdent des paramètres de maille identiques qui valent à peu près $(\sqrt{2}.a_p, \sqrt{2}.a_p, 2.a_p)$, où a_p est le paramètre de la structure idéale cubique. Reste à dénombrer le

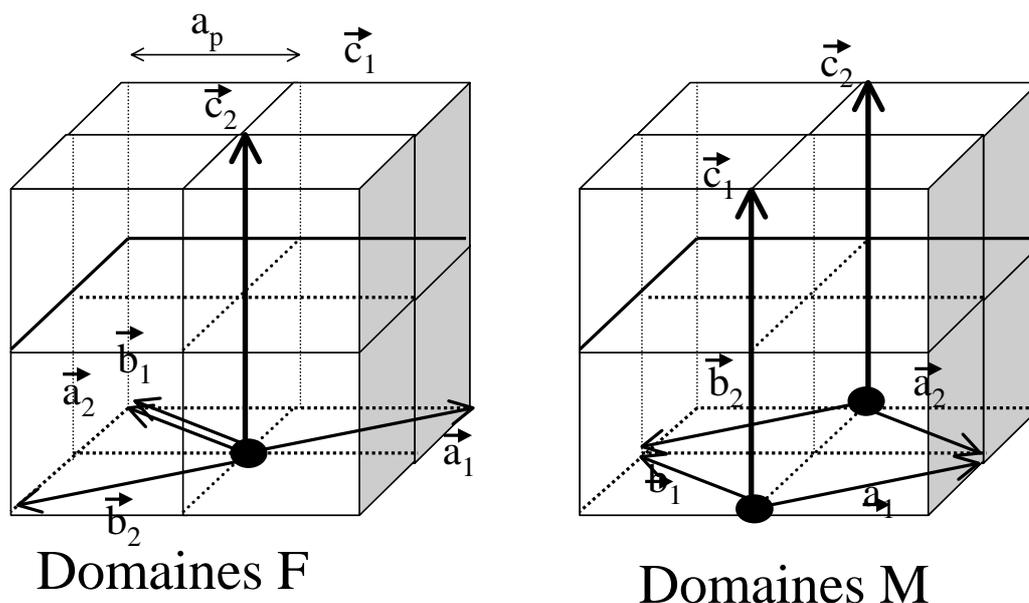


FIG. 2.1 – Représentation schématique des orientations relatives des mailles orthorhombiques de deux domaines de maclage dans une perovskite. Les deux domaines ont leur grand axe orthorhombique \mathbf{c} en commun. Pour chaque type de maclage, il y a donc au total six domaines orthorhombiques cristallographiquement équivalents, l'axe \mathbf{c} pouvant alors prendre l'une des directions x, y ou z du petit cube de la perovskite idéale de maille a_p .

nombre de rotations possibles qui, partant d'une structure idéale, pourraient conduire à des domaines de cette symétrie. Ce problème peut être traduit mathématiquement par le décompte du nombre d'opérateurs de symétrie ponctuelle dans la structure cubique idéale, qui sont perdus dans la structure de symétrie $Pbnm$. Le nombre de domaines possibles est alors donné par le rapport entre le nombre d'opérateurs de symétrie des groupes ponctuels pour le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ (48 opérateurs de symétrie) de la structure idéale, et pour le groupe d'espace orthorhombique $Pbnm$ (8 opérateurs), soit 6 domaines (voir la figure 2.1) [Aizu70, Guevara98].

Description Pour chacun des domaines, en raison de la perte de l'axe 3, le grand axe orthorhombique \mathbf{c} peut choisir indifféremment l'une des directions du cube. L'axe \mathbf{c} fixé, il peut alors exister dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) deux domaines de maclage qui se correspondent par l'une des symétries perdues, du groupe ponctuel de la symétrie cubique. Suivant s'ils se correspondent par la rotation de 90° autour de l'axe \mathbf{c} commun, ou par le miroir

orthogonal à la direction [110] orthorhombique, ils représentent deux types de maclage possible. Dans le premier cas, les domaines résultant seront dénotés domaines F (four fold rotation), dans le deuxième, on les nomme domaines M (mirror plane). Les deux cas sont représentés fig.2.1. C'est la différence d'énergie pour les différents types de paroi entre domaines, qui favorisera l'un ou l'autre type de maclage. On peut ensuite définir les orientations respectives de ces domaines de macle par des matrices d'orientation à composantes réelles P_i , qui définissent le passage entre les vecteurs de base $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_i^{orth}$ de chaque domaine orthorhombique i , et les vecteurs de la base cubique $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})^{cub}$, par

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_i^{orth} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})^{cub} P_i^t \quad (2.1)$$

(le symbole t en exposant dénote la transposition matricielle).

Dans l'espace réciproque

Construction de l'espace réciproque d'un cristal maclé On montre que chaque tache $(h, k, l)_i^{orth}$ d'un domaine orthorhombique est défini par le vecteur

$$\mathbf{H}_i = (h, k, l)_i^{orth} (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^{orth t}$$

Cette raie s'indexe avec les indices $(h, k, l)^{cub}$ (réels) définis par

$$(h, k, l)^{cub} = (h, k, l)_i^{orth} (P_i^{-1})^t \quad (2.2)$$

dans le réseau cubique [Giacovazzo]. Si la distorsion orthorhombique conduit à une maille de métrique cubique, c'est à dire si l'on a exactement $a^{orth}/\sqrt{2} = b^{orth}/\sqrt{2} = c^{orth}/2 = a_p$, et que les axes orthorhombiques ne sont pas désorientés par rapport aux axes cubiques, les paires de domaines de type M et de type F qui auraient leur axe \mathbf{c} commun sont cristallographiquement équivalentes et l'on a que six domaines au maximum. Les matrices de passages pour ces domaines sont alors :

$$\begin{aligned} P_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} & P_2 &= \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} & P_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \\ P_4 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} & P_5 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} & P_6 &= \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.3)$$

L'application de la formule (2.2) montre alors que les domaines vont générer des taches de diffraction qui apparaissent aux noeuds du super-réseau réciproque, d'un réseau de métrique cubique et de paramètre $2a_p$.

Modification de l'espace réciproque sous l'effet des distorsions Le paramètre mesurant la distorsion orthorhombique de la maille élémentaire peut s'écrire

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \langle a \rangle}{\langle a \rangle} \right| \quad \text{où } a_1 = a/\sqrt{2}, a_2 = b/\sqrt{2} \text{ et } a_3 = c/2 \quad (2.4)$$

Lorsque ce paramètre devient suffisamment important, si l'on arrive à déterminer deux domaines qui auraient leur axe \mathbf{c} commun, il devrait en théorie être possible de savoir si ce sont des domaines de type F ou M. En effet, la construction de l'espace réciproque montre que dans le cas où ce sont des domaines F, les axes d'indice $(h00)_{1(2)}$ et $(0k0)_{2(1)}$ sont confondus tandis que les axes d'indices orthorhombiques $(hh0)_{1(2)}$ et $(h\bar{h}0)_{2(1)}$ sont désorientés d'un angle de $\varepsilon = \arctan(b/a) - \pi/2$. Si, au contraire, ce sont des domaines M, les axes d'indice $(h00)_{1(2)}$ et $(0k0)_{2(1)}$ sont désorientés d'un angle ε' . Cette fois, entre les axes d'indices $(hh0)_1$ et $(\bar{h}h0)_2$ on observera un angle $2\varepsilon' = \arccos(\frac{2r}{1+r^2})$ où $r = b/a$ tandis que les axes $(\bar{h}h0)_1$ et $(hh0)_2$ sont alors confondus. En prenant comme paramètres de maille $a^{orth} = (1 + \delta)\sqrt{2}a_p$ et $b^{orth} = (1 - \delta')\sqrt{2}a_p$, dans le cas de domaines F, on peut écrire les matrices P_i comme :

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 1 + \delta & 0 \\ -1 - \delta' & 1 + \delta' & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad P_2 = \begin{pmatrix} -1 - \delta & 1 + \delta & 0 \\ -1 - \delta' & -1 + \delta' & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

de même, en définissant $t = a/b = \frac{1+\delta}{1-\delta'}$, on a pour des domaines M :

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 1 + \delta & 0 \\ -1 - \delta' & 1 + \delta' & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad P_2 = \begin{pmatrix} (1 + \delta) \frac{1-t^2+2t}{1+t^2} & (1 + \delta) \frac{1-t^2-2t}{1+t^2} & 0 \\ (1 + \delta') \frac{1-t^2+2t}{1+t^2} & -(1 + \delta') \frac{1-t^2-2t}{1+t^2} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Le programme TWIN Ce programme (voir Annexe A), a été conçu pour aider à la visualisation des plans de l'espace réciproque des cristaux maclés. Si le modèle de maillage est connu, le programme propose à l'utilisateur des options pour générer aisément les

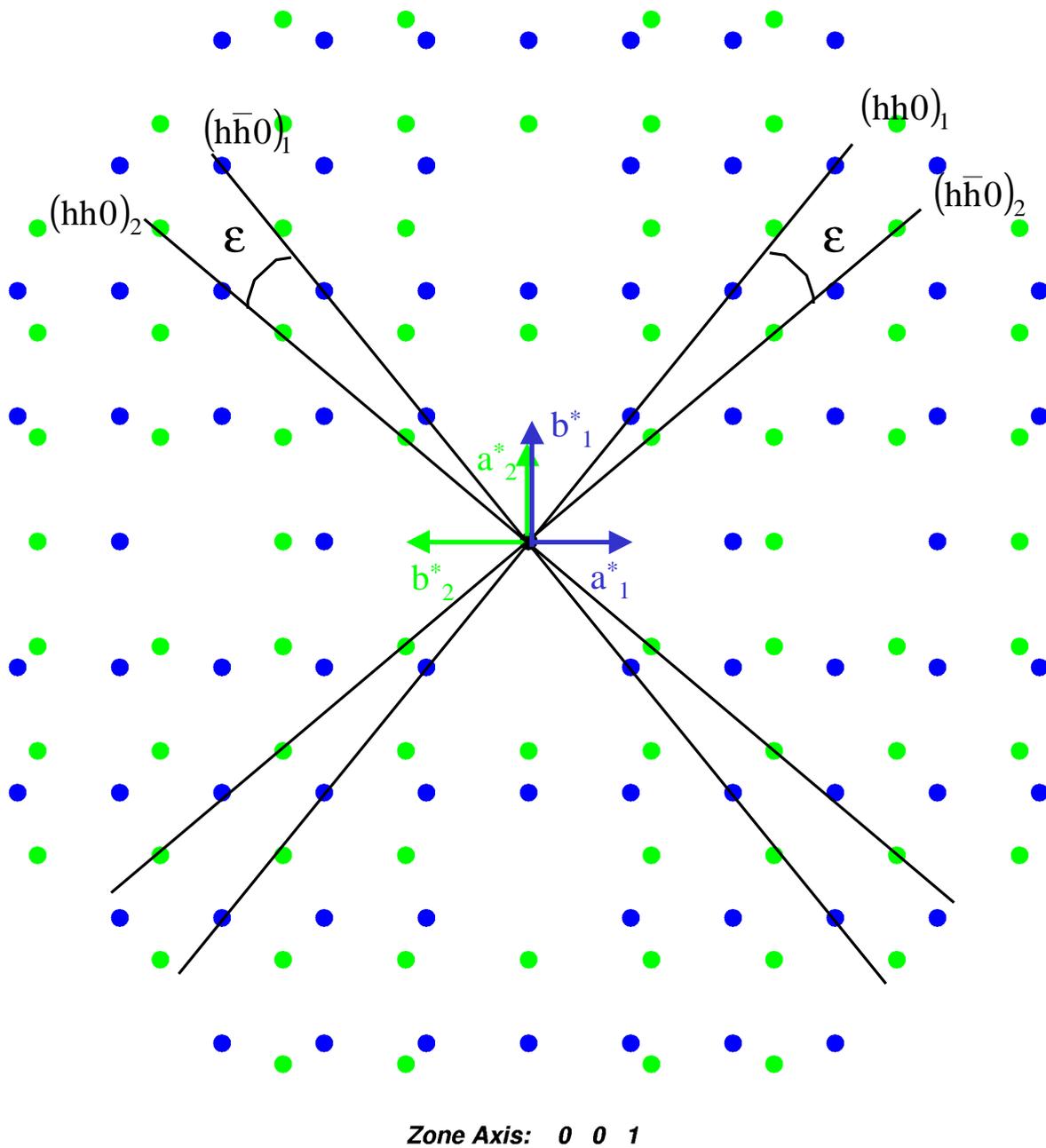


FIG. 2.2 – Plan de diffraction attendu pour deux domaines de type F

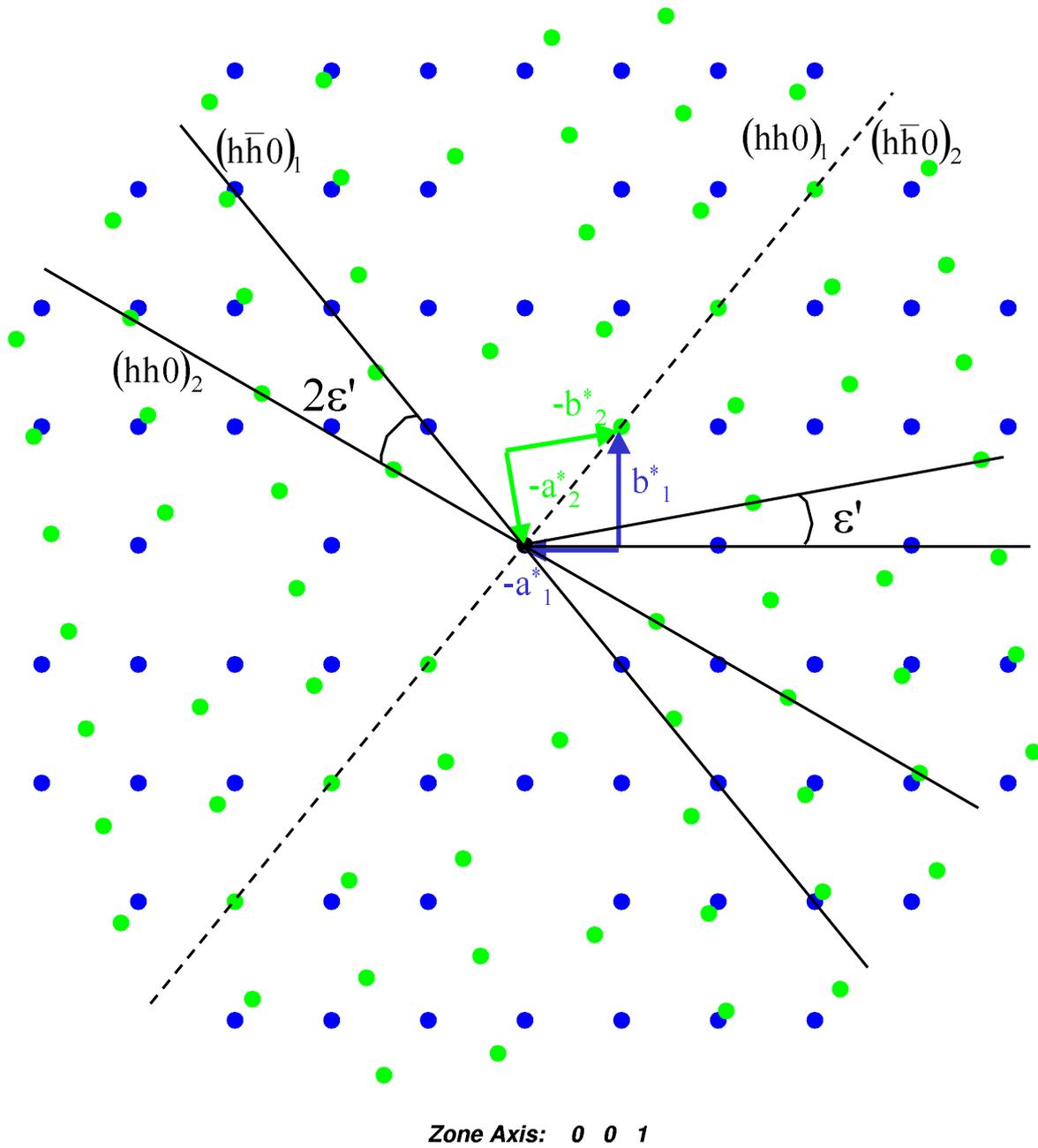


FIG. 2.3 – Plan de diffraction attendu pour deux domaines de type M

matrices de passage P_i avec la simple donnée de la métrique et de l'orientation des axes des différents domaines. L'une des fonctions intéressantes réside dans la possibilité de générer ces plans en tenant compte des règles d'extinction du groupe d'espace commun à toutes les mailles. Le programme permet en outre, en y incluant les caractéristiques des diffractomètres 4-Cercles et la donnée d'une matrice d'orientation, de générer les positions angulaires expérimentales où sont attendues les contributions des différents domaines. Les figures 2.2 et 2.3 ont été obtenues à l'aide de TWIN, et représentent l'axe de zone (001) d'une perovskite orthorhombique où les extinctions sont celles du groupe d'espace $Pbnm$. Nous n'y avons comparé que les contributions de deux des six domaines possibles du cristal. Ces deux domaines sont choisis pour avoir leur grand axe orthorhombique \mathbf{c} en commun. Nous considérons alors chaque type de maclage (F ou M). Les matrices P_i , utilisées pour construire ces schémas, ont été calculées en prenant $a/b = 6/5$ (c est arbitraire), afin d'exagérer les effets de la distorsion orthorhombique.

Effets de la désorientation des axes orthorhombiques par rapport aux axes cubiques Lorsque la distorsion orthorhombique est importante, il devient quelque peu arbitraire de définir un super réseau cubique. En effet, sur les figures 2.2 et 2.3, où cette distorsion est exagérée, les axes de ce réseau cubique sont les axes \mathbf{c}^* des différents domaines (non représentés). L'axe \mathbf{c}^* des domaines 1 et 2 est orthogonal au plan des figures 2.2 et 2.3, alors que les axes \mathbf{c}^* des autres domaines (3,4,5,et 6), dont les contributions ne sont pas représentées, sont dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ des domaines 1 et 2. On voit qu'il n'est alors pas évident de définir leur orientation. Deux possibilités extrêmes peuvent être envisagées : ou bien ces axes prolongent les directions $(hh0)$ ou $(h\bar{h}0)$ des autres domaines, ou bien ils sont selon la bissectrice de ces directions.

Seule une analyse précises, de données de diffraction sur monocristal, permettrait d'élucider la structure de macle exacte des manganites orthorhombiques et de distinguer éventuellement quel type de maclage est prépondérant. Pour une telle étude, les appareils de diffraction utilisant des détecteurs bi-dimensionnels (caméra CCD) sont des outils de choix pour visualiser l'espace réciproque complexe de ce type de composés maclés.

2.1.2 Déterminations structurales de composés maclés

Notre but est de trouver un moyen d'utiliser quantitativement l'intensité diffractée par un cristal maclé, afin de déterminer par affinement la structure moyenne commune à tous les domaines de macle. Cela pose donc tout d'abord le problème de l'extraction de l'information (intensités intégrées), puisque les contributions de différents domaines de macle peuvent se superposer à certains endroits de l'espace réciproque. Ensuite cela pose le problème de l'exploitation des intensités intégrées extraites.

Méthodologies possibles

Certaines conditions expérimentales sont requises, pour pouvoir pratiquement traiter le problème des cristaux maclés. Elles sont imposées du fait que le traitement de données collectées sur des diffractomètres 4-Cercles est généralement réalisé par la méthode "Background-Peak-Background(BPB)" [Giacovazzo] pour extraire l'intensité intégrée des raies observées. Cette procédure n'est réalisée que sur les raies suffisamment intenses, et permet ainsi de définir une fonction de résolution, qui est dans un deuxième temps appliquée à l'intégration des raies faibles. Cela permet d'éviter l'erreur systématique qu'aurait conduit l'application directe de la méthode BPB, à l'intégration des raies faibles.

Dans un composé maclé, et compte tenu des logiciels actuellement disponibles, seules deux situations extrêmes pourraient conduire à une intégration correcte. Celles-ci sont :

- une très forte distorsion : dans ce cas, à suffisamment grands angles de diffusion, les contributions des différents domaines sont séparées dans l'espace réciproque au delà de la résolution instrumentale et l'on peut les intégrer séparément. La complexité du problème est alors principalement expérimentale. La première étape, qui consiste dans la recherche de la matrice d'orientation d'un des domaines, peut être rendue délicate du fait qu'il faille travailler à petits angles de diffusion, où les contributions des différents domaines peuvent être superposées. Mais une fois cette étape accomplie, il est possible de travailler isolément sur un unique domaine.
- une très faible distorsion : Le réseau réciproque garde la métrique de la phase de haute symétrie, ou de manière équivalente tous les domaines participent à l'intensité diffractée quasiment aux mêmes nœuds d'un super réseau. Nous disposons d'un échantillon de perovskite de manganèse, le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, présentant cette pro-

priété. L'analyse des données de diffraction de ce monocristal sera détaillée dans le paragraphe suivant.

Traitement des données dans le cas d'une faible distorsion

Nous allons détailler ici comment est structuré l'espace réciproque du monocristal maclé de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ dont l'étude sera l'objet du chapitre 3. Nous avons vu que pour une faible distorsion orthorhombique, l'espace réciproque des perovskites orthorhombiques se présente en fait comme le super réseau réciproque d'une maille cubique double ($2a_p, 2a_p, 2a_p$) de la perovskite idéale cubique. Dans l'espace réciproque de cette maille cubique double, on peut vérifier, qu'aux nœuds d'indices entiers $(hkl)^{2 \times \text{cub}}$ tous les domaines de macle sont susceptibles de contribuer. On peut alors distinguer plusieurs cas, suivant la parité des indices $(hkl)^{2 \times \text{cub}}$:

- Pour les raies d'indices h, k et l de même parité, tous les domaines de macle peuvent avoir une contribution nucléaire,
- Pour les raies du type h pair, k pair, et l impair ou bien h impair, k impair, et l pair ou bien h impair, k pair, et l impair, seuls deux des 6 domaines ont une contribution nucléaire. Dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, les quatre autres domaines peuvent toutefois avoir à basse température ($T < T_N$) une contribution magnétique à ce nœud, qui est associée au vecteur de propagation $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ de la structure magnétique du cristal.
- Les raies du type $(h + \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l)^{2 \times \text{cub}}, (h + \frac{1}{2} k l + \frac{1}{2})^{2 \times \text{cub}}$ et $(h k + \frac{1}{2} l + \frac{1}{2})^{2 \times \text{cub}}$ doivent également être dès $T < T_{CO}$. En effet, c'est à ces nœuds que contribuent les raies de surstructure des six domaines, lorsque $(h, k), (h, l), (k, l)$ sont de même parité. En dessous de T_N , à la contribution de la raie de surstructure de l'un des domaines (de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$ par rapport à la maille orthorhombique) s'ajoute la contribution associée au vecteur de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} 0 0)$ de la structure magnétique CE d'une autre macle du cristal, qui se déduit de la première par une rotation de 90° autour de leur axe orthorhombique commun.

Le moyen d'effectuer l'affinement des paramètres d'un modèle structural commun à l'ensemble des domaines de macle par une procédure de minimisation moindre carrés,

consiste à minimiser la fonction :

$$D = \sum_n w(\mathbf{H}_n) \left(I_{obs}(\mathbf{H}_n) - \sum_{i=1}^6 I_{cal}^i(\mathbf{H}_n) \right)$$

La somme sur n est une somme sur l'ensemble des observations aux nœuds du super réseau réciproque du réseau cubique de maille perovskite double $(2a_p, 2a_p, 2a_p)$, et w est un facteur de pondération (on utilise généralement $w(\mathbf{H}_n) = 1/\sigma_{obs}^2(F_{obs}^2(\mathbf{H}_n))$). Les différentes contributions I_{cal}^i de chaque domaine i à l'intensité observée $I_{obs}(\mathbf{H}_n)$ à un nœud \mathbf{H}_n de ce super réseau réciproque, sont données par $I_{cal}^i(\mathbf{H}_n) = S_i \cdot y \cdot F_{cal}^2(\mathbf{H}_n P_i'^t)$ (voir formule (2.2)). Les matrices P_i' définissent donc ici les vecteurs de base de chaque domaine i sur la maille cubique double, et valent $P_i' = P_i/2$, où les matrices P_i sont définies par l'équation 2.3. Les paramètres que l'on affine sont alors les facteurs d'échelle S_i , la correction pour l'extinction secondaire isotrope y , définie par un paramètre unique en suivant la formulation de Zachariasen [Zachariasen67] et les paramètres d'un modèle structural commun pour tous les domaines de macles, permettant de calculer le facteur de structure F_{cal} .

Cette procédure a été implantée dans le programme d'affinement FULLPROF. L'utilisateur doit alors fournir les données dans un fichier de format spécifique. Ce fichier consiste dans la donnée de la liste, formée pour chaque observation, de l'ensemble des indices orthorhombiques $\mathbf{H}_n P_i'^t$ pour lesquels sont calculées les contributions de chacun domaines au nœud \mathbf{H}_n du super réseau. Ces transformations d'indices peuvent être aisément réalisées à l'aide du programme TWIN.

Le succès des affinements que nous avons conduit par cette méthode (voir le chapitre 3), confirme le modèle de macles des perovskites orthorhombique. Il complète ainsi les études du maillage réalisées par microscopie optique en lumière polarisée et par diffraction X par la méthode de Laue, des transitions de phases entre variétés allotropiques cubiques \rightarrow orthorhombiques ou rhomboédriques dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Guevara98]. Notre analyse quantitative des données de diffraction donne par ailleurs une information supplémentaire sur la proportion relative des différents domaines. Par contre, comme la méthode ne peut être utilisée que dans le cas d'une faible distorsion orthorhombique, elle ne permet pas de vérifier l'existence possible de 12 états d'orientation différents qui serait la conséquence de la présence simultanée de domaines de type M et F.

2.2 Description d'une structure modulée displacive et commensurable

Dans les oxydes de métaux de transition, les modifications intéressantes de leurs propriétés physiques (apparition d'onde de densité de charges, "charge density wave" (CDW), propriétés de nesting, transition spin-Pierls, ferroélectricité, etc...) sont souvent associées des modulations structurales.

De nombreux programmes d'affinement de structure proposent alors des méthodes spécifiques pour résoudre les problèmes de cristallographie que posent ces faibles modulations, qu'elles soient commensurables ou non. Les différentes descriptions et méthodes qui existent déjà ont pour but réduire le nombre de paramètres structuraux requis pour décrire la structure de ces phases, alors que ce nombre augmente considérablement dans les phases modulées. De plus, ces structures modulées conservent un haut degré de pseudosymétrie et se décrivent très correctement avec un nombre restreint de paramètres dans la symétrie de la phase non modulée de haute température. Ce type de méthodes n'était pas encore inclus dans FULLPROF au début de cette thèse. Nous allons expliquer ce qui a motivé notre choix, parmi les méthodes possibles, de la théorie des représentations et nous verrons comment l'appliquer pour résoudre le problème des faibles modulations structurales dans le cas où elles sont commensurables.

2.2.1 Intérêt

La transition structurale à T_{CO} dans les composés $R_{1-x}D_xMnO_3$, se manifeste par l'apparition de raies de surstructure. Les raies fondamentales de la structure de la phase de haute température (HT), quant à elles, ont leur intensité très peu modifiée par la transition. Dans cette classification des raies de l'espace réciproque, on peut attribuer l'intensité des raies de surstructure à l'existence de déplacements des atomes de la structure de base. Ces déplacements sont modulés d'une maille à l'autre du cristal avec le vecteur de propagation observé. La modulation de ces déplacements brise la symétrie de translation de la structure de la phase de haute température : dans le cas d'une modulation commensurable, la nouvelle structure à basse température, possède alors une maille multiple de celle de la phase HT. Ces déplacements sont donc la conséquence de la perte

Programme	Description	Modulation	Calcul du Facteur de structure	Données
JANA2000 [Petricek00]	S-S	IC	Formule intégrale	Monox/P
		C	Calcul exact	RX/N
REMOS [Yamamoto00]	S-S	IC	Formule intégrale	Monox/P RX/N
Simref [Ritter99]	Th.R	IC	Développement de Bessel	P
		C	Développement de Bessel tronqué	RX/N
XND [Berar99]	S-S	IC	Formule intégrale	P RX/ N

S-S : Super espace ; Th.R : Théorie des représentations ; C/IC : commensurable/incommensurable ; P : poudres ; RX,N : Rayons X/Neutrons

TAB. 2.1 – Les programmes permettant d'affiner des structures modulées et leurs fonctionnalités

d'un ou plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace de la phase HT. La manière conventionnelle de résoudre la structure à basse température (BT) est alors de rechercher son groupe d'espace parmi les sous groupes isotropiques de la phase HT [Stokes88]. Les sites cristallographiques de la structure HT peuvent alors être éclatés en plusieurs sites cristallographiques différents, dans la phase BT ce qui résulte dans cette description, en une augmentation drastique du nombre de paramètres structuraux à affiner.

On peut alternativement décrire la phase de BT comme une modulation de la phase HT, et essayer de déterminer directement les déplacements atomiques modulés plutôt que de rechercher le groupe d'espace de cette phase. Deux approches mathématiques différentes, mais équivalentes, le formalisme du super espace et la théorie des représentations, peuvent alors relier par des contraintes de symétries les déplacements recherchés, ce qui permet en général de décrire les sous-groupes isotropiques de la phase HT avec un nombre réduit de paramètres structuraux pertinents. Les programmes permettant ainsi d'affiner les structures modulées (commensurables ou pas) sont résumés sur la table 2.1. On peut noter qu'ils ont choisi en majorité le formalisme du super espace.

Pour des raisons pratiques d'implémentation, et parce que FULLPROF possède également la spécificité d'affiner des structures magnétiques, travail pour lequel la théorie des représentations est un outil couramment utilisé, nous avons reporté notre choix, sur la théorie des représentations.

2.2.2 Théorie des représentations et analyse de symétrie

Relation avec la Théorie de Landau des transitions de phase

Dans la théorie de Landau [Landau58], lorsque la symétrie des phases à haute et de basse température sont reliées par des relations de Groupe/Sous-groupe dans une transition de phase, on peut toujours définir un paramètre physique, appelé paramètre d'ordre indiquant, lorsqu'il est nul que l'on est au-dessus de la température de transition et qui possède une valeur finie en dessous. La transition peut être du premier ordre, si l'évolution de ce paramètre à la transition n'est pas continue.

Les transitions structurales sont en général du premier ordre. Le paramètre d'ordre se définit alors comme l'apparition d'un déplacement statique \mathbf{u} non nul, qui brise la symétrie des positions atomiques dans la phase de haute température. Le concept de mode mou signifie alors que ces déplacements statiques résultent du ramollissement d'un mode de phonon unique de la phase de haute température. Cela veut dire que certains phonons d'une seule branche condensent et que leur énergie devient nulle. Cette branche est identifiée par l'une des représentations irréductibles du groupe d'espace de la phase HT. Dans cette optique, l'apparition de raies de surstructure à des positions particulières de vecteur de propagation \mathbf{q} précise que les phonons qui doivent être responsables de la transition sont ceux de l'une des représentations irréductibles du groupe du vecteur \mathbf{q} $G_{\mathbf{q}}$, ou $G_{\mathbf{q}}$ dénote ici le sous-groupe du groupe G de la phase HT dont les éléments transforment \mathbf{q} en un vecteur équivalent.

Ce formalisme est général pour traiter des transitions de phases autres que structurales. Ses applications sont variées et ne dépendent que de la base sur laquelle on peut définir les propriétés de la phase BT : pour une transition de phase structurale, cette base est la base formée de l'ensemble des vecteurs de déplacement, qui sont associées aux atomes d'un site cristallographique d'une structure. Pour les transitions de phases magnétiques,

on pourrait utiliser comme base l'ensemble des composantes des vecteurs des moments magnétiques localisés. Les méthodes d'analyse de symétrie utilisent alors un opérateur de projection, qui permet de construire de nouvelles fonctions de base, à partir d'une base quelconque dans laquelle la représentation du groupe $G_{\mathbf{q}}$ est réductible. Ce type de méthodes avait initialement été développé par Maradudin [Maradudin68] pour analyser les modes de phonons. A sa suite, Bertaut [Bertaut69, Bertaut84, Bertaut85] a montré sur plusieurs exemples qu'elles pouvaient être appliquées à l'étude des structures magnétiques. Enfin, Yzumov et Naish ont systématisé la méthode de l'opérateur de projection, en proposant des formules explicites qui permettent de calculer les fonctions de base de manière générale [Izyumov79, Izyumov80, Izyumov91].

Outils d'analyse de symétrie pour décrire les structures modulées

Définition des déplacements modulés Une structure modulée commensurable peut être définie par la position $\mathbf{r}_{li} = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_i$ de chaque atome i de la maille l de la structure moyenne de la phase HT auquel on superpose un déplacement atomique modulé $\mathbf{u}_{li}(x)$:

$$\mathbf{u}_{li} = \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{u}_i^{\mathbf{q}} \cdot \exp(-2\pi i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l) + \mathbf{u}_i^{\mathbf{q}*} \cdot \exp(2\pi i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l)) \quad (2.5)$$

ou, en posant

$$\mathbf{u}_i^{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i^{\mathbf{q}} + i \cdot \mathbf{w}_i^{\mathbf{q}}) \cdot \exp(-2\pi i \cdot \varphi_i^{\mathbf{q}}) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{u}_{li} = \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{v}_i^{\mathbf{q}} \cos(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l + \varphi_i^{\mathbf{q}}) + \mathbf{w}_i^{\mathbf{q}} \sin(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l + \varphi_i^{\mathbf{q}})) \quad (2.7)$$

La somme sur \mathbf{q} est une somme sur l'ensemble des vecteurs \mathbf{q} non équivalents de cette structure modulée. $\mathbf{u}_i^{\mathbf{q}}$ est un vecteur à composantes complexes, le vecteur \mathbf{u}_{li} est donc écrit de manière à ce qu'il satisfasse le critère de réalité des déplacement atomique.

Réduction de la représentation mécanique Les déplacements atomiques sont des vecteurs polaires tri-dimensionnels de composantes sur (x,y,z) . Dans chaque sous groupe isotropique de la phase HT, la structure est décrite de manière équivalente, soit par des relation de groupe/sous groupe, soit par la donné de relations de symétrie entre les déplacements atomiques associés à chacun des atomes, dans l'une des orbites j de multiplicité σ_j de la phase HT. Le but de l'analyse de symétrie est de déterminer ces relations de

symétrie. Pour cela, on construit d'abord la base de dimension $3\sigma_j$, formée de l'ensemble des vecteurs de déplacement $\{\varepsilon_i^\alpha\}$ des atomes de l'orbite j :

$$\varepsilon_i^\alpha = (0, \dots, \delta_{ik} \cdot \delta_{\alpha\beta}, \dots, 0)_{k=1, \sigma_j; \beta=(x,y,z)}$$

On construit ensuite une représentation Γ_m du groupe $G_{\mathbf{q}}$ sur cette base, que l'on appelle représentation mécanique. Elle explicite les propriétés de transformation de ces vecteurs de la base $\{\varepsilon\}$ sous l'action des éléments de $G_{\mathbf{q}}$. Cette représentation mécanique est alors en général réductible sur cette base. Elle est souvent donnée sous la forme de l'ensemble des matrices représentatives $M(g)$ de chaque opérateur g du groupe $G_{\mathbf{q}}$. Ces matrices donnent en colonnes les composantes sur la base $\{\varepsilon\}$, des vecteurs résultants de l'application de g à chacun des vecteurs de la base $\{\varepsilon\}$. La réduction de cette représentation consiste à rechercher une transformation unitaire, équivalente à un changement de base, qui permet de transformer cet ensemble de matrices en un ensemble de matrices de formes bloc-diagonales. On peut alors formellement la donner comme la somme directe :

$$\Gamma_m = \sum_{\nu}^{\oplus} a_{\nu} \Gamma_{\nu} \quad (2.8)$$

faisant intervenir les représentations irréductibles Γ_{ν} de $G_{\mathbf{q}}$. La formule 2.8 donne comme équation aux dimensions $3\sigma_j = \sum_{\nu} a_{\nu} l_{\nu}$. Les représentations irréductibles Γ_{ν} sont données sous la forme d'une série de matrices $M^{\nu}(g)$ de dimension minimale, formant un groupe isomorphe de $G_{\mathbf{q}}$. Elles sont tablées dans les tables de Kovalev [Kovalev65]. La décomposition 2.8 ne dépend alors que des caractéristiques du groupe d'espace. Les coefficients a_{ν} sont uniques et peuvent être déterminés directement par la donnée des matrices $M(g)$ de la représentation réductible de $G_{\mathbf{q}}$, et des matrices $M^{\nu}(g)$ des représentations irréductibles de $G_{\mathbf{q}}$.

La transformation unitaire, utilisée pour la réduction de $G_{\mathbf{q}}$, permet alors de construire plusieurs sous-espaces irréductibles pour les éléments de $G_{\mathbf{q}}$, à partir de l'espace réductible défini par la base ε . Ces sous-espaces sont associés à de nouveaux vecteurs de base qui sont des combinaisons linéaires des vecteurs de la base ε . Les éléments de symétrie de $G_{\mathbf{q}}$ ont alors une représentation irréductible $M^{\nu}(g)$ sur ces nouveaux vecteurs de base. Le concept de mode mou revient alors à rechercher les déplacements atomiques dans l'un de ces sous-espaces irréductibles ainsi définis uniquement. Cette décomposition préliminaire

sert donc d'outil pour identifier le canal de la transition de phase, c'est à dire identifier quels phonons deviennent mous à la transition de phase.

La connaissance de la décomposition de Γ_m (formule 2.8) permet également de déterminer le nombre de fonctions de base nécessaires pour décrire chacun des sous-espaces associés à chacune des représentations irréductibles du groupe $G_{\mathbf{q}}$. Pour chaque représentation, indexée par ν , le nombre de fonctions de base vaut $a_\nu l_\nu$. Dans le cas qui nous intéresse, des perovskites $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$, $G=Pbnm$ et la modulation structurale a pour vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$. Donc $G_{\mathbf{q}} = Pbnm$. Les déplacements atomiques des oxygènes équatoriaux de la position générale $8d$ ($\sigma_j = 8$) dans la structure HT se construisent sur une base $\{\varepsilon\}$ de dimension 3×8 . La réduction de la représentation mécanique de $G_{\mathbf{q}}$, qui possède deux représentations irréductibles réelles de dimension $l_1 = l_2 = 2$ conduit à :

$$\Gamma_m = 6\Gamma_1 \oplus 6\Gamma_2$$

Chacune de ces représentations irréductibles agit donc deux sous-espaces orthogonaux de $\{\varepsilon\}$ de dimension $a_\nu l_\nu = 6 \times 2 = 12$. Voyons maintenant comment déterminer pratiquement les fonctions de base et construire chacun de ces sous-espaces irréductibles de $\{\varepsilon\}$.

Construction des fonctions de base Une méthode de construction de ces fonctions de base a été formulée par Yzyumov [Izyumov91], et utilise un opérateur appelé opérateur de projection. Cet opérateur a la propriété de projeter les vecteurs de la base $\{\varepsilon\}$ des déplacements atomiques, directement sur des sous-espaces de l'espace généré par cette base, et qui sont irréductibles pour les éléments de $G_{\mathbf{q}}$. Réécrivons la fonction de base $\psi_\lambda^{\mathbf{q}\nu}$, associé à la $\lambda^{ième}$ branche de la $\nu^{ième}$ représentation irréductible Γ_ν de $G_{\mathbf{q}}$, comme une somme directe des déplacements (vecteurs tri-dimensionnels) $\vec{\varepsilon}_\lambda^{\mathbf{q}\nu}|i\rangle$ des atomes de la maille d'origine :

$$\psi_\lambda^{\mathbf{q}\nu} = \sum_{i=1}^{sigma_j} \oplus \vec{\varepsilon}_\lambda^{\mathbf{q}\nu}|i\rangle \quad (2.9)$$

L'opérateur de projection qui permet de les générer est alors [Izyumov91] :

$$\vec{\varepsilon}_\lambda^{\mathbf{q}\nu}|i\rangle = \sum_{g \in G_{\mathbf{q}}} M_{\lambda[\mu]}^\nu(g) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{a}_p(g, j)] \delta_{i, g[j]} \begin{pmatrix} R_{x[\beta]}^g \\ R_{y[\beta]}^g \\ R_{z[\beta]}^g \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

2.2 Description d'une structure modulée displacive et commensurable

Opérateur de Symétrie															
e				2_{1z}				2_{1y}				2_{1x}			
x,y,z				-x,-y,z+1/2				-x+1/2,y+1/2,-z+1/2				x+1/2,-y+1/2,-z			
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$			
$\bar{1}$				m_z				n				b			
-x,-y,-z				x,y,-z-1/2				x-1/2,-y-1/2,z-1/2				-x-1/2,y-1/2,z			
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$			

B.F.	O_1^{eq}			O_2^{eq}			O_3^{eq}			O_4^{eq}			O_5^{eq}			O_6^{eq}			O_7^{eq}			O_8^{eq}		
ψ_λ^ν	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
	$\underbrace{\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}^\nu 2)}_{\lambda}$																							
ψ_1^1	(0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0
ψ_2^1	(0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
ψ_3^1	(0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1
ψ_4^1	(0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0
ψ_5^1	(0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0
ψ_6^1	(0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0
ψ_7^1	(1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ_8^1	(0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ_9^1	(0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0
ψ_{10}^1	(1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ_{11}^1	(0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ_{12}^1	(0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0

TAB. 2.2 – Représentation Γ_1 de $G_{\mathbf{q}} = Pbnm$, $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$. Calcul des fonctions de base du sous-espace irréductible associé, sur la base des déplacements de la position générale $8d$ des atomes d'oxygène équatoriaux. Les oxygènes sont étiquetés de même que sur la Fig2.4

Opérateur de Symétrie			
e	2_{1z}	2_{1y}	2_{1x}
x,y,z	-x,-y,z+1/2	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2	x+1/2,-y+1/2,-z
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\bar{1}$	m_z	n	b
-x,-y,-z	x,y,-z-1/2	x-1/2,-y-1/2,z-1/2	-x-1/2,y-1/2,z
$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$

B.F.	O_1^{eq}			O_2^{eq}			O_3^{eq}			O_4^{eq}			O_5^{eq}			O_6^{eq}			O_7^{eq}			O_8^{eq}		
ψ_λ^ν	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
	$\underbrace{\bar{\epsilon}^\nu(\mathbf{q}^\nu 2)}_{\lambda}$																							
ψ_1^2	(0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0)
ψ_2^2	(0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0)
ψ_3^2	(0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$)
ψ_4^2	(0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0)
ψ_5^2	(0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0)
ψ_6^2	(0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1)
ψ_7^2	(1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0)
ψ_8^2	(0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0)
ψ_9^2	(0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\bar{1}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0)
ψ_{10}^2	(1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0)
ψ_{11}^2	(0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0)
ψ_{12}^2	(0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0)

TAB. 2.3 – Représentation Γ_2 de $G_{\mathbf{q}} = Pbnm$, $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$. Calcul des fonctions de base du sous-espace irréductible associé, sur la base des déplacements de la position générale $8d$ des atomes d'oxygène équatoriaux. Les oxygènes sont étiquetés de même que sur la Fig2.4

où g , est un générateur de $G_{\mathbf{q}}$, $\mathbf{a}_p(g, j)$ est la translation associée au changement de maille, provoqué par l'action de g sur l'atome j . Elle est définie par

$$g\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j) \quad (2.11)$$

$M_{\lambda[\mu]}^{\nu}(g)$ sont les éléments de matrice de g , dans la $\nu^{\text{ième}}$ représentation irréductible de $G_{\mathbf{q}}$ et $R_{\alpha[\beta]}^g$ les éléments de la matrice de la rotation qui compose g . Les indices $[\mu], [j]$ et $[\beta]$ sont mis entre crochets pour signifier qu'ils servent de point de départ à la génération des fonctions de base. Pour en obtenir la totalité, il faut faire varier ces indices sur, la dimension des représentations irréductibles ($\mu = 1 \dots l_{\nu}$), la multiplicité des sites $j = 1 \dots \sigma_j$ et les trois coordonnées de l'espace ($\beta = x, y, z$). Parmi l'ensemble des fonctions de bases ainsi générées, il suffit d'en choisir un nombre $a_{\nu} l_{\nu}$ qui soient linéairement indépendantes. Ces fonctions de bases sont explicitées pour l'exemple des déplacements des oxygènes équatoriaux d'une maille de la perovskite orthorhombique de symétrie $G = Pbnm$ dans les tables 2.2 et 2.3.

Les fonctions de base de l'ensemble du cristal, formé de N mailles de la phase HT, sont finalement construites sur un espace de dimension $3\sigma_j N$ dont les composantes représentent les différentes composantes des déplacements atomiques associés aux atomes i dans chaque la maille l du cristal : $\Psi_{\lambda}^{\mathbf{q}\nu} = \sum_{l=1}^N \oplus \psi_{\lambda}^{\mathbf{q}\nu} \exp(-2i\pi\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l)$. Ces fonctions de base $\Psi_{\lambda}^{\mathbf{q}\nu}$ sont donc construites en tenant compte de la modulation des déplacements dans la structure modulée.

La transition de phase se caractérise alors par la représentation irréductible choisie. On la notera $[\nu]$ pour signifier qu'elle est fixée. L'état du cristal à BT, quant à lui, est alors complètement défini le vecteur $\Psi = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} C_{\lambda}^{\mathbf{q}} \Psi_{\lambda}^{\mathbf{q}[\nu]}$, où les paramètres $C_{\lambda}^{\mathbf{q}}$ représentent des coefficients de mélange des fonction de base de la représentation $\Gamma_{[\nu]}$ qui participent à cette transition. Ce sont des quantités complexes qui ont le sens de paramètre d'ordre.

On peut alors identifier le déplacement atomique de l'atome i du site j considéré à :

$$\mathbf{u}_{ni} = \sum_{\mathbf{q}} \left(\overbrace{\sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\mathbf{q}} \varepsilon_{\lambda}^{\mathbf{q}[\nu]}(i)}^{\mathbf{u}_i^{\mathbf{q}}} \right) \exp(-2i\pi\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (2.12)$$

Le problème de la détermination d'une structure modulée se réduit donc à identifier les coefficients $C_{\lambda}^{\mathbf{q}}$ qui deviennent non-nuls à la transition, avec la contrainte qu'ils doivent satisfaire le critère de réalité des déplacements \mathbf{u} .

Description des relations Groupe/Sous Groupe Isotropique Inversement, n'importe lequel des sous-groupes isotropiques du groupe $Pbnm$ peut être décrit par la donnée d'un ensemble de coefficients $C_\lambda^{q[\nu]}$ non-nuls, mélangeant les fonctions de base de l'une des représentations irréductibles, de G_q . Ainsi, les groupes d'espace $P112_1/m$ et $P112_1/m$, sous-groupe isotropiques de $G = Pbnm$ qui ont une maille doublée suivant l'axe \mathbf{b} , appartiennent tous deux à la représentation Γ_1 de $G_{\mathbf{q}=(0 \frac{1}{2} 0)}$. Dans ces deux cas, la position des oxygènes équatoriaux peut se décrire à l'aide de déplacements reliés par symétrie selon une certaine combinaison linéaire des fonctions de base de la représentation Γ_1 . Pour le groupe $P112_1/m$, cette combinaison est

$$\Psi = C_4 \cdot \psi_4 + C_5 \cdot \psi_5 + C_6 \cdot \psi_6 + C_{10} \cdot \psi_{10} + C_{11} \cdot \psi_{11} + C_{12} \cdot \psi_{12} \quad (2.13)$$

et, pour le groupe $P2_1nm$, c'est :

$$\begin{aligned} \Psi = & C_1^x \cdot \overbrace{(\psi_7 - \psi_{10} + \psi_1 - \psi_4)}^{\psi_1^x} + C_2^x \cdot \overbrace{(\psi_{10} + \psi_7 - \psi_4 - \psi_1)}^{\psi_2^x} \\ & + C_1^y \cdot \overbrace{(\psi_8 - \psi_{11} + \psi_2 - \psi_5)}^{\psi_1^y} + C_2^y \cdot \overbrace{(\psi_{11} + \psi_8 - \psi_5 - \psi_2)}^{\psi_2^y} \\ & + C_1^z \cdot \overbrace{(\psi_9 - \psi_{12} + \psi_3 - \psi_6)}^{\psi_1^z} + C_2^z \cdot \overbrace{(\psi_{12} + \psi_9 - \psi_6 - \psi_3)}^{\psi_2^z} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Le critère de réalité de \mathbf{u} impose alors que les coefficients C_i^1 sont réels. Les deux figures Fig.2.4 et Fig.2.5 montrent graphiquement les relations entre les déplacements atomiques et les paramètres de déplacement (dans les chaque symétrie C_4, C_5, C_6 et C_1^x, C_1^y, C_1^z ont été choisis respectivement nuls pour la lisibilité des dessins).

2.2.3 Calcul du facteur de structure d'une structure modulée

Pour des modulations de composition ou pour la diffusion magnétique de neutron, c'est l'amplitude de l'onde diffusée par un atome qui est modulée de maille en maille de la phase HT. On passe alors aisément du calcul du facteur de structure dans tout le cristal, à un calcul d'un facteur de structure réduit, qui est calculé dans une maille de la phase HT. Pour une modulation displacive, la complexité supplémentaire provient du fait que le déplacement atomique \mathbf{u} modulé intervient dans la phase $F(\mathbf{H}) \propto \sum_{n_j} e^{-2\pi i \cdot \mathbf{H} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i + \mathbf{u}_{ni})}$

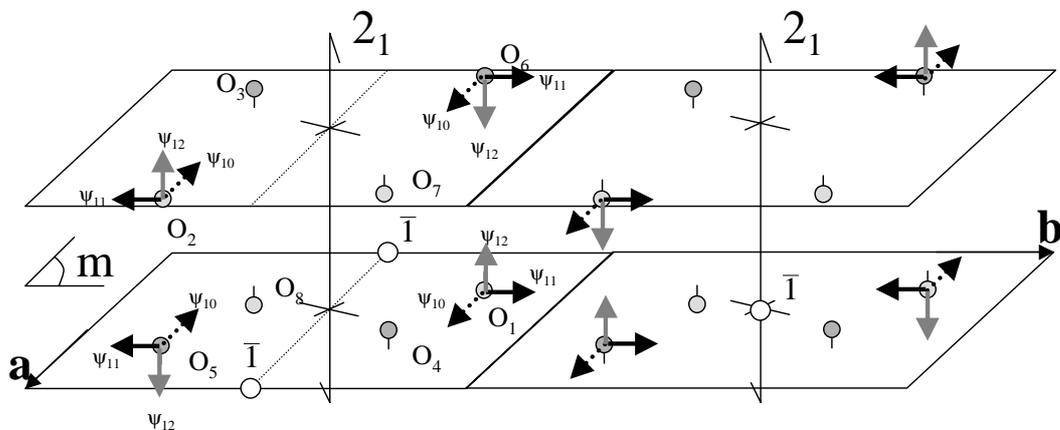


FIG. 2.4 – Description des relations de symétrie entre les déplacements atomiques de la position générale de l'oxygène dans le groupe d'espace $Pbnm$ compatibles avec le vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0\frac{1}{2}0)$. Les fonctions de base de la représentation irréductible Γ_1 du groupe du vecteur \mathbf{q} , $Pbnm$ (voir la table 2.2) permettent de décrire la symétrie $P112_1/m$ dans la maille doublée, dans la direction \mathbf{b} . Les positions des oxygènes du cristal modulé sont alors définies par leurs positions moyennes, et les déplacements atomiques qui sont directement reliés à la fonction de base définie par la formule 2.13

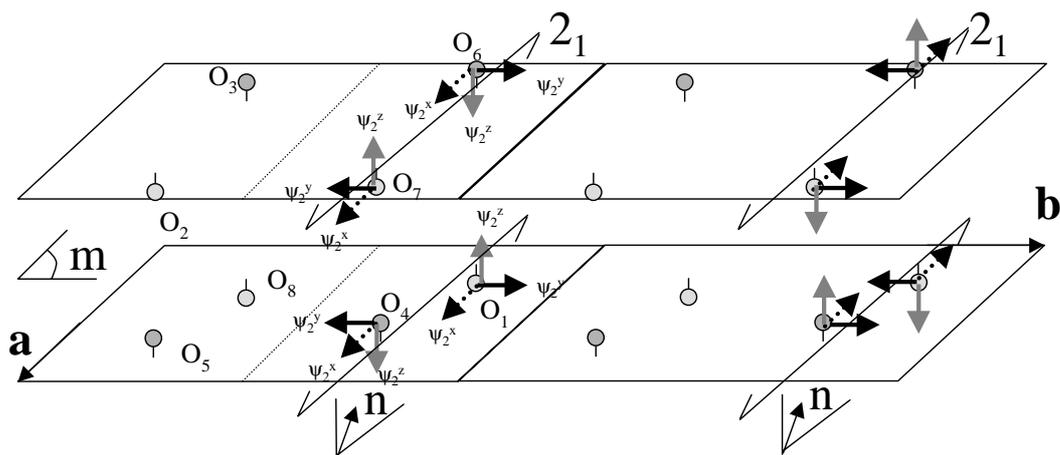


FIG. 2.5 – Même représentation que la figure 2.4 pour le groupe $P2_1nm$. Cette fois ci, les positions des oxygènes du cristal modulé sont définies par la formule 2.14

de l'onde diffusée par un atome. La séparation des sommations sur n et j dans $F(\mathbf{H})$, ne peut plus être réalisée de manière aussi simple.

Pour simplifier, nous ne nous restreindrons qu'au cas d'une modulation simple ($d=1$), en ne considérant que des déplacements sinusoïdaux. Si l'on prend : $u_{nj} = \mathbf{v}_j \cos(2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_n) + \mathbf{w}_j \sin(2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_n)$, on peut alors développer l'exponentielle des fonctions trigonométriques sur la base des fonctions de Bessel J_m . Ceci donne au final le calcul exact :

$$F(\mathbf{H}) = N \sum_j b_j \exp(2\pi i \cdot \mathbf{H}\mathbf{r}_j) \sum_p \sum_s \left\{ \exp(i\frac{\pi}{2}p) \times J_p(2\pi\mathbf{H}\mathbf{v}_j) J_s(2\pi\mathbf{H}\mathbf{w}_j) \right\} \sum_{\mathbf{G} \in \Lambda^*} \delta_{\mathbf{H}, \mathbf{G} + (s-p)\mathbf{q}} \quad (2.15)$$

Aussi bien dans pour des modulations commensurables qu'incommensurables, le développement (2.15) conduit à une sommation infinie. Dans le cas incommensurable, seuls quelques termes de cette sommation dominant car $J_p(x) \propto x^p/p!$. On peut alors tronquer ce développement à l'ordre désiré. A l'ordre 1, celui-ci donne, pour la réflexion $\mathbf{H} = \mathbf{K} \mp \mathbf{q}$:

$$F(\mathbf{H}) = N \sum_j b_j \exp(2\pi i \cdot \mathbf{H}\mathbf{r}_j) (\mp J_0(2\pi\mathbf{H}\mathbf{v}_j) J_1(2\pi\mathbf{H}\mathbf{w}_j) + i \cdot J_1(2\pi\mathbf{H}\mathbf{v}_j) J_0(2\pi\mathbf{H}\mathbf{w}_j)) \quad (2.16)$$

Dans le cas commensurable, le développement 2.15 est pratiquement inutilisable. Il est préférable de recalculer l'ensemble des positions atomiques dans une maille multiple commensurable, puis de calculer de manière exacte, le facteur de structure standard dans cette maille. Ce calcul conduit à une sommation finie. Si le vecteur de propagation commensurable s'indexe comme $\mathbf{q} = (\frac{p}{q} \frac{r}{s} \frac{t}{v})$ avec des fractions rationnelles irréductibles, nous avons choisi comme maille commensurable la maille $(q \times s \times v)$. On a alors :

$$F(\mathbf{H}) = \frac{N}{qsv} \sum_j b_j \exp(2\pi i \cdot \mathbf{H}\mathbf{r}_j) \left(\sum_{i_a=0}^{q-1} \sum_{i_b=0}^{s-1} \sum_{i_c=0}^{v-1} \exp(2\pi i \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_j \cos(2\pi\mathbf{q} \cdot \vec{i}) + 2\pi i \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{v}_j \sin(2\pi\mathbf{q} \cdot \vec{i}) + 2\pi i \cdot \mathbf{H} \cdot \vec{i}) \right) \quad (2.17)$$

où le vecteur à coordonnées entières $\vec{i} = (i_a, i_b, i_c)$, permet de parcourir les $(q \times s \times v)$ mailles de la phase HT que la maille multiple contient.

2.2.4 Implémentation

Les représentations irréductibles peuvent être générées par des programmes déjà existants, comme Karep, ou bien on peut les lire dans les tables de Kovalev [Kovalev65]. Les fonctions de base, quant à elles, peuvent être déterminées "à la main" en utilisant la formule 2.10. Le programme Basireps de Juan Rodriguez-Carvajal permet tout aussi bien de réaliser ces calculs systématiquement. D'autres programmes sont également disponibles, le lecteur intéressé peut se référer au site Web du CCP14 de l'IUCr.

Dans Fullprof, les fonctions de bases doivent alors être rentrées sous la forme de matrices de transformation des vecteurs de déplacements : elles sont symboliquement notées sous la forme $(\pm u, \pm v, \pm w)$ et représentent les composantes du déplacement de chaque atome O_i^{eq} suivant les axes de la maille. En reprenant l'exemple précédant, de la description du sous-groupe $P112_1/m$ de $Pbnm$, la comparaison de la table 2.2 et de la figure 2.4 suggère les relations suivantes entre les déplacements atomiques, pour les atomes de la position $8d$ de l'oxygène :

Atome	x	y	z	Sym. Op. ($Pbnm$)	Déplacement			Phase
					$(\psi_{10}$	ψ_{11}	$\psi_{12})$	
				+ \mathbf{t}	\downarrow	\downarrow	\downarrow	
O_1^{eq}	0.28	0.71	-0.03	$(x, y, z) + (000)$	(u	v	w)	0
O_2^{eq}	0.71	0.28	0.46	$(-x, -y, z + 1/2)$ +(110)	(-u	-v	w)	π
O_3^{eq}	0.21	0.21	0.53	$(-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2)$ +(0 $\bar{1}\bar{1}$)	(-u	-v	-w)	π
O_4^{eq}	0.78	0.78	0.03	$(x + 1/2, -y + 1/2, z)$ +(010)	(u	v	-w)	0

etc...

L'action sur O_1^{eq} , de chaque opérateur de symétrie du groupe de la phase HT génère un atome équivalent à l'un des atomes O_i^{eq} , à une translation de réseau t près. L'utilisateur peut alors décrire la structure modulée en partant de la structure moyenne dans la symétrie $Pbnm$. En prenant l'exemple de l'orbite des atomes d'oxygène équatoriaux, on associe à chaque opérateur de symétrie, la matrice du déplacement de l'atome équivalent O_i^{eq} que cet opérateur génère, par son action sur O_1^{eq} . On lui associe également la phase $2\pi \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{t}$ du

déplacement de l'atome généré. En interne, la somme sur j dans le calcul du facteur de structure (formule 2.17), est une double somme. La première décrit les différentes orbites de la structure HT, et la deuxième est une somme sur la liste des opérateurs de symétrie de cette structure : ces opérateurs génèrent les atomes de l'une des orbites à des positions \mathbf{r}_j . Cette liste est doublée de la liste des matrices de déplacement et des phases associées à ces atomes, permettant de calculer le déplacement tridimensionnels \mathbf{u}_j et \mathbf{v}_j de l'atome à la position \mathbf{r}_j .

2.3 Techniques d'Analyse des Données de Diffraction Haute résolution sur Poudres

2.3.1 Théorie de la diffraction sur cristaux imparfaits

Dans les techniques de diffraction sur poudres le profil des raies observées $h(s)$ est la convolution du profil instrumental $g(s)$, et du profil intrinsèque $f(s)$ de l'échantillon. Le profil instrumental $g(s)$ dépend de la distribution du spectre de longueur d'onde $\delta\lambda/\lambda$, et des caractéristiques géométriques de l'expérience (focalisation, taille du faisceau, de l'échantillon et du détecteur). L'accès à une haute résolution permet d'exploiter le profil $f(s)$ que l'on peut extraire, si l'on connaît le profil instrumental $g(s)$, par dé-convolution de $h(s)$, afin de tirer des informations sur les écarts à l'ordre cristallin.

L'effet des défauts de la structure par rapport à une structure idéale sur le diagramme de diffraction est complexe et se traduit par un élargissement, une asymétrie et un déplacement de la position du maximum du pic par rapport à sa valeur donnée par les paramètres de maille [Guinier64, Warren69]. Nous ne nous intéresserons pas ici, à l'asymétrie et aux déplacements de raies de Bragg. Nous ne nous focaliserons que sur la modélisation des effets d'élargissement de ces raies.

2.3.2 Amplitude et intensité diffusée par un cristal

Rappelons tout d'abord quelques formules de base, utilisées dans l'étude des structures cristallines par diffraction. La théorie cinématique de la diffraction utilise la première approximation de Born. Cette approximation stipule que l'intensité du rayonnement dif-

fracté par un objet, est la transformée de Fourier (FT) de sa densité diffusante (en cm^2). La nature de cette densité dépend du rayonnement utilisé (densité électronique pour les RX, densité des noyaux pour les neutrons). Aussi, quel que soit le type de rayonnement, un cristal peut se considérer comme une assemblée de mailles de volume V_c et de densité $\rho_c^n(\mathbf{r})$, situées aux nœuds d'un réseau \mathbf{R}_n . La densité du cristal infini s'écrit alors $\rho_\infty(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_c^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$, et l'amplitude diffusée au vecteur de diffusion $\mathbf{s} = (1/2\pi)(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)$ est alors :

$$A(\mathbf{s}) = \sum_n F_n(\mathbf{s}) \exp(2i\pi\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{s})$$

où $F_n(\mathbf{s}) = \int_V \rho_c^n(\mathbf{u}) \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{u}) d^3\mathbf{u}$ est le facteur de structure de la maille n . L'intensité diffractée est alors donnée par :

$$I(\mathbf{s}) = A(\mathbf{s})A(\mathbf{s})^* = \sum_{n,m} F_n(\mathbf{s})F_m(\mathbf{s})^* \exp(2i\pi\mathbf{s}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)) \quad (2.18)$$

Effets de taille finie

Supposons tout d'abord que le cristal est parfaitement homogène, c'est à dire que le facteur de structure est le même pour toutes les mailles ($F_n = F$ et $\rho_c^n = \rho_c$ pour tout i). Considérons alors que ce cristal est de taille finie (n va de 1 à N). On peut alors écrire la densité comme le produit de convolution $\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) \otimes z(\mathbf{r}) \times g(\mathbf{r})$, où $z(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ est la fonction de distribution d'un réseau infini, et $g(\mathbf{r})$ la fonction de forme du cristal fini. $g(\mathbf{r})$ est définie par $g(\mathbf{r}) = 1$ dans le cristal et $g(\mathbf{r}) = 0$ sinon :

$$A(\mathbf{s}) = FT[\rho_c(\mathbf{r}) \otimes z(\mathbf{r}) \times g(\mathbf{r})] = FT[\rho_c(\mathbf{r})] \times FT[z(\mathbf{r})] \otimes FT[g(\mathbf{r})]$$

soit, en posant $G(\mathbf{s})$ la transformée de Fourier de g on a pour l'amplitude diffusée :

$$A(\mathbf{s}) = \frac{F(\mathbf{s})}{V_c} \sum_{\mathbf{H}} G(\mathbf{s} - \mathbf{H})$$

car $FT[z(\mathbf{r})] = \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{s} - \mathbf{H})$, et \mathbf{H} le réseau réciproque du réseau \mathbf{R}_n . L'intensité est alors :

$$I(\mathbf{s}) = N \frac{F^2(\mathbf{s})}{VV_c} \sum_{\mathbf{H}} G^2(\mathbf{s} - \mathbf{H})$$

On peut interpréter la fonction $G^2(\mathbf{s} - \mathbf{H})$, comme la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du facteur de forme. Cette fonction d'auto-corrélation est définie comme

$V\eta(\mathbf{r}) = \int g(\mathbf{u})g(\mathbf{r} + \mathbf{u})d^3\mathbf{u}$. Elle représente la fraction volumique commune entre le cristal et le même cristal fictif mais déplacé du vecteur \mathbf{r} . Pour un cristal infini, $\eta(\mathbf{r}) = 1$. Sinon, η est une fonction décroissante de r , qui devient nulle au-delà d'un certain volume. Donc $G(\mathbf{s})$ est une fonction delta pour un cristal infini. Elle s'élargit de manière inversement proportionnelle à l'épaisseur apparente du cristal dans la direction du vecteur de diffusion, pour un cristal fini.

Diffusion de Bragg, diffusion diffuse

Le cristal étudié peut d'autre part contenir des défauts, dont la nature peut être extrêmement variée : défauts ou regroupements de défauts ponctuels (atomes en position interstitielle, lacunes), désordre chimique, micro-domaines, maclage et micro-maclage, défauts d'intercroissance, fautes d'empilements, domaines d'antiphase. Ce type de défauts produit un champ de micro-déformations. De manière générale, on peut s'intéresser à la distribution statistique de ces défauts, ce que l'on peut modéliser par une fluctuation du facteur de structure de maille en maille. En reprenant l'équation 2.18 que l'on peut ré-écrire

$$I(\mathbf{s}) = \sum_n \left(\sum_m F_m F_{m+n}^* \right) \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{R}_n) \quad (2.19)$$

il apparaît que la sommation interne sur m des termes non nuls est finie : elle comprend $V\eta(\mathbf{R}_n)$ termes. D'autre part, si l'on considère que l'objet est homogène à longue portée, la valeur moyenne $p_n = \langle F_m F_{m+n}^* \rangle$ est indépendante de m ce qui conduit à :

$$I(\mathbf{s}) = N \sum_n \eta(\mathbf{R}_n) p_n \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{R}_n)$$

Si l'on définit un facteur de structure moyen $F = \langle F \rangle = 1/N \sum_m F_m$, et les fluctuations $\phi_n = F - F_n$ du facteur de structure de la maille n par rapport à cette moyenne, on peut montrer qu'en posant $p_n = F^2 + \langle \phi_m \phi_{m+n} \rangle = F^2 + \Phi_n$, l'intensité peut se décomposer en :

$$I(\mathbf{s}) = \underbrace{NF^2 \sum_n \eta(\mathbf{R}_n) \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{R}_n)}_{I_{Bragg}} + \underbrace{N \sum_n \eta(\mathbf{R}_n) \Phi_n \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{R}_n)}_{I_{Diffuse}}$$

Les corrélations Φ_n , entre les fluctuations ϕ_m et ϕ_{m+n} de deux mailles séparées de \mathbf{R}_n , décroissent rapidement avec n . D'autre part, $\eta(\mathbf{R}_n)$ vaut quasiment 1 pour les faibles valeurs de n , si bien que les seuls termes qui dominent l'intensité diffuse sont ceux correspondant

aux faibles valeurs de n . Si seule la contribution du terme $n = 0$ à $I_{diffuse}$ domine, l'intensité diffuse est un bruit de fond plat, $I_{Diffuse} = N(\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2)$. Dans le cas général, la séparation entre intensité diffuse et intensité de Bragg n'est pas si claire, et l'intensité diffusée s'étale autour des nœuds du réseau réciproque moyen, avec un élargissement des pics de Bragg. Comme la fonction $\Phi_n = \Phi(\mathbf{R}_n)$ peut dépendre du vecteur de diffusion \mathbf{s} et éventuellement être périodique, l'intensité diffuse peut manifester l'apparition de pics satellites diffus, caractéristiques des structures modulées.

Effets des imperfections et des défauts cristallins

Si on suppose que l'effet des défauts est de déplacer chaque maille m de sa position dans un cristal idéal d'un vecteur \mathbf{u}_m et si l'on impose par ailleurs la condition $\sum_m \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{u}_m) = 0$, on peut alors définir un facteur de structure moyen F avec $F_m = F \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{u}_m)$. L'équation 2.19 peut alors se ré-écrire :

$$I(\mathbf{s}) = NF^2 \sum_n \eta(\mathbf{R}_n) \xi(\mathbf{R}_n, \mathbf{s}) \exp(2i\pi\mathbf{s}\mathbf{R}_n) \quad (2.20)$$

où $\xi(\mathbf{R}_n, \mathbf{s}) = \langle \exp(2i\pi\mathbf{s}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_{m+n})) \rangle$. L'expression 2.20 est une quasi-transformée de Fourier, car la dépendance en \mathbf{s} des coefficients ξ , associés aux microdéformations, détruisent la similarité. Cependant, si cette dépendance est faible autour d'une réflexion de Bragg, à $\mathbf{s} = \mathbf{H} + \Delta\mathbf{s}$, on se ramène à une série de Fourier par :

$$I_{\mathbf{H}}(\Delta\mathbf{s}) = NF_{\mathbf{H}}^2 \sum_n \eta(\mathbf{R}_n) \xi_{\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n) \exp(2i\pi\Delta\mathbf{s}\mathbf{R}_n) = F_{\mathbf{H}}^2 \Omega_X(\Delta\mathbf{s}) \quad (2.21)$$

où $\Omega_X(\Delta\mathbf{s})$ est le profil intrinsèque du cristallite, dont les coefficients de Fourier sont le produit des coefficients de taille, $\eta(\mathbf{R}_n)$ et de micro-déformation, $\xi_{\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n)$.

2.3.3 Séparation des effets de taille et de l'effet des microdéformations

Analyse de Fourier

Principe Sur un diagramme de poudres, les profils tri-dimensionnels des différentes cristallites, sont projetés avec toutes les orientations possibles. Ceci introduit un effet de moyenne supplémentaire, donnée par la distribution de la taille de ces cristallites, dans la

direction perpendiculaire à \mathbf{s} . Le résultat est un profil $f(s)$, qui ne dépend que du module s du vecteur de diffusion. L'analyse de Fourier du profil d'une réflexion \mathbf{H} sur un intervalle Δs , centré sur la position s_0 du diagramme de poudres, est donnée par :

$$f_{\mathbf{H}}(s_0 + \delta s) = \sum_n A_n \cos(2\pi L_n \delta s) + B_n \sin(2\pi L_n \delta s) \quad (2.22)$$

où, les coefficients A_n et B_n définissent le poids spectral, associé au nombre de colonnes de l'échantillon de poudres diffusant de manière cohérente, et qui sont séparée exactement d'une longueur $L_n = n/\Delta s$, dans la direction du vecteur de diffusion \mathbf{H} . Ce nombre, est donné par une moyenne, qui combine les caractéristiques géométriques des cristallites, la distribution de leur taille, et les moyennes supplémentaires, associés à la rupture de la cohérence des phénomènes de diffraction associés aux microdéformations lorsque par ailleurs, la structure des cristallites est défectueuse.

Si l'on fait l'hypothèse que les élargissements conduisent à un profil intrinsèque symétrique, la méthodologie générale pour séparer les effets de taille des particules, des effets dus aux microdéformations au sein de chaque cristallite, est de ne considérer que la partie réelle des composantes de Fourier A_n . En écrivant que ces coefficients $A_n(m)$, pour les différents ordres de la réflexion $m\mathbf{H}$, peuvent se décomposer en deux facteurs qui sont respectivement dépendant (A^D), et indépendant (A^S), de l'ordre de la réflexion m , on pose :

$$A_n(m) = A_n^S A_n^D(m) \quad (2.23)$$

on peut alors théoriquement séparer les effets de taille (S pour size) de l'effets des microdéformations (D) respectivement.

Cas particulier : effets de taille seuls Si l'on peut considérer que l'effet des microdéformations est négligeable, on peut faire l'approximation $\xi_{\mathbf{H}} \approx 1$ dans 2.21. On peut alors établir la relation suivante :

$$\langle D \rangle_a = \left| \frac{\partial A_n^S}{\partial n} \right|_{n \rightarrow 0}^{-1}$$

qui définit une taille apparente, proportionnelle à la moyenne de la taille des colonnes de mailles perpendiculaires aux plans réfléchissants dans chaque cristallite. D'autre part, comme $f(s)$ contient des informations relatives à la moyenne de poudres et à la forme

des grains, on peut alors montrer que la densité $P(L)$ des cristallites ayant une épaisseur comprise entre L et $L + dL$, est proportionnelle à $|\frac{\partial^2 A_n^S}{\partial n^2}|_n$.

Procédure de Warren-Averbach

En théorie, on peut séparer les effets de taille de l'effet des microdéformations, par la procédure de Warren-Averbach. Elle se base sur le développement limité du facteur $A_n^D(m)$ dans 2.23. Ce facteur est relié à la moyenne de poudres du de la partie réelle du coefficient $\xi_{m\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n)$, défini pour un cristallite dans 2.21. $\xi_{m\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n) = \langle \exp(2\pi i.m\mathbf{H}(\mathbf{u}_p - \mathbf{u}_{p+n})) \rangle_p$ est calculé par un moyenne sur p . En introduisant la quantité $e(\mathbf{R}_n) = \langle (\mathbf{u}_p - \mathbf{u}_{p+n}) \cdot \mathbf{H} / n \rangle_p$, on peut faire le développement limité $Re(\xi_{m\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n)) \approx 1 - 2\pi^2 n^2 m^2 e(\mathbf{R}_n)^2$. Après moyenne de poudres sur les différent \mathbf{R}_n , on a donc $A_n^D(m) \approx 1 - 2\pi^2 n^2 m^2 e(n)^2$, où $e(n) = \langle e(\mathbf{R}_n) \rangle_{\mathbf{R}_n}$ soit au final :

$$A_n(m) = A_n^S(1 - 2\pi^2 m^2 n^2 e(n)^2) \quad (2.24)$$

Le tracé de $A_n(m)$ en fonction de m^2 donne donc accès à la microdéformation apparente donnée par l'écart quadratique moyen :

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \langle e(\mathbf{R}_n)^2 \rangle_{\mathbf{R}_n} \quad (2.25)$$

En pratique, l'une des étapes délicates de la procédure de Warren-Averbach consiste à déconvoluer le profil observé $h(s) = g(s) \otimes f(s)$, de la résolution instrumentale $g(s)$ pour obtenir le profil intrinsèque $f(s)$ de l'échantillon. Cette étape est généralement réalisée dans l'espace de Fourier. La difficulté d'obtenir les coefficients de Fourier avec précision est d'autant plus importante pour les fréquences L_n élevées. Cela vient du fait que l'on réalise alors l'analyse de Fourier sur un profil nécessairement tronqué. D'autre part, une autre incertitude provient de la superposition des pics, ce qui ne permet à la procédure d'être effective, que dans le cas de structures très symétriques et pour lesquelles la superposition des raies est faible. Il est admis que quand les effets de taille et ceux des microdéformations sont simultanément présents, la procédure de Warren-Averbach nécessite au moins deux ordres d'harmoniques pour chaque réflexion.

2.3.4 Analyse de profil simplifiée

Largeurs intégrales et paramètres microstructuraux moyens

Pour éviter les problèmes, reliés à l'obtention des coefficients de Fourier de manière suffisamment précise dans la procédure de Warren-Averbach, on peut alternativement séparer la contribution de l'effet de taille et de celui des microdéformations par une analyse simplifiée des largeurs intégrales des profils élargis [De-Keijse83]. Pour justifier la procédure, supposons tout d'abord que l'échantillon étudié ne présente que des effets de taille. La moyenne de poudre induit alors un profil de raie élargi de largeur intégrale β . Cet élargissement est alors caractéristique de la moyenne et de la distribution des tailles apparentes de l'ensemble des cristallites en position de diffraction. Cette largeur est définie par

$$\beta(\theta_0) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(\theta) d\theta}{I_{max}(\theta_0)} \quad (2.26)$$

où $I(\theta)$, est la contribution de l'échantillon au profil d'une raie \mathbf{H} donnée. La relation entre la la largeur du pic et la distribution des tailles est alors donnée par la formule de Scherrer :

$$\beta_S(\theta) = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_v \cos(\theta)} \quad (2.27)$$

$$\beta_S^* = \frac{1}{\langle D \rangle_v}$$

où la largeur intégrale attribuée aux effets de taille β_S peut être donnée soit en unités d'angle, soit en unités réciproques (\AA^{-1}), avec la conversion $\beta = \frac{\lambda}{\cos(\theta)} \beta^*$. La moyenne qui est réalisée par 2.26, et celle qui est incluse dans la définition des coefficients de Fourier de 2.22, n'ont pas la même signification. La première donne accès à la taille apparente $\langle D \rangle_v$, par une moyenne qui utilise la distribution volumique $p_v(\mathbf{R}_n)$ du nombre de colonnes $N_{\mathbf{H}}(n)$, constituées de n mailles dans la direction de \mathbf{H} . La deuxième, qui permet d'obtenir $\langle D \rangle_a$, est reliée à la distribution surfacique $p_a(\mathbf{R}_n)$ de ce nombre de colonnes. On a alors toujours $\langle D \rangle_v > \langle D \rangle_a$.

Les modifications du profil intrinsèque de l'échantillon du à l'effet des microdéformations conduit à un élargissement qui lui, est dépendant de d . Il est reliée aux microdéfor-

mations $\tilde{\varepsilon}$ par :

$$\beta_D = 2B\tilde{\varepsilon} \tan(\theta) \quad (2.28)$$

$$\beta_D^* = B\tilde{\varepsilon}d^*$$

où la constante B dépend de la distribution particulière des microdéformations considérées. En général on prend $B = 2$, et seulement pour une distribution gaussienne des microdéformations, cela permet d'établir la relation $\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi} < e^2 >^{\frac{1}{2}}$ entre les deux paramètres de microdéformations définis dans les formules 2.25 et 2.28.

Profils de raie

Si le champ de contraintes des microdéformations suit une loi de probabilité gaussienne, le profil associé à ces effets est également gaussien. Ce fait n'est pas vérifié pour certains types de défauts. Par exemple, ceux dont la distribution spatiale prend des directions privilégiées, comme cela est le cas des fautes d'empilement, agissent alors plutôt sur le profil comme un effet de taille apparente, conduisant à un profil de caractère plus lorentzien. Dans les manganites, les défauts susceptibles de vérifier l'hypothèse d'une distribution gaussienne sont, par exemple, l'existence de lacunes ou les effets du "désaccord de taille des ions sur le site A".

"Single line" ou bien Rietveld L'analyse de profil simplifiée proposée, peut être réalisée pic par pic, et donne lieu à ce que l'on appelle les méthodes "single line analysis" : elle devient ainsi, une alternative à la procédure de Warren-Averbach. Mais son intérêt principal, est la possibilité de l'introduire dans une procédure d'affinement Rietveld, ce qui permet d'étendre la méthode à des structures moins symétriques que les structures cubiques auxquelles sont généralement restreintes les méthodes "single line analysis". Plusieurs profils ont été proposés pour modéliser ces effets, parmi lesquels on peut citer :

- (i) Profils numériques [Toraya90, Howard89]
- (ii) Profils générés par les coefficients d'une décomposition en série de Fourier du profil du pic [Lutterotti90]
- (iii) Profil analytique [De-Keijse83]

Choix d'un profil analytique : les profil de Voigt et pseudo-Voigt Dans FULL-PROF, c'est la troisième solution qui est utilisée. Les analyses de la microstructure des alliages métalliques de haute symétrie cubique ont conduit à attribuer habituellement un profil élargi uniquement gaussien $G(x)$, aux effets des microdéformations, et un profil élargi purement lorentzien $L(x)$, aux effets de taille. Pourtant, de manière générale, si l'on ne connaît ni la nature exacte des défauts, ni la distribution des tailles du composé étudié, il vaut mieux modéliser les contributions à l'élargissement du profil des réflexions par des fonctions de Voigt, $V_S(x)$ et $V_D(x)$, aussi bien pour tenir compte des effets de taille que des microdéformations. La fonction de Voigt, s'écrit comme le produit de convolution

$$V(x) = \int_t G(t)L(x-t)dt \quad (2.29)$$

où L et G sont des profils gaussiens et lorentziens normalisés, de largeur à mi-hauteur H_G et H_L . C'est alors non pas par une différence de nature du profil, que l'on séparera les effets de taille de l'effet des microdéformations, mais par la dépendance angulaire de l'élargissement, indépendante de d^* pour V_S et dépendante de d^* pour V_D .

Dans la pratique, on réalise une approximation de la fonction de Voigt par une fonction pseudo-Voigt (pV), suivant la formulation de Thomson-Cox-Hastings (TCH) [Thompson87]. Cette méthode présente l'avantage de remplacer le calcul complexe de la convolution dans 2.29, par la combinaison linéaire :

$$V(x) \approx pV(x) = \eta.G_H(t) + (1 - \eta).L_H(x) \quad (2.30)$$

Cette fonction se paramètre par le couple (H, η) , où l'indice H dans 2.30 rappelle que l'on combine alors une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne de même largeur. Les relations entre les couples (H_G, H_L) et (H, η) sont :

$$\begin{aligned} H &= (H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 \\ &\quad + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \\ \eta &= 1.36603(H_L/H) - 0.47719(H_L/H)^2 + 0.11116(H_L/H)^3 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Par la méthode de Rietveld, l'utilisation d'un tel profil permet alors la séparation des effets de tailles et ceux dus aux microdéformations, sans hypothèse sur la nature du profil intrinsèque. On pense que l'ajustement des bons paramètres de largeur peut résulter du meilleur accord entre largeurs des pV calculés et celles que présentent un grand nombre

de raies de diffraction sur l'ensemble du diagramme expérimental. Comme ces largeurs n'ont pas les mêmes dépendances dans l'espace réciproque, d^* -indépendant pour les effets de taille, et qui augmente avec d^* pour l'effet des microdéformations, on peut accorder une certaine confiance aux paramètres de taille et de microdéformation ainsi déterminés.

2.3.5 Modèles phénoménologiques d'élargissement des raies de Bragg

Nous avons évoqué comment, par l'utilisation d'un profil analytique, on peut décrire l'élargissement de l'ensemble des raies observées, avec un très petit nombre de paramètres, $\langle D_v \rangle$ et $\tilde{\epsilon}$, qui sont associés aux distributions de la tailles des cristallites et aux microdéformations apparentes au sein de chacun des cristallites. Ce type de description est très attrayant pour être incluse dans des programmes d'affinement Rietveld. Elle permet en effet ce que l'on nomme, une "multiple line analysis". Néanmoins, l'une des difficultés principales pour utiliser de telles méthodes a été mentionnée par Le Bail [Le-Bail97]. Il souligne la nécessité de prendre en compte l'anisotropie (dépendance en (hkl)) des élargissements observés. Cette anisotropie est doublement reliée à la nature des défauts et à la forme des cristallites. Il est quelque peu illusoire de vouloir tirer des informations directes sur la distribution de ces défauts, et sur la forme exacte des cristallites, dans les structures que nous étudions, car elles sont peu symétriques, et leurs diagrammes de diffraction présentent des pics qui se recouvrent beaucoup à grand angles. Ceci reste néanmoins réalisable, lorsque le modèle de défaut est connu. C'est le cas des fautes d'empilement dans les réseaux cubiques ou hexagonaux [Warren69]. Comme cela n'est pas notre cas, nous avons choisi l'alternative d'une description phénoménologique de ces élargissements. Nous allons donc préciser les paramètres phénoménologiques choisis et leur signification physique possible.

L'anisotropie des effets de taille

L'anisotropie des effets de tailles peut être prise en compte en développant le paramètre de taille $\langle D \rangle_v$, associé à la largeur intégrale β_S sur la base des fonctions harmoniques

sphériques,

$$1/\langle D \rangle_v = \sum c_{lm} Y_l^m \quad (2.32)$$

Ce développement permet de définir une taille apparente anisotrope pour chaque direction de l'espace qui est donnée dans la direction d'un vecteur réciproque d'indices (hkl) . Les coefficients à affiner c_{lm} peuvent alors être contraints en fonction de la classe de Laue du composé étudié [Jarvinen93].

L'anisotropie des micro-déformations

Indépendamment de la nature des défauts, l'effet des microdéformations peut se modéliser en considérant qu'ils sont équivalents à l'effet d'une distribution statistique des paramètres de maille dans l'échantillon [Rodriguez91, Latroche95, Stephens99]. Le rapport entre cette distribution et la nature des défauts est à examiner dans chaque cas particulier.

Exemple d'un cas simple : Lacunes dans un réseau cubique Considérons l'existence de lacunes dans un réseau cubique. On peut alors s'attendre à ce qu'elles se traduisent par une fluctuation de la valeur de l'unique paramètre de maille a . En vertu de l'hypothèse d'une distribution aléatoire des défauts ces lacunes induisent donc une fluctuation Δa du paramètre a . Les réflexions seront plus élargies à grands angles, et leur élargissement est donnée par la dérivation de la loi de Bragg :

$$\Delta\theta = 2(\Delta a/a) \tan(\theta)$$

Si d'autre part, on fait l'hypothèse que la distribution du paramètre a est une distribution Gaussienne, de valeur moyenne α et de variance $\sigma^2(\alpha)$:

$$P(a) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(\alpha)} \exp\left(-\frac{(a - \alpha)^2}{2\sigma^2(\alpha)}\right)$$

ceci se traduit par un élargissement avec un profil Gaussien de la réflexion (hkl) à la position θ dont la largeur à mi-hauteur est exactement :

$$\Gamma_G(ech) = 2\sqrt{2 \ln(2)} \frac{\sigma(\alpha)}{a} \tan(\theta) \quad (2.33)$$

Généralisation à une symétrie quelconque On peut caractériser une maille quelconque à l'aide du tenseur métrique $G^* = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)^t(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$, dont les six éléments peuvent se considérer comme des variables aléatoires. Si l'on fait l'hypothèse supplémentaire que ces variables sont gaussiennes, leur distribution est alors complètement définie par la matrice de variance-covariance $S_{ij} = cov(\alpha_i, \alpha_j) = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle$ où $S_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$, de la variable aléatoire multi-dimensionnelle $X = (G_{11}^*, G_{22}^*, G_{33}^*, G_{12}^*, G_{13}^*, G_{23}^*) = (\alpha_i)_{i=1,6}$. Chaque réflexion $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ est alors à une position donnée par la variable aléatoire :

$$M_{hkl}(X) = 1/d_{hkl}^2 = (h, k, l)G^*(h, k, l)^t = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + 2(\alpha_4 hk + \alpha_5 hl + \alpha_6 kl)$$

qui a pour valeur moyenne

$$\begin{aligned} \langle M_{hkl} \rangle &= M(\langle X \rangle, hkl) \\ \text{et pour variance } \sigma^2(M_{hkl}) &= \sum_i \sum_j S_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Cette dernière est proportionnelle à l'élargissement.

Calcul de l'élargissement du profil intrinsèque de l'échantillon La contribution a alors, par analogie avec l'équation 2.33, une composante gaussienne dans le profil. En effet, on peut convertir la distribution 2.34 décrite dans l'espace $1/d^2$ (en \AA^{-2}), dans l'espace de diffraction (en degrés) par la dérivation de la loi de Bragg. On montre alors que l'élargissement du pic de diffraction a également une nature gaussienne. D'autre part, la largeur à mi-hauteur de ce profil est alors donnée par :

$$\Gamma_G(ech)^2 = 8 \ln(2) \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2} \tan^2(\theta) \quad (2.35)$$

Dans la pratique, deux formulations différentes sont codées dans le programme FULL-PROF, afin de calculer $\Gamma_G(ech)$. Elles correspondent à deux développements possibles de $\sigma^2(M_{hkl})$. Dans la première formulation [Rodriguez91], on propose d'affiner l'ensemble des paramètres S_i et c_{ij} , directement reliées à la matrice de variance-covariance S_{ij} par $S_i = S_{ii}$ et $S_{ii} = c_{ij} S_i S_j$. Par définition, les paramètres c_{ij} doivent être compris entre -1 et 1 . Dans la deuxième formulation [Stephens99], on a regroupé les termes de $\sigma^2(M_{hkl})$

dans l'équation 2.34, ce qui permet de définir de nouveaux paramètres S_{HKL} . On a alors

$$\begin{aligned}\sigma^2(M_{hkl}) &= \sum_{i,j} S_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \\ \sigma^2(M_{hkl}) &= \sum_{H+K+L=4} S_{HKL} h^H k^K l^L\end{aligned}\quad (2.36)$$

Dans une métrique orthorhombique, si l'on nomme les éléments du tenseur métrique, $(\alpha_i)_{i=1,6} = (A, B, \dots)$, les relations entre ces deux jeux de paramètres sont assez simples, en changeant les notations :

$$\begin{aligned}S_{400} &= S_A^2 & S_{220} &= 2c_{AB} S_A \cdot S_B \\ S_{040} &= S_B^2 & S_{202} &= 2c_{AC} S_A \cdot S_C \\ S_{004} &= S_C^2 & S_{022} &= 2c_{BC} S_B \cdot S_C\end{aligned}$$

Dans une métrique monoclinique, ces relations deviennent

$$\begin{aligned}S_{400} &= S_A^2 & S_{220} &= 2c_{AB} S_A \cdot S_B + S_D^2 & S_{112} &= 2c_{CD} S_C \cdot S_D \\ S_{040} &= S_B^2 & S_{202} &= 2c_{AC} S_A \cdot S_C & S_{310} &= 2c_{AD} S_A \cdot S_D \\ S_{004} &= S_C^2 & S_{022} &= 2c_{BC} S_B \cdot S_C & S_{130} &= 2c_{BD} S_B \cdot S_D\end{aligned}\quad (2.37)$$

Introduction d'une composante Lorentzienne anisotrope Le profil associé aux élargissements dus aux micro-déformations est généralement modélisé par une fonction gaussienne. Comme expérimentalement, ces profils ne sont pas nécessairement gaussiens, P. Stephens a proposé d'inclure une composante lorentzienne dans l'élargissement du aux microdéformations [Stephens99]. Il propose alors de contraindre l'anisotropie de cette contribution, à celle que l'on calcule pour la contribution gaussienne. En faisant cela, on ne peut plus justifier aussi directement le rapport entre l'élargissement du profil, et la distribution aléatoire d'un paramètre physique, comme nous l'avions fait dans le cas de l'élargissement gaussien : rappelons que ce dernier se comprend alors, comme l'existence d'une distribution des paramètres de la métrique au sein de l'échantillon.

Lorsque la prise en compte d'une composante lorentzienne devient nécessaire, cela indique l'existence de défauts dont la distribution statistique n'induit pas forcément une distribution gaussienne des microdéformations dans l'échantillon. Cela est le cas des discommensurations, des parois entre domaines de macle, des domaines d'antiphase etc. . . .

Pratiquement, Stephens propose de considérer le profil élargi comme un profil de Voigt. On peut également en suivant Thompson, Cox et Hastings, utiliser pour cela un profil

pseudo-Voigt, de largeur à mi-hauteur $\Gamma(ech)$ calculée par 2.35 et de paramètre de mélange ξ :

$$f(s) = (1 - \xi)G(s) + \xi L(s) \quad (2.38)$$

qui est l'approximation d'un profil Voigtien, résultat de la convolution d'un profil gaussien de largeur $\Gamma_G(ech)$ et d'un profil lorentzien de largeur $\Gamma_L(ech)$. Le couple $(\Gamma_G(ech), \Gamma_L(ech))$ est alors déterminé à partir du couple $(\Gamma(ech), \xi)$, par la formule 2.31

2.3.6 Bénéficier d'une ultra-haute résolution : caractéristiques comparées de quelques diffractomètres de poudres

Profil instrumental

Pour l'instant, nous n'avons mentionné que les effets intrinsèques à l'échantillon. Ils contribuent à l'élargissement de son profil $f(s)$. Ce dernier est convolué avec la fonction de résolution instrumentale $g(s)$, pour donner le profil observé $h(s) = f(s) \otimes g(s)$. Le développement d'appareils de diffraction de poudres haute résolution sur les lignes de neutrons et surtout, sur les lignes de rayonnement synchrotron permet de nos jours d'accéder à des informations qui n'étaient jusqu'à présent pas accessibles, sur la micro structure des composés étudiés. Pour de telles études, l'obtention d'une excellente résolution permet de satisfaire la nécessité d'avoir des pics suffisamment séparés à l'endroit où leur superposition est maximale, pour une analyse de type "multiple line analysis".

Le profil que nous avons choisi, pour modéliser le profil instrumental, est également un profil de Voigt. Il est défini par les largeurs de ses composantes gaussiennes et lorentzienne par :

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

et

$$H_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)}$$

La résolution de chaque appareil, est définie par le jeu de paramètres (U,V,W,X et Y). Ils peuvent être déterminés par l'affinement Rietveld de données collectées sur un échantillon standard, dont on sait qu'il possède une excellente qualité cristalline. Les échantillons couramment utilisés pour cette détermination, sont le $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ et le LaB_6 . Les paramètres d'élargissement de l'échantillon sont alors fixés à 0 et l'on affine U,V,W,X et Y.

Nous avons affiné les fonctions de résolutions de plusieurs appareils du LLB ainsi que celle du diffractomètre BM16 de l'ESRF.

Les largeurs en unité de $Q = 2\pi/d$ sont reportées sur la figure 2.6. Le standard LaB_6 , est ici affiné à une longueur d'onde plus courte que le $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. La figure 2.6 permet alors de conclure que le LaB_6 semble contenir un effet d'élargissement dû aux microdéformations assez important conduisant à un élargissement très légèrement anisotrope que nous avons pris en compte sur la figure 2.6.

Problème de l'asymétrie

Avec le rayonnement synchrotron, pour éliminer les erreurs systématiques dues aux effets d'orientation préférentielle dans la géométrie de diffraction Bragg-Brenato, on utilise plutôt une géométrie de diffraction de type Debye-Scherrer. Dans cette géométrie, et perpendiculairement au plan de diffraction, l'ouverture du détecteur et la taille illuminée de l'échantillon placé dans un capillaire sont responsables d'une divergence axiale du faisceau diffracté, qui se traduit par une asymétrie du profil du pic de diffraction. En effet, dans cette géométrie, le cône de Debye-Scherrer diffracté par l'échantillon intercepte le cylindre sur lequel se meut le détecteur. L'intersection a pour forme un ellipsoïde, dont l'ellipsicité augmente avec $|2\theta - 90^\circ|$ (voir la figure 2.7). C'est un facteur très limitant pour l'analyse des distributions de tailles et de microdéformations, puisqu'il modifie considérablement la résolution apparente des pics qui apparaissent à bas angles et qui sont ceux susceptibles de contenir l'information sur les effets de taille. La correction de cette aberration géométrique par l'utilisation d'un profil approprié n'est pas évidente. Plusieurs formulations ont été proposées, utilisant soit des fonctions de profil analytiques [Berar-J93, Enzo88], soit la convolution d'un profil symétrique, avec des fenêtres asymétriques [van-Laar84, Howard82]. Une implémentation intéressante de ce type de méthode a été réalisée par Finger et *al.* Elle établit un rapport direct entre la fenêtre utilisée, et deux paramètres géométriques de l'expérience que sont les rapports des distances S/L et D/L définies sur la figure 2.7 [Finger94]. C'est cette formulation que nous adopterons pour analyser les diagrammes de diffraction de poudres collectés au rayonnement synchrotron. L'affinement de ces paramètres peut être inclus dans une procédure de Rietveld. Cependant, il s'avère qu'en général, ces deux paramètres sont extrêmement corrélés.

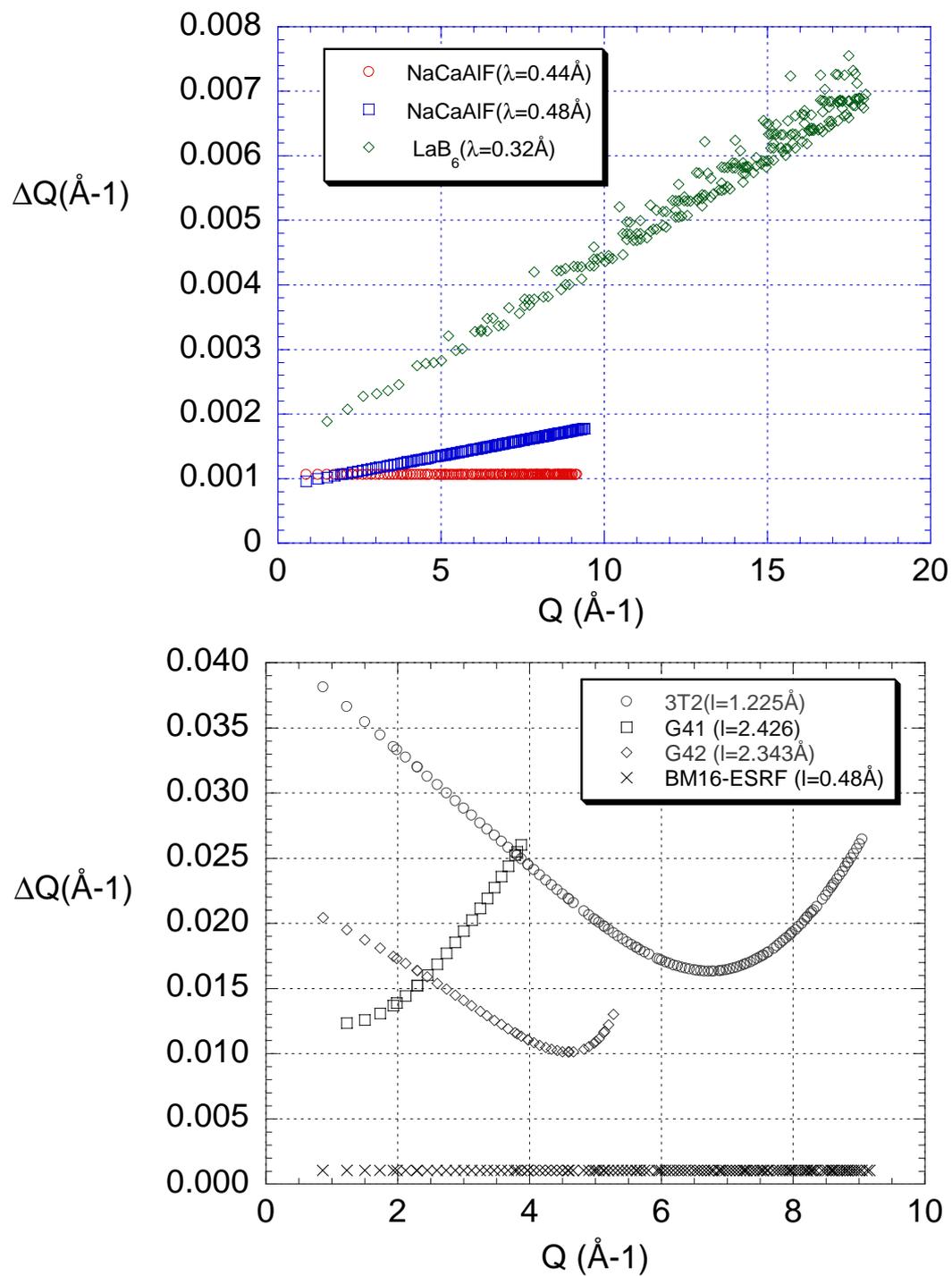


FIG. 2.6 – (en haut) Résolution de BM16 à plusieurs longueurs d'onde; (en bas) Résolution comparée de 3T2,G42 et G61 du LLB.

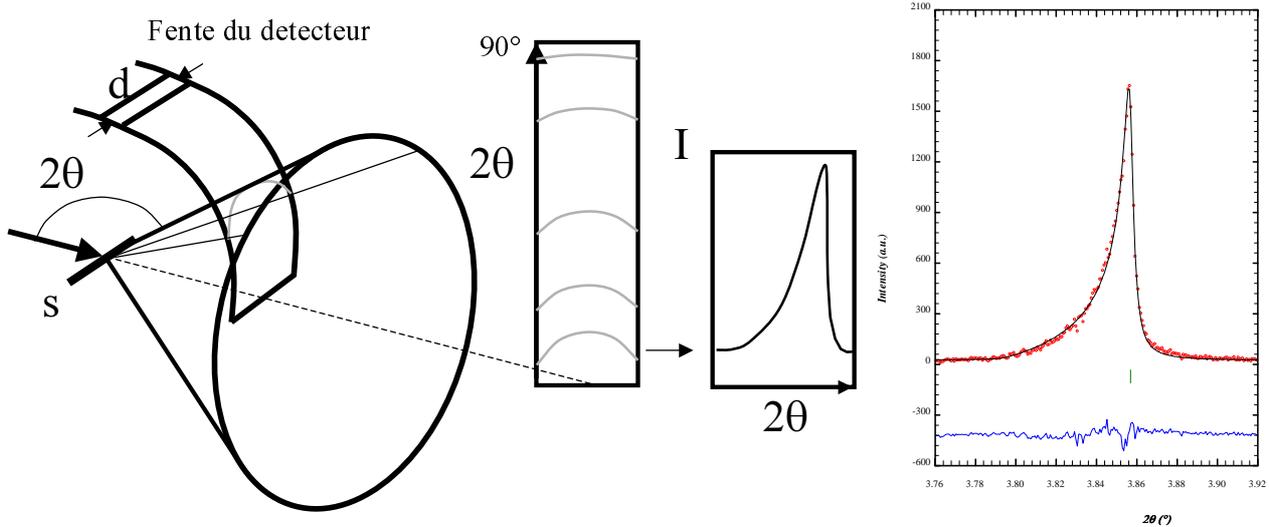


FIG. 2.7 – (a) Origine de l’asymétrie dans le profil des raies des diagrammes de poudres dans la géométrie Debye-Scherrer. (b) Profil asymétrique de la raie (110) du $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ mesurée à $\lambda = 0.488\text{\AA}$. La courbe pleine est le résultat de l’affinement du diagramme complet, en utilisant la formulation de l’asymétrie décrite par Finger et al. [Finger94]

Dans la pratique, les corrélations peuvent être largement réduites en n’affinant qu’un seul paramètre, et en imposant l’une des contraintes, permettant de maintenir constantes les valeurs de $S_L + D_L$ ou bien de $S_L - D_L$. Sinon, les affinements de profil ne convergent que lorsque ces paramètres sont fixés à des valeurs particulières.

Méthodologie de l’affinement des paramètres microstructuraux

La méthodologie générale de ces affinements, est de fixer la résolution instrumentale. Pour cela, on fixe les paramètres (U,V,W,X et Y) à ceux déterminés par l’affinement du profil de raies d’un diagramme de poudres collecté sur un échantillon standard, dans les mêmes conditions expérimentale que l’échantillon à étudier. On convolue ensuite le profil de l’instrument avec le profil intrinsèque des raies de Bragg de l’échantillon. Les profils sont tous deux décrits par des fonctions Voigt. La largeur due à l’effet des microdéformations $\Gamma_G(ech)$ du profil intrinsèque de Voigt $f(s)$, est calculée par 2.35, et l’élargissement due aux effets de taille anisotrope, par 2.32. Les propriétés de l’opération de convolution permettent alors d’écrire que la composante résultante de $h(s) = f(s) \otimes g(s)$ est également une

fonction Voigt, dont la partie gaussienne a pour largeur à mi hauteur :

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + (1 - \xi)^2 \Gamma(ech)^2$$

et la, partie Lorentzienne :

$$H_L = X \tan(\theta) + \frac{Y + \lambda \sum_{lm} c_{lm} Y_m^l}{\cos(\theta)} + \xi \Gamma(ech)$$

Après l'affinement, on extrait de chaque raie du diagramme de poudres ainsi modélisée, les paramètres microstructuraux de taille et de microdéformation. On utilise alors les formules 2.27 et 2.28, avec β_S^* donné directement par $\sum_{lm} c_{lm} Y_m^l$ tandis que β_D^* , est défini par

$$\beta_D^* = 0.5 * \Gamma(ech) / (\xi/\pi + (1.0 - \xi) / \sqrt{(\pi/Ln2)}) \quad (2.39)$$

Chapitre 3

Structure et Microstructure d'un Monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$

Les échantillons du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sont isolants à toutes les températures. Plusieurs auteurs pensent que les propriétés magnétorésistives à basse température des échantillons au dopage $x \approx 0.3$ sont dues à la préexistence à champ nul, de poches ferromagnétiques et métalliques (clusters FM) en inclusion dans une matrice d'ordre de charges isolante [Cox98, Frontera00, Radaelli01]. Par extension, cette interprétation est appliquée à tous les composés de la gamme de composition $0.3 < x < 0.5$, dès que $x \neq 1/2$, parce que ce scénario de séparation de phases explique leurs propriétés de magnétorésistance comme le résultat de l'augmentation des domaines ferromagnétiques et métalliques sous l'action de divers champs, comme le champ magnétique [Tomioka96], le champ électrique [Asamitsu97], l'exposition au rayonnement X [Cox98], à la lumière visible [Ogawa98] ou bien même application d'une pression hydrostatique [Moritomo97]). L'existence de telles poches FM émerge de l'analogie avec les propriétés induites par le dopage en trous des composés LnMnO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$), qui sont des isolants antiferromagnétiques de type A. Dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 0.5$), on dope en électrons la matrice d'ordre de charges AF-CE que présente le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ à $x = 1/2$. Selon Khomskii, les deux types de dopages sont symétriques et induisent les mêmes phénomènes de ségrégation de charges d'origine électronique, conduisant à la formation de poches ferromagnétiques incluses dans une matrice AF [Khomskii00]. Nous pensons qu'il est important, pour la composition de $x = 0.4$ de notre monocristal, de vérifier par diffraction s'il n'est pas pos-

sible de mettre en évidence l'existence de ces poches à champ nul, par l'observation de conséquences structurales ou microstructurales spécifiques.

Dans ce chapitre, nous allons tenter une caractérisation exhaustive de la structure et de la microstructure d'un échantillon de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin. Pour cela, nous allons appliquer l'ensemble des outils que nous avons présentés dans le chapitre 2.. Chronologiquement, le déroulement de la thèse nous a d'abord conduit à déterminer la structure de la phase d'ordre de charges par diffraction de neutron sur monocristal. Puis, après avoir broyé ce même cristal, nous avons collecté des informations complémentaires par diffraction du rayonnement synchrotron, puis des électrons. L'ordre de présentation des résultats que nous avons choisi ne suit pas cette chronologie : en effet, les caractéristiques structurales de l'échantillon sont complexes.

Nous nous sommes tout d'abord assurés de l'homogénéité de notre cristal. En effet, dans les manganites, les inhomogénéités de composition peuvent avoir une relation directe avec les séparations de phases que parfois, ces systèmes présentent. Nous détaillerons pour cela, dans la première section, les études menées dans le sens d'une caractérisation fine de la stoechiométrie de l'échantillon.

Nous exposerons ensuite dans la deuxième section, l'observation d'un effet microstructural spécifique, qui pourrait s'interpréter comme un phénomène de séparation de phases. Pourtant, ce phénomène n'a été observé que par diffraction sur poudres à haute-résolution du rayonnement synchrotron. Nous verrons qu'à l'échelle submicrométrique, accessible par microscopie électronique, l'échantillon semble parfaitement homogène. Pour tenter d'élucider les caractéristiques de ce phénomène, nous reviendrons alors sur les données de diffraction : nous en ferons une analyse phénoménologique, qui permet d'extraire certains paramètres microstructuraux selon la méthodologie exposée dans les sections 2.3.4 et 2.3.5. Outre ces propriétés intrinsèques, nous compléterons ces études par la caractérisation de quelques propriétés du monocristal sous un champ magnétique. Nous concluons alors partiellement sur la profonde différence de nature entre les phénomènes de séparation de phases apparents à champ nul, et ceux que notre cristal présente sous champ magnétique.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons alors les affinements de structure de la phase d'ordre de charges à $T < T_{CO}$, des données diffraction de neutron sur ce monocristal. C'est le résultat essentiel de cette thèse. Cette expérience nous a en effet

permis d'extraire pour la première fois, les déplacements atomiques responsables de la transition d'ordre de charges. Le modèle structural résultant contraste singulièrement avec le modèle structural standard proposé pour ce type de composés. Nous ferons donc une analyse détaillée de la géométrie de cette nouvelle structure. Elle nous conduira à identifier un mécanisme possible, différent de ceux proposés par le modèle ionique d'OO/CO de Goodenough, qui suggère une interprétation nouvelle de la localisation électronique dans ce type de manganites.

3.1 Caractérisations du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$

L'échantillon a été élaboré dans un four à image, par la méthode de la zone flottante. La méthode permet l'obtention de cristaux de taille importante, qui se présentent sous la forme de cylindres ayant ~ 4 millimètres de diamètre mais pouvant atteindre des hauteurs de l'ordre du centimètre. La méthode consiste à fondre une zone liquide entre un barreau d'alimentation poly-cristallin, qui a la composition nominale du matériau désiré, et un germe monocristallin à l'aide de plusieurs miroirs focalisants. Cette zone fondue est alors déplacée tout le long du barreau d'alimentation. Les cristaux obtenus sont parfaitement adaptés à des études précises de diffraction de neutron. Pour les études structurales des oxydes de métaux de transition, les neutrons possèdent l'intérêt d'être bien plus sensibles que les rayons X aux déplacements atomiques des oxygènes.

Il faut néanmoins noter ici, que l'échantillon de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ étudié présente une composition différente du barreau d'alimentation qui a été utilisé pour sa croissance. La stœchiométrie nominale de ce barreau, vérifiée par diffraction des rayons X, était de $x = 1/2$. Cet écart semble être propre à l'utilisation du Ca, comme ion de substitution dans les systèmes $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Son origine est probablement une fusion de zone non congruente [Guevara98] ou bien la volatilisation de certains éléments chimiques dans la zone fondue. Néanmoins, le passage par la phase liquide semble être une garantie pour une meilleure homogénéisation de la composition, comparée à l'homogénéisation par diffusion atomique dans les échantillons frittés. Pourtant, nous verrons que l'échantillon semble présenter une séparation de phases macroscopique en dessous de T_{CO} . Le point essentiel à déterminer est de savoir si cette séparation de phases a pour

origine les fluctuations de compositions que présente assurément notre échantillon.

3.1.1 Différentes techniques utilisées

Sur monocristal

L'échantillon a tout d'abord été caractérisé par diffraction sur plusieurs appareils du LLB. Sa mosaïcité, en particulier, a été déterminée sur le spectromètre 3-axes 4F2. Elle est de 0.56° à l'ambiante. Elle a été mesurée sur la raie 001 du super-réseau réciproque de la maille cubique $(2a_p, 2a_p, 2a_p)$ de la structure maclée. Cette valeur de mosaïcité est acceptable, car cette raie est déjà élargie par le maclage, et comprend les contributions des six domaines de macle. D'autre part, plusieurs jeux de données, collectés à l'ambiante sur le 4-cercles 6T2, nous avaient convaincu de la qualité du cristal pour une étude de diffraction : elle permettent l'affinement d'une structure maclée selon la procédure décrite dans la section 2.1.2, en conduisant à des résultats satisfaisants. Nous avons également utilisé 6T2 pour ses possibilités d'études de diffraction sous champ magnétique. Ces mesures de diffraction ont été complétées par des mesures de résistivité sous champ magnétique, réalisées sur une autre partie du cristal issu du même barreau de croissance.

Malheureusement, la faiblesse des raies de surstructure requiert un environnement optimal de basse température pour éviter les erreurs systématiques de collecte. Ceci nous a empêché de résoudre la structure à basse température sur 6T2. L'étude structurale de la phase à basse température utilise les données de diffraction collectées sur le diffractomètre D9 de l'Institut Laue Langevin, à une longueur d'onde de 0.84\AA . L'autre avantage que présente D9, par rapport aux 4-Cercles existants au LLB, c'est qu'il possède un détecteur bi-dimensionnel, constitué de 32×32 cellules de comptage de $(0.2^\circ)^2$ permettant ainsi la visualisation du profil tri-dimensionnel des raies dans l'espace réciproque : ceci nous a grandement aidé pour une intégration propre, des raies de surstructure. Les collectes ont été réalisées à $T = 280\text{K}$, $T = 195\text{K}$ et $T = 15\text{K}$, c'est à dire au-dessus et en dessous de T_{CO} , ainsi que dans la phase magnétique, cette dernière collecte à $T = 15\text{K}$ étant incomplète. Elle nous a néanmoins permis de nous assurer que la structure antiferromagnétique de ce composé se décrit par une combinaison de la composante CE et d'une composante pseudo-CE, dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) et suivant le grand axe orthorhombique \mathbf{c} respective-

ment. L'angle de 28° que les moments font avec l'axe \mathbf{c} est identique à celui déterminé sur d'autres échantillons de compositions similaires [Jirak85].

Sur le même monocristal, après l'avoir broyé sous forme de poudre

Par la suite, nous avons broyé le monocristal étudié par diffraction de neutron. Sur la poudre obtenue, nous avons réalisé une étude de diffraction par le rayonnement synchrotron à très haute résolution. Elle a été menée sur le diffractomètre de poudres BM16 de la source synchrotron de l'European Synchrotron Research Facility (ESRF) à Grenoble (France). L'échantillon a été placé dans un capillaire en verre de 0.6mm de diamètre. Ceci, combiné avec l'utilisation d'une longueur d'onde faible $\lambda = 0.4058\text{\AA}$ (30.5keV), permet de minimiser les effets d'absorption. L'appareil utilise également un bras sur lequel sont montés neuf cristaux analyseurs : c'est ce qui permet d'obtenir d'excellentes résolutions (voir la section 2.3.6) et une excellente reproductibilité de la position des pics. La température est contrôlée par un cryostat à circulation d'hélium liquide, et nous avons collecté les diffractogrammes de poudres de 100K à 250K. Cette expérience donne des informations uniques sur la métrique et les effets microstructuraux dans notre échantillon. Pour comprendre les phénomènes observés, elle a néanmoins nécessité d'autres caractérisations complémentaires.

Celles-ci ont été apportées par l'étude de l'échantillon par microscopie électronique, réalisée au Laboratoire CRISMAT (Caen), en collaboration avec M. Hervieu, qui ont été complétées par une analyse EDS de la composition cationique. Les études à la température ambiante ont été effectuées avec un microscope JEOL 200CX, équipé d'un analyseur EDS (energy dispersive spectroscopy) KEVEX. A basse température, la diffraction des électrons et l'obtention d'images de réseau dans l'espace direct ont été réalisées à 92K avec un microscope JEOL 2010.

3.1.2 Propriétés physico-chimiques de l'échantillon

Températures de transitions

Les températures de transition structurales et magnétiques ont été déterminées par l'étude en température de l'intensité intégrée des raies de surstructure du monocristal.

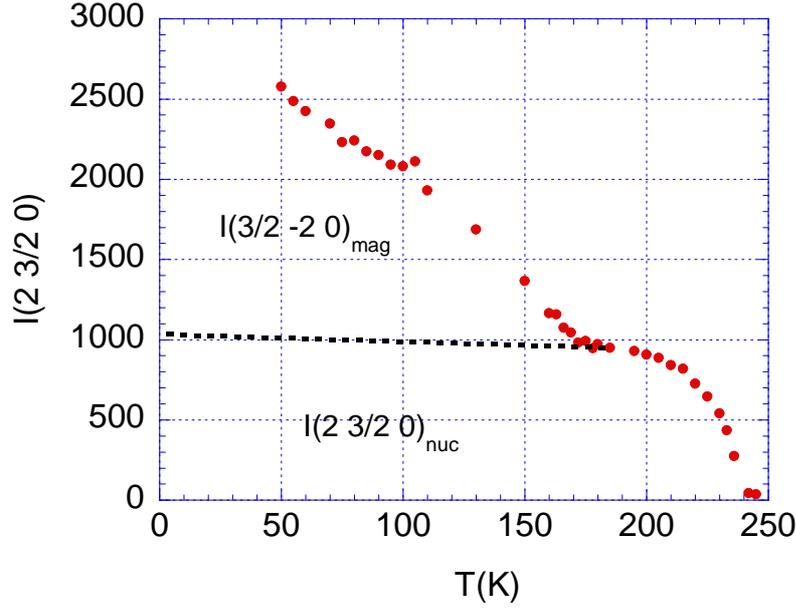
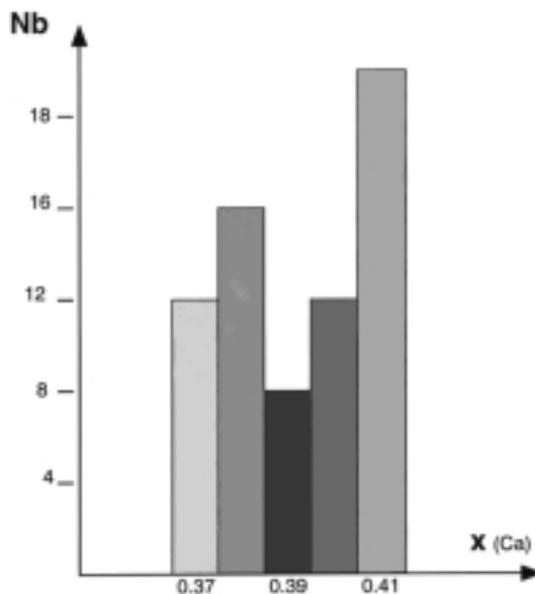


FIG. 3.1 – Evolution en fonction de la température de l'intensité intégrée d'une raie du monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Elle est la somme des contributions nucléaires (raies de surstructure) $(2\ 3/2\ 0)$ et magnétiques $(3/2\ \bar{2}\ 0)$, de deux des domaines de macle de l'échantillon

Leur profil a été collecté sur le spectromètre 3-axes 4F2 du LLB avec un faisceau incident de vecteur d'onde $k_i = 2.662\text{\AA}^{-1}$. La largeur du pic élastique est donnée par la résolution expérimentale. Des expériences de diffusion inélastique des neutrons ont également été réalisées et sont commentées dans l'annexe B. L'échantillon a été orienté de manière à avoir le plan réciproque $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ de l'un des domaines de macle dans le plan de diffusion de l'expérience. Nous y avons recherché la raie de surstructure de ce domaine, qui s'indexe comme $(2\ 3/2\ 0)$, dans la maille orthorhombique $(\sqrt{2}a_p, \sqrt{2}a_p, 2a_p)$ (voir Fig.3.1). On voit qu'elle commence à croître à $T_{CO} = 235\text{K}$. En dessous de $T_N = 170\text{K}$, et compte tenu du maillage, on voit croître une contribution magnétique superposée à cette raie de surstructure. Elle provient de la raie $(3/2\ \bar{2}\ 0)$, mais elle appartient à un autre domaine de l'échantillon, celui qui est tournée à 90° du premier selon leur axe \mathbf{c} commun.

FIG. 3.2 – Stœchiométrie x déterminée par analyse EDS

Composition

Analyse de la composition cationique par EDS Toutes les cristallites qui ont été caractérisées par microscopie électronique à l'ambiante (environ une cinquantaine) présentent la structure de la perovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$. L'analyse EDS confirme la grande homogénéité de l'échantillon. Le rapport $(\text{Pr}+\text{Ca})/\text{Mn}$ est régulier et égal à 1. L'histogramme de la figure 3.2 montre la distribution de la valeur x pour l'ensemble des cristaux étudiés. La résolution de la technique permet d'obtenir la composition de chaque cristallite à 0.02 près. La teneur en calcium varie alors entre 0.37 et 0.41 et aucune déviation n'a été observée par rapport à cette fourchette de valeurs. La composition moyenne donnée par l'histogramme est donc $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, et la variance de la distribution est de $2\sigma_x = 0.03$, par ailleurs proche de la résolution de la technique EDS.

Affinements combinés RX-neutron Dans l'étude de quelques échantillons du système $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Llobet00a, Garcia-Munoz01a], les auteurs ont réalisé des affinements combinés de données de diffraction sur poudres des RX et de neutron. Ceci permet de profiter pleinement du contraste entre les facteurs de diffusion atomiques. Comme ce contraste est différent pour les RX et les neutrons, la combinaison des données impose de sévères

contraintes sur les facteurs d'occupation des différents ions de la structure. Ainsi, il est alors possible d'affiner librement l'ensemble des facteurs d'occupation sauf un, qu'il faut fixer pour ne pas corrélérer ces facteurs d'occupation au facteur d'échelle. Dans les études citées, les échantillons présentent deux phases macroscopiques à basse température. Par des affinements combinés RX-neutron, les auteurs montrent qu'elles correspondent à deux phases de compositions x différentes. La phase de haute température de leur échantillon apparaît malgré tout monophasée, mais les pics de Bragg du diagramme synchrotron correspondant présentent alors un élargissement anisotrope et dépendant de hkl , caractéristique de l'existence de fluctuations de compositions : à cette température, la pré-existence des différentes phases serait masquée par la mobilité électronique.

Nous possédons à la fois des données de diffraction sur monocristal et des données de diffraction du rayonnement synchrotron sur la poudre du même cristal. Il nous a donc paru essentiel de tenter une étude similaire sur le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Malheureusement, le praséodyme et le calcium n'ont aucun contraste pour les neutrons car ils ont des longueurs de diffusion trop similaires. De ce fait, les données neutrons ne sont pas sensibles à la composition x . Il faut donc imposer une contrainte supplémentaire dans les affinements combinés. Nous avons choisi de fixer le facteur d'occupation du Mn comme référence. Nous avons du en outre fixer le rapport $x = \text{Pr}/\text{Ca}$ à une valeur de x donnée. Nous pouvons donc affiner le rapport total en $\text{Pr}+\text{Ca}/\text{Mn}$, ainsi que le facteur d'occupation des oxygènes. Plusieurs essais pour différentes valeurs de x montrent alors que x influe directement sur l'intensité intégrée des premiers pics du diagramme SHRPD. Ces pics ont une forme particulière et asymétrique, modélisée par les paramètres S/L et D/L (voir la section 2.3.6). En conséquence, une valeur erronée de la composition peut être rattrapée par l'ajustement des valeurs des paramètres S/L et D/L , que la procédure expérimentale ne permet pas de connaître avec précision. Donc le problème est inversé, et l'on doit s'attacher à affiner les paramètres S/L et D/L à x fixé. En choisissant la valeur moyenne de $x = 0.40$ déterminée par EDS, l'affinement des paramètres d'asymétrie permet d'obtenir un excellent affinement. Ce sont alors ces paramètres d'asymétrie que nous conserverons, pour affiner l'ensemble des données de poudres synchrotron.

3.2 Séparation de phases sous champ magnétique et phénomènes microstructuraux à champ nul

3.2.1 Etude de diffraction du rayonnement synchrotron sur poudres

Observations expérimentales

Mise en évidence d'une modification microstructurale en dessous de T_{CO} Nous avons agrandi, sur la figure 3.3, une partie de deux diagrammes de poudres synchrotron collectés au-dessus et en dessous de T_{CO} . Les modifications du diagramme sur ce domaine angulaire résument les transformations induites par la transition structurale sur le diagramme de poudres complet du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. A $T = 250\text{K}$, l'ensemble des raies du diagramme peut s'indexer avec une phase unique de maille orthorhombique. En dessous de T_{CO} , à $T = 195\text{K}$, deux modifications principales apparaissent sur la figure 3.3 :

- La raie de gauche, indexée comme (220) dans la maille de la phase de HT se sépare en deux raies distinctes à basse température. Ceci indique la modification de la métrique, qui devient monoclinique à basse température.
- La raie de droite est la raie (004). Son éclatement à basse température indique vraisemblablement la manifestation d'une séparation de phases macroscopique. Pourtant, l'examen du diagramme sur l'ensemble du domaine angulaire mesuré montre que cet éclatement n'existe que sur les raies de type (hkl) , $l \neq 0$.

A toutes les températures, les raies de l'ensemble du diagramme présentent un élargissement anisotrope manifestement dépendant des indices (hkl) , ainsi que le montre la figure 3.4 à $T = 250\text{K}$. La loi qui régit cette dépendance est complexe, et est modifiée en dessous de T_{CO} . Ceci est la signature d'une importante relaxation des microdéformations en dessous de T_{CO} , phénomène que nous quantifierons dans la section suivante.

Etude en température des paramètres de maille L'étude en température de l'échantillon a été menée de 250K à 100K, en resserrant les points autour de la transition à T_{CO} . Ceci a permis de déterminer l'évolution des paramètres de maille. Elle est représentée sur la figure 3.5. En dessous de T_{CO} , le diagramme de poudre s'indexe par une superposition des contributions de trois phases distinctes, possédant des paramètres c différents, mais

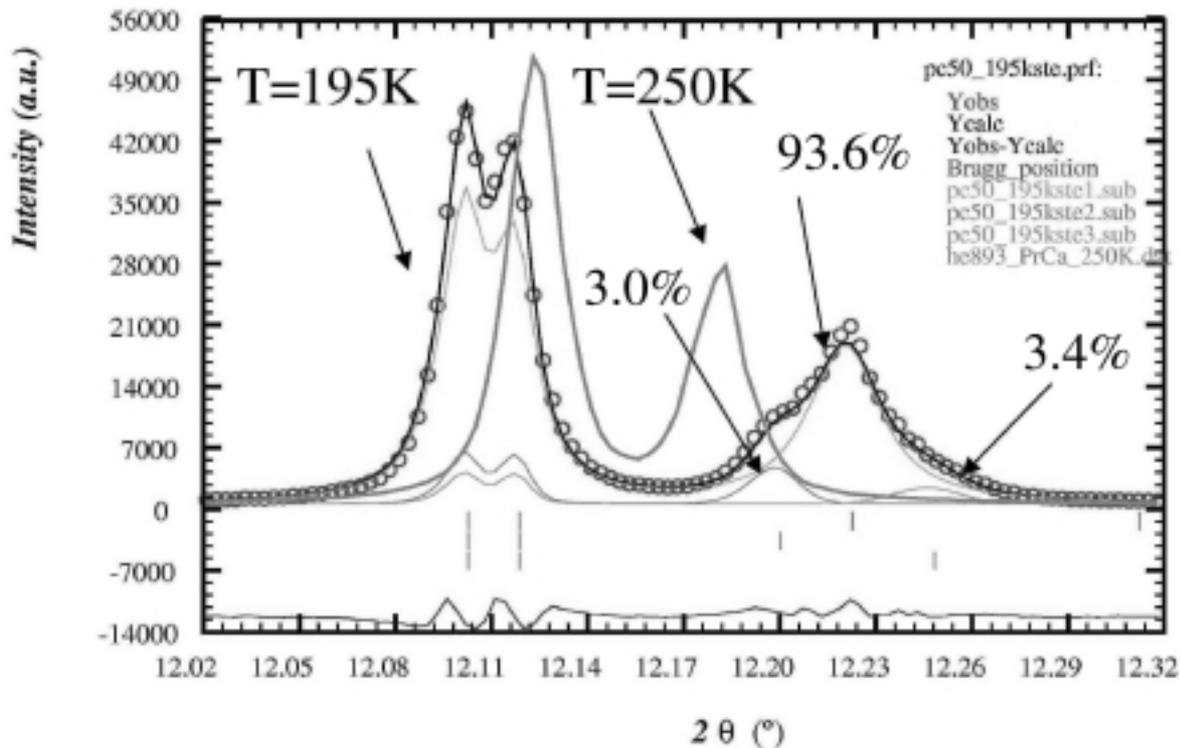


FIG. 3.3 – Mise en évidence d'un phénomène microstructural spécifique dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ sur le diagramme de diffraction synchrotron collecté en dessous de T_{CO} ($T = 195\text{K}$). Agrandissement du domaine angulaire du diagramme, affiné par trois phases. Dans tous les affinements de données de diffraction de poudres qui seront présentés, les cercles correspondent aux points expérimentaux, la ligne continue que l'on superpose sur ces points, représente l'intensité calculée. En dessous, nous indiquons par des traits la position des pics, ainsi que la courbe différence $y_{calc} - y_{obs}$. A $T = 250\text{K} > T_{CO}$, les raies, indexées par la maille orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$ sont à gauche, la raie (220) et à droite, la raie (004). La maille devient monoclinique à basse température. En dessous de T_{CO} la raie (220) est éclatée en un doublet $(240)/(\bar{2}40)$ ($2\theta \approx 12.11^\circ$). Les traits verticaux indiquent la position des raies des trois phases que l'on doit utiliser, pour indexer l'éclatement du profil de la raie (004) ($2\theta \approx 12.23^\circ$). Cette indexation fonctionne sur l'ensemble des pics du diagramme collecté à $T = 195\text{K}$.

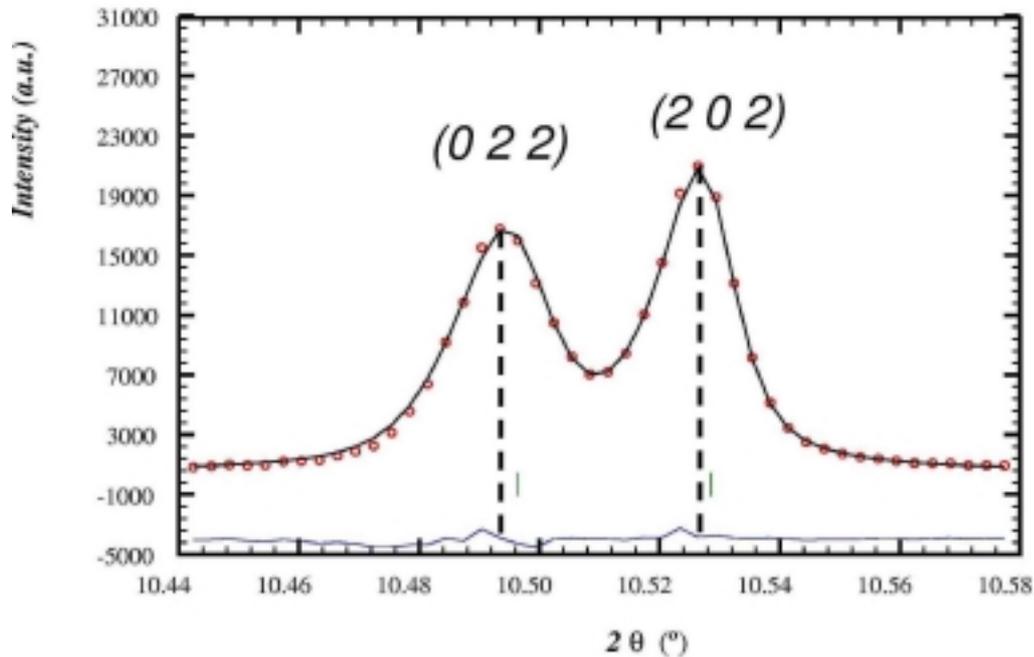


FIG. 3.4 – Élargissement anisotrope des raies de Bragg du monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ à $T = 250\text{K}$ (indexation dans le groupe d'espace $Pbnm$)

dont la métrique $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \gamma)$ est identique (voir la table 3.1).

L'évolution en température des diagrammes synchrotron correspondant est aussi présentée. Le scénario des séparations de phases dans les manganites associe souvent aux différentes phases en présence des propriétés électroniques (isolantes ou métalliques) et magnétiques (AF ou F) différentes. On attendrait d'une telle séparation de phases, que chacune de ces phases ait une évolution en température de ses paramètres de maille qui lui soit propre. Il est donc remarquable que durant l'évolution des diagrammes sur la figure 3.5, et sur un intervalle de plus 100K mesuré en dessous de T_{CO} , aucun éclatement des raies autour du doublet $(220)/(\bar{2}20)$ ne soit apparent.

Rôle des fluctuations de composition

La première question que l'on se pose alors, c'est de savoir si les fluctuations de composition sont à l'origine cette "séparation de phases" apparente. L'analyse EDS (voir la figure 3.2), montre que l'échantillon présente des fluctuations de composition caractérisées par une distribution de variance $2\sigma_x = 0.03$. Par ailleurs, les affinements combinés RX-neutrons ne permettent pas d'attribuer raisonnablement aux différentes "phases" ob-

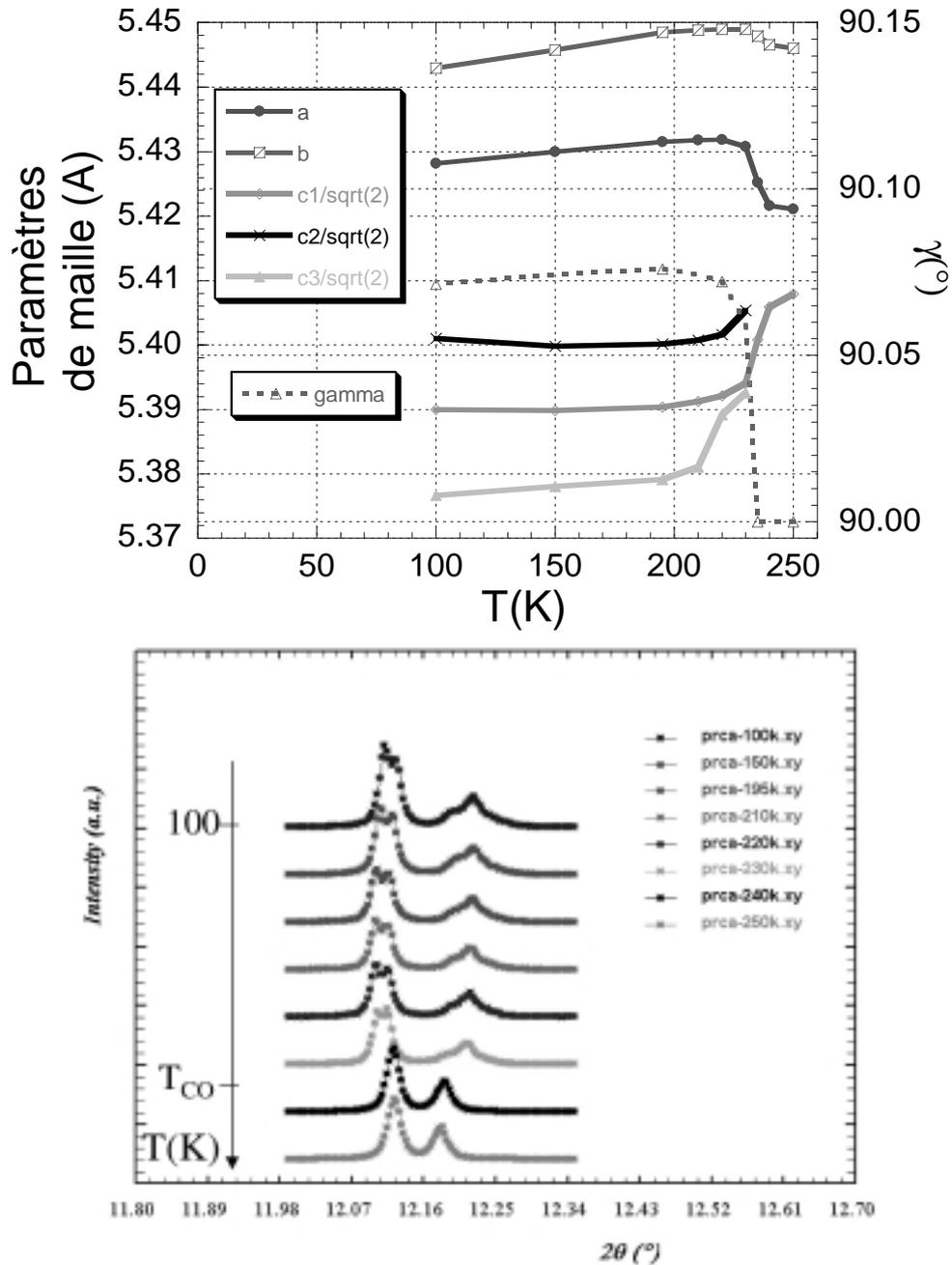


FIG. 3.5 – (En haut) Évolution en température des paramètres de maille du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, déterminée par l’affinement Rietveld des données de diffraction sur poudres collectées à l’ESRF. (En bas) Evolution des diagrammes correspondants, sur le domaine angulaire de la figure 3.3.

3.2 Séparation de phases sous champ magnétique et phénomènes microstructuraux à champ nul

$T = 250K$	a	b	c	γ	Volume	Fraction(%)
Phase unique	5.42098(1)	5.44596(1)	7.64788(2)	90	225.784(1)	100
$T = 195K$	a	b	c	γ	Volume	Fraction(%)
Phase 1	5.43144(1)	5.44836(1)	7.62347(4)	90.076(2)	225.597(2)	93.6(3.5)
	a	2b	7.62347(4)	γ	451.194(3)	
Phase 2	a	b	7.63725(4)	γ	226.005(1)	3.0(2)
Phase 3	a	b	7.61006(4)	γ	225.200(1)	3.4(2)

TAB. 3.1 – Paramètres et volume de maille de phases du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Les fractions massiques des trois phases ont été déterminées par l’affinement combiné des données synchrotron de l’ESRF et des données neutrons sur monocristal de l’ILL. Voir les tables 3.3 et 3.6 pour les structures correspondantes

servées à basse température des compositions différentes.

Une remarque importante mérite cependant d’être faite. En effet, supposons que la distribution de composition des cristallites étudiées par EDS est représentative de l’ensemble de l’échantillon. On peut alors montrer qu’attribuer des compositions particulières aux trois différentes "phases" conduit à une incohérence. En effet, dans les manganites, si l’on suppose que l’échantillon est stœchiométrique, c’est la composition formelle en Mn^{4+} , qui fixe le volume de la maille. Ce volume est alors directement relié à la composition x . Les volumes des différentes "phases" ont été calculés en dessous de T_{CO} (voir la table 3.1). Ils montrent donc que c’est la phase largement majoritaire, qui possède un volume de maille, et donc composition x intermédiaire de celle des deux autres phases minoritaires. Cette conclusion n’est pas consistante avec l’analyse EDS, puisque l’histogramme possède un creux à la valeur moyenne $x = 0.39$. Le diagramme synchrotron suggère qu’au contraire, l’histogramme de l’EDS doit présenter une structure inversée de celle de la figure 3.2, c’est à dire une distribution piquée sur la valeur moyenne de $x = 0.39$.

Cette remarque invite donc à conclure que les particularités du diagramme synchrotron que l’on observe en dessous de T_{CO} semblent plutôt reliées à des modifications subtiles des caractéristiques microstructurales de l’échantillon et de l’anisotropie des microdéformations associées, qu’à une réelle séparation de phases, qui serait elle, associée aux

fluctuations de composition : nous présenterons une analyse phénoménologique des microdéformations qui corroborera cette conclusion partielle. Continuons auparavant la description qualitative du phénomène, en examinant si les modifications apparentes sur les diagrammes synchrotron en dessous de T_{CO} ont une conséquence sur les images de microscopie électronique dans l'espace direct.

3.2.2 Etude par microscopie électronique

La technique de diffraction sur poudres moyenne l'ensemble des caractéristiques microstructurales. Elle ne permet pas à elle seule, d'identifier quel phénomène microstructural dans l'espace réel, pourrait expliquer l'éclatement des raies de Bragg que l'on observe sur le diagramme de poudres du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Pour tenter d'obtenir de telles informations dans l'espace réel, nous avons réalisé des expériences de microscopie électronique à transmission à basse température.

Diffraction des électrons

Deux exemples de clichés de diffraction électronique, pris à 92K , sont présentés en haut et en bas de la figure 3.6. Ces clichés, d'axes de zone $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ de la perovskite orthorhombique, sont indexés dans la maille de la phase de haute température. Sur le cliché d'axe de zone $[001]$ des réflexions supplémentaires apparaissent. Deux de ces satellites sont indiqués par des flèches. Ces taches de surstructure impliquent un doublement du paramètre \mathbf{b} de la maille $Pbnm$ de la phase de haute température. Toutes les cristallites étudiées présentent cette surstructure.

Images de réseau

En théorie, les images de microscopie électronique à haute résolution permettent de voir directement l'agencement des rangées atomiques. Ce sont les vibrations mécaniques dues à l'azote liquide dans le dewar du porte-objet, qui empêchent d'obtenir une telle résolution. A 92K , les images de réseau obtenues à partir des clichés de diffraction de la figure 3.6, sont alors caractérisées par un système de franges. Une vue générale et un agrandissement de cette vue des images de réseau de notre échantillon sont présentées sur

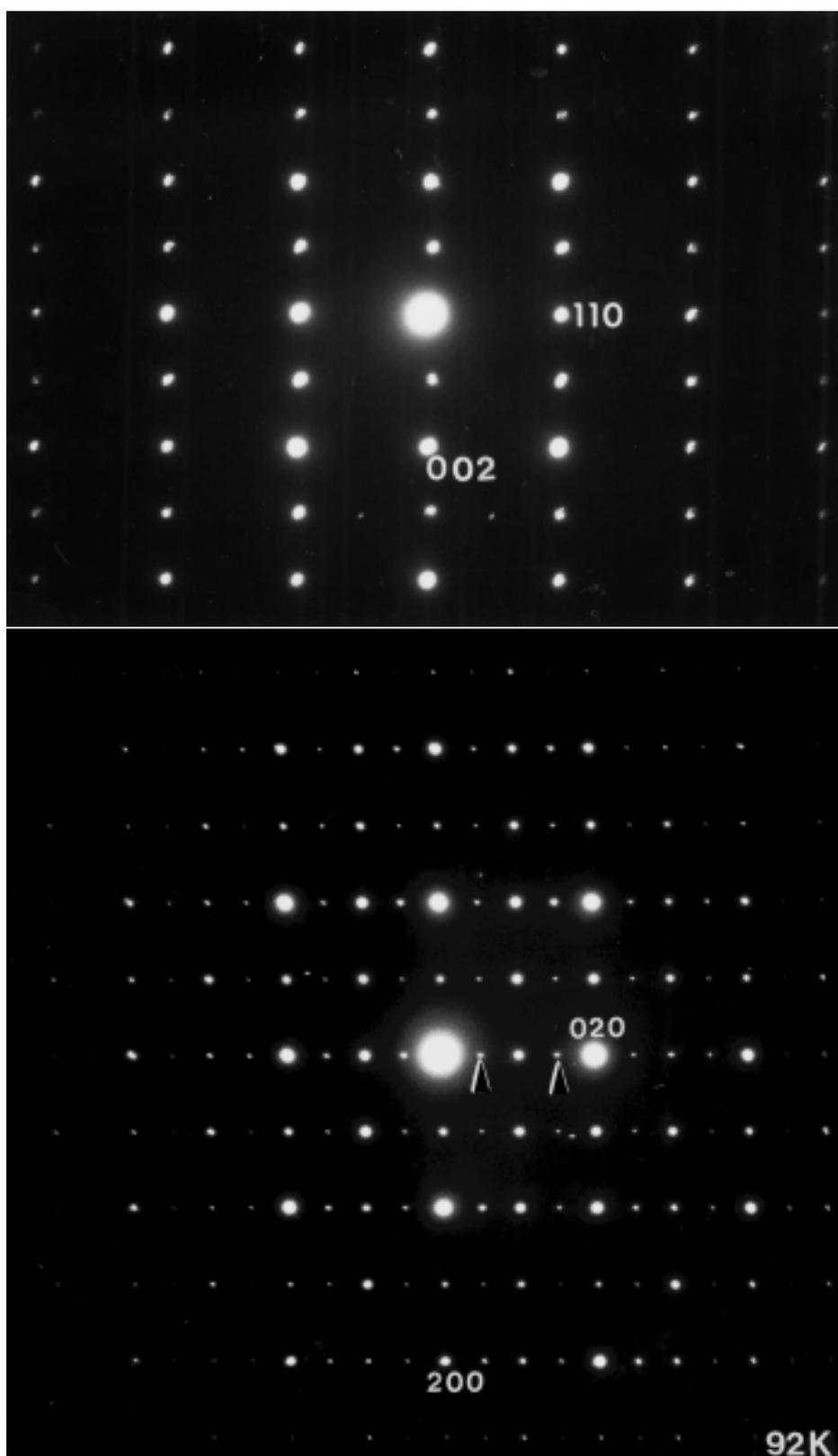


FIG. 3.6 – Plans réciproques. Axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$ en haut et axe de zone $[001]$ en bas

les figures 3.7 et 3.8. Les franges sont espacées d'environ 10.9\AA . Leur ordre reproduit donc la périodicité $2\mathbf{b}$ de la maille de la phase de basse température. Malgré les limitations dues à la résolution, ces images apportent des informations importantes. Elles permettent de mettre en évidence tous les éventuels écarts à cette périodicité à longue distance, telles les discommensurations structurales et donnent une idée de la densité de ces défauts. Elles permettent également de vérifier l'étendue de la surstructure et la présence éventuelle d'une ségrégation de phases. Voici les conclusions que l'on peut en tirer :

- Dans le composé $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, aucun défaut n'a été détecté sur les images du plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) (les franges sont parfaitement parallèles et régulièrement espacées) : le système de franges est étendu à la totalité des cristaux.
- Les images du plan (\mathbf{b}, \mathbf{c}) contiennent la direction \mathbf{c} , le système de franges y est également parfaitement bien ordonné, avec un espacement entre les franges de 7.6\AA . Cependant, l'image présente localement, des modulations du contraste, qui rendent les franges observées moins nettes, en comparaison avec les images du plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) .

Il faut alors noter que la résolution des images de réseau ne devrait pas nous permettre de distinguer des espacements entre franges de moins de 0.02\AA . Nous en concluons que la différence de netteté entre les images du plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) , et celles du plan (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , est la seule signature sur ces images de microscopie électronique de l'éclatement des raies de Bragg du diagramme de poudres synchrotron.

Par la combinaison des deux points mis en évidence sur les images de réseau, on est donc amené à conclure que l'échantillon est très homogène, et que ce que l'on a observé à basse température par le rayonnement synchrotron n'est pas une séparation de phases classique. Par ailleurs, les deux expériences de diffraction X et de diffraction des électrons n'ont pas permis de mettre en évidence d'éventuelles poches ferromagnétiques qui seraient incluses dans la matrice d'ordre de charges. La clef pour répondre à cette question peut être apportée par une analyse plus quantitative des caractéristiques microstructurales du composé. Nous allons proposer une première approche pour aller dans ce sens, où des informations sur la microstructure sont extraites à partir de données de diffraction sur poudres à haute résolution. Nous mettrons ainsi en évidence l'importance des microdéformations, et le rôle de leur anisotropie dans la transition à T_{CO} .

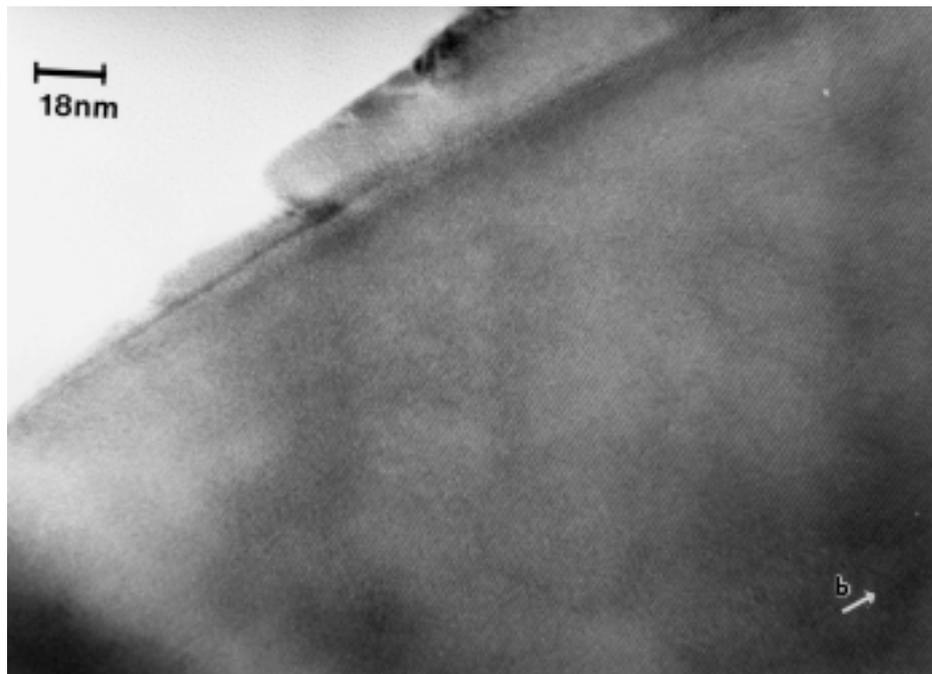


FIG. 3.7 – Images de réseau du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$: Aucun défaut n'est détecté sur une échelle de 800 \AA .

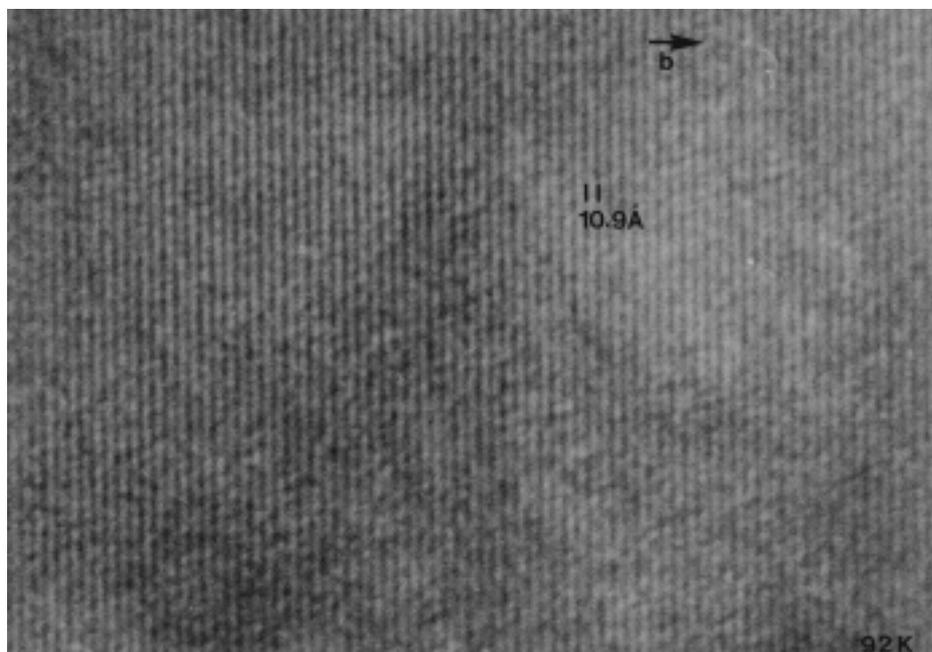


FIG. 3.8 – Images de réseau du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, vue agrandie de la figure 3.7. Axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$

3.2.3 Analyse phénoménologique des microdéformations

Procédure Rietveld utilisée

Nous avons introduit dans la section 2.3, comment extraire des informations microstructurales par l'analyse de données de diffraction à l'aide de méthodes spécifiques. Etant donné la faible symétrie des structures étudiées, nous n'effectuerons qu'une analyse simplifiée, utilisant des modèles phénoménologiques qui permettent d'améliorer la prise en compte du profil des raies des diagrammes de poudres. Ces modèles tiennent compte de l'élargissement anisotrope des profils de raies dus aux microdéformations dans les composés étudiés. Les paramètres que l'on extrait de ces modèles ont un rapport aux écarts que les structures réelles présentent avec un ordre tri-dimensionnel parfait. Ces paramètres doivent être interprétés pour pouvoir conclure sur l'origine physique de l'élargissement observé. Nous avons vu, que ce type de méthodes permet également distinguer les effets de la taille des particules des effets dus aux microdéformations sur l'élargissement des raies.

Nous avons alors constaté que l'inclusion d'un paramètre de taille isotrope n'influe pas sur la qualité l'affinement des données de diffraction à $T = 250\text{K}$. Cela conduit à une taille apparente des cristallites qui est peu significative ($\approx 15042(50)\text{\AA}$). Pour l'ensemble des autres affinements, cet effet a donc été négligé.

L'anisotropie de l'élargissement due à l'effet des microdéformations induit quant à elle, une dépendance complexe de l'élargissement en fonction des indices hkl . Elle est manifeste dans *tous* les échantillons de perovskite de manganèse étudiés dans cette thèse. Pour la modéliser, nous avons privilégié la formulation de J. Rodríguez-Carvajal (voir 2.3.5). Le modèle phénoménologique simule l'élargissement des raies de Bragg, par une distribution statistique des paramètres de la métrique. Les variances et co-variances de cette distribution sont les paramètres du modèle qui traduisent la moyenne de poudres de la distribution statistique des microdéformations au sein de chaque cristallite. L'affinement de ces paramètres par la méthode de Rietveld donne alors accès à des informations importantes sur l'origine physique de l'élargissement.

Les paramètres microstructuraux de l'affinement par trois phases du diagramme du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ à $T = 195\text{K}$ sont détaillés dans la table 3.2. Ces paramètres corres-

3.2 Séparation de phases sous champ magnétique et phénomènes microstructuraux à champ nul

à $T = 250K$: Phase unique						
S_A	S_B	S_C	c_{AB}	c_{AC}	c_{BC}	ξ
0.339(7)	0.486(4)	0.234(2)	1.25(5)	0.35(4)	0.63(4)	0.459(4)
Microdéformation apparente : $\bar{\varepsilon} = 7.80(0.92)\%$						
à $T = 195K$: Trois phases						
<i>Phase 1</i>						
S_A	S_B	S_C	S_D	c_{AB}	c_{AC}	c_{BC}
0.310(5)	0.340(8)	0.338(6)	0.188(26)	0.744(13)	-0.532(19)	0.384(38)
c_{AD}	c_{BD}	c_{CD}	ξ			
0 (fixé)	0 (fixé)	-0.614(106)	0.70(2)			
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 7.59(2.27)\%$						
<i>Phase 2</i>	<i>Phase 3</i>	\rightarrow <i>Contraintes appliquées</i>				
S_C	S_C	$S_A = S_A(ph1)$ Pas de corrélations				
0.157(8)	0.351(12)	$S_B = S_A(ph1)$ $\xi = 0$				
Microdéformation apparente		Phase 2 : $\tilde{\varepsilon} = 3.46(1.31)\%$				
		Phase 3 : $\tilde{\varepsilon} = 5.44(3.01)\%$				

TAB. 3.2 – Affinement des éléments de la matrice de variance-covariance, des paramètres du tenseur métrique (A, B, C, D) du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, tirés des affinements combiné des données synchrotron et des données de diffraction de neutron sur monocristal. Description JRC

pondent aux éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres ($A = a^{*2}, B = b^{*2}, C = c^{*2}, D = a^*b^*2\cos(\gamma)$) du tenseur métrique d'une pseudo-maille monoclinique, rapportée à la maille non doublée de la phase HT de paramètres $(\sqrt{2}a_p, \sqrt{2}a_p, 2a_p)$. On peut ainsi directement comparer ces paramètres à ceux obtenus à l'ambiante. Cette table montre le résultat de l'affinement combiné du diagramme de poudres, avec les données de diffraction de neutron collectées sur le même monocristal. La méthodologie de ce type d'affinement sera expliquée dans la dernière section. Leurs résultats y seront représentés sur la figure 3.13 pour $T > T_{CO}$, et sur les figures 3.15 et 3.17 pour $T < T_{CO}$, en même temps que le résultat de l'affinement des paramètres structuraux (tables 3.3 et 3.6) et la

qualité des affinements (tables 3.4). Les structures correspondantes seront discutées dans la section 3.3.

Focalisons-nous ici, sur l'effet des microdéformations, en tentant une représentation de la dépendance de l'élargissement des raies, sur la base tridimensionnelle des indices (hkl) . Une idée de cette dépendance apparaît en l'examinant dans les plans réciproques d'axe de zone $[001]$, $[010]$ et $[100]$. La figure 3.9 montre les modifications de l'élargissement et de son anisotropie à travers T_{CO} . Chaque point y représente une tache de Bragg dont la taille est proportionnelle à l'amplitude de l'élargissement due aux microdéformations. La largeur intégrale du profil de cette raie est calculée par le modèle introduit dans la section 2.3.5. Ce modèle définit les paramètres S_α et $c_{\alpha\beta}$ qui sont reliés, à un facteur multiplicatif près, aux éléments de la matrice de variance-covariance des éléments du tenseur métrique $\{\alpha_i\} = \{A, B, C, \dots\}$. Les paramètres de la table 3.2 ont ainsi été affinés par la méthode de Rietveld, sur les 518 raies de la phase HT orthorhombique et sur les 1040 raies de la phase BT monoclinique qui sont indexées sur le diagramme de poudres synchrotron à $T = 250K$ et $T = 195K$ respectivement.

Fluctuations de composition et désordre chimique au-dessus de T_{CO}

Au-dessus de T_{CO} , sur la figure 3.9, on voit que les microdéformations ont une influence légèrement plus importante sur l'élargissement des raies des plans $(0kl)$ et $(hk0)$, que sur celles du plan $(h0l)$. D'autre part, leur influence est plus marquée sur les raies qui se répartissent autour de l'axe \mathbf{b}^* et, dans une moindre mesure, autour de l'axe \mathbf{c}^* . L'anisotropie particulière de ces élargissements dans l'espace réciproque a son origine dans les corrélations $c_{\alpha\beta}$, entre paramètres de microdéformation. La table 3.2 montre que celles-ci sont toutes positives. L'affinement de la corrélation c_{AB} donne une valeur absolue plus grande que 1 : il faudrait idéalement la fixer à 1 ce qui revient à considérer que a et b sont corrélés à 100%. Le fait que toutes les corrélations sont positives, signifie que lorsque l'un des paramètres de maille a , b ou c a tendance à augmenter localement, les autres ont tendance à augmenter avec lui : autrement dit, ces corrélations sont associées à des fluctuations du volume de la maille.

Or, en faisant l'hypothèse que l'échantillon est stœchiométrique en oxygène, ce volume est proportionnel à la concentration $x = [Pr + Ca]/[Mn]$ locale. Une telle fluctuation du

volume de maille peut donc provenir d'un gradient de cette composition. D'autre part, l'anisotropie de ces microdéformations peut s'interpréter comme si l'effet des fluctuations de composition était couplé à un effet de désordre chimique. Ce dernier influencerait sur l'inclinaison locale des octaèdres. Comme cette inclinaison consiste en des rotations des octaèdres MnO_6 dans la symétrie $Pbnm$ qui prennent les directions \mathbf{b} , et \mathbf{c} , ceci expliquerait la concentration de raies élargies autour des directions \mathbf{b}^* , et d'une manière moindre, autour de la direction \mathbf{c}^* .

En fin d'affinement, on utilise les valeurs des paramètres phénoménologiques ainsi déterminé en appliquant successivement les formules 2.34, 2.35, 2.39 et 2.28 pour calculer les valeurs anisotropes des microdéformations apparentes $\varepsilon_{hkl} = \delta d_{hkl}/d_{hkl}$ sur chacune des raies indexées sur le diagramme. La valeur moyenne $\tilde{\varepsilon} = \langle \delta d_{hkl}/d_{hkl} \rangle$ et l'écart quadratique moyen *anis* de ε_{hkl} sur l'ensemble des raies sont données dans la table 3.2. Ces deux paramètres donnent respectivement une mesure qualitative de l'amplitude des microdéformations apparentes moyennes dans l'échantillon pour $\tilde{\varepsilon}$, et une mesure de leur anisotropie pour *anis*. Au-dessus de T_{CO} , on peut donc qualitativement conclure que ces microdéformations apparentes sont assez isotropes, et consistantes avec l'interprétation qu'elles ont pour origine les fluctuations de composition.

Effets spécifiques de la transition structurale à T_{CO}

Nous ne discuterons que de l'élargissement des raies de la phase majoritaire, car c'est elle qui domine en poids statistique, la plupart des profils de raie dans le diagramme à $T = 195K$. On voit que l'amplitude moyenne $\tilde{\varepsilon}$ des microdéformations dans la phase à basse température (BT) est comparable à celle de la phase de haute température (HT) (voir la table 3.2). Si cette phase incluait des poches ferromagnétiques, on s'attendrait à ce que les microdéformations apparentes moyennes soient plus importantes dans la phase BT que dans la phase HT : comme cela n'est pas le cas, il semble que cette hypothèse puisse être exclue.

Par contre, on peut visualiser directement sur la figure 3.9 les modifications que subissent l'élargissement des raies de Bragg dans la phase BT. Même si l'amplitude moyenne des microdéformations est similaire dans les phases HT et BT, on voit des différences essentielles qui concernent leur anisotropie de part et d'autre de T_{CO} . Les microdéforma-

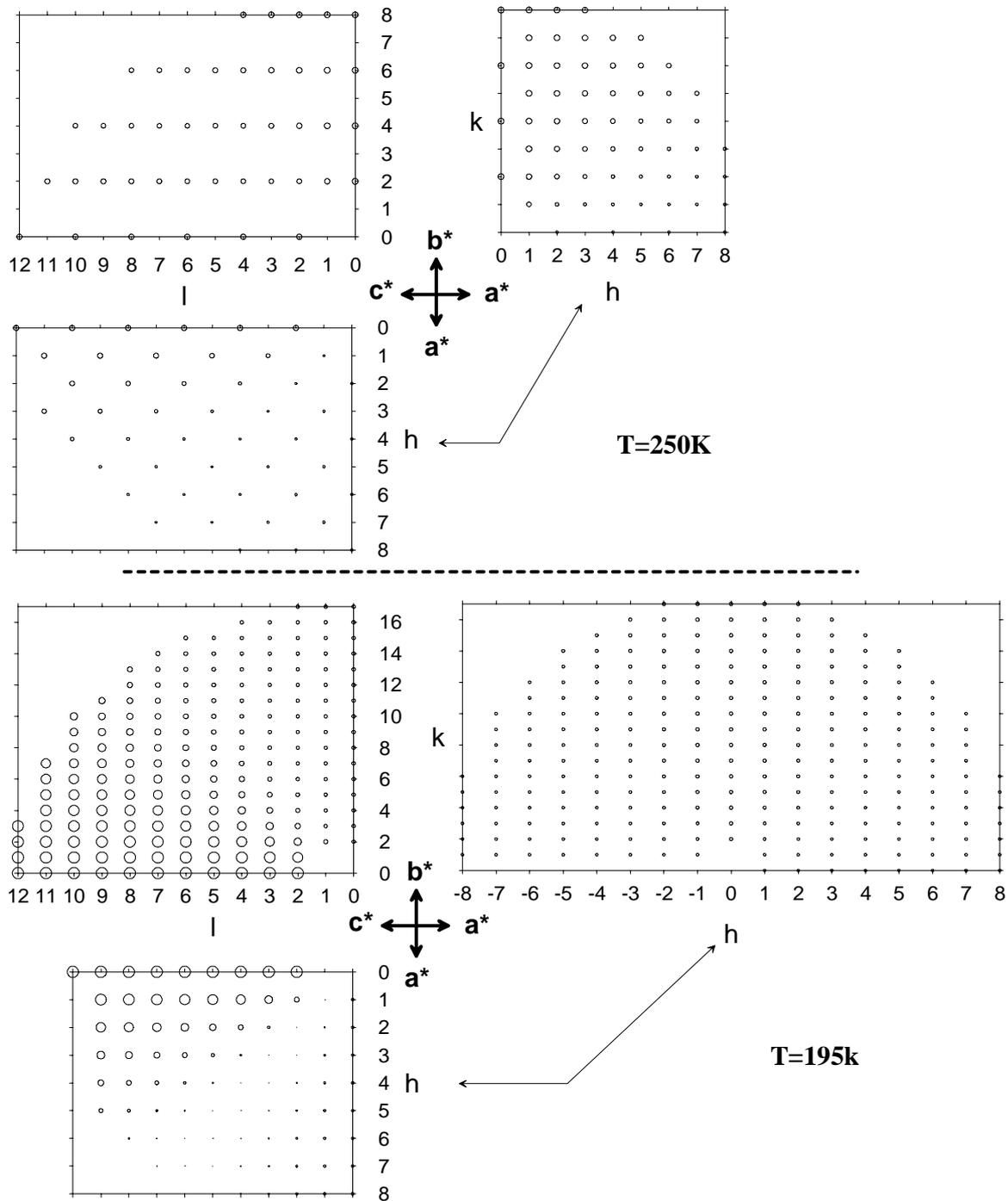


FIG. 3.9 – (En haut) Anisotropie de l'élargissement des raies de Bragg à $T = 250\text{K}$ (indexation dans la maille $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$). (En bas) à $T = 195\text{K}$ l'indexation est réalisée dans la maille $(\mathbf{a}, 2\mathbf{b}, \mathbf{c})$, de la maille modulée. La taille des symboles est proportionnelle à l'amplitude des microdéformations, calculé pour chaque tache hkl par 2.35.

tions quasi isotropes de la phase HT sont relaxées dans plusieurs directions de l'espace réciproque à basse température. Elles se concentrent alors essentiellement autour de la direction $(00l)$. Ces observations traduisent la modification des corrélations entre les paramètres de microdéformation dans la phase BT. Deux d'entre elles, qui impliquent le paramètre \mathbf{c}^* deviennent négatives, et méritent donc que l'on s'y attarde.

Tout d'abord, le fait que la corrélation c_{AC} soit négative a une relation directe avec l'ordre de charges qui s'établit dans la phase majoritaire. En effet, cet ordre conduit à une redistribution de la charge dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . La corrélation c_{AC} , traduit donc le fait que pour cette phase, une diminution locale du paramètre c induit une augmentation des paramètres a et b . Il faut par ailleurs noter que le paramètre de microdéformation S_B associé au paramètre du tenseur métrique $B = b^{*2}$ de la maille HT non doublée, ainsi que la corrélation c_{BC} , sont relaxés par la mise en ordre des charges.

La relaxation des microdéformations associées à l'axe \mathbf{b}^* a également pour origine le changement de métrique à basse température. Un nouvel élément apparaît alors dans le tenseur métrique de la maille monoclinique $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \gamma)$. C'est le paramètre $D = a^*b^* \cos(\gamma^*)$, dont il faut considérer les fluctuations et les corrélations. En particulier, il apparaît que la corrélation c_{CD} devient elle aussi négative. Or, on a $C = c^{*2}$. Donc comme $c_{CD} < 0$ cela implique que si c^* augmente alors $\cos(\gamma^*)$ diminue. Avec $\cos(\gamma^*) = -\cos(\gamma)$, cela signifie que si c diminue, $\cos(\gamma)$ augmente à partir d'une valeur négative ($\gamma > 90^\circ$ dans la phase BT). En conclusion, une diminution locale du paramètre c (qui se produit lorsque la composition locale x se rapproche de $x = 1/2$) conduit à rendre localement la métrique monoclinique plus proche d'une métrique orthorhombique.

Les corrélations négatives observées proviendraient donc de la combinaison de plusieurs effets. L'effet prépondérant est relatif à l'établissement de l'ordre de charges. Il aurait tendance à relaxer les microdéformations dans la phase majoritaire BT. Mais, il semble que d'autres effets subtils doivent être considérés. Ils sont associés, (i) à la monoclinicité de cette phase, (ii) au développement d'une composante importante des microdéformations suivant \mathbf{c} et (iii) à la corrélation de ces deux phénomènes. En conséquence, même si les microdéformations moyennes apparentes $\tilde{\varepsilon}$ restent du même ordre de grandeur dans la phase modulée en dessous de T_{CO} et dans la phase HT, elles sont redistribuées de manière différente dans l'espace réciproque : l'augmentation des microdéformations, qui

sont associées paramètres de la métrique c et γ , est compensée par la relaxation des microdéformations dans les plans (\mathbf{a} , \mathbf{b}). Cette relaxation est cohérente avec les images de réseau d'axe de zone $[001]$ obtenues à 92K par microscopie électronique, montrant une quasi perfection de l'ordre des franges dans les plans (\mathbf{a} , \mathbf{b}) de la phase modulée. Dans cette phase où l'ordre de charges est bien établi, les fluctuations de composition, ou l'écart à la composition $x = 1/2$, se traduirait donc par un type de séparation de phases particulier, que l'on peut concevoir comme l'apparition d'une distribution multi-modale du paramètre c . Enfin, l'augmentation du paramètre de mélange ξ , entre les composantes lorentziennes et gaussiennes du profil pseudo-Voigt élargi choisi pour modéliser les profils de raies (voir la formule 2.38), traduit le passage en dessous de T_{CO} vers une phase dont le profil est plus lorentzien qu'il n'était au dessus de T_{CO} . Ceci indique également une modification de la nature des défauts : nous avons vu dans la section 2.3.5, que on pourrait interpréter ce fait comme l'apparition de défauts planaires.

L'analyse phénoménologique présentée, pas plus que la microscopie électronique, ne nous permettent pas encore de nous faire une idée claire de la structure défectueuse du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. L'étude met surtout en évidence la distribution très particulière des microdéformations dans cet échantillon.

3.2.4 Mesures des propriétés sous champ magnétique

Résistivité

Analyse des courbes Des mesures de la résistivité sous champ magnétique ont été réalisées sur un autre morceau de cristal provenant du même barreau de synthèse. Elles ont été effectuées par T. Lorentz à l'Université de Cologne, et sont représentées sur la figure 3.10.

L'échantillon est d'abord refroidi sous un champ appliqué à partir de l'ambiante (chemin 1). A la remontée en température, on s'arrête dans la phase paramagnétique d'ordre de charges, entre T_{CO} et T_N (chemin 2). Puis, on recommence un nouveau chemin de descente en température sous champ (chemin 3).

Ces mesures peuvent être comparées aux diagrammes de phases (H, T) du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de $x = 0.3$ à $x = 0.5$, publiés par le groupe de Tokura [Yoshizawa96,

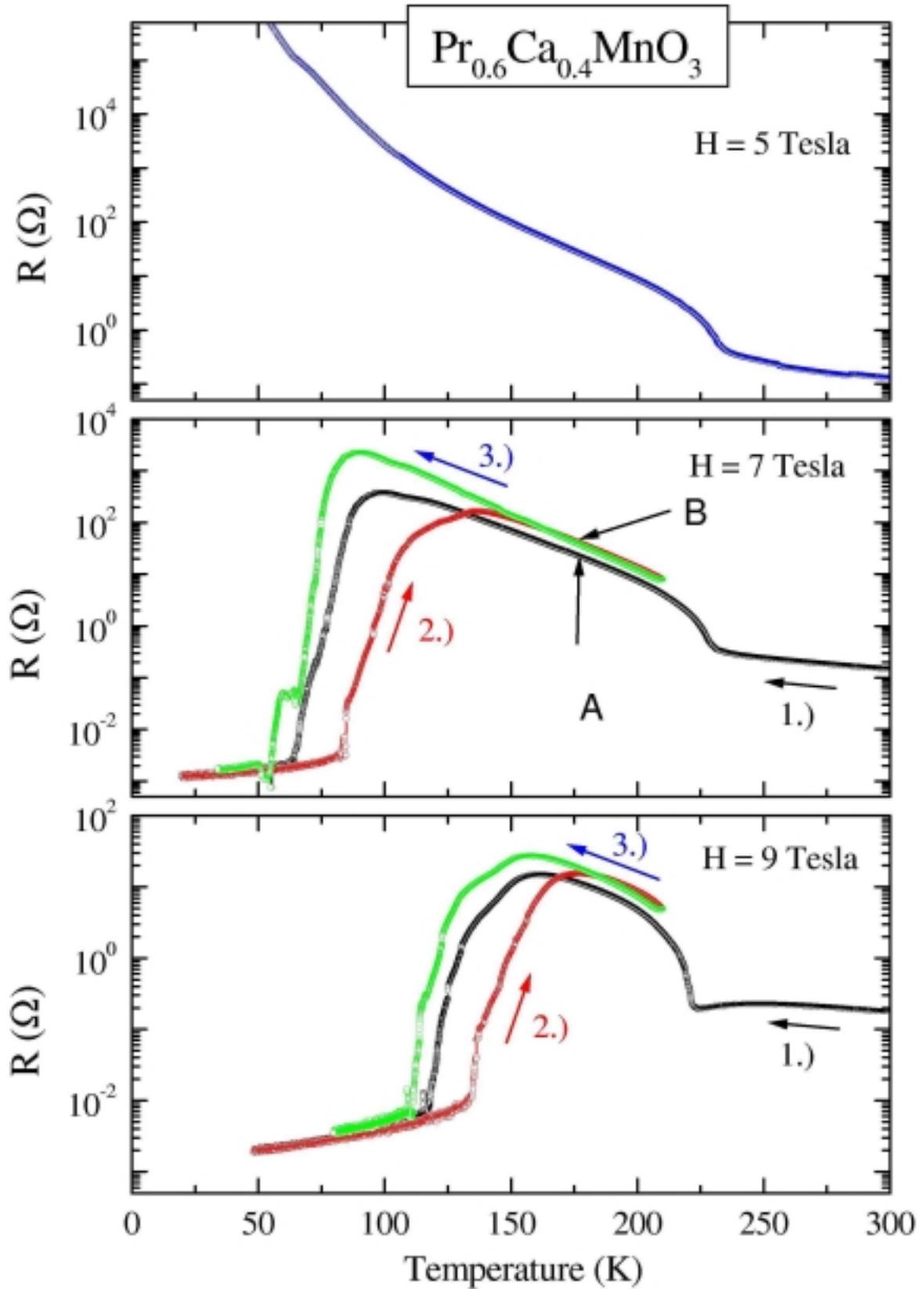


FIG. 3.10 – Evolution de la résistivité sous champ magnétique appliqué dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$

Tomioka96]. Ces études montrent que le champ magnétique a le même effet que l'application d'une pression hydrostatique [Moritomo97] ou chimique. Cette dernière peut s'obtenir comme conséquence des effets stériques, en modifiant $\langle R_A \rangle$, par substitution de différents types d'ions sur le site A de la terre rare [Yoshizawa97]. Le champ magnétique et les pressions de type hydrostatique ou chimique, ont tous en commun qu'ils permettent de modifier la largeur de la bande de conduction des manganites. Sur le chemin 1 on voit que, quelle que soit la valeur du champ, le comportement de la résistivité au dessus de T_{CO} est qualitativement le même. En particulier, le champ ne modifie pas la valeur de la résistance du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ au dessus de T_{CO} . On voit également que la modification de la température de transition T_{CO} sous champ ne dépasse pas $5K$, même si le champ modifie nettement la forme des courbes. Les modifications les plus importantes des propriétés de transport ne se situent qu'en dessous de T_N . On remarque d'autre part qu'à $5T$, l'échantillon ne présente pas de transition isolant-métal. Par rapport aux échantillons étudiés par le groupe de Tokura, ces observations sont consistantes avec une stoechiométrie un peu plus grande que $x \approx 0.4$ pour notre échantillon.

Les courbes que nous présentons ici montrent un effet supplémentaire : lorsque l'on repasse dans la phase d'ordre de charges à la remontée en température, la résistivité n'a plus la même valeur qu'à des températures identiques pendant la descente. En effet, sur la fin du chemin 2 la résistivité devient plus forte (en B) que la résistivité qu'en A sur le chemin 1. D'autre part, sur la deuxième descente (chemin 3) la température de la transition isolant-métal est décalée vers des températures plus basses que lors de la première descente. Ce n'est que si l'on réchauffe le cristal au-dessus de T_{CO} que la résistivité de cet échantillon reprend un comportement en descente similaire au chemin 1. Il faut donc conclure, que l'état du cristal sous champ est différent aux points A et B de la figure. Ceci peut ne peut être que l'indication de propriétés thermodynamiques particulières associées aux transitions du premier ordre.

Interprétation Le scénario est alors le suivant : une phase ferromagnétique et métallique (FMM) apparaît par un phénomène de nucléation induit par le champ magnétique. Cette phase percole à une température T_1 , à la transition de résistivité sur le chemin 1. Inversement, à la remontée en température, les domaines d'ordre de charges piégés

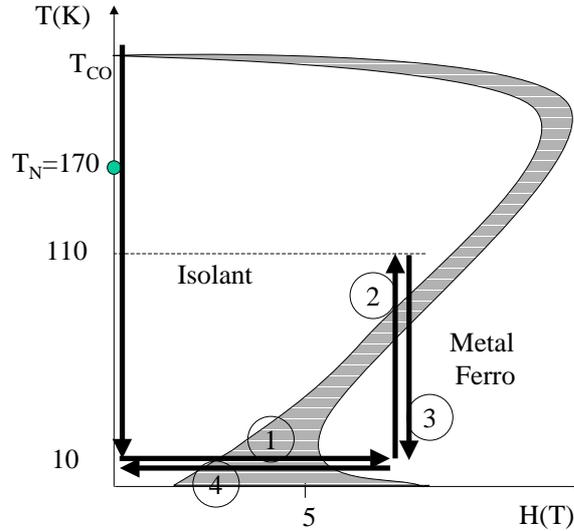


FIG. 3.11 – Les différentes phases du chemin suivi dans le plan (H, T) , pendant lequel nous avons mesuré l'intensité au maximum de la raie (001), dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, sous champ magnétique

dans la phase ferromagnétique, croissent en taille, mais leur percolation intervient à une température T_2 sur le chemin 2 plus haute que T_1 . Les contraintes de volume associées à cette transformation de phases, et la différence d'entropie, plus faible pour la phase ferromagnétique et métallique que pour la phase isolante, ferait alors qu'en B, la fraction ferromagnétique serait plus importante. Comme d'autre part, en ce point, la valeur de la résistivité montre que le seuil de percolation n'est pas atteint, ceci expliquerait pourquoi l'échantillon peut être plus résistif en B qu'en A.

Mesures de diffraction de neutron sur monocristal sous champ magnétique (6T2/LLB)

Procédure expérimentale Pour les mesures sous champ, l'échantillon, placé au centre d'une bobine supraconductrice, ne peut plus être tourné que sur un axe perpendiculaire au plan de diffraction du 4-Cercles. Pour accéder aux raies d'autres régions de l'espace réciproque, le détecteur du diffractomètre doit alors être monté sur un bras levé, lui permettant de sortir du plan de diffusion. Les valeurs de champ accessibles par la bobine utilisée vont de 0 à 7T. Le but ultime de cette expérience aurait été d'obtenir, par l'affinement de collectes réalisées à divers champs et températures, les modèles structu-

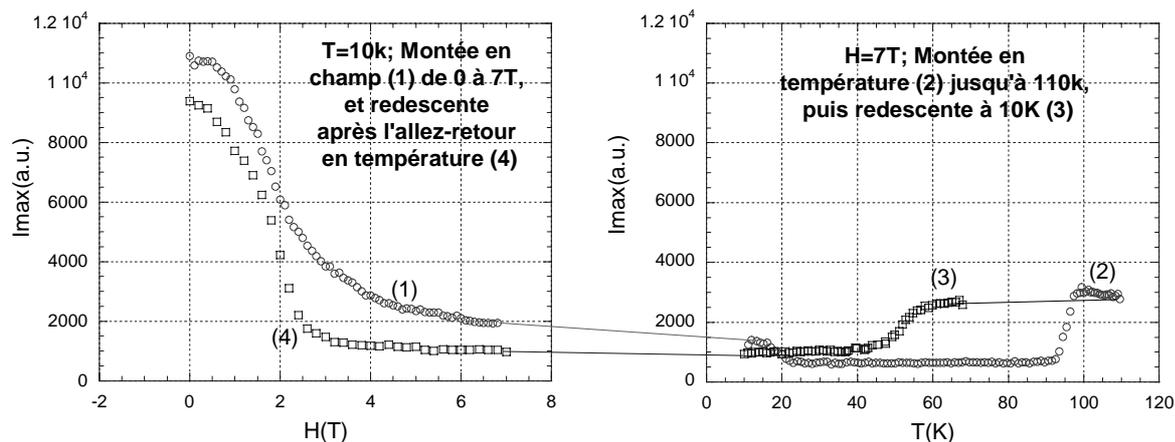


FIG. 3.12 – Evolution sous champ magnétique appliqué, de l'intensité au maximum de la raie (001) du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ dans l'indexation de la maille $(2a_p, 2a_p, 2a_p)$

raux, les fractions volumiques, les structures magnétiques et les moments magnétiques dans chacune des phases isolantes et métalliques qui semblent coexister dans le cristal sous champ. L'essentiel du temps d'expérience a été consacré à ces collectes. Malheureusement, le maillage rend l'affinement simultané des structures nucléaires et magnétiques des différents domaines du cristal extrêmement délicat. Il empêche également une analyse, même qualitative, de l'évolution de l'intensité intégrée des raies d'une collecte à l'autre. Il ressort néanmoins de cette expérience un résultat intéressant. Il concerne l'évolution de la raie (001), indexée dans la maille cubique double $(2a_p, 2a_p, 2a_p)$, et dont nous avons mesuré l'intensité au maximum entre les différentes collectes, aussi bien sur les rampes en température qu'en champ magnétique. L'échantillon a d'abord été refroidi à champ nul jusqu'à 10K . Le chemin que nous avons ensuite suivi dans le plan (H, T) est représenté sur la figure 3.11.

Résultat Le résultat de cette mesure est représenté sur la figure 3.12. Cette raie comprend les contributions des six domaines de macle de l'échantillon dont les fractions relatives seront données dans la table 3.3. Ici, cette raie particulière ne comprend au maximum que quatre contributions antiferromagnétiques. En effet, sur cette raie, deux contributions nucléaires peuvent provenir des raies (001) des deux des domaines de macle dont l'axe c est commun à celui du super-réseau cubique. D'après les déterminations de structure (voir la section suivante), cette raie est une extinction des deux groupes $P2_1nm$ et $Pbnm$,

qui décrivent respectivement les structures modulées et non modulées de part et d'autre de T_{CO} . Si ces domaines présentaient d'éventuelles contributions ferromagnétiques elles n'apparaîtraient pas non plus sur cette raie du monocristal, car elle correspond en fait la raie antiferromagnétique $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ du réseau pseudo-cubique de maille (a_p, a_p, a_p) formé par le réseau des atomes de manganèse. L'intensité n'a donc pour origine que les contributions antiferromagnétiques provenant des quatre autres domaines. Les réflexions antiferromagnétiques de chacun de ces domaines correspondent aux réflexions $\pm\mathbf{k}_1$ ou $\pm\mathbf{k}_2$, où $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ et $\mathbf{k}_2 = (-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, indexées dans la maille orthorhombique $(\sqrt{2}a_p, \sqrt{2}a_p, 2a_p)$ (voir la section 2.1.2). On remarque alors sur la figure 3.12 à gauche, que l'intensité de ces contributions, maximale au début du cycle, n'est pas complètement recouverte à la fin. On peut interpréter ceci de manière similaire aux mesures de résistivité, comme le résultat du piégeage de poches ferromagnétiques dans la matrice AF au retour de la descente en champ (chemin 4). De manière similaire, après l'aller-retour en température 2-3 à 7T (chemins 2 et 3), lorsque l'on transite de nouveau dans la phase métallique en dessous de 40K, l'intensité AF est plus importante, ce qui s'interprète également comme l'augmentation en taille des poches AF incluses dans la matrice ferromagnétique. Il faut noter sur le chemin 2, que le premier effet de la montée semble baisser la contribution AF (de 10K à 20K). Peut-être est-ce dû à une augmentation par activation thermique, de la taille des régions ferromagnétiques.

3.2.5 Les différentes origines des "séparations" de phases observées

Caractéristiques microstructurales du composé à champ magnétique nul

Fluctuations de composition Des phénomènes de séparation de phases macroscopique ont déjà été observés dans d'autres systèmes comme le $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Llobet00a, Garcia-Munoz01a], et le $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Woodward99]. Les données présentées suggèrent d'interpréter ces phénomènes comme la conséquence des fluctuations de composition dans les échantillons étudiés, se traduisant dans certaines régions par de faibles écarts à la stœchiométrie nominale. De tels écarts peuvent se concevoir dans les manganites car ce sont des solutions solides dans lesquelles les ions sur le site A peuvent avoir une différence

de taille importante. L'existence des fluctuations de composition serait masquée à haute température en raison d'une forte mobilité électronique. En imposant des distorsions qui deviennent dynamiques, cette mobilité permettrait aux pré-existantes de posséder des caractéristiques structurales moyennes similaires. Dans ces conditions, si à une composition déterminée le système étudié présente une transition structurale en deçà d'une certaine température, la pré-existence des fluctuations de composition est alors révélée par cette transition. Dans les deux cas cités du $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et du $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, à la transition structurale, seule une partie de l'échantillon, orthorhombique et monophasée à haute température transite vers une structure de métrique monoclinique. L'autre fraction non négligeable de l'échantillon conserve alors la métrique orthorhombique de la phase pristine de HT.

Nous avons eu l'occasion d'étudier les données à HT du $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.85$), étudié par Llobet *et al.* [Llobet00a]. Ceci nous permet de comparer les fluctuations de compositions dans leur composé et avec celle de notre $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ au dessus de T_{CO} . La comparaison, nécessite ici de recalculer le paramètre de microdéformation apparente $\tilde{\varepsilon} = \langle \delta d/d \rangle$, par la même méthode que celle que nous avons employée. En effet, dans l'article cité, les valeurs de $\delta d/d$ sont sous estimées par rapport à celle que l'on donne. C'est parce qu'elles y sont déterminées par la méthode du "Williamson-Hall plot" en utilisant les largeurs à mi-hauteur des profils et non leur largeur intégrale pour extraire les paramètres microstructuraux moyens. La comparaison absolue par l'application de notre méthode, montre que l'amplitude des microdéformations à HT dans le $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.85$) est du même ordre de grandeur que dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Les microdéformations y sont également associées à des fluctuations de composition (corrélations positives) dans la phase HT. Le paramètre $\tilde{\varepsilon}$ y est toutefois ~ 1.5 fois plus important mais possède une anisotropie comparable. Il vaut $\tilde{\varepsilon}(anis) = 11.1(1.1)$, à comparer avec la valeur de $\tilde{\varepsilon}(anis) = 7.80(0.92)$ dans notre échantillon.

Autres interprétations possibles qu'une séparation de phases Les deux études de diffraction X et de diffraction des électrons du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ présentées dans les sections précédentes se distinguent donc de l'étude des systèmes $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ par plusieurs points. Le plus apparent concerne l'évolution de la métrique

des "phases" en présence. Il est en effet remarquable que dans le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, on doit contraindre la métrique des trois "phases" à être identique dans les plans $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \gamma)$, tandis que la phase pristine HT disparaît intégralement. D'autre part, si l'on accepte l'image d'une séparation de phases, l'une des nouvelles phases monoclinique devient largement majoritaire sur les deux autres. Pour la microscopie électronique, l'échantillon semble pourtant posséder intrinsèquement un état homogène en dessous de T_{CO} .

On peut donc questionner si l'éclatement des raies observé par diffraction du rayonnement synchrotron est réellement la signature d'une séparation de l'échantillon en plusieurs phases. L'analyse quantitative de l'anisotropie des paramètres de microdéformation, montre que l'effet principal de la transition de phase à T_{CO} est associé à un changement des microdéformations. Associées aux fluctuations de volume dans la phase HT, elles sont relaxées dans des directions particulières en dessous de T_{CO} . Elles semblent alors être reliées à la redistribution anisotrope de la charge, à laquelle s'ajoute une augmentation des microdéformations dans la direction \mathbf{c} , dont nous n'avons pas encore complètement élucidé l'origine.

Il faut donc insister, sur le fait que d'autres possibilités ne peuvent être écartées. Une première alternative à cette "séparation de phases" serait l'existence d'un défaut conduisant à une microstructure particulière, mais que nous n'aurions été capables de mettre en évidence par microscopie électronique. La deuxième possibilité envisageable, serait d'interpréter l'éclatement des raies $(00l)$ comme l'apparition d'une surstructure. Sa maille serait d'un ordre bien plus important que celui de la maille double de la maille orthorhombique de la phase HT. Nous n'en décrivions que la pseudo-symétrie, en utilisant artificiellement trois mailles monocliniques identiques, excepté par la valeur de leur paramètre c . L'existence d'une surstructure pourrait être testée par la recherche d'une maille unique, susceptible d'indexer l'ensemble des pics que nous indexons par trois phases. Une telle maille peut être recherchée à l'aide d'un programme d'indexation, comme DICVOL91 [Boutlif91] ou TREOR [Werner85]. Pour le moment, ceci n'a pas encore été testé.

Séparations de phases sous champ magnétique

L'interprétation commune des phénomènes magnéto-résistifs du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, tels que nous les avons illustrés dans la section 3.2.4 par des mesures de diffraction et de

résistivité sous champ magnétique, est la percolation de régions FM dans une matrice CO. Dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, cette interprétation est corroborée plus quantitativement par l'étude de plusieurs propriétés macroscopiques des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 0.5$) [Hardy01, Deac01]. D'autre part, les séparations de phases induites sous champ s'accompagnent de phénomènes de relaxation de la résistivité lorsque le champ est supprimé et que l'échantillon est dans l'état FM métastable [Anane99]. L'interprétation de cette relaxation est que les régions FM et AF forment un système à deux niveaux qui fluctuent lentement dans le temps [Anane00]. Les résultats que nous présentons ici sur le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, sont également compatibles avec ce scénario de percolation d'une phase FM. Cependant, ils ne permettent pas de discuter de la nature dynamique des transformations induites sous champ.

L'étude exhaustive des caractéristiques microstructurales de ce monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, permet toutefois de clarifier l'origine des séparations de phases dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Cette étude montre une différence de nature entre les propriétés microstructurales particulières de cet échantillon à champ nul, et ses propriétés macroscopiques sous champ magnétique : les premières montrent qu'à haute température, l'échantillon présente une phase unique, et qu'en dessous de T_{CO} , elle se transforme quasi intégralement en une phase modulée dont les caractéristiques microstructurales sont complexes, et ne semblent pas présenter les caractéristiques attendues d'une réelle séparation de phases macroscopique. Par contre, nous nous accordons à conclure, comme les données déjà publiées sur d'autres échantillons de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 0.5$), que les transitions de phases de notre monocristal sous champ magnétique résultent de la percolation entre des phases isolantes et AF et des phases FM. Comme l'échantillon présente en dessous de T_{CO} , un ordre de charges commensurable presque idéalement parfait, nous pensons pouvoir conclure que la magnéto-résistance du cristal a pour origine des phénomènes de percolation au sein de cette phase d'ordre de charges homogène, sans invoquer nécessairement que des poches FM pré-existent à champ nul. Les détails microstructuraux, qui sont la manifestation des écarts à cet ordre n'ont été mis en évidence que par diffraction sur poudres du rayonnement synchrotron, et résistent à l'interprétation du phénomène comme une séparation de phases.

3.3 Affinements de structure de la phase d'ordre de charges

Nous allons désormais nous focaliser sur la détermination structurale par diffraction de neutron des déplacements atomiques modulés à l'origine des raies de surstructure observées dans ce monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Pour avoir encore plus de confiance dans les résultats, ces affinements seront combinés avec l'affinement des données de diffraction de poudres du même monocristal broyé, que nous avons déjà présenté dans la section précédente.

Cette étude conduit au résultat essentiel de la thèse, qui nous autorise à remettre en cause le modèle ionique standard selon lequel la distorsion structurale dans le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 1/2$) reflète l'existence d'ordre de charge $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ qui résulterait des corrélations Coulombiennes et de l'effet JT coopératif sur les ions Mn^{3+} . Nous verrons quelles nouvelles interprétations du magnétisme et de la localisation électronique, sont suggérés par cette étude structurale.

3.3.1 Affinements combinés RX-Neutrons à $T > T_{CO}$

A $T = 280\text{K}$, le cristal est dans la phase paramagnétique isolante. L'affinement des données neutrons est réalisé en utilisant la méthode décrite dans la section 2.1.2. Nous avons vu dans la section 3.2 qu'à cette température, l'échantillon est monophasé. Le profil des raies se décrit en indexant le diagramme synchrotron par une phase unique et orthorhombique (table 3.1). Il faut par ailleurs lui appliquer un modèle d'élargissement des raies de Bragg, pour prendre en compte l'effet des microdéformations (table 3.2). Le résultat de cet affinement combiné est représenté graphiquement sur la figure 3.13. La structure déterminée est similaire à celles qui sont déjà publiées [Jirak85]. Les paramètres structuraux sont résumés dans la table 3.3 et les facteurs de reliabilité de l'affinement combiné sont données sur la table 3.4. La structure possède la symétrie $Pbnm$. L'unique site de manganèse possède un environnement octaédrique pratiquement non distordu ($\Delta = 0.119 \times 10^{-4}$). La valeur moyenne des distances Mn-O est caractéristique d'un site de valence intermédiaire (BVS=3.52(3)). On peut aussi remarquer que les angles d'échange Mn-O-Mn sont pratiquement égaux dans les directions principales des axes de la maille cubique idéale.

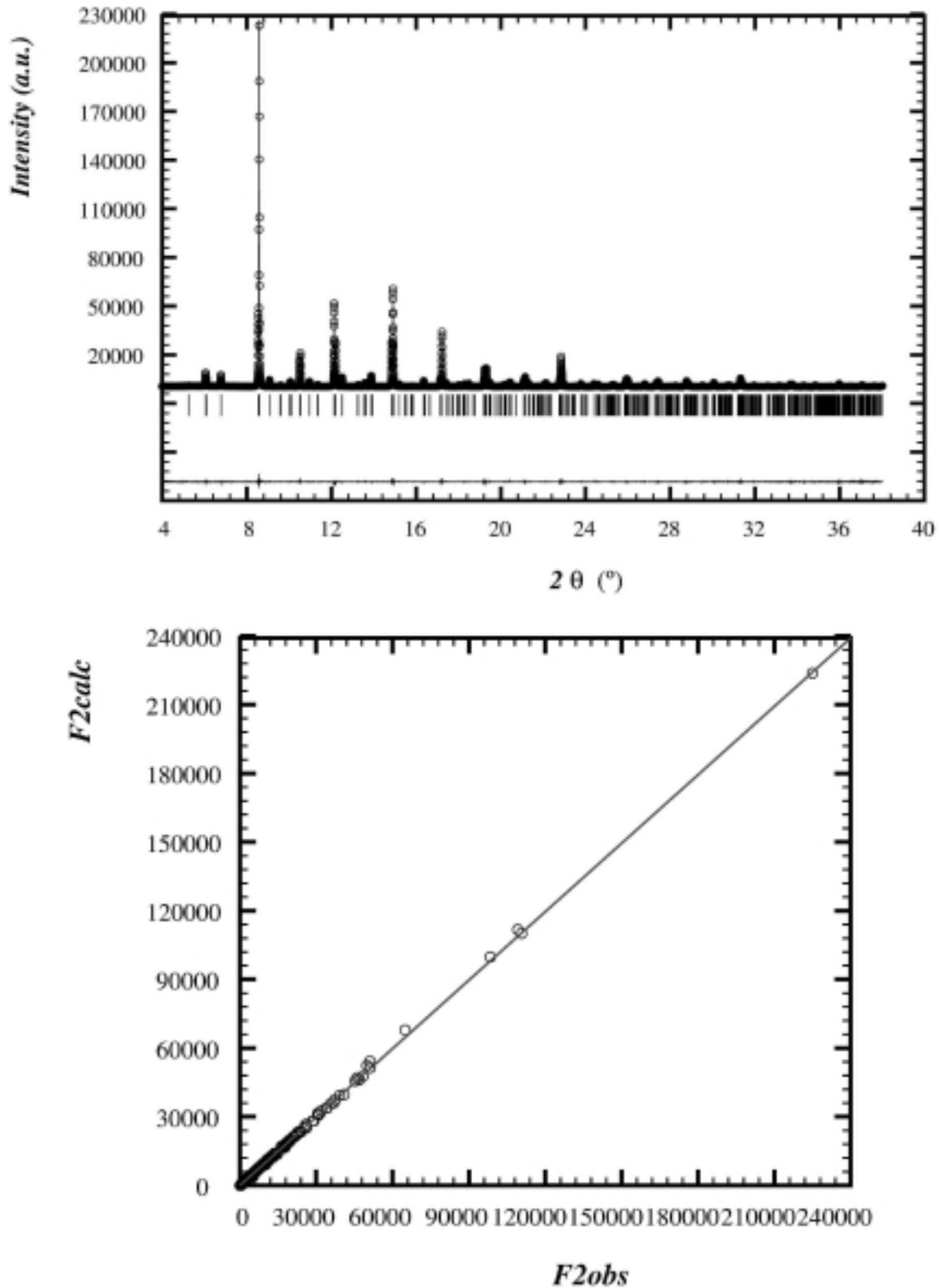


FIG. 3.13 – (en haut) Affinement combiné du diagramme de poudres synchrotron à $T = 250K$ et (en bas) des données de diffraction de neutron à $T = 280K$ sur le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$.

3.3 Affinements de structure de la phase d'ordre de charges

Atome	Pos. de Wyckoff	x	y	z	B_{iso} ($\times 10^{-4} \text{\AA}^2$)	Occ.
Mn	4b	0	1/2	1/2	0.30(2)	1/2
Pr	4c	0.5061(2)	0.5316(1)	1/4	0.42(1)	0.305(0)
Ca	4c	0.5061(2)	0.5316(1)	1/4	0.42(1)	0.203(0)
O ₁	4c	0.4302(3)	0.9867(2)	1/4	1.09(9)	0.502(2)
O ₂	8d	-0.2850(2)	-0.7141(2)	0.0363(1)	0.95(6)	1.004(2)
$d_{MnO_1}(\text{\AA})$		1.9544(03)($\times 2$)	Mn-O ₁ -Mn($^\circ$)		157.25(1)	
$d_{MnO_2}(\text{\AA})$		1.9646(10)($\times 2$)	Mn-O ₂ -Mn($^\circ$)		157.16(4)	
		1.9500(10)($\times 2$)				
Fractions relatives des domaines(%)						
A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	
19.0(3)	10.3(2)	20.4(4)	21.3(3)	12.1(2)	16.9(3)	

TAB. 3.3 – Résultat de l'affinement combiné des données synchrotron sur poudres à $T = 250K$, et des données neutron sur monocristal du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ au dessus de T_{CO} , à $T = 280K$, avec des facteurs d'agitation thermique isotropes. Le profil du diagramme de poudres est modélisé par la méthode décrite dans les sections 2.3.4 et 3.2.3 : les paramètres extraits sont indiqués sur la table 3.2. Pour les facteurs de reliabilité : voir la table 3.4. Les paramètres structuraux et les facteurs d'agitation thermique sont affinés simultanément sur les deux jeux de données. Les positions atomiques sont décrites dans le groupe d'espace $Pbnm$. Les distances Mn-O et les angles Mn-O-Mn de la structure affinée sont également donnés.

Enfin, les fractions relatives des différents domaines sont du même ordre de grandeur.

		Diagramme de poudres synchrotron				Neutrons
T(K)	Pseudo symétrie	Facteurs de profil	n° de phase	Fraction (%)	R_{Bragg}	R_{F^2} (<i>phase unique</i>)
250	$Pbnm$ (RX+N)	$\chi^2 = 2.06$ $R_{wp} = 5.10\%$	1/1	100	1.53%	2.67%
195	$P2_1nm$ (RX+N)	$\chi^2 = 2.73$ $R_{wp} = 5.44\%$	1/3	93.6(3.5)	3.19%	Type de raies : Fondamentales :
	$Pbnm$ (RX)		2/3	3.0(2)	3.60%	(827 raies) : 2.62%
	$Pbnm$ (RX)		3/3	3.4(2)	3.02%	Raies de surstructure : (722 raies) : 10.9%

TAB. 3.4 – Facteurs de reliabilité des affinements combinés RX-neutron. Dans les affinements multiphasés en dessous de T_{CO} , le modèle structural de la phase majoritaire du diagramme synchrotron est fixé à celui de la phase unique et modulée, décrite dans la pseudo-symétrie $P2_1nm$ qui sert à affiner les données de diffraction de neutron. Les phases minoritaires du diagramme synchrotron, quant à elles, sont décrites par un modèle structural moyen, de pseudo-symétrie $Pbnm$.

3.3.2 Affinements à $T < T_{CO}$

Recherche de la solution : affinement des données de diffraction de neutron seules

Recherche de la pseudo-symétrie Pour rechercher la symétrie des déplacements atomiques, nous nous sommes servis des outils de la théorie des représentations et de l'analyse de symétrie, que nous avons présentés dans la section 2.2.2. Ceci nous a permis de décrire les six sous-groupes isotropiques du groupe $Pbnm$ qui ont une maille doublée suivant \mathbf{b} avec un nombre réduit de paramètres structuraux. La méthode nous autorise alors à tenter des affinements stables et non contraints, des données de diffraction de neutron seules. Hormis les contraintes de symétrie imposées par chaque sous-groupe, toutes les composantes des vecteurs de déplacement peuvent être affinées. Le résultat montre alors que les intensités des raies de surstructure sont bien mieux affinées par les modèles de symétrie $P2_1nm$ ou $P11m$, plutôt qu'avec le groupe de symétrie $P112_1/m$. Rappelons que ce der-

3.3 Affinements de structure de la phase d'ordre de charges

Atom	Position de Wyck.	x_0 u_x	y_0 u_y	z_0 u_z	B_{iso} (\AA^2)
Pr/Ca	4c	0.5069(4)	0.5341(2)	1/4	0.50(3)
		<i>0.0128(4)</i>	<i>0.0009(4)</i>		
		0.9931(4)	0.0341(2)	1/4	
		<i>0.0082(3)</i>	<i>0.0036(4)</i>		
Mn ₁	4b	0	1/2	1/2	0.18(3)
		<i>0.0106(2)</i>	<i>-0.0005(3)</i>	<i>-0.0018(3)</i>	
O _{ap}	4c	0.4290(3)	0.9857(2)	1/4	0.54(3)
		<i>0.0138(3)</i>	<i>-0.0027(3)</i>		
		0.5710(3)	0.0143(2)	3/4	
		<i>0.0077(3)</i>	<i>0.0092(4)</i>		
O _{eq} (1)	8d	0.2845(2)	0.7155(2)	-0.0374	0.46(1)
C_2^x, C_2^y, C_2^z		<i>0.0274(2)</i>	<i>0.0032(3)</i>	<i>0.0023(4)</i>	
O _{eq} (2)	8d	0.7155(2)	0.2845(2)	0.4626(1)	0.46(1)
C_1^x, C_1^y, C_1^z		<i>0.0001(2)</i>	<i>0.0008(2)</i>	<i>-0.0024(3)</i>	
Fractions relatives des domaines(%)					
A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
19.4(2)	9.8(1)	19.3(2)	22.5(2)	12.2(2)	16.6(2)

TAB. 3.5 – Affinement des positions atomiques dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ à $T=195\text{K}$, dans la symétrie $P2_1nm$, à l'aide des données de diffraction de neutron seules. Les positions atomiques sont décomposées en une position atomique (x_0, y_0, z_0) , donnée en coordonnées fractionnaires dans la maille de la structure moyenne, et en dessous, en italique, en un déplacement atomique modulé de composantes (u_x, u_y, u_z) (en Angström). Cela fait 24 paramètres de positions atomiques à affiner, au lieu de 30, décrivant de manière équivalente le groupe $P2_1nm$. Les coefficients permettant de construire le déplacement des oxygènes équatoriaux sont ceux apparaissent dans la définition de la fonction de base de la formule 2.14 (voir la section 2.2.2). Cette fonction de base est représentée graphiquement sur la figure 2.5. Les facteurs de reliabilité de l'affinement sont alors $R_{F^2} = 3.07\%$ and $R_F = 3.20\%$ pour les raies fondamentales, et $R_{F^2} = 13.9\%$ et $R_F = 10.1\%$ pour les raies de surstructure.

nier groupe est pour l'instant l'unique modèle proposé pour décrire la structure de l'ordre de charges des manganites $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ (voir la section 1.3.5). Les modèles de symétrie $P2_1nm$ ou $P11m$ donnent tous deux des positions atomiques très similaires. Les données synchrotron de la section précédente nous avaient par ailleurs appris que la maille en dessous de T_{CO} est monoclinique. Donc la phase d'ordre de charges a pour groupe d'espace le groupe $P11m$. Comme ce groupe est un sous-groupe de l'autre groupe $P2_1nm$, qui permet également un bon affinement des données de diffraction du monocristal, nous avons vérifié que le modèle de déplacements atomiques dans la symétrie $P11m$ possède lui aussi une forte pseudo-symétrie $P2_1nm$: cette symétrie permet donc de modéliser correctement le facteur de structure de la phase BT avec moins de paramètres qu'avec le groupe $P11m$. Le résultat des affinements de ces données de diffraction de neutron seules est qualitativement le même que celui des affinements combiné RX-neutron que nous présenterons dans la suite. Leur allure est identique à celle présentée par les affinements combinés RX-neutron réalisés à l'aide de la symétrie $P2_1nm$, et que nous montrerons sur les figures 3.17 et 3.16. Les paramètres structuraux obtenus, décrits en structure modulée, sont résumés dans la table 3.5. La construction des déplacements y est expliquée, en prenant l'exemple de la position $8d$ de l'unique site cristallographique des oxygènes équatoriaux de la maille $Pbnm$. Enfin la comparaison des fractions relatives des domaines, affinés dans les tables 3.5 et 3.3 montre qu'ils ne varient pratiquement pas à la transition.

Centrosymétrie La pseudo-symétrie $P2_1nm$ est non centrosymétrique. Nous avons vérifié par le programme PSEUDO, disponible sur le serveur de programmes de calculs cristallographiques de Bilbao [Kroumova], que la pseudo-symétrie centrosymétrique la plus proche de la symétrie de la structure déterminée a pour groupe d'espace $Pnmm$. Le centre de symétrie du groupe $Pnmm$ se place alors sur les oxygènes générés par l'oxygène $O^{eq}(2) = O_2$ sur la figure 2.5 et les déplacements $C_1^\alpha \approx 0$ ($\alpha = x, y, z$) (voir table 3.5). Ce centre de symétrie relie les deux sites cristallographiques de Mn, qui sont distincts dans le groupe $P2_1nm$. Seulement, l'utilisation de ce groupe d'espace $Pnmm$ impose de trop sévères contraintes sur les angles Mn-O-Mn de la structure : ceux, pour lesquels l'oxygène est un centre de symétrie, doivent être égaux à 180° . Ces contraintes conduisent à des affinements de structure instables.

Atom	Wyck. Pos.	x	y	z	B_{iso}
Pr/Ca ₁	2a	0.5121(9)	0.8936(4)	0	0.55(6)
Pr/Ca ₂	2a	0.9904(8)	0.6089(3)	1/2	0.26(5)
Pr/Ca ₃	2a	-0.0025(9)	0.1426(3)	0	0.55(5)
Pr/Ca ₄	2a	0.4784(9)	0.3613(3)	1/2	0.76(6)
Mn ₁	4b	0	0.8756(3)	0.2490(7)	0.31(3)
Mn ₂	4b	0.9796(3)	0.3746(3)	0.7492(7)	0.13(3)
O ₁ ^{ap}	2a	0.4352(9)	0.1125(3)	0	0.41(5)
O ₂ ^{ap}	2a	0.5742(9)	0.1320(3)	1/2	0.67(5)
O ₃ ^{ap}	2a	0.0562(9)	0.3758(3)	0	0.31(4)
O ₄ ^{ap}	2a	0.9104(9)	0.3847(3)	1/2	0.68(5)
O ₁ ^{eq}	2a	0.3044(8)	0.9845(2)	0.2861(4)	0.26(3)
O ₂ ^{eq}	2a	0.7090(8)	0.2676(2)	0.7891(3)	0.47(3)
O ₃ ^{eq}	2a	0.2112(8)	0.2328(2)	0.7147(4)	0.96(3)
O ₄ ^{eq}	2a	0.7515(8)	0.5191(2)	0.2110(4)	0.41(4)

TAB. 3.6 – Affinement combiné des données synchrotron sur poudres et des données neutron sur monocristal à $T = 195K$. Description conventionnelle de la structure modulée dans la symétrie de groupe d'espace $P2_1nm$ de la maille doublée (**a**, **2b**, **c**) de la maille de haute température. L'origine de la nouvelle maille est translatée de $(0, 3/4, 1/4)$ par rapport la maille HT. Les opérateurs de symétrie dans la convention choisie s'écrivent : $2_{1x} : x+1/2, -y, -z+1/2$; $n : x+1/2, -y, z+1/2$ et $m : x, y, -z$.

Affinements combinés RX-neutron à $T = 195K$

Nous pouvons noter que les affinements réalisés à partir des données diffraction de neutron seules montrent à eux seuls sans ambiguïté, combien les affinements de structure contraints de données de diffraction sur poudres précédemment réalisés sur les phases d'ordre de charges des manganites peuvent être discutables. Dans le but pousser plus loin la comparaison entre notre résultat et les résultats précédemment publiés, nous avons inclus notre nouveau modèle structural dans des affinements combinés des données de diffraction de neutron sur monocristal et des données de diffraction sur poudres collectés

au synchrotron. En bénéficiant de la différence de contraste entre les données de RX et les données de neutron, nous pouvons cette fois-ci décrire ce modèle structural conventionnellement, dans une maille doublée de la maille HT de pseudo-symétrie $P2_1nm$.

Cependant, nous avons vu qu'en dessous de T_{CO} , on doit indexer le diagramme synchrotron par trois phases distinctes. Les données de diffraction sur monocristal ne se prêtent pas à ce type de description multi-phasée, car l'intensité des raies de Bragg est intégrée, et le profil des raies n'est pas exploité. C'est pourquoi nous avons arbitrairement choisi de n'imposer le modèle structural affiné sur les données de diffraction de neutron, que sur la phase majoritaire du diagramme synchrotron. Les phases minoritaires, quant à elles, sont décrites par un modèle structural moyen de pseudo-symétrie $Pbnm$. Comme ce sont les déplacements qui fixent le facteur de structure des raies de surstructure, leur détermination est quasi exclusivement réalisée par les données de diffraction de neutron, et les affinements restent stable pour le diagramme synchrotron, en permettant de prendre en compte les quelques raies de surstructure que l'on peut y observer. Ce diagramme ne contient surtout de son côté, que le détail des caractéristiques microstructurales du composé que nous avons déjà discutées dans la section 3.2.3. La position des raies du diagramme synchrotron est donnée par la métrique monoclinique de la maille doublée ($\mathbf{a}, 2\mathbf{b}, \mathbf{c}, \gamma$). La métrique des phases minoritaires est contrainte à être monoclinique et identique à celle de la phase majoritaire dans les plans ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \gamma$) : l'intensité des raies de Bragg de ces deux phases est calculée par un modèle de structural unique, décrit dans la symétrie $Pbnm$. Le facteur de structure de la phase modulée utilise les pseudo-symétries $P112_1/m$ ou bien $Pmn2_1$.

Discutons maintenant du résultat de l'affinement de structure, réalisé à la fois sur les données de diffraction de neutron et sur la phase majoritaire du diagramme synchrotron. Les figures 3.14 et 3.15 d'une part, et les figures 3.16 et 3.17 d'autre part, montrent le résultat global de ces affinements combinés, pour chaque en décrivant la structure dans les symétries $P112_1/m$ ou $P2_1nm$, pour les données synchrotron et les données neutron respectivement. Il est manifeste, en comparant les figures 3.14 et 3.15, que les données de poudres ne contiennent pas suffisamment d'information pour résoudre les différences entre les deux modèles structuraux. Les raies de surstructure des données de diffraction de neutron assurent la stabilité de l'affinement combiné des diagrammes synchrotron, ces

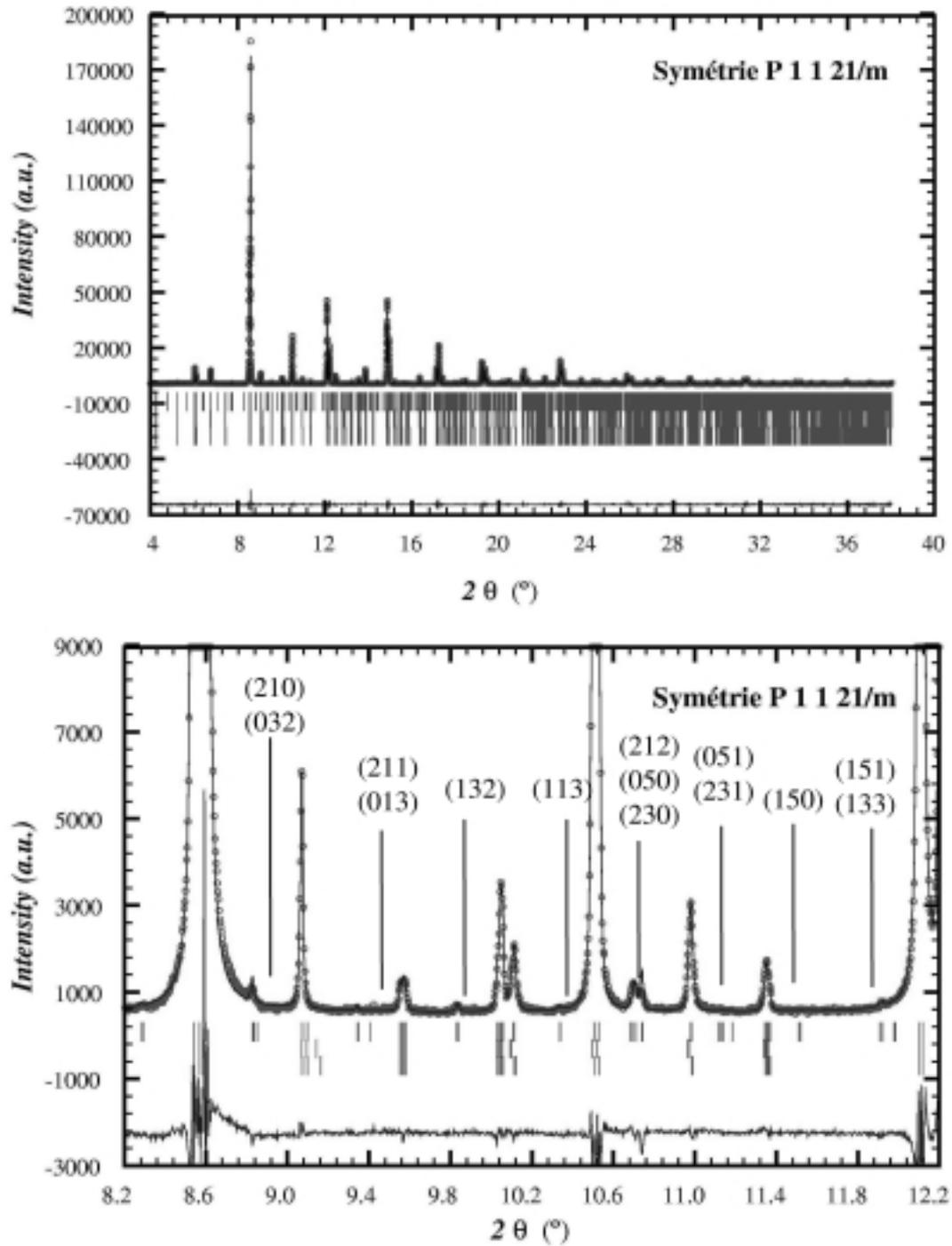


FIG. 3.14 – Résultat de l’affinement combiné RX-neutron à $T = 195K$ dans la symétrie $P112_1/m$ (En haut) : diagramme synchrotron complet. (En bas) agrandissement d’un domaine angulaire présentant quelques raies de surstructure, que l’on a indexées dans la maille double (**a**, **2b**, **c**) (notez l’échelle des intensités).

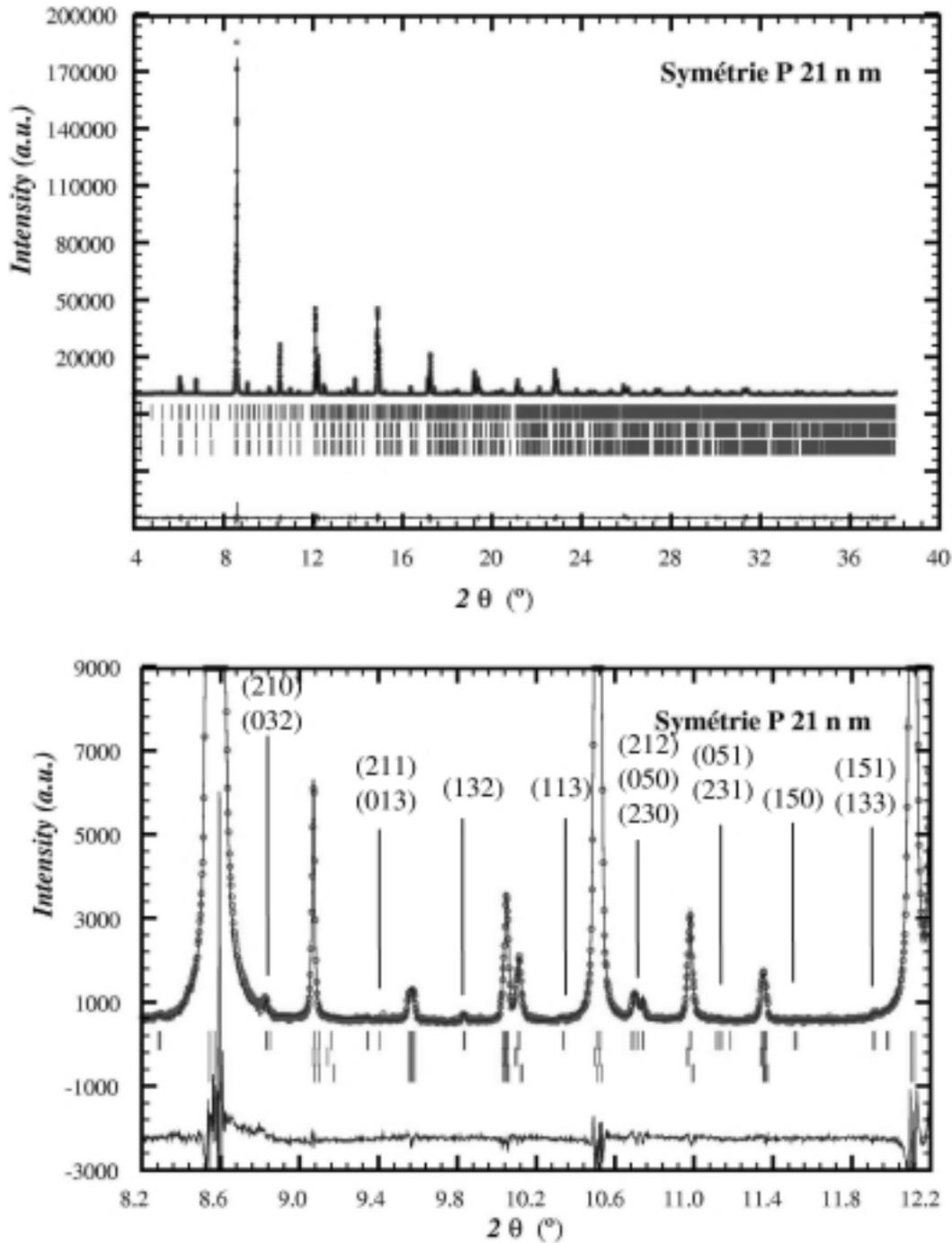


FIG. 3.15 – Résultat de l’affinement combiné RX-neutron à $T = 195\text{K}$ dans la symétrie $P2_1nm$ (En haut) : diagramme synchrotron complet. (En bas) agrandissement d’un domaine angulaire présentant quelques raies de surstructure, que l’on a indexées dans la maille double (**a**, **2b**, **c**).

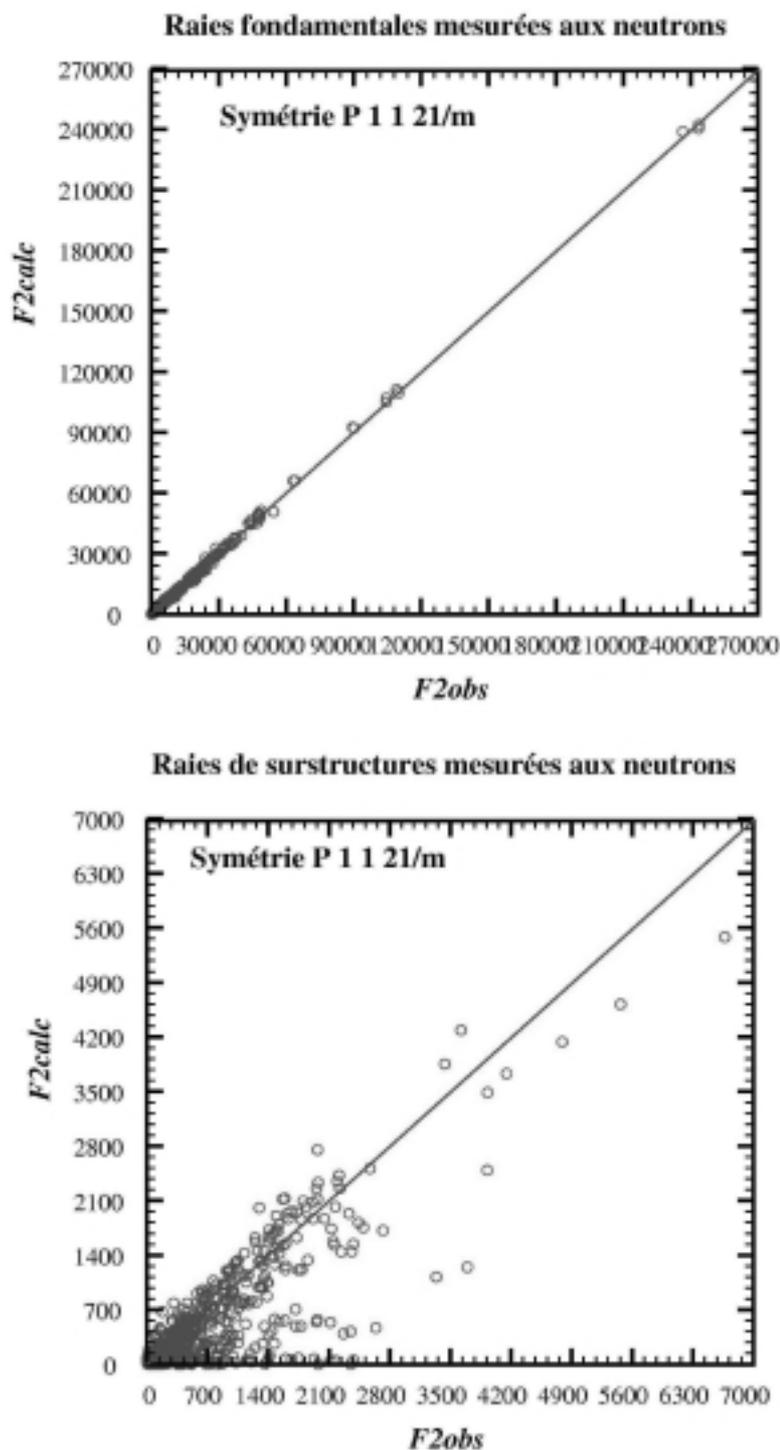
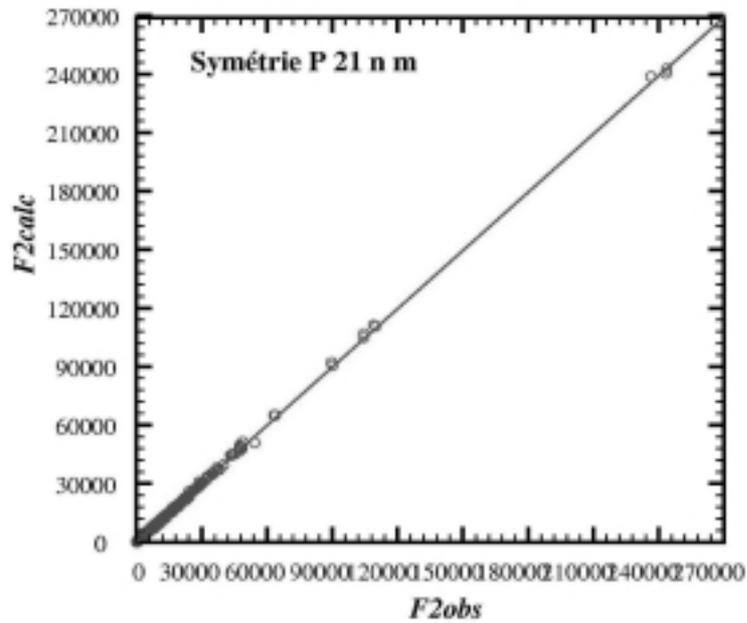


FIG. 3.16 – Résultat de l'affinement combiné RX-neutron à $T = 195K$ dans la symétrie $P112_1/m$. Le résultat de l'affinement conjoint des données de diffraction de neutron sur monocristal, avec les données RX de la figure 3.14. Il représente l'intensité observée en fonction de l'intensité calculée, que l'on visualise séparément sur les raies fondamentales de la structure de base, et sur les raies de surstructure.

Raies fondamentales du monocristal mesurées aux neutrons



Raies de surstructure mesurées sur le monocristal aux neutrons

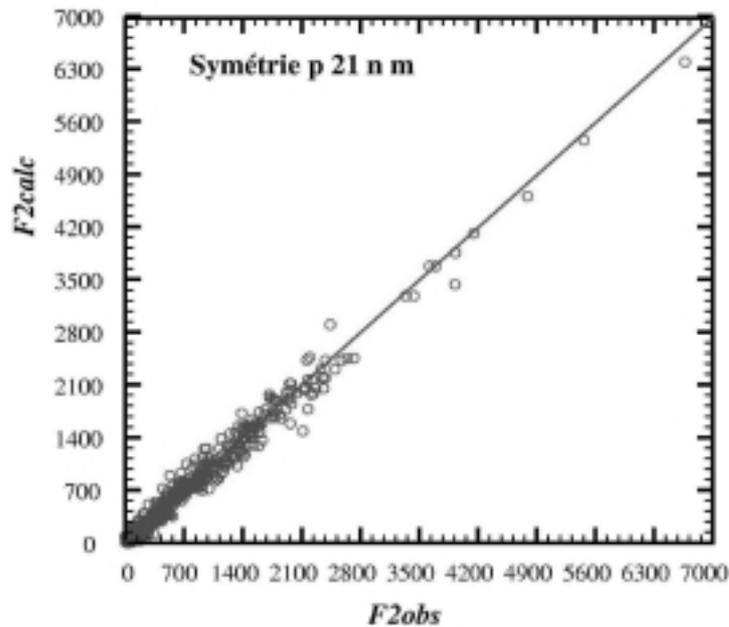


FIG. 3.17 – Résultat de l'affinement combiné RX-neutron à $T = 195K$ dans la symétrie $P2_1nm$. Le résultat de l'affinement conjoint des données de diffraction de neutron sur monocristal, avec les données RX de la figure 3.15.

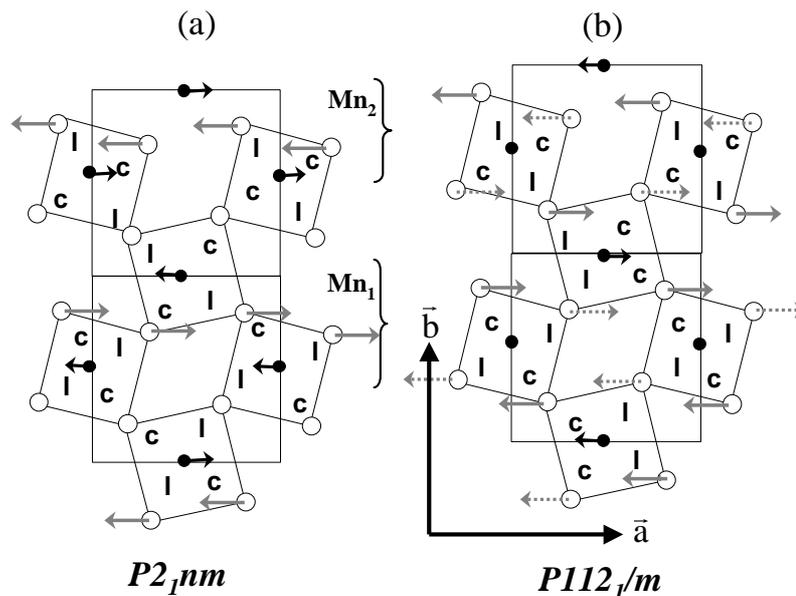


FIG. 3.18 – Plans MnO_2 (a,b) de la structure : représentation schématique des déplacements atomiques dans la symétrie du groupe d'espace $P2_1nm$ (a), avec les mêmes notations que celles de la figure 1.11, qui est rappelée ici en (b).

derniers convergeant pourtant avec des facteurs de reliabilité similaires pour les deux modèles structuraux. Dans la symétrie $P112_1/m$ on obtient en effet $R_{wp}=5.72\%$, $\chi^2=3.02$, valeurs que l'on peut comparer avec celles de la table 3.4 : il est donc difficile de distinguer la qualité cet affinement de celle obtenue par l'affinement du diagramme de poudre avec la pseudo-symétrie $P2_1nm$. D'autre part dans la symétrie $P112_1/m$, le modèle de déplacement affiné ici sans contraintes, est en tout point identique à celui des affinements proposés dans la littérature. Le résultat des mêmes affinements sur les données de diffraction de neutron est quant à lui univoque : il discrimine la symétrie $P112_1/m$, conduisant à des facteurs $R_{F^2}^f=4.49\%$ pour les raies fondamentales, et $R_{F^2}^{ss}=41.1\%$ pour les raies de surstructure. Ceci montre bien que toute l'information sur la modulation structurale est incluse dans l'affinement des données de diffraction de neutron, comme le montre cette fois ci clairement la comparaison des figures 3.16 et 3.17.

3.3.3 Analyse géométrique du résultat obtenu

Symétrie des déplacements atomiques modulés

La figure 3.18a représente schématiquement les déplacements atomiques affinés à l'aide du modèle structural de symétrie $P2_1nm$; nous le dénoterons le modèle A. Nous avons rappelé la même figure, les déplacements attendus par le modèle d'ordre orbital concomitant à un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ que nous avons commenté sur la figure 1.11 à la fin du chapitre 1 (modèle B). En comparant ces deux modèles, on remarque que dans les deux cas, les déplacements sont essentiellement dans la direction \mathbf{a} , qui est la direction transverse au vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$ de la modulation structurale. La contrainte la plus radicale du modèle B, incompatible avec la symétrie des déplacements dans le modèle A, est la contrainte de centrosymétrie sur la moitié de sites de manganèse. Ce sont ces sites mêmes qui sont identifiés aux Mn^{3+} dans ce modèle, la centrosymétrie imposant déjà de fait, que le déplacement des oxygènes autour de tels sites soit symétrique.

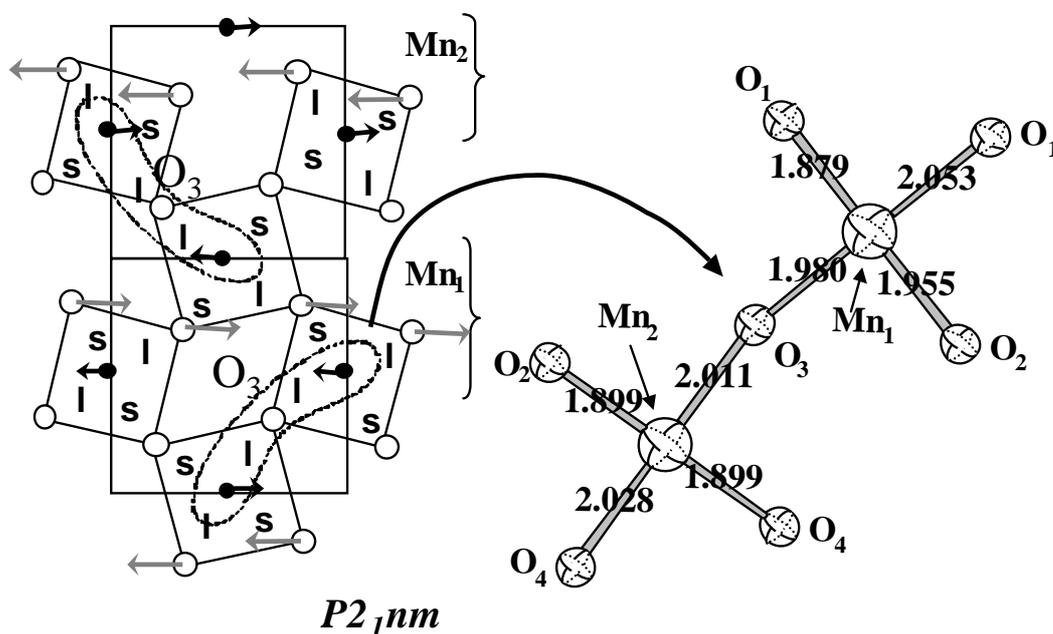


FIG. 3.19 – Plans MnO_2 (a,b) de la structure : caractéristiques des distorsions octaédriques du modèle de déplacements (b) de la figure 3.18 : l'oxygène O_3 est indiqué.

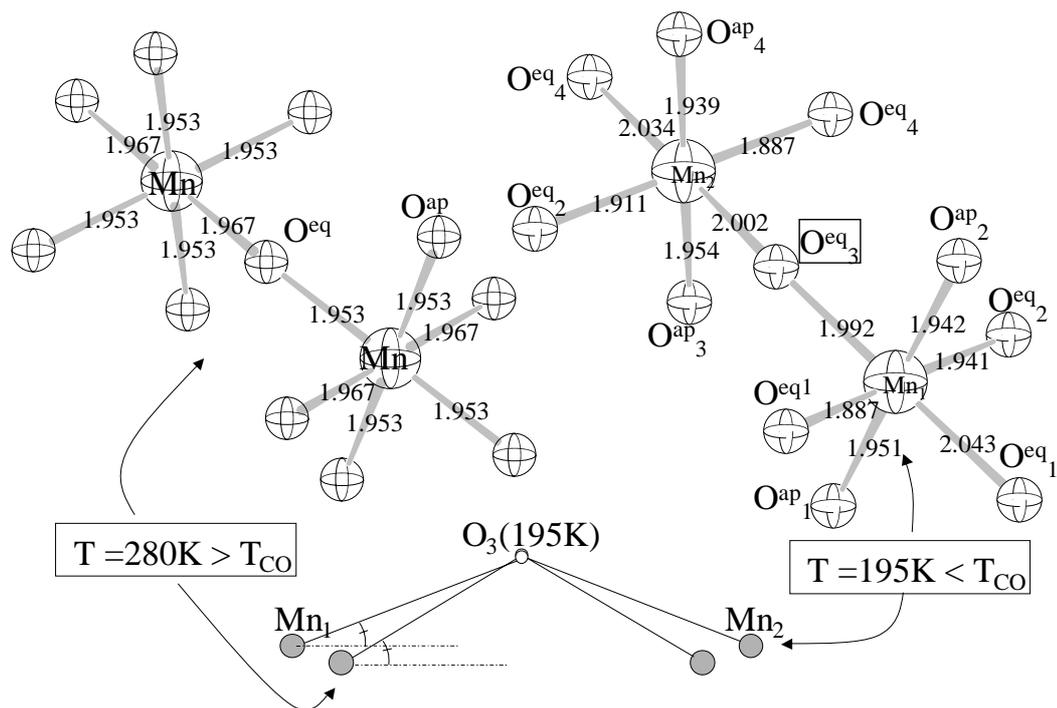


FIG. 3.20 – Variation des distorsions octaédriques et en particulier des distances Mn-O à la transition d'"ordre de charges".

Distorsion des octaèdres MnO₆

L'absence de centrosymétrie dans le modèle A a aussi des conséquences sur les distorsions octaédriques. La structure présente deux sites Mn₁ et Mn₂, qui se répartissent dans des plans **(a, c)**. Ces sites alternent une rangée de Mn sur deux dans la direction **b** (voir la figure 3.18). Du point de vue des distances Mn-O, les deux sites Mn₁ et Mn₂ de cette structure présentent des octaèdres allongés. On peut regrouper ces sites deux par deux en formant des paires Mn₁-Mn₂, lorsque ces octaèdres sont allongés dans une direction commune qui est soit la direction $[1\ 1\ 0]$ soit la direction $[\bar{1}\ 1\ 0]$ de la maille $Pbnm$ (séries de quatre distances l). Le long de cette direction, et au sein de chaque paire, les atomes de Mn se décentrent dans leur octaèdre. Ce décentrage fait donc se rapprocher les Mn de la paire de leur oxygène ligand commun, nommé O₃^{eq}, et qui est en position $2a$ de la structure (voir la figure 3.19 et la table 3.6).

Cette faible élongation est très similaire d'un site de Mn à l'autre. Les caractéristiques géométriques des octaèdres correspondants montrent que ceux-ci gardent tous des axes

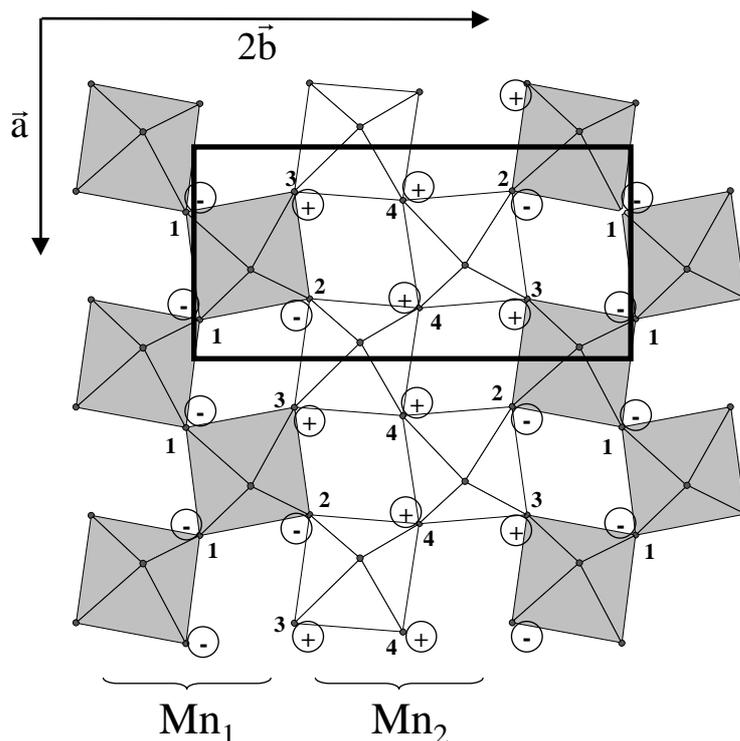


FIG. 3.21 – Ordre des angles d'échange Mn-O-Mn en dessous de T_{CO} , à $T = 195\text{K}$. Les signes "+" et "-" identifient des angles dont la valeur est respectivement plus grande ou plus petite que celle qu'ils avaient au dessus de T_{CO} . Les oxygènes équatoriaux aux sommets des octaèdres sont étiquetés par leur site cristallographique (voir la table 3.6).

pratiquement orthogonaux, tandis que leur élongation se traduit par une répartition des distances Mn-O en six distances non-équivalentes. Sur chaque site, on peut toutefois regrouper ces longueurs en deux longues, deux courtes et deux de moyennes, le long de chacun des axes de l'octaèdre (voir la figure 3.20 et la table 3.7).

Modification des angles d'échange Mn-O-Mn

Nous avons vu qu'à haute température, les angles d'échange $\text{Mn-O}_{ap}\text{-Mn}$ et $\text{Mn-O}_{eq}\text{-Mn}$ sont pratiquement égaux. L'une des modifications importantes de la structure en dessous de T_{CO} , en plus de la distorsion des octaèdres, est une modulation complexe des angles d'échange du plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . Les différents types d'angles $\text{Mn-O}^{ap}\text{-Mn}$ passant par les oxygènes apicaux quant à eux, diminuent légèrement à la transition.

La structure que nous avons déterminée distingue 4 types d'angles dans les plans

Distances			
Mn ₁ -O ₁ ^{ap}	1.951(4)	Mn ₂ -O ₃ ^{ap}	1.954(5)
Mn ₁ -O ₂ ^{ap}	1.942(4)	Mn ₂ -O ₄ ^{ap}	1.939(5)
Mn ₁ -O ₂ ^{eq}	1.942(3)	Mn ₂ -O ₂ ^{eq}	1.913(3)
Mn ₁ -O ₁ ^{eq}	2.041(3)	Mn ₂ -O ₄ ^{eq}	1.888(3)
Mn ₁ -O ₁ ^{eq}	1.888(3)	Mn ₂ -O ₄ ^{eq}	2.033(3)
Mn ₁ -O ₃ ^{eq}	1.991(3)	Mn ₂ -O ₃ ^{eq}	2.000(4)
<Mn ₁ -O>	1.959(1)	<Mn ₂ -O>	1.955(2)
distorsionΔ(×10 ⁻⁴)	5.864	6.388	
BVS	3.53(1)	3.51(2)	
Angles			
Mn ₁ -O ₁ ^{ap} -Mn ₁	156.9(4)	Mn ₁ -O ₁ ^{eq} -Mn ₁	155.3(2)
Mn ₁ -O ₂ ^{ap} -Mn ₁	156.1(4)	Mn ₁ -O ₂ ^{eq} -Mn ₂	155.6(2)
Mn ₂ -O ₃ ^{ap} -Mn ₂	156.7(4)	Mn ₂ -O ₄ ^{eq} -Mn ₂	158.0(2)
Mn ₂ -O ₄ ^{ap} -Mn ₂	156.3(4)	Mn ₁ -O ₃ ^{eq} -Mn ₂	159.3(2)

TAB. 3.7 – Distances Mn-O et angles d'échange Mn-O-Mn à T=195K

(**a, b**). Deux d'entre eux relient des atomes de Mn d'un même site cristallographique (Mn₁-O₁-Mn₁ et Mn₂-O₄-Mn₂). Les deux autres relient des atomes de Mn de deux sites différents (Mn₁-O₂-Mn₂ et Mn₁-O₃-Mn₂) (voir Fig.3.21). Dans chacun de ces groupes d'angles, l'un des angles a une valeur plus grande que la valeur commune qu'avaient ces angles au dessus de T_{CO} , l'autre, une valeur plus petite.

En combinaison avec l'allongement des octaèdres, cette modulation des angles Mn-O-Mn conduit également à une dimérisation des distances Mn-Mn, alors qu'elles étaient toutes approximativement égales dans la phase de haute température.

3.3.4 De l'image ionique, à une image polaronique dans le Pr_{0.60}Ca_{0.40}MnO₃

Nous pouvons désormais montrer pourquoi l'ensemble des caractéristiques géométriques de cette structure est incompatible avec l'image classique de la transition d'ordre

de charges, telle qu'elle a été présentée dans le chapitre 1. Nous allons montrer que les distorsions des octaèdres que nous avons affinées s'interprètent comme la localisation d'un électron sur *deux* sites de Mn. Cette localisation correspond à la formation de paires d'atomes de manganèse, couplés ferromagnétiquement par le double échange de cet électron. Nous justifierons l'appellation de ces paires comme étant des "polarons de Zener", dans le sens où la localisation de cette charge s'accompagne d'une distorsion du réseau des ions qui l'entourent, mais également parce que les degrés de liberté magnétiques et le DE participent à cette localisation.

Absence d'un ordre de charges au niveau atomique

La structure que nous avons déterminée contient deux sites cristallographiques différents pour le manganèse. La simple examen des distances moyennes $\langle \text{Mn-O} \rangle$ sur chacun des sites, montre qu'elles sont identiques à celle de l'unique site de Mn au dessus de T_{CO} . Ceci est confirmé par le calcul des BVS (voir table 3.7). On peut remarquer que la valence déterminée par le BVM est de ≈ 3.5 . Elle est donc supérieure à celle de 3.40, attendue pour le taux de substitution $x = 0.40$ en ions divalents de notre composé. Ceci s'explique par le fait que dans une étude par diffraction sur monocristal, les observations sont les intensités intégrées des raies. L'affinement de structure de telles données conduit en réalité à n'affiner que le modèle structural d'une structure moyenne. Or, comme l'avons vu dans la section 3.2.3, les données de diffraction sur poudres nous apprennent que l'effet des microdéformations est important à toutes les températures, dans l'ensemble des perovskites de manganèse que nous avons pu étudier. Les distances inter-atomiques que l'on détermine sont dans ce cas légèrement sous-estimées par rapport aux distances réelles dans les échantillons étudiés, expliquant ainsi la surestimation de la valence du manganèse dans le calcul des BVS.

L'absence évidente d'un écart entre les valences des deux sites cristallographiques de Mn, et la similarité que présente l'élongation de l'ensemble des octaèdres de la structure que nous avons affinée vont tous deux à l'encontre de l'image ionique d'un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ telle qu'il est très largement employé pour décrire ce type de composé. Le résultat que nous présentons impose donc de ré-examiner quel type de mécanisme de localisation des charges, autre que l'effet combiné des interactions Coulombiennes et de

l'effet Jahn-Teller, pourrait être compatible avec les distorsions de la structure moyenne extraite de cette étude de cristallographie du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$.

Mise en évidence de la formation, et de la mise en ordre, de paires de Zener

Appariement des octaèdres MnO_6 dans la structure La structure, au dessus de T_{CO} , se présente comme un arrangement d'octaèdres dont l'unique site de manganèse présente un octaèdre non distordu. C'est l'une des caractéristique des phases semi-conductrices des perovskites de manganèse, dans lesquelles les fluctuations des distances Mn-O ne se manifestent que de manière dynamique. Le transport électronique se fait alors par le saut thermiquement activé des électrons de la bande d du Mn. En dessous de T_{CO} , pour faire apparaître un lien entre la structure électronique du composé et les distorsions structurales observées, on peut voir également la structure comme l'arrangement régulier d'un nouveau motif structural. Celui-ci est différent de l'octaèdre régulier de la phase de haute température. C'est l'objet qui est représenté sur la figure 3.20, dans lequel les deux sites Mn_1 et Mn_2 de la structure se regroupent par paires, formant avec O_3 , un objet moléculaire $\text{Mn}_1\text{-O}_3\text{-Mn}_2$. Nous avons noté que trois modifications structurales principales se manifestent au sein de cet objet par rapport à la structure de haute température. Il est remarquable qu'elles soient intimement corrélées le long des directions pseudo cubiques $[100]$ et $[010]$ du réseau des manganèses : celles ci sont l'allongement des deux octaèdres Mn_1O_6 et Mn_2O_6 , l'ouverture de l'angle $\text{Mn}_1\text{-O}_3\text{-Mn}_2$ et le décentrage des atomes de Mn. Il est donc tentant d'attribuer une origine physique commune à ces différents mécanismes de distorsion qui concernent à la fois les distances et les angles de la structure. Examinons donc quels rapports ces distorsions pourraient entretenir avec la structure AF-CE des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$.

Appariement des moments magnétiques, par couplage ferromagnétique de DE

Dans l'image ionique, il faudrait associer aux manganèses de chaque paire un état de valence III ou IV, où l'orbitale d_{z^2} de l'ion Mn^{3+} pointe vers l'ion Mn^{4+} . L'origine du couplage magnétique vient alors du super échange entre les moments magnétiques localisés de spins $S = 2$ et $s = 3/2$ des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} respectivement, et est prédit comme ferromagnétique par l'application de l'une des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

Si l'on superpose à cet ordre magnétique de type CE, la structure que nous avons déterminée sur le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, il apparaît une corrélation directe entre les propriétés magnétiques et les distorsions de la structure (voir fig.3.22). On remarque en effet que les moments magnétiques portés par les manganèses de chaque paire "structurale" de Mn sont systématiquement couplés ferromagnétiquement dans la structure magnétique CE. D'autre part, l'augmentation de l'angle Mn-O₃-Mn, suggère qu'au lieu d'une localisation électronique d'un électron sur l'*un* des Mn de la paire, on ait au contraire une plus facile délocalisation électronique sur les *deux* Mn de la paire. La corrélation magnétisme-structure immédiatement mise en évidence suggère donc une alternative à la localisation atomique de la charge sur les sites de Mn : le couplage magnétique au sein de chaque paire Mn₁-Mn₂ dans la structure CE aurait pour origine l'activation d'un processus de double échange local faisant intervenir des électrons localisés sur des paires de Mn.

En remontant la succession des transitions de phases dans notre échantillon, il est alors tentant de proposer que l'ordre magnétique AF-CE n'est en réalité que la mise en ordre de nouvelles unités paramagnétiques, formés de paires de Mn fortement couplées par un mécanisme de double échange local. La transition structurale à T_{CO} quant à elle, serait la signature de la formation de ces paires, qui resteraient paramagnétiques entre elles entre T_{CO} et T_N . Nous allons maintenant justifier l'appellation de ces paires comme des "polarons de Zener".

Existence des polarons de Zener dans les manganites A notre connaissance, seul Goodenough a résumé dans une monographie récente [Goodenough01], les quelques évidences expérimentales qui concluent en faveur de l'existence de tels polarons dans les manganites. A partir de la nuance existant entre les deux types de DE proposés par Zener et De Gennes, que nous avons mentionnée dans la première section du chapitre 1, Goodenough décrit de tels polarons comme des états électroniques intermédiaires. Ces états électroniques particuliers apparaîtraient à la frontière où entrent en compétition les corrélations électroniques, localisant les porteurs de charges à l'échelle atomique dans les phases AF isolante et CO, et le DE De Gennes, conduisant à un comportement de bande de ces porteurs de charge. Du coup, Goodenough restreint l'existence des polarons de Zener à certaines parties bien particulières du diagramme de phases des manganites qui sont les

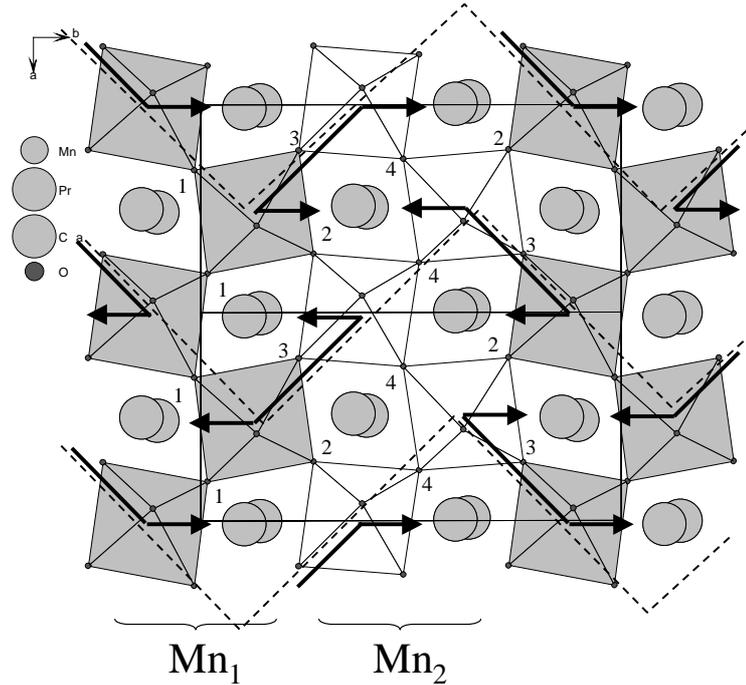


FIG. 3.22 – Les lignes en pointillé représentent les lignes en zig-zag de spins couplées ferromagnétiquement. Les oxygènes équatoriaux sont étiquetés en référence à la table 3.6.

phases paramagnétiques des composés d'état fondamental FM ($x \approx 0.3$) et les différentes phases ferromagnétiques du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 1/8$). Jamais, il n'envisage la possibilité de leur existence dans les phases CO, et continue de considérer que leurs propriétés ont pour origine les corrélations coulombiennes, la cristallisation de Wigner du système d'électrons, l'existence d'un ordre orbital et la théorie du super échange.

Les idées avancées dans cette monographie sont essentiellement corroborées par l'étude des propriétés de transport, d'un cristal du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 1/8$), par Goodenough lui-même ainsi que Zhou [Zhou00]. Dans cet article, les auteurs discutent des modifications des propriétés de transport dans les différentes phases ferromagnétiques d'un monocristal de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.14$), que l'on peut explorer en appliquant une pression hydrostatique sur l'échantillon. Il y est décrit comment à pression faible, le mécanisme de Zener associé au transfert électronique rapide d'un électron à l'intérieur d'une paire de Mn(III)-O-Mn(IV), conduit à la stabilisation des nouveaux états électroniques que les auteurs appellent des "polarons de Zener". En dessous de T_C , dans le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.14$), ces polarons peuvent diffuser dans une matrice d'électrons lo-

calisés expliquant ainsi le caractère ferromagnétique et métallique de cette phase. A plus basse température, un phénomène de localisation électronique équivalent à l'apparition d'un OO, induit à une nouvelle phase qui reste ferromagnétique, mais qui devient isolante (FI). Le composé étudié semble alors présenter les caractéristiques spécifique du composé $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$, dans lequel il apparaît une modulation structurale, de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ par rapport à une maille orthorhombique $(\sqrt{2}a_p, \sqrt{2}a_p, 2a_p)$. Zhou et Goodenough interprètent ce dernier point comme la mise en ordre des polarons de Zener, avec l'orientation de leur axe principal Mn-Mn suivant l'axe \mathbf{c} , dans la phase FI observée à basse température dans leur échantillon.

La véritable nature des déplacements atomiques que nous proposons ici pour le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, apparaît donc comme l'observation unique de la mise en ordre de tels polarons de Zener dans une structure ordonnée. Ceci, par rapport aux idées de Goodenough, suggère d'étendre leur domaine d'existence à la quasi totalité du diagramme de phases des manganites dopés.

Cependant il subsiste alors une foule d'interrogations qui restent en suspens, et dont voici les deux plus importantes : quel est le domaine exact de la stabilité de ces paires, et que devient l'interprétation du magnétisme, au delà du modèle ionique d'OO/CO et de la théorie du super échange, des composé dits CO. Ces questions seront ré-examinées dans le dernier chapitre de la thèse. Auparavant, nous allons continuer à caractériser le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, en en décrivant les propriétés sous l'angle nouveau de la mise en ordre de paires de Zener. Nous nous focaliserons sur la compréhension des effets reliés à l'écart à la stœchiométrie idéale $x = 1/2$, à la fois sur la structure et la microstructure de quelques échantillons frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Chapitre 4

Microstructure et Structures

Magnétiques de Composés Frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Le chapitre précédent a établi une nouvelle corrélation entre magnétisme et structure des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$, en décrivant leurs propriétés comme un ordre commensurable de polarons de Zener plutôt qu'un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Nous allons dans ce chapitre étudier les modifications des propriétés microstructurales et magnétiques observées lorsque x s'écarte de $1/2$ dans une série de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ frittés. Nous nous appuyerons également sur l'étude des phénomènes microstructuraux dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin du chapitre précédent, qui repose la question de l'existence d'une séparation de phases AF/F dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Malheureusement, il nous manque une caractérisation plus précise des propriétés magnétiques de ce monocristal, qui nous permettrait éventuellement de déceler des traces de ferromagnétisme dans notre échantillon, par diffraction de neutron sur poudres ou par des mesures d'aimantation.

De précédentes caractérisations du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ avaient déjà montré qu'aux faibles dopages, le système se comporte comme le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Le dopage induit l'apparition d'une composante ferromagnétique qui résulte du canting des moments magnétiques de la structure AF de type A du composé parent LnMnO_3 ($\text{Ln} : \text{Pr}, \text{La}$). Mais l'évolution des deux systèmes change entre $x \approx 0.15 \sim 0.20$ [Jirak97b], traduisant le caractère plus isolant de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ comparé au $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, à x donné. Le

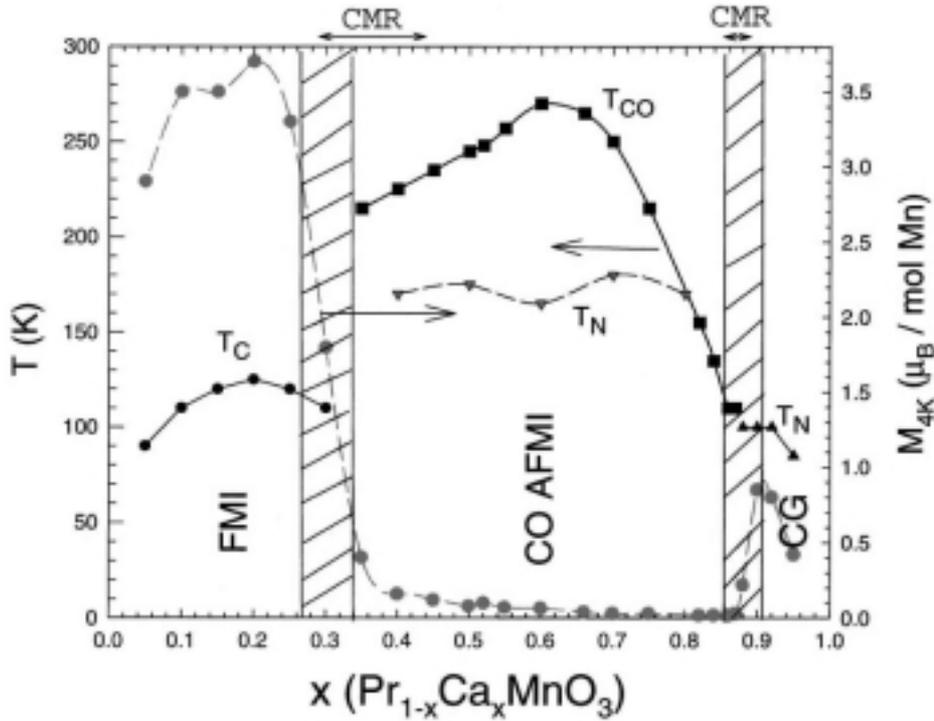


FIG. 4.1 – Diagramme de phase électronique et magnétique du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ tiré de Martin et *et al.* [Martin99]

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ semble alors présenter un état magnétique inhomogène. Deux phases magnétiques qui sont une structure de type A cantée dont l'angle de canting est bloqué à 45° , et une phase probablement ferromagnétique et isolante, coexistent à basse température. De nouveaux phénomènes de séparation de phases recommencent ensuite à se manifester autour de la frontière $x \approx 1/3$ [Martin99]. Ils semblent cette fois traduire la compétition entre la phase ferromagnétique et isolante ($x \sim 0.2$) et les phases d'ordre de charges ($x = 1/3 \sim 0.9$). Les frontières de ces phénomènes de séparation de phases sont assez floues (voir la figure 4.1). Le changement des caractéristiques microstructurales que nous observons dans notre monocristal broyé ($x = 0.4$) ne semble pas s'inscrire complètement dans le scénario d'une séparation de phases F/AF, même si ce scénario explique parfaitement les propriétés du cristal sous champ magnétique.

Nous avons sélectionné trois compositions $x = 0.33, 0.40, 0.5$ d'échantillons de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, synthétisés sous forme de frittés au LPCES (Orsay). L'étude consistera essentiellement dans l'analyse de plusieurs données de diffraction sur poudres de neutron ou des RX. Nous décrirons tout d'abord, l'influence de x sur les caractéristiques struc-

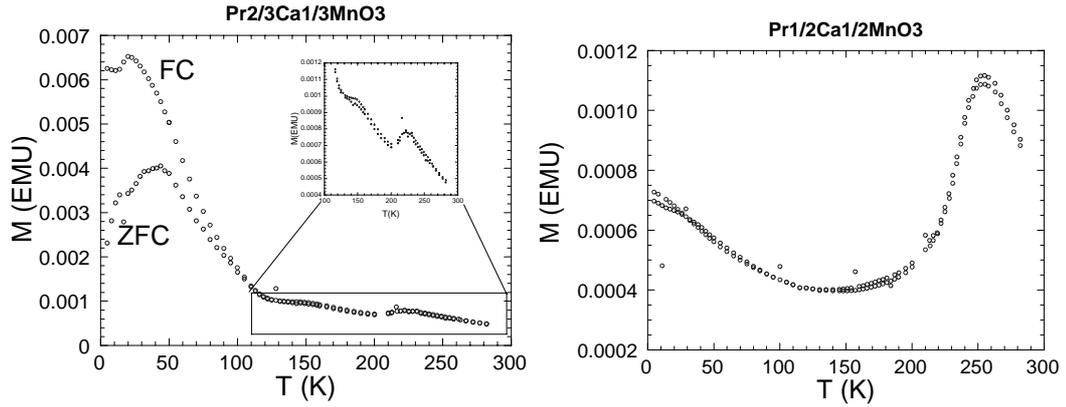


FIG. 4.2 – Evolution de l'aimantation sous faible champ appliqué dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.50$)

turales et microstructurales des trois composés. Ensuite, nous décrirons leurs structures magnétiques. Nous en profiterons pour les mettre en relation, avec le modèle de mise en ordre des paires de Zener décrit dans la section 3.3.

4.1 Etude structurale en fonction de x

4.1.1 Caractérisation des échantillons

Susceptibilité magnétique

Les courbes d'aimantation sous faible champ magnétique appliqué ont été mesurées sur un magnétomètre SQUID pour les deux composés extrêmes de la série ($x = 0.33$ et $x = 0.50$). Elles sont représentées sur la figure 4.2. Les températures de transitions déduites de ces données sont similaires à celles publiées par d'autres équipes [Maignan97, Jardon99]. Pour $x = 0.33$ on peut lire $T_{CO} = 225\text{K}$, $T_N = 160\text{K}$ et $T_{CA} \approx 120\text{K}$. Pour $x = 0.5$, seule la transition à T_{CO} est visible, et on trouve $T_{CO} = 230\text{K}$, si l'on choisit le point d'inflexion que présente $M(T)$ pour définir la transition.

Diffraction de neutron

Etude en température des paramètres de maille L'étude en température des paramètres de maille a été menée sur le diffractomètre G41, du LLB. Les résultats sont pré-

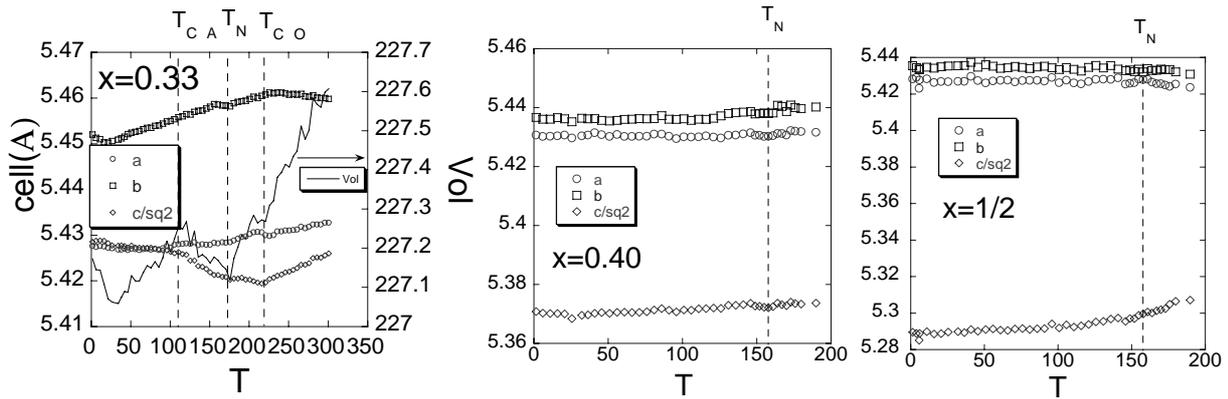


FIG. 4.3 – Evolution en température des paramètres de maille de trois $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$), déterminée sur G41(LLB)

sentés sur la figure 4.3. Ces mesures ont été réalisées entre $T = 1.5\text{K}$ et $T = 300\text{K}$ pour le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, mais seulement jusqu'à $T = 200\text{K} < T_{CO}$, pour les deux autres échantillons. A basse température ($T < T_{CO}$) sur G41(LLB), pour le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, on retrouve les températures de transition mesurées au SQUID. Les échantillons de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ et de $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ ne possèdent qu'une seule température de transition magnétique à $T_N = 165\text{K}$, similaire à celle de l'échantillon de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin.

4.1.2 Etude des microdéformations en fonction de x

Données expérimentales

Nous allons analyser les microdéformations de chacun des échantillons frittés étudiés. Pour une étude de profil précise, les diagrammes de poudres de diffraction de neutron les plus adaptées que nous possédons sont celles du diffractomètre G42(LLB). Il possède dans un domaine en Q intermédiaire, une bonne résolution (voir la figure 2.6), à une longueur d'onde de $\lambda = 2.3433\text{Å}$. Ces diagrammes nous permettront de comparer les caractéristiques des trois échantillons frittés de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ à l'ambiante.

Pour une étude à basse température, nous avons commencé à collecter des données de diffraction du rayonnement synchrotron sur ces échantillons. Une première série de diagrammes a été collectée à LURE sur la ligne W22, à une longueur d'onde de $\lambda = 0.7384\text{Å}$.

Malheureusement, cette expérience ne nous a pas permis d'atteindre le but initial que nous nous étions fixé. Nous voulions obtenir des données exploitables pour faire une étude en température des caractéristiques microstructurales des trois frittés, afin de les comparer à celles du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ du chapitre 3. Cependant, nous avons dû faire face à deux problèmes expérimentaux. Le premier concerne la régulation de la température, l'expérience ayant servi d'expérience test pour l'implémentation d'un cryostat. Avec la consigne de température la plus basse ($\approx 1.5\text{K}$), nous sommes sûrs d'avoir fait transiter les échantillons en dessous de T_{CO} , puisque des raies de surstructure sont observées. Cependant, nous ne pouvons pas être assurés de l'efficacité de la régulation de cette température, pas plus que de sa valeur réelle au niveau de l'échantillon, qui semble probablement être stabilisée autour de 80K . Nous appellerons cette température la basse température (BT). D'autre part, nous avons broyé aussi finement que possible les poudres étudiées. Nous avons également utilisé un dispositif permettant de faire osciller le capillaire de $\pm 1^\circ$ sur son axe. Malgré toutes ces précautions, un deuxième problème est survenu pendant cette expérience. En effet, les discontinuités observées sur les profils de raie signifient que la moyenne de poudres n'a pas été bien réalisée. Ces accidents de profil traduisent la discontinuité de la distribution du nombre de cristallites qui participent à l'intensité entre θ et $\theta + \delta\theta$. La seule information que l'on peut extraire des diagrammes collectés concerne alors la métrique puisqu'elle est donnée par la position des pics. Le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ semble avoir été néanmoins broyé plus finement, et la moyenne de poudres est mieux réalisée. Les diagrammes à BT de cet échantillon sont donc utilisables pour une analyse de profil. D'autre part, nous avons pu collecter un diagramme de diffraction synchrotron à RT sur BM16(ESRF) de cet échantillon. On pourra donc présenter une étude des caractéristiques structurales et microstructurales plus précises du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$.

Evolution en fonction de x , de la monoclinicité à BT

L'étude du monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ nous a montré que la phase de basse température en dessous de T_{CO} est monoclinique, avec un angle monoclinique γ très faible. Ce résultat nouveau mérite une étude approfondie de l'évolution de la monoclinicité en fonction de x et de la température par diffraction à haute résolution. Les données de diffraction de neutron que nous avons sur ces composés n'ont pas la résolution suffisante

Echantillon(x)	a	b	c	γ	Volume
T=RT					
0.33	5.43302(2)	5.46150(2)	7.67507(4)	90	227.738(2)
0.40	5.42309(3)	5.44083(3)	7.65645(4)	90	225.912(2)
0.50 ¹	5.40036(3)	5.41033(3)	7.61347(5)	90	222.448(2)
¹ Affinement combiné RX-N de la table 4.3					
Basse température					
0.33	5.42534(2)	5.44984(2)	7.67363(3)	90.13354(26)	226.888(2)
0.40	5.43733(3)	5.44806(3)	7.60282(5)	90.06272(96)	225.218(2)
0.50	5.44226(4)	5.44670(6)	7.49611(4)	90.04011(105)	222.202(3)

TAB. 4.1 – Evolution de la monoclinicité de la maille de basse température dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, déterminée par l'affinement en "profile matching" des diagrammes de poudre de W22(LURE).

pour observer cette monoclinicité. Au mieux, les diagrammes s'indexent avec une maille de métrique orthorhombique présentant un élargissement anisotrope des raies de Bragg. Cependant, pour cette étude, les diagrammes de poudres collectés à LURE à basse température sont exploitables, malgré les difficultés expérimentales mentionnées, car nous ne recherchons pas ici le modèle structural. On peut alors utiliser les méthodes d'affinement de type "profile matching", où les intensités intégrées des pics indexant le profil sont affinées en même temps que les paramètres de la métrique et du profil. L'éclatement des raies $(hk0)$ et $(h\bar{k}0)$ est par ailleurs visible dans la phase BT, sur les diagrammes présentés par les échantillons de compositions $x = 0.33$ et $x = 0.40$. La très bonne résolution de l'appareil permet donc de déterminer précisément les paramètres de maille, et les résultats sont résumés sur la table 4.1. On peut remarquer, que le volume de maille calculé à partir de ces paramètres a une dépendance linéaire avec la composition nominale x des échantillons.

La dépendance en composition de l'angle monoclinique confirme la signification que nous avons donné à la corrélation $c_{CD} < 0$, observée par l'analyse des microdéformations dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin (voir section 3.2.3) : la distorsion monoclinique de la maille BT, définie par l'élément D du tenseur métrique, est d'autant plus importante

que c est grand, c'est à dire, qu'elle augmente avec l'écart à la composition $x = 1/2$. L'origine physique de la distorsion monoclinique reste néanmoins difficile à interpréter.

Evolution en fonction de x des paramètres de microdéformation à RT

Nous ne possédons pas de jeu de données synchrotron pour effectuer une analyse de l'élargissement du profil des raies que présentent les échantillons de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ et de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ frittés. Pour comparer les caractéristiques microstructurales des trois frittés, nous ne nous appuyerons que sur les données de G42 seules. Le domaine en Q accessible par l'instrument n'est alors malheureusement pas suffisant pour obtenir avec précision les corrélations $c_{\alpha\beta}$ entre les paramètres de la métrique α et β . D'autre part, l'éclatement des raies de la maille orthorhombique dans la phase BT de métrique monoclinique n'est pas visible sur ces diagrammes de diffraction de neutron. Les paramètres de microdéformation supplémentaires de la symétrie monoclinique S_D et c_{CD} ne peuvent donc pas être déterminés car ils sont trop corrélés. Nous ne comparerons donc que les caractéristiques microstructurales des trois composés à l'ambiante. Nous utiliserons pour cela un modèle phénoménologique d'élargissement des raies simplifié, qui ne considère que les paramètres S_A , S_B et S_C , sans corrélations. Cette étude a pour but de donner une idée de l'anisotropie des microdéformations. Suivant que le produit des corrélations $c_{ij}c_{jk}$ ($i \neq j, j \neq k$) sont positives ou négatives, les négliger conduit à surestimer, ou respectivement sous-estimer, le paramètre S_j . La procédure conduit aux résultats donnés sur la table 4.2.

On peut le comparer qualitativement à celui présenté dans la table 3.2 du chapitre 3, et obtenu à $T = 250\text{K} > T_{CO}$ sur le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$: on voit que les microdéformations apparentes, indiquées par la microdéformation moyenne $\tilde{\varepsilon}$ et son anisotropie (entre parenthèses) sont du même ordre de grandeur dans les échantillons frittés et dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin. D'autre part, les corrélations déterminées sur le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin sont toutes positives. Les paramètres $A = a^{*2}$ et b^{*2} sont corrélés à 100% : aussi, faut-il considérer que les paramètres de microdéformation de la table 4.2, en particulier S_A et S_B sont surestimés. Au final, on peut conclure qu'au-dessus de T_{CO} l'ensemble des échantillons frittés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ présentent sensiblement les mêmes caractéristiques microstructurales.

$x = 0.33$			
S_A	S_B	S_C	ξ
0.42(2)	0.68(2)	0.24(1)	0.09(2)
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 7.9(1.9)\%$			
$x = 0.40$			
S_A	S_B	S_C	ξ
0.52(2)	0.61(2)	0.25(1)	0.03(2)
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 7.9(1.4)\%$			
$x = 1/2$			
S_A	S_B	S_C	ξ
0.64(2)	0.70(2)	0.32(1)	0.15(1)
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 9.5(1.5)\%$			

TAB. 4.2 – Affinement des éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres du tenseur métrique (A, B, C) des échantillons frittés de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$). Ils sont tirés de l’affinement des données de diffraction de neutron collectées sur G42 à $T = RT$, par un modèle orthorhombique d’élargissement des raies, sans corrélations.

Seul le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ semble un peu plus sujet à l’effet des microdéformations que les deux autres frittés. Cet échantillon est celui dont nous disposons de données synchrotron correctes, collectées à LURE à BT, et à l’ESRF à RT. Analysons ces diagrammes afin de préciser les caractéristiques microstructurales de ce composé.

4.1.3 Étude de la microstructure du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$

Etude à RT (BM16-ESRF)

Les paramètres de structure et de profil, utilisés dans l’affinement combiné des données RX(BM16-ESRF) et des données de neutron (G42-LLB) du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, à $T = RT$ sont indiqués sur la table 4.3. Le résultat de ces affinements combinés à RT est représenté sur la figure 4.4.

L’affinement de la composition x , donne pour valeur $x = 0.488(2)$. La combinaison des données de diffraction de neutron, avec celles du diagramme synchrotron, permet d’affiner

un modèle de microdéformations orthorhombique avec les corrélations. On voit comment l'affinement de la corrélation c_{AB} réduit la valeur des paramètres S_A et S_B , par rapport à celles déterminées dans la table 4.2. Par contre cela conduit à une corrélation $c_{AB} > 1$ qui n'a pas de sens physique. Nous avons donc dans un deuxième temps fixé cette corrélation à 1, la corrélation c_{AC} devient alors négative. Contrairement au $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin, les corrélations de l'échantillon de $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ ne sont pas toutes positives. Les microdéformations associées ne sont donc pas simplement reliées aux fluctuations de composition. Elles semblent manifester également l'existence d'effets pré-transitionnels à la mise en ordre des charges. En effet, la corrélation $c_{AC} < 0$ traduit déjà la tendance qu'à la structure d'adopter localement une configuration où des polarons de Zener s'ordonnent dans les plans (**a**, **b**). Localement, cette mise en ordre distord la maille, et il est attendu que le paramètre de maille a augmente pendant que c diminue. Cette interprétation est corroborée par le fait que les corrélations affinées sont identiques à celles déterminées dans la phase d'ordre de charges de l'échantillon de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin (voir la table 3.2).

Etude à BT (W22-LURE)

Profils des raies $l \neq 0$ Les données de LURE n'ont pas une aussi bonne statistique que celles de l'ESRF. L'affinement de la structure qui en plus devient modulée à BT, n'est pas réalisable. D'autre part, l'éclatement des raies orthorhombiques de la maille de la phase HT est à peine apparent sur le diagramme synchrotron à BT parce que la métrique n'est que très faiblement monoclinique (voir la table 4.1). Pour cette raison, l'angle monoclinique a été fixé dans les affinements. Nous avons d'autre part simplifié le modèle d'élargissement des raies de Bragg, en n'utilisant que les éléments de la matrice de variance-covariance des paramètres ($A = a^{*2}$, $B = b^{*2}$, $C = c^{*2}$) du tenseur métrique d'une pseudo-maille orthorhombique de paramètres de maille $(\sqrt{2}a_p, \sqrt{2}a_p, 2a_p)$: nous négligeons de ce fait les fluctuations et les corrélations du paramètre $D = a^*b^* \cos(\gamma^*)$ du tenseur métrique monoclinique. Le résultat de l'affinement combiné RX-neutron est représenté sur la figure 4.5. Comme pour le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin, on peut voir sur le résultat de l'affinement des paramètres S_α que la transition structurale à T_{CO} modifie de manière significative l'anisotropie des microdéformations dans l'échantillon (voir la table 4.3). Par

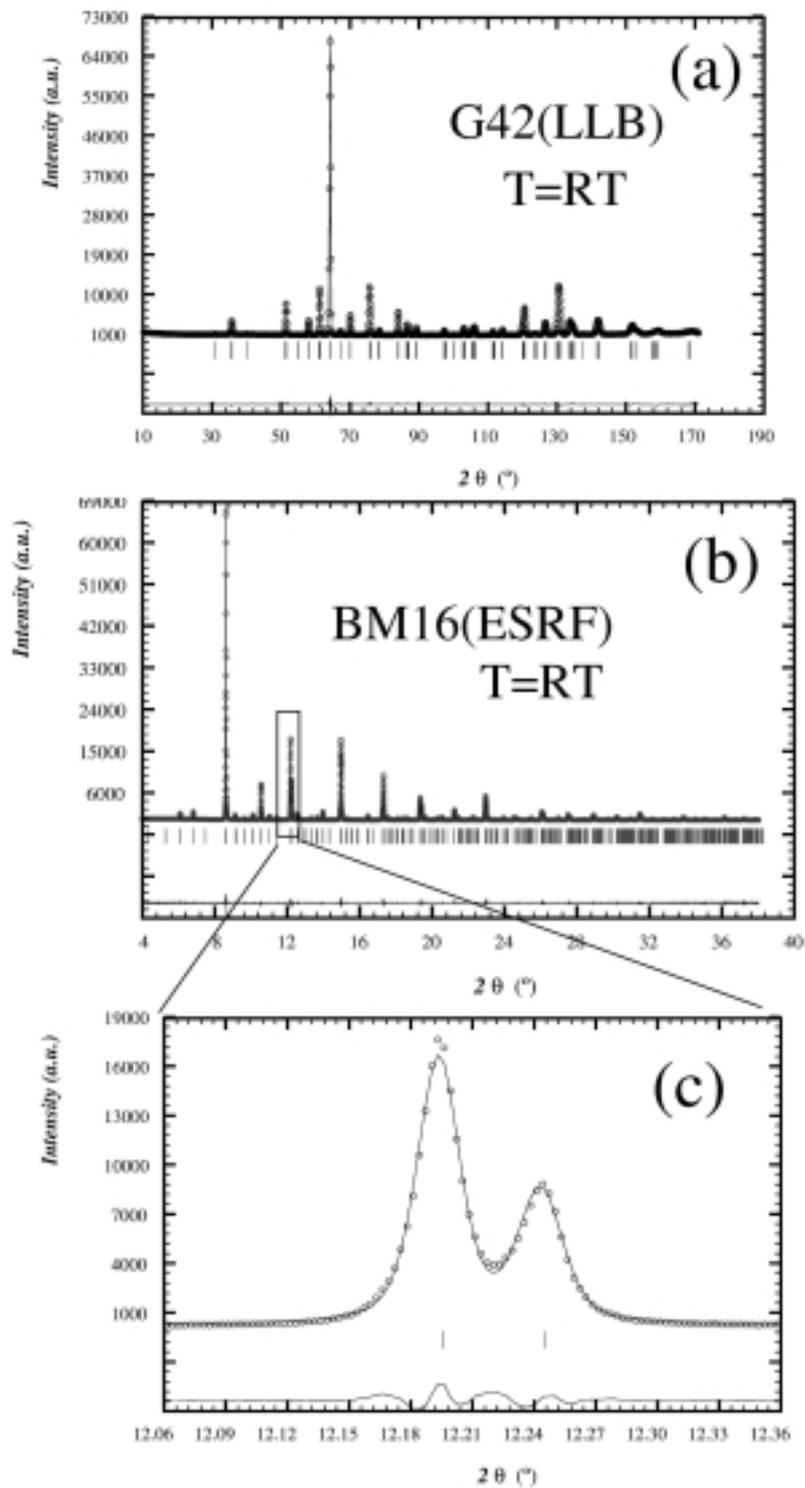


FIG. 4.4 – (a), (b), (c) Affinement combiné des données de diffraction de neutron de G42-LLB (a) et des données synchrotron de BM16-ESRF (b) collectées sur le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ à $T = 300\text{K}$. (c) Agrandissement des raies (220) et (004) de la maille orthorhombique, que l'on peut comparer à la figure 3.3.

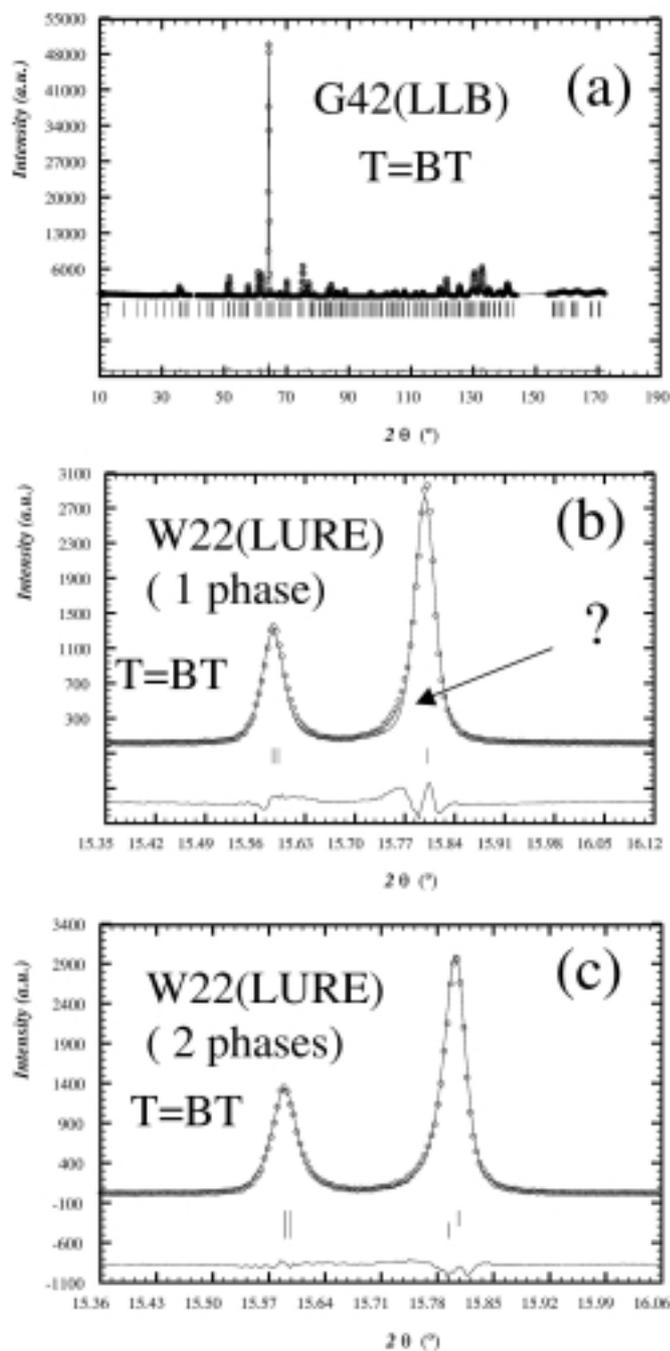


FIG. 4.5 – (a), (b), (c) Résultat des affinements combinés neutron (G42-LLB) (d)-RX (W22-LURE) du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ à $T = 200\text{K}$. Sur le diagramme neutron, une zone est exclue de l'affinement à grands angles car elle contient une diffusion parasite provenant du cryostat. Le résultat sur le diagramme RX n'est détaillé que sur le profil du doublet (200)/(020) et du doublet (112)/($\bar{1}12$) dans l'indexation de la maille monoclinique (a, b, c, γ) non doublée. L'échantillon est alors soit décrit par une phase (b) ou deux phases (c).

Affinement combiné RX(BM16-ESRF)-neutron(G42) à $T = RT$ ¹						
Structure						
Atome	Pos. de Wyckoff	x	y	z	B _{iso} ($\times 10^{-4}\text{\AA}^2$)	Occ.
Mn	4b	1/2	0	0	0.63(4)	1/2
Pr	4c	-0.0051(2)	0.0273(1)	1/4	0.89(4)	0.256(1)
Ca	4c	-0.0051(2)	0.0273(1)	1/4	0.89(4)	0.244(1)
O ₁	4c	0.0664(5)	0.4883(4)	1/4	0.96(5)	1/2
O ₂	8d	0.7159(4)	0.2841(3)	0.0355(2)	1.05(4)	1
Microdéformations						
S_A	S_B	S_C	c_{AB}	c_{AC}	c_{BC}	ξ
0.444(7)	0.439(6)	0.309(3)	2.44(9)	0.02(3)	0.35(4)	0.353(4)
0.569(5)	0.513(5)	0.319(3)	1(fixé)	-0.12(3)	0.46(4)	0.330(4)
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 8.9(1.1)\%$						
Affinement combiné RX(W22-LURE)-neutron(G42), du profil à $T = BT$ ²						
S_A	S_B	S_C	c_{AB}	c_{AC}	c_{BC}	ξ
0.80(3)	0.43(3)	0.40(1)	1.2(2)	-0.9(1)	0.8(2)	0.38(2)
Microdéformation apparente : $\tilde{\varepsilon} = 10.8(2.6)\%$						

¹ Facteurs de reliabilité

synchrotron, R_p : 8.05%, R_{wp} : 8.14% R_{exp} : 4.78%, χ^2 : 2.90, et R_{Bragg} : 1.84%

neutron : R_p : 2.87%, R_{wp} : 3.97%, R_{exp} : 1.82%, χ^2 : 4.73 et R_{Bragg} : 1.81%

² Modèle de microdéformation orthorhombique, de la phase majoritaire (voir fig.4.5).

Le modèle structural a été fixée (voir texte).

Facteurs de reliabilité

synchrotron, R_p : 13.9%, R_{wp} : 17.7% R_{exp} : 13.83%, χ^2 : 1.64, et R_{Bragg} : 7.08%

neutron : R_p : 4.64%, R_{wp} : 6.56%, R_{exp} : 2.42%, χ^2 : 7.36 et R_{Bragg} : 2.78%

TAB. 4.3 – Affinement combiné RX-Neutron des paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon de Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO₃.

contre, dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, les corrélations ne sont pas modifiées à la transition.

Il faut enfin noter que l'utilisation d'une phase unique dans ces affinements combinés conduit à mettre en évidence une asymétrie des raies $l \neq 0$. Elle se traduit par un défaut d'intensité aux pieds de certains pics de Bragg (voir par exemple la raie (004), sur la figure 4.5(b)). De manière similaire à ce qui a été tenté pour prendre en compte le profil des raies du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, nous avons vérifié qu'il est possible d'améliorer cet affinement si l'on utilise deux phases dont la métrique est contrainte à être identique dans les plans $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \gamma)$, mais pouvant posséder des paramètres \mathbf{c} différents (fig.4.5(c)).

Les analyses microstructurales que nous proposons ont pour hypothèse que l'élargissement du profil des raies est symétrique. L'asymétrie du profil des raies de l'échantillon de $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ va donc dans le même sens que l'éclatement des raies du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin : ces deux observations montrent la généralité d'un phénomène qui semble plutôt relié à l'existence d'une microstructure spécifique à chaque composition, qu'à une séparation de phases macroscopique.

Anisotropie des microdéformations L'étude du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ met par ailleurs en évidence une différence de nature concernant l'anisotropie des microdéformations, par rapport à celle qui est présentée par le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin étudié dans le chapitre 3. En effet, on peut visualiser les résultats de la table 4.3 pour le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ à BT, dans la figure 4.6, de la même manière que nous l'avions fait pour le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin sur la figure 3.9. Cette dernière montre que les microdéformations y sont redistribuées dans la direction \mathbf{c}^* en dessous de T_{CO} , tandis qu'elles sont relaxées dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . La comparaison des deux figures indique que dans l'échantillon fritté, les microdéformations sont aussi redistribuées dans une moindre mesure autour de la direction \mathbf{a}^* . Notons que c'est exactement ce que l'on attend des discommensurations structurales qui ont été observées dans les plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de la perovskite par microscopie électronique [Mori99].

Les microdéformations moyennes $\tilde{\varepsilon}$ à BT dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ sont plus importantes qu'à HT, contrairement au $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Nous avons vu que ces microdéformations moyennes sont pourtant similaires dans les deux échantillons à HT. Nous en concluons que la différence entre l'évolution des microdéformations à travers T_{CO} dans le

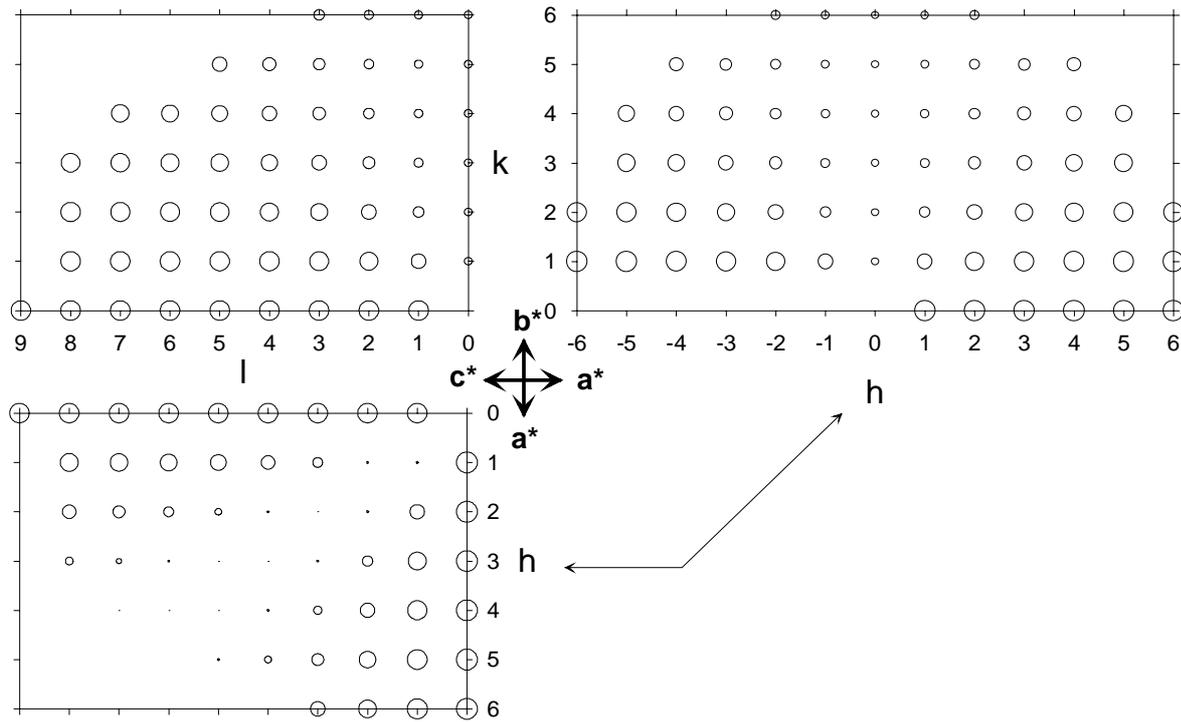


FIG. 4.6 – Anisotropie de l'élargissement des raies de Bragg à BT (indexation dans la maille HT ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$), les raies de surstructure ne sont pas représentées). La taille des symboles, proportionnelle à l'amplitude des microdéformations, est calculée pour chaque tache hkl par la formule 2.35.

$\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin et le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ fritté est la conséquence directe de modifications microstructurales induites par les différences de composition, elle ne s'explique pas par une différence d'homogénéité des deux échantillons. Malheureusement, nous ne pouvons pas aller au-delà dans l'interprétation des différences observées. Cette étude aurait gagné à comparer ces résultats avec les caractéristiques microstructurales à basse température des deux autres échantillons frittés de composition $x = 0.33$ et $x = 0.40$. Des expériences complémentaires de diffraction SHRPD doivent donc être envisagées.

4.2 Structures magnétiques

4.2.1 De la structure CE à la structure pseudo-CE

L'interprétation de l'évolution des structures magnétiques en fonction de x

Pour $x \geq 1/2$ Les caractérisations microstructurales présentées sur le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ justifient une description homogène des phases du composé à toutes les températures. L'échantillon présente néanmoins des microdéformations, traduisant localement des écarts à l'ordre cristallin tridimensionnel parfait. Nous avons montré que l'anisotropie de ces microdéformations dans les phases CO dépend alors de la composition x dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. La composition change probablement la nature des défauts à l'origine des microdéformations. D'autre part, les manganites à ordre de charges au dopage idéal de $x = 1/2$ ne présentent jamais d'ordre magnétique à très longue distance à T_N . Ceci est apparent sur les diagrammes de diffraction de neutron, qui présentent un élargissement anisotrope et sélectif des lignes magnétiques. Ce fait est interprété comme la signature de l'existence de discommensurations de l'ordre magnétique, et que celles-ci sont intimement reliées à des discommensurations de la modulation structurale [Radaelli97c, Mori99] : les modèles de discommensuration et la corrélation magnétisme-microstructure suggérée par l'observation de ce type de discommensuration à des dopages $x \geq 1/2$ par microscopie électronique, seront discutés plus en détail dans le chapitre 5.

Pour $x \leq 1/2$ Lorsque $0.3 < x \leq 1/2$, la modulation structurale dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ reste commensurable, et est identique à celle du composé $x = 1/2$. Par contre ils présentent une structure magnétique différente, appelée structure pseudo-CE. Elles se distinguent de l'ordre magnétique AF-CE représenté sur la figure 1.6 par la direction des moments qui prennent la direction \mathbf{c} . D'autre part, ces moments deviennent couplés ferromagnétiquement dans cette direction [Jirak85, Cox98]. Ils restent néanmoins couplés ferromagnétiquement sur les lignes de Mn en zigzag contenues dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de la structure, comme dans la structure AF-CE. Ceci est interprété dans le modèle ionique, comme si les échantillons de composition $x \leq 1/2$ possédaient un excès d'électrons par rapport au composé parent $x = 1/2$. La modulation reste commensurable par une répartition aléatoire de ces électrons supplémentaires, qui se localisent sur les sites de Mn^{4+}

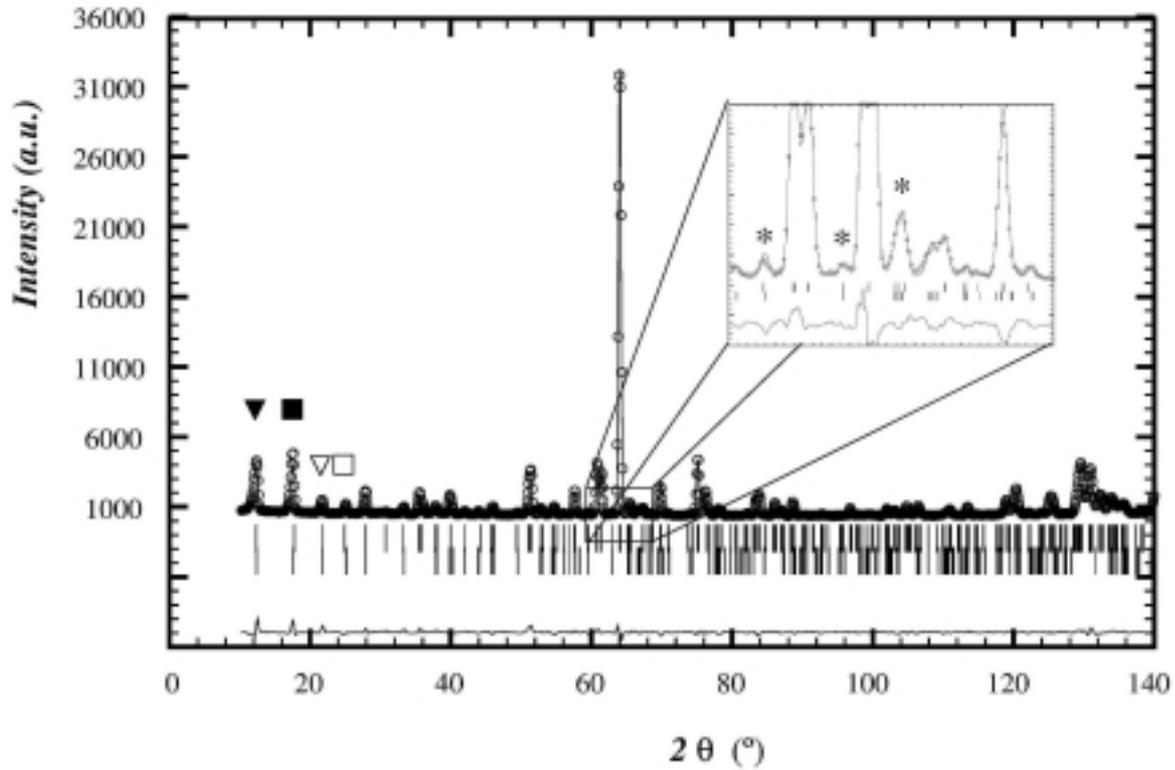


FIG. 4.7 – Exemple d'affinement de la structure magnétique du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, à $T = 1.5\text{K}$ sur un diagramme complet collecté sur G42 ; en insert, détail de la prise en compte des raies de surstructure (étoiles) par le modèle structural de l'ordre des paires (table 3.5).

de la matrice d'ordre de charges commensurable. Cox *et al* ont alors proposé que sur ces sites, l'orbitale d_{2^2} de l'ion Mn^{3+} s'oriente dans la direction c . Les règles de Goodenough-Kanamori prévoient dans ce cas des interactions ferromagnétiques de super échange entre ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans la direction c . Ces interactions induites par les électrons en excès sur les sites de Mn^{4+} entrent alors en compétition avec les interactions AF entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ empilées dans les différents plans de la structure de l'ordre de charge idéal que nous avons représenté dans le cahpitre 1 sur la figure 1.6. Cette compétition est alors invoquée pour expliquer le canting spécifique de la structure magnétique pseudo-CE des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de dopages $0.3 < x \leq 1/2$.

La figure 4.8 montre les conséquences de cette l'évolution de la structure magnétique CE à la structure pseudo-CE sur les diagrammes de poudres obtenus à basse température ($T < T_N$) de nos trois composés frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$).

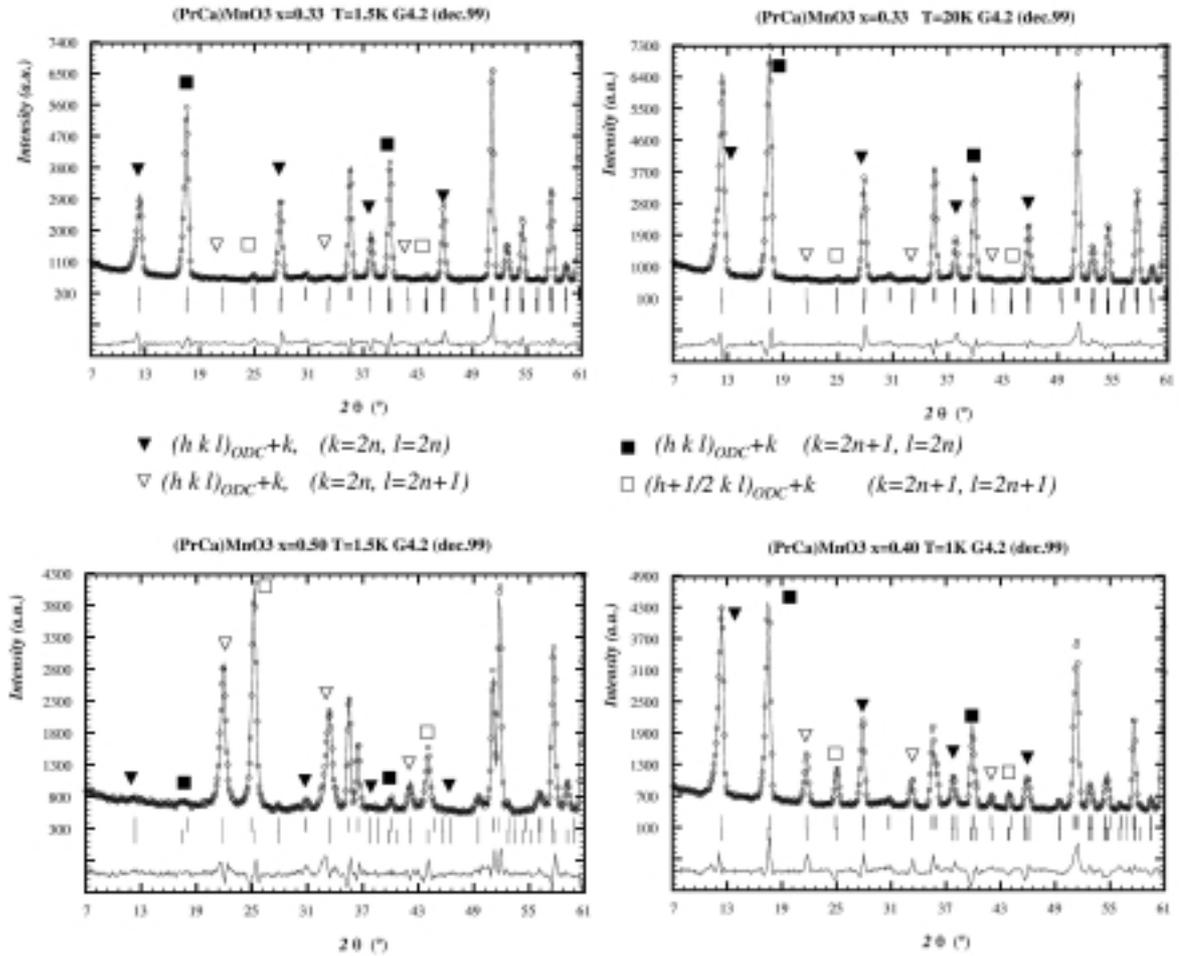


FIG. 4.8 – Agrandissement de la partie à bas angles du résultat des affinements réalisés sur l'ensemble diagrammes collectés à basse température sur G42 des frittés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$). L'indexation des lignes magnétiques de ces diagrammes est réalisée dans la maille doublée de de la phase d'ordre de charges (ODC) (a, 2b, c), à l'aide d'un unique vecteur de propagation $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} 0 0)$. L'indexation des raies magnétiques de la structure CE peut également être données par rapport à la maille chimique orthorhombique (a, b, c) à l'aide des deux vecteurs de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} 0 0)$ et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ correspondant aux triangles et aux carrés respectivement.

Les propriétés magnétiques très spécifiques de notre échantillon de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ en dessous de $T = 20K$ seront pour le moment laissées de côté. A 20K, cet échantillon présente un ordre pseudo-CE : seules les lignes magnétiques avec l pair (symboles noirs) sont apparentes. Le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ présente quant à lui la structure CE, dont le diagramme

de poudres, à l'inverse, ne présente que des lignes avec l impair (symboles blancs). Le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, quant à lui, présente les deux séries de lignes, traduisant le mélange des composantes CE et pseudo-CE. Les raies magnétiques de ces structures, peuvent également se classer à l'aide des deux vecteurs de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ (triangles) et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ (carrés) indexant les raies magnétiques du diagramme de poudres, par rapport à maille orthorhombique ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) de la phase HT.

Les points à préciser

Portée de l'ordre magnétique Dans le modèle ionique de Cox *et al.* [Cox98], on introduit un désordre dans l'OO du composé $x = 1/2$ pour comprendre les propriétés magnétiques des composés $x < 1/2$. Nous avons vu que la répartition aléatoire des électrons sur les sites de Mn^{4+} induit alors une compétition des interactions de super échange dans cette direction. On attend donc de ce modèle, que l'ordre magnétique pseudo-CE des composés $x < 1/2$ soit plus perturbé que ne l'est déjà celui du composé $x = 1/2$.

Le point qu'il faut absolument souligner, c'est qu'au contraire, cet ordre nous apparaît d'autant plus à grande distance que x s'écarte de la composition idéale $x = 1/2$. Ceci est effectivement mis en évidence lorsque l'on s'intéresse à la largeur des pic magnétiques des différents échantillons. Celle-ci est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence de l'ordre magnétique : pour le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, les lignes associées à $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ (triangles), sont plus larges que celles associées à $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ (carrés). Par, contre, pour les deux autres échantillons, cette différence est moins marquée, et leurs pics magnétiques ont des largeurs plus proches de celle donnée par la résolution instrumentale.

La mise en ordre des paires de Zener La nouvelle image de mise en ordre de polarons de Zener proposée dans le chapitre 3 impose également de discuter d'une autre hypothèse inhérente à l'image ionique du modèle de Goodenough : selon elle, les deux sous réseaux d'atomes magnétiques, identifiés par les vecteurs de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$, sont associées l'existence de deux états de valence pour le Mn, de Mn^{3+} et Mn^{4+} respectivement. On s'attend donc à ce que l'ordre magnétique soit ferrimagnétique, et que les deux sous réseaux magnétiques portent des moments magnétiques de valeurs différentes. Selon l'ordre des paires de Zener, le partage d'un électron sur deux sites de

Mn permet de ne définir correctement que la charge (entière) de ce polaron, et le moment effectif global d'une molécule Mn-O-Mn, la charge étant délocalisée le long des liaisons de la molécule. On s'attend donc plutôt à une structure magnétique de moment constant.

Nous analyserons la méthode classique qui est utilisée pour déterminer les structures magnétiques de ce type de composé et qui se base sur l'image de Goodenough. Nous en proposerons alors une nouvelle, que nous pensons plus adaptée à l'existence d'un ordre de polarons de Zener. Nous verrons quelles nouvelles informations cette étude nous apporte du passage de la structure CE à la structure pseudo-CE dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

4.2.2 Affinement des structures magnétiques

Les suggestions du modèle de Goodenough

Élargissement des raies magnétiques A la composition $x = 1/2$, nous avons évoqué que les lignes associées au vecteur de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ (triangles) de la structure AF-CE sont plus larges que celles associées à $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ (carrés). Sur la base du modèle d'OO/CO, Radaelli a proposé un modèle de discommensuration structurale cohérent avec l'élargissement de ces pics magnétiques (voir la figure 5.3 du chapitre 5). D'autre part, dans un affinement Rietveld de structure magnétique, le profil des raies magnétiques est modélisé par un profil lorentzien élargi, dont la largeur affinée est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence de l'ordre magnétique.

La méthode pour résoudre ce problème d'élargissement sélectif et anisotrope des lignes magnétiques des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ est de séparer les lignes associées à $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$, en affinant un paramètre de largeur différent pour chaque série de raies. La longueur de corrélation $\xi_{\text{Mn}^{3+}}$, déduite des raies indexées par \mathbf{k}_1 est alors bien plus importante que celle, $\xi_{\text{Mn}^{4+}}$, déduite des raies indexées par \mathbf{k}_2 . Le seul travail, réalisé en vue d'une modélisation des élargissements des raies magnétiques observés sur ce type de diagramme de diffraction de neutron par l'introduction d'une structure magnétique défectueuse, a été tenté par Jirak *et al.* dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Jirak00].

Valeurs des moments magnétiques En séparant les raies magnétiques, on peut ainsi également affiner deux valeurs de moments différentes que l'on associe à chacun des sous-réseaux de Mn. Lorsque l'on applique la même méthode aux composés $x < 1/2$, la raison

pour laquelle les valeurs des moments affinés ont souvent été reportées comme similaires [Jirak85, Cox98, Lees98], provient alors essentiellement du fait que la différence d'élargissement entre les deux séries de raies magnétiques est plus faible que pour le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Nous avons vu par ailleurs, que la nature de l'arrangement des défauts associés aux discommensurations structurales semble être modifié dans les composés qui s'écartent du dopage $x = 1/2$. Ce sont probablement ces modifications qui rendent l'ordre magnétique de ces composés plus cohérent que celui du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Par conséquent, nous pensons qu'il est artificiel d'affiner les diagrammes neutron à BT des composés $x < 1/2$ en séparant les deux séries de raies magnétiques.

Une autre méthode possible

Modèle d'élargissement des raies magnétiques L'étude de l'évolution des caractéristiques microstructurales dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (de $x = 0.33$ à $x = 1/2$) ne nous a pas permis d'élucider les défauts constituant la microstructure de ces composés. A plus forte raison, on ne peut donc conclure sur la corrélation entre la microstructure et la portée de l'ordre magnétique dans ces composés. On doit adopter un point de vue phénoménologique pour traiter le problème de l'élargissement des raies magnétiques. Le modèle phénoménologique choisi permet l'affinement d'un ensemble de paramètres qui sont les coefficients du développement du paramètre Y de largeur du profil lorentzien des raies magnétiques sur la base des harmoniques sphériques (voir la formule 2.32). On modélise ainsi un élargissement anisotrope des raies magnétiques pouvant théoriquement provenir de n'importe quelle forme de domaine magnétique diffractant.

Nous n'avons pour le moment testé ce modèle qu'en utilisant des combinaisons des paramètres c_{lm} jusqu'à un ordre l qui donne les meilleurs affinements. L'ordre nécessaire est d'autant plus grand que l'anisotropie de l'élargissement des raies est importante : pour simuler un effet de taille isotrope, le modèle nécessite 1 seul paramètre c_{00} , à l'ordre $l = 2$, il en faut 4 et à l'ordre $l = 4$ on peut affiner jusqu'à 8 paramètres. A titre d'exemple, supposons que l'on se contente d'affiner à l'ordre $l = 2$ le paramètre c_{20} . L'harmonique sphérique correspondante Y_{20} possède la symétrie de l'orbitale d_{z^2} . Cela permet donc de simuler la diffusion par des domaines magnétiques de symétrie cylindrique autour de l'axe z , qui sont plus ou moins aplatis ou allongés dans cette direction. Par cette méthode, nous

n'avons donc pas besoin de séparer les raies magnétiques de vecteur de propagation \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 , et l'on affine les largeurs de toutes les raies magnétiques du diagramme par un modèle d'élargissement commun.

La modulation structurale Un autre point délicat que posent les affinements de structure magnétique des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$, surtout dans le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, où la distorsion orthorhombique de la maille est faible, c'est que les raies de surstructure $\mathbf{q} = (0 \frac{1}{2} 0)$ apparaissent aux mêmes positions que les raies magnétiques indexées par $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} 0 0)$. Ceci introduit des corrélations très importantes entre les paramètres de la structure magnétique et ceux de la structure modulée. Le meilleur moyen de prendre en compte ces raies est d'utiliser le modèle structural déterminé sur le monocristal (voir la table 3.5), et de l'affiner (voir la figure 4.7).

Description des structures magnétiques Nous proposons enfin de tenir compte du fait que l'ordre des polarons de Zener proposé dans le chapitre 3 suggère que les structures magnétiques des trois échantillons soient des structures à moment constant. Pour tous les diagrammes qui présentent un ordre de type CE ou pseudo-CE ou un mélange des deux composantes (c'est à dire pour tous les échantillons, et à toutes les températures $T < T_N$, excepté pour le $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ en dessous de $20K$), la structure magnétique est alors complètement définie par le moment magnétique de l'un des Mn de la paire, et les contraintes suivantes :

- on impose à l'autre moment magnétique de l'autre Mn de la paire, d'être identique au premier, traduisant un couplage de DE fort entre les deux moments localisés sur chaque paire,
- les moments sont imposés colinéaires et égaux tout le long des lignes en zigzag des plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de la structure magnétique de type CE ou pseudo-CE. Les lignes en zigzag adjacentes d'un plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) sont toujours couplées AF entre elles,
- enfin, les moments de deux paires empilées dans la direction \mathbf{c} ont leurs composantes de moment suivant z dans la direction \mathbf{c} qui sont parallèles (composante pseudo-CE), alors que leurs composantes (x, y) dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) sont antiparallèles (composante CE).

Echantillon	T(K)	$\mu_{\text{Mn}^{3+}}$	$\mu_{\text{Mn}^{4+}}$	θ	ϕ	$\xi_{\text{Mn}^{3+}}$ (Å)	$\xi_{\text{Mn}^{4+}}$ (Å)
						associée à \mathbf{k}_1	associée à \mathbf{k}_2
$x = 0.33$	20	3.00(2)	3.09(2)	5.3(8)	0(fixé)	1407	1907
$x = 0.40$	1.5	3.45(3)	3.32(3)	27.5(4)	70(11)	1230	1149
$x = 1/2$	1.5	3.20(4)	2.77(3)	98(1)	125(2)	200	400

TAB. 4.4 – Orientation des moments magnétiques dans les structures magnétiques du $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$) et longueurs de cohérence associées aux sous réseaux des Mn^{3+} et des Mn^{4+} .

4.2.3 Résultats

Comparaison des deux méthodes

Nous allons comparer les résultats de l'affinement des structures magnétiques par les deux méthodes exposées précédemment. La première méthode nécessite 6 paramètres. Pour décrire les moments des sites identifiés aux Mn^{3+} et au Mn^{4+} , que l'on contraint à être colinéaires, il faut 4 paramètres, qui sont les deux valeurs de moment $\mu_{\text{Mn}^{3+}}$ et $\mu_{\text{Mn}^{4+}}$ et les deux angles d'Euler θ (par rapport à l'axe z) et ϕ (par rapport à l'axe x) définissant l'orientation de l'un de ces moments. Il faut en outre 2 paramètres de largeur Y_1 et Y_2 associés aux élargissements des raies magnétiques indexées par \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 respectivement. La deuxième méthode nécessite trois paramètres pour décrire les moments magnétiques, μ_{Mn} , θ et ϕ , et de 1 à 8 paramètres de largeur pour décrire l'élargissement des raies : nous avons choisi d'aller jusqu'à un ordre l pour lequel les paramètres de largeur utilisés ne sont pas corrélés à plus de 50%.

Sur la table 4.4, nous avons indiqué le résultat des affinements par la méthode classique. On peut comparer les résultats obtenus, avec ceux de la table 4.5, où est indiqué le résultat des affinements par la méthode que nous proposons. Cette table indique pour les différents échantillons, la valeur et l'orientation du moment magnétique de l'un des sites de Mn, et l'ordre l jusqu'où l'on affine les coefficients c_{lm} . Pour le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ et le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, un paramètre d'élargissement c_{00} isotrope suffit à rendre compte du profil des raies magnétiques : la dernière colonne du tableau montre quantitativement l'accroissement significatif de la portée de l'ordre magnétique, lorsque x s'éloigne de $x = 1/2$.

4.2 Structures magnétiques

Echantillon	T(K)	μ_{Mn}	θ	ϕ	Ordre l	Tailles moyennes (\AA) ¹ (anisotropie) ²
$x = 0.33$	20	2.97(2)	5.6(9)	0(fixé)	0	2488(3)
$x = 0.40$	1.5	3.28(1)	25.64(1)	66(7)	0	2047(1)
$x = 1/2$	1.5	2.89(3)	84(2)	30(3)	4	393(90)

¹ Moyenne de l'ensemble des tailles, déduites de l'élargissement de chaque raies

² Ecart quadratique par rapport à la valeur moyenne, des tailles déterminées sur chaque raie magnétique du diagramme

TAB. 4.5 – Orientation des moments magnétiques dans les structures magnétiques du $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$), ainsi que la taille et l'anisotropie (entre parenthèses) des domaines magnétiques diffractants.

Le résultat de ces affinements a déjà été représenté sur les diagrammes de la figure 4.8. Enfin, on peut vérifier, sur la table 4.6, que les facteurs de reliabilité de ces affinements sont très corrects et comparables avec ceux obtenus par la méthode classique où sont séparées les raies de vecteur de propagation \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 .

Echantillon	T(K)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2	R_{Bragg}	Facteur-R Mag $\mathbf{k}_1/\mathbf{k}_2$
Méthode classique :							$\mathbf{k}_1/\mathbf{k}_2$
$x = 0.33$	20	3.41	4.64	2.29	4.09	2.51	8.36/5.33
$x = 0.40$	1.5	4.82	6.29	2.63	5.71	4.15	7.77/10.9
$x = 1/2$	1.5	4.28	5.80	2.51	5.34	2.86	7.39/11.6
Notre méthode :							\mathbf{k}_1
$x = 0.33$	20	3.56	4.75	2.30	4.26	2.58	6.35
$x = 0.40$	1.5	4.97	6.69	2.62	6.52	3.81	10.1
$x = 1/2$	1.5	4.50	6.07	2.51	5.83	2.71	10.2

TAB. 4.6 – Facteur de reliabilité de l'affinement des structures magnétiques des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.40, 1/2$) par les deux méthodes proposées.

Description des structures magnétiques affinées

Le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ On peut voir sur la table 4.5 que c'est l'échantillon pour lequel l'ordre magnétique est le moins bien ordonné à grande distance. Nous proposerons une tentative d'explication de ce fait dans le chapitre 5. Dans l'échantillon étudié, l'ordre présente une très légère inclinaison des moments de la structure CE idéale, hors des plans (**a**, **b**) de la perovskite. Dans ces plans, l'orientation de ces moments magnétiques fait un angle de 28° avec la direction **a**. Cette structure magnétique est représentée sur la figure 4.9. L'ordre des paires est alors représenté schématiquement, par des lobes représentant les polarons de Zener. Le couplage magnétique entre les paires de plan à plan de cette structure, est antiferromagnétique : ceci est parfaitement expliqué par le modèle d'ordre de liaisons de Goodenough (voir la figure 1.5) : les oxygènes apicaux, qui relient entre elles, les paires dans la direction **c**, forment des liaisons semi-covalentes avec les Mn de part et d'autre du miroir *m* de la structure sur lequel ces oxygènes sont placés.

Le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ et le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ au-dessus de $T = 20K$ Ces deux échantillons montrent l'évolution de la structure CE du composé $x = 1/2$ vers la structure pseudo-CE. Dans une image où les phases magnétiques étudiées sont homogènes, entre $x = 0.33$ et $x = 1/2$, la structure peut se concevoir comme un mélange des deux composantes CE et pseudo-CE. L'angle de canting de ces structures magnétiques est alors de 28° pour le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ et de 6° , pour le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Dans les deux composés, et surtout dans le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, la structure magnétique fait alors apparaître clairement, à $T = 20K$ des "rubans" de paires de moments magnétiques, empilés dans la direction **c**, et couplés ferromagnétiquement (voir les figures 4.10 et 4.11).

4.2.4 Discussion

Stabilité des phases magnétiques des composés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Nouvelles règles pour l'échange magnétique L'OO défini par l'ordre des polarons de Zener est différent de l'OO proposé par le modèle ionique de l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Il correspond à un ordre d'orbitales moléculaires hybrides de caractère $\text{Mnd}_{z^2}\text{-O}2p_\sigma\text{Mnd}_{z^2}$. L'existence d'une telle localisation électronique autorise une réadapt-

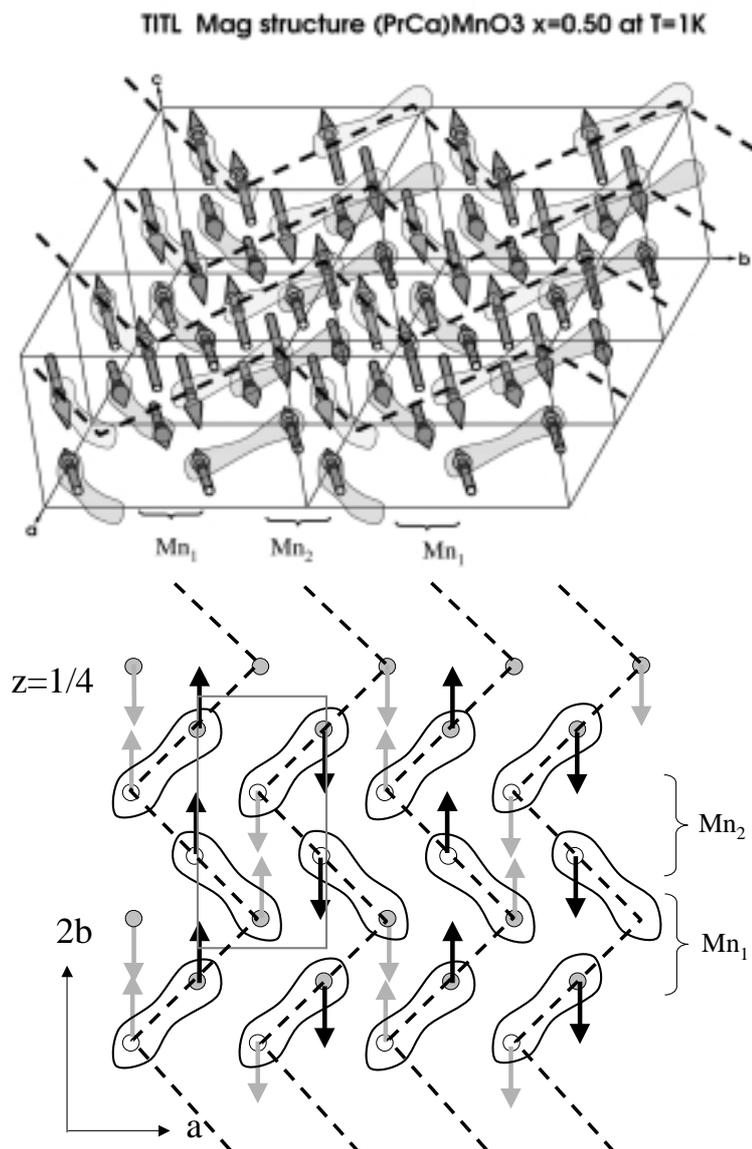


FIG. 4.9 – Structure magnétique du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, à $T = 1.5\text{K}$. Seuls les atomes de Mn sont indiqués. Les paires de Mn sont représentées par une couleur particulière sur chaque plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}) aux côtes $z = 1/4$ ou $z = 3/4$ de la structure. L'un de ces plans est représenté schématiquement sur la figure du bas : ce schéma résume l'alternance des sites cristallographiques de Mn_1 et Mn_2 du modèle d'ordre des polarons Zener. Pour simplifier le dessin, nous avons arbitrairement choisi la direction \mathbf{b} comme direction des moments magnétiques de la structure CE. L'ordre magnétique CE peut alors se construire en regroupant les moments couplés ferromagnétiquement par paires, ce que l'on a explicité en dessinant les lobes entourant les paires de Mn. Les chaînes de paires couplées F forment alors les lignes en zigzag de la structure CE. Elles sont indiquées en pointillés à la fois sur le schéma et sur le plan à la côte $z = 3/4$ de la structure magnétique.

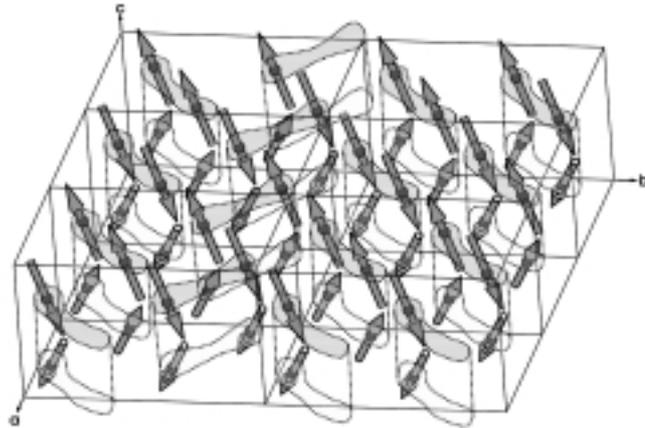


FIG. 4.10 – Structure magnétique du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ à $T = 1.5\text{K}$. Mélange des composantes CE du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, et de la composante pseudo-CE du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ à $T = 20\text{K}$: les paires ont leur composante de moment plus proche de l'axe \mathbf{c} . Le couplage magnétique dans la direction \mathbf{c} , devient plutôt ferromagnétique. Le dessin met ce point en évidence, par les "rubans", que forment les paires de Mn, empilés dans la direction \mathbf{c}

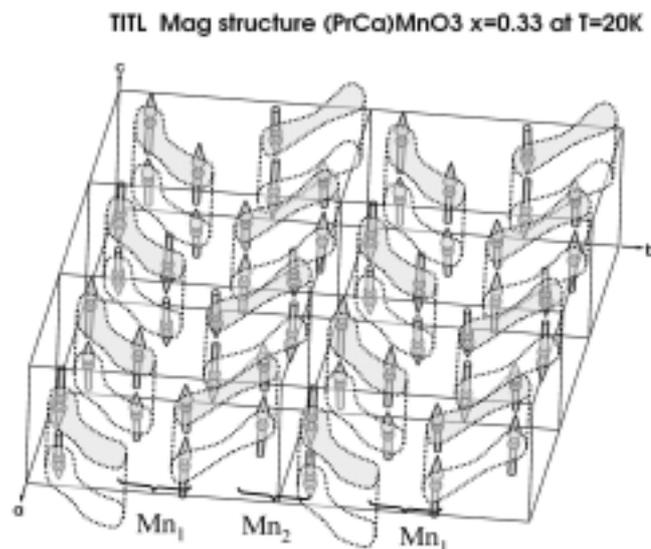


FIG. 4.11 – Structure magnétique du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ à $T = 20\text{K}$. La structure est pseudo-CE : les paires ont leur composante de moment, quasiment le long de l'axe \mathbf{c} , faisant avec lui un angle d'environ 6° .

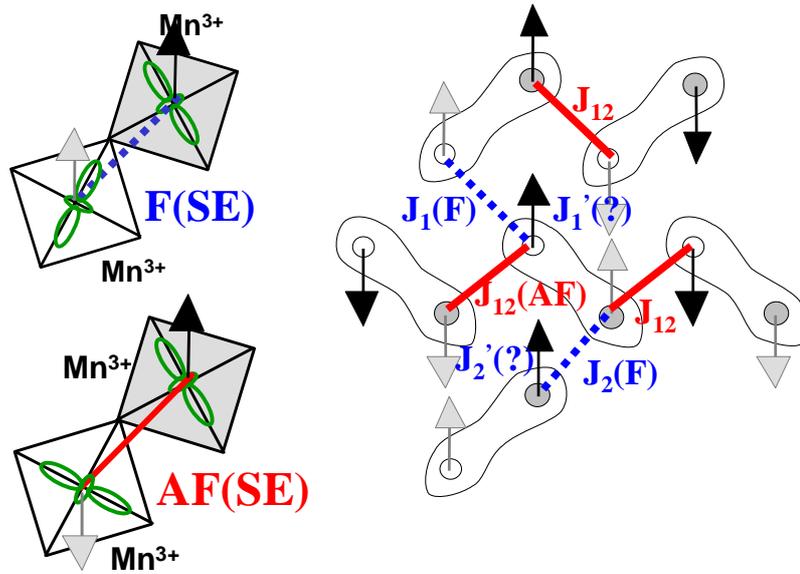


FIG. 4.12 – L’OO de type d_{z^2} (à gauche), et l’OO présenté par l’ordre des polarons de Zener dans les composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ (à droite). Analogie entre les règles d’échange de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) déduites de l’OO de type d_{z^2} (à gauche), et le rapport entre les couplage magnétiques de la structure AF-CE et la symétrie de l’ordre des orbitales moléculaires, représentées par les lobes (à droite) : le couplage est AF lorsque les axes des orbitales sont parallèles, il est F lorsque ces axes sont concourants.

tation des principes du super échange. Des règles de super échange entre les paires peuvent être déduites de la symétrie de l’agencement de ces orbitales moléculaires (voir la figure 4.12). Cette analogie explique pourquoi les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson sont si efficaces pour prédire les structures magnétiques des manganites, même si l’hypothèse ionique n’est pas justifiée.

Cette analogie conduit néanmoins à une différence importante. Le système d’échange que définit chacun des modèles ne conduit pas à la même conclusion, vis à vis du problème de la stabilité de l’ordre AF-CE. Toutes les intégrales d’échange du modèle de Goodenough sont satisfaites. Dans cette optique, la rupture de cohérence de l’ordre magnétique est intimement reliée à l’existence de discommensurations structurales [Radaelli97c]. Le système d’échange construit sur l’ordre des paires quant à lui possède dans les plans (**a**, **b**) un jeu d’intégrales ferromagnétiques qui ne sont que pour moitié satisfaites. Les intégrales qui sont ferromagnétiques relient les paires de manganèse le long des chaînes en zigzag d’un

plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de la structure AF-CE (J_1 et J_2). Des autres intégrales, que l'on aurait prévues ferromagnétiques également (J'_1 et J'_2), correspondent à des chemins d'échange équivalents par symétrie structurale à J_1 et J_2 . Pourtant, ces intégrales apparaissent frustrées dans la structure AF-CE ce qui montre qu'il doit être probable que la véritable structure magnétique des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ soit en réalité une structure magnétique non colinéaire.

D'autres conséquences de cette apparente frustration de l'échange magnétique, seront discutées plus en détail dans le chapitre suivant.

Origine du canting des phases magnétiques des échantillons du système

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1/3 < x < 1/2$) La mise en ordre de polarons de Zener est un modèle idéal correspondant à la composition idéale de $x = 1/2$. Cette mise en ordre semble être un mécanisme général pour l'ensemble des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 1/2$) car tous présentent la même modulation structurale. Cependant, ces échantillons présentent un ordre magnétique différent du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Dans le cadre du modèle ionique, leur structure magnétique pseudo-CE est expliquée par le modèle de Cox *et al* [Cox98], qui est un dérivé du modèle de Goodenough. Par analogie avec ce modèle, nous devons tenter d'imaginer le rôle des électrons supplémentaires introduits dans la matrice de l'ordre idéal des polarons de Zener dans les composés $x < 1/2$.

Pour introduire de tels électrons, il faut casser l'ordre commensurable des polarons de la figure 4.9. Dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ le paramètre de maille augmente avec l'écart à la composition $x = 1/2$. De plus, nous avons remarqué que le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ présente une augmentation des microdéformations selon \mathbf{c}^* dans la phase en dessous de T_{CO} . Une localisation de polarons de Zener dans la direction \mathbf{c} (on l'appellera ZP_c) serait cohérente avec ces deux observations. Un modèle pour cette localisation est représenté sur la figure 4.13. Les électrons supplémentaires qui apparaissent, sont supposés se localiser sur des sites de Mn^{3+} en présentant un OO de type d_{z^2} . En appliquant les règles d'échange dégagées dans la figure 4.12, les couplages magnétiques attendus pour la structure défectueuse sont représentés sur la figure 4.13. Ils montrent que :

- La rupture des paires par la localisation du ZP_c ne perturbe pas le signe des couplages le long des lignes en zigzag de la structure CE : ils restent ferromagnétiques (gros pointillés dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b})).

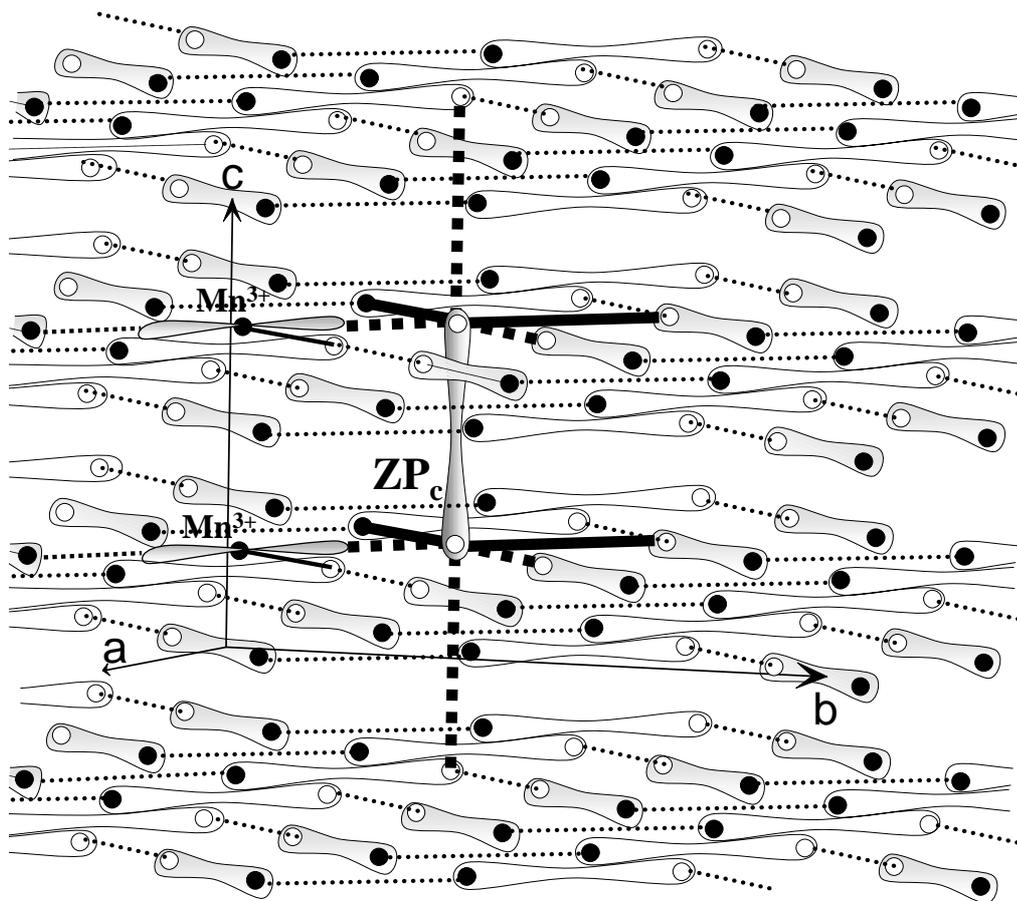


FIG. 4.13 – Modèle de localisation d'un polaron de Zener d'axe Mn-Mn dans la direction c (ZP_c), entre deux plans (a, b) de la structure d'ordre de charges des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1/3 < x < 1/2$). Cette localisation s'accompagne de la rupture de deux paires empilées dans la direction c et correspond sur cette figure à un électron supplémentaire dans l'ordre de charges idéal de $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$. Les couplages magnétiques attendus de l'ordre des orbitales moléculaires et le l'OO de type d_{z^2} sont indiqués par les segments en pointillés et en traits pleins pour les couplages F et les couplages AF respectivement.

- La localisation du ZP_c induit des couplages ferromagnétiques le long de la direction c . Quatre chaînes sur quatre plans (a, b) différents de la structure CE deviennent ainsi couplées ferromagnétiquement (pointillés le long de c).
- Deux des couplages ferromagnétiques initialement frustrés dans la structure du composé parent $x = 1/2$ deviennent explicitement AF (en traits pleins).

Ce dernier point donne une explication pour la dépendance observée dans le système

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ entre la longueur de cohérence de l'ordre magnétique et la composition. Il suggère que la localisation d'un polaron de Zener dans la direction \mathbf{c} réduit la compétition des interactions magnétiques du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, en assurant une levée de la frustration de certaines intégrales d'échange prévues en extrapolant les règles de GKA à l'ordre orbital présenté par l'ordre des polarons de Zener. Ce modèle s'accorde avec le fait qu'expérimentalement, l'ordre magnétique est d'autant mieux établi dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1/3 < x \leq 1/2$) que x s'écarte de $x = 1/2$. Il résout donc le problème d'interprétation que pose le modèle de Cox *et al.* [Cox98], fondé sur l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Pour ce modèle, c'est à l'inverse l'écart à $x = 1/2$ qui induit une compétition d'interactions magnétiques. Ceci conduit donc à une interprétation en contradiction avec les données de diffraction de neutron sur poudres puisque pour ce modèle, la structure pseudo-CE doit être à moins longue portée que la structure CE.

Possibilité de phénomènes séparations de phases

Les données présentées dans ce chapitre nous autorisent au mieux à conclure à l'absence de séparation de phases macroscopique dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1/3 < x \leq 1/2$). Cependant, il nous est impossible de réellement conclure la possibilité d'existence d'une séparation de phases à une échelle nanométrique. L'étude des structures magnétiques montre néanmoins qu'aucune des structures magnétiques déterminées ne présente de moment magnétique à saturation (voir la table 4.5). Ceci suggère deux interprétations qu'il nous est difficile de trancher : l'une est que les échantillons présentent une séparation de phases, l'autre est que la réduction du moment magnétique a pour origine une frustration de l'échange magnétique.

Le moment magnétique affiné est le plus important pour le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Or, nous avons vu que ses caractéristiques microstructurales sont similaires à celles du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin à l'ambiante, échantillon dans lequel l'ordre des paires est commensurable et à très longue distance. Cela invite à conclure, que la phase magnétique qui s'y développe est une phase homogène et cantée. La réduction du moment, dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, semble plutôt avoir un rapport avec une frustration d'échange magnétique, qu'une séparation de phase : des arguments seront proposés en faveur de cette interprétation dans le chapitre 5. Dans le $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, la valeur du moment

est également réduite, par rapport au $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. L'existence d'une séparation de phases dans cet échantillon ne peut pas être exclue.

Nous allons discuter à part des propriétés cet échantillon de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ particulier, car elles sont assez différentes des données publiées sur des composés similaires de composition nominale identique.

Quelques particularités du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

Une ré-orientation des spins à très basse température ($T < 20K$) Notre échantillon ($x = 0.33$) ne s'inscrit pas du tout dans le scénario commun d'une séparation de phases AF/F qui est généralement proposé pour ce type de composé : à champ nul, cet échantillon est antiferromagnétique à toutes les températures. Par contre, à très basse température, en dessous de $T_{N_1} = 20K$, le système présente une réorientation des spins. Celle-ci peut être mise en évidence sur les diagrammes de poudres du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ de la figure 4.8, où ce sont les mêmes raies indexées par les symboles noirs de la structure pseudo-CE, qui ont leur intensité redistribuée. A $T = 1.5K$ la figure 4.8 montre l'affinement d'un modèle de structure magnétique qui est représenté sur la figure 4.14. Cette structure est le résultat de la combinaison des fonctions de base de deux représentations irréductibles différentes du groupe du vecteur $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ $G_{\mathbf{k}} = P2_1nm$, la structure ne pouvant pas être affinée à l'aide d'une unique représentation. Il se pourrait par ailleurs que d'autres structures différentes, mais aussi combinaison de deux représentations irréductibles différentes soient compatibles avec les données. C'est pourquoi nous n'entrerons pas plus dans le détail de la description de cette structure.

Absence de ferromagnétisme Nous voudrions souligner un dernier point dans l'étude des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. C'est qu'aucun des diagrammes de diffraction de neutron collectés ne présente de contribution ferromagnétique à basse température dans les échantillons étudiés. Pour l'échantillon $x = 0.33$, ceci va à l'encontre de la majorité des études de diffraction de neutron qui ont été consacrées à ce régime de composition. Nous avons la possibilité de comparer de manière directe nos résultats, à ceux d'un échantillon dont les données sont publiées [Frontera00]. Dans l'étude citée, elles y sont interprétées comme le signe d'une séparation de phases AF/F. Cette comparaison est représentée sur la figure

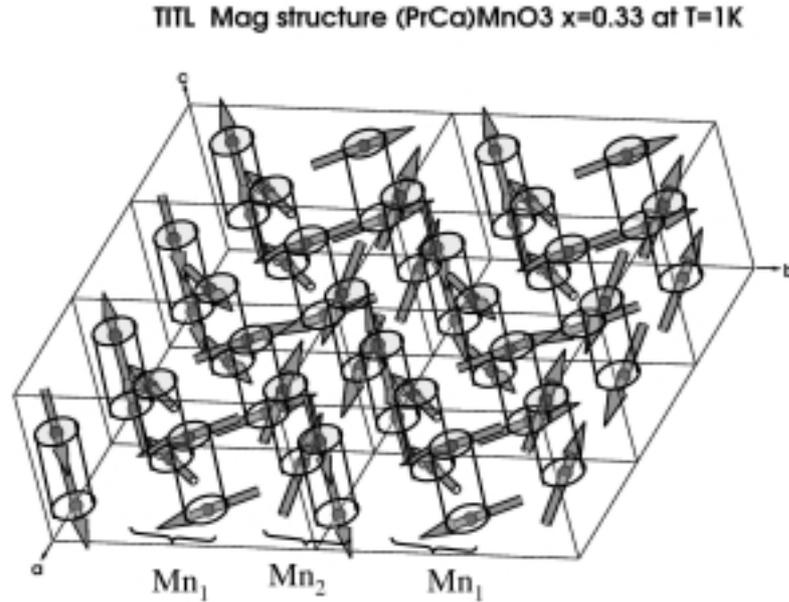


FIG. 4.14 – Structure magnétique du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ à $T = 1.5\text{K}$: en dessous de $T = 20\text{K}$, une réorientation des moments de la structure conduit à une nouvelle phase antiferromagnétique. Sa structure, complexe, n'a plus de rapport avec l'ordre des paires. Cette structure est non colinéaire. Le seul ordre visible immédiatement, c'est que les moments forment des chaînes couplées F dans la direction \mathbf{c} (cylindres). L'ordre magnétique dans les plans (a, b) , distingue, contrairement à l'ordre des paires, les moments magnétiques sur les deux sites cristallographiques : les sites de Mn_1 , portent un moment dont l'orientation est dans plutôt dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . Les moments du site Mn_2 , ont quant à eux leur composante principale dans la direction \mathbf{c} .

4.15. Nous y avons simplement appliqué et fixé le modèle structural et magnétique déterminé sur notre échantillon (figure 4.8 et 4.14), en tentant de l'affiner sur les données de G41(LLB) collectés par Frontera *et al.*. Les deux échantillons ont la même composition nominale, or il est manifeste sur la figure que :

- Le modèle de structure antiferromagnétique que nous proposons s'accorde assez bien avec l'intensité des pics antiferromagnétiques de l'échantillon de Frontera *et al.*,
- Par contre, leur échantillon possède une contribution ferromagnétique extrêmement importante, sur les pics (110) et (112), qui n'existe absolument pas dans notre échantillon.
- A grands angles, on remarque sur ce diagramme que les raies du

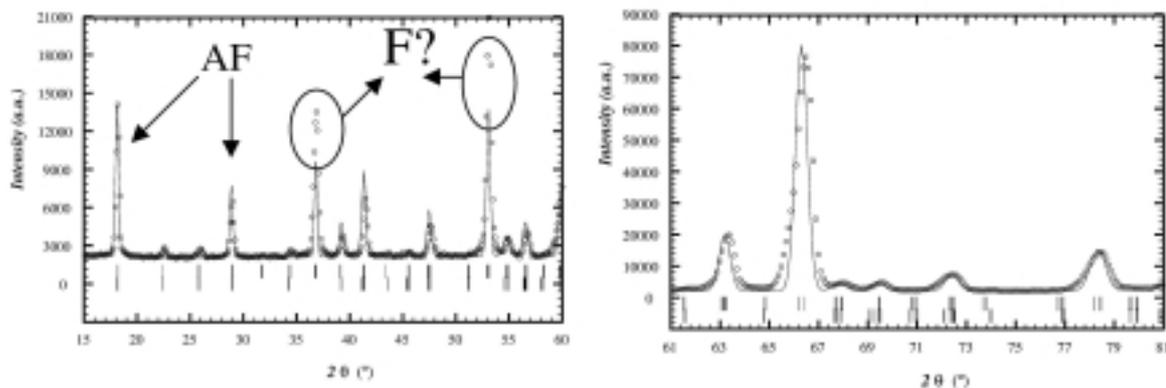


FIG. 4.15 – Application de la structure magnétique du $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, déterminée à $T = 1.5\text{K}$, sur les données de diffraction de neutron collectées à $T = 1.5\text{K}$ dans un autre $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, étudié par Frontera *et al.* [Frontera00]. A gauche la figure représente la contribution essentiellement magnétique que l'on observe à bas angles tandis qu'à droite, et à grand angles de diffraction, la contribution au diagramme de poudres est essentiellement dominée par la contribution nucléaire.

- $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ de Frontera, sont larges et asymétriques comparées à celles de notre échantillon, indiquant une plus forte probabilité dans leur échantillon, de la possibilité d'un mélange de phases qui serait due aux fluctuations de composition,
- Nous avons enfin vérifié que l'affinement de ce diagramme est effectivement amélioré si l'on ajoute une phase nucléaire supplémentaire, associée à une structure ferromagnétique.

Chapitre 5

Nouvelles Interprétations de Plusieurs Phénomènes Caractéristiques des Manganites

L'étude structurale du chapitre 3 nous apporte une connaissance unique du mécanisme de la formation des polarons de Zener et de leur géométrie. Nous avons ensuite montré dans la section 4.2.4 comment ce modèle pouvait être extrapolé, afin de comprendre l'évolution des structures magnétiques de trois $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ frittés ($x = 1/3$, $x = 0.4$, $x = 1/2$) en fonction de la composition x . Le but du présent chapitre est d'examiner d'un œil critique, et au regard de l'existence possible de polarons de Zener, les propriétés observées aussi bien dans les composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$, que dans d'autres régions du diagramme de phases (x, T) des manganites. Nous poursuivrons auparavant dans la section 5.1, l'analyse de la bibliographie entamée dans la section 1.3, en examinant comment interpréter la structure électronique de ces manganites. Nous verrons ensuite dans la section 5.2, comment le modèle de l'ordre de polarons de Zener modifie notre compréhension du magnétisme des composés $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$. Ensuite, nous aborderons les phénomènes observés à d'autres dopages du diagramme de phases des manganites. La section 5.3 propose d'imaginer une alternative à l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, pour d'autres dopages que $x = 1/2$. Nous noterons enfin dans la dernière section comment l'hypothèse de l'existence de polarons de Zener conduit à discuter de manière critique des théories dédiées à la modélisation de la magnéto-résistance des manganites.

5.1 La localisation électronique

5.1.1 Mécanismes microscopiques

Une localisation électronique par un double échange local

Dans le chapitre 3, la détermination structurale d'un monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ nous a conduit à proposer un mécanisme de localisation dans les manganites $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ différent du modèle proposé par Goodenough fondé sur l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Ce dernier, rappelons-le, ne peut avoir pour origine que des interactions électrostatiques (interactions Coulombiennes, effet Jahn-Teller(JT)). Les propriétés de magnéto-transport de ces composés sont alors comprises comme le résultat d'une compétition entre ces interactions électrostatiques, pouvant provoquer une mise en ordre des charges correspondant à une cristallisation de Wigner du système d'électrons, et la délocalisation des électrons induite par les interactions de double échange (DE).

Les distorsions structurales que nous avons déterminées dans la phase d'ordre de charges du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ s'interprètent alternativement comme la possibilité d'une localisation des charges sur des paires de Mn de la structure. Comme cette localisation se produit au-delà de l'échelle atomique, et comme elle fait intervenir l'interaction magnétique de double échange, nous l'avons dénommée une mise en ordre de polarons de Zener. Cette étude fait donc également apparaître que :

l'ordre des polarons de Zener est également un ordre de charges

Cependant, la nature et l'origine de cet ordre de charges ne s'interprètent pas comme une localisation des charges à l'échelle atomique sur les atomes de manganèse. On peut l'interpréter plutôt comme la localisation d'un porteur de charge (électron ou trou) sur certains sites d'oxygènes de la structure. Ce sont ceux que nous avons étiquetés O_3 , dans l'étude structurale menée dans le chapitre 3 (voir la figure 3.19). L'analyse géométrique des distorsions de cette structure suggère que cette localisation a une triple origine :

- *une interaction magnétique de double échange (DE)*
- *la distorsion d'un angle d'échange Mn-O-Mn (impliquant donc les effets stériques sur le site A de la perovskite)*
- *et enfin, une redistribution anisotrope de la charge, assurée par le couplage électron-*

réseau

Ce DE doit donc être compris au sens de Zener et non au sens de de Gennes (voir la section 1.1.2). Il correspond à la levée de la dégénérescence électronique des états d'une molécule de Mn-O-Mn. L'aspect local de ce mécanisme de double échange vient du confinement des électrons participant au DE, ce confinement étant assuré par la distorsion structurale.

Rôle de l'oxygène

La structure du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ montre que ce type de DE local s'accompagne d'une distorsion structurale, similaire à un effet JT. L'allongement des octaèdres que cette structure présente est manifeste d'une redistribution anisotrope de la charge le long des liaisons Mn-O de chaque paire $\text{Mn}_1\text{-O-Mn}_2$. Cependant il serait inadéquat de conserver l'appellation de distorsion JT pour décrire ces allongements. Cette appellation doit en effet être réservée pour décrire la levée de dégénérescence des états électroniques d'un ion Mn^{3+} .

D'autre part, l'allongement n'est que l'une des caractéristiques de la distorsion présentée par les polarons de Zener : nous avons également noté que dans la direction de cet allongement, les Mn se déplacent hors du centre de symétrie de leur octaèdre. La perte de la symétrie d'inversion, conduisant au décentrage des cations, est un phénomène commun dans les matériaux à structure perovskite. Il conduit à une large classe de matériaux ferroélectriques [Subbarao73], dont l'exemple consacré est le BaTiO_3 . Dans l'étude des oxydes ferroélectriques possédant une transition structurale de type displacive, les études théoriques ont mis en avant l'importance de la polarisabilité non linéaire de l'ion oxygène [Bilz87] mais également de l'hybridation $\text{O}2p_\sigma\text{-M}3d$, entre les états électroniques de l'oxygène et ceux du métal de transition [Cohen90]. A la lumière de ceci, il semble que l'oxygène O_3 du modèle structural proposé par la figure 3.19 acquiert des propriétés particulières dans la phase de basse température du $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. La transition à T_{CO} s'accompagne très probablement d'une modification de la nature des liaisons que cet oxygène forme avec les manganèses, au sein d'une paire $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$. Le décentrage des ions Mn vers cet oxygène particulier suggère une augmentation de l'hybridation des états de symétrie d_{z^2} de ces Mn, avec les états de symétrie $\text{O-}2p_\sigma$. L'état électronique correspondant peut se concevoir comme une orbitale moléculaire de caractère $\text{Mn}3d\text{-O}2p_\sigma\text{-Mn}3d$, dont la densité électronique est distribuée le long des liaisons $\text{Mn}_1\text{-O}_3$ et $\text{Mn}_2\text{-O}_3$.

5.1.2 Polarons, structure électronique et état de valence du Mn

L'ordre des paires proposé correspond à une mise en ordre des charges dans laquelle les atomes de Mn conservent une valence intermédiaire. Le modèle permet donc de mettre en rapport deux interrogations qui sont encore vivaces dans les manganites. La première concerne la nature exacte des polarons qui sont observés dans la phase paramagnétique des manganites de type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ayant un état fondamental ferromagnétique et métallique ($x \approx 0.3$). Nous avons évoqué ce problème dans la section 1.3.2. Dans ce type de composé, l'existence de distorsions structurales dynamiques dans la phase paramagnétique et isolante est probablement associée à l'existence de tels polarons au-dessus de T_C .

D'autre part, dans la section 1.3.3, nous avons également évoqué comment plusieurs techniques expérimentales pouvaient être contradictoires avec l'image ionique d'un ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, en proposant un état à valence intermédiaire pour le Mn dès les dopages de $x = 0.2$.

Etudes des distorsions dynamiques dans les phases paramagnétiques

Diffraction Les mesures de diffraction sur le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.3$) ont indirectement mis en évidence l'existence de distorsions locales des octaèdres MnO_6 dans la phase paramagnétique du composé à haute température (HT). Le composé est ferromagnétique et métallique (FM) en dessous de T_C . Les deux phases présentent la même symétrie orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$, dans laquelle les octaèdres de MnO_6 sont très légèrement allongés. Les facteurs d'agitation thermique des oxygènes déterminés par diffraction de neutron présentent une augmentation anormale au-dessus de T_C . Leur évolution en fonction de la température est alors la signature de l'apparition d'une diffusion incohérente ou dynamique au dessus de T_C . Les distances Mn-O ont également un comportement critique à T_C [Radaelli96, Dai96]. Dans la phase métallique en dessous de T_C , il semble donc que les distorsions dynamiques de la phase de haute température soient relaxées. Ne pouvant distinguer si les distorsions ont pour origine des modes de respiration des octaèdres de MnO_6 ou bien s'il sont en plus associés à l'effet Jahn Teller, ces résultats sont systématiquement interprétés soit comme l'apparition de petits polarons JT (ions Mn^{3+}) soit comme l'apparition de petits polarons de charge Mn^{4+} .

Etudes par des sondes d'environnement local : EXAFS, PDF La nature dynamique des distorsions observées rend très difficile l'obtention des caractéristiques de ces polarons (taille, géométrie). Ceci est pourtant extrêmement important pour statuer sur l'origine exacte de leur formation. Pour obtenir ces informations dans les phases paramagnétiques où les distorsions sont dynamiques, il faut utiliser des sondes de l'environnement local du Mn. Dans les manganites, des études d'EXAFS ou de PDF (pour "pair distribution function") par diffusion de neutron ont été menées à cette fin. Les analyses des données d'EXAFS [Tyson96] ou bien des PDF tirées de la diffusion des neutrons à très grand transfert de moment [Billinge96, Egami00] confirment les observations indirectes obtenues par les techniques cristallographiques. En effet, les deux méthodes permettent d'accéder à une fonction de distribution de paires des distances inter-atomiques. Cette distribution montre une évolution à travers T_C : la distribution des distances Mn-O est étroite dans la phase métallique mais elle devient élargie lorsque l'on passe dans la phase paramagnétique. Si la résolution n'est alors pas suffisante pour tirer des caractéristiques géométriques précises des octaèdres de MnO_6 , ces techniques apportent une information supplémentaire par rapport à la diffraction. Elles montrent en effet que ces polarons semblent subsister un peu en deçà de T_C . Nous avons vu par ailleurs que des polarons magnétiques ont également pu être observées par diffusion de neutron dans les mêmes systèmes [de-Teresa97].

Des polarons de Zener dans les phases paramagnétiques Les distorsions recherchées par EXAFS ou PDF sont le signe d'une localisation électronique. Nous pouvons proposer que les distorsions dynamiques observées dans les phases paramagnétiques des manganites sont en réalité localement associées à la formation de polarons de Zener. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'elle établit un rapport ténu entre diverses observations indépendantes réalisées dans ces phases : l'existence de distorsions de réseau (diffraction, EXAFS, PDF) et l'existence de polarons magnétiques (diffusion de neutron). La formation de polarons de Zener autorise à attribuer une origine commune aux polarons de charge et aux polarons magnétiques des phases paramagnétiques des manganites : les charges, en étant capturées par les polarons, participent à un mécanisme de double échange local. L'existence de polarons de Zener permet ainsi de rendre cohérentes les observations faites

par l'ensemble des techniques spectroscopiques, et celles sondant l'environnement local du Mn, qui sont les plus adaptées à l'étude des corrélations structure-magnétisme-transport dans les phases paramagnétiques des manganites.

Etat de valence du manganèse

Les polarons de Zener conduisent à un état de valence intermédiaire pour le Mn. Retournons donc aux différentes techniques spectroscopiques utilisées pour étudier l'état de valence du Mn dans les manganites. Nous nous focaliserons sur les analyses tirées des études d'absorption X par XANES et des expériences de "résonnant X-Ray scattering" (RXS). Nous avons vu dans la section 1.3.1 que les deux techniques utilisent le même processus physique qui est l'excitation d'un électron du coeur $1s$ vers des états inoccupés de symétrie p projetés sur le site de Mn absorbant. Les deux techniques conduisent à des interprétations contradictoires de l'état de valence du Mn. Ceci a pour origine la méconnaissance de la structure du niveau $4p$ de la structure électronique du composé. Le problème est de savoir quel mécanisme domine l'éclatement de ce niveau dans les manganites [Benfatto99]. On ne sait s'il est associé à une distorsion de l'environnement du métal (effet JT) ou bien aux interactions Coulombiennes entre les états Mn $3d$.

En ce qui concerne le RXS, selon von-Zimmermann [von-Zimme99], dans l'image ionique, on peut qualitativement attribuer la dépendance angulaire du signal résonnant à une différence entre les facteurs de forme anisotropes des sites associés aux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , et ceci, indépendamment de la connaissance du canal de transition exact. Cependant dans l'étude du $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.40$), l'auteur justifie l'existence de réflexions interdites associées à un ordre de charges Mn^{3+}/Mn^{4+} en invoquant la différence entre les énergies d'absorption au seuil K des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Or ce dernier point est une hypothèse forte, qui justement assume l'image ionique et sous-entend que l'éclatement du niveau $4p$ reflète l'éclatement des niveaux $3d$ du métal. Dans cette analyse, von-Zimmermann redonne donc implicitement du poids aux corrélations Coulombiennes. Cette contradiction dans l'analyse montre que le rôle des distorsions structurales méritait d'être précisé : ce n'est que récemment que Garcia a montré qu'il est possible de considérer un modèle où le mécanisme dominant vient des déplacements atomiques des oxygènes [Garcia01e]. Les distorsions des octaèdres dans le modèle proposé diffèrent de celles atten-

dues par l'image ionique. Garcia considère en effet deux octaèdres de symétries différentes, mais choisis pour correspondre à des sites de valence intermédiaire et identique. Il montre alors que ce modèle permet à la fois rendre cohérentes le XANES et le RXS.

Pour interpréter correctement les données de XANES et pour éclaircir les processus physiques mis en jeu dans les transitions électroniques des manganites de l'ensemble du diagramme de phases du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), deux papiers récents [Ignatov01, Bridges01] montrent qu'il est nécessaire de tenir compte des nouvelles informations apportées par les techniques spectroscopiques sur la structure électronique des composés : le caractère des porteurs de charges est $O-2p$, plutôt que $\text{Mn}-3d$ et les manganites sont des composés à transfert de charges, et non des composés de Mott-Hubbard (voir la section 1.3.1). Les nouvelles interprétations proposées dans ces deux études vont dans le sens de notre interprétation des données de diffraction. En effet, les deux auteurs insistent alors sur le fait que :

- L'évolution du pré-pic des spectres de XANES des manganites montre que son aire augmente entre $x = 0$ et $x = 1$. Elle est caractéristique d'une augmentation de la covalence des liaisons Mn-O avec l'introduction d'ions divalents.
- Le fait que si l'on suppose que le centre absorbant est placé sur un site centrosymétrique, les transitions dipolaires $1s - 3d$ ne sont pas autorisées. Dans l'état des connaissances des auteurs, aucun déplacement acentrique des Mn n'a jamais été observé. Néanmoins, les auteurs s'accordent à considérer que cette transition dipolaire $1s - 3d$ doit être le canal de transition dominant. Elle ne peut être rendue possible que par la transition dipolaire $1s - 4p$ qui elle est autorisée, et par l'hybridation des états $4p$ avec les états $3d$ des manganèses.

A la lumière du résultat de diffraction que nous présentons, nous devons insister sur l'existence d'un déplacement des Mn hors du centre des octaèdres MnO_6 de la structure du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Pour la première fois, on peut alors proposer que le canal de transition dominant puisse être une transition dipolaire $1s - 3d$, justement rendue possible par la perte du centre de symétrie sur les sites de Mn absorbants en dessous de T_{CO} . Ce point invite donc à reconsidérer l'importance relative du canal de transition $1s - 4p$. D'autre part dans ce contexte, les réflexions dites "interdites", observées par RXS, pourraient n'avoir alors pour origine que les déplacements atomiques, qui sont la conséquence de mise en

ordre des paires. L'image de la formation de polarons de Zener permet donc d'interpréter ensemble les deux techniques de XANES et de RXS, en montrant que l'interaction Coulombienne n'a qu'une relativement faible importance dans la compréhension de l'état électronique du système.

5.2 Le magnétisme des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ au-delà du super échange

5.2.1 Modifications du paramagnétisme à travers T_{CO}

Largement au dessus de T_{CO} , les moments paramagnétiques portés par les atomes de Mn sont corrélés ferromagnétiquement. La susceptibilité magnétique possède à haute température, un comportement en loi de Curie-Weiss avec une constante de Weiss θ positive :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

La figure 5.1 montre alors qu'à T_{CO} , la localisation électronique est associée à une transformation des corrélations ferromagnétiques de double échange au dessus de T_{CO} , en corrélations AF de super échange en dessous. En effet, entre T_{CO} et T_N , les échantillons étudiés présentent un comportement de la susceptibilité qui suit une loi de Curie-Weiss où θ est alors négatif. Dans l'image ionique, cette transformation est associée à l'apparition en dessous de T_{CO} de l'ordre concomitant des orbitales d_{z^2} et de l'ordre de charges de type Mn^{3+}/Mn^{4+} , ce qui conduit dans cette image à la suppression des corrélations magnétiques reliées au double échange.

Prédiction théorique

Selon l'hypothèse de l'ordre des polarons de Zener, les deux états paramagnétiques au dessus et en dessous de T_{CO} sont différents en raison du changement de l'unité paramagnétique élémentaire. Cette modification est induite par l'activation d'un processus de double échange local d'électrons confinés. La modification des corrélations magnétiques, en devenant AF entre les polarons de Zener, traduit l'apparition d'un système électronique localisé. Les interactions magnétiques d'un tel système doivent pouvoir se décrire par la

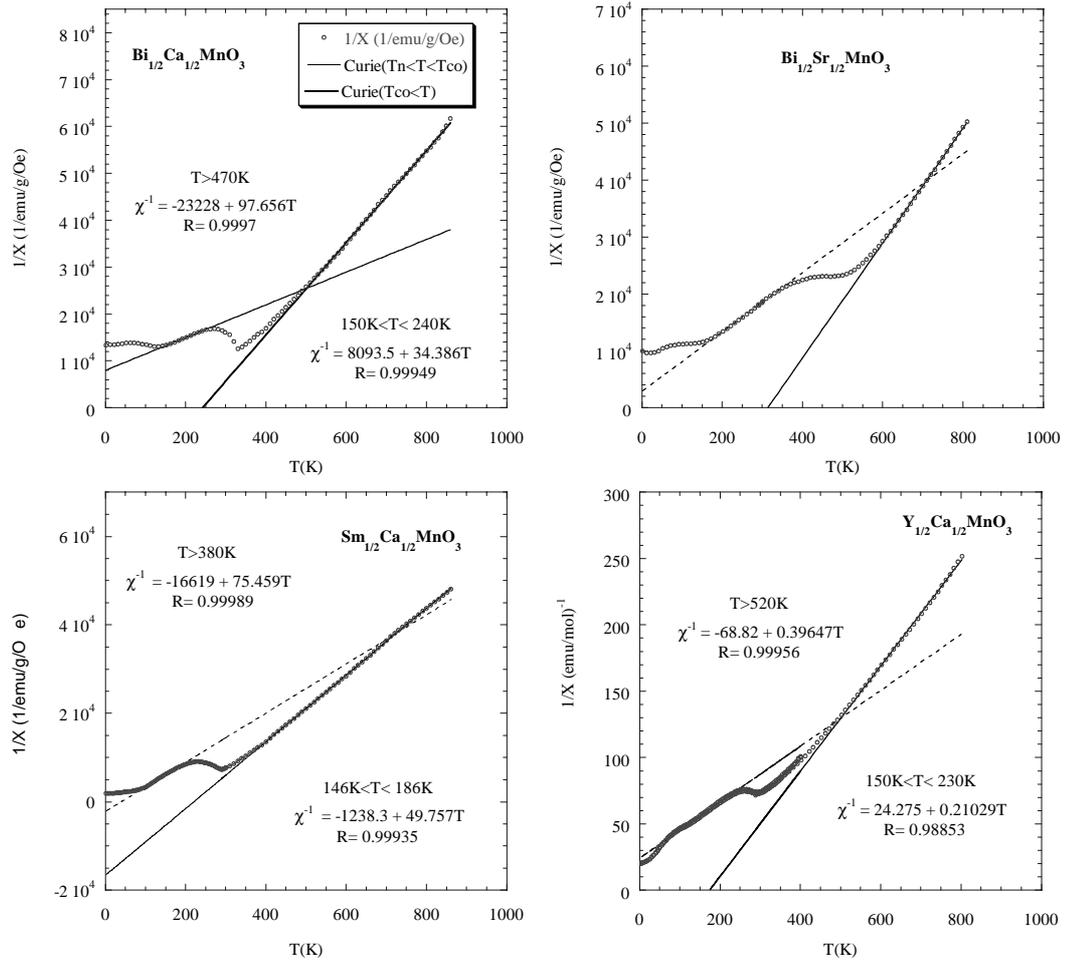


FIG. 5.1 – Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du $Bi_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$, du $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$, du $Sm_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ et de l' $Y_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$.

théorie du super échange (SE). Il faut néanmoins réadapter le SE à des états électroniques ici localisés dans des polarons de Zener, donc, au-delà de l'échelle atomique.

Au contraire de l'image ionique, nous prévoyons par le modèle d'ordre des polarons de Zener, que la constante de Curie $C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B}$ soit modifiée à travers T_{CO} . Ce paramètre contient en effet l'information sur le nombre N d'unités paramagnétiques de moment μ_{eff} de l'échantillon étudié. Malheureusement, le domaine en température paramagnétique entre T_N et T_{CO} est souvent si restreint, que la susceptibilité de la plupart des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ n'y suit pas un comportement de Curie-Weiss. D'autre part, dans de nombreux échantillons, $\bar{\mu}_{eff}$ contient également une contribution du moment paramagnétique de l'ion de terre rare R . Ces deux points expliquent pourquoi les mesures magnétiques ef-

TAB. 5.1 – Rapport des constantes de Curie au dessus et au dessous de T_{CO} , déterminé sur plusieurs composés dits à ordre de charges

Echantillon	T_{CO} (K)	T_N (K)	C_{BT}/C_{HT}
$\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$	450	130	2.2
$\text{Bi}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$	330	150	2.84
$\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$	280	80	1.88
$\text{Y}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$	≈ 350	125	1.51

fectuées sur des manganites $\text{R}_{1/2}\text{D}_{1/2}\text{MnO}_3$ n'ont pour la plupart jamais permis de mettre en évidence de changement de pente des lois χ^{-1} .vs. T , tel qu'on l'attend de la modification de la constante de Curie à travers T_{CO} .

Précisons ce point plus quantitativement. Très au-dessus de T_{CO} , les polarons de Zener ne sont pas formés. On suppose alors que le système est un semi-conducteur à valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Le moment effectif est alors $\bar{\mu}_{eff} = \sqrt{1/2\mu_{\text{Mn}^{3+}}^2 + 1/2\mu_{\text{Mn}^{4+}}^2} = 4.41\mu_b$, en prenant $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$ et $S=3/2$ et $S=2$ pour les ions Mn^{4+} et Mn^{3+} respectivement [Millange00]. En dessous de T_{CO} , les polarons de Zener se forment. Le moment magnétique effectif μ_p de chaque paire Mn-Mn ferromagnétique doit alors être considéré comme le moment d'un objet moléculaire Mn-O-Mn. Dans cet objet, la redistribution anisotrope de la charge est analogue à l'établissement de l'OO de type d_{z^2} dans l'image ionique. Donc, en poursuivant l'analogie, on peut considérer que comme pour l'ion Mn^{3+} , le moment orbital de chaque paire est bloqué. Son moment effectif ne contient que la contribution du moment de spin électronique total. Celui-ci comprend les contributions $S=3/2$ des deux moments magnétiques localisés des Mn de la paire formés des électrons localisés t_{2g} . Ces moments sont couplés entre eux par un électron ayant la symétrie de l'orbitale hybride $\text{Mnd}_{z^2}\text{-O}2p_{\sigma}\text{-Mnd}_{z^2}$ et qui porte un spin $s=1/2$. Le moment de spin total de la molécule, en supposant que son état électronique résulte d'un couplage de Hund fort entre cet électron et les moments magnétiques $S=3/2$ est alors de $S=7/2$. Au final, ceci donne donc $\mu_p = 2\sqrt{S(S+1)} = 7.94\mu_b$.

Dans le cas idéal d'un composé de composition $x=1/2$ où les paires seraient parfaitement ordonnées à très longue distance, l'état magnétique du cristal en dessous de T_{CO} est

formé de $N/2$ paires de moment μ_p . Ceci suggère donc une augmentation de la constante de Curie d'un facteur :

$$C_{BT}/C_{HT} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_p}{\bar{\mu}_{eff}} \right)^2 = 1.62$$

Pour vérifier une telle prédiction, nous allons examiner plusieurs mesures magnétiques d'échantillons choisis pour avoir sur le site A un ion trivalent non magnétique, et possédant par ailleurs une phase d'ordre de charges paramagnétique dans un large domaine de température.

Analyse de la susceptibilité magnétique de plusieurs composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$

La température de transition T_{CO} est connue pour être anormalement élevée dans les échantillons à base de Bi. Par exemple, $T_{CO} = 500K$ dans le $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$, tandis que T_N reste de l'ordre de $100 \sim 200K$. Ceci est probablement en rapport avec des effets stériques spécifiques dus à la non sphéricité de l'ion Bi^{3+} , qui possède un doublet électronique libre $6s^2$ [Garcia-Munoz01b]. C'est ce que montre l'étude combinée par diffraction de neutron et par des mesures macroscopiques du $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ [Frontera01]. Les mesures de susceptibilité de l'échantillon étudié par Frontera et *al.*, nous ont été fournies par les auteurs. La même équipe nous a communiqué d'autres mesures, sur des échantillons à base de Bi dopés au Ca, ainsi que celles d'un échantillon de $Sm_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$, le samarium étant une terre rare qui ne possède qu'un faible moment magnétique localisé ($0.83\mu_b$). Nous les avons complétées par la mesure de la susceptibilité d'un échantillon de $Y_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$, réalisée au Laboratoire CRISMAT (Caen). Elles sont représentées sur la figure 5.1 en même temps que l'ajustement des lois de Curie-Weiss de chaque échantillon, dans ses différents domaines paramagnétiques. On tire ainsi du rapport des pentes des lois $\chi^{-1}.vs.T$, le rapport C_{BT}/C_{HT} entre les constantes de Curie des deux phases paramagnétiques au-dessus et en dessous de T_{CO} de chaque composé. Ces rapports sont résumés sur la table 5.1. Les valeurs de cette table montrent un remarquable accord avec la prédiction théorique proposée dans le paragraphe précédent pour les échantillons de $Sm_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ et de $Y_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$. Par contre les échantillons à base de Bi ne satisfont pas cette prédiction aussi clairement. L'ordre des polarons de Zener semble donc y présenter une différence de nature, que nous allons discuter.

TAB. 5.2 – Fit des lois de Curie-Weiss du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ étudié dans la référence [Frontera01]

C(emu/g K)	$\mu_{eff}(\mu_B/Mn)$	$\theta(\text{K})$	Validité
0.010(1)	4.5(2)	305(5)	Au dessus de 550K
0.022(4)	6.8(6)	-85(10)	150K-360K

Echantillons dopés au bismuth : particularités

La courbe de la susceptibilité inverse en fonction de T , ainsi que l'affinement de deux lois de Curie-Weiss pour les deux domaines paramagnétiques du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ sont représentées sur la figure 5.1 et la table 5.2. Dans leur étude, Frontera *et al.* précisent que leur échantillon de $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ présente deux phases magnétiques dans l'état fondamental, l'une est de type CE et est caractéristique de la mise en ordre des polarons de Zener, tandis que l'autre est une phase AF de type A [Frontera01]. On peut supposer que cette dernière phase, attribuée à une phase nucléaire qui reste non modulée dans cet échantillon, possède un comportement en susceptibilité similaire à celui de la phase de haute température. On s'attendrait cependant dans ce cas à ce que le rapport C_{BT}/C_{HT} soit plus petit que la valeur théorique de 1.62. Le résultat donné sur la table 5.2 montre néanmoins le contraire. Il semble donc que les modifications particulières du paramagnétisme ont ici une autre origine que la simple formation des polarons de Zener. Deux interprétations s'offrent alors à nous :

- La phase AF de type A a en fait un comportement en susceptibilité spécifique. Il est en effet possible que les propriétés de non-sphéricité du Bi conduisent à une répartition des distances A-O plus dispersée que dans les lanthanides. Elle faciliterait alors l'augmentation d'un nombre plus important d'angles d'échange Mn-O-Mn à proximité des ions Bi. Dans ces conditions, et en combinaison avec les fluctuations locales de la composition en Bi, il se produirait une délocalisation de certains porteurs de charge sur un nombre de sites plus grand que deux. Ce pourraient être des "tri-polarons" de Zener par exemple, de moment effectif $\mu'_p = 10.95\mu_b$ ($S=10/2$). Une mise en ordre totale de tels polarons conduirait à $C_{BT}/C_{HT} = \frac{1}{3}(\frac{\mu'_p}{\mu_{eff}})^2 = 2.05$ ce qui serait consistant avec une valeur de ce rapport plus importante que la valeur

théorique de 1.62 dans les composés à base de Bi.

- Le doublet libre $6s^2$ sur les ions Bi^{3+} influence le magnétisme en participant aux états électroniques du métal de transition. Ce point peut être corrélé avec l'augmentation du volume moyen des octaèdres MnO_6 dans le $Bi_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ par rapport aux autres manganites ($R \neq Bi$). Il a été par ailleurs noté que ce volume diminue anormalement à T_{CO} dans le $Bi_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [Llobet00b]. Une telle diminution d'une valeur de 1%, n'a semble-t-il jamais été rapportée dans d'autres composés dits à ordre de charges. Aussi, l'une des interprétations possibles des différences que présentent les composés au Bi, serait que notre hypothèse de calcul du moment effectif de chaque paire (moment orbital bloqué), n'est alors plus valide. En raison de la non-sphéricité de l'ion Bi^{3+} , il faudrait imaginer un mécanisme qui hybride les états électroniques du doublet, avec la densité électronique autour de l'oxygène central de la paire. Ces modifications pourraient alors conduire à l'existence d'un moment orbital sur chaque paire. Ceci, permettrait donc également d'expliquer la valeur importante du rapport C_{BT}/C_{HT} par une augmentation du moment effectif par rapport à un ordre idéal de polarons de Zener.

Le mécanisme exact de l'effet du doublet libre du Bi sur la localisation électronique n'est évidemment pas élucidé par cette étude de susceptibilité. Les différences que les composés au Bi peuvent présenter avec d'autres manganites à ordre de charges montrent cependant l'influence certaine des ions du site A sur la formation des polarons de Zener.

5.2.2 L'ordre magnétique AF-CE

Frustration de l'échange

Stabilité de l'ordre AF-CE Le paramagnétisme des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ est cohérent avec l'image d'un ordre de polarons de Zener. Ces polarons de Zener se comportent comme de nouvelles unités paramagnétiques, formées de paires d'ions Mn. Le fait que la formation de ces paires conduise à une localisation électronique autorise une réadaptation des principes du super échange (SE). En effet, dans la théorie du SE, les intégrales de super échange se calculent en minimisant le coût en énergie des sauts virtuels des électrons de l'oxygène sur les Mn voisins. Cependant, dans l'image ionique, les Mn sont consi-

dérés comme possédant les états électroniques localisés des ions libres Mn^{3+} ou Mn^{4+} . L'ordre des polarons de Zener suggère de reconsidérer les états électroniques des manganites $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ comme formés, en dessous de T_{CO} , de l'hybridation des niveaux atomiques des Mn et de l'oxygène de chaque paire. Cela conduit à un ordre d'orbitales moléculaires de caractère $Mnd_{z^2}-O2p_{\sigma}Mnd_{z^2}$. Les chemins de super échange considérés sont ceux qui relient deux paires différentes. Ce sont donc tous les chemins Mn-O-Mn, excepté les chemins Mn_1-Mn_2 passant par l'oxygène O_3 (voir les figures 3.22 et 4.12), sur lesquels sont activés un processus de DE local d'un électron confiné. Notre modèle nous suggère donc de fixer l'échange $Mn_1-O_3-Mn_2$ à être arbitrairement ferromagnétique et dominant.

Nous avons alors recherché l'état fondamental d'un tel système d'échange, en utilisant le hamiltonien de Heisenberg classique, défini sur les sites i et j du réseau quasi cubique des atomes de manganèse :

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (5.1)$$

Le but est de trouver les conditions sur l'échange J_{ij} pour que la structure magnétique CE minimise l'énergie de cet hamiltonien. Pour les calculs, nous avons utilisé le programme Enermag (J. Rodríguez-Carvajal). Ce programme se base sur la théorie de Vilain, et utilise une généralisation de cette théorie pour des systèmes magnétiques plus complexes qui comprennent plusieurs atomes magnétiques par maille chimique. Cette généralisation a été proposée par Freiser [Freiser61].

Nous avons recherché les solutions pour un jeu de trois intégrales d'échange en imposant : $J_A = J_{12}$, $J_B = J_1 = J'_1 = J_2 = J'_2$ dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) et J_C dans la direction \mathbf{c} (voir la figure 4.12). Ce système d'échange ne fait jamais apparaître directement la structure CE comme solution de la minimisation de l'énergie magnétique. Ceci est une conséquence de l'apparente frustration de l'échange que manifeste la superposition de l'ordre AF-CE au système d'échange ainsi défini, point que nous avons déjà évoqué dans la section 4.2.4, sur la figure 4.12.

Existence de discommensurations magnétiques L'ordre CE consiste en la propagation selon \mathbf{b} de chaînes en zigzag de spins couplés ferromagnétiquement. Le long de ces chaînes, les Mn sont couplés alternativement par le DE local assurant la formation des paires de Mn-Mn, et par des interactions de SE ferromagnétiques entre ces paires.

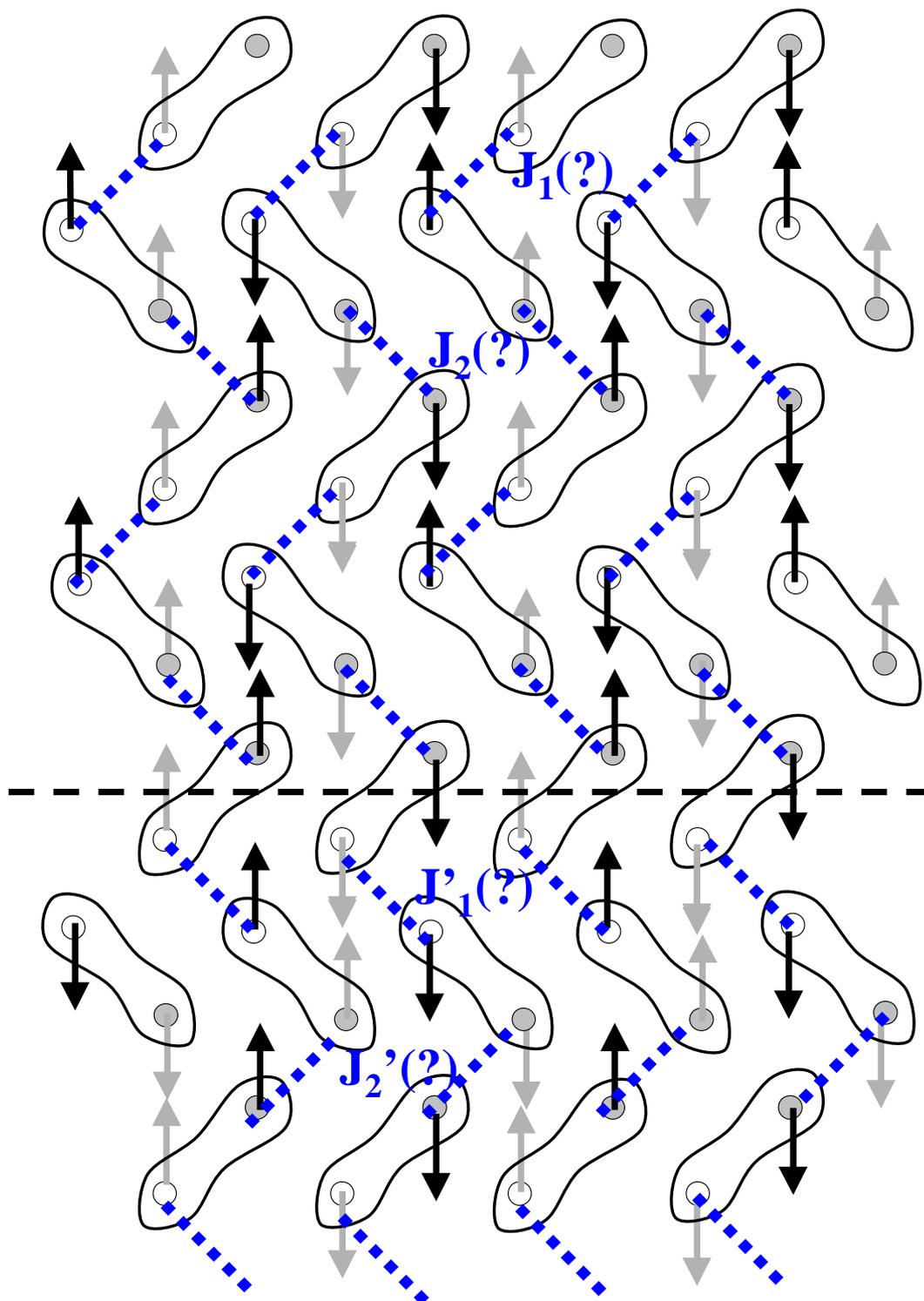


FIG. 5.2 – Discommensuration purement magnétique (l'ordre des paires n'est pas perturbé). Les lignes en zigzag de la structure CE satisfont soit les chemins d'échange primés J'_1 et J'_2 (en haut), soit les chemins d'échange non primés J_1 et J_2 (en bas), du système d'échange qui a été défini sur la figure 4.12 de la section 4.2.4. Les deux sous réseaux magnétiques sont interchangés de part et d'autre de la ligne de discommensuration.

L'apparente frustration des interactions ferromagnétiques dans la structure CE montre alors que dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}), les chaînes en zigzag peuvent indifféremment suivre les chemins d'échange passant par J_1 et J_2 ou ceux passant par J'_1 et J'_2 . Cette remarque suggère alors l'existence possible de discommensurations d'origine purement magnétique de l'ordre AF-CE dans l'ordre magnétique des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$. Un exemple d'une telle discommensuration est représenté sur la figure 5.2. Cette discommensuration perturbe l'ordre magnétique sur les deux sous-réseaux noir et gris qui sont associés par l'image ionique aux sous réseaux des ions Mn^{3+} et de Mn^{4+} respectivement. En fait, les vecteurs de propagation de chacun des sous réseaux sont échangés de part et d'autre de la ligne du défaut : le sous réseau noir est de type C d'un côté, il devient de type G de l'autre et vice et versa pour le sous réseau gris. Lorsque l'on dessine cette discommensuration de l'ordre magnétique en considérant la structure CE comme un ordre magnétique colinéaire, on voit qu'au final, on obtient autant d'intégrales de super échange ferromagnétiques frustrés dans la structure magnétique défectueuse que dans la structure CE sans discommensuration magnétique.

Ce type de défaut de l'ordre magnétique n'a pas de rapport avec l'induction d'un désordre orbital associé à la présence de discommensurations structurales. Il n'apparaît d'ailleurs pas dans le modèle de Goodenough, où le système d'intégrales de super échange entre les moments magnétiques localisés des ions Mn^{3+} et des ions Mn^{4+} n'est pas frustré.

Indépendamment de cela, les discommensurations structurales existent assurément dans le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [Mori99]. Voyons donc quelles peuvent être leur origine et leur implication sur le magnétisme de l'ordre des paires.

Modèles de discommensurations structurales

Les discommensurations de l'ordre magnétique présentées ci dessus modifient la longueur de cohérence des deux sous réseaux magnétiques de la structure AF-CE qui, dans l'image ionique, sont associés aux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} . Les diagrammes de diffraction de neutron montrent plus que cela, puisque les raies magnétiques, indexées pour chaque sous réseau par les vecteurs de propagation $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ et $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2} 0 0)$, ne présentent pas le même élargissement. L'existence de discommensurations structurales permet d'expliquer ce type d'élargissement anisotrope et sélectif des raies magnétiques des composés

$R_{1-x}D_xMnO_3$ ($x \approx 1/2$). Nous n'avons fait qu'évoquer ce point dans l'étude des structures magnétiques du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ dans le chapitre 4. Nous avons pourtant remarqué que dans le régime de composition étudié ($1/3 < x \leq 1/2$), seul le composé $x = 1/2$ présente de tels phénomènes.

Pour rendre compte de cette observation, et sur la base de l'image ionique, Radaelli et *al* proposent un modèle de discommensuration structurale des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$. Le défaut de structure est associé à un désordre de l'ordre orbital de type d_{z^2} [Radaelli97c]. C'est ce désordre de l'ordre orbital qui expliquerait la faible cohérence de l'ordre AF-CE à $x = 1/2$.

Nous pouvons montrer qu'un désordre de l'ordre des paires explique de la même manière que le modèle de Radaelli, la portée de l'ordre magnétique CE des composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$. La discommensuration structurale est ici de même nature que celle proposée par Radaelli. Une ligne de discommensuration sépare deux régions de l'échantillon dont les modulations structurales sont déphasées. Les deux modèles sont comparés sur la figure 5.3. La construction du modèle fondé sur l'ordre des polarons de Zener conduit à aligner des paires sur des lignes de quatre Mn qui traversent la discommensuration. Les paires qui se "voient" à travers le défaut sont alors couplées ferromagnétiquement. Ceci suggère que le long d'une ligne de discommensuration, les électrons qui participent au DE de Zener puissent se délocaliser sur une échelle plus grande que dans les polarons de la structure CE, où ils ne se délocalisent que sur 2 sites. On peut alors imaginer que les paires en vis à vis coalescent, pour former des polarons qui contiennent deux charges délocalisées sur quatre Mn. Un tel modèle de discommensuration semble alors lever la frustration de certaines interactions ferromagnétiques de SE entre les paires qui étaient frustrées dans l'ordre AF-CE idéal : le long de la ligne de discommensuration, ces interactions font place à des interactions AF entre polarons de quatre Mn, car les orbitales moléculaires portées par ces polarons sont alors parallèles.

Enfin, notons qu'il est possible d'envisager d'autres types de discommensurations. Suivant la direction du défaut par rapport au vecteur de modulation, ces discommensurations sont représentées sur la figure 5.4. Celle qui est représentée à gauche a été observée dans les études de microscopie électronique [Mori99], où elle est souvent dénommée domaine d'antiphase. Cette dénomination permet de la distinguer de l'autre discommensuration π

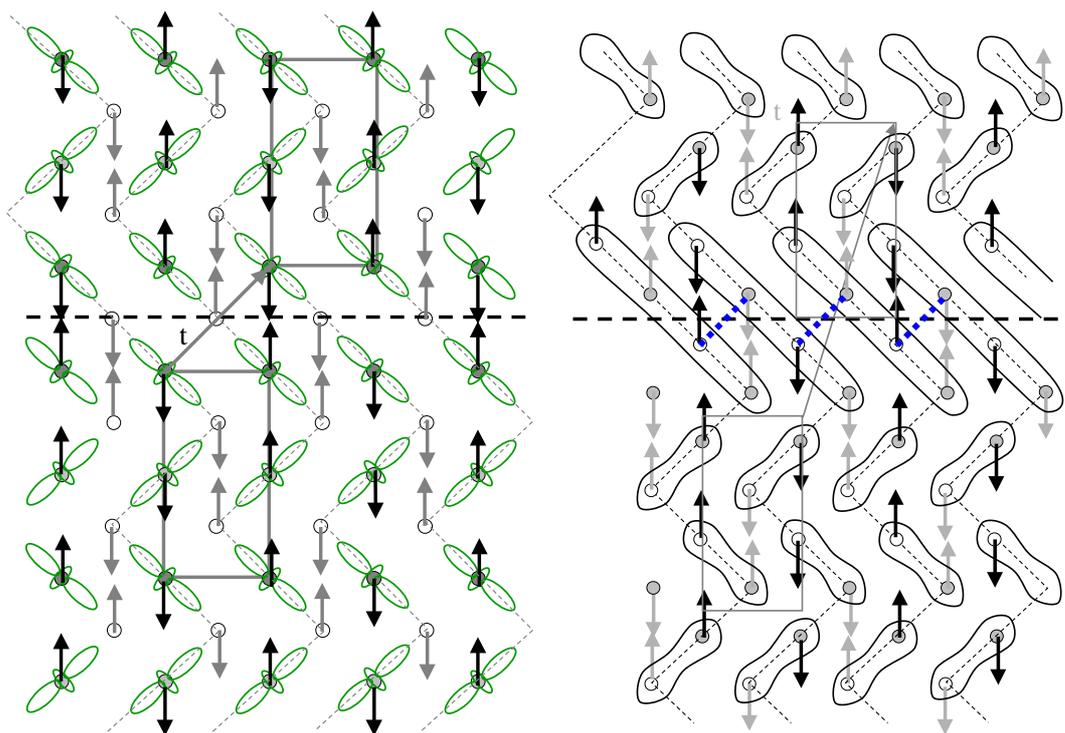


FIG. 5.3 – Modèles de discommensurations : le défaut (ligne en pointillés) sépare deux régions de l'échantillon dont les modulations sont déphasées de $\Delta\varphi = 2\pi \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{t}$. Le défaut de cette figure correspond à $\mathbf{t} = n\mathbf{a} + (2m + 1)\mathbf{b}$, décrit dans la maille non doublée. A gauche le modèle de Radaelli ; les trois couleurs identifient les trois sites de Mn du modèle structural proposé. Sur deux d'entre eux, associés aux ions Mn^{3+} , les orbitales d_{2z} s'ordonnent avec une orientation particulière. On voit alors comment l'application des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson à cette structure défectueuse ne perturbe l'ordre magnétique que sur le réseau des Mn^{3+} (flèches noires), préservant celui des Mn^{4+} (flèches grises) intact. A droite, schéma d'une discommensuration structurale dans le modèle de l'ordre des polarons de Zener : les sites de Mn alternent différemment. Le défaut correspond au même déphasage de la modulation structurale que dans le modèle de Radaelli ($\Delta\phi = \pi$). Pour reproduire le fait expérimental, que seul le réseau magnétique des moments du sous réseau noir est perturbé, il faut imposer un couplage ferromagnétique entre les paires qui se "voient" à travers la ligne de la discommensuration. Les chemins d'échange en pointillés correspondent à des intégrales AF non frustrées. Ces chemins auraient été ferromagnétiques et frustrés dans structure AF-CE idéale de l'ordre des paires non perturbé.

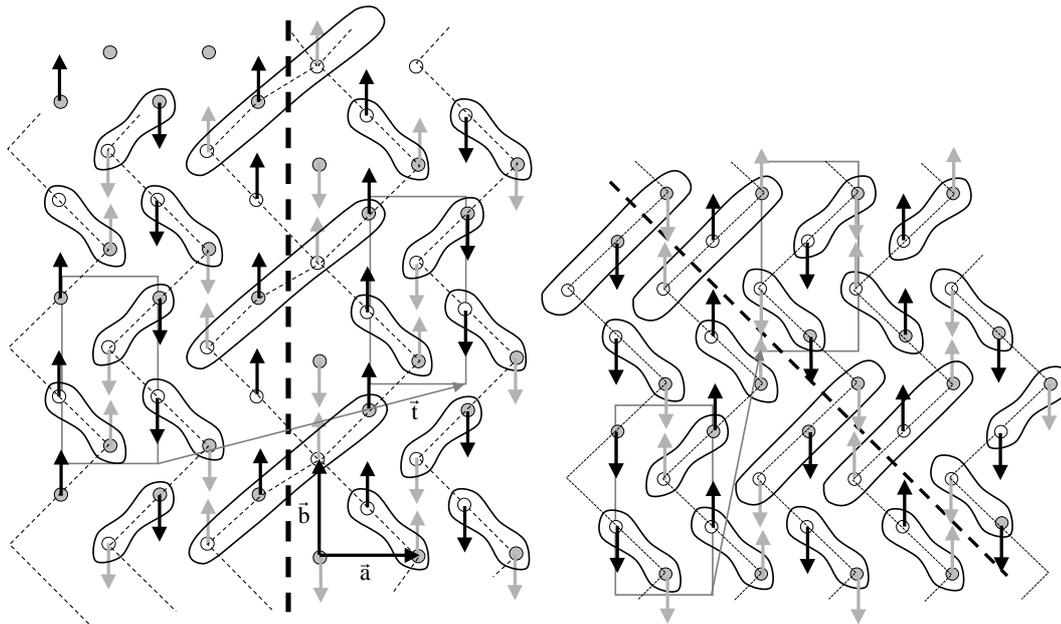


FIG. 5.4 – Autres modèles de discommensurations. A gauche, domaine d’anti-phase : $\mathbf{t} = n\mathbf{a} + (2m + 1)\mathbf{b}$ donc $\Delta\varphi = \pi$. A droite, discommensuration $\Delta\varphi = \pi/2$: $\mathbf{t} = (n + 1/2)\mathbf{a} + (m + 1/2)\mathbf{b}$.

observée expérimentalement et représentée sur la figure 5.3. Ces deux défauts devraient pouvoir se distinguer théoriquement par leur stabilité énergétique. La discommensuration $\pi/2$ à droite de cette figure n’a quant à elle jamais été observée. D’autre part, on remarque qu’elle n’implique pas de rupture de l’ordre magnétique.

Avec l’hypothèse que l’ordre AF-CE est un ordre magnétique colinéaire, l’image d’un ordre idéal de polarons de Zener ($x = 1/2$) définit donc par analogie avec les règles de GKA un système d’échange magnétique frustré. La relaxation de la frustration de l’échange peut être assurée par l’existence de défauts de structure. Pour $1/3 < x < 1/2$ dans le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, nous avons proposé dans le chapitre 4 un modèle de défaut ponctuel dans cet ordre idéal qui est cohérent avec la structure magnétique pseudo-CE des composés à ces dopages (voir la figure 4.13). Pour $x > 1/2$, les défauts sont les discommensurations structurales. Leur existence donne une explication au fait que l’ordre magnétique des composés $R_{1-x}D_xMnO_3$ ($x \approx 1/2$) soit à relativement haute température, alors que cet ordre émerge d’un système d’échange en partie frustré. Les discommensurations suggèrent en effet que la stabilité de cet ordre magnétique provient d’un mécanisme d’ancrage de la

structure CE sur les discommensurations structurales.

En conclusion, dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, la différence de portée entre les ordres magnétiques à différentes compositions peut s'expliquer par une différence de stabilité des défauts à chaque régime de composition. Pour $1/3 < x < 1/2$ le dopage en électrons de la matrice d'ordre de charges idéale ($x = 1/2$) semble favoriser des défauts ponctuels, tandis qu'aux compositions $x \geq 1/2$, le dopage en trous fait plutôt apparaître des discommensurations associées à des défauts planaires. L'augmentation de la portée de l'ordre magnétique lorsque l'on s'écarte de la composition $x = 1/2$ vers les dopages $x < 1/2$ est la conséquence d'une plus grande stabilité des défauts ponctuels, moins coûteux en énergie, par rapport aux défauts planaires.

5.3 Alternative à l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

Cette thèse est essentiellement focalisée sur les phénomènes d'ordre de charges dans les manganites au dopage $x = 1/2$. Le modèle de Goodenough décrivant leurs propriétés peut être extrapolé pour comprendre les propriétés isolantes et AF à d'autres dopages. Ceci conduit à considérer des modèles spécifiques de mise en ordre des charges Mn^{3+} et Mn^{4+} pour chaque composition. Nous allons discuter de ces autres types d'ordre de charges. Nous commencerons cependant par décrire l'ordre de charge des composés $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, car il est considéré comme étant de nature "différente" de l'ordre généralement observé sur les composés $x = 1/2$.

5.3.1 Microscopie électronique du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

Les composés $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ présentés dans la section 5.2 ont une structure magnétique de type CE. Dans ce système, la transition d'ordre de charges a lieu à une température exceptionnellement haute, qui ne s'explique pas par la seule dépendance de la largeur de bande des manganites en fonction de $\langle R_A \rangle$. C'est l'une des particularités de l'utilisation du bismuth qui possède un doublet libre $6s^2$ conférant à l'ion Bi^{3+} une densité électronique non sphérique. Ces systèmes ont l'intérêt de permettre l'obtention d'images à haute résolution (HREM) de la phase modulée par des études de microscopie électronique du fait que la phase d'ordre de charges est déjà présente à l'ambiante. Cependant,

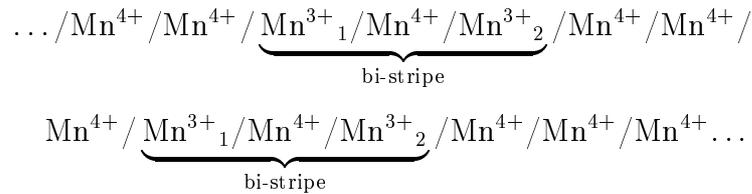
l'étude d'un échantillon de $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ montre que l'alternance de la brillance des spots sur les images HREM à travers les différentes rangées d'atomes n'est pas modulée de la même manière que l'arrangement des franges observées sur les images de réseau des composés $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ ou $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Hervieu01]. Ceci est interprété comme la signature de l'existence d'un ordre de charges *différent* pour le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. Les images HREM montrent que les rangées atomiques brillantes (stripes) s'arrangent par paires, en alternant avec des paires de rangées atomiques plus sombres. Les auteurs interprètent ces images dans l'image ionique comme l'alternance de doubles stripes Mn^{3+} et de double stripes Mn^{4+} , contrastant en cela avec l'alternance de simples stripes de Mn^{3+} et de Mn^{4+} dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. L'orientation des orbitales d_{z^2} sur les sites de Mn^{3+} n'est d'ailleurs pas précisée dans cette étude du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. La corrélation entre le nouveau modèle d'ordre de charges proposé, et l'ordre magnétique, composé pour cet échantillon d'un mélange de phases AF-CE et AF-A [Frontera01] doit donc être clarifiée.

Nous pensons qu'en fait, cette différence supposée dans l'ordre de charges du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ et celui du $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ provient de la meilleure résolution dont on dispose à l'ambiante pour étudier la modulation structurale du composé $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. Les images HREM reproduisent la succession des sites cristallographiques de la phase modulée déterminée sur le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ (voir la figure 3.22 du chapitre 3). Nous considérons donc que la symétrie des déplacements atomiques du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ est générique de l'ensemble échantillons présentant la structure magnétique de type CE, le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ compris. Les images HREM obtenues sur le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ne font donc que corroborer le modèle de déplacements atomiques que nous proposons pour le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. Le modèle structural de l'ordre des polarons de Zener suggère que les rangées atomiques dans chacune des "double-stripes" observées sur le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ sont reliées par une symétrie miroir n , provenant du modèle structural de symétrie $P2_1nm$ proposée pour le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. Pour justifier ce point dans le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, il s'avère néanmoins crucial de simuler les images HREM. Il faudrait alors imposer un modèle de déplacements atomiques dans les plans (**a**, **b**) similaire à celui de la figure 3.18, mais adapté à la symétrie de la phase HT des $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, qui diffère de celle des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ par le système de tilt des octaèdres de MnO_6 .

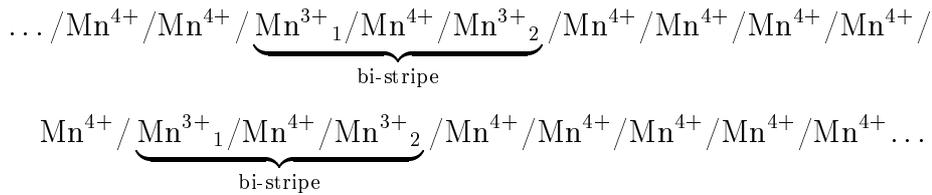
5.3.2 Ordre de charges au dopage $x = 2/3$

"Bi-stripes" vs. "Cristal de Wigner"

Dans la partie dopée en électrons du diagramme de phase (x, T) des manganites dopés au Ca, on observe diverses modulations structurales. Le vecteur de propagation de ces modulations dépend directement de la composition x par $\mathbf{q} = (0 \ 1 - x \ 0)$, même si l'incommensurabilité indique ici l'existence de discommensurations structurales plutôt que l'apparition d'une structure incommensurable. A des dopages fractionnaires ($x = 2/3, 3/4$), ces modulations peuvent former une surstructure commensurable. Elles sont de périodicité $3b$ ou $4b$, et sont attribuées à des phénomènes d'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans un rapport 1 : 2 ou bien 1 : 3 [Mori98a]. Cependant, l'image ionique conduit à une controverse sur le modèle structural exact de ces composés. Les études par microscopie électronique ont tout d'abord proposé un modèle dénommé "bi-stripe". Cette terminologie traduit l'arrangement, dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de la perovskite orthorhombique, des espèces chimiques Mn^{3+} en des lignes le long de l'axe \mathbf{a} ("stripes"). Ces lignes alternent selon \mathbf{b} avec des lignes de Mn^{4+} . Dans le modèle "bi-stripes", les stripes de Mn^{3+} s'apparient par deux dans des "bi-stripes" $\text{Mn}^{3+}_1/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}_2$. Les orbitales d_{2^2} des sites Mn^{3+}_1 et Mn^{3+}_2 pointent vers les Mn^{4+} enserrés entre les stripes de Mn^{3+} , leurs lobes prenant les direction pseudo-cubique (100) et (010) pour Mn^{3+}_1 et Mn^{3+}_2 respectivement. L'alternance des stripes a alors pour séquence :

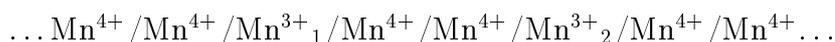


pour $x = 2/3$ et

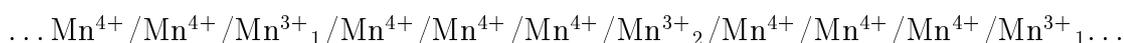


pour $x = 3/4$. Ces modèles suggèrent que l'origine de cette modulation est la minimisation de l'énergie élastique associée à la distorsion JT des ions Mn^{3+} . Elle conduit rapprocher

au maximum les octaèdres de Mn^{3+}O_6 distordus. Plus tard, les études par diffraction de neutron ont remis en cause cette image [Fernandez-Diaz99, Radaelli99]. Le modèle structural proposé consiste à répartir les stripes de Mn^{3+} de manière à ce qu'ils soient les plus éloignés possibles les uns des autres dans la structure. La séquence de l'ordre de charges est alors



pour $x = 2/3$ et



pour $x = 3/4$. Cette interprétation conduit cette fois-ci à expliquer l'ordre ionique des charges par la minimisation des interactions Coulombiennes. C'est pourquoi le modèle structural proposé est appelé cristal de Wigner. Les travaux de microscopie électronique, réexaminés à la lumière de ces informations, ont finalement confirmé le modèle du cristal de Wigner. Ce modèle permet en effet de calculer des images de réseau en meilleur accord avec les images observées [Wang00].

Structure magnétique

L'étude de la structure magnétique du $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, par diffraction de neutron montre que la structure magnétique est une structure non-colinéaire [Radaelli99]. L'auteur l'explique par un modèle d'ordre orbital concomitant à l'ordre de charges du cristal de Wigner représenté sur la figure 5.5(a). Dans ce modèle, certains couplages de super échange entre Mn premiers voisins, déduits de l'application des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson ne sont alors pas satisfaits.

Les couplages ferromagnétiques présentés par cette structure magnétique suggèrent néanmoins que cette image peut être avantageusement remplacée, par analogie avec notre ré-interprétation de la localisation électronique à $x = 1/2$, en considérant une mise en ordre de polarons de Zener. A cette composition, ces polarons sont d'un type nouveau, et seraient formés par le DE local d'un électron sur des chaînes linéaires de trois Mn, formant des "tri-polarons" de Zener (voir la figure 5.5(b)). L'ordre des "tri-polarons" de Zener proposé réadapte donc le modèle du cristal de Wigner à une localisation au delà de l'échelle atomique. Au lieu de concentrer la densité électronique sur les sites identifiés aux

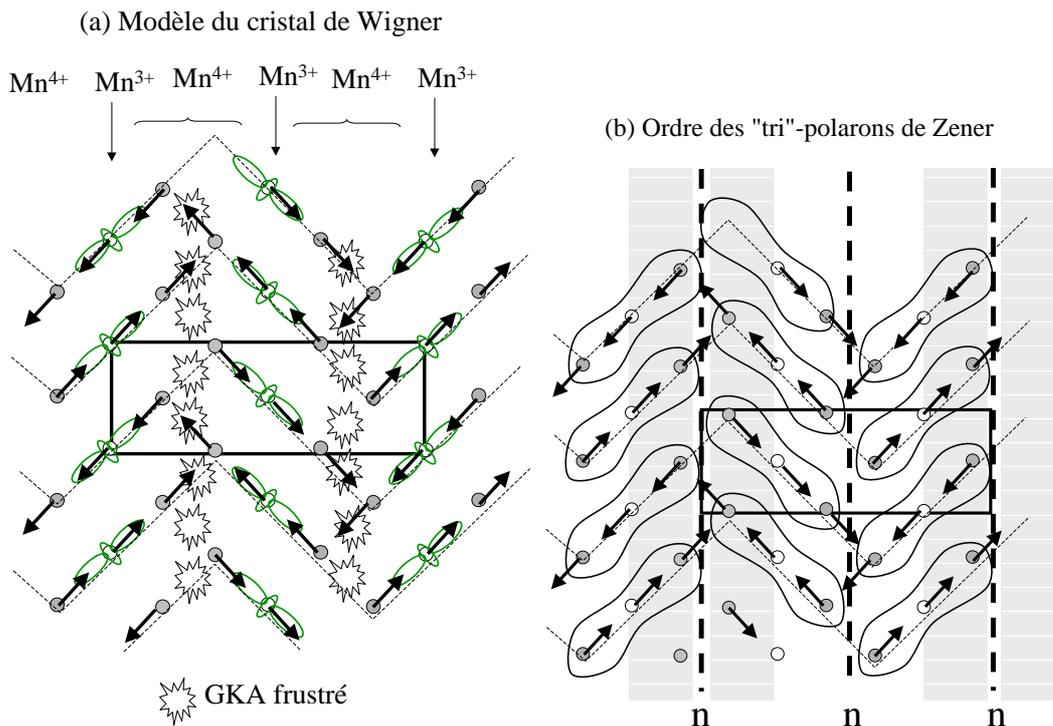


FIG. 5.5 – (a) Modèle du cristal de Wigner pour le $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ dans l'image ionique : l'application des règles de super échange de Goodenough-Kanamori-Anderson (voir la figure 1.6) montre que certains couplages entre atomes de manganèse premiers voisins sont frustrés. (b) Image d'un ordre de "tri"-polarons de Zener : en arrière plan, les doubles franges claires et sombres (de part et d'autre de chaque miroir n) observées sur les images de réseau obtenues à moyenne résolution par microscopie électronique [Mori98a].

Mn^{3+} , il consiste à délocaliser cette densité sur les deux Mn^{4+} adjacents dans la direction de l'orbitale de symétrie d_{z^2} du Mn^{3+} .

Images de réseau du $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Le modèle proposé permet de construire les images de microscopie électronique attendues pour les composés $x = 2/3$ [Mori98a]. Les images expérimentales de ces composés n'ont pas une aussi bonne résolution que les images HREM obtenues sur le $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. On remarque pourtant une analogie entre l'arrangement des rangées atomiques du $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, et la répartition des franges sur les images de réseau du $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Cela suggère que le $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ possède en réalité le même modèle structural que

les composés $x = 1/2$. On remarque d'ailleurs que l'ordre des "tri-polarons" proposé pour $x = 2/3$, est le même que l'ordre des polarons de Zener à $x = 1/2$, au motif qui génère la structure près (tri-polaron, au lieu d'un bipolaron), et à la taille de la maille près ($3b$ au lieu de $2b$). Le motif à considérer est un regroupement de trois Mn au lieu des regroupements de deux Mn dans l'ordre des polarons de Zener présenté par les composés de dopage $x = 1/2$.

5.4 La magnéto-résistance

5.4.1 Modèles théoriques fondés sur la nature polaronique des porteurs de charge des manganites dopés

L'existence d'un fort couplage électron-phonon est indubitable dans les manganites dopés [Millis98]. Les distorsions qui sont observées de manière dynamique ou statique sont alors associées à un effet JT. Cependant, la question de savoir si l'effet JT joue véritablement un rôle dans les phénomènes observés est depuis peu remise en cause. La localisation électronique dans la phase paramagnétique des composés d'état fondamental ferromagnétique et métallique peut être interprétée de manière alternative, en imaginant que d'autres types de déformations associés à des effets polaroniques dominant l'effet JT.

Par exemple, Alexandrov propose la formation de bipolarons [Mott-Alexandrov95]. Les auteurs font l'hypothèse que les porteurs de charges dans la phase paramagnétique sont des trous ayant un caractère $O-2p$. L'origine de la formation des bipolarons est un appariement de ces porteurs avec une énergie Δ qui est due à un terme d'échange magnétique. Il distinguent alors deux cas : si ces bipolarons forment des objets extrêmement locaux (régime de couplage fort entre électrons et phonons), les deux trous se localisent sur un seul oxygène, la stabilité du bipolaron étant assurée par un appariement singulet des deux trous. Sinon, il peuvent s'apparier dans un état triplet et se localisent alors sur des sites d'oxygène adjacents.

Dans les manganites, le couplage électron-phonon étant bien plus important que dans les supraconducteurs haute T_C , les bipolarons pourraient être pratiquement immobiles. La magnéto-résistance des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ aux dopages proches de $x = 0.3$ s'explique

alors selon Alexandrov par un mécanisme où la densité des bipolarons commencerait à augmenter un peu au-dessus de T_C . Cela serait à l'origine d'un effondrement de la densité de porteur de charges libres à ces températures, la magnéto-résistance traduisant la dépendance en champ magnétique de la densité de ces polarons [Alexandrov99]. En dessous de T_C , les bipolarons seraient déstabilisés par le mécanisme d'échange $J_{pd}S$ entre les trous (petits polarons) de la bande $2p$ et les électrons $3d$ du métal de spin classique S . Cette théorie reproduit avec succès l'évolution de la résistivité sous un champ magnétique appliqué du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.3$). Les idées sous-tendues par un tel modèle semblent avoir été récemment corroborées expérimentalement [Guo-Meng00a].

5.4.2 Bipolarons de Mott-Alexandrov et polarons de Zener

La mise en ordre des polarons de Zener que nous avons mise en évidence dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ semble présenter un lien étroit avec la théorie de Alexandrov, que nous allons préciser. Cela ouvrirait pour la première fois une piste pour décrire par un même modèle les propriétés de magnéto-résistance du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, et l'ordre de charges du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ aux dopages proches de $x = 0.3$. Jusqu'à présent, les deux systèmes ont toujours été considérés comme présentant des propriétés spécifiques, modélisées par des mécanismes microscopiques différents.

Les idées physiques qui sous-tendent la théorie de Alexandrov sont la formation, en abaissant la température, d'états électroniques plus localisés correspondant aux bipolarons. Leur stabilité dépend du mécanisme d'échange entre les bipolarons et les porteurs de charges qui restent libres. Dans le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, cette stabilité est mise à défaut à T_C . A la lumière du modèle de l'ordre des polarons de Zener que nous proposons, il est tentant de suggérer que les états électroniques localisés ne sont pas des bipolarons tels que Alexandrov et Mott les avaient initialement introduits, mais que ce sont tout simplement des polarons de Zener ! Le terme d'énergie qui les stabilise vient du compromis entre l'augmentation de l'énergie cinétique des porteurs de charges au sein de la paire, le gain d'énergie magnétique de double échange, et le coût en énergie élastique de la distorsion de réseau, consécutive de la redistribution de la charge le long de l'axe Mn-Mn du polaron de Zener. Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manifesterait donc les propriétés d'un système où ces polarons seraient stables jusqu'aux plus basses températures car leur échange avec les

porteurs de charges mobiles est faible. Par analogie avec l'ordre de charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, la localisation électronique dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ correspond à une cristallisation de Wigner des polarons de Zener, qui ne se conceptualise qu'en introduisant des corrélations Coulombiennes à longue distance entre ces polarons. Ces corrélations peuvent devenir importantes lorsque la concentration des polarons devient suffisante.

L'échange entre polaron de Zener et porteurs de charges libres doit être dépendant de la largeur de la bande de conduction. Or, celle-ci est considérablement réduite par les effets stériques dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ par rapport au $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. C'est pourquoi dans le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, la stabilité des polarons de Zener est mise à défaut en dessous de T_C par un mécanisme de DE de type de Gennes. Dans le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, la même mise à défaut de la stabilité des polarons n'est réalisée que sous champ magnétique. L'application d'un champ permet en effet d'augmenter la largeur effective de la bande de conduction des manganites, en vertu du mécanisme de DE. Associée aux effets de désordre chimique, cette augmentation de la largeur effective de la bande de conduction rend alors possible le fait que la transition de phase structurale du premier ordre dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1/3 < x < 1/2$) ne soit plus homogène sous un champ magnétique. Ceci expliquerait les caractéristiques percolatives des transitions observées, conduisant à une séparation de phases provoquée par la nucléation d'une phase ferromagnétique et métallique au sein même de l'ordre des polarons de Zener.

Enfin, il faudrait également considérer les effets du désaccord de taille des ions du site A de la perovskite sur la stabilité de ces polarons de Zener. Dans le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ces effets sont minimisés, ce qui facilite une mise en ordre coopérative des polarons de Zener.

Conclusion générale

Les objectifs initiaux de cette thèse, étaient doubles : profiter de l'environnement des grands instruments installés auprès des sources de rayonnement synchrotron et de neutron, afin d'obtenir le maximum d'informations structurales sur les manganites et ensuite, les corrélés aux structures magnétiques qu'ils présentent. La nécessité d'une telle étude, nous était dictée par les contradictions auxquelles mènent l'utilisation du modèle ionique de l'ordre de charges Mn^{3+}/Mn^{4+} , dans les phases isolantes des manganites.

Ce type d'étude requerrait certaines conditions préalables : grâce aux compétences en cristallogénèse du Laboratoire de Physico-chimie de l'Etat solide (LPCES-ORSAY), nous avons eu l'occasion d'étudier des composés d'excellente qualité cristalline. Cette collaboration soutenue qu'entretient le Laboratoire Léon Brillouin(LLB) avec le LPCES, n'a pas seulement été l'occasion d'obtenir des monocristaux de manganites "à ordre de charge" de bonne qualité, mais elle est également à l'origine d'une prise de conscience sur la nécessité de caractériser aussi finement que possible les composés obtenus puisqu'ils possèdent intrinsèquement un désordre chimique : ce point est alors devenu un souci constant tout le long de cette thèse, surtout dans le contexte théorique où les propriétés de magnétorésistance des manganites sont de plus en plus interprétés comme la conséquence de phénomènes de séparation de phases d'origine "électronique", entre des régions AF et peu conductrices et des régions ferromagnétiques et métalliques.

Pour aller au delà des seules caractérisations réalisées par diffraction de neutron menées au LLB et à l'ILL ou bien par la mesure des propriétés physiques macroscopiques, nous avons trouvé, dans l'utilisation des diffractomètres de poudres haute résolution installés sur les sources de l'ESRF ou bien de LURE, un outil puissant pour quantifier ce désordre chimique, ainsi que ses conséquences. En effet, on peut s'intéresser à l'effet des défauts dans les structures étudiées par l'analyse de l'élargissement des profils de raies de Bragg que

présentent les diagrammes de poudre de l'ensemble des matériaux étudiés. Le résultat de ce type de caractérisation est disséminé dans les deux chapitres consacrés respectivement à l'étude structurale d'un monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, et à l'étude des structures magnétiques de quelques composés frittés du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

L'étude du monocristal broyé de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ par diffraction du rayonnement synchrotron sur poudres, complétée par une caractérisation de la poudre étudiée par microscopie électronique (CRISMAT-CAEN) nous a permis de certifier qu'un phénomène microstructural particulier se manifeste dans ce cristal, mais il ne semble pas que l'on puisse l'interpréter comme une réelle séparation de phases. Ce phénomène ne possède par ailleurs de signature que sur les diagrammes de diffraction sur poudres obtenus au rayonnement synchrotron à champ magnétique nul. Ces études nous assurent de l'homogénéité du monocristal. Par ailleurs, nous avons également étudié les propriétés du cristal non broyé sous champ magnétique du cristal. Les mesures de résistivité et de diffraction sous champ, au contraire des caractéristiques microstructurales à champ nul, semble présenter toutes la phénoménologie associée à l'existence d'une transition de phase du premier ordre percolative, résultant en une séparation de phases macroscopique. Après cette étude des séparations de phases, nous pouvions retourner au premier objet sur lequel nous avons focalisé nos efforts, à savoir une détermination structurale précise sur ce monocristal maclé de la structure de la phase d'ordre de charges. Cette étude est le point focal de cette thèse, car le résultat obtenu impose une série de ré-interprétations des propriétés de l'ensemble des manganites. Cette détermination structurale repose en effet la question dont la réponse semblait acquise, des mécanismes de la localisation électronique dans les manganites. Dans les composés à ordre de charges, la connaissance approximative des distorsions de réseau associées à cette localisation électronique, avaient justifié les concepts d'OO, l'utilisation de la théorie du super échange, et l'existence d'un ordre de charges de type $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans les manganites qui possèdent un état fondamental AF-isolant. Ces distorsions étant modulées de manière commensurable dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$, ce cristal un composé de choix pour étudier les conséquences structurales de la localisation électronique. Le résultat nous autorise à remettre en cause l'image ionique d'un ordre de charges de type $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. En effet, cette image implique certaines distorsions de la structure qui ne sont pas celles que l'on observe. Ce que les réelles distorsions suggèrent, c'est une localisation que Goode-

nough appelle exactement la formation de polarons de Zener. Dans les composés à ordre de charges, ces polarons s'ordonnent en formant la structure modulée en dessous de T_{CO} . Nous avons corroboré cette interprétation, par une étude quantitative des modifications de la susceptibilité entre les deux état paramagnétiques que présentent de nombreux composés $R_{1/2}D_{1/2}MnO_3$ au dessus et en dessous de leur transition structurale à T_{CO} : cette étude permet effectivement de prédire qu'entre T_{CO} et T_N , le composé est dans un état magnétique second où l'unité paramagnétique élémentaire très au dessus de T_{CO} est modifiée à la transition. Nous avons vérifié que cette modification correspond quantitativement à la formation de paires de Mn ferromagnétiques. La corrélation structure-magnétisme ainsi mise en évidence suggère fortement que le mécanisme de la localisation diffère de la localisation à l'échelle atomique sous-entendue par l'ordre de charges Mn^{3+}/Mn^{4+} . Le terme "polaron de Zener" résume parfaitement l'ensemble des termes d'énergie qui entrent en compétition dans la formation des nouveaux états électroniques et magnétiques localisés en dessous de T_{CO} :

- la nature polaronique est suggérée par une augmentation de l'énergie élastique de déformation du réseau cristallin autour de la charge localisée,
- la qualification du polaron comme un polaron de Zener, résume elle, l'optimisation de l'énergie cinétique, par un gain d'énergie magnétique du double échange, tel qu'il était proposé initialement par Zener, de l'électron qui s'est localisé entre les Mn de chaque de chaque paire.

L'études des caractéristiques microstructurales des échantillons frittés quand à elles, montrent que leur homogénéité est similaire à celle de l'échantillon monocristallin. Il nous manque des données pour conclure exactement sur l'influence de l'écart à la composition $x = 1/2$ sur les caractéristiques microstructurales dans ces composés : nous avons néanmoins conclu sur l'existence certaine d'un tel effet. D'autre part, tout nos échantillons frittés présentent des structures AF, mais les diagrammes de diffraction de neutron sur poudres ne permettent pas de détecter l'existence de fractions ferromagnétiques qui seraient incluses dans les échantillons frittés. Ceci contraste avec l'image qui se dégage de la littérature concernée par ce régime de concentration dans le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, où l'on peut lire que les propriétés magnétorésistives de ces composés ont pour origine la croissance en taille de poches ferromagnétiques qui pré-existeraient dans la matrice

d'ordre de charges à champ nul. Nous arrivons plutôt à la conclusion que les phénomènes de percolatifs associés à la magnéto-résistance se produisent en partant d'une phase d'ordre de charges homogène. Ce scénario a toujours été considéré comme peu probable, car il est difficile d'imaginer que des champs magnétiques de quelques Tesla puissent détruire un ordre de charges ionique de type $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ qui ne se conceptualise qu'en considérant que les mécanismes de la localisation en dessous de T_{CO} , sont dus à des interactions purement électroniques de répulsion coulombienne et/ou de l'effet JT coopératif. Par contre avec l'image de l'ordre des paires de Zener, on peut imaginer un mécanisme où l'effet du champ magnétique ou de la pression, puisse les faire se coalescer en augmentant la largeur de bande du composé. D'autre part, avec cette nouvelle image, on peut ré-interpréter le canting de la structure magnétique des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, lorsque $1/3 < x < 1/2$, comme l'apparition d'un mécanisme de double échange d'électrons itinérant dans la matrice d'ordre de charges. Dans les $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, le DE serait anisotrope, ne permettant le mouvement des électrons que dans la direction c .

Enfin, dans la dernière partie, comme pendant, à la première qui constitue une analyse critique de la littérature, nous avons extrapolé ce que suggère notre nouvelle interprétation du phénomène de localisation, que constitue la formation des paires de Zener. Nous y discutons de certaines pistes, que suggère la généralisation du concept de polaron de Zener, dans le but de comprendre d'autres phénomènes des manganites. Cette partie, doit être considérée comme un essai de quelques ré-interprétations. Son but essentiel est de montrer, de manière complètement qualitative, la cohérence de l'interprétation de la localisation électronique par la formation de polarons de Zener, en examinant comment elle peut s'inclure, dans les débats concernant l'interprétation des techniques de spectroscopie X, la nature des polarons dans les phases paramagnétiques des manganites, les différents types d'ordres de charges observés à d'autres dopages dans les phases isolantes, la compréhension du magnétisme des phases isolantes au delà du super échange, qui est à l'origine de la frustration de l'échange dans ces systèmes, et enfin, l'interprétation de la magnéto-résistance.

Dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, les effets du désaccord de taille des ions sur le site A sont minimisés. En combinant l'étude microstructurale complète du monocristal ($x = 0.40$), et l'analyse des structures magnétiques de trois échantillons frittés ($x =$

0.33, 0.40, 1/2), nous sommes amenés à conclure sur l'absence de séparations de phases dans le domaine de composition étudié, dans le sens où elle induirait une composante ferromagnétique. Pour parfaire cette étude, il faudrait d'une part, une caractérisation des propriétés magnétiques du monocristal, et d'autre part une étude microstructurale en température plus complète, des caractéristiques microstructurales des échantillons frittés, par diffraction du rayonnement synchrotron. Enfin, si l'image homogène pour le $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.33 < x < 1/2$) semble valide, elle n'est pas généralisable à tous les manganites en raison des effets de désaccord de taille des ions sur le site A. Plusieurs diagrammes de phases ont été établis, qui montrent son influence sur les propriétés physiques des composés étudiés [Vanitha99b, Rodriguez01]. Ses effets sur la symétrie structurale ont été également étudiés [Woodward98]. Par contre, une analyse plus quantitative de l'anisotropie des microdéformations, permettrait une compréhension plus fine des mécanismes qui sont à l'origine, soit de phénomènes de séparation de phases, soit de la compétition entre l'ordre de paires et l'apparition d'un état fondamental magnétique plus métallique, qu'il soit de type A dans le $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, ou bien ferromagnétique dans le $\text{La}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$, dans certains composés $x = 1/2$.

Annexe A

Le programme TWIN

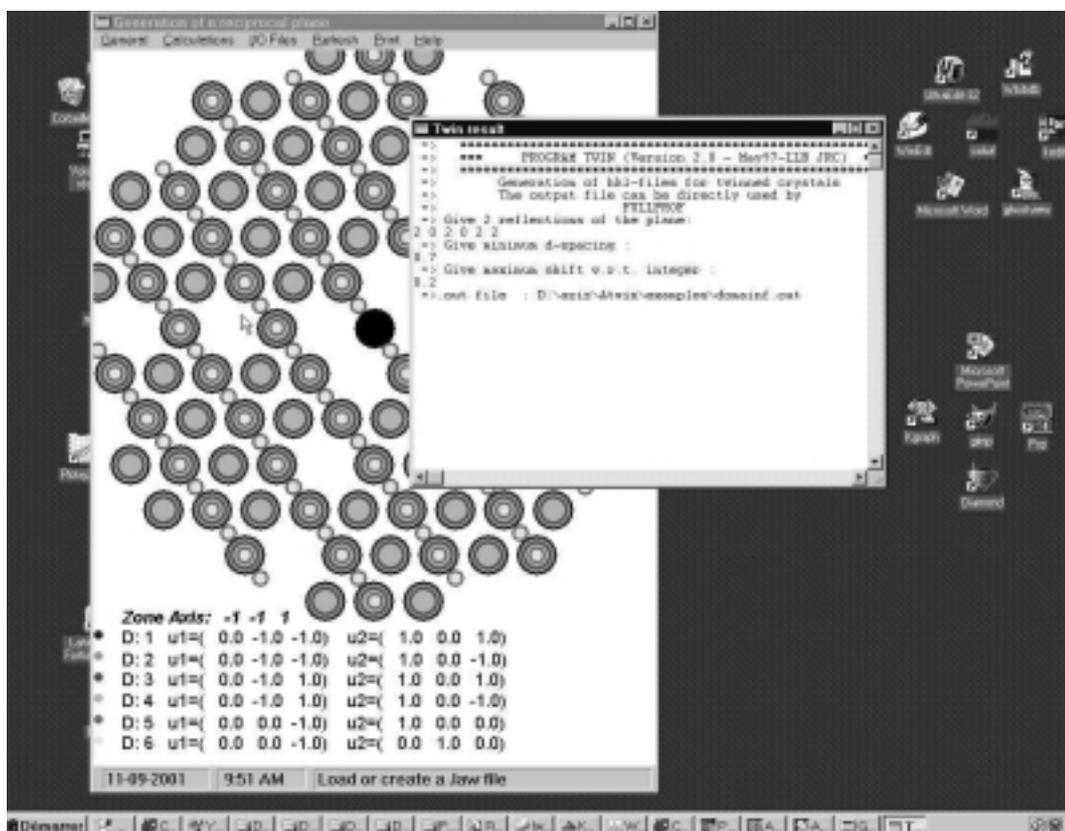


FIG. A.1 – Exemple de fonctionnement du programme TWIN : ici on a généré le plan , d'axe de zone $[111]$, plus complexe que ceux des figures 2.2 et 2.3, d'une perovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$ ayant 6 domaines de macle

Une première version du programme Twin, existait sous environnement DOS, et possédait déjà toutes ses fonctionnalités de calcul. Le cahier des charges des modifications

prévoyait :

- Le passage vers un fenêtrage graphique sous environnement WINDOWS avec une interface d'impression. L'interface utilisateur, quant à elle, est une fenêtre de commande, simulant l'environnement DOS que l'on a provisoirement conservée,
- La vérification des calculs, dans les différentes options proposées à l'utilisateur.
- La mise en place d'une véritable interface utilisateur fenêtrée.

Dans sa version actuelle, la première étape de cette liste de modifications n'est pas encore achevée : la gestion des erreurs n'est pas encore au point. Le programme n'est donc pas distribuable. Les figures 2.2 et 2.3 et A.1 montrent néanmoins les capacités du programme pour aider à la la visualisation des plans de l'espace réciproque de cristaux maclés.

En ce qui concerne la partie calcul du programme, nous n'avons développé que les outils qui nous importaient pour l'étude du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ du chapitre 3. Ce type de cristal maclé, dont les domaines diffusent aux noeuds d'un super réseau, on peut utiliser sa fonction de transformation des fichiers de collecte en un fichier de données d'entrée directement utilisable par le programme d'affinement Fullprof. Les données du cristal maclé collectées dans un super-réseau peuvent être transformées en une liste d'indices hkl indexées par la maille commune à tous les domaines de macle, et correspondant aux plans réticulaires des différents domaines susceptibles de diffracter aux noeuds de chaque observation du super réseau réciproque.

Annexe B

Mesure de diffusion inélastique sur le monocristal de $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$

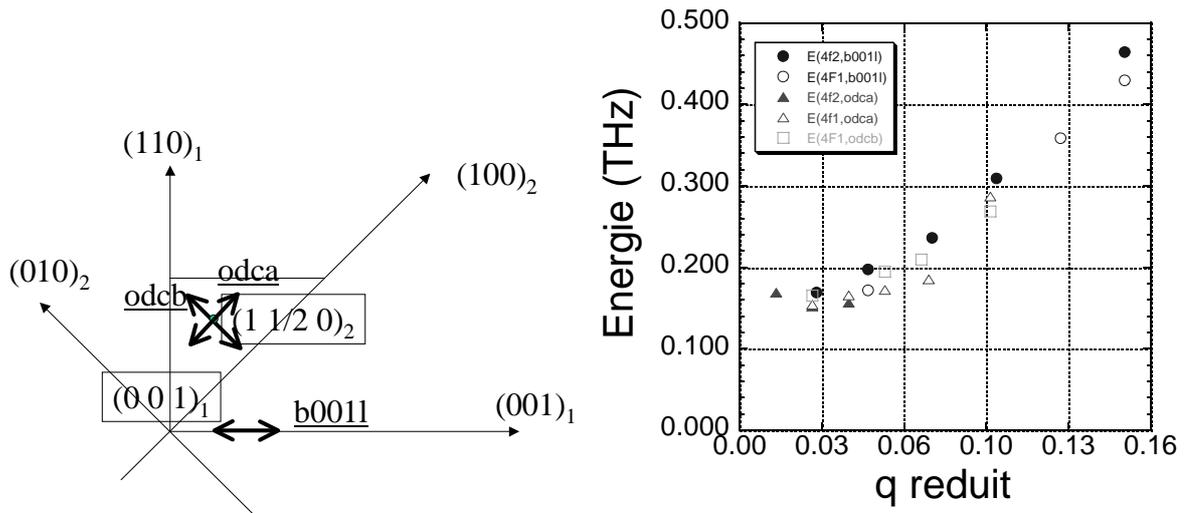


FIG. B.1 – A gauche, les trois chemins de mesure, dans l'espace réciproque du cristal maclé, des excitations magnétiques dans le $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ monocristallin : on profite du fait que le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ réciproque de la macle indiquée par 2 contient l'axe (001) de la macle 1. La raie $(1 \ 1/2 \ 0)_1$ est superposée à la raie $(1/2 \ -1 \ 0)_{1'}$ du domaine $2'$ (non représenté) dont les axes cristallographiques sont tournés par rapport au domaine 2 de 90° , dans le plan de la figure. A droite, les courbes de dispersions correspondantes sont représentées en unités réduites de c^* .

Des expériences de diffusion inélastique de neutron ont été réalisées sur les spectromètres trois axes $4F1$ et $4F2$ du LLB, en dessous de T_N , à $T = 70K$, pour mesurer les

excitations magnétiques du $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ (voir la figure B.1). Suivant la résolution, et/ou le domaine en q accessible, nous avons utilisé un vecteur incident de $k_i = 1.64\text{\AA}^{-1}$, ou bien de $k_i = 2.662\text{\AA}^{-1}$. Le résultat est incomplet, car pour aller en bord de zone de Brillouin, il faudrait également mesurer ces courbes sur un spectromètre installé sur une source de neutrons thermiques afin d'accéder à des transferts de moment et d'énergie plus importants. Le début de l'évolution au centre de zone de ces courbes apporte néanmoins une information intéressante, c'est que l'ensemble des courbes de dispersion, présentent un gap d'anisotropie de l'ordre de $0.16T_{hz}$.

Bibliographie

- [Aizu70] K. Aizu. *Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals*. Phys. Rev. B, **2**, 754–772, 1970.
- [Alexandrov99] A. Alexandrov et A. Bratkovsky. *Theory of colossal magnetoresistance in doped manganites*. J. of Phys. : Cond. Matt., **11**(8), 1989–2005, 1999.
- [Allen99] P. Allen et V. Perebeinos. *Anti-Jahn-Teller polaron in LaMnO₃*. Phys. Rev. B, **60**(15), 10747–53, 1999.
- [Allodi97] G. Allodi, R. De-Renzi, G. Guidi, F. Licci et M. Pieper. *Electronic phase separation in lanthanum manganites : Evidence from ⁵⁵Mn NMR*. Phys. Rev. B, **56**(10), 6036–6046, 1997.
- [Allodi98] G. Allodi, R. De-Renzi, F. Licci et M. Pieper. *First order nucleation of charge ordered domains in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ detected by ¹³⁹La and ⁵⁵Mn NMR*. Phys. Rev. Lett., **81**(21), 4736–9, 1998.
- [Anane00] A. Anane, B. Raquet, S. von Molnar, L. Pinsard-Godart et A. Revcolevschi. *Electrical noise from phase separation in Pr_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ single crystal*. J. of Appl. Phys., **87**(9, pt.1-3), 5025–7, 2000.
- [Anane99] A. Anane, P. Renard-J, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard et A. Revcolevschi. *Colossal resistive relaxation effects in a Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ single crystal*. Phys. Rev. B, **59**(1), 77–80, 1999.
- [Anderson59] P. Anderson. *New approach to the theory of superexchange interactions*. Phys. Rev., **115**, 2–13, 1959.

- [Anderson50] P. W. Anderson. *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*. Phys. Rev., **79**, 350–356, 1950.
- [Anderson55] P. W. Anderson et H. Hasegawa. *Considerations on double exchange*. Phys. Rev., **100**, 675–681, 1955.
- [Argyriou00] D. Argyriou, H. Bordallo, B. Campbell, A. Cheetham, D. Cox, J. Gardner, K. Hanif, A. dos Santos et G. Strouse. *Charge ordering and phase competition in the layered perovskite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$* . Phys. Rev. B, **61**(22), 15269–76, 2000.
- [Arulraj98] A. Arulraj, A. Biswas, A. Raychaudhuri, C. Rao, P. Woodward, T. Vogt, D. Cox et A. Cheetham. *Reentrant transition from an incipient charge-ordered state to a ferromagnetic metallic state in a rare-earth manganate*. Phys. Rev. B, **57**(14), R8115–18, 1998.
- [Mott-Alexandrov95] A. A.S. et S. N. Mott. *Polarons & Bipolarons*. World Scientific, Singapore, 1995.
- [Asamitsu97] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara et Y. Tokura. *Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites*. Nature, **388**(6637), 50–2, 1997.
- [Babushkin00] N. Babushkina, A. Taldenkov, L. Belova, E. Chistotina, O. Gorbenko, A. Kaul, K. Kagel et D. Khomskii. *Partial ^{16}O to ^{18}O isotope substitution and phase separation in $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite*. Phys. Rev. B, **62**(10), R6081–4, 2000.
- [Barnabe98] A. Barnabe, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan et B. Raveau. *Role of the A-site size and oxygen stoichiometry in charge ordering commensurability of $\text{Ln}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$ manganites*. J. of Appl. Phys., **84**(10), 5506–14, 1998.
- [Benfatto99] M. Benfatto, Y. Joly et C. Natoli. *Critical reexamination of the experimental evidence of orbital ordering in LaMnO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$* . Phys. Rev. Lett., **83**(3), 636–9, 1999.

- [Berar-J93] J. Berar et G. Baldinozzi. *Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction*. J. of Appl. Cryst., **26**, 128–9, 1993.
- [Berar99] J.-F. Berar. *A rietveld refinement program for real time powder diffraction patterns XND, release 1.20*. [http :\\www-cristallo.polycnrs-gre.fr\xnd \xnd.html](http://www-cristallo.polycnrs-gre.fr/xnd/xnd.html), 1999.
- [Bertaut69] E. Bertaut. *Representation analysis in ferroelectricity*. Acta Cyst. A, **A25**, S5, 1969.
- [Bertaut84] E. Bertaut. *Representation analysis of incommensurate structures. Application to γ - Na_2CO_3* . CR Aca. Sci. II, **299**(17), 1161–5, 1984.
- [Bertaut85] F. Bertaut-E. *Representation analysis of the incommensurate phase of K_2SeO_4 , case of a non-symmorphic space group*. CR Aca. Sci. II, **300**(13), 589–94, 1985.
- [Billinge96] S. Billinge, R. DiFrancesco, G. Kwei, J. Neumeier et J. Thompson. *Direct observation of lattice polaron formation in the local structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* . Phys. Rev. Lett., **77**(4), 715–18, 1996.
- [Bilz87] H. Bilz, G. Benedek et A. Bussmann-Holder. *Theory of ferroelectricity : the polarizability model*. Phys. Rev. B, **35**(10), 4840–9, 1987.
- [Biswas99] A. Biswas, S. Elizabeth, A. Raychaudhuri et H. Bhat. *Density of states of hole-doped manganites : A scanning-tunneling-microscopy/spectroscopy study*. Phys. Rev. B, **59**(8), 5368–76, 1999.
- [Blasco97] J. Blasco, J. Garcia, J. de Teresa, M. Ibarra, J. Perez, P. Algarabel, C. Marquina et C. Ritter. *Charge ordering at room temperature in $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$* . J of Phys. : Cond. Matt., **9**(47), 10321–31, 1997.
- [Boucher96] J. Boucher et L. Regnault. *The inorganic spin-peierls compound CuGeO_3* . Journal de Physique I, **6**(12), 1939–66, 1996.
- [Boutlif91] A. Boutlif et D. Louer. *Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method*. J. Appl. Cryst., **24**, 987–993, 1991.

- [Bridges01] F. Bridges, C. Booth, M. Anderson, G. Kwei, J. Neumeier, J. Snyder, J. Mitchell, J. Gardner et E. Brosha. *Mn K-edge XANES studies of $La_{1-x}A_xMnO_3$ systems ($A=Ca, Ba, Pb$)*. Phys. Rev. B, **63**(21), 214405\1–14, 2001.
- [Brown92] I. Brown. *Chemical and steric constraints in inorganic solids*. Acta Cryst. B, **B48**, 553–72, 1992.
- [Brown85] I. Brown et D. Altermatt. *Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database*. Acta Cryst. B, **B41**, 244–7, 1985.
- [Chainani93] A. Chainani, M. Mathew et D. D. Sarma. *Electron spectroscopic investigation of the semiconductor-metal transition in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B, **47**(23), 15397–15403, 1993.
- [Chen99a] C. Chen, S. Mori et W. Cheong-S. *Anomalous melting transition of the charge-ordered state in manganites*. Phys. Rev. Lett., **83**(23), 4792–5, 1999.
- [Cohen90] R. Cohen et H. Krakauer. *Linearized augmented plane wave total energy calculations for ferroelectric $BaTiO_3$* . Ferroelectrics, **111**, 57–61, 1990.
- [Cox98] D. Cox, P. Radaelli, M. Marezio et S. Cheong. *Structural changes, clustering, and photoinduced phase segregation in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **57**(6), 3305–3314, 1998.
- [Croft97] M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, W. Cheong-S, K. Ramanujachary et D. Tran. *Systematic Mn d-configuration change in the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ system : a Mn K-edge XAS study*. Phys. Rev. B, **55**(14), 8726–32, 1997.
- [Dagotto01] E. Dagotto, T. Hotta et A. Moreoa. *Colossal magnetoresistant materials : The key role of phase separation*. Physics Reports, **344**, 1–153, 2001.

- [Dagotto99] E. Dagotto, S. Yunoki et A. Moreo. *Phase separation tendencies in manganites as a possible explanation of the CMR effect*. Mat. Sci. and Eng. B, **63**(1-2), 65–9, 1999.
- [Dai96] P. Dai, Z. Jiandi, H. Mook, H. Liou-S, P. Dowben et E. Plummer. *Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **54**(6), R3694–7, 1996.
- [Damay98b] F. Damay, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, B. Raveau, G. Andre et F. Bouree. *Structural transitions in the manganite $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* . J. of Magn. Magn. Mater., **184**(1), 71–82, 1998.
- [Damay97b] F. Damay, C. Martin, A. Maignan et R. B. *Cation disorder and size effects upon magnetic transitions in $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ manganites*. J. of Appl. Phys., **82**(12), 6181, 1997.
- [deGennes60] P.-G. de Gennes. *Effects of double exchange in magnetic crystals*. Phys. Rev., **118**, 141, 1960.
- [De-Keijse83] T. De-Keijser, E. Mittemeijer et H. Rozendaal. *The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures*. J. of Appl. Cryst., **16**, 309–16, 1983.
- [Guevara98] A. M. De Léon Guevara. *Etude de la Non Stœchiométrie et Du Maclage Dans Des Monocristaux Magnéto-résistif $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 1998.
- [de-Teresa97] J. de Teresa, M. Ibarra, P. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral et Z. Arnold. *Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites*. Nature, **386**(6622), 256–9, 1997.
- [Deac01] I. Deac, J. Mitchell et P. Schiffer. *Phase separation and low-field bulk magnetic properties of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **63**(17), 172408\1–5, 2001.

- [Egami00] T. Egami et D. Louca. *Structural effects in magnetoresistive manganites and mechanism of metal-insulator transition*. Journal of Superconductivity, **13**(2), 247–61, 2000.
- [Endoh99] Y. Endoh, K. Hirota, S. Iskihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko et S. Maekawa. *Transition between two ferromagnetic states driven by orbital ordering in $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **82**(21), 4328–31, 1999.
- [Enzo88] S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti et S. Polizzi. *A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. methodology*. J. of Appl. Cryst., **21**, 536–42, 1988.
- [Fath99] M. Fath, S. Freisem, A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts et J. Mydosh. *Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites*. Science, **285**(5433), 1540–2, 1999.
- [Fernandez-Diaz99] M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez, J. M. Alonso et E. Herrero. *Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ oxide*. Phys. Rev. B, **59**, 1277–1284, 1999.
- [Finger94] L. Finger, D. Cox et A. Jephcoat. *A correction for powder diffraction peak-asymmetry due to axial divergence*. J. of Appl. Cryst., **27**, 892–900, 1994.
- [Freiser61] M. J. Freiser. *Thermal variation of the pitch of helical spin configurations*. Phys. Rev., **123**, 2003–2012, 1961.
- [Frontera00] C. Frontera, J. Garcia-Munoz, A. Llobet, M. Respaud, J. Broto, J. Lord et A. Planes. *Phase coexistence, magnetic inhomogeneity, and disorder in the charge-ordered state of $Pr_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **62**(5), 3381–8, 2000.
- [Frontera01] C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, M. A. G. Aranda, C. Ritter, M. Respaud et J. Vanacken. *Room temperature charge*

- and orbital ordering and phase coexistence in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.* J. of Phys. : Cond. Matt., **13**(5), 1071–1078, 2001.
- [Fujii97] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda et H. Sawa. *New inorganic spin-peierls compound NaV_2O_5 evidenced by X-ray and neutron scattering.* J. of Phys. Soc. Jap., **66**(2), 326–329, 1997.
- [Fukumoto99] N. Fukumoto, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Moritomo, T. Katsufuji, C. Chen et S. Cheong. *Microscopic electronic phase separation and metal-insulator transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.* Phys. Rev. B, **60**(18), 12963–7, 1999.
- [Furukawa94] N. Furukawa. *Transport properties of the kondo lattice model in the limit $s = \infty$ and $d = \infty$.* J. of Phys. Soc. Jap., **63**(9), 3214–17, 1994.
- [Garcia01d] J. Garcia, M. Concepcion-Sanchez, J. Blasco et G. Subias. *Analysis of the X-ray resonant scattering at the Mn K-edge in half-doped mixed valence manganites.* J. of Phys. : Cond. Matt., **13**(14), 3243–56, 2001.
- [Garcia01e] J. Garcia, M. Sanchez, J. Blasco, G. Subias et M. Proletti. *Has charge ordering actually been observed in manganites by resonant X-ray scattering?* Journal of Synchrotron Radiation, **8**, 895–7, 2001.
- [Garcia01b] J. Garcia, M. C. Sanchez, G. Subias, J. Blasco et M. G. Proietti. *Mn K-edge XANES spectra of manganites measured by K_β emission.* Journal of Synchrotron Radiation, **8**(2), 892–894, 2001.
- [Garcia-Munoz01a] J. Garcia-Munoz, M. Aranda, A. Llobet, C. Frontera, M. Martinez-Lope, C. Ritter, M. Respaud et J. Broto. *Phase segregation and orbital ordering in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.75$) : a neutron and synchrotron X-ray diffraction study.* Journal of Alloys and Compounds, pages 408–11, 2001.

- [Garcia-Munoz01b] J. Garcia-Munoz, C. Frontera, M. Aranda, A. Llobet et C. Ritter. *High-temperature orbital and charge ordering in $Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **63**(6), 064415\1–4, 2001.
- [Giacovazzo] C. Giacovazzo. *Fundamentals of Crystallography*, chapitre 2 Crystallographic computing, page 84. IUCR\Oxford science publication, 1992.
- [Glazer72] A. Glazer. *Acta Cryst. B*, **28**, 3384, 1972.
- [Goldshmidt27] W. Goldshmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*. none, 1927,1928.
- [Goodenough63] J. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience Publisher, New York-London, 1963.
- [Goodenough97] J. Goodenough. *Localized-itinerant electronic transitions in oxides and sulfides*. Journal of Alloys and Compounds, pages 1–9, 1997.
- [Goodenough55] J. B. Goodenough. *Theory of the role of covalence in the perovskite type manganite $[La,M(II)]MnO_3$* . Physical Review, **100**(2), 564, 1955.
- [Goodenough01] J. Goodenough(Ed) et S. Cooper(Ed). *Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides. Structure and Bonding*. J.B. Goodenough, New York-Berlin, 2001.
- [Guinier64] A. Guinier. *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Dunod (Paris), 1964.
- [Guo-Meng00b] Z. Guo-Meng. *Double exchange and the cause of ferromagnetism in doped manganites*. Phys. Rev. B, **62**(17), 11639–43, 2000.
- [Guo-Meng00a] Z. Guo-Meng, Y. Wang, D. Kang, W. Prellier, M. Rajeswari, H. Keller, T. Venkatesan, C. Chu et R. Greene. *Evidence for the immobile bipolaron formation in the paramagnetic state of the magnetoresistive manganites*. Phys. Rev. B, **62**(18), R11949–52, 2000.
- [Hardy01] V. Hardy, A. Wahl, C. Martin et C. Simon. *Low-temperature specific heat in $Pr_{0.63}Ca_{0.37}MnO_3$: Phase separation and metamagnetic transition*. Phys. Rev. B, **63**(22), 224403\1–8, 2001.

- [Hennion98] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi. *Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **81**(9), 1957–60, 1998.
- [Hennion00] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal et A. Revcolevschi. *Evidence of anisotropic magnetic polarons in $La_{0.94}Sr_{0.06}MnO_3$ by neutron scattering and comparison with cadoped manganites*. Phys. Rev. B, **61**(14), 9513–22, 2000.
- [Hervieu01] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen et B. Raveau. *Double " Mn^{3+} " stripes in $Bi_{1-x}Sr_xMnO_3$: New type of charge ordering at room temperature*. Chem. of Mat., **13**, 1356–1363, 2001.
- [Howard82] C. Howard. *The approximation of asymmetric neutron powder diffraction peaks by sums of gaussians*. J. of Appl. Cryst., **15**, 615–20, 1982.
- [Howard89] S. Howard et R. Snyder. *The use of direct convolution products in profile and pattern fitting algorithms. I. Development of the algorithms*. J. of Appl. Cryst., **22**, 238–43, 1989.
- [Huang00] Q. Huang, J. Lynn, R. Erwin, A. Santoro, D. Dender, V. Smolyaninova, K. Ghosh et R. Greene. *Temperature and field dependence of the phase separation, structure, and magnetic ordering in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.47, 0.50, \text{ and } 0.53$)*. Phys. Rev. B, **61**(13), 8895–905, 2000.
- [Huang98] Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, K. Ghosh et R. L. Greene. *Structure and magnetic order in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 < x < 0.33$)*. Phys. Rev. B, **58**, 2684–2691, 1998.
- [Hundley97] M. Hundley et J. Neumeier. *Thermoelectric power of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: Inadequacy of the nominal Mn^{3+}/Mn^{4+} valence approach*. Phys. Rev. B, **55**(17), 11511–11515, 1997.

- [Ignatov01] A. Y. Ignatov, N. Ali et S. Khalid. *Mn K-edge XANES study of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ colossal magnetoresistive manganites*. Phys. Rev. B, **64**, 014413, 2001.
- [Iamada98] M. Imada, A. Fujimori et Y. Tokura. *Metal-insulator transitions*. Review of Modern Physics, **70**(4), 1039–1263, 1998.
- [Izyumov80] Y. Izyumov. *Neutron-diffraction studies of magnetic structures of crystals*. Soviet-Physics –Uspekhi, **23**(7), 356–74, 1980.
- [Izyumov79] Y. Izyumov et V. Naish. *Symmetry analysis in neutron diffraction studies of magnetic structures. I. A phase transition concept to describe magnetic structures in crystals*. J. of Magn. Magn. Mater., **12**(3), 239–48, 1979.
- [Izyumov91] Y. A. Izyumov, V. E. Naish et R. P. Ozerov. *Neutron Diffraction of Magnetic Materials*. Consultants Bureau, New York-and London, 1991.
- [Jahn37] H. Jahn et E. Teller. Proc. Roy. Soc A, **161**, 220, 1937.
- [Jaime96] M. Jaime, M. Salamon, M. Rubinstein, R. Treece, J. Horwitz et D. Chrisey. *High-temperature thermopower in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ films : Evidence for polaronic transport*. Phys. Rev. B, **54**(17), 11914–11917, 1996.
- [Jardon99] C. Jardon, F. Rivadulla, L. E. Hueso, A. Fondado, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, R. Zysler, M. T. Causa et R. D. Sinchez. *Experimental study of charge ordering transition in $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$* . J. Magn. Magn. Mater., **196-197**, 475–476, 1999.
- [Jarvinen93] M. Jarvinen. *Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect*. J. of Appl. Cryst., **26**, 525–31, 1993.
- [Jin94] S. Jin, M. McCormack, T. Tiefel et R. Ramesh. *Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films*. J. of Appl. Phys., **76**(10, pt.2), 6929–33, 1994.

- [Jirak00] Z. Jirak, F. Damay, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, G. Andre et F. Bouree. *Magnetism and charge ordering in $Pr_{0.5}Ca_xSr_{0.5-x}MnO_3$ ($x=0.09$ and 0.5)*. Phys. Rev. B, **61**(2), 1181–8, 2000.
- [Jirak97a] Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knizek et R. Sonntag. *Structure and properties of the $Pr_{1-x}K_xMnO_3$ perovskites ($x = 0-0.15$)*. J. of Solid State Chemistry, **132**(1), 98–106, 1997.
- [Jirak97b] Z. Jirak, J. Hejtmanek, E. Pollert, M. Marysko, M. Dlouha et S. Vratislav. *Canted structures in the Mn^{3+}/Mn^{4+} perovskites*. J. Appl. Phys., **81**(8, Pt. 2B), 5790–5792, 1997.
- [Jirak85] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha et S. Vratislav. *Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites*. J. of Magn. Magn. Mat., **53**(1-2), 153–66, 1985.
- [Ju97] H. Ju, C. Sohn-H et K. Krishnan. *Evidence for O_{2p} hole-driven conductivity in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_z$ thin films*. Phys. Rev. Lett., **79**(17), 3230–3, 1997.
- [Jung00b] J. H. Jung, H. J. Lee, J. Yu, T. W. Noh, E. J. Choi et Y. Morimoto. *Dimensional crossover driven by magnetic ordering in optical conductivity of $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **61**(21), 14 656, 2000.
- [Kajimoto01] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Commensurate-incommensurate transition in the melting process of the orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$: Neutron diffraction study*. con-mat\0009041.
- [Kanamori59] J. Kanamori. J. Phys. Chem. Solids, **10**, 87–98, 1959.
- [Kanamori60] J. Kanamori. J. Applied Phys., **31**, 14S, 1960.
- [Kaplan96] S. Kaplan, M. Quijada, H. Drew, D. Tanner, G. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon et T. Venkatesan. *Optical evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **77**(10), 2081–4, 1996.

- [Kawano97] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura et Y. Tokura. *Magnetic ordering and relation to the metal-insulator transition in $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ with x approx 1/2*. Phys. Rev. Lett., **78**(22), 4253–4256, 1997.
- [Khomskii00] D. Khomskii. *Phase separation, percolation and giant isotope effect in manganites*. Physica-B, **280**(1-4), 325–30, 2000.
- [Kovalev65] O. Kovalev. *Irreducible Representations of the Space Groups*. Gordon and Breach, New York, 1965.
- [Kramers34] H. Kramers. Physica, **1**, 182, 1934.
- [Kroumova] E. Kroumova, M. Aroyo, H. Wondratschek, G. Ivantchev, S. and Madariaga et J. Pérez Mato. [http :\www.cryst.ehu.es\](http://www.cryst.ehu.es/).
- [Kugel'73] K. Kugel' et D. Khomskii. *Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy*. Soviet-Physics –JETP, **37**(4), 725–30, 1973.
- [Landau58] L. Landau et E. Lifshitz. *Statistical Pysics*. Pergamon, Oxford, 1958.
- [Landolt-Bornstein70] Landolt-Bornstein. *Magnetic Oxides and Related Compounds III/4a*. Springer Verlag, 1970.
- [Latroche95] M. Latroche, J. Rodriguez-Carvajal, A. Percheron-Guegan et F. Bouree-Vigneron. *Structural studies of $LaNi_4CoD_{6.11}$ and $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}D_{5.57}$ by means of neutron powder diffraction*. Journal of Alloys and Compounds, **218**(1), 63–72, 1995.
- [Le-Bail97] A. Le-Bail et A. Jouanneaux. *A qualitative account for anisotropic broadening in whole-powder-diffraction-pattern fitting by second-rank-tensors*. J. of Appl. Cryst., **30**(3), 265–71, 1997.
- [Lees95] M. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D. McK. Paul et M. Yethiraj. *Influence of charge and magnetic ordering on the insulator-metal transition in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. B, **52**(20), 14303–14307, 1995.

- [Lees98] M. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D. Paul et C. Ritter. *Neutron-powder-diffraction study of the magnetic and structural properties of $Pr_{0.6}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.4}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)*. Phys. Rev. B, **58**(13), 8694–703, 1998.
- [Llobet00b] A. Llobet. *Contribution À L'étude Du Magnéto-transport Des Manganites Ferromagnétiques et Aux Séparations de Phases Dans Les Manganites Fortement Dopés En Trous*. Thèse de maître, Université de Joseph Fourier-Grenoble I, 2000.
- [Llobet00a] A. Llobet, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, C. Ritter et M. A. G. Aranda. *Chemical heterogeneity in a single phase : $Bi_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$, a case example of macroscopic phase segregation*. Chem. of Mat., **12**, 3648–3657, 2000.
- [Llobet99b] A. Llobet, J. L. Garcia-Munoz, C. Frontera et C. Ritter. *Tetragonal to monoclinic transition in the metallic antiferromagnet $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* . Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys., **60**(14), R9889–R9892, 1999.
- [Lutterotti90] L. Lutterotti et P. Scardi. *Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method*. J. of Appl. Cryst., **23**, 246–52, 1990.
- [Lynn96] J. Lynn, R. Erwin, J. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, L. Peng-J et Z. Li. *Unconventional ferromagnetic transition in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **76**(21), 4046–9, 1996.
- [Machida00] A. Machida, Y. Moritomo, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, S. Mori et N. Yamamoto. *Phase separation and insulator-metal behavior of doped manganites*. Phys. Rev. B, **62**, 3883–3887, 2000.
- [Mahendira99] R. Mahendiran, M. Ibarra, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau et A. Hernando. *A possible origin of colossal magnetoresistance in charge-ordered manganate $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* . Solid State Com., **111**(10), 525–8, 1999.

- [Mahesh99a] R. Mahesh et M. Itoh. *Role of size mismatch of a-site cations on the first-order transition in manganates*. Phys. Rev. B, **60**(5), 2994–7, 1999.
- [Maignan97] A. Maignan, C. Martin, F. Damay et B. Raveau. *Complex competition between ferromagnetism and antiferromagnetism in the CMR manganites $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Z. Phys. B : Condens. Matter, **104**(1), 21–26, 1997.
- [Maignan99] A. Maignan, C. Martin, G. Van-Tendeloo, M. Hervieu et B. Raveau. *Size mismatch : A crucial factor for generating a spin-glass insulator in manganites*. Phys. Rev. B, **60**(22), 15214–19, 1999.
- [Maradudin68] A. A. Maradudin et S. H. Vosko. Review of Modern Physics, **1**, 1–37, 1968.
- [Marezio70] M. Marezio, J. Remeika et P. Dernier. Acta Cryst. B, **26**, 2008, 1970.
- [Martin99] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et B. Raveau. *Magnetic phase diagrams of $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ manganites ($Ln=Pr,Sm$; $A=Ca,Sr$)*. Phys. Rev. B, **60**(17), 12191–9, 1999.
- [Matsumoto70] G. Matsumoto. *Study of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$. I magnetic structure of $LaMnO_3$* . 1970.
- [Millange00] F. Millange, S. de Brion et G. Chouteau. *Charge, orbital, and magnetic order in $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **62**(9), 5619–26, 2000.
- [Millis98] A. Millis. *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*. Nature, **392**(6672), 147–50, 1998.
- [Millis95] A. Millis, P. Littlewood et B. Shraiman. *Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **74**(25), 5144–7, 1995.
- [Millis96] A. Millis, R. Mueller et B. Shraiman. *Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. double exchange and the physics of colossal magnetoresistance*. Phys. Rev. B, **54**(8), 5405–17, 1996.

- [Mizokawa01] T. Mizokawa, D. I. Khomskii et G. A. Sawatzky. *Orbital polarons and ferromagnetic insulators in manganites*. Phys. Rev. B, **63**(2), 024403\1–024403\5, 2001.
- [Moreo00] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki et E. Dagotto. *Giant cluster coexistence in doped manganites and other compounds*. Phys. Rev. Lett., **84**(24), 5568–71, 2000.
- [Moreo99] A. Moreo, S. Yunoki et E. Dagotto. *Phase separation scenario for manganese oxides and related materials*. Science, **283**, 2034–2040, 1999.
- [Mori98a] S. Mori, C. Chen et W. Cheong-S. *Pairing of charge-ordered stripes in (La, Ca)MnO₃*. Nature, **392**(6675), 473–6, 1998.
- [Mori98b] S. Mori, C. H. Chen et S.-W. Cheong. *Paired and unpaired charge stripes in the ferromagnetic phase of La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃*. Physical Review Letters, **81**, 3972–3975, 1998.
- [Mori99] S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, C. Chen et W. Cheong-S. *Microstructure related to charge and orbital ordering in Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃*. Phys. Rev. B, **59**(21), 13573–6, 1999.
- [Moritomo99] Y. Moritomo. *Competition between the antiferromagnetic charge-ordered and ferromagnetic states in doped manganites*. Phys. Rev. B, **60**(14), 10374–7, 1999.
- [Moritomo97] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Pressure effects on charge-ordering transitions in perovskite manganites*. Phys. Rev. B, **55**(12), 7549–56, 1997.
- [Muller87] K. Muller et J. Bednorz. *The discovery of a class of high-temperature superconductors*. Science, **237**(4819), 1133–9, 1987.
- [Muller-Ha96] E. Muller-Hartmann et E. Dagotto. *Electronic hamiltonian for transition-metal oxide compounds*. Phys. Rev. B, **54**(10), R6819–22, 1996.
- [Murakami98] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo et Y. Tokura. *Direct observation of charge and or-*

- bital ordering in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$* . Phys. Rev. Lett., **80**(9), 1932–5, 1998.
- [Nakamura99] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, Y. Wakabayashi et Y. Murakami. *Polarization-dependent resonant-X-ray diffraction in charge- and orbital-ordering phase of $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **60**(4), 2425–8, 1999.
- [Nye61] J. F. Nye. *Propriétés Physiques Des Cristaux*. Dunod, 1961.
- [Ogawa98] K. Ogawa, W. Wei, K. Miyano, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Stability of a photoinduced insulator-metal transition in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. B, **57**(24), R15033–6, 1998.
- [Okimoto00] Y. Okimoto et Y. Tokura. *Optical spectroscopy of perovskite-type manganites*. J. Supercond., **13**(2), 271–284, 2000.
- [Oseroff96] S. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, W. Cheong-S et S. Schultz. *Evidence for collective spin dynamics above the ordering temperature in $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$* . Phys. Rev. B, **53**(10), 6521–5, 1996.
- [Parisi01] F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla et D. Vega. *Magneto-resistance induced by low-field control of phase separation in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **63**(14), 144419\1–5, 2001.
- [Park-J96] H. Park-J, C. Chen, W. Cheong-S, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian et Y. Idzerda. *Electronic aspects of the ferromagnetic transition in manganese perovskites*. Phys. Rev. Lett., **76**(22), 4215–18, 1996.
- [Petricek00] V. Petricek. *The crystallographic computing system JANA2000*. [http :\\www-xray.fzu.cz\jana \jana.html](http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html), 2000.
- [Pinsard-Gaudart98] L. Pinsard-Gaudart. *Le Manganite $La_{1-x}Sr_xMnO_3$: Élaboration de Monocristaux, Caractéristiques Structurales et Physiques*. Thèse de doctorat, Université Parix XI Orsay, 1998.
- [Poepelmeir82] K. Poepelmeir, M. Leonowicz, J. Scanlon, J. Longo et W. Yelon. *J. of Solid State Chem.*, **45**, 71, 1982.

- [Preiser99] C. Preiser, J. Losel, I. Brown, M. Kunz et A. Skowron. *Long-range coulomb forces and localized bonds*. Acta Cryst. B, **55**(5), 698–711, 1999.
- [Radaelli99] P. Radaelli, D. Cox, L. Capogna, W. Cheong-S et M. Marezio. *Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of $La_{0.333}Ca_{0.667}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **59**(22), 14440–50, 1999.
- [Radaelli97c] P. Radaelli, D. Cox, M. Marezio et S. Cheong. *Charge, orbital, and magnetic ordering in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **55**(5), 3015–3023, 1997.
- [Radaelli01] P. Radaelli, R. Ibberson, D. Argyriou, H. Casalta, K. Andersen, W. Cheong-S et J. Mitchell. *Mesoscopic and microscopic phase segregation in manganese perovskites*. Phys. Rev. B, **63**(17), 172419\1–4, 2001.
- [Radaelli96] P. Radaelli, M. Marezio, H. Hwang, W. Cheong-S et B. Batlogg. *Charge localization by static and dynamic distortions of the MnO_6 octahedra in perovskite manganites*. Phys. Rev. B, **54**(13), 8992–5, 1996.
- [Richard99] O. Richard, W. Schuddinck, G. van Tendeloo, F. Millange, M. Hervieu, V. Caignaert et B. Raveau. *Room-temperature and low-temperature structure of $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$)*. Acta Cryst. A, **A55**, 704–18, 1999.
- [Ritter99] H. Ritter. *Simultaneous rietveld refinement with multiple powder data sets*. [http :\\www.uni-tuebingen.de\\uni\\pki\\simref\\simref.html](http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/simref/simref.html), 1999.
- [Rodriguez93] J. Rodriguez-Carvajal. *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica-B, **192**(1-2), 55–69, 1993.

- [Rodriguez91] J. Rodriguez-Carvajal, M. Fernandez-Diaz et J. Martinez. *Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4* . J. of Phys. : Cond. Matt., **3**(19), 3215–34, 1991.
- [Rodriguez98b] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. Moudden, L. Pinsard et A. Revcolevschi. *Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3* . Phys. Rev. B, **57**(6), R3189–92, 1998.
- [Rodriguez98c] J. Rodriguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. Fernandez-Diaz, F. Fouth et V. Trounov. *Neutron-diffraction study of the magnetic and orbital ordering in $^{154}\text{SmNiO}_3$ and $^{153}\text{EuNiO}_3$* . Phys. Rev. B, **57**(1), 456–64, 1998.
- [Rodriguez98] L. Rodriguez-Martinez et J. Attfield. *Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites*. Phys. Rev. B, **58**(5), 2426–9, 1998.
- [Rodriguez01] L. Rodriguez-Martinez et J. Attfield. *Disorder-induced orbital ordering in $\text{Ln}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites*. Phys. Rev. B, **63**(2), 024424\1–7, 2001.
- [Roy99] M. Roy, J. Mitchell, A. Ramirez et P. Schiffer. *A study of the magnetic and electrical crossover region of $\text{La}_{0.5\pm\delta}\text{Ca}_{0.5\mp\delta}\text{MnO}_3$* . J. of Phys. : Cond. Matt., **11**(25), 4843–59, 1999.
- [Saitoh95] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda et M. Takano. *Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and X-ray-absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, **51**(20), 13942–13951, 1995.
- [Savosta00] M. Savosta, A. Karnachev, S. Krupicka, J. Hejtmanek, Z. Jirak, M. Marysko et P. Novak. *NMR evidence of the magnetic phase separation in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite*. Phys. Rev. B, **62**(1), 545–9, 2000.

- [Schlottma00] P. Schlottmann. *Phase separation in inhomogeneous mixed-valence systems : Application to manganites*. J. of Appl. Phys., **87**(9, pt.1-3), 5022–4, 2000.
- [Shannon76] R. Shannon. Acta. Cryst. A, **32**, 751, 1976.
- [Shimomura00] S. Shimomura, T. Tonegawa, K. Tajima, N. Wakabayashi, N. Ikeda, T. Shobu, Y. Noda, Y. Tomioka et Y. Tokura. *X-ray diffuse scattering study on charge-localized states of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.35, 0.4, 0.5$)*. Phys. Rev. B, **62**(6), 3875–8, 2000.
- [Smolinski98] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden et C. Geibel. *NaV_2O_5 as a quarter-filled ladder compound*. Phys. Rev. Lett., **80**(23), 5164–7, 1998.
- [Stephens99] P. Stephens. *Anisotropic strain...* J. Appl. Cryst., **32**, 281, 1999.
- [Stokes88] H. T. Stokes et D. M. Hatch. *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups*. World Scientific, Singapour, 1988.
- [Subbarao73] E. Subbarao. *Ferroelectric and antiferroelectric materials*. Ferroelectrics, **5**(3-4), 267–80, 1973.
- [Subias97] G. Subias, J. Garcia, M. G. Proietti et J. Blasco. *X-ray-absorption near-edge spectroscopy and circular magnetic X-ray dichroism at the mn K-edge of magnetoresistive manganites*. Phys. Rev. B, **56**(13), 8183–8191, 1997.
- [Sundaresa97] A. Sundaresan, A. Maignan et B. Raveau. *Effect of a-site cation size mismatch on charge ordering and colossal magnetoresistance properties of perovskite manganites*. Phys. Rev. B, **56**(9), 5092–5, 1997.
- [Terai00] T. Terai, T. Sasaki, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo et M. Honda. *Electronic and magnetic properties of $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ compounds ($R=Gd, Dy, Ho, Er$; $A=Sr, Ca$)*. Phys. Rev. B, **61**(5), 3488–93, 2000.

- [Thompson87] P. Thompson, D. E. Cox et J. B. Hastings. *Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3* . J. Appl. Cryst., **20**, 79–83, 1987.
- [Tokura99] Y. Tokura et Y. Tomioka. *Colossal magnetoresistive manganites*. J. of Magn. Magn. Mat., **200**(1-3), 1–23, 1999.
- [Tokura96] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo et M. Kasai. *Magnetic-field-induced insulator-metal phenomena in perovskite manganese oxides*. Physica-C, **263**(1-4), 544–9, 1996.
- [Tomioka96] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo et Y. Tokura. *Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability*. Phys. Rev. B, **53**(4), R1689–92, 1996.
- [Toraya90] H. Toraya. *Array-type universal profile function for powder pattern fitting*. J. of Appl. Cryst., **23**, 485–91, 1990.
- [Torrance91] J. Torrance, P. Lacorro, C. Asavaroengchai et R. Metzger. *Simple and perovskite oxides of transition-metals : Why some are metallic, while most are insulating*. J. of Solid State Chem., **90**(1), 168–72, 1991.
- [Tyson96] T. Tyson, J. de Leon, S. Conradson, A. Bishop, J. Neumeier, H. Roder et J. Zang. *Evidence for a local lattice distortion in Ca-doped $LaMnO_3$* . Phys. Rev. B, **53**(21), 13985–8, 1996.
- [Tyson99] T. Tyson, Q. Qian, C. Kao-C, P. Rueff-J, F. de Groot, M. Croft, W. Cheong-S, M. Greenblatt et M. Subramanian. *Valence state of mn in Ca-doped $LaMnO_3$ studied by high-resolution Mn K_β emission spectroscopy*. Phys. Rev. B, **60**(7), 4665–74, 1999.
- [Uehara00] M. Uehara et W. Cheong-S. *Relaxation between charge order and ferromagnetism in manganites : indication of structural phase separation*. Europhysics Letters, **52**(6), 674–80, 2000.

- [Uehara99] M. Uehara, S. Mori, C. Chen et W. Cheong-S. *Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites*. Nature, **399**(6736), 560–3, 1999.
- [Urusov95] V. Urusov. *Semi-empirical groundwork of the bond-valence model*. Acta Cryst. B, **B51**, 641–9, 1995.
- [van-Laar84] B. van Laar et W. Yelon. *The peak in neutron powder diffraction*. J. of Appl. Cryst., **17**, 47–54, 1984.
- [Vanitha99b] P. Vanitha, P. Santhosh, R. Singh, C. Rao et J. Attfield. *Effect of the cation size disorder on charge ordering in rare-earth manganates*. Phys. Rev. B, **59**(21), 13539–41, 1999.
- [Varma96] C. Varma. *Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds*. Phys. Rev. B, **54**(10), 7328–33, 1996.
- [von-Helmo93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz et K. Samwer. *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films*. Phys. Rev. Lett., **71**(14), 2331–3, 1993.
- [von-Zimme99] M. von Zimmermann, J. Hill, D. Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Interplay between charge, orbital, and magnetic order in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **83**(23), 4872–5, 1999.
- [Wang00] R. Wang, J. Gui, Y. Zhu et A. R. Moodenbaugh. *Distinguishing between the Bi-Stripe and Wigner-Crystal model : A crystallographic study of charge-ordered $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **61**, 11946–11955, 2000.
- [Warren69] B. E. Warren. *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley publishing company, London, 1969.
- [Werner85] P.-E. Werner, L. Eriksson et M. Westdhal. *Treor, a semi-exhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries*. J. of Appl. Cryst., **18**, 367–370, 1985.

- [Wilson92] A. J. C. Wilson. *International Tables of Crystallography*, chapitre Vol. C 1.3 Twinning, page 10. for IUCR, Kluwer academic publishers, Dordrecht \ Boston \ London, 1992.
- [Wollan55] E. Wollan et W. Koehler. *Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$* . Phys. Rev., **100**(2), 545, 1955.
- [Woodward97a] P. Woodward. *Octahedral tilting in perovskites. I. geometrical considerations*. Acta Cryst. B, **B53**, 32–43, 1997.
- [Woodward97b] P. Woodward. *Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces*. Acta Cryst. B, **B53**, 44–66, 1997.
- [Woodward98] P. Woodward, T. Vogt, D. Cox, A. Arulraj, C. Rao, P. Karen et A. Cheetham. *Influence of cation size on the structural features of $Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ perovskites at room temperature*. Chem. of Mat., **10**(11), 3652–3665, 1998.
- [Woodward99] P. M. Woodward, D. E. Cox, T. Vogt, C. N. R. Rao et A. K. Cheetham. *Effect of compositional fluctuations on the phase transitions in $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Chem. of Mat., **11**, 3528–3538, 1999.
- [Yamada96] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo et K. R. *Polaron ordering in low-doping $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., **77**, 904, 96.
- [Yamada00] Y. Yamada, J. Suzuki, K. Oikawa, S. Katano et J. A. Fernandez-Baca. *Neutron diffraction of hole polaron ordering in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \approx 1/8$)*. Phys. Rev. B, **62**, 11600–11608, 2000.
- [Yamamoto00] A. Yamamoto. *REMOS2k : Programs for modulated/composite crystal structures*. [http ://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/remos/yamamoto/](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/remos/yamamoto/), 2000.
- [Yoshizawa97] H. Yoshizawa, R. Kajimoto, H. Kawano, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Bandwidth-control-induced insulator-metal transition in $Pr_{0.65}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.35}MnO_3$ and $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **55**(5), 2729–32, 1997.

- [Yoshizawa96] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka et Y. Tokura. *Magnetic-field-induced metal-insulator transition in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* . J. of Phys. Soc. Jap., **65**(4), 1043–52, 1996.
- [Zaanen85] J. Zaanen, G. Sawatzky et J. Allen. *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett., **55**(4), 418–21, 1985.
- [Zachariasen67] W. Zachariasen. Acta Cryst., **16**, 1139, 1967.
- [Zener51a] C. Zener. *Interaction between the d shells in the transition metals*. Phys. Rev., **81**, 440, 1951.
- [Zener51b] C. Zener. *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Phys. Rev., **82**, 403, 1951.
- [Zhou00] S. Zhou-J et J. Goodenough. *Zener versus de gennes ferromagnetism in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B, **62**(6), 3834–8, 2000.