

Université de Paris XI  
U.F.R. Scientifique d'Orsay

THESE  
présentée  
pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY  
par

**Pascale KOBER-LEHOUELLEUR**

**SUJET : INHOMOGENEITES MAGNETIQUES DANS LES  
MANGANITES  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , ( $0 < x \leq 0.3$ ) :  
UNE ETUDE PAR DIFFUSION ELASTIQUE ET  
INELASTIQUE DE NEUTRONS.**

**Soutenue le 10 décembre 2004 devant la Commission d'examen :**

Mme Agnés BARTHELEMY	
Mme Martine HENNION	Responsable de thèse
M. Antoine MAIGNAN	
M. José MARTINEZ PENA	Rapporteur
Mme Fernande MOUSSA	Directrice de thèse
M. Jean-Pierre RENARD	
M. Timothy ZIMAN	Rapporteur



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. Je tiens particulièrement à remercier P. Monceau, M. Alba et A. Menelle de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et fait en sorte que ce travail s'effectue dans les meilleures conditions possibles.

Je voudrais également remercier A. Maignan qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, Messieurs T. Ziman et J. Martinez pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, malgré la lourde charge de travail que cela représente, et A. Barthélémy et J.-P. Renard qui ont bien voulu participer à ce jury.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Martine Hennion et Fernande Moussa qui m'ont encadré durant ces trois années, avec un intérêt scientifique constant et beaucoup de ferveur et d'enthousiasme. Nos nombreuses discussions se sont toujours révélées très enrichissantes .

Mes remerciements vont également à Bernard Hennion et à tout le groupe trois axes pour leur accueil chaleureux durant mon séjour au laboratoire Léon Brillouin. Un grand merci également à tout l'équipe des techniciens : Patrick Baroni, Philippes Boutrouille et François Maignen qui ont grandement contribué à la réussite des expériences présentées dans ce manuscrit.

Une grande partie de ce travail a également été réalisée lors d'expériences à l'institut Laue-Langevin de Grenoble. Que Alexandre Ivanov, Louis-Pierre Regnault et Jiri Kulda soient remerciés pour toute l'aide scientifique et technique qu'ils nous ont apporté lors de ces expériences et leur grande disponibilité, ainsi que Jean-Louis Ragazzoni pour son assistance technique sur la cryo-bobine à champ horizontal.

Cette étude n'aurait pu être réalisées sans les monocristaux de grande qualité qui ont été élaborés par Loreynne Pinsard, Pascal Reutler et Alexandre Revcolevschi du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide pour les faibles concentrations et par Y. Mukovskii et D. Shulaytev du Moscow Steel State and Alloys Institute pour les concentrations plus importantes.

Enfin je tiens également à remercier toute l'équipe des thésards et post-doc du LLB, dans le désordre : Oliver, Aziz, Paola, Stéphane, Hakima, Saad, Lydie, Abdes, Anca, Benoit, Pedro, Marie-Sousai, Jeremy, Sandra (en m'excusant auprès de ceux que j'ai pu oublier) qui ont également contribué à ce travail par de nombreuses discussions et aussi de nombreuses pauses sympatiques.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>1 Généralités sur le manganite <math>\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3</math> (B=Ca, Sr)</b>	<b>11</b>
1.1 Magnétorésistance . . . . .	11
1.2 Le composé pur $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	14
1.2.1 La structure cristallographique . . . . .	14
1.2.2 La structure magnétique . . . . .	21
1.3 Diagrammes de phase . . . . .	22
1.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	22
1.3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	27
1.4 Quelques éléments de théorie sur les manganites . . . . .	30
1.4.1 Les couplages magnétiques . . . . .	30
1.4.2 Perturbations dues au réseau . . . . .	35
1.4.3 Manganites et séparation de phase . . . . .	41
1.5 Les manganites du point de vue expérimental . . . . .	42
1.5.1 L'état antiferromagnétique canté et isolant . . . . .	43
1.5.2 L'état ferromagnétique et isolant . . . . .	45
1.5.3 L'état ferromagnétique et métallique . . . . .	48
<b>2 Diffusion élastique et inélastique de neutrons</b>	<b>51</b>
2.1 Les raisons de l'utilisation des neutrons . . . . .	51
2.2 Spectromètre 3 axes . . . . .	52
2.3 Calcul de la section efficace partielle de diffusion des neutrons . . . . .	54
2.3.1 Section efficace de diffusion nucléaire . . . . .	56
2.3.2 Cas de la diffusion nucléaire élastique . . . . .	57
2.3.3 Cas de la diffusion nucléaire inélastique . . . . .	57
2.3.4 Section efficace de diffusion magnétique . . . . .	58
2.3.5 Cas de la diffusion magnétique élastique . . . . .	59
2.3.6 Cas de la diffusion magnétique inélastique . . . . .	59
2.3.7 Cas de la diffusion en neutrons polarisés . . . . .	60
2.4 Analyse des données . . . . .	66

<b>3</b>	<b>L'état canté et isolant.</b>	<b>69</b>
3.1	Mesures à champ nul . . . . .	70
3.1.1	Diffusion diffuse de neutrons, rappels de la thèse de G. Biotteau . . . . .	70
3.1.2	Diffusion inélastique de neutrons à champ nul . . . . .	74
3.2	Mesures sous champ magnétique . . . . .	78
3.2.1	Les pics de Bragg sous champ . . . . .	78
3.2.2	Effet du champ magnétique sur les gaps en $\mathbf{Q}=(001)$ et $\mathbf{Q}=(002)$ . . . . .	83
3.2.3	Effet du champ magnétique sur la dispersion des ondes de spin . . . . .	88
3.3	Conclusion . . . . .	91
<b>4</b>	<b>L'état ferromagnétique et isolant.</b>	<b>95</b>
4.1	$\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ . . . . .	96
4.1.1	Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température. . . . .	96
4.1.2	Evolution des ondes de spin en fonction de la température. . . . .	100
4.1.3	Interprétation. . . . .	110
4.1.4	Conclusion. . . . .	111
4.2	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ . . . . .	111
4.2.1	Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température. . . . .	112
4.2.2	Evolution des ondes de spin en fonction de la température. . . . .	114
4.2.3	Interprétation. . . . .	122
4.2.4	Comparaison entre les composés Ca 20% et Ca 17%, évolution générale en fonction de la concentration. . . . .	125
4.2.5	Conclusion. . . . .	128
4.3	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . . . . .	129
4.3.1	Etude à champ nul. . . . .	129
4.3.2	Etude sous champ magnétique. . . . .	137
4.3.3	Etude en neutrons polarisés. . . . .	143
4.3.4	Conclusion . . . . .	144
4.4	Bilan . . . . .	145
<b>5</b>	<b>L'état ferromagnétique et métallique.</b>	<b>147</b>
5.1	Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température. . . . .	147
5.2	Dispersion des ondes de spin à basse température. . . . .	148
5.3	Evolution des ondes de spin en fonction de la température. . . . .	154
5.4	Polarons de réseau. . . . .	155
5.5	Conclusion . . . . .	156
	<b>Conclusion</b>	<b>158</b>
	<b>Annexe : Elaboration des monocristaux</b>	<b>164</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>167</b>

# Introduction

Les manganites sont des oxydes de manganèse étudiés depuis les années 1950 pour leurs diagrammes de phase, montrant une grande variété de phases magnétiques et structurales [Wollan55]. Il y a maintenant 10 ans [Jin94], l'étude de ces composés a connu un vif regain d'intérêt à cause de la (re)découverte de leurs propriétés de magnétorésistance colossale (CMR) promettant de nombreuses applications technologiques, notamment au niveau de la détection de faibles champs sur des supports d'enregistrement comme les disques durs. Cependant, ces dernières tardent à se matérialiser, en partie à cause du domaine de température inférieur à la température ambiante, dans lequel les propriétés de CMR se manifestent, et de la difficulté à synthétiser des films minces ayant les mêmes propriétés que le matériau massif. L'originalité des propriétés magnétiques et électroniques de ces matériaux (bande de conduction entièrement polarisée, par exemple) permet pourtant de croire qu'ils conservent un fort potentiel technologique et qu'ils compteront parmi les matériaux de l'avenir, surtout dans le domaine des semi-conducteurs et de l'électronique de spin.

Un des principaux avantages du regain d'intérêt pour les manganites dans les années 1990 est qu'il a permis de se pencher sur un certain nombre de problèmes fondamentaux de la physique, encore non résolus. Ceux-ci concernent plus généralement les oxydes à propriétés remarquables ou systèmes à électrons fortement corrélés, vaste famille de composés comprenant entre autre les supraconducteurs à haute température critique ou cuprates.

Les deux caractéristiques de ces systèmes retenant l'attention des théoriciens de la physique du solide sont, d'une part, le couplage entre les différents degrés de liberté du système spin-charge-orbitale-réseau, et d'autre part, la compétition entre les différents états de base magnétiques qui engendre, dans de nombreux cas, une séparation de phase. La première caractéristique entraîne une forte liaison entre la structure, les propriétés électroniques et magnétiques de ces systèmes. On a soit des systèmes isolants, de structure distordue par une mise en ordre des orbitales et antiferromagnétiques, soit des systèmes métalliques, de structure non distordue, proche du cube, et ferromagnétiques. La deuxième caractéristique est une conséquence de la compétition entre ces deux types de systèmes dont l'énergie est souvent très proche. Cette compétition donne naissance à un diagramme de phase avec une grande variété de phases magnétiques et structurales, montrant souvent

des phénomènes de séparation de phase et de ségrégation de charge, très intéressants à étudier pour les expérimentateurs.

L'équipe du laboratoire Léon Brillouin s'est principalement intéressée au domaine des faibles dopages dans les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Ce choix a deux principales motivations. La première est l'étude des phénomènes précurseurs de la magnéto-résistance colossale qui a lieu pour les composés dopés autour de 30%. Nous verrons qu'en effet l'étude des systèmes faiblement dopés a permis de progresser dans la connaissance de ces composés et de mieux montrer ce qui fait la spécificité des compositions où ont lieu les phénomènes de CMR. D'autre part, ces composés faiblement dopés ont un diagramme de phase particulièrement complexe permettant de passer du composé pur,  $\text{LaMnO}_3$  isolant, à un composé métallique pour  $x=0.3$ . Nous verrons dans ce travail à quel point les inhomogénéités magnétiques et la ségrégation de charges jouent un rôle crucial dans l'introduction progressive de la métallicité dans ces systèmes. Nous avons ainsi pu reconstituer en grande partie les étapes successives menant à la transition isolant/métal pour  $x \approx 0.22$ . D'autre part l'étude comparative de deux systèmes, l'un dopé au calcium et l'autre dopé au strontium, nous a permis de dégager les observations ayant un caractère général de celles plus spécifiques à un composé donné. Les diagrammes de phase des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ainsi que les grands principes gouvernant la physique de ces composés et une brève revue des principaux faits expérimentaux reportés dans ces systèmes sont exposés dans le chapitre 1.

Pour étudier ces composés, la diffusion de neutrons s'avère une technique privilégiée. En effet, elle permet à la fois d'accéder à l'ordre à grande distance (magnétique et structural) de ces systèmes ainsi qu'aux écarts locaux par rapport à cet ordre (diffusion diffuse, nombreuses anomalies dans la courbe de dispersion des ondes de spin par rapport à celle d'un système parfaitement ordonné). Cela nous a permis d'obtenir des informations précieuses, difficilement ou pas accessibles par d'autres techniques expérimentales, concernant les inhomogénéités magnétiques et la ségrégation de charges dans ces systèmes. Enfin et surtout, la diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre 3 axes reste un outil unique et irremplaçable pour l'étude de la dynamique de spin et des couplages magnétiques. Les grands principes de cette technique, notamment en ce qui concerne les spectromètres 3 axes, sont exposés dans le chapitre 2.

A mon arrivée au laboratoire, la thèse de Gaël Biotteau, sous la direction de Fernande Moussa et Martine Hennion, venait de se terminer. Ce travail se situe dans la continuité de cette première thèse. Lors de celle-ci, l'attention s'était surtout focalisée sur l'étude des inhomogénéités, ferromagnétiques et riches en trous, dans la phase antiferromagnétique cantée existant dans ces composés pour  $x < 0.1$ , via la diffusion de neutrons aux petits angles et la diffusion inélastique de neutrons.

La première partie du présent travail a consisté à étudier, toujours dans cette phase

---

antiferromagnétique cantée, l'effet du champ magnétique sur les inhomogénéités ferromagnétiques et la dynamique de spin. Cela a permis de déterminer comment évolue l'orientation des spins sous champ et d'éliminer certaines ambiguïtés quant à l'attribution des différentes branches d'ondes de spin mesurées par diffusion inélastique de neutrons. Nous avons ainsi pu établir sans équivoque l'état magnétique fondamental dans cette phase. Ces résultats sont exposés dans le chapitre 3.

La seconde partie de ce travail a consisté à essayer de comprendre ce qu'étaient devenues ces inhomogénéités ferromagnétiques dans la phase ferromagnétique et isolante,  $0.1 < x < 0.2$ , qui suit la phase antiferromagnétique cantée. Ici, faute de contraste magnétique, les inhomogénéités ne peuvent être mises en évidence par diffusion diffuse de neutrons aux petits angles. La dynamique de spin, pour sa part, nous a fourni de nombreuses informations, montrant que des inhomogénéités persistent tout en changeant de nature dans cette phase. L'étude par diffusion inélastique de neutrons de cette phase avait été commencée, à basse température, avant mon arrivée au laboratoire. Cependant, les études en fonction de la température, du champ magnétique et par diffusion de neutrons polarisés, effectuées pendant ces trois années de thèse, ont grandement contribué à la compréhension et l'interprétation des données. Ces résultats sont exposés dans le chapitre 4.

La troisième partie de ce travail a consisté à étudier le composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  appartenant à la phase ferromagnétique et métallique où ont lieu les phénomènes de CMR. Ce composé est sans aucun doute l'un de ceux ayant été le plus étudié dans la littérature, y compris par diffusion de neutrons. Cependant, l'étude de cette composition a permis de souligner les différences avec les expériences déjà publiées et de préciser certains points concernant les résultats obtenus en diffusion de neutrons. De plus, les résultats obtenus dans les deux phases précédentes permettent un éclairage original quant aux phénomènes observés à cette composition optimale pour la CMR. Ces résultats sont exposés dans le chapitre 5.

Enfin, il est ici indispensable de rappeler que cette étude n'aurait tout simplement pas existé sans le remarquable travail de cristallogénèse effectué, pour les faibles concentrations, par Loreynne Pinsard et Alexandre Revcolevschi au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay et, pour les concentrations plus importantes, par Y. Mukovskii et D. Shulaytev au Moscow State Steel and Alloys Institute. Le fait de disposer de monocristaux homogènes, de taille suffisante et d'excellente qualité, a été déterminant pour la réussite de ce projet.



# Chapitre 1

## Généralités sur le manganite

### $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ (B=Ca, Sr)

*Les manganites sont des oxydes à propriétés remarquables qui ont été intensément étudiés ces dix dernières années, essentiellement pour leurs propriétés de magnétorésistance colossale. La littérature sur ce sujet est donc particulièrement abondante et c'est pourquoi il serait illusoire d'en faire une revue exhaustive dans ce chapitre. Nous nous limiterons donc aux caractéristiques les plus importantes de ces composés ainsi qu'aux concepts théoriques indispensables à la compréhension de leur physique. Nous nous intéresserons tout d'abord, dans ce chapitre, au phénomène de magnétorésistance pour lequel ces composés sont étudiés ainsi qu'à la structure cristallographique et magnétique du composé non dopé  $\text{LaMnO}_3$ . Nous présenterons ensuite les diagrammes de phase des composés dopés au calcium et des composés dopés au strontium ainsi que quelques éléments de théorie sur le magnétisme de ces composés. Enfin nous verrons quels sont les problèmes qui se posent, d'un point de vue expérimental et théorique, dans les trois premières phases du diagramme de phase de ces composés sur lesquelles nous nous sommes focalisés durant ce travail.*

## 1.1 Magnétorésistance

Les manganites sont des matériaux essentiellement étudiés pour leurs propriétés de magnétorésistance colossale. La magnétorésistance se traduit par une variation de la résistance sous l'effet d'un champ magnétique. Celle-ci se définit par le rapport  $\text{MR}=(\rho_H - \rho_0)/\rho_H$ . Une autre définition existe :  $\text{MR}=(\rho_H - \rho_0)/\rho_0$  mais elle est peu répandue.

Les matériaux magnétorésistifs ont connu un fort engouement depuis les années 1970 à cause de leurs applications industrielles potentielles dans le domaine du stockage de l'information pour les têtes de lecture de disques durs et de cartes magnétiques... Le déve-

loppement de la micro-informatique et des technologies numériques entraîne une course de plus en plus effrénée dans ce domaine, chaque nouvelle application nécessitant davantage de mémoire. Cela demande aux chercheurs et aux industriels d'inventer en permanence de nouveaux matériaux et de nouvelles solutions pour stocker toujours plus d'information sur une surface réduite et parvenir à la lire dans des temps de plus en plus courts.

Avec le temps, les différents matériaux magnétorésistifs utilisés ont évolué. Jusqu'en 1988, seuls quelques semi-conducteurs magnétiques comme EuO et EuSe et des alliages ferromagnétiques comme le permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) étaient connus pour leurs propriétés de magnétorésistance (MR). Ici le phénomène dépend essentiellement de la direction du champ appliqué. Un faible champ magnétique aligne les spins de chaque domaine magnétique dans la même direction. Ainsi, si l'on applique un courant, la résistance va varier suivant que l'on applique le champ parallèlement ou perpendiculairement à la direction de ce courant. Le couplage entre le spin des électrons mobiles et l'aimantation résultante du composé est à l'origine de ce phénomène. La magnétorésistance est alors définie comme la différence de résistance obtenue si on applique le champ parallèlement ou perpendiculairement à la direction du courant. Dans le cas du permalloy on obtient ainsi une magnétorésistance de 3 % à 300 K pour un champ de 10 Oersted. Cependant, il faut pouvoir appliquer le champ (ou le courant) dans deux directions différentes, ce qui n'est pas très pratique.

Grâce aux progrès effectués dans le développement des techniques de fabrication des matériaux en couches minces, de nouveaux matériaux sont ensuite apparus tels les multicouches métalliques, les films granulaires, les systèmes à valves de spin ou les jonctions tunnel magnétiques. La magnétorésistance est alors dite géante (GMR) par opposition aux faibles performances des matériaux précédents.

*Les multicouches métalliques* sont constituées de couches minces métalliques, alternativement magnétiques et non magnétiques. Les couches magnétiques sont couplées antiferromagnétiquement par le biais d'un couplage RKKY, induit par les électrons des couches non magnétiques. A champ nul, si un courant est appliqué perpendiculairement au plan des multicouches, les électrons de conduction vont interagir avec les spins des couches magnétiques et seront diffusés, ce qui optimise la résistance du système. Si on applique au contraire un champ magnétique dans la direction des multicouches, ces dernières vont s'orienter parallèlement au champ, ce qui va favoriser le passage des électrons, limiter leur diffusion et donc diminuer la résistance. Un des meilleurs systèmes dans ce domaine est Fe-Cr qui atteint des valeurs de magnétorésistance de 220 % à 4.2 K pour un champ de 20 kOe (28 % à 300 K pour la même valeur du champ) [Baibich88, Fullerton93, Schad94].

*Les films granulaires* sont constitués de grains magnétiques dont la taille peut aller jusqu'à une centaine d'atomes et qui sont répartis dans une matrice conductrice non magnétique [Berkowitz92]. Le mécanisme est semblable à celui des multicouches et la diffusion des électrons aux interfaces grain/matrice va dépendre de l'orientation des spins à



la frontière des grains. La magnétorésistance est à peu près du même ordre de grandeur que dans les multicouches métalliques. Le système Ag(CoFe) a, par exemple, une magnétorésistance de 92 % à 4.2 K sous un champ de 60 KOe [Bellouard94].

*Les systèmes à valves de spin* sont fondés sur le même principe que les multicouches métalliques. Cependant, ici, les couches magnétiques sont de nature différente : une couche magnétique dure dont l'aimantation est fixée, alterne avec une couche magnétique dont l'aimantation peut basculer sous l'effet d'un faible champ magnétique. Les deux couches sont couplées par une couche métallique non magnétique. Avec le système Co/Cu/NiFe, on atteint ainsi une magnétorésistance de 20 % à 300 K dans un champ de 10 Oe [Dieny91], ce qui constitue une performance très honorable. Les valves de spin sont largement utilisées dans les têtes de lecture de disques durs. Le champ magnétique induit par les petits domaines magnétiques à la surface des disques durs (0 ou 1 selon l'orientation) va être suffisant pour éventuellement renverser l'aimantation de la couche magnétique non fixée et modifier ainsi la résistance du système. Cela a permis d'augmenter considérablement la sensibilité des têtes de lecture, de diminuer la taille des domaines à la surface des disques durs et de pouvoir ainsi tripler la quantité d'information stockée par unité de surface.

*Les jonctions tunnel magnétiques* constituent un autre système, assez semblable aux valves de spin. Elles sont intéressantes dans le domaine du stockage de l'information et devraient être bientôt commercialisées sous la forme de mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory). Les jonctions tunnel sont constituées de deux couches magnétiques, une dont l'aimantation est fixée, l'autre dont l'aimantation est libre. Les deux couches magnétiques sont séparées par une couche isolante. Si l'aimantation des deux couches magnétiques a la même orientation, un courant peut circuler et traverse la couche isolante par effet tunnel. Si l'aimantation des deux couches a des directions opposées, ce courant va être beaucoup plus faible. Ainsi, que le support d'enregistrement soit sous tension ou non, la couche d'aimantation non fixée conserve son état magnétique jusqu'à ce qu'un nouvel enregistrement l'efface. Cela constitue le principal intérêt du système.

Enfin, en 1994, Jin et al. ont mesuré une magnétorésistance de 127000 % dans le manganite  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  à 77 K sous un champ de 6 teslas [Jin94]. L'adjectif colossal est alors apparu pour qualifier la magnétorésistance de tels matériaux. Ici, la magnétorésistance est un phénomène intrinsèque, dû à la présence d'une transition isolant/métal qui se produit à la température de mise en ordre ferromagnétique,  $T_c$ , et qui peut être induite sous champ magnétique. Depuis, ces composés ont été étudiés de manière intensive. Cependant, la principale difficulté consiste à trouver un composé ayant une forte magnétorésistance à température ambiante pour une valeur modeste du champ magnétique. Malheureusement, la transition  $T_c$  a généralement lieu à une température plus faible que la température ambiante et la magnétorésistance diminue rapidement quand on augmente la température. On peut cependant citer quelques exemples intéressants :  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  qui a une magnétorésistance de 550 % à 300 K sous un champ de 15 T [Urushibara95] et

le composé  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  dont la magnétorésistance dépasse  $10^{11}$  sous un champ de 5 T à 30 K [Maignan95].

## 1.2 Le composé pur $\text{LaMnO}_3$

### 1.2.1 La structure cristallographique

La maille perovskite  $\text{ABO}_3$

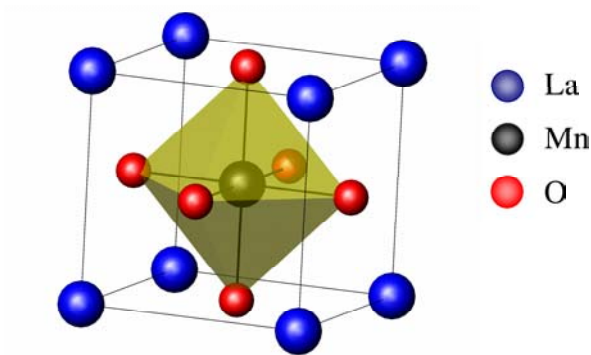


FIG. 1.1 – La maille perovskite  $\text{ABO}_3$ , ici dans le cas du composé  $\text{LaMnO}_3$ .

La structure des manganites est dérivée d'une structure bien connue des cristallographes, la perovskite. Celle-ci doit son appellation au minéral du même nom :  $\text{CaTiO}_3$  et regroupe les composés de formule générale  $\text{ABO}_3$ .

Comme le montre la figure 1.1, la perovskite possède une maille cubique, indexée dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Les sommets du cube sont occupés par le cation A, le cation B se trouve au centre du cube, et l'oxygène au centre des faces. Dans cette maille, les cations B ont une coordinence 6 (octaèdre), les cations A une coordinence 12 et les oxygène une coordinence 2. Cette structure est le plus souvent représentée comme un empilement d'octaèdres  $\text{BO}_6$ .

### Le facteur de Goldschmidt

La structure cristallographique du composé  $\text{LaMnO}_3$  est en fait déformée par rapport à la maille cubique perovskite que nous venons de décrire. Deux effets sont à l'origine de ces déformations : Le premier effet vient de la différence de taille entre les deux cations

$\text{La}^{3+}$	1.36 Å	$\text{O}^{2-}$	1.40 Å
$\text{Mn}^{3+}$	0.65 Å	$\text{Mn}^{4+}$	0.53 Å
$\text{Ca}^{2+}$	1.34 Å	$\text{Sr}^{2+}$	1.44 Å

FIG. 1.2 – *Quelques rayons ioniques d'après Shannon [Shannon76].*

présents dans la structure,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Le second est une conséquence de la structure électronique de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  : c'est l'effet Jahn-Teller, que nous présenterons dans le paragraphe suivant.

Mais revenons à la première cause de ces déformations, la différence de taille entre les cations. Pour la quantifier, on a généralement recours au facteur de Goldschmidt [Goldschmidt28] :

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

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des atomes présents dans la structure. Les valeurs de certains rayons ioniques qui nous intéresseront lors de ce travail sont reportées figure 1.2. La structure perovskite est stable pour  $0.75 \leq t \leq 1$ . Pour  $t=1$ , on observe la maille cubique idéale. Plus la valeur du facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée. La maille cubique deviendra rhomboédrique pour de faibles déformations et orthorhombique pour des déformations plus importantes. Dans le cas de  $\text{LaMnO}_3$ , le facteur de Goldschmidt est égal à  $t=0.952$ , et la maille est orthorhombique.

## L'effet Jahn-Teller

Une autre cause des déformations cristallographiques du composé  $\text{LaMnO}_3$  est l'effet Jahn-Teller. Celui-ci est une conséquence de la structure électronique de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  qui possède une couche supérieure d incomplète :  $3d^4$ . Si l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  est isolé, les 5 orbitales de la couche 3d sont dégénérées. Par contre, si cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie cubique, les orbitales atomiques vont se séparer en 2 niveaux :  $t_{2g}$  et  $e_g$ . En effet, les orbitales du niveau  $e_g$  pointent dans la direction des liaisons Mn-O et vont subir davantage de répulsions Coulombiennes de la part des électrons p de l'oxygène que les orbitales  $t_{2g}$ , leur énergie sera donc supérieure à celle des orbitales  $t_{2g}$ . A cette première levée de dégénérescence due au champ cristallin, il faut ajouter l'effet Jahn-Teller [Jahn37] qui peut s'énoncer ainsi :

*"Toute configuration nucléaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant*

une dégénérescence orbitale."

C'est-à-dire que, dans une structure polyatomique où tous les noyaux atomiques ne sont pas alignés, la levée de dégénérescence des orbitales  $e_g$  va contribuer à stabiliser cette structure distordue. Cela a pour conséquence la création de deux niveaux d'énergie différents, cf. figure 1.3, correspondant respectivement aux orbitales  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , représentées figure 1.4, panneau de gauche. Ainsi, on observe une mise en ordre des orbitales  $d_{3z^2-r^2}$  du niveau  $e_g$ , ce qui est représenté figure 1.4, panneau de droite. Les atomes d'oxygène se déplacent légèrement dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  à cause de la répulsion Coulombienne due à l'ordre orbital, et une déformation spontanée des octaèdres de  $\text{MnO}_6$  est observée.

Lorsque l'on dope le composé  $\text{LaMnO}_3$  avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ , les ions  $\text{Mn}^{3+}$  vont être progressivement remplacés par des ions  $\text{Mn}^{4+}$ . Ceux-ci ne possèdent que trois électrons sur leur couche d. Le niveau  $e_g$  sera donc vide et l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  ne subira pas l'effet Jahn-Teller et les déformations cristallographiques qu'il entraîne.

## Structure cristallographique de $\text{LaMnO}_3$ .

Une fois expliquée l'origine des déformations cristallographiques dans  $\text{LaMnO}_3$ , nous pouvons décrire avec plus de précision sa structure. A très haute température, la maille est rhomboédrique, de groupe d'espace  $R\bar{3}c$  [Pinsard-Gaudart98, Rodríguez-Carvajal98]. Ici les distorsions du réseau cubique sont uniquement dues à la différence de taille entre les cations. En dessous de  $T_{JTdyn}=1010$  K, un effet Jahn-Teller dynamique se met en place et la maille devient orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm. Cependant, à cause du caractère dynamique de l'ordre orbital dans cette phase, les paramètres de la maille orthorhombique sont égaux ( $a=b=c$ ), c'est pour cela que l'on parle le plus souvent de maille pseudo-cubique [Rodríguez-Carvajal98].

En dessous de la transition Jahn-Teller,  $T_{JT}=800$  K, l'ordre orbital se stabilise et la maille devient véritablement orthorhombique, toujours de groupe d'espace Pbnm. Le passage de la maille cubique perovskite à la maille orthorhombique consiste en un doublement de la maille cristallographique selon l'axe  $\vec{c}$  et une rotation de  $45^\circ$  des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Ainsi, si on note  $\vec{a}_c$ ,  $\vec{b}_c$  et  $\vec{c}_c$  les vecteurs définissant la maille cubique et  $a_p$  le paramètre de la maille cubique perovskite, ainsi que  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs définissant la maille orthorhombique, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \vec{a}_c + \vec{b}_c \text{ et } a \approx \sqrt{2}.a_p \\ \vec{b} &= \vec{b}_c - \vec{a}_c \text{ et } b \approx \sqrt{2}.a_p \\ \vec{c} &= 2.\vec{c}_c \text{ et } c \approx 2.a_p\end{aligned}$$

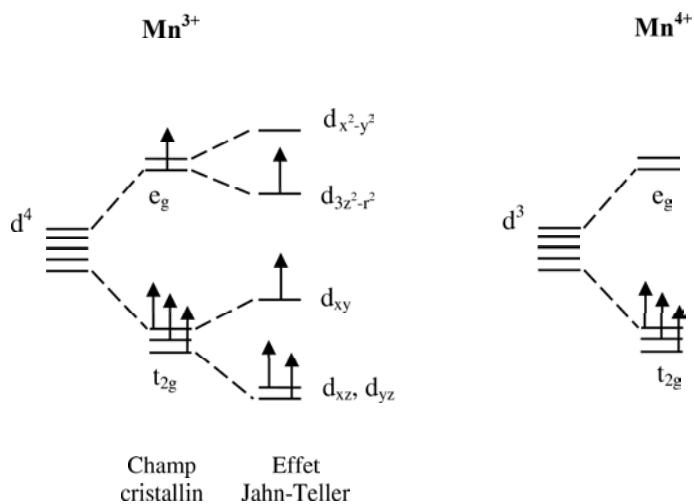


FIG. 1.3 – Structure électronique des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ .

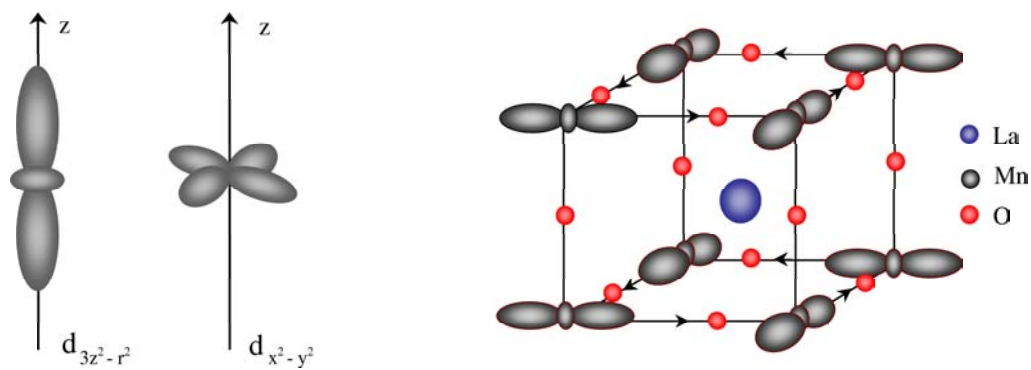


FIG. 1.4 – Panneau de gauche : configuration des orbitales  $e_g$  :  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Panneau de droite : mise en ordre des orbitales  $e_g$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ , dans le composé  $\text{LaMnO}_3$ . Nous avons également représenté les déplacements des oxygène qu'entraîne cette mise en ordre des orbitales.

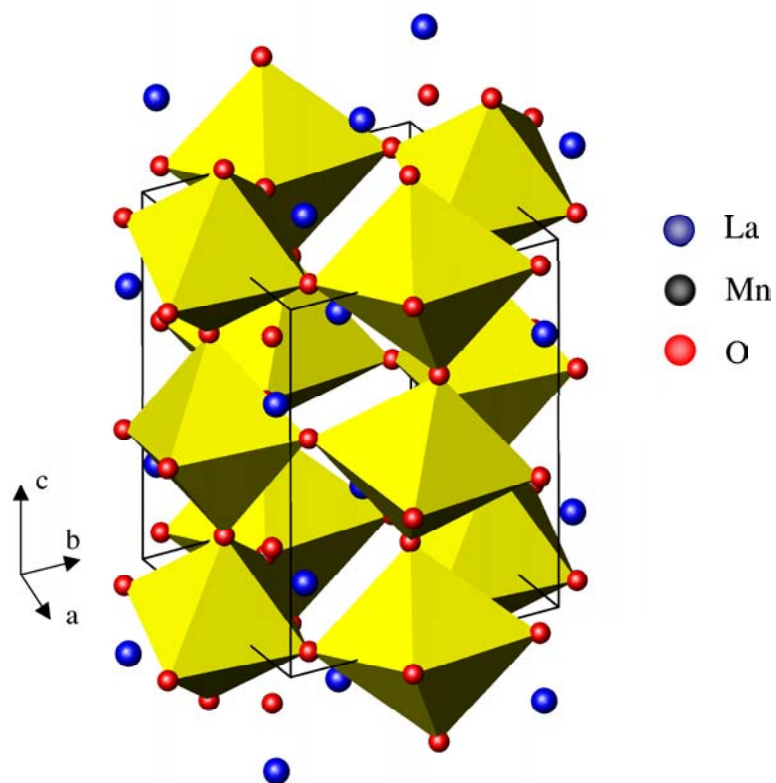


FIG. 1.5 – Maille orthorhombique ( $Pbnm$ ) de  $\text{LaMnO}_3$  à température ambiante [Rodríguez-Carvajal98].

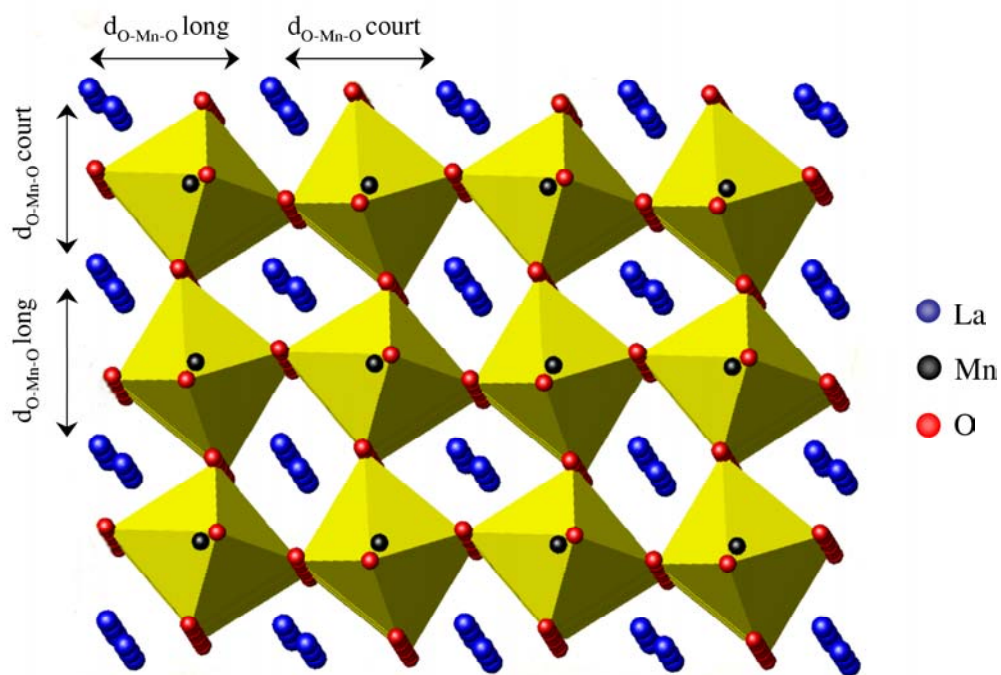


FIG. 1.6 – Projection de la structure cristallographique de  $\text{LaMnO}_3$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

Les paramètres de maille de LaMnO<sub>3</sub> obtenus par diffusion élastique de neutrons à la température ambiante sont les suivants [Rodríguez-Carvajal98] :

$$\begin{aligned} a &= 5.5367 \text{ \AA} \\ b &= 5.7473 \text{ \AA} \\ c &= 7.6929 \text{ \AA} \end{aligned}$$

On a alors  $c/\sqrt{2} < a < b$ , ce qui est en accord avec le groupe d'espace Pbnm. Dans la maille orthorhombique, les distorsions cristallographiques se traduisent par une inclinaison des octaèdres MnO<sub>6</sub> par rapport à l'axe  $\vec{c}$ , cf. figure 1.5, ce qui induit un doublement de la maille cristallographique selon cet axe. On observe également une alternance de liaisons Mn-O courtes  $s=1.907 \text{ \AA}$  et longues  $l=2.178 \text{ \AA}$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , conduisant à une distorsion des octaèdres qui est représentée figure 1.6 [Rodríguez-Carvajal98]. Selon l'axe  $\vec{c}$ , les liaisons Mn-O ont une valeur intermédiaire :  $m=1.9680 \text{ \AA}$ .

## Le maillage

Il est important d'évoquer ici le phénomène de maillage des monocristaux de manganites sur lesquels nous avons réalisé les expériences de diffusion élastique et inélastique de neutrons. Le maillage des monocristaux ayant une structure de type perovskite est un phénomène courant ; il est dû aux transitions de phase que subissent ces cristaux lors du refroidissement qui suit leur synthèse. En effet, on observe alors la perte de certains éléments de symétrie entre la phase haute température, où la maille est pseudo-cubique, et la phase basse température, où la maille est orthorhombique. Il est alors possible de calculer le nombre  $n$  de domaines de macles existant selon le principe de Neumann [Nye61] qui établit que les propriétés macroscopiques du cristal conservent la symétrie de la phase haute température. On en déduit :

$$n = (nb \text{ d'elts de symétrie de la phase H.T.}) / (nb \text{ d'elts de symétrie de la phase étudiée})$$

Dans notre cas, le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  possède 48 éléments de symétrie et le groupe d'espace Pbnm de la phase basse température en possède 8, on en déduit  $n=6$ . L'expérience [Biotteau00, Pinsard-Gaudart98] confirme qu'il existe bien 6 domaines de macles différents.

En passant de la phase haute température à la phase basse température, le caractère cubique de la maille disparaît ainsi que les trois axes d'ordre 4 selon  $\vec{a}_c$ ,  $\vec{b}_c$  et  $\vec{c}_c$ . En conséquence, l'axe  $\vec{c}$  de la phase orthorhombique peut être orienté selon les trois axes de la maille cubique de la phase haute température. Cela conduit à trois domaines de macle différents :  $A_1$ ,  $B_1$  et  $C_1$  (figure 1.7). Les trois derniers domaines,  $A_2$ ,  $B_2$  et  $C_2$ ,

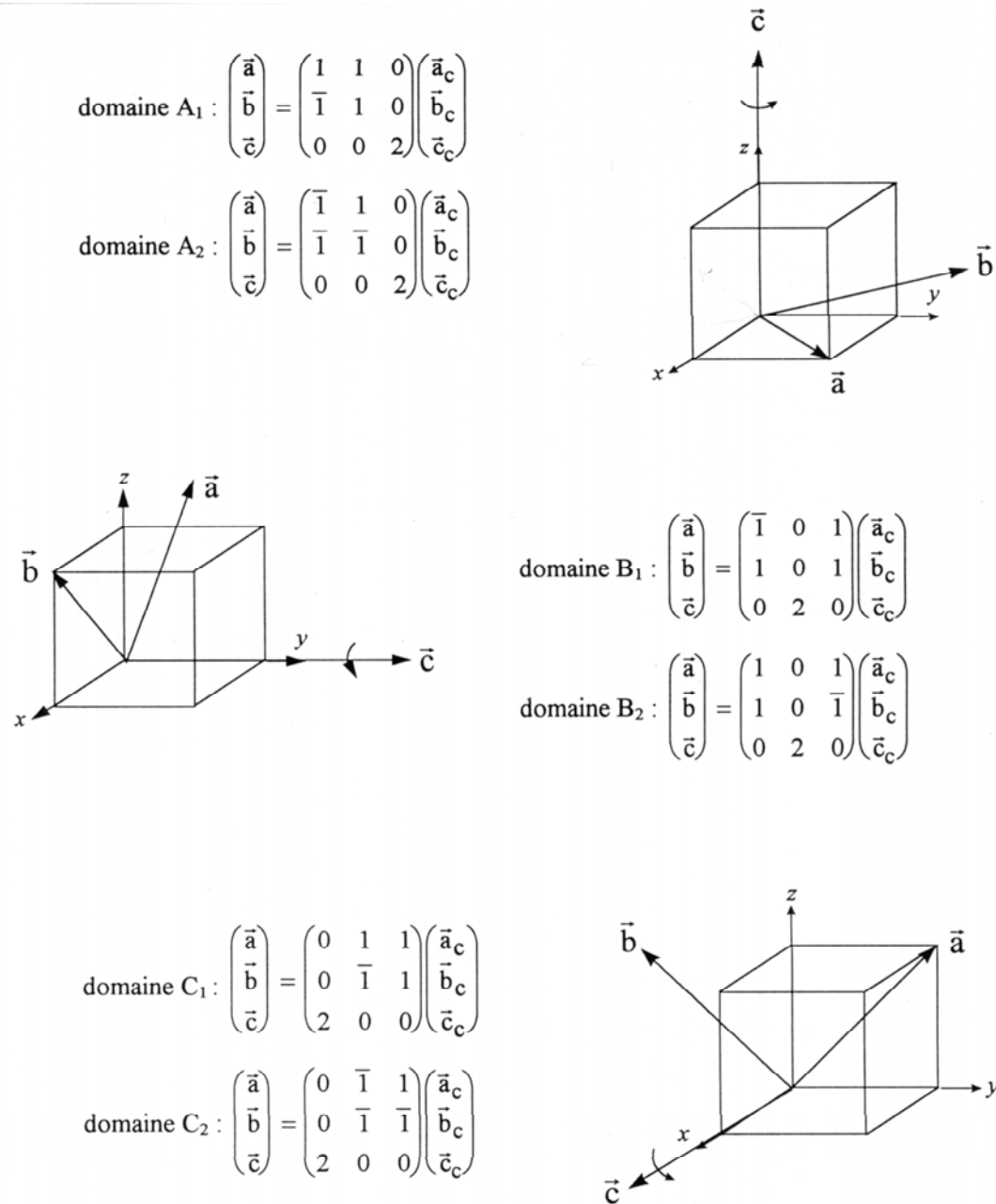


FIG. 1.7 – Matrices de passage entre les six différents domaines de macles :  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$ . Les vecteurs  $\vec{a}_c$ ,  $\vec{b}_c$ ,  $\vec{c}_c$  définissent la maille de la structure perovskite cubique et les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  définissent la maille orthorhombique, d'après la thèse de L. Pinsard-Gaudart [Pinsard-Gaudart98].



se déduisent des précédents par des rotations de  $90^\circ$  selon l'axe  $\vec{c}$ . Dans la direction  $\vec{c}$  de la maille orthorhombique, ce maillage a pour conséquence la superposition de l'axe  $\vec{c}$  avec l'axe  $\vec{a} + \vec{b}$  des autres domaines de macles. Selon les axes  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique, les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$  appartenant à différents domaines de macles sont superposées.

## 1.2.2 La structure magnétique

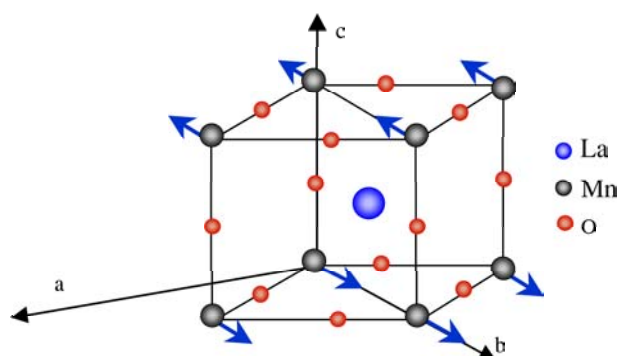


FIG. 1.8 – Structure antiferromagnétique de type A du composé  $\text{LaMnO}_3$ .  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs définissant la maille orthorhombique dans le cube perovskite.

Le seul atome magnétique dans le composé  $\text{LaMnO}_3$  est l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ . En dessous de la température de Néel  $T_N = 139.5 \text{ K}$ , les spins du manganèse s'ordonnent. Ils sont maintenus le long de l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique (direction  $[110]$  de la maille cubique) par une forte anisotropie magnétique. Celle-ci peut s'expliquer par l'ordre orbital ainsi que par un couplage spin-orbite [Matsumoto70].

La mise en ordre des orbitales  $e_g$  entraîne également, du fait des règles de Goodenough-Kanamori [Goodenough61, Kanamori60] que nous exposerons par la suite, une structure antiferromagnétique de type A, où les spins des ions manganèse sont couplés ferromagnétiquement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et antiferromagnétiquement selon l'axe  $\vec{c}$  par un couplage de type super échange. Cette structure est représentée figure 1.8.

Nous allons maintenant nous intéresser à ce que devient la structure cristallographique et magnétique du composé pur lorsqu'on dope ce composé, et présenter les diagrammes de phase des composé dopés au calcium et au strontium.

## 1.3 Diagrammes de phase

### 1.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

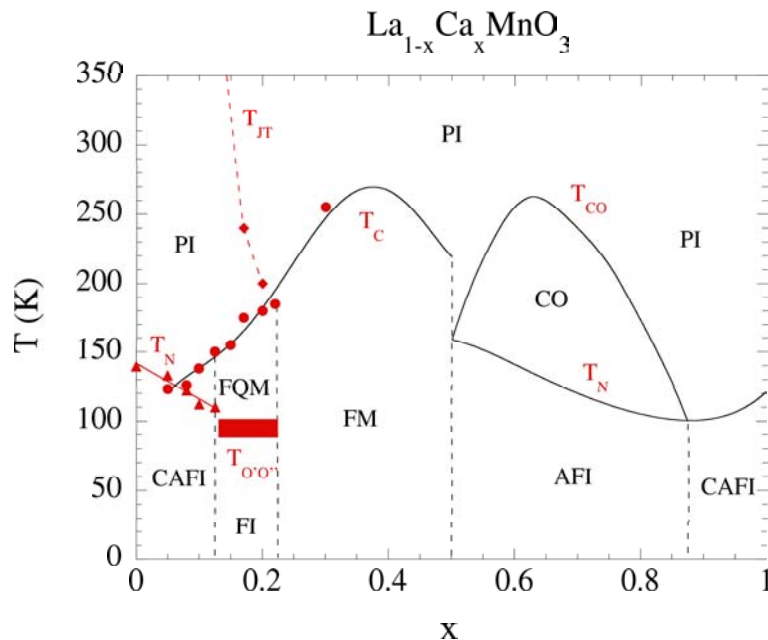


FIG. 1.9 – Diagramme de phase des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Les données pour  $x \leq 0.3$  (en rouge) ont été obtenues au laboratoire Léon Brillouin au cours de la thèse de G. Biotteau [Biotteau01] et de ce travail ( $x=0.22$  et  $x=0.3$ ). Pour les dopages plus importants nous avons reporté les données de Cheong et al. publiées dans le chapitre 7 du livre de Y. Tokura [Tokura00]. Les abréviations signifient : PI paramagnétique isolant, CAFE carré antiferromagnétique isolant, FI ferromagnétique isolant, FQM ferromagnétique quasi-métallique, FM ferromagnétique métallique, CO ordre de charge. Pour les températures de transition on note  $T_C$  la température de Curie,  $T_N$  la température de Néel,  $T_{JT}$  la température de la transition Jahn-Teller,  $T_{CO}$  la température d'ordre de charge,  $T_{0'0'}$  la température de la transition structurale progressive se produisant entre la phase FQM et la phase FI.

Le dopage du composé  $\text{LaMnO}_3$  par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  va modifier la structure cristallographique de ce composé de deux manières : d'une part, le remplacement progressif des ions  $\text{La}^{3+}$  par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des ions  $\text{Mn}^{3+}$  par des ions  $\text{Mn}^{4+}$  va faire tendre le facteur de Goldschmidt vers 1. D'autre part, les ions  $\text{Mn}^{4+}$  introduits par le dopage ne sont pas sensibles à l'effet Jahn-Teller, ce qui va rendre les distorsions dans le cristal irrégulières. Globalement, lorsque le taux de dopage augmente, l'orthorhombicité diminue jusqu'à l'obtention, à température ambiante, d'une maille pseudo-cubique pour  $x > 0.13$  d'après Matsumoto [Matsumoto70].

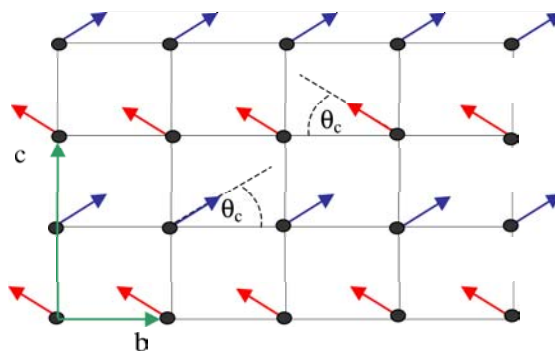


FIG. 1.10 – *Projection de la structure antiferromagnétique de type A, cantée selon l'axe  $\vec{c}$ , dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ .  $\theta_c$  est l'angle de canting moyen. Les spins en rouge et en bleu correspondent respectivement aux deux sous-réseaux antiferromagnétiques.*

Les propriétés magnétiques, électroniques et structurales de ces composés varient beaucoup avec le dopage et l'on observe une grande variété de phases [Schiffer95, Millis98, Biotteau01] comme le montre le diagramme de phase présenté figure 1.9. Nous allons décrire ces différentes phases pour des dopages croissants.

### La phase antiferromagnétique cantée et isolante : $0 < x < 0.125$ .

A haute température, ces composés sont paramagnétiques et isolants. En dessous de la température de Néel  $T_N$ , les spins s'ordonnent et une phase antiferromagnétique de type A est observée dans le composé pur,  $\text{LaMnO}_3$ , comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent. Lorsqu'on dope, un couplage ferromagnétique est favorisé entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  par le double échange de Zener [Zener51b, Zener51a] dont nous exposerons le principe dans la suite de ce chapitre. En conséquence, une composante ferromagnétique moyenne croît avec le dopage le long de l'axe  $\vec{c}$  de la maille orthorhombique [Wollan55]. Cela entraîne un canting des spins qui, dans le composé pur, sont alignés selon l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique, et se redressent progressivement le long de l'axe  $\vec{c}$  lorsque l'on augmente le taux de dopage, cf. figure 1.10. Cette phase s'étend jusqu'à  $x=0.125$ .

Il est intéressant de noter que les lignes correspondant aux températures de Néel ( $T_N$ ) et de Curie ( $T_c$ ), en dessous desquelles s'ordonnent respectivement les composantes antiferromagnétique et ferromagnétique des spins dans cette phase cantée, se croisent aux alentours de  $x=0.07$ . Si l'on prend, par exemple, le composé  $x=0.1$ , on observe une phase ferromagnétique où les spins sont orientés selon l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique, juste au-dessus de la phase antiferromagnétique cantée. Un tel croisement avait été prédit par de Gennes [de Gennes60] dans les années soixante.

### La phase ferromagnétique et isolante : $0.125 < x < 0.22$

Une fois que les spins ont fini de se redresser et qu'ils sont tous alignés, ces composés deviennent ferromagnétiques. Il est probable que dans cette phase ferromagnétique les spins soient d'abord alignés le long de l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique puis qu'ils tournent progressivement vers l'axe  $\vec{c}$  lorsqu'on augmente le dopage, comme cela a été observé dans les composés dopés au strontium [Xiong99].

La particularité de cette phase est d'être quasi-métallique juste en dessous de  $T_C$  puis de devenir isolante à basse température en dessous d'une transition structurale progressive correspondant à une décroissance de l'orthorhombicité. Cela contredit la théorie du double échange de Zener [Zener51b, Zener51a] dans laquelle le ferromagnétisme favorise la mobilité des électrons.

### La phase ferromagnétique métallique $0.22 < x < 0.5$

Pour  $x=0.22$  se produit une transition isolant/métal et les composés deviennent métalliques. La phase ferromagnétique et métallique est sans doute celle qui a été la plus étudiée dans les manganites car c'est ici que sont observés les phénomènes de magnéto-résistance colossale. En effet, si on se place juste au-dessus de la température de Curie, dans la phase paramagnétique et isolante, une simple application d'un champ magnétique peut induire le passage dans la phase ferromagnétique et métallique. Pour illustrer ce phénomène, l'évolution de la résistivité en fonction du champ magnétique pour le composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Tokura00] est reportée figure 5.1.

### La phase antiferromagnétique isolante $0.5 < x < 0.87$

Dans cette phase, à cause de la proximité de la stoechiométrie 1/2, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  s'ordonnent en dessous de  $T_{CO}$ . Cet ordre de charge donne naissance, en dessous de la température de Néel, à une structure antiferromagnétique de type CE, représentée figure 1.12, en accord avec les règles de Goodenough-Kanamori [Goodenough61, Kanamori60].

Il a été récemment montré [Daoud-Aladine02] que l'image d'ordre de charge entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  est sans doute trop simpliste (il vaut mieux, de toute façon, parler d'un ordre de charge entre ions manganèse  $3.5+\epsilon$  et  $3.5-\epsilon$ ). Il s'agirait plutôt de polarons, dit de Zener [Zhou00], constitués de deux manganèse, de valence moyenne 3.5, et d'un oxygène. Les deux manganèse sont couplés ferromagnétiquement par l'électron qu'ils partagent, grâce au double échange de Zener [Zener51b, Zener51a], cf. figure 1.14. La mise en ordre de ces polarons conduit également, à basse température, à une structure antifer-

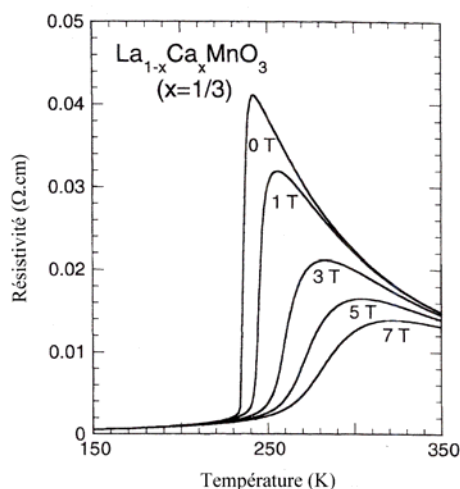


FIG. 1.11 – Evolution de la résistivité en fonction du champ magnétique pour le composé  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  d'après le chapitre 1 du livre de Y. Tokura [Tokura00].

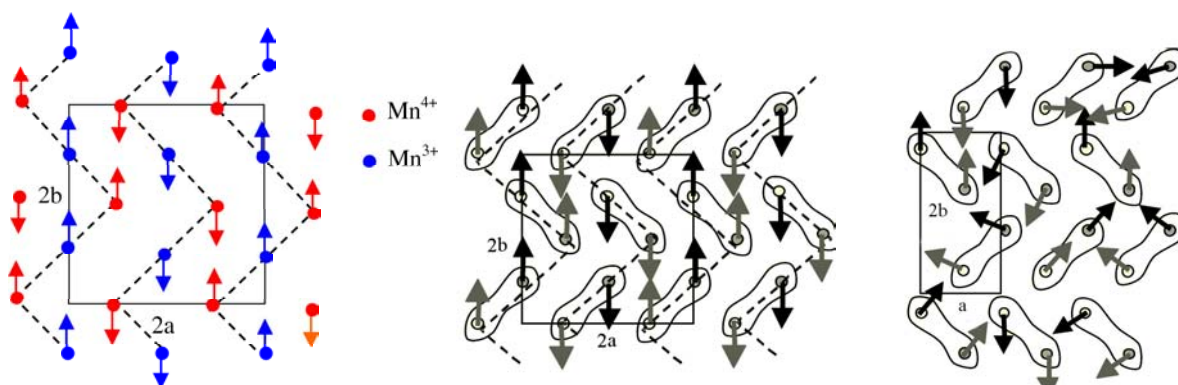


FIG. 1.12 – panneau de gauche : structure magnétique CE observée pour  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  [Pissas03]. Ici, cette structure est expliquée par un ordre de charge entre les ions  $Mn^{4+}$ , en rouge, et les ions  $Mn^{3+}$ , en noir.

FIG. 1.13 – panneau du milieu : structure magnétique CE dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour  $T < T_N$  dans le cadre d'une image de polarons de Zener pour  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  [Daoud-Aladine02].

FIG. 1.14 – panneau de droite : structure magnétique de la phase haute température,  $T_N < T < T_{CO}$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  dans le cadre d'une image de polarons de Zener pour  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  [Daoud-Aladine02].

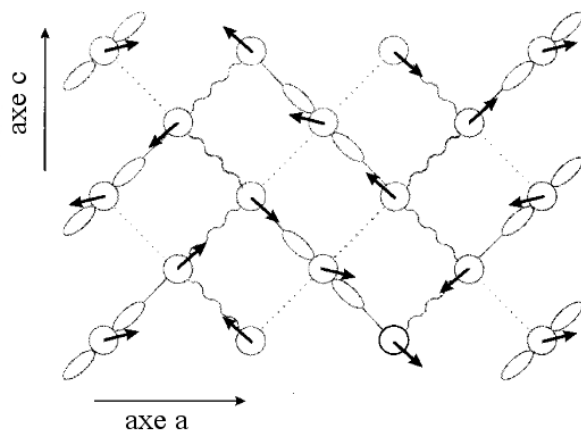


FIG. 1.15 – Structure antiferromagnétique non colinéaire du composé  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  [Radaelli99] dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Ici, Radaelli explique cette structure par un ordre de charge des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . Cependant cette structure est également compatible avec une image de polarons de Zener : on peut clairement identifier des paires de manganèse, couplés ferromagnétiquement.

romagnétique de type CE où les paires ferromagnétiques que constituent les polarons se couplent antiferromagnétiquement, cf. figure 1.13.

Quand on augmente le dopage au-delà de 0.5, la nature de l'ordre de charge évolue. On obtient, pour  $x=0.667$ , une structure de type cristal de Wigner [Wigner34] où les orbitales  $e_g$  des ions  $\text{Mn}^{3+}$  se localisent dans les plans  $(\vec{a}, \vec{c})$  en se plaçant aussi loin que possible les unes des autres. La structure magnétique correspondant à cet ordre de charge est toujours antiferromagnétique mais non colinéaire comme le montre la figure 1.15, les spins des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  formant deux réseaux distincts [Radaelli99]. Cette structure est également compatible avec une mise en ordre de polarons de Zener, comme envisagé par Daoud-Aladine et al. [Daoud-Aladine02] pour  $x=0.5$ . Enfin, pour  $x \approx 0.8$ , la structure antiferromagnétique devient de type C [Wollan55, Pissas02]. Cependant, à cause de la difficulté à synthétiser des monocristaux pour des taux de dopages aussi élevés, toutes les mesures disponibles dans la littérature ont été effectuées sur des poudres, ce qui rend délicat la détermination précise de la structure cristallographique et magnétique de ces composés. Il faut donc se contenter d'une structure moyenne.

### La phase antiferromagnétique cantée $x > 0.87$

C'est la dernière phase du diagramme de phase. Le composé  $\text{CaMnO}_3$  a une structure antiferromagnétique de type G où les spins du manganèse sont couplés antiferromagnétiquement dans toutes les directions [Wollan55]. Celle-ci se cante légèrement quand on

remplace le calcium par un faible taux de lanthane.

### 1.3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

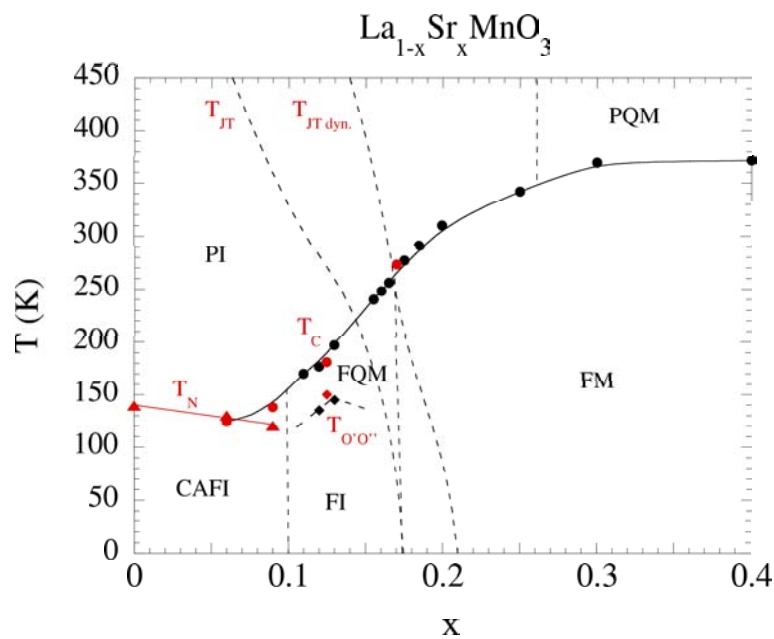


FIG. 1.16 – Diagramme de phase des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Les données pour les dopages inférieurs ou égaux à 17.5 % (en rouge) ont été obtenues au laboratoire Léon Brillouin [Moussa96, Hennion00, Moussa03]. En parallèle sont également reportées les données de Dabrowskii et al. [Dabrowski99b] (en noir) pour  $x < 0.2$ . Pour  $x > 0.2$ , ce sont les données de Urushibara et al. [Urushibara95] qui ont été reportées. Les abréviations suivantes signifient : PI paramagnétique isolant, PQM, paramagnétique quasi-métallique, CFI canté antiferromagnétique isolant, FI ferromagnétique isolant, FQM ferromagnétique quasi-métallique, FM ferromagnétique métallique. Pour les températures de transition on a noté,  $T_C$  la température de Curie,  $T_N$  la température de Néel,  $T_{JT}$  la température de la transition Jahn-Teller,  $T_{JT\text{dyn}}$  la température de la transition Jahn-Teller dynamique et  $T_{O'O''}$  la transition structurale de premier ordre se produisant entre la phase FQM et la phase FI.

Le diagramme de phase des composés dopés au strontium est assez similaire à celui des composés dopés au calcium comme le montre la figure 1.16. Nous ne présenterons pas ici le diagramme de phase pour les taux de dopage supérieurs à 40 %, très semblable à celui des composés dopés au calcium.

La figure 1.17 montre l'évolution de la résistivité en fonction du dopage pour  $0.1 < x < 0.2$  [Dabrowski99b]. Elle illustre de manière claire comment s'effectue le passage de la phase

ferromagnétique et isolante à la phase ferromagnétique et métallique. Une évolution assez similaire de la résistivité est observée dans les composés dopés au calcium. Grâce à l'exploration minutieuse effectuée par Dabrowskii et al. [Dabrowski99b] pour  $0.1 < x < 0.2$ , il est possible de suivre avec précision (figure 1.17) les lignes des transitions structurales  $T_{JT}$  et  $T_{JTdyn}$  qui correspondent respectivement à la mise en place de l'effet Jahn-Teller statique et dynamique. Il est intéressant de noter que l'ordre orbital longue distance dû à l'effet Jahn-Teller disparaît juste avant la transition isolant/métal comme dans les composés dopés au calcium.

Une des différences entre les composés dopés au strontium et ceux dopés au calcium est que l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  est de diamètre plus important que l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ , la différence de taille entre les différents cations, et donc l'orthorhombicité, décroît plus rapidement avec le dopage que pour les composés dopés au calcium. Cela a pour effet de décaler la limite entre les différentes phases aux faibles dopages. Ainsi, le passage de la phase antiferromagnétique cantée à la phase ferromagnétique et isolante a lieu pour  $x=0.1$  (au lieu de  $x=0.125$ ). La transition isolant/métal se produit à  $x=0.175$  (au lieu de  $x=0.22$ ).

Une autre différence est la valeur de  $T_C$  pour le taux de dopage optimum de 30 %. Celle-ci est beaucoup plus élevée dans les composés dopés au strontium ( $T_c(x=0.3)=370$  K) que dans les composés dopés au calcium ( $T_c(x=0.3)=255$  K). Les manganites à magnétorésistance colossale sont souvent séparés en deux catégories différentes : d'un côté ceux à haute valeur de  $T_c$  et grande largeur de bande avec des distorsions du réseau plus faibles que dans d'autres manganites à cause de la taille des cations entrant dans leur composition chimique. De l'autre côté, ceux à faible valeur de  $T_c$  et plus faible largeur de bande. Les composés dopés au strontium et au calcium appartiennent respectivement à la première et à la seconde de ces deux catégories.

On observe entre autre une différence d'amplitude des phénomènes de magnétorésistance entre ces deux composés, la CMR étant beaucoup plus forte dans les composés dopés au calcium que dans ceux dopés au strontium. La figure 1.18 montre également que l'évolution de la résistivité en fonction de la température est assez différente pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Pour le composé dopé au strontium, on observe une chute moins brutale de la résistivité à  $T_C$ , et il a un comportement quasi-métallique dans la phase paramagnétique. Dans cette phase, le composé dopé au calcium est clairement isolant.

Nous allons maintenant présenter les différentes théories utilisées pour rendre compte des caractéristiques les plus marquantes de ces diagrammes de phase.



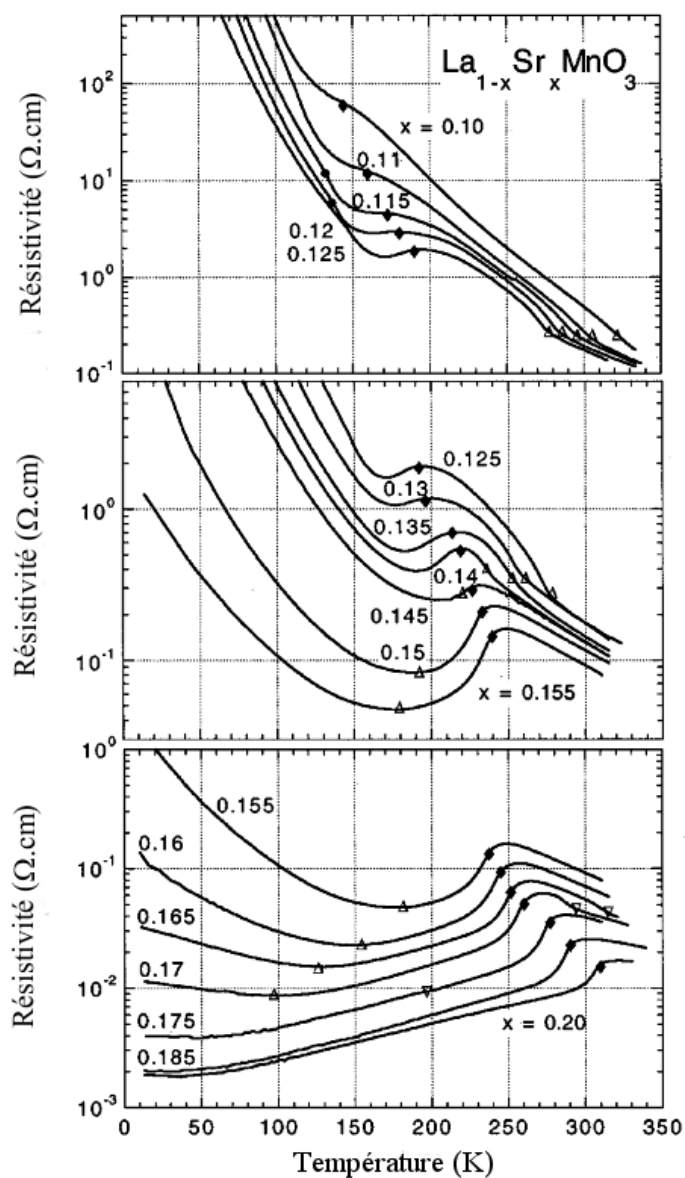


FIG. 1.17 – Evolution de la résistivité des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  en fonction du dopage pour  $0.1 < x < 0.2$  d'après Dabrowski et al. [Dabrowski99b]. Les losanges correspondent à la transition  $T_C$ , les ronds à  $T_{O''}$ , les triangles vers le haut à  $T_{JT}$  et les triangles inversés à  $T_{JT_{dyn}}$ .

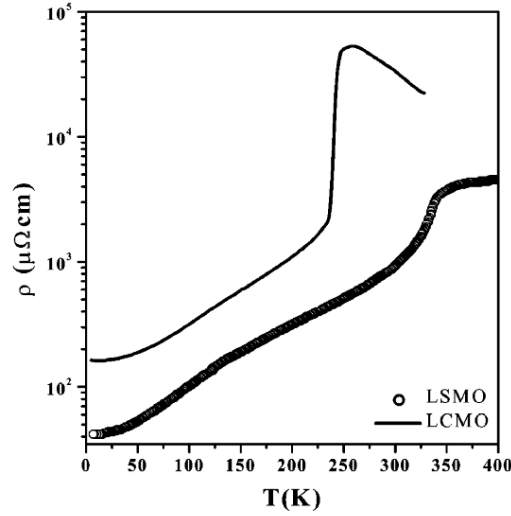


FIG. 1.18 – Résistivité en fonction de la température pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  d'après Mitra et al. [Mitra03].

## 1.4 Quelques éléments de théorie sur les manganites

### 1.4.1 Les couplages magnétiques

#### Le couplage de type super échange (SE)

Dans la structure perovskite, les ions manganèse sont relativement éloignés les uns des autres et séparés par les oxygène. Un couplage dit de super échange, introduit par Kramers [Kramers34], couple les ions manganèse par l'intermédiaire des oxygène. La théorie du super échange a principalement été développée par Anderson [Anderson50, Anderson52, Anderson59] et Goodenough [Goodenough55, Goodenough61]. Ce couplage peut être représenté, d'une manière analytique, par un Hamiltonien de type Heisenberg sous la forme :

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

où  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  sont les opérateurs de spin des ions manganèse  $i$  et  $j$ , et  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les ions manganèse. Seuls sont pris en compte les couplages entre plus proches voisins. Pour deux ions manganèse voisins, il est possible de distinguer trois différents cas de couplage en fonction du remplissage de leur orbitales  $e_g$ , ainsi que cela est illustré figure 1.19. Ce sont les règles de Goodenough-Kanamori [Goodenough55, Kanamori60].

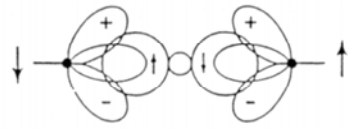
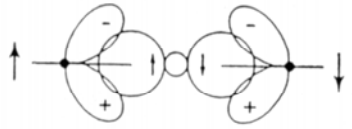
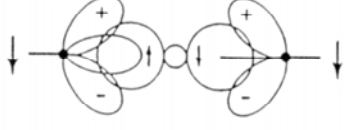
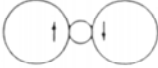
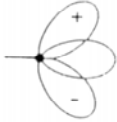
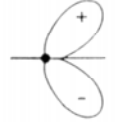
Cas	Configuration orbitale	Interaction magnétique Couplage par superéchange
1		Antiferromagnétique FORT
2		Antiferromagnétique FAIBLE
3		Ferromagnétique FAIBLE
<div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <div>Orbitale p<math>\sigma</math> de l'anion</div> </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <div>Cation ayant ses orbitales t<math>_{2g}</math> à demi-remplies et une orbitale e<math>_g</math> à <i>demi-remplie</i> pointant dans la direction de l'anion</div> </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <div>Cation ayant ses orbitales t<math>_{2g}</math> à demi-remplies et une orbitale e<math>_g</math> <i>vide</i> pointant dans la direction de l'anion</div> </div>		

FIG. 1.19 – Illustration des règles de Goodenough-Kanamori [Goodenough55].

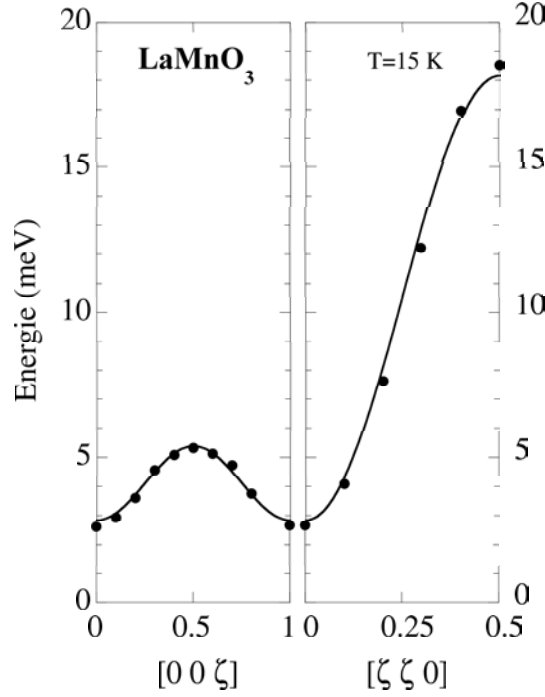


FIG. 1.20 – Dispersion des ondes de spin selon  $\vec{q}=[0\ 0\ \zeta]$  et  $\vec{q}=[\zeta\ \zeta\ 0]$  à  $T=15\text{ K}$  d'après Moussa et al. [Moussa96]. La courbe en trait plein correspond à une modélisation des données expérimentales suivant le modèle de super échange décrit dans le texte.

Un bon exemple d'application de ces règles et de la théorie du super échange est le composé pur  $\text{LaMnO}_3$  dont la structure magnétique est représentée figure 1.8. Dans ce composé, dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , les orbitales  $e_g$  sont perpendiculaires deux à deux comme le montre la figure 1.4. Le couplage s'effectue donc entre une orbitale  $e_g$  à moitié pleine et une vide, ce qui nous ramène au cas 3 des règles de Goodenough-Kanamori. Le couplage est ferromagnétique. Selon l'axe  $\vec{c}$ , les orbitales  $e_g$  sont à moitié remplies, ce qui nous ramène au cas 2 des règles de Goodenough-Kanamori. Le couplage est antiferromagnétique.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons menées au LLB [Moussa96] montrent que la dispersion des ondes de spin du composé  $\text{LaMnO}_3$  suit bien le modèle de l'Hamiltonien de Heisenberg suivant :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_{ab}} S_i \cdot S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_c} S_i \cdot S_j - C \sum_i S_i^z{}^2$$

Les deux premiers termes correspondent au couplage de type super échange entre premiers voisins. La constante de couplage,  $J_1$ , est positive (couplage ferromagnétique) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , et négative,  $J_2$ , (couplage antiferromagnétique) selon l'axe  $\vec{c}$ . Le troisième terme correspond à l'anisotropie magnétique,  $C$ , qui maintient les spins selon l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique. Sur la base de ce modèle, on obtient la dispersion théorique des excitation magnétiques dans le réseau réciproque [Biotteau00] :

Selon la direction [110] :  $E(qq0) = 2S \cdot \sqrt{(2J_1(\cos(2\pi \cdot q) - 1) + 2J_2 - C)^2 - 4J_2^2}$ .

Selon la direction [001] :  $E(00q) = 2S \cdot \sqrt{(C - 2J_2)^2 - 4J_2^2 \cdot \cos^2(\pi \cdot q)}$ .

où  $E$  est l'énergie des excitations magnétiques et  $\vec{q}$  le vecteur d'onde réduit qui peut aussi s'écrire  $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{\tau}$ .  $\vec{Q}$  est alors le vecteur de diffusion et  $\vec{\tau}$  le centre de zone de Brillouin à partir duquel sont mesurées les excitations magnétiques. La modélisation des données expérimentales, présentée figure 1.20, donne  $J_1 = 0.826$  meV,  $J_2 = -0.578$  meV et  $C = 0.165$  meV [Moussa96]. Ces valeurs correspondent à celles trouvées par calcul théorique, en partant de l'ordre orbital existant dans ces composés, par Feinberg et al. [Feinberg98].

Une unique branche d'ondes de spin est donc mesurée pour  $\text{LaMnO}_3$ , avec un gap relativement important dû à la forte anisotropie magnétique. Cette branche est anisotrope, beaucoup plus dispersée dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  que selon l'axe  $\vec{c}$  car  $|J_1| > |J_2|$ . Il faut également noter qu'elle est doublement dégénérée à cause de l'équivalence des deux sous-réseaux magnétiques dans la structure antiferromagnétique de type A.

### Le couplage de type double échange (DE)

La théorie du double échange a été introduite en 1951 par Zener [Zener51b, Zener51a] pour expliquer le comportement simultanément métallique et ferromagnétique de certains composés dopés (par exemple pour  $0.22 \leq x \leq 0.5$  dans le cas de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ).

La spécificité de ce couplage par double échange (DE) est de prendre en compte le saut des électrons  $e_g$  entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  voisins. Comme dans le cas du couplage de type super échange (SE), ce nouveau couplage est indirect et s'effectue par l'intermédiaire des ions oxygène. Tout d'abord un électron saute de l'ion  $\text{O}^{2-}$  (qui devient  $\text{O}^{1-}$ ) sur l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  (qui devient  $\text{Mn}^{3+}$ ). Un électron saute alors de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  (qui devient  $\text{Mn}^{4+}$ ) sur  $\text{O}^-$  (qui devient  $\text{O}^{2-}$ ). La particularité du couplage de type double échange est que la probabilité de saut d'un électron de l'orbitale  $e_g$  d'un ion  $\text{Mn}^{3+}$  à celle d'un ion  $\text{Mn}^{4+}$  va dépendre de l'orientation des spins. La probabilité de saut est d'autant plus grande que les spins  $S_i$  et  $S_j$  sont parallèles. Le ferromagnétisme va donc favoriser la métallicité.

A la suite de Zener, Anderson et Hasegawa [Anderson55, Anderson63] ont établi la base théorique du couplage de double échange. En 1960, De Gennes étend le cas de deux spins à celui d'une assemblée de spins. L'intégrale de transfert entre deux ions  $i$  et  $j$  peut alors s'écrire :

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

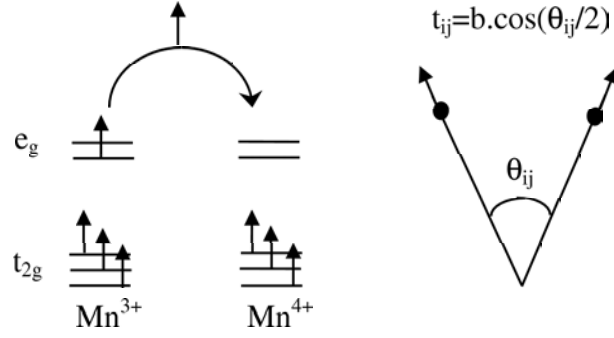


FIG. 1.21 – Mécanisme du double échange.

où  $b_{ij}$  est la probabilité maximale de saut lorsque les spins sont parallèles et  $\theta_{ij}$  l'angle entre les spins des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . Dans ce cas, l'Hamiltonien correspondant au couplage de double échange s'écrit :

$$H_{DE} = - \sum_{ij\sigma ab} t_{ij}^{ab} \cdot c_{ia\sigma}^\dagger \cdot c_{jb\sigma}$$

où  $t_{ij}$  est l'intégrale de transfert et  $c_{i\sigma}^\dagger$  l'opérateur de création (ou d'annihilation) d'un électron  $e_g$ , sur un atome  $i$  de manganèse, dans une orbitale  $a=d_{3z^2-r^2}$  ou  $b=d_{x^2-y^2}$ , avec un spin  $\sigma$ . Pour rendre compte du diagramme de phase de ces composés, aux faibles valeurs du dopage, de Gennes [de Gennes60] exprime l'énergie de super échange  $E_{SE}$  et de double échange  $E_{DE}$ , en fonction de l'angle de canting  $\theta_{ij}$ , suivant les expressions :

$$E_{SE} = -Nz_1 J_1 S^2 + Nz_2 |J_2| S^2 \cos(\theta_{ij})$$

$$E_{DE} = -Nxz_1 b_1 + Nxz_2 b_2 \cos(\theta_{ij}/2)$$

où  $N$  est le nombre d'ions manganèse par unité de volume,  $x$  la concentration en trous.  $z_1$  et  $z_2$  sont le nombre de premiers voisins dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$ .  $b_1$  et  $b_2$  sont les intégrales de transfert dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$ . En minimisant la somme de ces deux énergies, on déduit la valeur à l'équilibre de l'angle de canting :

$$\cos(\theta_c/2) = \frac{b_2 x}{4|J_2| S^2}$$

De Gennes parvient ainsi à prédire, en tenant compte des deux types de couplage, le diagramme de phase reporté figure 1.22. On y retrouve le croisement des lignes de  $T_C$  et  $T_N$  qui a été observé expérimentalement pour  $x \approx 0.07$ . Cependant, le calcul de de Gennes a certaines limites. Tout d'abord, il suppose que les atomes restent à leurs positions d'équilibre, ce qui revient à négliger le couplage possible dans ces composés entre les électrons et les vibrations du réseau (phonons). Par ailleurs, les interactions Coulombiennes entre

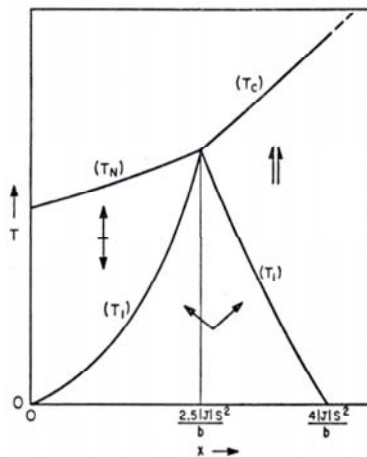


FIG. 1.22 – Diagramme de phase théorique, dans un modèle de champ moyen, d'après de Gennes [de Gennes60].

les charges ne sont pas prises en compte, ce qui réduit la validité de ce modèle aux très faibles valeurs du dopage. Enfin il s'agit d'un modèle de champ moyen qui ne peut pas tenir compte des éventuelles fluctuations de la densité de charge.

Nous allons maintenant considérer deux éléments permettant d'aller vers des modèles plus complexes : les perturbations du magnétisme dues au réseau et la possibilité de séparation de phase dans ces composés.

## 1.4.2 Perturbations dues au réseau

### Couplage electron-phonon.

Pour certains auteurs [Millis95, Millis96b, Millis96a, Millis98], le couplage des électrons  $e_g$  avec les phonons Jahn-Teller joue un rôle important dans ces composés. Pour ceux-ci, le modèle du double échange seul se révèle insuffisant pour rendre compte de certains aspects de la physique des manganites, notamment dans la phase ferromagnétique et métallique où il prédit une valeur de  $T_C$  beaucoup plus élevée que celle mesurée expérimentalement, et ne parvient pas non plus à reproduire l'évolution de la résistivité en fonction de la température [Millis95]. Cependant, ces conclusions ne font pas l'unanimité et beaucoup soutiennent que le modèle du double échange reste pertinent pour décrire la plupart des caractéristiques de la phase ferromagnétique et métallique autour de  $x \approx 0.3$  [Kubo72, Motome99, Motome00a, Motome00b] pour les manganites à grande largeur de

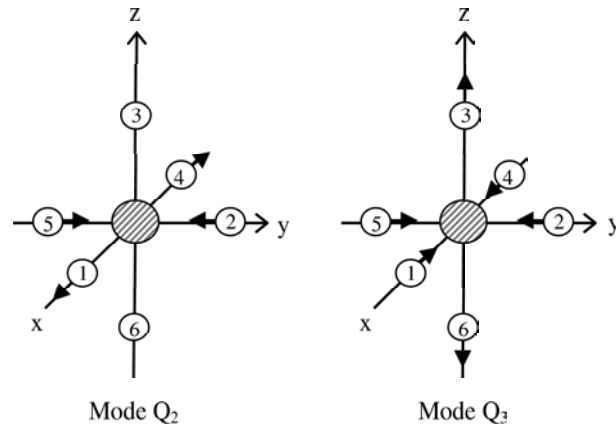


FIG. 1.23 – Modes de vibration des oxygène  $Q_2$  et  $Q_3$  n'entraînant pas de variation du volume de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  et stabilisant les distorsions du réseau dues à l'effet Jahn-Teller [Kanamori60].

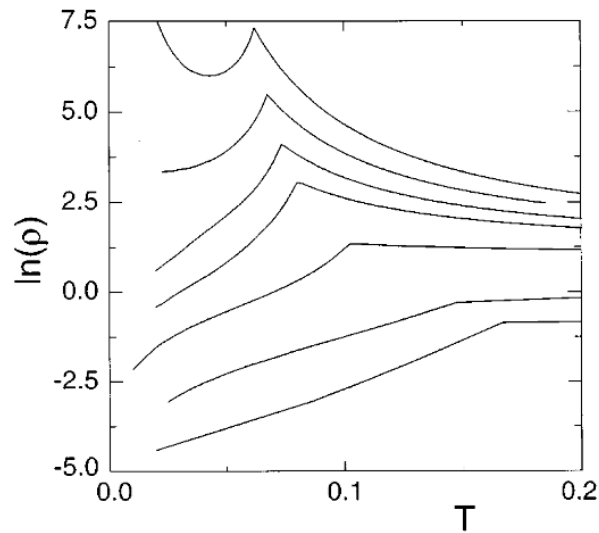


FIG. 1.24 – Evolution de la résistivité pour une densité  $n=1$  (1 électron  $e_g$  par atome de manganèse) en fonction de la température et de la valeur de la constante de couplage électron-phonon  $\lambda=0.71$  1 1.08 1.12 1.15 et 1.20, (en partant de la courbe du bas vers celle du haut) [Millis96a].



bande et haute température de Curie comme  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ .

Afin de prendre en compte les distorsions du réseau dues à l'effet Jahn-Teller, il est possible de rajouter des termes supplémentaires dans l'Hamiltonien incluant le couplage des électrons avec les phonons. Celui-ci s'écrit alors comme la somme de différentes contributions [Millis96b] :

$$H = H_{DE} + H_{Hund} + H_{el-ph} + H_{ph}$$

$H_{DE}$  est la contribution du couplage de double échange, déjà définie dans le paragraphe précédent.  $H_{Hund}$  représente le couplage des électrons  $e_g$ , de spin  $\sigma$ , avec les spins de coeur  $S_i=3/2$ , à travers la règle de Hund qui favorise leur parallélisme :

$$H_{Hund} = -J_H \sum_{ij\sigma\alpha\beta} S_i \cdot c_{ia\alpha}^\dagger \cdot \sigma_{\alpha\beta} \cdot c_{ia\beta}$$

Ces deux premiers termes constituent ce que l'on appelle le plus souvent l'Hamiltonien de Kondo ferromagnétique. C'est ainsi qu'est généralement décrit le modèle du double échange. Les deux termes suivants prennent en compte les vibrations du réseau (phonons).  $H_{el-ph}$  est la contribution du couplage électron-phonon :

$$H_{el-ph} = g \cdot \sum_{ab\sigma} (c_{ia\sigma}^\dagger \cdot Q_i^2 \cdot c_{ib\sigma} + c_{ia\sigma}^\dagger \cdot Q_i^3 \cdot c_{ib\sigma})$$

Les modes de distorsion  $Q_i^2 = (1/\sqrt{2})(X_{1i} - X_{4i} - Y_{2i} + Y_{5i})$  et  $Q_i^3 = (1/\sqrt{6})(2Z_{3i} - 2Z_{6i} - X_{1i} + X_{4i} - Y_{2i} + Y_{5i})$  sont appelés phonons Jahn-Teller et ont été définis par Kanamori [Kanamori60], ils sont représentés figure 1.23. Enfin  $H_{ph}$  est la contribution des phonons seuls :

$$H_{ph} = \frac{k}{2} \sum_i Q_i^{(2)2} + Q_i^{(3)2}$$

Millis [Millis96b] parvient, à partir de ce modèle, à reproduire de manière relativement satisfaisante l'évolution de la résistivité en fonction du dopage pour le composé  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  comme reporté figure 1.24. Cette figure est à comparer avec les données expérimentales de Dabrowski et al. [Dabrowski99b] reportées figure 1.17. Pour Millis, l'évolution de la résistivité en fonction de la température est essentiellement contrôlée par la constante de couplage électron-phonon :  $\lambda = g/\sqrt{kt}$ , où  $t$  est l'intégrale de transfert.

### Couplage magnon-phonon et magnon-orbitale.

Un important travail théorique a été effectué pour rendre compte de la dispersion des excitations magnétiques (aussi appelées magnons ou ondes de spin) dans la phase ferromagnétique et métallique.

Pour les manganites à grande largeur de bande et haute température de Curie, comme  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [Moudden98, Martin96] et  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  [Perring96], la dispersion des ondes de spin se modélise facilement par un modèle de Heisenberg avec une constante de couplage ferromagnétique,  $J$ , entre premiers voisins, comme le montre la figure 1.26. Elle s'écrit alors [Perring96] :

$$E(q) = \Delta + 4SJ.[3 - \cos(2\pi q_x) - \cos(2\pi q_y) - \cos(2\pi q_z)]$$

où  $S$  est le spin des ions manganèse,  $\vec{q} = \frac{2\pi}{a_p}(q_x \ q_y \ q_z)$  le vecteur d'onde réduit (avec  $a_p$  paramètre de la maille cubique) et  $\Delta$  la valeur du gap. Pour  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , on obtient  $2SJ=8.79$  meV et  $\Delta=2.5$  meV [Perring96]. Le modèle de Heisenberg correspond à ce que prédit la théorie du double échange dans la limite  $J_H/t = \infty$  [Furukawa96].

Pour les manganites à faible largeur de bande et faible  $T_C$ , comme  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [Hwang98] et  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [Dai00b], une déviation importante de la dispersion des excitations magnétiques est mesurée expérimentalement par rapport à ce modèle. Pour les grandes valeurs de  $q$ , en bord de zone de Brillouin, les modes ont une largeur anormale et leur dispersion, quasiment nulle, se superpose à la première branche de phonons optiques. Pour les faibles valeurs de  $q$ , la dispersion des ondes de spin est quadratique et peut s'écrire  $E(q) = \Delta + D.q^2$  où  $D=2SJa^2$  est appelée constante de rigidité. Contrairement à ce qui est attendu dans le modèle de Heisenberg du ferromagnétisme,  $D$  n'est pas proportionnelle à  $T_c$  : sa valeur est quasiment la même pour les manganites à basse et à haute température de Curie [Fernandez-Baca98] comme cela est montré sur le tableau 1.25.

Pour expliquer les anomalies des magnons en bord de zone, Furukawa [Furukawa99] et Woods [Woods01] ont fait appel au couplage magnon-phonon. Deux différents types de couplages magnon-phonon peuvent être envisagés : le premier consiste en un mélange (hybridation) des modes de magnons et de phonons [Woods01, Lovesey84]. Dans ce cas, on n'observe pas d'élargissement anormal des magnons, mais les courbes de dispersion des magnons et des phonons sont modifiées, et un gap s'ouvre au croisement des deux courbes, cf. figure 1.27. Le second cas revient à considérer que la diffusion du magnon se fait en même temps que l'absorption ou l'émission d'un phonon. Les intégrales d'échange magnétiques sont alors modifiées par le fait que les atomes de manganèse et d'oxygène vibrent autour de leurs positions d'équilibre, selon les modes de déformation imposés par le phonon. Ce dernier modèle rend bien compte [Furukawa99, Woods01] de l'élargissement des modes magnétiques et de l'aplatissement de leur dispersion près du bord de zone de Brillouin, au-dessus de la valeur de  $q$  où la courbe de dispersion des magnons croise celle des phonons, comme le montrent les figures 1.27, 1.28 et 1.29. Ici le phonon ne connaît aucune perturbation, ni sa largeur ni sa dispersion ne sont modifiées.

Deux autres modèles, n'incluant pas directement de couplage magnon-phonon, ont été également invoqués pour rendre compte de l'amollissement des magnons en bord de zone observé par Dai et al. [Dai00b].

manganite	$T_c$ (K)	$D(0)$ (meV.Å <sup>2</sup> )	$D(0)/kT_c$ (Å <sup>2</sup> )
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	378	188	5.8
$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$	355	134	4.4
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	300.9	165	6.4
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	250	170	7.9
$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	197.9	165	9.7

FIG. 1.25 – Valeur de  $D$  et de  $T_c$  pour différents manganites d'après Fernandez-Baca et al. [Fernandez-Baca98]

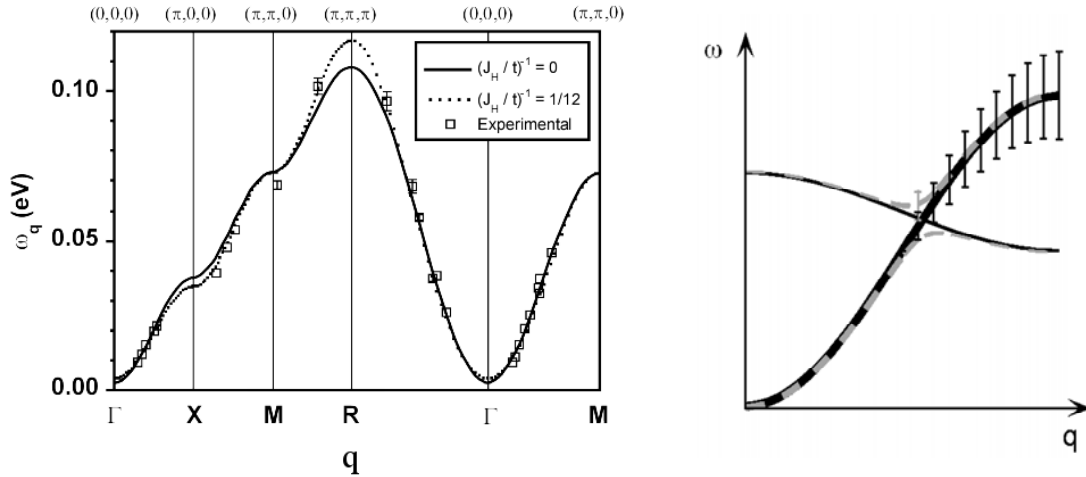


FIG. 1.26 – panneau de gauche : dispersion des ondes de spin pour  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Perring96]. Ces données expérimentales ont été modélisées [Furukawa96] dans le modèle du double échange pour  $J_H/t=12$  (trait plein) et  $J_H/t=\infty$  (courbe en pointillé) ou  $J_H$  est la constante de couplage de Hund et  $t$  l'intégrale de transfert du couplage de double échange. Ce dernier cas donne la même dispersion qu'un modèle de Heisenberg avec une constante de couplage ferromagnétique  $J$  entre premiers voisins [Furukawa96].

FIG. 1.27 – panneau de droite : relation de dispersion en l'absence (trait plein) et en présence (pointillés gris) d'hybridation magnon-phonon d'après Furukawa [Furukawa99]. La courbe épaisse (fine) représente une branche avec un caractère majoritairement magnon (phonon). Les barres d'erreur représentent la largeur du magnon.

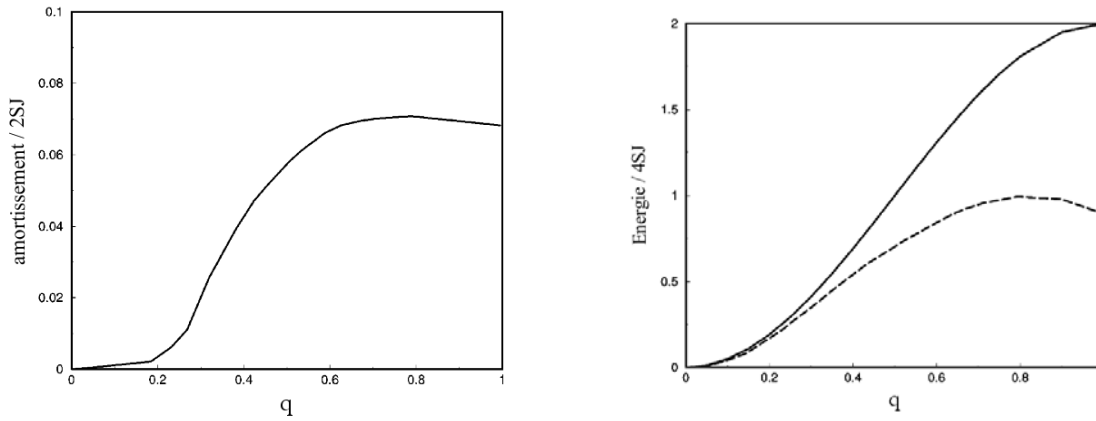


FIG. 1.28 – *panneau de gauche* : amortissement des magnons en fonction de  $q$  selon l'axe  $\vec{c}$  d'après Woods [Woods01].

FIG. 1.29 – *panneau de droite* : dispersion des magnons selon l'axe  $\vec{c}$  d'après Woods [Woods01]. Le trait plein représente le modèle de Heisenberg avec un couplage  $J$  ferromagnétique entre premiers voisins. La ligne en pointillés représente la dispersion renormalisée à cause du couplage magnon-phonon.

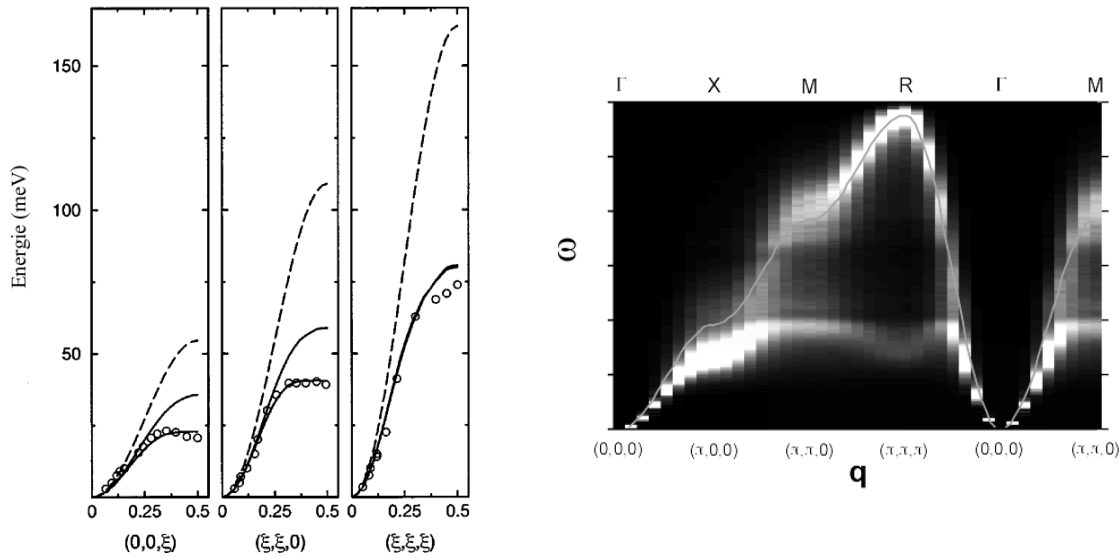


FIG. 1.30 – *panneau de gauche* : dispersion des magnons dans les directions  $[00\zeta]$ ,  $[\zeta\zeta 0]$  et  $[\zeta\zeta\zeta]$ . Les données expérimentales (ronds noirs) proviennent des mesures effectuées par Hwang et al. [Hwang98] sur le composé  $\text{Pr}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ . La courbe en pointillés correspond à la dispersion calculée d'après le modèle de Heisenberg. La courbe en trait plein la plus haute correspond au calcul de Khaliullin et al. [Khaliullin00] pour des phonons non dispersés et la courbe du bas au même calcul mais pour des phonons dispersés.

FIG. 1.31 – *panneau de droite* : dispersion des magnons dans le réseau réciproque pour  $x=0.3$  et  $J_H/6t=0.5$  d'après Motome et al. [Motome02].

Le premier modèle, développé par Khaliullin et Kilian [Khaliullin00], se base sur l'effet des fluctuations des orbitales  $e_g$  entre les niveaux  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Si celles-ci fluctuent bien plus vite que les spins, la symétrie cubique est préservée et les excitations magnétiques ne sont pas affectées. Par contre, si les orbitales fluctuent à une fréquence proche de celle des spins, l'anisotropie qu'elles imposent aux chemins d'échange magnétique doit être prise en compte, et l'énergie des magnons est renormalisée. L'effet Jahn-Teller dynamique joue un rôle important dans ce phénomène en ralentissant les fluctuations orbitales. Ainsi, pour les faibles valeurs de  $q$  (aux grandes longueurs d'ondes), les magnons sont peu affectés par ce processus alors qu'aux grandes valeurs de  $q$  (aux faibles longueurs d'onde), près du bord de zone de Brillouin, les magnons sont renormalisés. Les résultats obtenus par ce modèle sont aussi en bon accord avec l'expérience réalisée sur le composé  $\text{Pr}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ , comme le montre la figure 1.30.

Le second modèle, développé par Motome et Furukawa [Motome02] ne prend pas en compte les phonons mais se base sur le désordre introduit dans le système par la distribution aléatoire des cations  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ . Un tel modèle prévoit l'ouverture d'un gap dans la courbe de dispersion. La partie inférieure de la courbe de dispersion s'aplatit près du bord de zone avec un fort amortissement des modes magnétiques, cf. figure 1.31. Cependant, la partie supérieure de la courbe de dispersion prédite par ce modèle n'a jamais été observée expérimentalement jusqu'à présent.

### 1.4.3 Manganites et séparation de phase

Le travail de nombreux théoriciens a révélé la possibilité d'une ségrégation de charge dans ces composés, plus stable énergiquement qu'un état homogène et nécessaire pour interpréter les phénomènes de CMR [Yunoki98c, Yunoki98b, Yunoki98a, Moreo99, Kagan99]. Ces théoriciens ont principalement rajouté dans l'Hamiltonien ferromagnétique de Kondo un terme de super échange  $J \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  pour tenir compte de la compétition existante entre les interactions ferromagnétiques de type double échange des électrons  $e_g$  de spin  $\vec{s}_i$  et celles, antiferromagnétiques de type super échange, des spins de coeur  $t_{2g}$  de spin  $\vec{S}_i$ . Ils obtiennent l'Hamiltonien suivant :

$$H = -t \sum_{ij\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger \cdot c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger \cdot c_{i\sigma}) - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i + J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

En partant de ce modèle, Yunoki et al. [Yunoki98b] trouvent qu'une séparation de phase a lieu aux deux extrémités du diagramme de phase théorique, entre des régions où sont concentrés tous les trous (ferromagnétiques) et d'autres régions sans aucun trou (antiferromagnétiques). Des modèles analytiques ont également montré que l'état canté homogène prédit par le modèle de champ moyen de de Gennes n'est pas stable vis-à-

vis de la séparation de phase [Kagan99]. En effet, que les spins locaux soient traités de manière classique ou quantique, ces auteurs montrent que la compressibilité électronique d'un état canté homogène :  $k^{-1} = d^2E/dn^2$  (où  $n$  est la densité d'électrons) est négative pour les faibles valeurs de  $n$  et que cet état n'est donc pas stable. De plus ces mêmes auteurs montrent, toujours pour les faibles valeurs de  $n$ , que l'énergie totale d'un état polaronique, constitué de polarons ne contenant qu'une seule charge, est plus faible que l'énergie totale de l'état canté homogène. Enfin, aucun de ces modèles ne prend en compte les interactions Coulombiennes longue distance qui vont lutter contre une séparation de phase à grande échelle. De fortes interactions Coulombiennes pourraient même stabiliser un ordre de charge, comme par exemple l'ordre de charge de type CE qui est observé pour  $x \approx 0.5$ .

Un important travail a également été effectué pour parvenir à rendre compte de la chute brutale de la résistivité à  $T_c$  dans la phase ferromagnétique et métallique ainsi que des phénomènes de magnétorésistance en partant d'une image de séparation de phase, entre phases isolantes (paramagnétique ou antiferromagnétique) et phases métalliques (ferromagnétiques). Cette transition isolant/métal a plutôt les caractéristiques d'un phénomène de premier ordre, alors qu'une percolation est un phénomène progressif. La question qui se pose alors est la suivante : est-ce une percolation ? Si oui, quels sont les critères qui peuvent rendre la transition plus abrupte ?

D'après Burgy et al. [Burgy01, Burgy03, Burgy04], la réponse est positive si on tient compte de deux critères. Le premier est de donner aux déformations du réseau induites par la présence des charges (déformations Jahn-Teller) un caractère coopératif. Le second critère est de tenir compte de la tension de surface des amas ferromagnétiques : des formes d'objets trop ramifiées ne sont pas favorables d'un point de vue énergétique. On utilise pour cela des règles de nucléation particulières, un site ne pouvant être métallique que si un certain nombre de ces voisins le sont aussi. Cela donne des formes d'amas beaucoup plus arrondies que dans le modèle standard et une percolation beaucoup plus brutale. Ces auteurs arrivent ainsi à reproduire de manière relativement satisfaisante la chute de la résistivité à  $T_c$  ainsi que la forte amplitude des phénomènes de magnétorésistance.

## 1.5 Les manganites du point de vue expérimental

*La dernière partie de ce chapitre a pour objectif de faire une brève revue des faits expérimentaux marquants qui ont été reportés dans les trois premières phases de ce diagramme de phase sur lesquelles s'est focalisé ce travail.*

### 1.5.1 L'état antiferromagnétique canté et isolant

Dans cette phase faiblement dopée, la problématique est de déterminer si l'on a plutôt un état canté homogène comme l'avait prévu de Gennes [de Gennes60] ou, au contraire, une séparation de phase où tous les trous se regroupent dans des régions ferromagnétiques, entourées de régions antiferromagnétiques sans trous, comme le soutiennent les travaux plus récents de certains théoriciens [Nagaev96a, Nagaev96b, Yunoki98c, Kagan99, Moreo99]. Du point de vue expérimental, la coexistence de pics de Bragg antiferromagnétiques et ferromagnétiques [Wollan55, Kawano96b, Kawano96a] est compatible avec ces deux hypothèses. De manière générale, en fonction de la technique expérimentale utilisée, certains auteurs penchent plutôt en faveur de l'un ou l'autre de ces deux modèles théoriques, comme nous allons le voir à présent.

*Les mesures d'aimantation* [Paraskevopoulos00b, Geck01] montrent que l'aimantation résultante de ces composés est clairement selon l'axe  $\vec{c}$  de la maille orthorhombique. Ces composés connaissent également une transition spin-flop sous champ magnétique [Paraskevopoulos00b] : la composante antiferromagnétique du spin se met alors perpendiculairement au champ pour minimiser l'énergie magnétique du système, alors que la composante ferromagnétique suit le champ. La valeur du champ pour laquelle se produit cette transition est de 21 teslas pour le composé pur [Mitsudo98] et 11.5 teslas pour le composé dopé à 5 % de Sr [Paraskevopoulos00b]. Cela montre que la composante antiferromagnétique des spins reste fortement accrochée à l'axe  $\vec{b}$  de la maille orthorhombique et qu'un champ relativement important est nécessaire pour la faire tourner. Cette forte anisotropie magnétique (composante antiferromagnétique maintenue selon l'axe  $\vec{b}$  et composante ferromagnétique maintenue selon l'axe  $\vec{c}$ ) est peu compatible avec une image de séparation de phase où les amas ferromagnétiques, isotropes d'un point de vue magnétique, auraient une aimantation orientée de manière aléatoire par rapport à la matrice antiferromagnétique.

*Les mesures de RPE* (résonance paramagnétique électronique) donnent d'autres arguments en faveur d'un état canté homogène. Tout d'abord, dans le composé pur  $\text{LaMnO}_3$ , un seul mode de résonance (antiferromagnétique) est mesuré à champ nul [Mitsudo98], à la même énergie (2.85 meV) que le gap de la courbe de dispersion des ondes de spin obtenue par diffusion inélastique des neutrons [Moussa96]. En effet, la RPE mesure les mêmes modes que les neutrons en  $q=0$ . Si l'on applique un champ magnétique selon la direction des spins, c'est à dire  $\vec{b}$ , les deux sous-réseaux antiferromagnétiques du composé pur ne sont plus équivalents, le champ va favoriser l'un des sous réseau et défavoriser l'autre. Le champ lève donc la double dégénérescence de l'unique branche d'ondes de spin de  $\text{LaMnO}_3$ . Deux modes (gaps) antiferromagnétiques différents sont alors mesurés sous champ, variant linéairement selon  $\pm g \cdot \mu_B \cdot H$  [Mitsudo98] où  $g$  est le rapport gyromagnétique du manganèse et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.

Dans les composés dopés, la RPE a mis en évidence deux et seulement deux modes de résonance à champ nul comme sous champ. Ces deux modes ont des conditions d'extinctions différentes, l'un est ferromagnétique et l'autre antiferromagnétique [Pimenov00, Mukhin00a, Mukhin00b, Ivannikov02]. Ils sont attribués respectivement à la résonance antiferromagnétique et ferromagnétique d'un état canté homogène [Ivannikov02]. Il faut ici noter que, dans l'hypothèse d'une séparation de phase telle que l'entendent les théoriciens, on observerait, sous champ magnétique, deux résonances antiferromagnétiques correspondant à la matrice antiferromagnétique, comme pour  $\text{LaMnO}_3$ , plus une résonance ferromagnétique correspondant aux inhomogénéités ferromagnétiques. Cela ferait en tout trois modes différents sous champ. Expérimentalement, seulement deux modes sont mesurés, ce qui va à l'encontre de cette image de séparation de phase.

D'autres techniques expérimentales donnent au contraire des arguments en faveur d'une séparation de phase, parmi celles-ci la RMN, l'absorption optique, les mesures de susceptibilité et enfin la diffusion élastique et inélastique de neutrons.

*Des mesures de RMN* du  $^{55}\text{Mn}$  et du  $^{139}\text{La}$  [Allodi97, Allodi98, Allodi01], qui sondent l'environnement local de ces atomes, montrent clairement la coexistence de manganèse dans un environnement ferromagnétique et de manganèse dans un environnement antiferromagnétique [Allodi97] en parfait accord avec une image de séparation de phase.

*Des mesures d'absorption optique* dans la région infrarouge [Loshkareva98, Loshkareva00, Loshkareva02a, Loshkareva02b] montrent l'existence d'une bande d'absorption d'impuretés autour de 0.14 meV attribuée à la présence d'amas riches en trous.

*Des mesures de susceptibilité en courant alternatif* sur le composé  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  mettent en évidence une dépendance de la susceptibilité en fonction de la fréquence, caractéristique des verres de spin ou d'états magnétiques inhomogènes dans lesquels un processus de blocage d'amas magnétiques ayant des tailles différentes a lieu [Martinez02]. Ces mêmes auteurs ont étudié la dépendance en fonction de la pression et du champ magnétique des températures de transition  $T_C$  et  $T_N$ . La pression a pour effet de renforcer les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques :  $T_N$  et  $T_C$  augmentent linéairement en fonction de la pression. L'application d'un champ magnétique, selon l'axe  $\vec{c}$ , renforce pour sa part les interactions ferromagnétiques au détriment des interactions antiferromagnétiques. La phase ferromagnétique, existant pour  $T_N < T < T_C$ , va s'étendre à la fois aux dépens de la phase antiferromagnétique canté et de la phase paramagnétique.

*De nombreuses expériences de diffusion élastique et inélastique de neutrons* ont été menées au laboratoire Léon Brillouin [Hennion97b, Hennion97a, Hennion98, Hennion00, Moussa99b, Moussa99a, Biotteau01]. Elles ont permis de mettre en évidence, grâce à la diffusion diffuse de neutrons, la présence de petits amas ferromagnétiques plutôt riches en trous et de taille nanométrique, plus étendus dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  que selon l'axe  $\vec{c}$ . Ils sont



répartis avec un ordre liquide dans une matrice antiferromagnétique cantée, plutôt pauvre en trous. Nous reviendrons sur ces résultats plus en détail dans le chapitre 3. Nous verrons également dans ce chapitre que cet état antiferromagnétique canté modulé est compatible avec la quasi-totalité des faits expérimentaux reportés ici. Il constitue en quelque sorte le meilleur compromis possible entre la tendance de ces systèmes à la ségrégation de charges et la présence d'interactions Colombiennes qui empêchent que cette ségrégation de charges se fasse à grande échelle et que les deux phases soient totalement indépendantes l'une de l'autre. Nous verrons que celles-ci sont en fait fortement couplées : l'imbrication de ces deux systèmes de spin constitue l'état magnétique fondamental des composés à faible dopage.

### 1.5.2 L'état ferromagnétique et isolant

Pour les taux de dopage  $0.1 < x < 0.2$  le diagramme de phase est particulièrement délicat à établir à cause du nombre important de transitions structurales et magnétiques qui y sont mesurées, notamment pour les composés dopés au strontium. C'est pour cela que les diagrammes de phase reportés par les différentes équipes sont parfois assez dissemblables [Urushibara95, Moritomo97, Mukhin98, Dabrowski99b, Paraskevopoulos00a, Paraskevopoulos00b, Zhou01a]. Ces différences proviennent en partie de la difficulté à comparer des composés synthétisés par des méthodes différentes et à contrôler la composition en oxygène de ces derniers. Un excès ou, au contraire, des lacunes en oxygène ont tout de suite des conséquences sur les propriétés macroscopiques de ces composés et la température des différentes transitions [Shiozaki01, Aselage03, Dabrowski99a].

Cependant, quels que soient les auteurs, la principale caractéristique de ce domaine de dopage demeure le comportement très particulier de la résistivité en fonction de la température. Cette dernière a un comportement isolant (semi-conducteur) dans la phase paramagnétique à haute température puis un comportement quasi-métallique juste en dessous de  $T_c$ , enfin une remontée brutale de la résistivité est observée à plus basse température, indiquant une phase ferromagnétique et isolante en contradiction avec la théorie du double échange.

Il est intéressant de souligner ici l'importance qu'a, dans ces composés, le couplage entre les différents degrés de liberté (charge-réseau-spin-orbitale) du système. On y observe un important effet isotopique qui se traduit par une diminution de  $T_c$  de 20 K quand on remplace les atomes de  $^{16}\text{O}$  par des atomes de  $^{18}\text{O}$  [Zhao96, Franck01]. Cela montre l'influence qu'ont les distorsions du réseau dans la détermination des propriétés magnétiques et électroniques de ces composés.

*Dans le cas des composés dopés au calcium, plusieurs techniques expérimentales donnent*

des arguments en faveur d'une séparation de phase, dans la phase haute température ferromagnétique et quasi-métallique. Des mesures de spectroscopie Mossbauër [Chechersky99] suggère la coexistence de deux phases : une phase paramagnétique et une phases ferromagnétique. Des mesures de résonance électromagnétique (EMR) [Shames03, Markovich02b, Markovich02a] arrivent à des conclusions similaires. Des mesures de neutrons aux petits angles mettent en évidence la présence d'amas ferromagnétiques de grande taille (environs 30 Å) [Algarabel03]. Enfin la dépendance de la susceptibilité en fonction de la fréquence est typique d'un système de verres de spin ou de clusters magnétiques [Markovich02b]. A basse température, des mesures de RMN montrent l'existence de deux pics correspondant respectivement aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  ainsi que celle d'un troisième pic attribué à des manganèse de valence mixte (comme attendu pour une phase métallique) [Papavassiliou99, Papavassiliou03]. Par ailleurs, dans ces composés, de la diffusion diffuse de neutrons en des points spécifiques du réseau réciproque  $\mathbf{Q}=(h\pm 0.25\ k\pm 0.25\ 0)$  [Dai00a] est attribuée à des polarons de réseau corrélés. Nous verrons que ces polarons sont également mis en évidence autour de  $T_c$  dans la phase ferromagnétique et métallique. Ici, la diffusion diffuse due aux corrélations de ces polarons est mesurée à toute température [Dai00a].

*Dans le cas des composés dopés au strontium*, une transition magnétique et structurale  $T_{O'O''}$  est observée. Elle est caractérisée par plusieurs phénomènes. En même temps que l'augmentation de la résistivité, on observe un saut de la valeur de l'aimantation [Senis98]. Ce saut peut également être induit, autour de  $T_{O'O''}$ , par simple application d'un champ magnétique au-dessus d'une valeur critique  $H_c$  du champ [Senis98]. Cela montre qu'il existe des spins mal alignés dans la phase de haute température et explique que l'aimantation sature au-dessous de  $T_{O'O''}$ . Du point de vue structural, on observe une décroissance de l'orthorhombicité [Argyriou96, Pinsard97, Dabrowski99b] qui montre que les distorsions Jahn-Teller sont réduites dans la phase de basse température, ainsi que l'apparition de pics de Bragg de surstructure dues à des déformations cristallographiques supplémentaires. Celles-ci sont généralement attribuées à un ordre de charge entre ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  [Niemoller99, Inami99, Yamada96, Yamada00]. L'existence de tels pics de surstructures serait également compatible avec un canting des spins [Kawano96b, Kawano96a] dans la phase basse température. A cause du maillage, les directions [110] et [001] de la maille orthorhombique sont superposées, ce qui rend difficile l'attribution des pics de surstructure dus à l'ordre de charge à l'une ou l'autre de ces deux directions. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent pour attribuer ces pics de surstructure à la direction [001] et les indexer sous la forme  $(h\ k\ 2l+1)$  et  $(h\ k\ l+1/2)$  [Rodríguez-Carvajal]. A ce jour, la nature exacte de cet ordre de charge n'a pas pu être déterminée bien que différentes possibilités aient été proposées [Inami99, Yamada96, Yamada00]; celles-ci sont représentées figures 1.32, 1.33 et 1.34. Aucune d'elles ne donne un parfait affinement de la structure cristallographique. La structure cristallographique exacte de cette phase ferromagnétique et isolante est à ce jour inconnue, bien que proche d'une structure moyenne orthorhombique de symétrie  $Pbnm$ . Certains parlent même d'une maille triclinique, de très basse

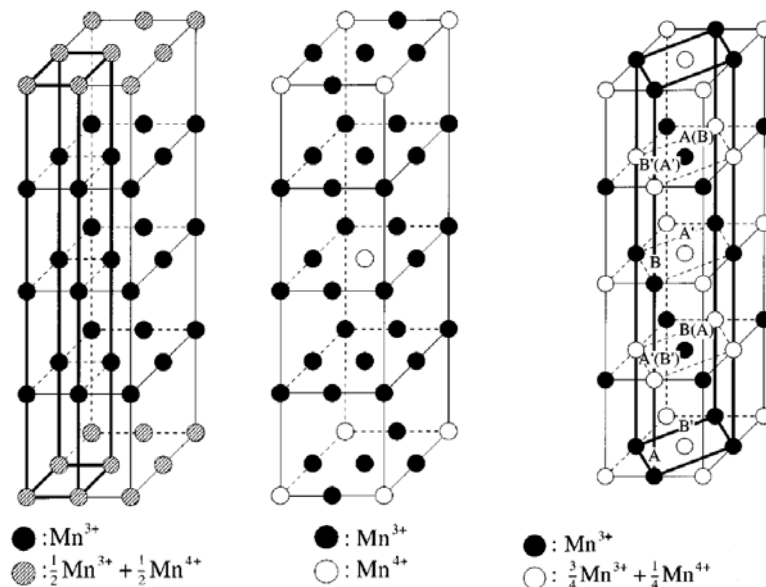


FIG. 1.32 – Panneau de gauche : ordre de charge proposé par Inami [Inami99] pour le composé  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ .

FIG. 1.33 – Panneau du milieu : ordre de charge proposé par Yamada [Yamada96] pour le composé  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ .

FIG. 1.34 – Panneau de droite : nouvel ordre de charge proposé par Yamada [Yamada00] pour le composé  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ . A et B correspondent à deux types de déformations possibles autour des ions  $Mn^{3+}$  et A' et B' à deux types de déformations possibles autour des ions  $Mn^{3.25+}$ .

symétrie [Cox01]. Indiquons que, pour les composés dopés au calcium, il n'existe aucune évidence directe de cet ordre de charge.

L'ordre de charge existant à basse température peut être détruit par illumination de l'échantillon avec un faisceau de rayons x [Casa01, Kiryukhin99]. Pour les dopages les plus faibles  $x_{Sr} < 0.14$ , de manière surprenante, l'application d'une pression ou d'un champ magnétique a plutôt tendance à renforcer cette phase ferromagnétique et isolante.  $T_{O'O''}$  et  $T_C$  augmentent en fonction du champ et de la pression [Zhou97, Zhou00, Senis98, Ghosh98, Nojiri99]. L'augmentation de  $T_{O'O''}$  en fonction du champ entraîne une magnéto-résistance positive autour de cette température, l'échantillon devient plus isolant sous champ [Senis98, Paraskevopoulos00a, Paraskevopoulos00b]. Pour les dopages plus importants  $x_{Sr} > 0.14$ , l'application d'un champ magnétique ou d'une pression hydrostatique a plutôt tendance à détruire la phase isolante en faveur de la phase ferromagnétique et métallique ( $T_{O'O''}$  diminue et  $T_C$  augmente) [Zhou01b, Markovich02b].

### 1.5.3 L'état ferromagnétique et métallique

L'image la plus répandue pour expliquer les phénomènes de magnétorésistance colossale est celle d'une séparation de phase entre régions isolantes, où les charges sont piégées dans des polarons de réseau, et régions métalliques. Les régions métalliques percoleraient quand on applique un champ magnétique. Un phénomène de percolation a été mis en évidence par Fäth et al. [Fath99] par spectroscopie tunnel, mais comme ces expériences ont été effectuées sur film mince, il est difficile d'écarter un éventuel effet de surface.

Un débat concernant ces composés est la nature premier ou second ordre de la transition  $T_c$ . D'après Kim et al. [Kim02], les mesures de chaleur spécifique sur le composé  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , montrant un pic très fin et symétrique à  $T_c$ , sont caractéristiques d'une transition de premier ordre. Hong et al. [Hong01] montrent également, à partir de mesures d'aimantation, que  $T_c$  est de premier ordre pour  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  et de second ordre pour  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Gordon et al. [Gordon01] parviennent aussi, à partir de mesures de chaleur spécifique, à la conclusion que  $T_c$  est de premier ordre pour  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Ils montrent de plus que, sous champ magnétique, la nature de la transition change : elle devient moins abrupte et de second ordre. Il semblerait donc que la transition  $T_c$  soit de premier ordre à champ nul pour les composés dopés au calcium, pour la gamme de dopage où la CMR est observée ( $0.25 < x < 0.4$ ).

A basse température, dans la phase ferromagnétique et métallique, comme nous l'avons déjà dit précédemment, les ondes de spin se comportent comme celles d'un composé ferromagnétique classique pour les grandes longueurs d'ondes (aux faibles valeurs de  $q$ ). Elles ont une dispersion quadratique donnant une valeur de la constante de rigidité  $D=188 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$  à  $T = 27 \text{ K}$  pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Martin96] et  $D=170 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$  à  $T = 10 \text{ K}$  pour  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Lynn96, Dai01]. On en déduit que ces valeurs de  $D$  sont typiques des manganites ferromagnétiques et métalliques. Pour les faibles longueurs d'ondes, le comportement des composés à hautes et faibles valeurs de  $T_c$  diffère.

*Pour le composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , on observe un amollissement anormal de la dispersion des ondes de spin ainsi qu'un fort amortissement des modes magnétiques [Dai00b]. Ce phénomène est attribué au couplage magnon-phonon [Dai00b], ainsi qu'à la présence de fluctuations orbitales relativement lentes [Khaliullin00]. Il n'est pas observé dans les composés à forte valeur de  $T_c$  tels  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ .*

Quand on augmente la température, on observe tout d'abord une renormalisation des ondes de spin selon la loi attendue pour un composé ferromagnétique classique aux faibles températures [Lovesey84] :  $E(T)=E_0-E_1\cdot T^{5/2}$ . Juste en dessous de  $T_c$ , coexistant avec les ondes de spin, un pic central quasi élastique apparaît dont l'intensité augmente rapidement avec la température aux dépens de celle des ondes de spin, pour être maximale à  $T_c$

[Lynn96, Adams00, Dai01, Lynn01]. A petit  $q$ , les ondes de spin disparaissent alors brutalement. Ces anomalies de la dynamique s'accompagnent d'anomalies structurales. On observe à  $T_c$  une augmentation anormale des liaisons Mn-O, du volume de la maille ainsi que des coefficients d'agitation thermique (coefficients de Debye-Waller) des ions manganèse et oxygène, ce qui laisse supposer que le désordre augmente de manière importante à cette transition [Dai96, Radaelli95, Radaelli96, Radaelli97, Meneghini97].

A des températures proches de  $T_c$ , l'application d'un paramètre extérieur tel que la pression favorise la délocalisation des électrons pour  $P < 7$  GPA et conduit à une augmentation de  $T_c$  [Meneghini01, Neumeier95, Lorentz01]. Cependant on ne parvient pas à induire avec la pression, comme on peut le faire avec le champ, une transition isolant/métal. En effet, pour  $P > 7$  GPA un autre mécanisme rentre en compétition avec la délocalisation des électrons, conduisant à des changements structuraux et à l'apparition de distorsions Jahn-Teller longue distance [Meneghini01]. On observe de plus, lors de cette transition structurale sous pression, une augmentation de l'énergie de certains phonons [Congeduti01] mesurée par spectroscopie Raman.

Il faut également noter que l'on observe, comme dans la phase précédente ferromagnétique et isolante, un fort effet isotopique. Quand on remplace  $^{16}\text{O}$  par  $^{18}\text{O}$ ,  $T_c$  décroît d'environ 10 K [Franck98, Zhao99, Zao01, Lorentz01]. Cela montre une fois de plus que le couplage entre les différents degrés de liberté du système (réseau-spin-électron) est très important.

En diffusion diffuse de neutrons, en même temps qu'apparaissent les fluctuations quasi élastiques que nous avons évoquées précédemment, de l'intensité apparaît en des points spécifiques du réseau réciproque  $\mathbf{Q} = (\mathbf{h} \pm 0.25 \mathbf{k} \pm 0.25 \mathbf{0})$  [Adams00, Dai00a, Lynn01], d'origine purement nucléaire. Ces points du réseau réciproque correspondent à ceux où apparaissent les pics de surstructure associés à l'ordre de charge CE pour les composés avec un taux de dopage de 50 %. Cette intensité est attribuée à des polarons de réseau corrélés avec une longueur de corrélation d'environ 10 Å (polarons de Zener ?). La présence de ces polarons de réseau a également été mise en évidence grâce à des mesures de dilatation thermique [de Teresa97].

La similitude de l'évolution en température de l'intensité de la diffusion diffuse, de l'intensité du mode quasi élastique et de la résistivité [Adams00] est assez remarquable et suggèrerait une seule et même origine pour ces différents phénomènes. Les fluctuations quasi élastiques seraient dues aux fluctuations des spins dans les polarons de réseau, et le dépiégeage des charges localisées dans les polarons serait à l'origine de la chute brutale de la résistivité à  $T_c$ . L'application d'un champ magnétique fait disparaître ces polarons [Lynn01, de Teresa97]. Cependant, la relation entre ces polarons et le pic quasi élastique pourrait n'être pas directe. Les neutrons polarisés n'ont pas permis de détecter une composante magnétique [Adams00] dans la diffusion diffuse, on n'observe pas de corrélations

antiferromagnétiques qui pourraient correspondre à l'ordre CE. Enfin aucun modèle ne permet d'interpréter quantitativement cette diffusion.

Dans la phase paramagnétique et isolante, des polarons de réseau différents ont été observés pour les composés dopés au strontium et au calcium. En effet, pour les composés dopés aux strontium ceux-ci ne sont pas corrélés [Kiryukhin03]. Cette constatation permet de penser que la structure moyenne joue un rôle dans l'apparition de polarons corrélés. Mira et al. ont étudié les composés de la série :  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$  [Mira99, Mira01, Mira02]. Ils ont montré, grâce à des mesures de chaleur spécifique, d'entropie et d'aimantation, que pour  $x < 0.15$  ces composés ont une structure orthorhombique (Pbnm) et une transition  $T_c$  de premier ordre alors que pour  $x > 0.15$  la structure est rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ ) et  $T_c$  est de second ordre. De plus, ces auteurs ont mis en évidence l'existence d'une transition au-delà de  $T_c$ ,  $T^* = 345$  K, pour  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  et les autres composés orthorhombiques et à peu près à la même température que  $T_c$  pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Mira01, Mira03]. Ces auteurs interprètent la gamme de température  $T_c < T < T^*$  comme le domaine de coexistence de régions isolantes et métalliques.

Pour conclure, nous soulignons le rôle que joue la structure cristallographique moyenne (et donc la taille des cations Ca, Sr ..), qui semble favoriser ou non l'apparition de polarons [Kiryukhin03], dans les phénomènes de magnéto-résistance. Pour les composés rhomboédriques tels  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , on a une forte valeur de  $T_c$ , qui est une transition du second ordre, un comportement proche d'un composé ferromagnétique classique et une valeur de la magnéto-résistance plutôt modeste sans polarons corrélés. Pour les composés orthorhombiques, tels  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , on a une plus faible valeur de  $T_c$ , qui est une transition de premier ordre, un comportement qui s'éloigne de celui d'un composé ferromagnétique classique, l'apparition de fluctuations quasi élastiques et de polarons de réseau corrélés au-dessus de  $T_c$ , et une valeur de magnéto-résistance beaucoup plus grande.

# Chapitre 2

## Diffusion élastique et inélastique de neutrons

*Notre objectif dans ce chapitre n'est pas de présenter la théorie complète de la diffusion des neutrons que l'on trouvera bien plus détaillée dans les ouvrages spécialisés [Lovesey84], il s'agit de rappeler l'intérêt scientifique de cette technique ainsi que ses grands principes.*

### 2.1 Les raisons de l'utilisation des neutrons

En 1930, Bothe et Becker constatent que si l'on bombarde du béryllium par un faisceau de particules alpha, on obtient un rayonnement plus pénétrant que tous les rayonnements connus et qui se manifeste même après avoir traversé 10 cm de plomb. James Chadwick démontre en 1932 que ce rayonnement est constitué de particules non chargées électriquement, les neutrons. Le neutron possède un spin de  $\frac{1}{2}$ , une masse atomique de 1.008665 unités de masse atomique et a une durée de vie de 888 s.

Il existe actuellement deux types de sources de neutrons. Les sources pulsées, comme ISIS (1.5 MW) à côté d'Oxford, produisent des neutrons en bombardant une cible de métal lourd. Pour les sources continues, les neutrons sont produits par fission d' $U^{235}$  dans des réacteurs nucléaires comme le réacteur Orphée (14 MW) à Saclay ou l'ILL (57 MW) à Grenoble.

De manière générale, les neutrons d'énergie inférieure à 10 meV sont dits neutrons froids, entre 10 meV et 100 meV on parle de neutrons thermiques et au-delà de 100 meV, de neutrons chauds. Quel que soit le type de source, les neutrons produits ont une énergie de l'ordre de 1 MeV. Il faut donc ramener leur énergie dans la gamme des phénomènes

physiques étudiés (1 à 100 meV), c'est la thermalisation. Pour obtenir des neutrons thermiques qui nous intéressent plus particulièrement, l'énergie des neutrons est modérée en faisant traverser au faisceau une épaisseur donnée d'eau deutériée à température ambiante.

La diffusion de neutrons présente un certain nombre d'avantages par rapport à la diffusion de rayons X, plus largement répandue :

i) Dans le cas de la diffusion de rayons X, ceux-ci interagissent avec les électrons des atomes, proportionnellement à leur numéro atomique  $z$ . Plus  $z$  est grand, plus l'interaction est forte. A l'inverse, l'interaction des neutrons avec la matière ne dépend pas du numéro atomique, ce qui est un atout de taille pour la détermination de la position d'éléments légers pratiquement invisibles en diffusion des rayons X.

ii) Dans le cas de la diffusion des neutrons, ceux-ci interagissent d'une part avec le noyau et le spin nucléaire des atomes (diffusion nucléaire) et d'autre part avec le spin des électrons non appariés du solide (diffusion magnétique). Grâce à cela, on peut étudier à la fois la structure nucléaire et magnétique ainsi que la dynamique qui leur est associée, contrairement aux rayons X .

iii) Les neutrons ont l'avantage, par rapport aux rayons X, de pénétrer en profondeur dans le matériau. Cela permet d'avoir des informations sur le matériau massif et pas seulement en surface, sur une épaisseur de quelques microns.

En résumé, la diffusion élastique de neutron donne accès à l'arrangement des noyaux (diffusion élastique nucléaire) et des spins (diffusion élastique magnétique) par l'intermédiaire de pics de Bragg nucléaires et magnétiques qui se superposent le plus souvent. La diffusion inélastique de neutrons permet, elle, de sonder les excitations des atomes (phonons) ou des spins (magnons). Elle donne notamment accès à la dispersion de l'énergie de ces excitations dans le réseau réciproque mais nécessite de disposer de monocristaux.

## 2.2 Spectromètre 3 axes

Les expériences de diffusion de neutrons dont il sera question dans ce rapport ont été réalisées sur différents spectromètres trois axes au LLB ainsi qu'à l'ILL. Le schéma d'un spectromètre 3 axes est reporté figure 2.1 ainsi qu'une photo du spectromètre thermique 2T du laboratoire Léon Brillouin sur lequel ont été réalisées une grande partie de nos expériences, figure 2.2.



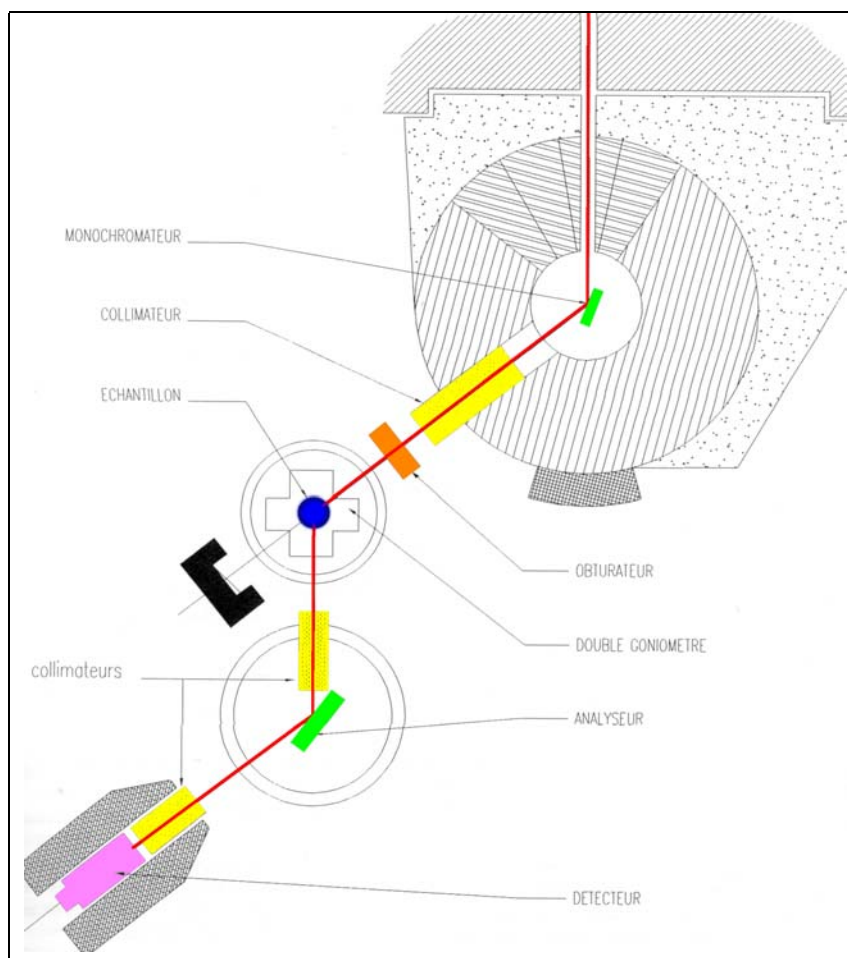


FIG. 2.1 – Schéma d'un spectromètre 3 axes

Tout d'abord le faisceau incident de neutrons provenant du réacteur est rendu monochromatique. Dans notre cas, le monochromateur utilisé est un monocristal de graphite. Il est possible de faire varier la longueur d'onde sélectionnée en utilisant les conditions de réflexion de Bragg et en changeant l'orientation du monocristal par rapport au faisceau incident. On obtient ainsi des neutrons incidents ayant un même vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . Le monochromateur est courbé verticalement pour augmenter le flux incident.

Le faisceau traverse ensuite un filtre en graphite ou en Béryllium pour éliminer les ordres multiples du vecteur d'onde sélectionné. Le filtrage peut s'effectuer avant ou après l'échantillon, selon que l'on travaille à vecteur d'onde incident ( $\vec{k}_i$ ) constant (diffusion élastique) ou à vecteur d'onde final constant ( $\vec{k}_f$ ) (diffusion inélastique). En effet, si on travaille à des énergies positives (création d'un magnon ou d'un phonon), en tenant compte de la résolution expérimentale, l'intensité des modes mesurés est proportionnelle à  $(k_i/k_f)^3$ . Ainsi en travaillant à  $k_f$  constant,  $k_i$  augmente avec l'énergie, cf figure 2.3, et on maximise ainsi l'intensité des modes de plus haute énergie qui est souvent faible. Cette configuration est indispensable quand on travaille à basse température où le facteur de Bose est très faible.

En arrivant sur l'échantillon, les neutrons sont diffusés. On note  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  le vecteur de diffusion.  $\mathbf{Q} = \tau + q$  où  $\tau$  est le centre de zone de Brillouin le plus proche et  $q$  le vecteur de diffusion réduit.

Après son passage dans l'échantillon, le faisceau diffusé est réfléchi par un second monocristal de graphite, l'analyseur, qui a pour but de sélectionner le vecteur d'onde final,  $\vec{k}_f$ , des neutrons diffusés. Le faisceau est alors dirigé vers le détecteur, généralement un détecteur à  $^3\text{He}$ . Avant et après chaque réflexion, le faisceau est collimaté pour diminuer autant que possible le bruit de fond. On utilise fréquemment un analyseur courbé, dans ce cas il n'y a pas de collimateur à lames. La figure 2.3 montre un exemple typique de scan en diffusion inélastique de neutrons représenté dans le réseau réciproque.

Par ailleurs, il est possible d'adapter sur le spectromètre un four ou un cryostat pour les expériences en fonction de la température ainsi qu'une bobine supraconductrice pour celles en fonction du champ magnétique.

## 2.3 Calcul de la section efficace partielle de diffusion des neutrons

*Lors d'une expérience de diffusion des neutrons, l'échantillon est soumis à un flux monochromatique de neutrons d'énergie  $E_i$ . La section efficace partielle de diffusion se définit alors comme la fraction de neutrons du faisceau incident qui sont diffusés avec une*

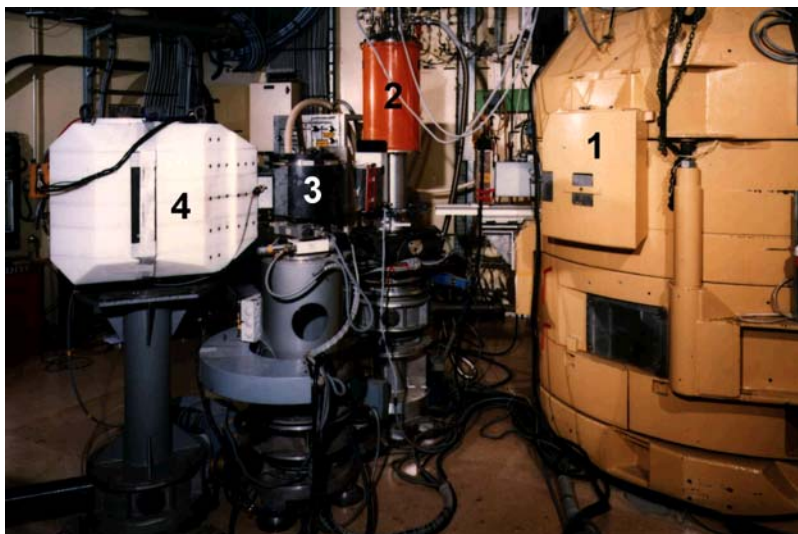


FIG. 2.2 – Spectromètre 2T du laboratoire Léon Brillouin. On peut distinguer la casemate abritant le monochromateur (1), la table échantillon sur laquelle est fixé un cryostat (2), l'analyseur (3) et le détecteur (4).

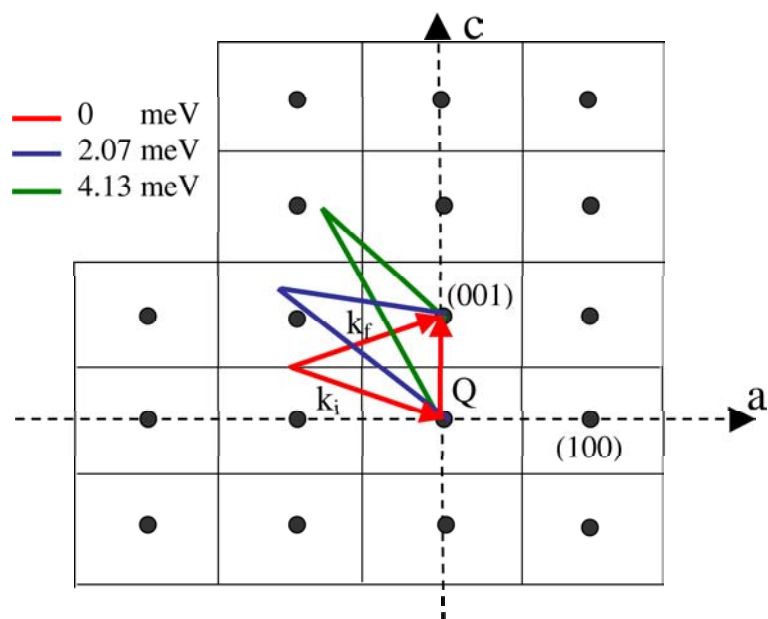


FIG. 2.3 – Exemple de scan inélastique en  $\mathbf{Q}=(001)$  effectué à  $k_f=1.3 \text{ \AA}^{-1}$  constant et représenté dans le réseau réciproque. Le plan de diffusion est le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  et nous avons pris les paramètres de maille (orthorhombique,  $Pbmn$ ) de l'échantillon Sr 9%. Les traits rouges représentent  $k_i$ ,  $k_f$  et  $\mathbf{Q}$  à l'énergie nulle, les bleus, à  $E=2.07 \text{ meV}$  et les verts à  $E=4.13 \text{ meV}$ .

énergie comprise entre  $E_f$  et  $E_f + dE$ , dans un élément d'angle solide  $d\Omega$ . Nous allons maintenant nous intéresser aux cas particuliers de la diffusion nucléaire et de la diffusion magnétique

### 2.3.1 Section efficace de diffusion nucléaire

Considérons que les neutrons incidents sont dans un état  $\psi_{k_i}$  correspondant à un vecteur d'onde  $k_i$  et à une énergie  $E_i$ . Les neutrons diffusés sont dans un état  $\psi_{k_f}$  correspondant à un vecteur d'onde  $k_f$  et à une énergie  $E_f$ . La section efficace de diffusion s'écrit alors, dans le cas de la diffusion nucléaire [Lovesey84] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N} \cdot \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ij} \langle b_i^* b_j e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.1)$$

$\mathbf{R}_i(0)$  et  $\mathbf{R}_j(t)$  sont les positions des atomes  $i$  et  $j$  au temps  $t=0$  et au temps  $t$ .  $b_i$  et  $b_j$  sont les longueurs de diffusion respectives des atomes  $i$  et  $j$ . Ce sont des nombres complexes ne dépendant que de la nature des atomes constituant l'échantillon (numéro isotopique et valeur du spin nucléaire).  $N$  est le nombre d'atomes dans l'échantillon.  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  est le vecteur de diffusion. La fréquence  $\omega$  est définie par  $\hbar\omega = E_i - E_f$ . Pour alléger l'écriture de cette section efficace, on définit un facteur de structure dynamique,  $S_{ij}$  :

$$S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

L'expression de la section efficace devient alors :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N} \cdot \frac{k_f}{k_i} \sum_{ij'} b_i^* b_j S_{ij}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.3)$$

Le facteur de structure dynamique peut alors être séparé en deux termes  $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$  et  $S_{incoh}(\mathbf{Q}, \omega)$ . Le premier terme représente la fonction de corrélation entre les positions d'un même atome au temps  $t=0$  et au temps  $t$ , c'est le terme de diffusion incohérente. Le deuxième terme est le terme de diffusion cohérente correspondant à la fonction de corrélation entre les positions d'un atome  $i$  au temps  $t=0$  et d'un atome  $j$  au temps  $t$ .

Si on considère que le réseau des atomes n'est pas rigide, la position d'un atome peut s'écrire  $\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{X}_i + \mathbf{u}(t)$  où  $\mathbf{X}_i$  est sa position moyenne et  $\mathbf{u}(t)$  l'écart à cette position moyenne au temps  $t$ . Il est maintenant possible d'écrire :

$$S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_i(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_j(t)} \rangle e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{X}_j - \mathbf{X}_i)} e^{-i\omega t} dt \quad (2.4)$$

$$S_{incoh}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_i(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_i(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.5)$$

### 2.3.2 Cas de la diffusion nucléaire élastique

Nous nous plaçons maintenant dans le cadre de la diffusion élastique, c'est-à-dire que  $E_i = E_f$ . Le facteur de Debye-Waller  $W_i(\mathbf{Q})$  est défini par :

$$e^{-W_i(\mathbf{Q})} = e^{-\frac{1}{2}\langle[\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_i(0)]^2\rangle} \quad (2.6)$$

Alors :

$$S_{coh}^{el}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{ij} e^{-[W_i(\mathbf{Q})+W_j(\mathbf{Q})]} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{X}_i-\mathbf{X}_j)} \quad (2.7)$$

$$S_{incoh}^{el}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_i e^{-2W_i(\mathbf{Q})} \quad (2.8)$$

Dans le cadre de la diffusion élastique, le terme de diffusion incohérente apparaît comme un bruit de fond alors que le terme de diffusion cohérente est à l'origine des pics de Bragg.

Soit  $\tau$  un centre de zone de Brillouin, l'expression de la section efficace de diffusion cohérente peut s'écrire :

$$S_{coh}^{el}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{(2\pi)^3}{\nu_0} \sum_{\mathbf{l}} |F(\tau)|^2 \delta(\mathbf{Q} - \tau) \quad (2.9)$$

où  $\nu_0$  est le volume de la maille élémentaire. La fonction  $\delta$  a pour expression :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix.t} dt \quad (2.10)$$

$F(\tau)$  est le facteur de structure :

$$F(\tau) = \sum_i b_i e^{-W_i(\tau)} e^{i\tau\cdot\mathbf{u}_i} \quad (2.11)$$

### 2.3.3 Cas de la diffusion nucléaire inélastique

Nous nous plaçons maintenant dans le cas de la diffusion inélastique ( $E_i \neq E_j$ ). La section efficace de diffusion inélastique nucléaire cohérente s'écrit alors :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{coh} = \frac{N\sigma_c k_f}{4\pi k_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G'(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

où  $\sigma_c$  est la section efficace cohérente pour un noyau et  $\mathbf{r}=\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ .  $G'$  est défini par  $G'(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, t) - G(\mathbf{r}, \infty)$  avec  $G$  la fonction de corrélation de paires :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{ij} \int d\mathbf{Q} \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}\} \langle \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)\} \cdot \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)\} \rangle \quad (2.13)$$

Nous pouvons alors écrire la section efficace sous la forme :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{coh} = \frac{\sigma_c k_f}{4\pi k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{ij} \exp\{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)\} \\ * [\exp\{\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(0) \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j(t) \rangle\} - 1] \quad (2.14)$$

On peut écrire de la même manière :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{incoh} = \frac{\sigma_c k_f}{4\pi k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-2W(\mathbf{Q})} \\ \sum_i [\exp\{\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(0) \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(t) \rangle\} - 1] \quad (2.15)$$

### 2.3.4 Section efficace de diffusion magnétique

Dans le cas de la diffusion magnétique où le spin des neutrons incidents interagit avec les spins des noyaux ou des électrons non appariés de l'échantillon, la section efficace s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = r_0^2 \frac{k_f}{k_i} |F(\mathbf{Q})|^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q^\alpha Q^\beta}{Q^2}\right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.16)$$

où  $r_0$  est le rayon de l'électron,  $W(\mathbf{Q})$  le facteur de Debye-Waller (supposé indépendant de l'atome),  $\alpha, \beta$  les composantes du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et du spin ;  $\alpha, \beta \in [x, y, z]$ . Dans cette expression, la section efficace différentielle est directement proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spin-spin  $S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$  qui s'écrit :

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int dt \langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (2.17)$$

où  $\vec{S}_i$  représente le moment magnétique de l'atome  $i$ , dont la position moyenne est  $\mathbf{R}_i$ . De plus, le facteur géométrique  $\delta_{\alpha\beta} - (Q^\alpha Q^\beta)/Q^2$  indique que **seules les composantes des spins perpendiculaires au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  contribuent à la section efficace de diffusion magnétique.**

Enfin, le facteur de forme magnétique,  $F(\mathbf{Q})$ , correspond à la transformée de Fourier de la probabilité de présence de l'électron qui porte le magnétisme au point  $\mathbf{r}$  autour de l'ion magnétique.

### 2.3.5 Cas de la diffusion magnétique élastique

Dans le cas de la diffusion magnétique élastique ( $E_i = E_f$ ), l'expression de la section efficace devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 |F_e(\mathbf{Q})|^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha, \beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q^\alpha Q^\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.18)$$

Le facteur de structure magnétique de la maille magnétique élémentaire est ainsi défini :

$$F_e(\mathbf{Q}) = \gamma r_0 \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{Q}) \langle \mu_{\alpha} \rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} e^{-W_{\alpha}(\mathbf{Q})} \quad (2.19)$$

Où  $\gamma = 1.9132$ ,  $\mu_{\alpha}$  est le moment magnétique de l'atome  $\alpha$  et  $f_{\alpha}(\mathbf{Q})$  son facteur de forme atomique. En général, pour les métaux de transition ayant des électrons d comme le manganèse,  $f_{\alpha}(\mathbf{Q})$  diminue rapidement avec  $\mathbf{Q}$ , ce qui explique que l'on mesure surtout le magnétisme dans les toutes premières zones de Brillouin. On en déduit le facteur de structure magnétique :

$$F_{e\perp} = \frac{1}{Q^2} [\mathbf{Q} \wedge F_e \wedge \mathbf{Q}] \quad (2.20)$$

L'expression de la section efficace de diffusion magnétique élastique est maintenant :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \cdot \frac{(2\pi)^3}{\nu_o} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \tau) |F_{e\perp}(\tau)|^2 \quad (2.21)$$

Cette diffusion donne naissance aux pics de Bragg magnétiques.

### 2.3.6 Cas de la diffusion magnétique inélastique

Nous nous plaçons maintenant dans le cas de la diffusion inélastique ( $E_i \neq E_j$ ). Pour calculer la section efficace magnétique inélastique, il faut avoir recours à la notion de susceptibilité généralisée. La susceptibilité généralisée est la fonction liant l'aimantation  $\vec{M}(\mathbf{Q}, \omega)$  à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}(\mathbf{Q}, \omega)$  :

$$\vec{M}(\mathbf{Q}, \omega) = \chi(\mathbf{Q}, \omega) \vec{H}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.22)$$

Ce coefficient est donc indépendant du champ appliqué. Par ailleurs, sa partie imaginaire est directement proportionnelle à la fonction de corrélation à deux spins :

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{n_q} \text{Im}[\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.23)$$

On définit le vecteur de diffusion réduit  $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \tau$ .  $n_q$  est le facteur de population de magnons avec l'énergie  $\hbar\omega$  et un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  :

$$n_q = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \quad (2.24)$$

La section efficace de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \cdot \frac{(r_0)^2}{4\mu_B^2 n_q} |F(\mathbf{Q})|^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \text{Im}[\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.25)$$

Par ailleurs, l'expression de la susceptibilité généralisée est :

$$\text{Im}[\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)] = \frac{g^2 \mu_B^2}{2\pi\hbar} n_q \sum_{ij} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_i^\alpha(0) \cdot S_j^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.26)$$

Où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g$  le rapport gyromagnétique et  $S_i^\alpha(t)$  l'opérateur d'Heisenberg pour le spin  $\vec{S}_i^\alpha(t)$ .

La section efficace peut être décrite comme la somme de deux termes correspondant respectivement à la création et à l'annihilation de magnons. L'annihilation d'un magnon correspond à une diminution de l'énergie du neutron, la création d'un magnon correspond à une augmentation de l'énergie du neutron. Ces deux termes s'écrivent alors, dans le cas d'un matériau ferromagnétique :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^+ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(gr_0)^2}{4} |F(\mathbf{Q})|^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \left( 1 + \frac{Q_z^2}{Q^2} \right) \frac{(2\pi)^3}{\nu_0} \frac{1}{2} S \sum_{\tau q} (n_q + 1) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \tau) \\ &\quad * \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^- &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(gr_0)^2}{4} |F(\mathbf{Q})|^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \left( 1 + \frac{Q_z^2}{Q^2} \right) \frac{(2\pi)^3}{\nu_0} \frac{1}{2} S \sum_{\tau q} n_q \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \tau) \\ &\quad * \delta(\hbar\omega + \hbar\omega(\mathbf{q})) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Où  $Q_z$  est la composante de  $\mathbf{Q}$  selon l'axe de facile aimantation. Il est intéressant de remarquer que ces deux expressions sont symétriques par rapport à l'énergie nulle.

### 2.3.7 Cas de la diffusion en neutrons polarisés

La diffusion magnétique est sensible à l'état quantique du spin du neutron. Cette caractéristique est utilisée dans le cas de la diffusion de neutrons polarisés comme nous



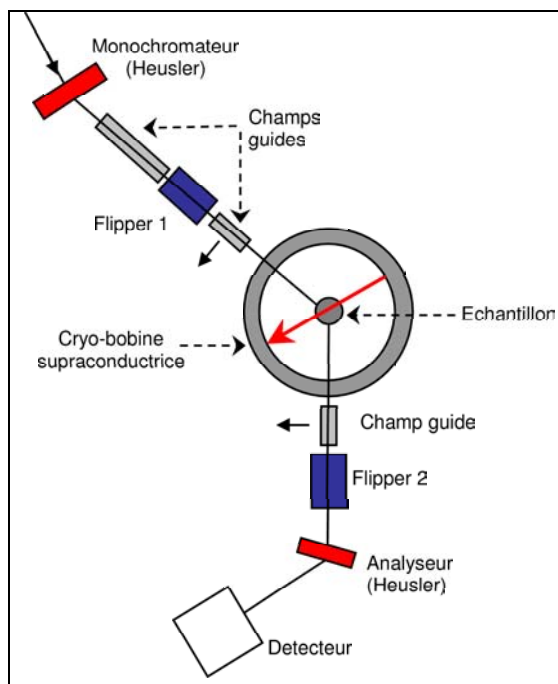


FIG. 2.4 – Schéma du montage expérimental utilisé en neutrons polarisés avec analyse de polarisation

allons maintenant l'expliquer. Pour une expérience de neutrons polarisés le montage expérimental généralement utilisé est le suivant :

i) Le monochromateur en graphite est remplacé par un polariseur de neutron, généralement un cristal d'Heusler, permettant définir un axe de quantification avec un état + ou - pour le spin  $\sigma$  du neutron et de ne laisser passer que les neutrons dans un même état de spin.

ii) Sur le trajet du faisceau des champs guides sont mis en place pour éviter que le faisceau ne se dépolarise.

iii) un flipper permettant de changer l'état du spin du neutron avant l'échantillon.

iv) Dans le cas d'une analyse de polarisation, des champs guides et un autre flipper sont rajoutés après l'échantillon . Celui-ci est placé dans une bobine supraconductrice à champ horizontal, permettant d'appliquer un champ selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion et d'aligner tous les domaines magnétiques. L'analyseur est également remplacé par un cristal d'Heusler. Ce montage est représenté figure 2.4.

*Dans le cas de neutrons polarisés, avec analyse de polarisation, nous avons 4 sections efficaces (+ +, + -, - +, - -) selon l'état + ou - du spin du neutron avant et après diffusion. Si l'on définit par z la composante de spin dans la direction du champ appliqué et x,y dans*

le plan perpendiculaire, les 4 longueurs de diffusion totales  $L^{\pm\pm}$  permettant d'exprimer les 4 sections efficaces s'écrivent :

$$\begin{aligned} L^{++} &= b + p^z & L^{+-} &= p^x + i.p^y \\ L^{-+} &= p^x - i.p^y & L^{--} &= b - p^z \end{aligned}$$

où  $p$  est "la longueur de diffusion magnétique" que l'on peut définir par analogie à la longueur de diffusion  $b$ , de l'atome :

$$p = \gamma r_0 (1/2gF(\mathbf{Q})\sigma S^\perp)$$

où  $\sigma$  est le spin du neutron et  $S^\perp$  est la projection de l'opérateur de spin du système étudié, perpendiculairement au plan de diffusion. En conséquence :

- La composante longitudinale des spins du système étudié  $p^z$  (c'est à dire la composante selon l'axe de quantification qui correspond aussi à la direction du champ appliqué sur l'échantillon) ne change pas l'état de polarisation du neutron alors que la composante transverse le change.

- Le terme magnétique s'ajoute ou se retranche de  $b$  selon l'état plus ou moins des neutrons incidents.

*Dans le cas de neutrons polarisés, sans analyse de polarisation*, il reste deux mesures possibles  $d\sigma/d\Omega^+$  et  $d\sigma/d\Omega^-$  correspondant aux deux état de spin du neutron incident. Si l'on considère que la diffusion liée aux composantes transverses est nulle ou négligeable, ce qui n'est possible, en diffusion élastique de neutrons, que dans le cas d'une structure magnétique colinéaire, les intensités diffusées pour chaque état de spin du neutron incident sont alors :

$$d\sigma/d\Omega^+ = d\sigma/d\Omega^{++} + d\sigma/d\Omega^{+-} \propto (b + p^z).I(\mathbf{Q})$$

$$d\sigma/d\Omega^- = d\sigma/d\Omega^{--} + d\sigma/d\Omega^{-+} \propto (b - p^z).I(\mathbf{Q})$$

Si la diffusion magnétique est de type longitudinal avec une composante nucléaire, la mesure de la différence  $d\sigma/d\Omega^+ - d\sigma/d\Omega^- = 4bp^z$  permet d'augmenter la contribution magnétique par le facteur  $b$ . Cela permet par exemple de déterminer si un pic de Bragg a une composante magnétique ou non. Dans le cas général, on est obligé de recourir à une analyse de polarisation pour déterminer à la fois la composante longitudinale et transverse.

Monochromateur	Flipper 1		échantillon		Flipper 2		analyseur	détecteur
→	On	←	Magnon	→	On	←	∅	Excitations phononiques
→	On	←	Phonon	←	On	→	→	
→	Off	→	Magnon	←	Off	←	∅	Excitations phononiques
→	Off	→	Phonon	→	Off	→	→	
→	On	←	Magnon	→	Off	→	→	Excitations magnétiques
→	On	←	Phonon	←	Off	←	∅	
→	Off	→	Magnon	←	On	→	→	Excitations magnétiques
→	Off	→	Phonon	→	On	←	∅	

FIG. 2.5 – Tableau expliquant quelles sont les excitations (magnons ou phonons) mesurées en fonction de l'état, on ou off, des deux flippers.

### a) diffusion inélastique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation

Dans le cas de neutrons polarisés, la section efficace de diffusion inélastique magnétique s'écrit [Lovesey84] :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right) &= r_0^2 \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot \left\{\frac{g}{2} F(\mathbf{Q})\right\}^2 \sum_{ij} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega \cdot t} dt \\
&\quad * \frac{1}{4} [\{1 + (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\eta})^2 + 2 \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{Q})(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\eta})\} \langle S_i^-(0) \cdot S_j^+(t) \rangle \\
&\quad + \{1 + (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\eta})^2 - 2 \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{Q})(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\eta})\} \langle S_i^+(0) \cdot S_j^-(t) \rangle] \quad (2.29)
\end{aligned}$$

Où  $\boldsymbol{\eta}$  est un vecteur unitaire dans la direction des spins pour une structure magnétique colinéaire.  $\mathbf{P} = \langle \sigma \rangle$  est la polarisation que l'on définit à partir des matrices de Pauli :

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Pour un faisceau non polarisé  $|\mathbf{P}|=0$ , pour un faisceau totalement polarisé  $|\mathbf{P}|=1$ .

Le montage expérimental décrit figure 2.4 a l'avantage de permettre d'accéder directement à la nature, nucléaire ou magnétique, des excitations mesurées. Il faut ici noter que les ondes de spin sont des excitations transverses qui ont donc, comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, la propriété de changer l'état des spins des neutrons qu'elles diffusent.

Si les flippers sont dans le même état, activés ou non activés (pas de changement de polarisation), seules les excitations phononiques sont mesurées ainsi que cela est montré schématiquement figure 2.5.

Si les flippers ne sont pas tous les deux dans le même état (changement de polarisation), seules les excitations magnétiques sont mesurées ainsi que cela est montré schématiquement figure 2.5.

## b) Neutrons semi-polarisés

Il est également possible de distinguer, de manière indirecte, les excitations phononiques des excitations magnétiques par un montage expérimental plus simple que celui exposé précédemment. On travaille alors en neutrons semi-polarisés, c'est-à-dire avec un faisceau incident non polarisé mais avec une analyse de polarisation. Ce montage est équivalent au montage décrit précédemment avec un faisceau incident polarisé mais sans analyse de polarisation. Ici le monochromateur n'est pas remplacé par un cristal d'Heusler et un seul flipper est mis en place, entre l'échantillon et l'analyseur. Pour le reste, le montage expérimental est semblable à celui décrit dans le paragraphe précédent.

Dans le cas d'un faisceau incident non polarisé, comme ici, et pour un échantillon ferromagnétique dont tous les domaines sont alignés, d'après l'équation 2.29 les ondes de spin ont la propriété de polariser les neutrons qu'elles diffusent. Tous les neutrons, diffusés par une excitation de spin en annihilation (énergie négative), seront donc dans un même état de spin, opposé à celui des neutrons diffusés par une excitation de spin en création (énergie positive).

*En création (énergie positive) :*

Si le flipper n'est pas activé on ne mesure alors que les excitations phononiques ainsi que reporté sur la figure 2.6.

Si le flipper est activé on mesure les excitations magnétiques et les excitations phononiques ainsi que reporté sur la figure 2.6. Par différence avec le signal précédent on a



































 <i>Monochromateur</i>	 <i>échantillon</i>		 <i>Flipper</i>		 <i>analyseur</i>	 <i>detecteur</i>
	<i>Magnon (création)</i>		<i>On</i>			<i>Excitations Phononiques et magnétiques</i>
	<i>Phonon (création)</i>		<i>On</i>			
	<i>Magnon (création)</i>		<i>Off</i>		$\emptyset$	<i>Excitations phononiques</i>
	<i>Phonon (création)</i>		<i>Off</i>			
	<i>Magnon (annihilation)</i>		<i>On</i>		$\emptyset$	<i>Excitations phononiques</i>
	<i>Phonon (annihilation)</i>		<i>On</i>			
	<i>Magnon (annihilation)</i>		<i>Off</i>			<i>Excitations Phononiques et magnétiques</i>
	<i>Phonon (annihilation)</i>		<i>Off</i>		$\emptyset$	

FIG. 2.6 – Tableau expliquant quelles sont les excitations (magnons ou phonons) mesurées dans chaque configuration expérimentale pour les neutrons semi-polarisés.

accès aux excitations uniquement magnétiques.

*En annihilation (énergie négative) :*

Si le flipper est activé, on ne mesure que les excitations phononiques. S'il n'est pas activé on mesure les excitations magnétiques et phononiques, cf figure 2.6.

## 2.4 Analyse des données

L'analyse des données obtenues par diffusion élastique et inélastique de neutrons a été effectuée grâce aux programmes informatiques **afitv** et **hfit** développés au laboratoire Léon Brillouin par Bernard Hennion. Les pics de Bragg mesurés en diffusion élastique sont modélisés par des Gaussiennes. Les modes magnétiques mesurés en diffusion inélastique de neutrons sont modélisés par des Lorentziennes et les phonons par des oscillateurs harmoniques. Dans chaque cas, ces fonctions sont convoluées par la résolution expérimentale, dépendant du spectromètre utilisé et des conditions expérimentales (collimations ...).

la principale différence entre les programmes **afitv** et **hfit** vient de la manière dont est modélisée la courbe de dispersion des ondes de spin (ou magnons) pour calculer son intersection avec l'ellipsoïde de résolution. Dans le programme **afitv**, celle-ci est modélisée par un plan dont l'expérimentateur donne la pente. Dans le programme **hfit**, elle peut être modélisée, pour les petites valeurs de  $q$ , par une parabole à trois dimensions.

Dans le cas des composés ferromagnétiques que nous avons étudiés et dont la dispersion est quadratique ( $E=D.q^2$ ) pour les faibles valeurs de  $q$ , le programme **hfit** donne, pour cette raison, une meilleure modélisation (erreur  $\chi^2$  faible) des modes magnétiques. Un exemple de spectre en énergie en  $\mathbf{Q}_{ortho}=(0\ 0\ 2.075)$  dans le composé Ca 17 %, modélisé par les programmes **afitv** et **hfit**, est donné figure 2.7. Cela est important dans la mesure où, si on modélise ce mode magnétique par le programme **afitv**, on peut être tenté de mettre deux modes là où il n'y en a qu'un seul. Quand on s'éloigne du centre de zone de Brillouin, les deux programmes donnent des résultats très voisins. Pour les composés ferromagnétiques, aux faibles valeurs de  $q$ , les données de diffusion inélastique ont donc été analysées exclusivement avec le programme **hfit**.

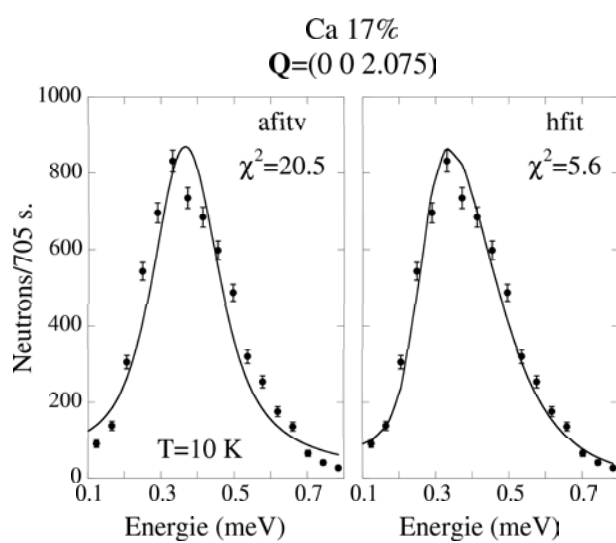


FIG. 2.7 – Spectre en énergie pour le composé Ca 17 %, en  $\mathbf{Q}_{ortho}=(0\ 0\ 2.075)$  et  $T=10$  K, modélisé par le programme **afitv** (panneau de gauche) et le programme **hfit** (panneau de droite).





# Chapitre 3

## L'état canté et isolant.

*L'étude de l'état canté et isolant par diffusion élastique et inélastique de neutrons a été motivée par le débat théorique et expérimental entre état canté homogène et séparation de phase. Elle a été initiée au laboratoire Léon Brillouin par Martine Hennion et Fernande Moussa et a constitué l'essentiel du travail de thèse de Gaël Biotteau [Biotteau00]. Pour cette raison, nous commencerons par rappeler, dans la première partie de ce chapitre, les résultats obtenus à champ nul avant mon arrivée au Laboratoire Léon Brillouin [Hennion97b, Hennion98, Moussa99a, Hennion00, Biotteau01]. La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'étude sous champ magnétique de cet état canté qui constitue plus spécifiquement mon travail de thèse [Kober04, Kober-Lehouelleur04].*

*Nous nous intéresserons plus particulièrement à deux échantillons : l'un dopé au calcium,  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (Ca 10%), l'autre dopé au strontium,  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$  (Sr 9%). Ces deux échantillons ont été synthétisés par L. Pinsard au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay et sont maclés. Leur composition les situe près de la limite de l'état canté et l'effet du champ magnétique y est supposé plus spectaculaire qu'à plus faible dopage (possibilité de phénomènes de percolation sous champ dans le cas d'une séparation de phase par exemple). Leur angle de canting moyen est déterminé à partir de l'intensité des pics de Bragg magnétiques. Il a une valeur importante,  $61.5^\circ$  (Ca 10%) [Biotteau01] et  $59^\circ$  (Sr 9%) [Moussa03] respectivement, comparé à  $13^\circ$  pour des échantillons de Ca 8% [Hennion98] et Sr 6% [Hennion00], nous sommes vraiment proches de l'état ferromagnétique et isolant ( $x_{\text{Ca}} \geq 0.125$ ,  $x_{\text{Sr}} \geq 0.1$ ). Ces composés étant orthorhombiques de symétrie  $Pbnm$ , nous avons utilisé la notation orthorhombique. La transformation entre la notation cubique et la notation orthorhombique est présentée chapitre 4, figure 4.7.*

### 3.1 Mesures à champ nul

#### 3.1.1 Diffusion diffuse de neutrons, rappels de la thèse de G. Biotteau

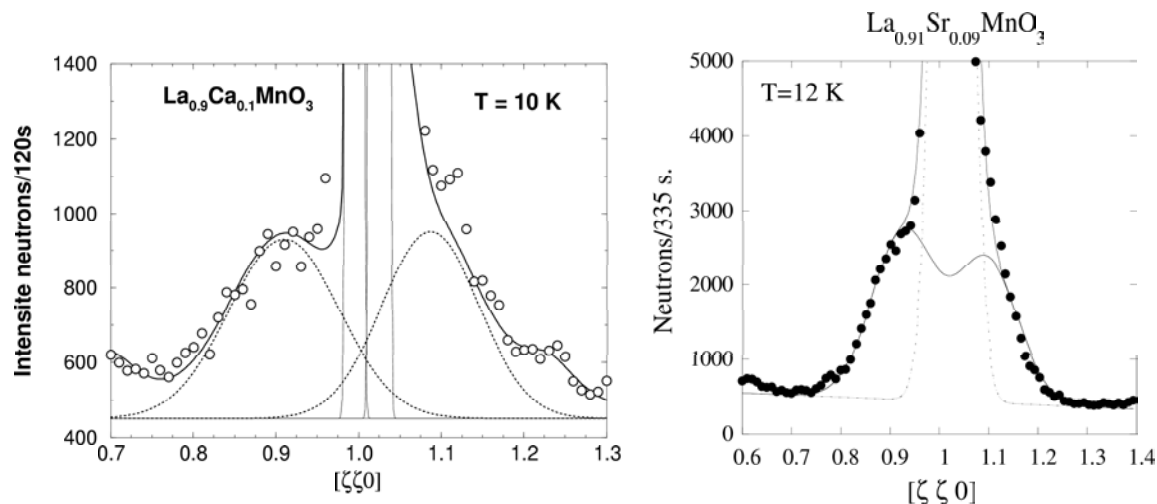


FIG. 3.1 – *Panneau de gauche : diffusion diffuse dans la direction  $[\zeta\zeta 0]$  autour du pic de Bragg (110) dans le composé Ca 10% [Biotteau00].*

FIG. 3.2 – *Panneau de droite : diffusion diffuse dans la direction  $[\zeta\zeta 0]$  autour du pic de Bragg (110) dans le composé Sr 9% [Moussa03].*

Les mesures de diffusion diffuse de neutrons ont été effectuées au laboratoire Léon Brillouin, autour du faisceau direct, par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), sur le spectromètre PAXI (sans analyse en énergie) et sur spectromètre 3 axes (avec analyse en énergie) autour des pics de Bragg ferromagnétiques (110).

Les figures 3.1 et 3.2 montrent la modulation ainsi observée autour du pic de Bragg (110) pour les échantillons de Ca 10% et Sr 9% respectivement. A partir de ces mesures nous pouvons déduire les informations suivantes :

i) Cette modulation disparaît quand on chauffe l'échantillon au-dessus de  $T_N$ . De plus elle n'est pas visible en diffusion diffuse de rayons X [Biotteau01], ce qui indique son origine purement magnétique. Il ne s'agit donc pas d'une séparation de phase chimique où les atomes de calcium ou de strontium seraient répartis de manière inhomogène.

ii) L'existence d'un maximum d'intensité et la forme du signal au-delà de ce maximum peut s'interpréter par un modèle d'amas magnétiques séparés par une distance caractéristique. Un modèle, relativement simple, d'objets sphériques répartis avec un ordre liquide

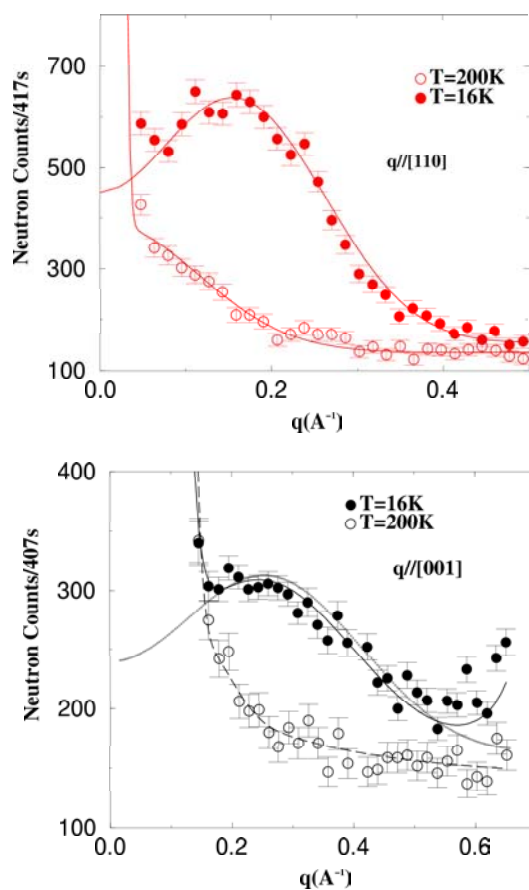


FIG. 3.3 – Diffusion diffuse dans un cristal Sr 6% non maillé. En haut, diffusion diffuse dans la direction  $[\zeta\zeta 0]$ , autour du pic de Bragg (110) à 16 K (ronds rouges pleins) et 200 K (ronds rouges vides). En bas, diffusion diffuse dans la direction  $[00\zeta]$  à 16 K (ronds noirs pleins) et 200 K (ronds noirs vides) [Hennion98, Hennion00].

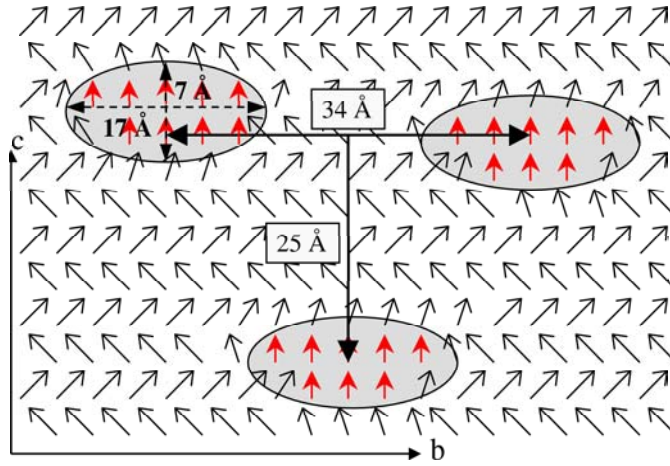


FIG. 3.4 – Représentation schématique de l'état canté modulé basée sur les mesures de diffusion diffuse obtenues sur un cristal non maclé de Sr 6%.

et ayant un contraste  $\Delta M$  par rapport au milieu canté moyen rend compte de ces mesures de manière satisfaisante [Hennion98].

iii) Le fait que le signal soit centré autour du pic de Bragg (110) et qu'il n'apparaisse pas autour du pic de Bragg (002) permet de conclure que l'aimantation de tous les amas est parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, seule la composante des spins perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion contribue à la section efficace de diffusion.

L'hypothèse d'amas isotropes s'est révélée fautive après l'étude d'un échantillon non maclé de Sr 6 % [Hennion00]. En effet, dans les autres échantillons (Ca 10 % et Sr 9 %), le signal mesuré n'est isotrope qu'à cause de la superposition des différents domaines de macles [Biotteau01]. Pour le Sr 6%, le signal mesuré est clairement anisotrope (Figure 3.3). A partir de la dépendance en  $q$  au-delà du maximum et de la valeur de ce maximum, la taille moyenne de ces amas ferromagnétiques a été déterminée :  $\approx 7 \text{ \AA}$  selon l'axe  $\vec{c}$  et  $\approx 17 \text{ \AA}$  dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , ainsi que la distance entre les centres de deux amas voisins :  $\approx 25 \text{ \AA}$  selon  $\vec{c}$  et  $\approx 34 \text{ \AA}$  dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

L'étude de la diffusion diffuse dans les composés Ca 5%, Ca 8% et Ca 10% ne montre qu'une faible augmentation de la taille des amas avec le dopage [Biotteau01]. Pour le composé dopé à 10% de calcium, des corrélations à plus longue distance apparaissent aux faibles valeurs de  $q$ , au pied du pic de Bragg, entraînant la formation d'un plateau au lieu d'un maximum bien défini, cf. figure 3.1. Cela peut s'interpréter par la formation de chemins ferromagnétiques entre les amas et un début de percolation [Biotteau01]. Le même phénomène est observé dans le Sr 9%, cf. figure 3.2.

Par ailleurs, le contraste magnétique  $|\Delta m_Z| \approx 0.7\mu_B$ , calculé d'après les données ex-

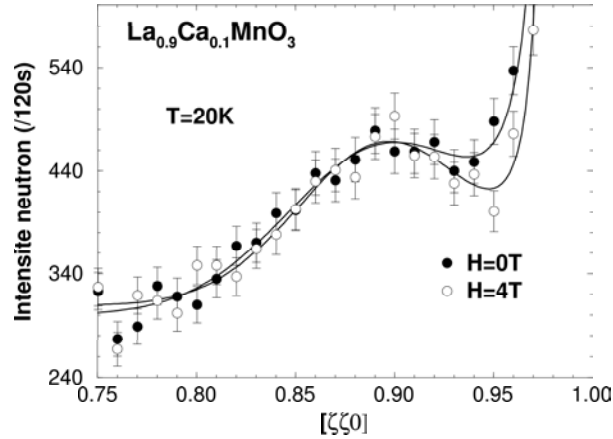


FIG. 3.5 – *Panneau de droite : diffusion diffuse dans la direction  $[\zeta\zeta 0]$  autour du pic de Bragg (110) dans le composé Ca 10% pour un champ, horizontal et orienté selon l'axe  $\vec{c}$ , de 0 tesla (ronds pleins) et 4 teslas (ronds vides) [Biotteau00].*

périmentales, entre la matrice cantée et les amas [Biotteau00] est relativement faible et s'oppose à une image d'amas entièrement ferromagnétiques dans une matrice antiferromagnétique de type A, non cantée. C'est pourquoi l'image proposée figure 3.4 est davantage celle d'un milieu *antiferromagnétique canté modulé* où la modulation de la composante ferromagnétique des spins correspond aux amas. Les couplages magnétiques à l'intérieur des amas, ferromagnétiques et donc plutôt riches en trous, seraient principalement de type double échange. Cela expliquerait que les amas soient anisotropes : les charges sont plus facilement mobiles dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  ferromagnétiques, où le double échange est favorisé, que selon l'axe  $\vec{c}$ , antiferromagnétique. Les forces de Coulomb à longue distance, répulsives, doivent jouer un rôle important. Elles sont un ingrédient essentiel pour expliquer cet état de base particulier où la ségrégation de charges apparaît à l'échelle du nanomètre et où les inhomogénéités sont distantes d'une longueur caractéristique à cause de la répulsion existant entre les amas.

Enfin, l'effet du champ sur ces amas a été testé sur le composé Ca 10% [Biotteau00]. Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre IN14 à l'ILL avec une bobine supraconductrice à champ horizontal. L'axe  $\vec{c}$  de l'échantillon a été aligné parallèlement au champ. La figure 3.5 montre la diffusion diffuse mesurée autour du pic de Bragg (110) pour des champs de 0 et 4 teslas : loin du pic de Bragg, aux grandes valeurs de  $q$ , les deux signaux se superposent parfaitement. Le champ magnétique n'a donc aucun effet sur la taille des amas, ce qui s'explique par la difficulté des charges à se déplacer à basse température. Cependant une différence est observée entre les deux signaux pour les faibles valeurs de  $q$ , au pied du pic de Bragg, ce qui signifie que le champ modifie les corrélations à longue distance. Les chemins ferromagnétiques qui existent entre les amas (corrélations à longue distance) sont les plus sensibles et s'alignent avec le champ, ce qui induit une diminution de la largeur en  $q$ . Cela a pour conséquence de creuser le signal près du pic de Bragg et

de faire apparaître plus nettement le maximum de la modulation.

### 3.1.2 Diffusion inélastique de neutrons à champ nul

*La question qui se pose maintenant est : quelle est la dynamique de spin associée à l'état canté modulé des composés dopés ?*

#### a) Du point de vue théorique.

*Le composé  $\text{LaMnO}_3$  :*

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre 1, une seule branche d'ondes de spin anisotrope (dispersion plus faible dans la direction [001] que selon [110]) est mesurée [Moussa96]. Elle correspond à la structure antiferromagnétique de type A et peut être aisément modélisée par un Hamiltonien de type Heisenberg. Cette branche est doublement dégénérée à cause de l'équivalence des deux sous-réseaux antiferromagnétiques.

*Les composés dopés.*

Si l'on suppose un état canté homogène, l'effet du champ magnétique interne, induit par le dopage, pourrait être comparé à celui d'un champ externe sur le composé pur. Dans le composé pur, la double dégénérescence de l'unique branche d'ondes de spin est levée par le champ [Mitsudo98]. Deux branches seraient donc attendues à champ nul comme sous champ dans les composés dopés. La dispersion de ces deux branches peut être calculée à partir d'un Hamiltonien de type Heisenberg pour des angles de canting modérés [Biotteau00]. Le résultat de ce calcul est montré figure 3.6 dans le cas d'angles de canting de  $15^\circ$  et  $25^\circ$  ; ces deux branches ont la particularité de se croiser en bord de zone de Brillouin dans la direction [001].

Si l'on suppose au contraire une séparation de phase entre de larges régions antiferromagnétiques et régions ferromagnétiques, la branche mesurée dans le composé pur serait superposée à une nouvelle branche d'ondes de spin due aux régions ferromagnétiques. Rappelons que c'est cette deuxième hypothèse qui est retenue par les théories récentes et que c'est également cette deuxième hypothèse qui a été suggérée dans l'article de Wollan et Koeler [Wollan55] à partir des mesures des pics de Bragg sous champ.

Dans les deux cas (canting homogène ou séparation de phase), deux branches d'ondes de spin sont donc attendues à champ nul. Il est par conséquent délicat de déterminer si l'un de ces modèles s'applique mieux que l'autre aux données expérimentales. Par contre,

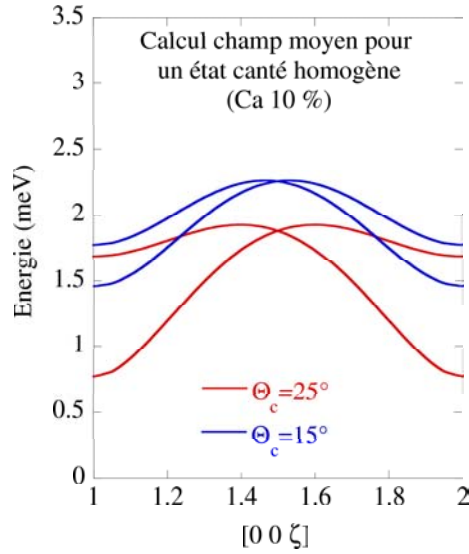


FIG. 3.6 – *Résultat du calcul champ moyen pour un état canté homogène en prenant les valeurs de couplages magnétiques  $J_1$  et  $J_2$  et d'anisotropie  $C$ , obtenues à partir des mesures effectuées sur le composé Ca 10% [Biotteau01]. L'angle de canting  $\Theta_c$  est respectivement de  $15^\circ$  (courbes bleues) et  $25^\circ$  (courbes rouges).*

l'application d'un champ magnétique, dans la direction  $\vec{b}$  de la composante ferromagnétique des spins, devrait permettre de trancher entre ces deux hypothèses. Pour un état canté homogène on attend deux branches d'ondes de spin sous champ. Au contraire, pour une séparation de phase, entre des régions ferromagnétiques et antiferromagnétiques non couplées, trois branches (deux antiferromagnétique et une ferromagnétique) sont attendues. En effet, le champ lève alors la double dégénérescence de la branche attachée aux régions antiferromagnétiques comme pour le composé pur.

### b) Données expérimentales.

Deux branches d'ondes de spin sont mesurées à champ nul en diffusion inélastique de neutrons pour les composés Ca 10% [Biotteau01, Kober04, Kober-Lehouelleur04] et Sr 9% [Moussa03]. Elles sont reportées figure 3.7 et figure 3.8 respectivement. Ces deux branches appartiennent à deux domaines d'énergie bien distincts. C'est pourquoi nous parlerons de branches de haute énergie (noir) et de basse énergie (rouge).

La branche de haute énergie a un gap important : 1.85 meV (Ca 10%) et 1.82 meV (Sr 9%). Elle est également fortement anisotrope. Ces caractéristiques la rendent très semblable à l'unique branche d'ondes de spin mesurée pour  $\text{LaMnO}_3$ , nous pouvons donc la modéliser comme dans le composé pur. Une telle modélisation donne  $J_1=1.04$  meV,  $J_2=-0.21$  meV et  $C=0.2$  meV pour le Ca 10% ( $J_1=1.15$  meV,  $J_2=-0.2$  meV et  $C=0.2$  meV

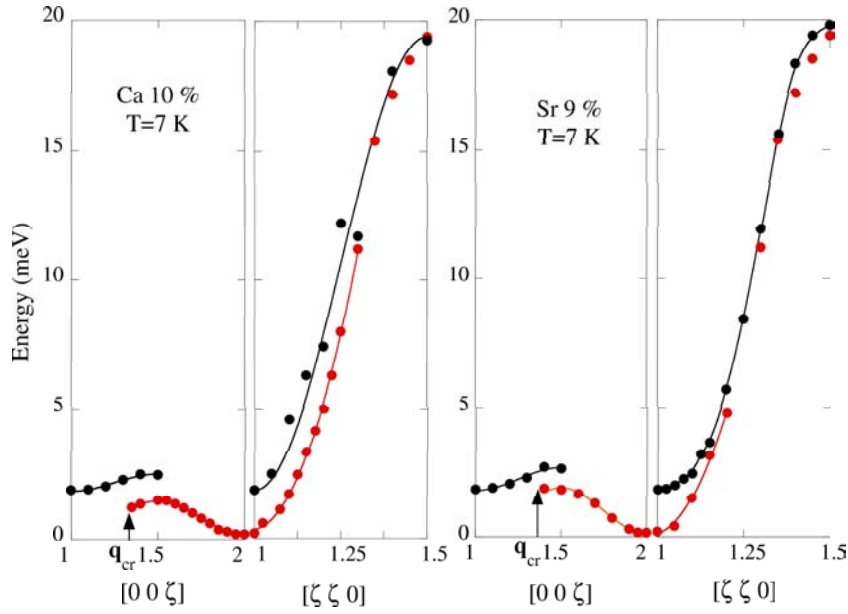


FIG. 3.7 – Panneau de gauche : courbes de dispersion du composé Ca 10% dans les directions  $[00\zeta]$  et  $[\zeta\zeta 0]$  à champ nul. Les points noirs ont été mesurés autour des centres de zone antiferromagnétiques  $(001)$  et  $(111)$ . Les points rouges ont été mesurés autour des centres de zone ferromagnétiques  $(002)$  et  $(110)$ .  $q_{cr}$  indique la limite de l'observation de la branche de basse énergie.

FIG. 3.8 – Panneau de droite : courbes de dispersion du composé Sr 9% dans les directions  $[00\zeta]$  et  $[\zeta\zeta 0]$  à champ nul. Les points noirs ont été mesurés autour des centres de zone antiferromagnétiques  $(001)$  et  $(111)$ . Les points rouges ont été mesurés autour des centres de zone ferromagnétiques  $(002)$  et  $(110)$ .  $q_{cr}$  indique la limite de l'observation de la branche de basse énergie.



pour le Sr 9%). Il est logique que  $J_1$  augmente et  $J_2$  diminue par rapport aux valeurs de  $\text{LaMnO}_3$ , car on s'achemine d'un composé pur antiferromagnétique vers un état ferromagnétique aux plus forts dopages [Feiner99a]. Par ailleurs, la valeur de l'anisotropie reste anormalement élevée et bloquée à la même valeur que pour  $x_{Ca}=0.05$  et  $x_{Ca}=0.08$  [Biotteau01] alors que l'on s'attendrait à ce qu'elle diminue progressivement à cause de l'introduction d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  sans orbitales  $e_g$ . Enfin, une différence importante existe par rapport au composé pur : selon l'axe  $\vec{c}$ , la branche de haute énergie est ici mesurée uniquement dans les zones de Brillouin antiferromagnétiques, autour des pics de Bragg (001), (111)...

*La branche de basse énergie* a un faible gap : 0.19 meV pour le Ca 10% (0.14 meV pour le Sr 9%) [Biotteau01, Moussa03]. Contrairement aux observations effectuées à plus faible dopage [Biotteau01], nous montrons qu'elle devient anisotrope pour les composés Ca 10% et Sr 9%. Cette branche peut être modélisée à petit  $q$  par une dispersion quadratique  $\omega = \omega_0 + D \cdot q^2$  où  $\omega_0$  est le gap et  $D$  la constante de rigidité ferromagnétique. Selon l'axe  $\vec{c}$ , on trouve  $D=14.8 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  pour le Ca 10% ( $D=25.1 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  pour le Sr 9%). Dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , on trouve  $D=48 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  pour le Ca 10% et le Sr 9%. Cette branche n'est mesurable qu'autour des pics de Bragg ferromagnétiques, plus exactement entre  $\mathbf{Q}_{cr}=(0 \ 0 \ 1.33) \leq \mathbf{Q} \leq \mathbf{Q}=(0 \ 0 \ 2)$ . Une signification possible de  $q_{cr} \approx 0.33 \text{ r.l.u}$  est qu'il correspond à une longueur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi}{0.33 \cdot 2\pi/c} = 3c$ , soit 22 Å. C'est de manière approximative la distance entre deux amas voisins selon  $\vec{c}$ . Par ailleurs, la branche de basse énergie a la particularité de se replier au bord de zone antiferromagnétique  $\mathbf{Q}=(0 \ 0 \ 1.5)$ , ce qui prouve sa sensibilité à l'ordre antiferromagnétique selon l'axe  $\vec{c}$ .

Pour résumer, deux branches d'ondes de spin sont mesurées, appartenant à des domaines d'énergie et de  $q$  distincts, selon l'axe  $\vec{c}$ . Elles sont anisotropes et ne se croisent pas en bord de zone, contrairement à ce qui est attendu pour un état canté homogène. Ces deux branches pourraient rappeler les observations reportées dans des composés antiferromagnétiques tels les solutions solides de  $\text{KMnF}_3/\text{KCoF}_3$  [Cowley76]. Dans cette étude, deux branches parallèles, dans des domaines d'énergie distincts, sont observées. L'une est attribuée aux impuretés de Co, qui sont réparties de manière homogène, l'autre à la matrice  $\text{KMnF}_3$ , la matrice et les impuretés étant couplées localement. On peut alors faire l'hypothèse que la branche de basse énergie, mesurée seulement dans les composés dopés, est reliée aux amas ferromagnétiques couplés à la matrice, et que la branche de haute énergie, semblable à celle mesurée dans le composé pur, est reliée à la matrice antiferromagnétique.

Seule l'application d'un champ magnétique permet d'éliminer l'hypothèse de deux branches attachées à deux milieu F et AF non corrélés (séparation de phase). C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude sous champ magnétique qui constitue la seconde partie de ce chapitre.

## 3.2 Mesures sous champ magnétique

Les mesures sous champ magnétique ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre 4F2 ainsi qu'à L'ILL sur le spectromètre IN14 à l'aide de bobines supraconductrices pouvant fournir des champs de 0 à 5 teslas. Dans toutes les configurations, le champ démagnétisant (0.27 T dans le cas le moins favorable) a été négligé. Le champ a été appliqué verticalement, perpendiculairement au plan de diffusion, ou horizontalement, dans le plan de diffusion, de sorte que la direction [001] puisse être étudiée dans toutes les configurations de champ. Nous avons utilisé quatre principales orientations du champ : H parallèle à  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et  $\vec{a} + \vec{b}$ , cette dernière est aussi notée [110] :

- Pour l'orientation H// $\vec{c}$ , le champ est parallèle à la composante ferromagnétique des spins et préserve la symétrie de la structure magnétique à champ nul.

- L'orientation H//[110] a la propriété d'être équivalente pour les deux domaines de macles qui partagent le même axe  $\vec{c}$ . Cela permet de déterminer sans ambiguïté le nombre de branches d'ondes de spin sous champ.

- Les orientations H// $\vec{a}$  et H// $\vec{b}$  sont obtenues dans une même mesure à cause du maillage.

### 3.2.1 Les pics de Bragg sous champ

Cette étude a pour objectif de déterminer la configuration des spins du manganèse pour les différentes orientations du champ. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la section efficace de diffusion magnétique élastique [Lovesey84] s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left\{ \frac{1}{2} g \cdot F(\mathbf{Q}) \right\}^2 N \cdot \exp\{-2W(\mathbf{Q})\} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} \left( \delta_{\alpha, \beta} - \frac{Q^\alpha Q^\beta}{Q} \right) \sum_{ij} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} \langle \mathbf{S}_i^\alpha \mathbf{S}_j^\beta \rangle$$

Si on note  $S_F$  ( $S_{AF}$ ) la composante ferromagnétique (antiferromagnétique) moyenne des spins et  $\Theta_F$  ( $\Theta_{AF}$ ) l'angle entre  $S_F$  ( $S_{AF}$ ) et  $\mathbf{Q}$ , l'intensité des pics de Bragg peut être écrite de la façon suivante :

$$I(\mathbf{Q} = \tau_{\mathbf{F}}) \propto \sin(\Theta_F)^2 (S_F)^2 \delta(\mathbf{Q} - \tau_{\mathbf{F}})$$

$$I(\mathbf{Q} = \tau_{\mathbf{AF}}) \propto \sin(\Theta_{AF})^2 (S_{AF})^2 \delta(\mathbf{Q} - \tau_{\mathbf{AF}})$$

Où le facteur géométrique  $\mathcal{F}(\mathbf{Q}) = \sin(\Theta_{F,AF})^2$  exprime le fait que seules les composantes de spin perpendiculaires au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion contribuent à la section efficace

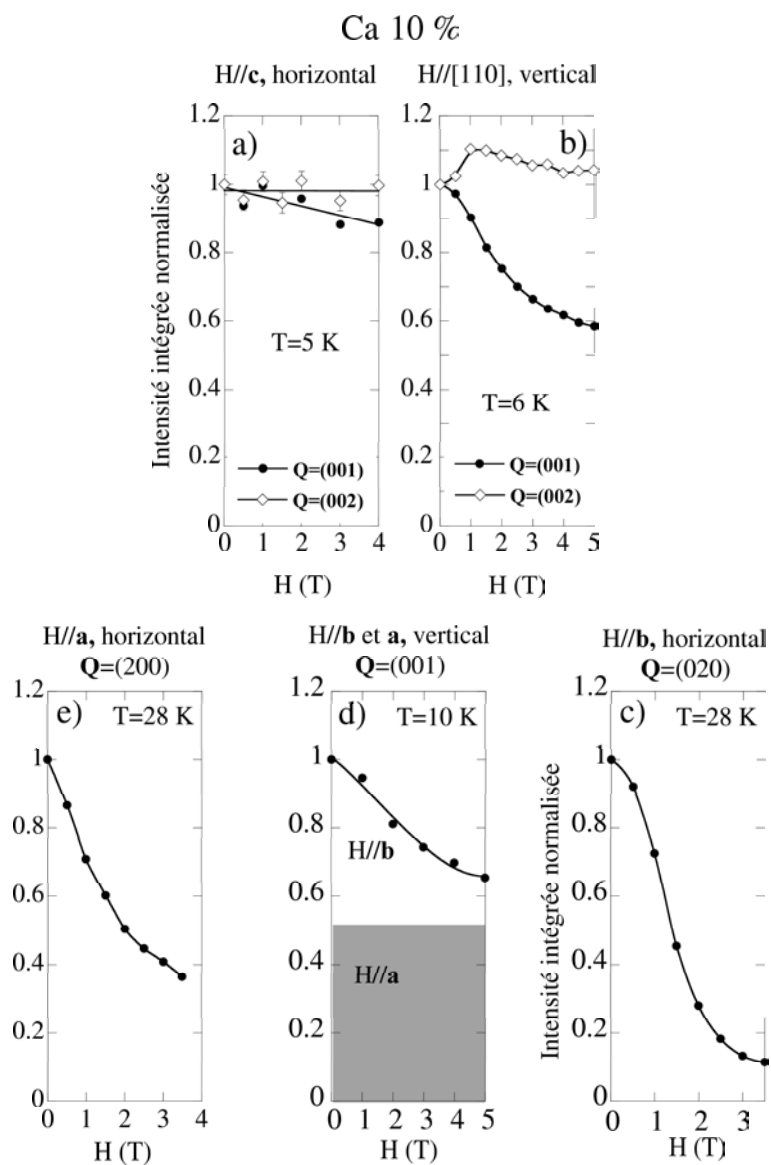


FIG. 3.9 – Evolution de l'intensité des pics de Bragg en fonction du champ magnétique pour le composé  $\text{Ca 10\%}$  : a) champ horizontal parallèle à  $\vec{c}$ ; b) champ vertical parallèle à  $[110]$ ; c) champ horizontal parallèle à  $\vec{b}$ ; d) champ vertical parallèle aux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  superposés, la contribution des deux domaines de macles est supposée égale à champ nul; e) champ horizontal parallèle à  $\vec{a}$ .

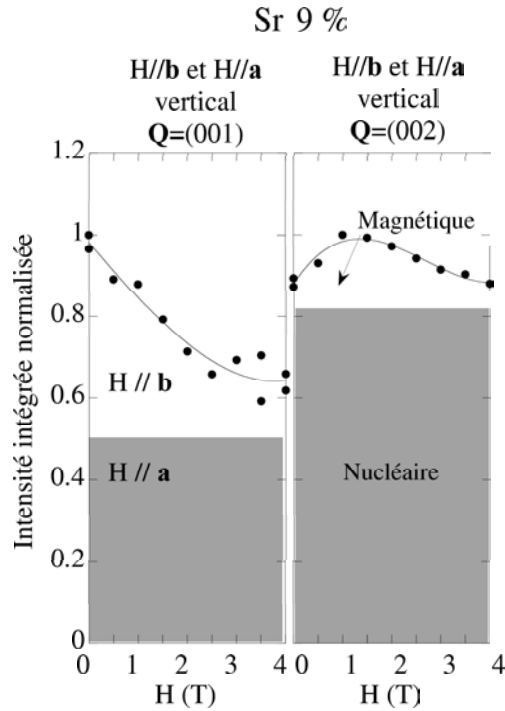


FIG. 3.10 – Evolution de l'intensité des pics de Bragg sous champ magnétique vertical orienté selon l'axe  $\vec{b}$  (et l'axe  $\vec{a}$ ) pour le composé Sr 9%. La contribution des deux domaines de macles est supposée égale à champ nul.

de diffusion et permet de déterminer la direction des spins.

Nous avons étudié les pics de Bragg (002), (200) et (020) qui sont à la fois nucléaires et magnétiques ainsi que le pic de Bragg (001) qui est purement magnétique. La composante nucléaire de ces pics peut être évaluée par une mesure à  $T > T_c$ . A partir de l'évolution de l'intensité de ces pics nous déduisons l'évolution des composantes moyennes  $S_F$  et  $S_{AF}$  sous champ. Quasiment toutes les variations d'intensité des pics de Bragg sous champ peuvent en effet s'expliquer par la variation du facteur géométrique.

L'évolution des différents pics de Bragg en fonction du champ est reportée figure 3.9 pour le Ca 10% ( $H//\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  et  $[110]$ ) et figure 3.10 pour le Sr 9% ( $H//\vec{a}$  et  $\vec{b}$ ). Nous pouvons noter que l'intensité des pics de Bragg ferromagnétiques et antiferromagnétiques varie continûment et simultanément (figure 3.9 c et d). Cela est en accord avec un état de base constitué d'une seule phase et non avec une séparation de phase entre des domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui évolueraient de manière indépendante.

#### - $H//c$ , (figure 3.9 a) :

L'orientation des spins est la même qu'à champ nul.

$S_F$  reste selon l'axe  $\vec{c}$ . En effet, l'intensité du pic de Bragg (002) ne varie pas sous

champ, et donc  $\mathcal{F}(002) = 0$ .

$S_{AF}$  diminue légèrement sous champ comme le montre la faible décroissance linéaire du pic de Bragg antiferromagnétique (001). Le champ a en effet tendance à aligner les spins et à favoriser le ferromagnétisme [Martinez02].

**-  $H//[110]$ , (figure 3.9 b) :**

La variation de l'intensité des pics de Bragg avec le champ peut être expliquée par une réorientation des spins. Cette réorientation correspond à un basculement de la composante antiferromagnétique des spins qui vient se mettre perpendiculairement au champ pour minimiser l'énergie magnétique du système et ne pénaliser aucun des deux sous-réseaux antiferromagnétiques.

$S_F$  suit le champ et tourne de  $\vec{c}$  vers  $[110]$ . En effet, l'intensité du pic de Bragg (002) croît jusqu'à  $H=1.5$  T, puis sature et décroît lentement. L'augmentation initiale est en accord avec la rotation de  $S_F$  de  $\vec{c}$  ( $\mathcal{F}(002) = 0$ ) vers  $[110]$  ( $\mathcal{F}(002) = 1$ ). Cependant, la décroissance de l'intensité du pic de Bragg (002) pour  $H \geq 1.5$  T ne peut s'expliquer que par une décroissance de son intensité nucléaire pour cette orientation du champ. Une étude de la structure sous champ serait nécessaire pour le confirmer.

$S_{AF}$ , quant à elle, tourne de l'axe  $\vec{b}$  vers  $[\bar{1}12]$ . En effet, le pic de Bragg antiferromagnétique (001) perd la moitié de son intensité entre 0 et 5 teslas. Cela correspond à une rotation de  $S_{AF}$  de  $\vec{b}$  ( $\mathcal{F}(001) = 1$ ) vers  $[\bar{1}12]$  ( $\mathcal{F}(001) = 0.5$ ).

*Pour ces deux premières orientations du champ ( $H//\vec{c}$  et  $H//[110]$ ), le maclage n'intervient pas. Pour les deux orientations que nous allons maintenant étudier, deux domaines de macle, pour lesquels  $H//\vec{a}$  et  $H//\vec{b}$ , contribuent à l'intensité du pic de Bragg (001). Les pics de Bragg (020) et (200) peuvent, quant à eux, être séparés grâce à la forte orthorhombicité des composés Ca 10% et Sr 9%, de sorte qu'un seul domaine de macle (pour lequel  $H//\vec{a}$  ou  $H//\vec{b}$ ) contribue à leur intensité.*

**-  $H//b$ , (figure 3.9 c et d, figure 3.10) :**

L'évolution des intensités s'explique par une réorientation des spin comme dans le cas  $H//[110]$ .

$S_F$  suit le champ et tourne de  $\vec{c}$  vers  $\vec{b}$ . Cette rotation entraîne la disparition de l'intensité magnétique du pic de Bragg (020) sous champ (Ca 10%, figure 3.9 c).

$S_{AF}$  tourne de  $\vec{b}$  vers  $\vec{c}$ . Cette rotation de  $S_{AF}$  est basée sur l'hypothèse que l'intensité du pic de Bragg (001) peut être considérée comme la somme de deux intensités venant de deux domaines de macles différents, de volumes égaux, pour lesquels  $H//\vec{a}$  et  $H//\vec{b}$ . Pour

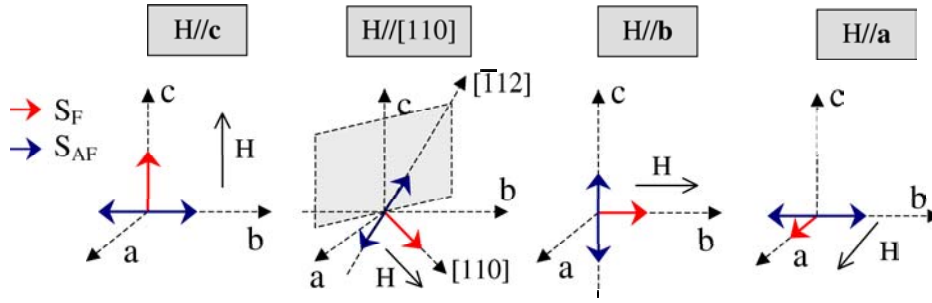


FIG. 3.11 – Représentation schématique des spins du manganèse sous champ magnétique parallèle à  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et  $[110]$ .

le domaine de macle où  $H//\vec{b}$ , l'intensité magnétique du pic de Bragg (001) disparaît sous champ.  $S_{AF}$  tourne donc de  $\vec{b}$  ( $\mathcal{F}(001) = 1$ ) vers  $\vec{c}$  ( $\mathcal{F}(001) = 0$ ). Pour le domaine de macle où  $H//\vec{a}$ , nous faisons l'hypothèse que  $S_{AF}$  reste selon  $\vec{b}$  ( $\mathcal{F}(001) = 1$ ). Le résultat final est donc une décroissance d'environ 50 % de l'intensité du pic de Bragg (001) (figure 3.9 d).

Le caractère général de ces observations est confirmé par les mesures effectuées sur le composé Sr 9%. Dans ce cas seulement, nous avons mesuré la raie (002). L'intensité de ce pic (figure 3.10) augmente entre 0 et 1.5 T. Cela est cohérent avec la rotation de  $S_F$  de  $\vec{c}$  ( $\mathcal{F}(002) = 0$ ) vers  $\vec{b}$  ( $\mathcal{F}(002) = 1$ ). Cependant, la décroissance qui suit (très semblable à celle observée pour  $H//[110]$  dans le Ca 10%) ne peut s'expliquer que par une décroissance de l'intensité nucléaire.

#### - H//a, (figure 3.9 d) :

Dans cette dernière direction on n'observe pas de réorientation de la composante antiferromagnétique des spins.

$S_F$  tourne de  $\vec{c}$  ( $\mathcal{F}(200) = 1$ ) vers  $\vec{a}$  ( $\mathcal{F}(200) = 0$ ) comme le montre la décroissance rapide de l'intensité du pic de Bragg (200).

$S_{AF}$  reste selon  $\vec{b}$  en accord avec l'hypothèse effectuée dans le paragraphe précédent.

L'orientation des spins dans ces quatre configurations de champ différentes est reportée figure 3.11. De manière plus générale, la composante ferromagnétique des spins suit facilement le champ. La composante antiferromagnétique reste, elle, perpendiculaire à la composante ferromagnétique et au champ, quittant son axe de facile aimantation dans les cas  $H//\vec{b}$  et  $H//[110]$ . Nous allons voir que cela a des conséquences importantes sur la dynamique de spin.

### 3.2.2 Effet du champ magnétique sur les gaps en $\mathbf{Q}=(001)$ et $\mathbf{Q}=(002)$

Le gap en  $\mathbf{Q}=(001)$

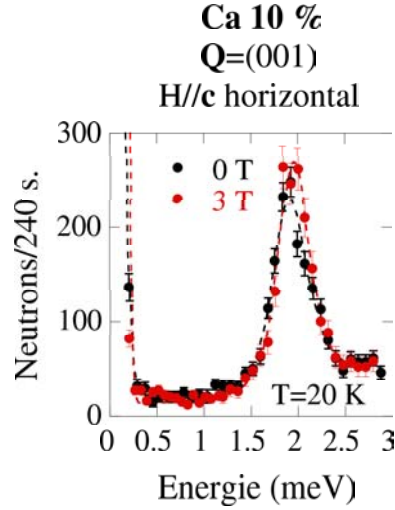


FIG. 3.12 – Spectres en énergie du gap en  $\mathbf{Q}=(001)$ , en fonction du champ magnétique  $H//\vec{c}$ . Les ronds noirs correspondent au champ nul, les ronds rouges à  $H=3$  teslas.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du gap de la branche de haute énergie en  $\mathbf{Q}=(001)$  en fonction du champ magnétique parallèle aux quatre directions déjà considérées.

Pour  $H//\vec{c}$ , les spectres obtenus en  $\mathbf{Q}=(001)$  dans le composé Ca 10% pour des champs de 0 et 3 teslas sont comparés figure 3.12. Aucune différence significative entre ces deux spectres n'est observée, le champ n'a donc aucun effet sur le gap de la branche de haute énergie.

Pour  $H//[110]$  (Ca 10% figure 3.13, panneau de gauche), le gap de la branche de haute énergie décroît de 1.9 meV à 1.35 meV puis se stabilise à partir de 3.5 teslas. De manière étonnante, une nouvelle excitation apparaît à faible énergie qui croît linéairement avec le champ. En même temps que l'énergie de cette nouvelle excitation augmente, l'intensité du gap de la branche de haute énergie diminue fortement. Nous verrons, quand nous aborderons la dispersion des ondes de spin sous champ, que cette nouvelle excitation appartient à la branche de basse énergie. Cette observation est importante car elle signifie que nous mesurons deux et seulement deux branches d'ondes de spin à champ nul comme sous champ. Dans l'hypothèse d'une séparation de phase entre régions ferromagnétiques

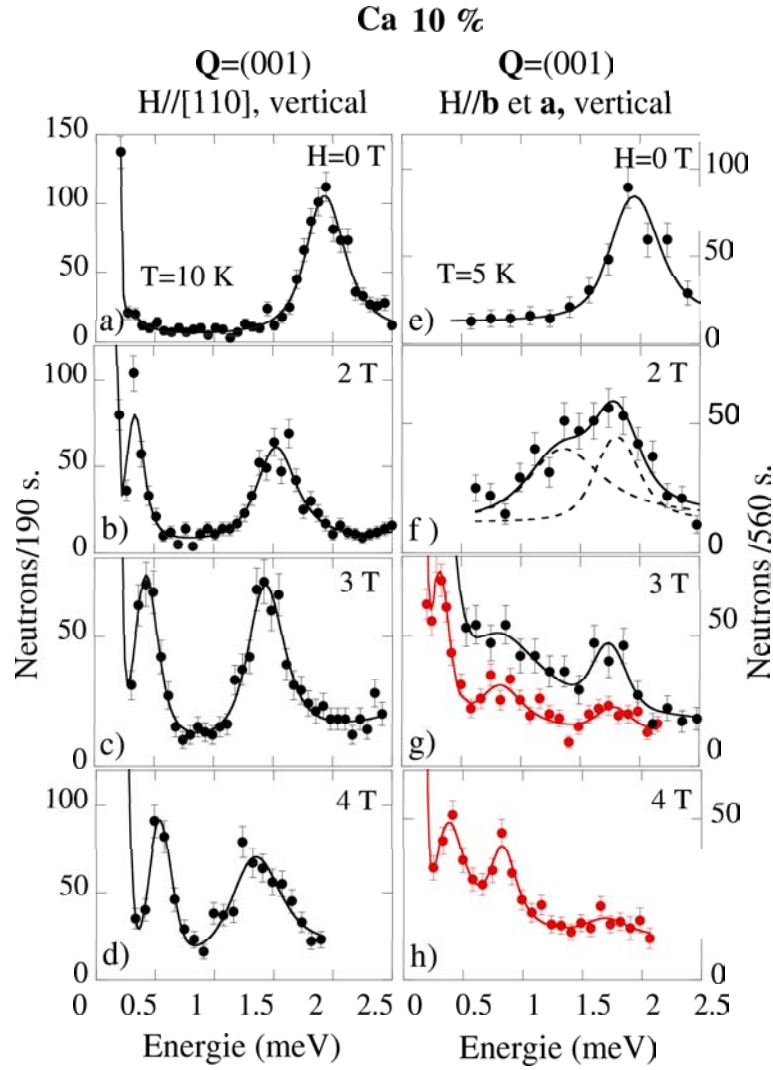


FIG. 3.13 – Spectres en énergie des excitations magnétiques mesurées en  $\mathbf{Q}=(001)$  pour le composé Ca 10%, en fonction du champ magnétique vertical  $H//[110]$  (panneau de gauche) et  $H//\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (panneau de droite). Les ronds noirs (rouges) correspondent aux données obtenues à  $k_f=1.55 \text{ \AA}^{-1}$  ( $k_f=1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ces deux conditions expérimentales sont comparées dans le panneau g).



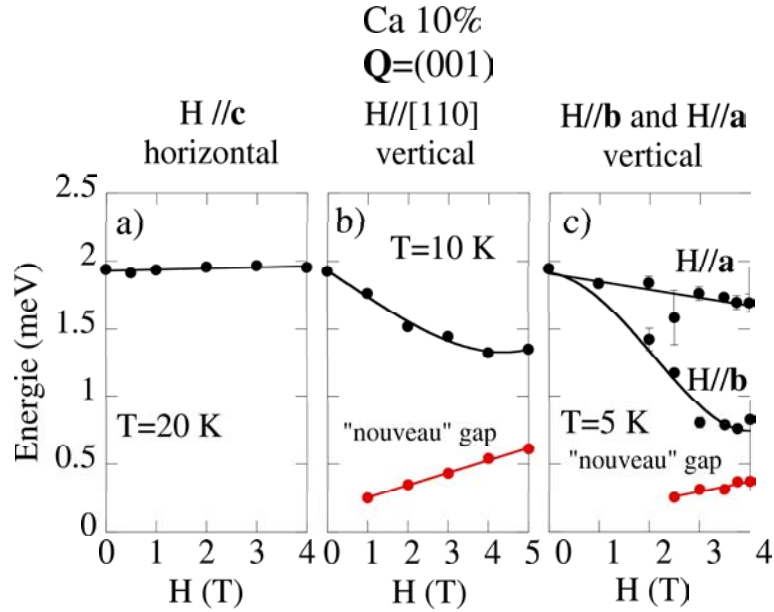


FIG. 3.14 – Evolution du gap antiferromagnétique en  $\mathbf{Q}=(001)$  pour le composé Ca 10 % en fonction du champ : a) horizontal  $H//\vec{c}$ ; b) vertical  $H//[110]$ ; c) vertical  $H//\vec{b}$  et  $\vec{a}$ .

et antiferromagnétiques non corrélées, nous aurions mesuré trois branches sous champ. Cela nous permet d'écartier cette hypothèse.

Pour  $H//\vec{a}$  et  $H//\vec{b}$ , les mesures ont été effectuées dans les deux composés Ca 10% (figures 3.13 panneau droit, et 3.14) et Sr 9% (figure 3.15).

Pour le composé Ca 10%, à  $H=2$  T, l'unique mode observé à champ nul se sépare en deux, avec un transfert progressif de l'intensité du mode de plus haute énergie vers celui de plus basse énergie. A  $H=3$  T, si l'on utilise une bonne résolution (comparer  $k_f=1.3 \text{ \AA}^{-1}$  et  $k_f=1.5 \text{ \AA}^{-1}$  figure 3.13 g), un pic supplémentaire apparaît à basse énergie, comme dans le cas  $H//[110]$ , qui croît vers les hautes énergies quand on augmente le champ. Nous verrons par la suite que ce mode appartient à la branche de basse énergie. Si les deux modes de haute énergie provenaient d'une levée de dégénérescence de la branche de haute énergie sous champ, nous les aurions aussi mesurés pour  $H//[110]$ . C'est pourquoi nous les attribuons plutôt à deux domaines de macles différents n'ayant pas le même comportement sous champ, comme nous allons l'expliquer dans le paragraphe suivant.

Pour le composé Sr 9% (figure 3.15) les mesures effectuées sont très similaires à celle du composé Ca 10%. La principale différence est la décroissance plus rapide du mode d'énergie intermédiaire et sa stabilisation à partir de 1.5 teslas.

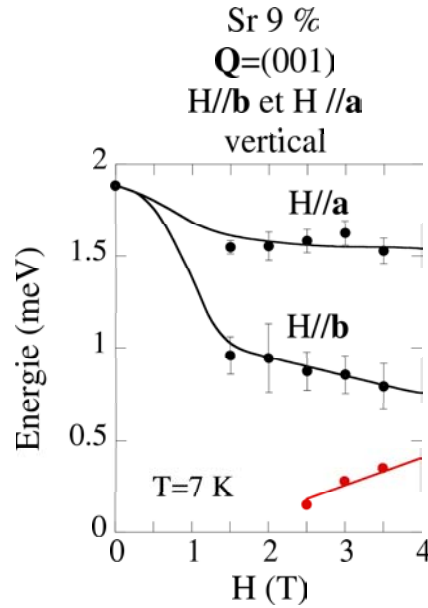


FIG. 3.15 – Evolution du gap antiferromagnétique en  $\mathbf{Q}=(001)$  en fonction du champ vertical  $H//\vec{b}$  et  $\vec{a}$  pour le composé Sr 9%.

L'évolution générale des gaps en  $\mathbf{Q}=(001)$  sous champ pour le composé Ca 10% est résumée dans la figure 3.14. La variation du gap de la branche de haute énergie s'explique si on associe cette branche à la composante antiferromagnétique du système canté qui est fortement attachée au réseau :

- Pour  $H//\vec{c}$  (figure 3.14 a), le gap de haute énergie ne change pas avec le champ. Cela se comprend car, pour cette direction du champ, les spins conservent la même orientation qu'à champ nul.

- Pour  $H//[110]$  (figure 3.14 b), la décroissance du gap de haute énergie reflète la diminution de l'anisotropie magnétique quand la composante antiferromagnétique des spins tourne de  $\vec{b}$  vers  $[\bar{1}12]$ .

- Pour  $H//\vec{b}$  et  $H//\vec{a}$ , la différence des comportements des deux modes de haute énergie nous permet de les attribuer chacun à un domaine de macle différent. La forte décroissance du mode d'énergie intermédiaire (de 1.9 à 0.8 meV) permet de l'attribuer au domaine pour lequel  $H//\vec{b}$  et où la composante antiferromagnétique quitte son axe de facile aimantation. La décroissance lente (1.9 à 1.7 meV) du gap de haute énergie permet de l'attribuer au domaine de macle pour lequel  $H//\vec{a}$ . En effet, pour ce domaine, la composante antiferromagnétique reste le long de l'axe  $\vec{b}$  et donc l'anisotropie magnétique doit peu varier.

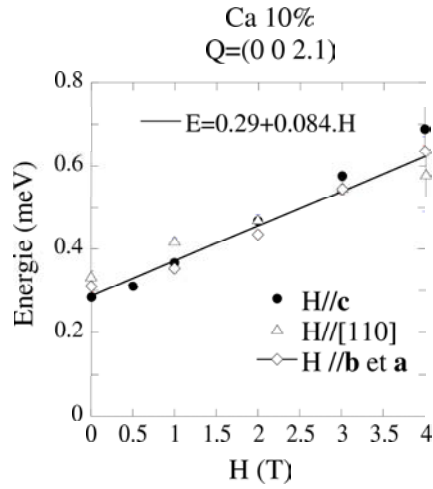


FIG. 3.16 – Evolution du gap ferromagnétique en  $\mathbf{Q}=(002)$  en fonction du champ horizontal  $H//\vec{c}$ , vertical  $H//[110]$  et vertical  $H//\vec{b}$  et  $\vec{a}$  pour le composé Ca 10%.

En résumé, le comportement du gap de la branche de haute énergie en  $\mathbf{Q}=(001)$  sous champ s'explique de manière satisfaisante par la forte diminution de l'anisotropie magnétique dès que la composante antiferromagnétique des spins quitte l'axe  $\vec{b}$ .

Enfin, le gap de la branche de basse énergie, qui apparaît sous champ pour  $H//\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $H//[110]$  en  $\mathbf{Q}=(001)$ , croît linéairement avec le champ avec une pente de 0.092 meV/T ( $H//[110]$ ) et 0.075 meV/T ( $H//\vec{b}$  et  $H//\vec{a}$ ). Il est difficile de dire si cette différence de pente est significative ou si elle est due à l'incertitude expérimentale.

### Le gap en $\mathbf{Q}=(002)$

Un point de la branche basse  $\mathbf{Q}=(0 0 2.1)$  a été mesuré en fonction du champ magnétique pour un champ parallèle à  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et  $[110]$  (figure 3.16). L'énergie de ce mode croît linéairement en fonction du champ et les quatre orientations se superposent parfaitement [Biotteau00]. Ce comportement est similaire à celui des composés ferromagnétiques en général où l'énergie apportée par le champ entraîne une augmentation de l'énergie des excitations magnétiques de  $+g\mu_B H$ , l'énergie de Zeeman.  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g$  le moment gyromagnétique de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , égal à 2. Cependant, on mesure une pente plus faible qu'attendue dans ce cas (0.084 meV/T au lieu de 0.115 meV/T pour  $+g\mu_B H$ ). Ce comportement sous champ est très semblable à celui observé pour le mode de basse énergie en  $\mathbf{Q}=(001)$ .

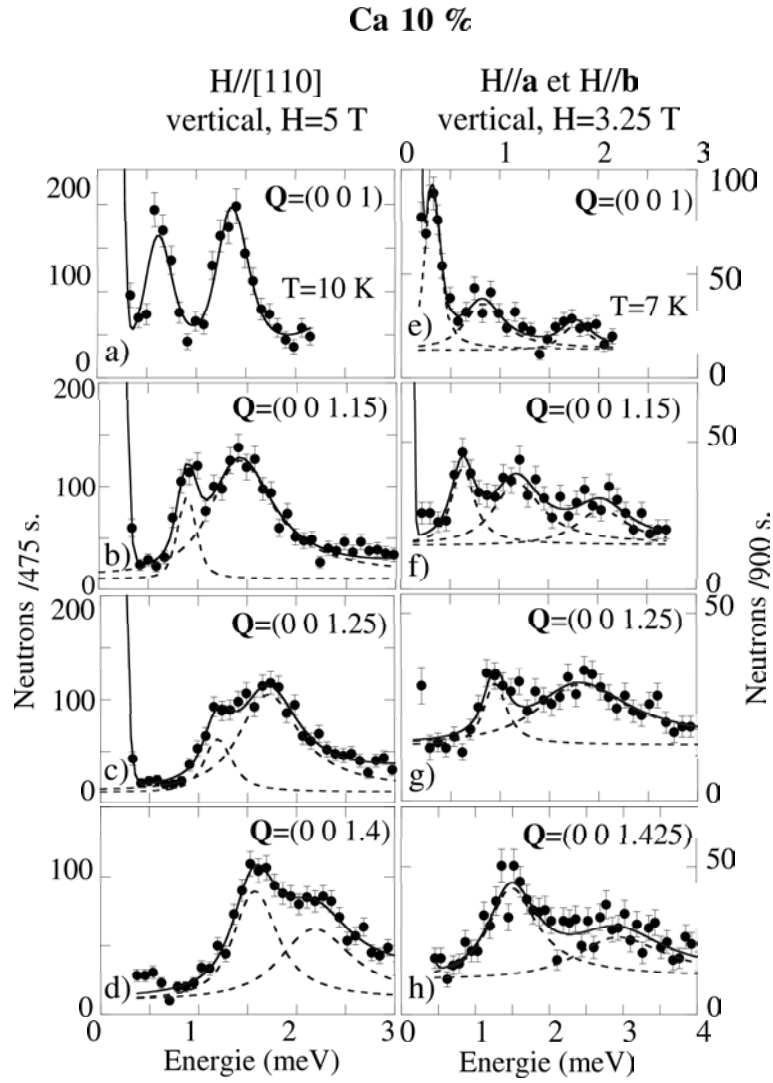


FIG. 3.17 – Spectres en énergie pour quatre valeurs de  $\mathbf{Q}$  différentes et à champ constant. Pour le panneau de gauche,  $H//[110]$  et  $H=5$  T. Pour le panneau de droite,  $H//\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Ces spectres ont été obtenus avec des résolutions différentes,  $K_f$  variant de 1.3 à 1.55  $\text{\AA}^{-1}$ .

### 3.2.3 Effet du champ magnétique sur la dispersion des ondes de spin

#### $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

Nous avons mesuré la dispersion des ondes de spin sous champ dans la direction  $[001]$ . La figure 3.17 représente les spectres obtenus à différentes valeurs de  $\mathbf{Q}$  pour un champ constant, 5 teslas pour  $H//[110]$  et 3.25 teslas pour  $H//\vec{a}$  et  $H//\vec{b}$ . Le cas  $H//\vec{c}$ , où aucun changement n'est attendu par rapport au champ nul, n'a pas été considéré.

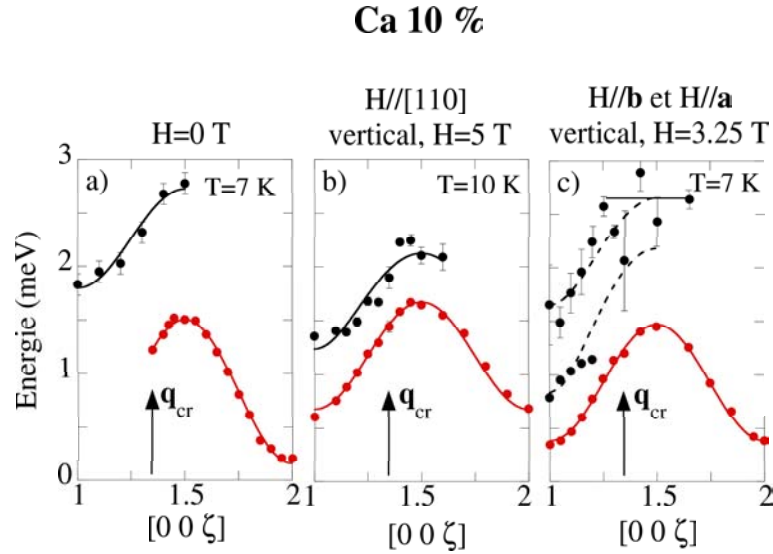


FIG. 3.18 – Courbes de dispersion pour le composé Ca 10%, le long de la direction  $[00\zeta]$  à champ nul a), sous champ vertical  $H//[110]$  et  $H=5$  T b), sous champ vertical  $H//\vec{b}$  (et  $H//\vec{a}$ ) et  $H=3.25$  T c). Les courbes en pointillés correspondent à une extrapolation de la branche de haute énergie avec la même constante de couplage antiferromagnétique pour  $H//\vec{b}$  que pour  $H//\vec{a}$ .  $q_{cr}$  indique la limite de l'observation de la branche de basse énergie.

Pour  $H//[110]$  et  $H=5$  T (figure 3.17, panneau de gauche et figure 3.18 b) le décalage vers le bas de la branche de haute énergie est principalement dû à la diminution de l'anisotropie magnétique et donc de son gap. Par ailleurs, de manière étonnante et en opposition avec les mesures à champ nul, la branche de basse énergie est mesurable à tout  $q$  sous champ, ce qui explique l'apparition d'un nouveau mode de basse énergie en  $\mathbf{Q}=(001)$ . Le décalage vers le haut de la branche de basse énergie correspond à l'énergie de Zeeman,  $g\mu_B H$ , fournie par le champ magnétique. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, nous mesurons seulement deux branches d'ondes de spin sous champ  $H//[110]$ , ce qui exclut un scénario de séparation de phase.

Pour  $H//\vec{a}$  et  $\vec{b}$  et  $H=3.25$  T (Figure 3.17, panneau de droite et figure 3.18 c), jusqu'à  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 1,2)$ , trois modes bien définis sont mesurés (deux modes de haute énergie reliés à deux domaines de macles différents et un mode de basse énergie). Une discontinuité se produit autour de  $q_{cr}$  et seulement deux modes sont mesurés pour  $\mathbf{Q}\geq(0\ 0\ 1,25)$ . On voit clairement sur la figure 3.17 que le mode d'énergie intermédiaire a disparu et que le mode de haute énergie s'élargit. Il devient très amorti et non dispersé avec une énergie d'environ 2.7 meV. Un tel niveau indique la présence de défauts magnétiques dans la matrice antiferromagnétique cantée. Nous discuterons de la nature de ces défauts ci-dessous. Ce niveau plat est superposé, en bord de zone, à la branche de haute énergie pour  $H//\vec{a}$ , qui est beaucoup moins perturbée par le champ magnétique.

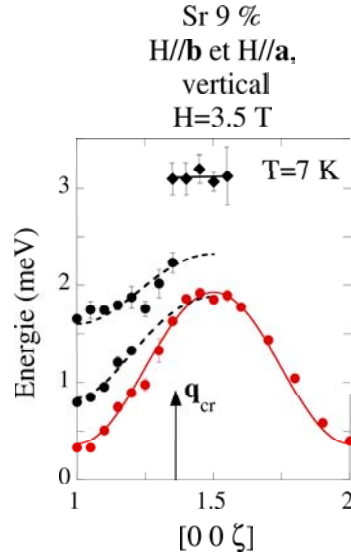


FIG. 3.19 – Courbes de dispersion pour le composé Sr 9%, le long de la direction  $[00\zeta]$  sous champ vertical  $H//\vec{b}$  (et  $H//\vec{a}$ ) et  $H=3.5$  T. Les courbes en pointillés correspondent à une extrapolation de la branche de haute énergie avec la même constante de couplage antiferromagnétique qu'à champ nul.  $q_{cr}$  indique la limite de l'observation de la branche de basse énergie.

En conclusion, quand on applique le champ magnétique dans une direction différente de  $\vec{c}$ , les deux branches d'ondes de spin subissent des changements importants. La branche de basse énergie devient mesurable à tout  $\mathbf{q}$ . Son énergie augmente approximativement de  $g\mu_B H$  quelle que soit la direction du champ. Pour la branche de haute énergie, on observe deux phénomènes. Premièrement, dès que la composante antiferromagnétique des spins quitte l'axe  $\vec{b}$ , le gap décroît et toute la courbe est décalée à plus basse énergie. De manière plus surprenante, pour  $H//\vec{b}$ , cette branche n'est mesurable que pour  $q \leq q_{cr}$ . Au bord de zone, son intensité est transférée sur un niveau plat. Cela révèle un changement important de la dynamique de spin. L'étude du composé Sr 9% nous permet de mieux comprendre cette observation.

### $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$

La courbe de dispersion à champ magnétique constant de 3.5 teslas est représentée figure 3.19. Comme pour le Ca 10 %, la branche de basse énergie est identique pour les deux domaines  $H//\vec{a}$  et  $H//\vec{b}$  et est mesurable à tout  $q$ . La branche de haute énergie a des caractéristiques essentiellement similaires à celles du composé Ca 10%. La branche qui démarre à 0.8 meV, attribuée au domaine  $H//\vec{b}$ , disparaît au-delà de  $q_{cr}$ . Son intensité passe alors sur un niveau plat autour de 3 meV. Les mesures en bord de zone, où les différentes branches sont très proches, sont délicates. Cependant, la branche commençant

à 1.7 meV, attribuée au domaine pour lequel  $H//\vec{a}$ , est mesurée dans un large domaine de  $q$  et apparaît peu perturbée par le champ.

### 3.3 Conclusion

Lors d'études précédant ce travail, la diffusion diffuse de neutrons avait permis de mettre en évidence des inhomogénéités ferromagnétiques de l'ordre de quelques Angströms, réparties avec un ordre liquide dans la matrice antiferromagnétique cantée. Cependant, le problème de savoir si la dynamique de ces systèmes était plutôt proche des excitations magnétiques d'un état canté moyen ou d'une séparation de phase avec des domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques n'était pas résolu. Une étude sous champ magnétique de ces systèmes a été entreprise pour clarifier cette situation.

*L'évolution de l'intensité des pics de Bragg* nous a permis de déterminer l'orientation des spins sous champ. La composante ferromagnétique des spins suit le champ alors que la composante antiferromagnétique quitte son axe de facile aimantation pour se mettre perpendiculaire au champ. Le caractère progressif de cette transition peut s'expliquer par la présence des inhomogénéités magnétiques. Par ailleurs, les intensités des pics de Bragg ferromagnétiques et antiferromagnétiques varient de manière continue et simultanée, indiquant qu'ils caractérisent une même phase magnétique et non deux phases différentes. De plus, cette transition a un effet spectaculaire sur la dynamique de spin.

*L'évolution des gaps en  $\mathbf{Q}=(001)$*  sous champ a permis de préciser leur origine.

Le gap de la branche de haute énergie a une valeur de 2.7 meV dans le composé pur à champ nul [Moussa96]. Dans ce cas, sa relation avec l'énergie d'anisotropie est évidente et les spins sont spontanément alignés le long de l'axe  $\vec{b}$ . Cela s'explique par le couplage spin orbite et l'ordre orbital induit par l'effet Jahn-Teller [Matsumoto70]. Par continuité, ce gap est également relié à la matrice antiferromagnétique cantée dans les composés dopés. Cependant, sa valeur (1.9 meV) reste, de manière très surprenante, constante dans tout l'état canté (cf. figure 14 dans [Biotteau01]) alors que les autres paramètres (intégrales de super échange ...) varient avec  $x$ . Ces observations remettent en question la nature de ce gap. Les mesures sous champ magnétique prouvent que ce gap (très sensible à la direction de la composante antiferromagnétique) est toujours relié à l'énergie d'anisotropie et que l'axe  $\vec{b}$  reste l'axe de facile aimantation de la composante antiferromagnétique.

Le gap de basse énergie, mesuré aussi bien en  $\mathbf{Q}=(002)$  qu'en  $\mathbf{Q}=(001)$  sous champ magnétique perpendiculaire à  $\vec{c}$ , est dix fois plus faible que le gap de haute énergie à champ nul. Cela indique une faible anisotropie de la composante ferromagnétique des spins selon l'axe  $\vec{c}$  et explique qu'elle suive facilement le champ. L'énergie de ce gap augmente d'en-

viron  $g\mu_B H$ , quelle que soit la direction du champ.

*L'étude des ondes de spin* nous a également informé sur l'état magnétique de base de ces composés faiblement dopés.

L'étude à champ nul a éliminé l'hypothèse d'un état antiferromagnétique canté moyen : les deux branches d'ondes de spin mesurées ne se croisent pas en bord de zone comme attendu dans ce cas. Au contraire, ces deux branches rappellent plutôt les observations effectuées dans les composés antiferromagnétiques avec des inhomogénéités intrinsèques réparties de manière homogène dans la matrice [Cowley76]. Deux branches parallèles, dans des domaines d'énergie distincts, sont alors observées et attribuées respectivement à la matrice et aux inhomogénéités. Cependant, l'étude sous champ magnétique a également éliminé l'hypothèse d'une séparation de phase entre régions ferromagnétiques et antiferromagnétiques : nous avons toujours observé deux branches, sous champ comme à champ nul, contrairement à ce qui est attendu dans le cas d'une séparation de phase.

La branche de basse énergie apparaît à tout  $q$  sous champ magnétique perpendiculaire à  $\vec{c}$ , y compris autour du pic de Bragg antiferromagnétique (001). Cela souligne le caractère mixte de cette branche avec des caractéristiques ferromagnétiques (faible gap augmentant de l'énergie de Zeeman sous champ) et une périodicité antiferromagnétique. Cela montre que cette branche résulte de l'interaction entre le couplage de type double échange à l'intérieur des amas et le couplage entre les amas à travers la matrice cantée, plutôt de type super échange. Quand on applique un champ magnétique, le changement de symétrie induit par la rotation de la composante ferromagnétique en dehors de l'axe  $\vec{c}$  peut expliquer que cette branche soit alors visible à tout  $q$ .

La branche de haute énergie, reliée à la matrice cantée, est fortement perturbée par la réorientation des spin sous champ dans le cas  $H//\vec{b}$ . L'observation d'un niveau d'énergie plat atteste la présence de défauts magnétiques dans la matrice. La valeur de ce niveau (2.7 et 3 meV pour le Ca 10% et le Sr 9% respectivement) est très proche de la valeur de la branche de haute énergie en bord de zone, à champ nul. Ces défauts peuvent s'expliquer par le caractère inhomogène de l'état magnétique de base. Ils ont peut-être pour origine des spins qui n'ont pas tourné et restent attachés à l'axe  $\vec{b}$ . Quand l'aimantation des amas tourne, elle entraîne avec elle les spins de la matrice cantée les plus proches, mais laisse les spins les plus éloignés inchangés. Aux grandes longueurs d'ondes (petits  $q$ ), les ondes de spin ne sont pas sensibles à ces défauts. Quand on approche du bord de zone (grand  $q$ ), les ondes de spins, correspondant à de petites longueurs d'onde, disparaissent et seules les excitations locales sont observées. Cela montre, une fois de plus, l'importance du couplage des spins avec le réseau. La réorientation des spins est moins perturbante pour la dynamique de spin dans le cas  $H//[110]$  où la composante antiferromagnétique des spins reste partiellement selon  $\vec{b}$ .



---

Cette étude sous champ magnétique modéré a confirmé l'image d'un état antiferromagnétique canté modulé avec deux composantes ferromagnétique et antiferromagnétique couplées. Elle souligne le rôle majeur de l'axe  $\vec{c}$  pour la composante ferromagnétique et de l'axe  $\vec{b}$  pour la composante antiferromagnétique. Elle élimine définitivement la possibilité d'un état canté moyen ou d'une séparation de phase.



# Chapitre 4

## L'état ferromagnétique et isolant.

*L'étude de l'état ferromagnétique et isolant a constitué la plus grande partie de mon travail de thèse. Cet état s'étend entre  $0.125 \leq x_{Ca} \leq 0.22$  pour les composés dopés au calcium et  $0.1 \leq x_{Sr} \leq 0.17$  pour ceux dopés au strontium. La principale caractéristique de la résistivité dans ce domaine de dopage est d'avoir un comportement quasi-métallique ( $d\rho/dT > 0$ ) juste en dessous de la température de Curie,  $T_C$ , et un comportement isolant à basse température, en contradiction avec la théorie du double échange qui associe ferromagnétisme et métallicité. C'est justement pour essayer d'éclaircir les mécanismes qui font de ces composés de mauvais métaux ou même des isolants (ordre de charge, ordre orbital, ségrégation de charges ...) que cette étude a été entreprise.*

*Celle-ci a été centrée autour de trois échantillons différents : deux dopés au calcium,  $La_{0.83}Ca_{0.17}MnO_3$  (Ca 17%) et  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  (Ca 20%), et un troisième dopé au strontium,  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  (Sr 12.5%). Les deux premiers échantillons ont été synthétisés au Moscow State Steel and Alloys Institute par Y. Mukovskii et D. Shulyatev. Le dernier,  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ , a été synthétisé par Pascal Reutler au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay.*

*L'étude à champ nul des composés Sr 12,5% et Ca 20% était déjà largement commencée par Fernande Moussa, Martine Hennion et Gaël Biotteau [Biotteau01, Moussa03] au début de cette thèse, certaines parties de ce chapitre ne constitueront donc que des rappels des résultats déjà obtenus à mon arrivée au laboratoire. D'autres parties, comme l'étude du composé Ca 17% et l'étude en température, sous champ magnétique et en neutrons polarisés des composés Ca 20% et Sr 12.5 %, constituent plus spécifiquement mon travail de thèse. Dans un premier temps, nous présenterons séparément les résultats concernant chacun de ces trois composés, puis nous les comparerons dans la dernière partie de ce chapitre.*

## 4.1 $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ .

*L'étude de ce composé est complètement nouvelle. Cette concentration se situe juste au-delà de la concentration  $x=0.125$  déjà étudiée [Biotteau01] caractérisant la limite entre l'état antiferromagnétique canté et l'état ferromagnétique et isolant. A  $x=0.125$ , les pics de Bragg antiferromagnétiques disparaissent ainsi que la branche d'ondes de spin reliée à la composante antiferromagnétique dans l'état antiferromagnétique canté (cf. chapitre 3). Une seule branche d'ondes de spin est donc observée en cohérence avec le nombre de degrés de liberté du ferromagnétisme.*

### 4.1.1 Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température.

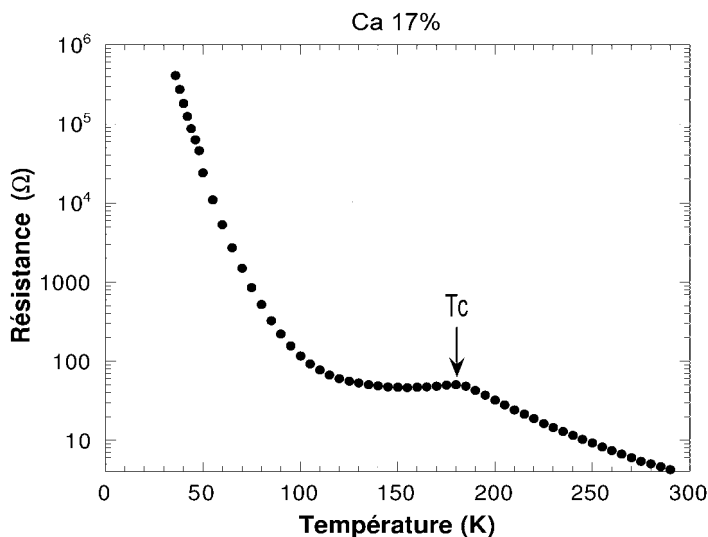


FIG. 4.1 – Résistivité du composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  en fonction de la température [Biotteau00].

Nous avons voulu tout d'abord caractériser l'échantillon de  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  en déterminant ses propriétés de transport et ses propriétés magnétiques et structurales.

Les mesures de résistivité effectuées par T. Palstra de l'université de Groningen (Hollande) [Biotteau00] sur notre échantillon, sont reportées figure 4.1 et montrent un comportement caractéristique de cette phase ferromagnétique : au-dessus de  $T_C=175$  K, l'échantillon est isolant puis sa résistivité diminue légèrement et un comportement quasi-métallique est observé juste en dessous de  $T_C$ . A plus basse température,  $T < 130$  K, la résistivité augmente à nouveau et le composé redevient isolant.

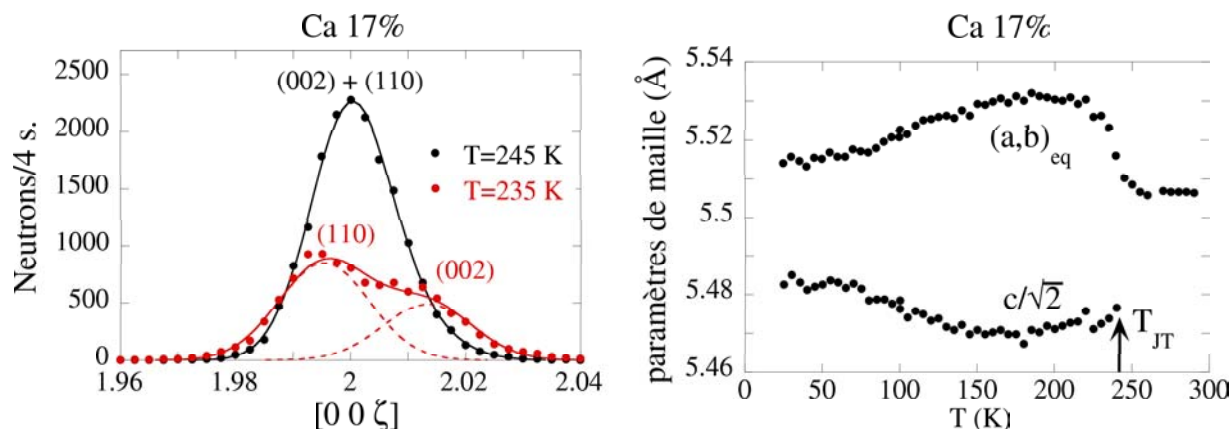


FIG. 4.2 – Panneau de gauche : pics de Bragg (002) et (110) appartenant à deux domaines de macles différents. Les deux pics, superposés à 245 K (ronds noirs), peuvent être séparés à  $T=235\text{ K}$  (ronds rouges) en dessous de la transition Jahn-Teller ( $T_{JT}=240\text{ K}$ ).

FIG. 4.3 – Panneau de droite : évolution des paramètres  $(a,b)_{eq}=\sqrt{2/(1/a^2+1/b^2)}$  et  $c/\sqrt{2}$  en fonction de la température.

Nous avons également étudié la structure cristallographique de ce composé. A haute température, la maille cristallographique est pseudo-cubique ( $a=b=c$ ) mais reste indexée dans le groupe d'espace orthorhombique Pbnm. La transition Jahn-Teller a lieu à  $T_{JT}=240\text{ K}$  et la maille devient orthorhombique ( $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ ) à cause des déformations provoquées par l'ordre orbital qui se met alors en place. Ce changement est particulièrement visible au niveau des pics de Bragg (cf. figure 4.2). Par exemple, au-dessus de  $T_{JT}$ , les pics (002) et (110) sont superposés à cause du maillage et de l'égalité des paramètres de maille. Au-dessous de  $T_{JT}$ , ils peuvent être séparés car les paramètres de maille ne sont plus égaux.

A partir des positions des pics de Bragg (002) et (110), la variation des paramètres de mailles  $c/\sqrt{2}$  et  $(a,b)_{eq}=\sqrt{2/(1/a^2+1/b^2)}$  en fonction de la température est reportée figure 4.3. En dessous de  $T_{JT}$ , l'orthorhombicité augmente rapidement jusqu'à 200 K où elle se stabilise, puis redécroit doucement en dessous de 150 K sans jamais disparaître totalement. Cette variation des paramètres de maille est caractéristique des composés ferromagnétiques et isolants.

Dans les composés dopés au calcium, nous observons des pics de surstructure en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 2l+1)$ . La figure 4.4 montre l'évolution de la raie de surstructure (003) en fonction de la température, son intensité augmente à partir de 130 K. Par ailleurs, nous avons été confrontés à de fortes irréversibilités lors de ces mesures : la figure 4.5 montre cette même raie mesurée lors d'une expérience différente où l'intensité augmente à 250 K et est maximum autour de  $T_C=175\text{ K}$ , puis baisse doucement jusqu'à 50 K. Cette évolution rappelle celle mesurée par Niemoller et al. [Niemoller99] pour le pic de Bragg de surstructure  $(1.5\ -0.5\ 0)_{cub}$ .

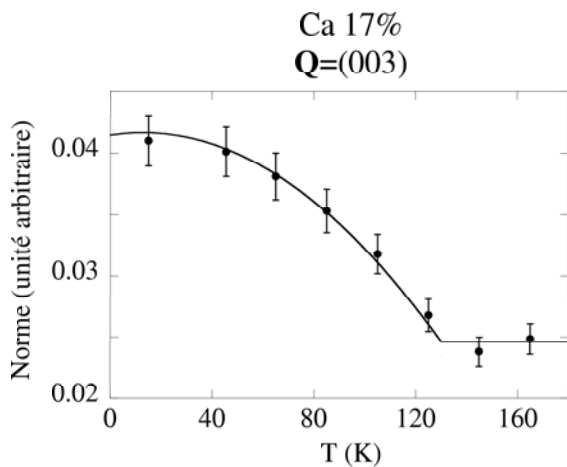


FIG. 4.4 – *Panneau de gauche : évolution de la norme du pic de Bragg (003) en fonction de la température lors d'une première expérience.*

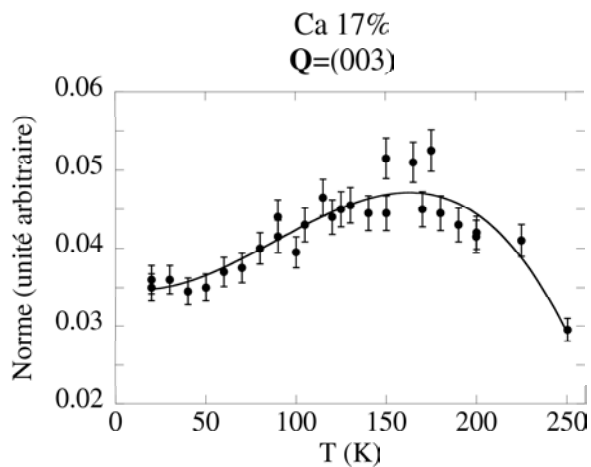


FIG. 4.5 – *Panneau de droite : évolution de la norme du pic de Bragg (003) en fonction de la température lors d'une expérience ultérieure.*

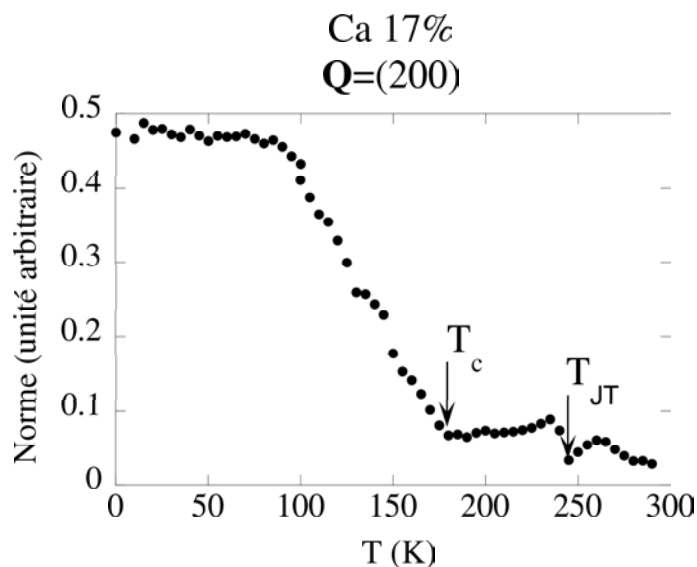


FIG. 4.6 – *Evolution de l'intensité du pic de Bragg (200) en fonction de la température.*

Un certain nombre de signatures caractéristiques de la transition structurale observée pour le composé dopé au strontium ( $x=0.125$ ) à la température  $T_{O'O''}$  (apparition des raies de surstructure, diminution de l'orthorhombicité, augmentation de la résistivité ...), sont donc également observées dans l'échantillon de Ca 17 %. Cependant ici, nous n'avons jamais mesuré les pics de surstructure en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 1+1/2)$ , contrairement aux composés dopés au strontium. De plus, tous ces phénomènes sont progressifs et ne se produisent pas à la même température.

Enfin nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques de ce composé. L'évolution de l'intensité du pic de Bragg ferromagnétique (200) en fonction de la température est reportée figure 4.6. Outre un accident d'intensité d'origine structurale qui correspond à la transition Jahn-Teller  $T_{JT}=240$  K, un deuxième accident indique l'apparition de l'ordre ferromagnétique à grande distance en dessous de  $T_C=175$  K. Cependant, l'augmentation de l'intensité en dessous de  $T_C$ , est linéaire entre 175 K et 100K ce qui suggère une sous-aimantation dans ce domaine de température par rapport à un composé ferromagnétique classique. A partir de 100 K, l'intensité sature et reste constante jusqu'à basse température. Cette sous-aimantation apparaît comme une caractéristique de cette phase ferromagnétique quasi-métallique.

En conclusion, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, ce composé se révèle être un mauvais métal ainsi qu'un composé ferromagnétique mal ordonné. A basse température, dans la phase ferromagnétique et isolante, l'orthorhombicité moyenne décroît, des modifications structurales longue distance (pics de surstructure) peuvent apparaître avec de fortes irréversibilités. Cependant, nous n'observons pas les pics de surstructure  $(0\ 0\ 1+1/2)$  caractéristiques de l'ordre de charge correspondant à la stoechiométrie 1/8.

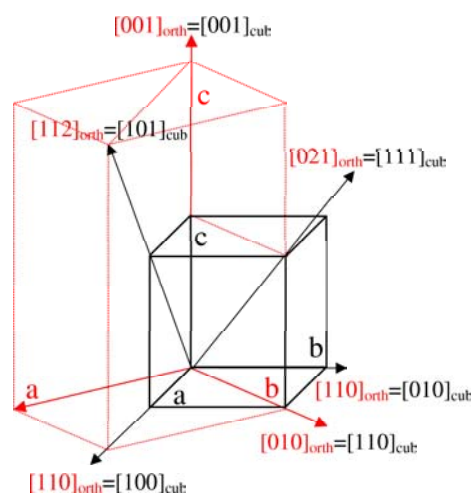


FIG. 4.7 – Représentation de la maille orthorhombique par rapport à la maille cubique. On peut passer d'une notation à l'autre de la manière suivante :  $(h\ k\ l)_{cub} = (\frac{h+k}{2}\ \frac{h-k}{2}\ \frac{l}{2})_{ortho}$ .

### 4.1.2 Evolution des ondes de spin en fonction de la température.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que ce composé est orthorhombique, les pics de Bragg ont donc été indexés dans cette notation. Cependant, les couplages magnétiques ne tiennent pas compte de cette orthorhombicité, c'est pourquoi, en ce qui concerne la dynamique de spin, il est plus facile de raisonner dans la notation cubique que nous allons maintenant utiliser. Nous avons ainsi reporté l'équivalence existant entre ces deux notations, cf. figure 4.7. Par ailleurs, du point de vue du magnétisme, les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont équivalents. A cause du maillage, les directions  $[100]$ ,  $[010]$ , équivalentes du point de vue magnétique, et  $[001]$  sont superposées. De même les directions  $[011]$  et  $[101]$ , équivalentes, et  $[110]$  sont superposées. Dans la direction  $[111]$ , tous les domaines de macles sont équivalents.

#### a) Courbes de dispersion selon $[100]$ , $[010]$ et $[001]$ .

Dans les figures 4.8 et 4.9, nous avons reporté les courbes de dispersion en séparant les directions  $[100]$  et  $[010]$  d'une part et  $[001]$  d'autre part, pour différentes températures. La séparation entre ces différentes directions a pu se faire sans équivoque grâce à la similarité observée avec la branche d'ondes de spin très anisotrope du composé  $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ , reportée figure 4.10. Comme pour  $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ , le couplage ferromagnétique est beaucoup plus fort dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  que selon l'axe  $\vec{c}$ .

A haute température, à  $T=150$  K, une seule branche d'ondes de spin dispersée en fonction de  $q$  est mesurée. Elle est notée  $d^*$  ( $d$  pour dispersée) dans la direction  $[001]$  et  $d$  dans la direction  $[100]$ .

*Les directions  $[100]$  et  $[010]$*  : l'élément nouveau le plus frappant, par rapport à la dynamique de spin du composé  $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ , est l'apparition pour  $q > 0.2$  d'un niveau non dispersé, noté 1. L'existence d'un gap entre ce niveau et la branche d'ondes de spin dispersée montre qu'une interaction existe entre ces deux types de modes, propagatif et non dispersé. Cela permet d'attribuer définitivement ce niveau aux directions  $[100]$  et  $[010]$  et non à la direction  $[001]$ .

*La direction  $[001]$*  : la branche d'ondes de spin dispersée a une périodicité double de celle observée dans les directions  $[100]$  et  $[010]$  et n'est pas mesurable jusqu'au bord de zone. Ces caractéristiques sont similaires à celles de la branche de basse énergie dans l'état canté et isolant ainsi que dans le composé  $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ , et permet de supposer que toutes ces branches sont de même nature. En dépit de son caractère ferromagnétique, cette branche est donc toujours sensible à la périodicité du couplage antiferromagnétique



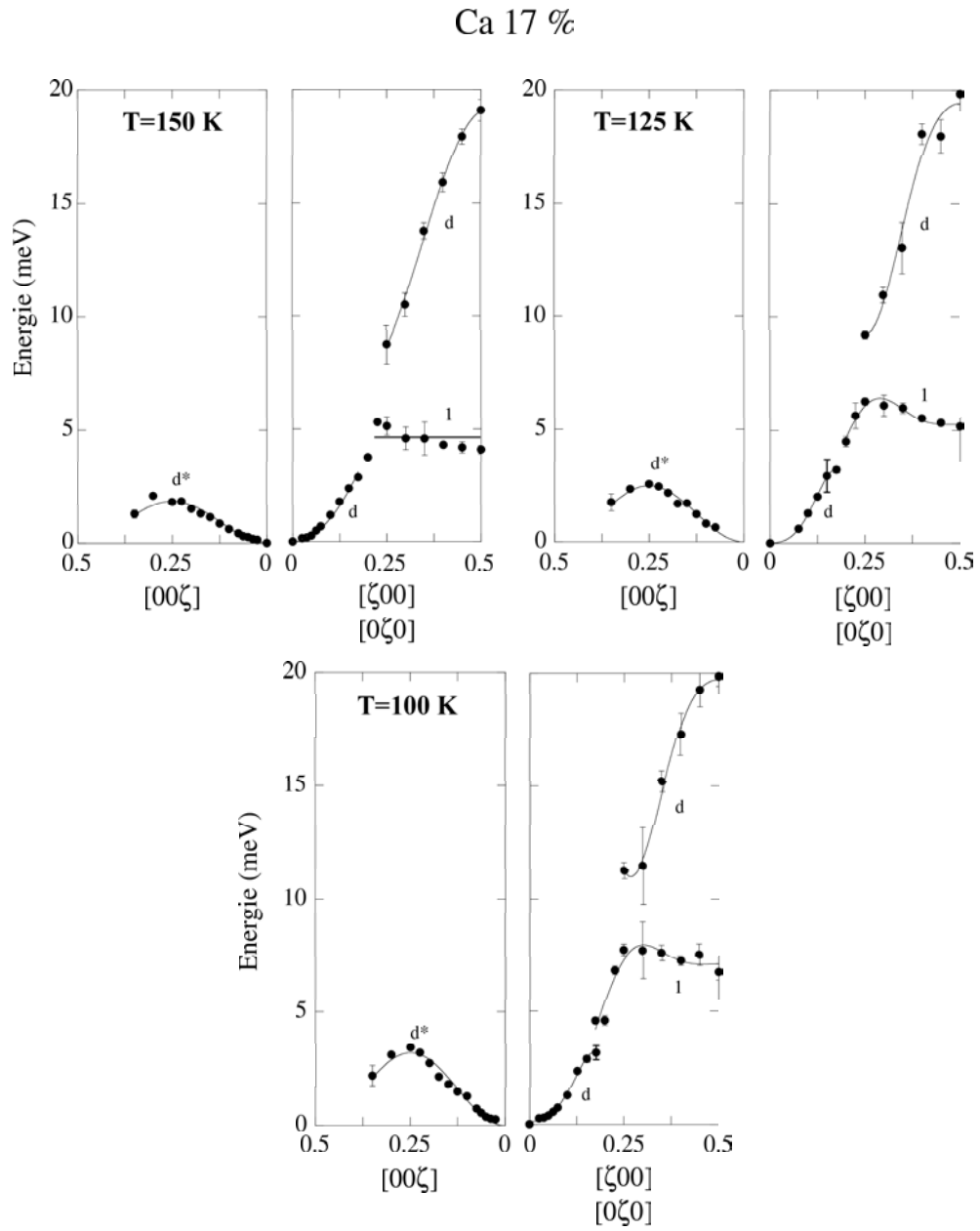


FIG. 4.8 – Dispersion des ondes de spin dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[100]$  superposées, pour des températures  $T=150\text{ K}$ ,  $125\text{ K}$  et  $100\text{ K}$ .

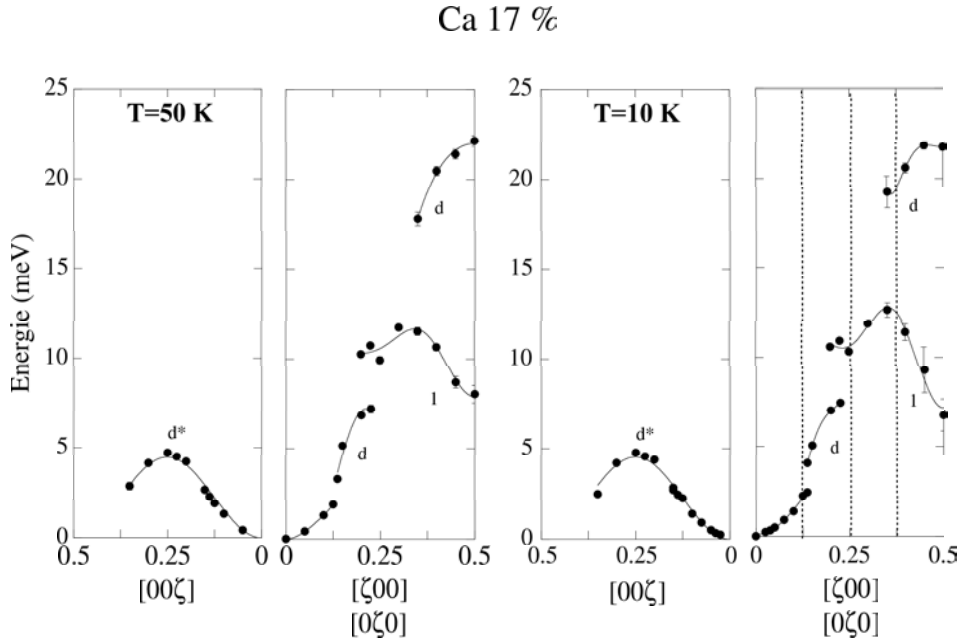


FIG. 4.9 – Dispersion des ondes de spin dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, pour des températures  $T=50$  K et  $10$  K.

de type super échange le long de l'axe  $\vec{c}$ , associé à l'ordre orbital du composé pur. Nous remarquons que, dans cette direction, aucun niveau non dispersé n'est observé.

Lorsqu'on diminue la température, l'onde de spin propagative se durcit dans toutes les directions, en accord avec le comportement d'un composé ferromagnétique classique. Le niveau non dispersé, noté 1, voit également son énergie augmenter, et se module en fonction de  $q$ . On assiste à une ouverture plus marquée des gaps entre les ondes de spin propagatives et le niveau non dispersé dans les directions  $[100]$  et  $[010]$ . L'interaction entre ces deux modes se renforce.

L'évolution en fonction de la température des deux modes, dispersé et non dispersé, mesurés en  $q=0.5$ , est reportée figure 4.11. L'intensité du mode attribué aux ondes de spin propagatives, noté  $d$ , augmente aux dépens de celle du mode non dispersé, noté 1, à mesure que la température diminue. En conséquence, à basse température, si l'on suit le mode de plus forte intensité, on se rapproche de la dispersion d'un composé ferromagnétique classique. Il existe également, pour une température donnée, un échange d'intensité entre ces deux modes en fonction de  $q$ , cf. figure 4.12. Lorsque l'on augmente la valeur de  $q$ , l'intensité du mode dispersé augmente aux dépens de celle du mode non dispersé. Là encore, le mode de plus forte intensité est proche de la dispersion d'un composé ferromagnétique classique. Ces deux faits expérimentaux montrent que les deux modes sont étroitement liés et appartiennent à un même système de spins.

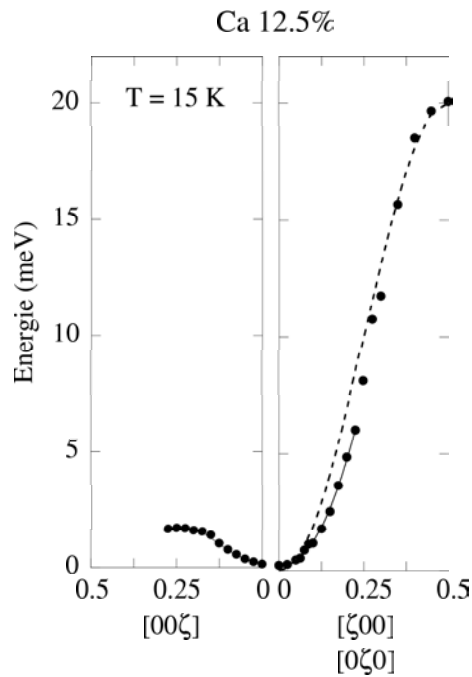


FIG. 4.10 – Dispersion des ondes de spin dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, à  $T=15\text{ K}$  pour le composé  $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$  [Biotteau01]. Dans les directions  $[100]$  et  $[010]$  il n'est pas possible de modéliser la dispersion des ondes de spin par un modèle de type Heisenberg (courbe en pointillés) à tout  $q$ . Cela n'est possible qu'en bord de zone de Brillouin pour les grandes valeurs de  $q$ . Pour les faibles valeurs de  $q$ , les données expérimentales ont été modélisées par une parabole.

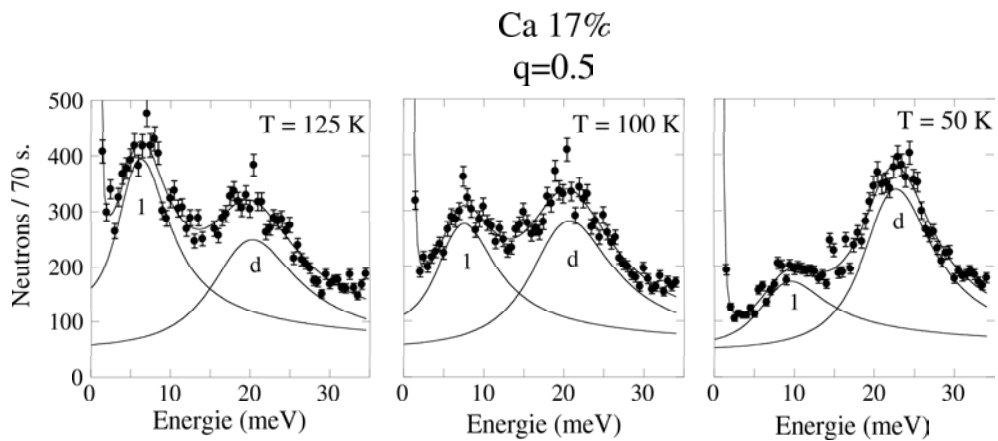


FIG. 4.11 – Spectres en énergie en  $q=0.5$ , à  $T=125\text{ K}$ ,  $100\text{ K}$  et  $50\text{ K}$ .

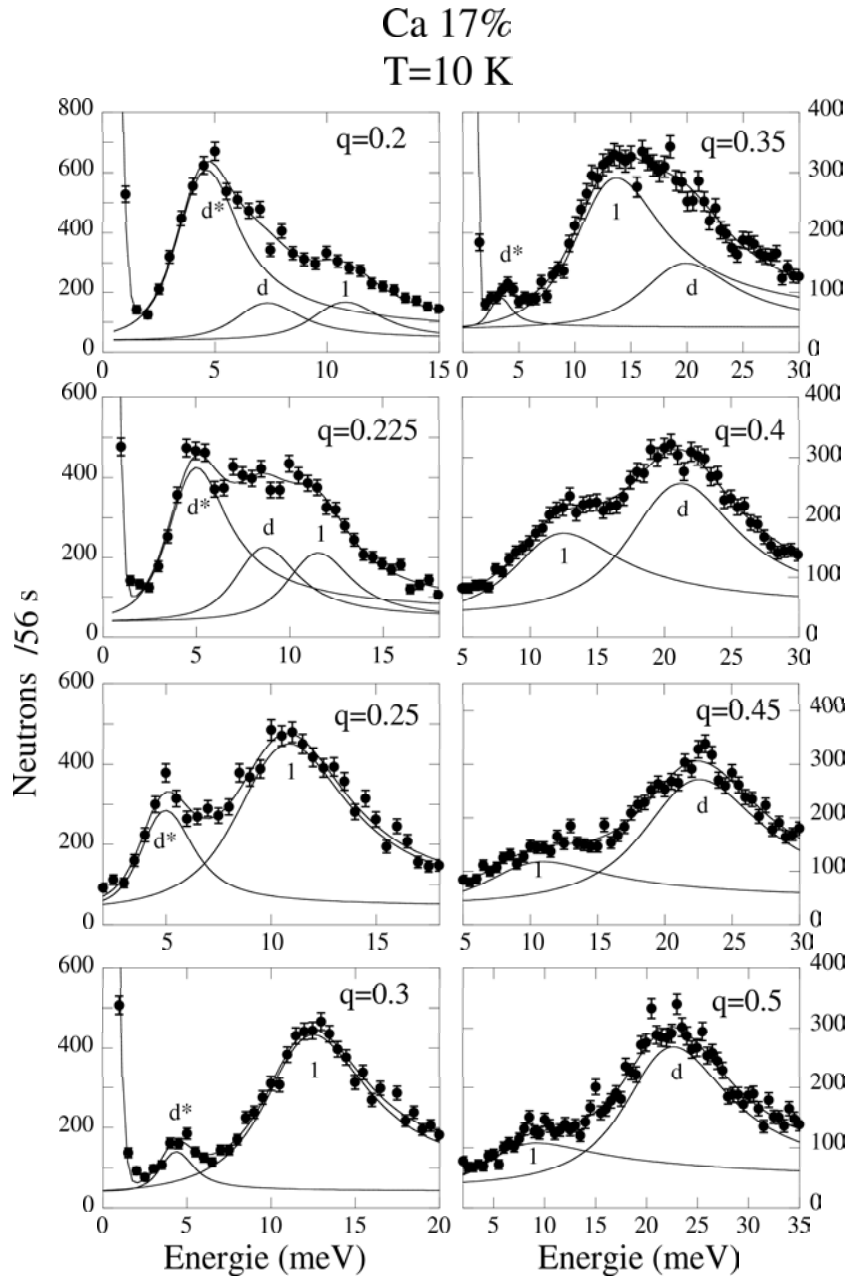


FIG. 4.12 – Spectres en énergie dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposés, à  $T=10$  K.

A basse température,  $T=10$  K, la modulation de la branche d'ondes de spin autour de 10 meV est centrée en  $q \approx 0.375$  comme le montre la figure 4.9, panneau de droite. De plus, des gaps apparaissent dans la courbe de dispersion des ondes de spin à des valeurs particulières de  $q = \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ . Ces observations sont en accord avec un repliement des ondes de spin en des points spécifiques du réseau réciproque. Elles indiquent une nouvelle périodicité du système, dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , égale à quatre mailles perovskite.

L'évolution en fonction de  $q$  des spectres en énergie mesurés à  $T=10$  K, dans les directions [100], [010] et [001] superposées, est présentée figure 4.12. Elle met en évidence les problèmes expérimentaux dus au maillage et illustre l'échange d'intensité entre les modes dispersés et non dispersés, dans les directions [100] et [010] en fonction de  $q$ . Par exemple, pour  $q=0.2$  et  $q=0.225$ , trois modes distincts sont observés, appartenant à des directions cristallographiques différentes. Celui de plus basse énergie appartient à la branche d'ondes de spin dispersée ( $d^*$ ) dans la direction [001]. Les deux modes de plus haute énergie correspondent respectivement aux ondes de spin propagatives ( $d$ ) et aux ondes de spin non dispersées (1) dans les directions [100] et [010]. En  $q=0.25$  et  $q=0.3$ , seulement deux modes sont observés, attribués respectivement à la branche dispersée ( $d^*$ ) dans la direction [001], et à la branche modulée autour de 10 meV (1) dans les directions [100] et [010]. L'intensité du mode ( $d^*$ ) décroît rapidement en fonction de  $q$  pour disparaître totalement en  $q=0.4$ . Les ondes de spin propagatives ( $d$ ) sont perturbées quand elles croisent les ondes de spin non dispersées (1) : elles ne sont donc pas mesurables entre  $0.25 \leq q \leq 0.3$ . A partir de  $q=0.35$ , ces ondes de spin propagatives sont à nouveau observées et leur intensité croît régulièrement avec  $q$  jusqu'au bord de zone, aux dépens du mode modulé autour de 10 meV.

Alors que nous nous sommes attachés dans ce paragraphe à décrire globalement la dispersion des ondes de spin, dans le paragraphe suivant nous nous concentrerons sur le domaine des faibles valeurs de  $q$ .

## b) Dispersion des ondes de spin aux faibles valeurs de $q$ selon [100], [010] et [001].

L'étude de la dispersion des ondes de spin aux faibles valeurs de  $q$  nous permet de caractériser davantage la nature du couplage ferromagnétique. Les courbes de dispersion à petit  $q$  dans les directions [100], [010] et [001] ont été obtenues grâce au programme hfit, cf. chapitre 2. Les mesures à différentes températures sont présentées figure 4.13. A 150 K, deux courbes de dispersion sont observées cf figure 4.15, notées  $d$  pour les directions [100] et [010] et  $d^*$  pour la direction [001]. On en déduit les valeurs de la constante de rigidité  $D_{ab} = 40 \pm 5 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et  $D_c = 18 \pm 3 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$  selon l'axe  $\vec{c}$ , à  $T=150$  K.

Quand on diminue la température, la courbe de dispersion  $d$  se confond avec la courbe

$d^*$  jusqu'au point  $q_c=0.1$  à 100 K, où un gap apparaît dans la branche  $d$ . La figure 4.16 illustre de manière claire ce phénomène : en  $q=0.1$ , deux modes sont mesurés à 150 K alors qu'un seul mode est observé à  $T=100$  K. En dessous de 100 K la valeur de  $q_c$  augmente pour se fixer à  $q_c=0.125$  à 50 K et 10 K. Par ailleurs, l'évolution des constantes de rigidité  $D_{ab}$  et  $D_c$ , caractérisant la force du couplage ferromagnétique en fonction de la température, est reportée figure 4.14.

Il faut ici souligner que pour un manganite isolant tel que  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ , on attendrait un ordre orbital à longue distance [Oleś02] entraînant un couplage ferromagnétique anisotrope. L'isotropie des ondes de spin aux faibles valeurs de  $q$  est donc étonnante. Elle signifie que le couplage magnétique, sondé par les grandes longueurs d'onde, n'est pas de même nature que celui sondé par les petites longueurs d'onde. A cette échelle plus locale, les directions  $\vec{c}$  et  $(\vec{a}, \vec{b})$  sont clairement différenciées.

### c) Dispersion des ondes de spin selon [110] (superposée à [101] et [011]) et selon [111].

Nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'un niveau non dispersé en fonction de  $q$  existait dans les directions [100] et [010] et qu'il n'était pas mesuré dans la direction [001]. Nous avons voulu vérifier si ce niveau existait également dans les autres directions de symétrie.

Les mesures dans ces autres directions ont été particulièrement difficiles du point de vue expérimental. En effet, pour atteindre des énergies suffisamment élevées, on est forcé de mesurer les excitations magnétiques dans des zones de Brillouin plus lointaines, à plus grand  $|\mathbf{Q}|$ . A cause du facteur de forme du manganèse qui décroît rapidement en fonction de  $\mathbf{Q}$ , l'intensité des excitations magnétiques est alors plus faible, tandis que celle des excitations phononiques devient plus forte (facteur de structure proportionnel à  $\mathbf{Q}^2$ ), gênant considérablement les mesures.

La dispersion des ondes de spin dans les directions [110] et [111] à 150 K et 10 K est reportée figure 4.17.

*Les directions [110], [101] et [011] :*

A  $T=150$  K, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, on mesure deux branches d'ondes de spin propagatives jusqu'en  $q=0.2$ . La branche de plus haute énergie donne une valeur de la constante de rigidité  $D_{ab}=43\pm 5$  meV.Å<sup>2</sup> proche de la valeur de  $D_{ab}=40\pm 5$  meV.Å<sup>2</sup> mesurée dans les directions [100] et [010] du plan, ce qui permet de l'attribuer à la direction [110]. La branche de plus basse énergie donne une valeur de

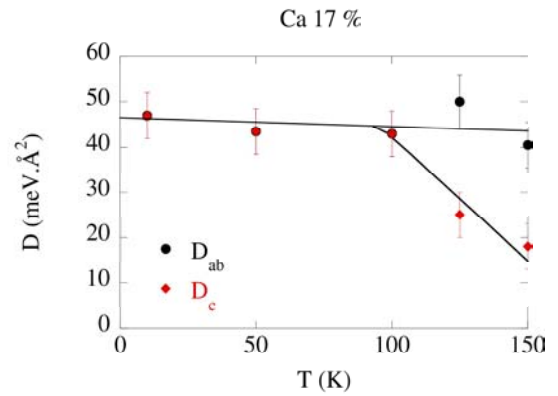
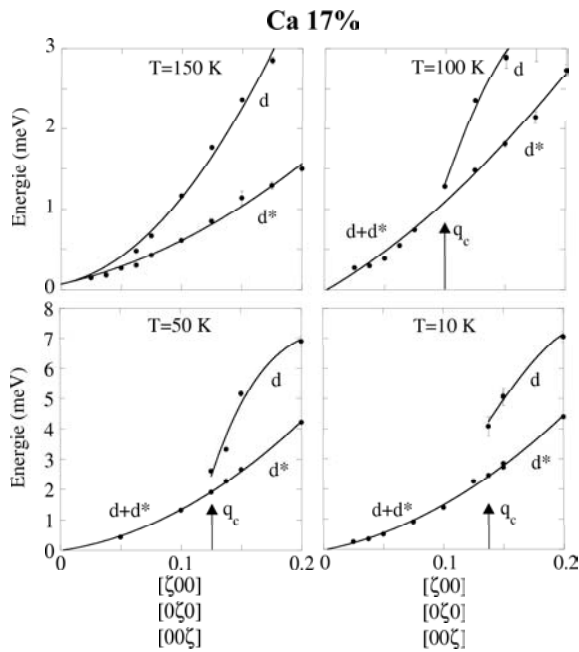


FIG. 4.13 – *panneau de gauche* : dispersion aux faibles valeurs de  $q$  dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, pour des températures  $T=150$  K,  $100$  K,  $50$  K et  $10$  K.

FIG. 4.14 – *panneau de droite* : valeur des constantes de rigidité  $D_{ab}$  et  $D_c$  en fonction de la température.

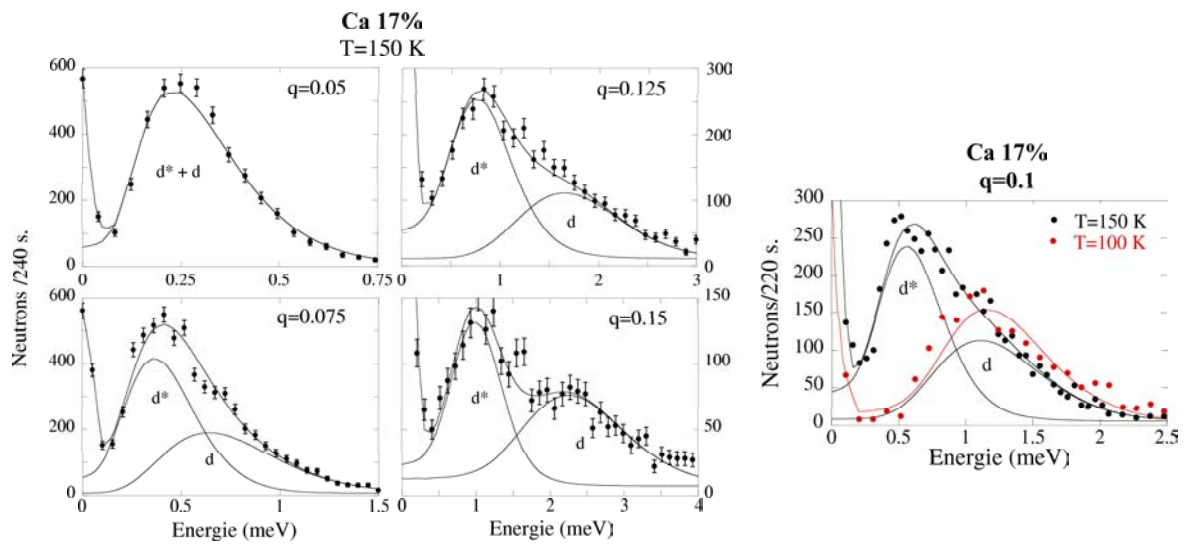


FIG. 4.15 – *Spectres en énergie* dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, à  $T=150$  K.

FIG. 4.16 – *Spectres en énergie* en  $q=0.1$  à  $150$  K (ronds noirs) et  $100$  K (ronds rouges).

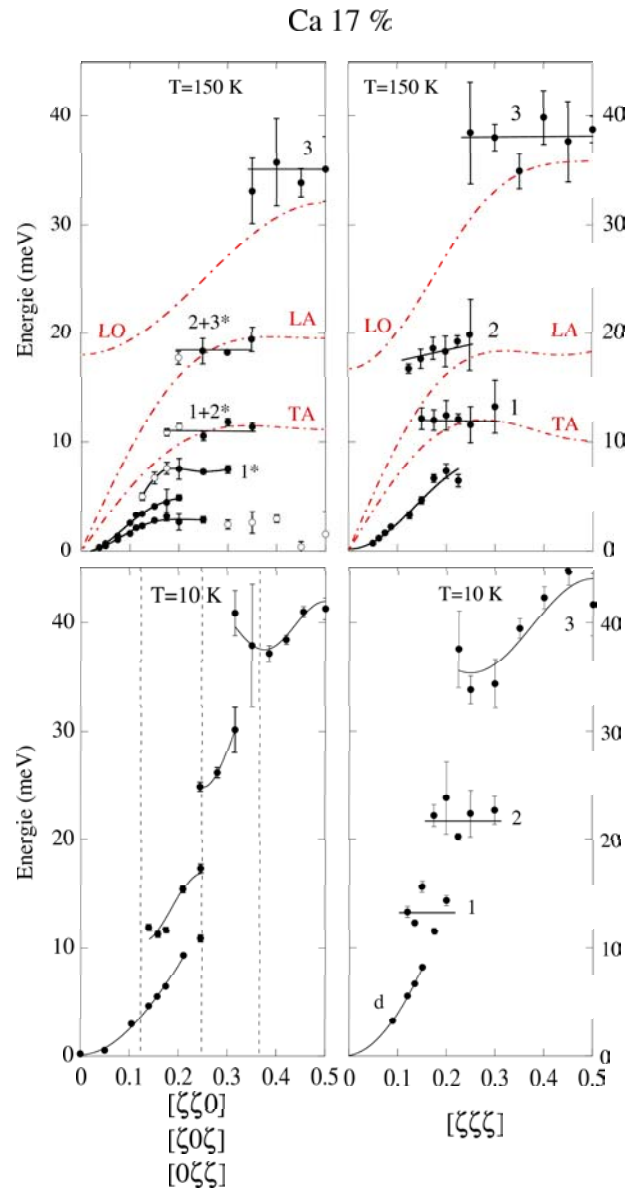


FIG. 4.17 – *Panneau de gauche : dispersion des ondes de spin dans les directions [110], [101] et [001] superposées à 150 K et 10 K. Du point de vue magnétique les directions [101] et [011] sont équivalentes. Panneau de droite : dispersion des ondes de spin dans la direction [111] à 150 K et 10 K. Dans cette direction, tous les domaines de macles sont équivalents. Nous avons également reporté en pointillés rouge la dispersion des phonons transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA) et longitudinal optique (LO) mesurés à température ambiante dans le composé dopé à 20 % de calcium.*



la constante de rigidité  $D=29\pm 3 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$  proche de ce qui est attendu dans les directions [011] et [101] :  $D=(D_{ab}+D_c)/2=(40+18)/2=29\pm 3 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ .

Au-delà de  $q=0.2$ , de larges gaps apparaissent et on ne mesure que des branches peu dispersées. Ces branches sont au nombre de quatre et leurs énergies moyennes sont égales à 7, 11, 18 et 36 meV respectivement. Nous verrons par la suite, paragraphe 4.2.3, qu'il est possible d'attribuer les trois niveaux supérieurs, notés 1, 2 et 3, à la directions [110] et les trois niveaux d'énergie inférieure, notés 1\*, 2\* et 3\*, aux directions [101] et [011]. Il faut noter la relation de multiplicité existant entre les énergies moyennes des trois branches de plus haute énergie :  $E_3=36 \text{ meV}$ ,  $E_2=E_3/2=18 \text{ meV}$  et  $E_1=E_2/2=E_3/4\approx 11 \text{ meV}$ .

A  $T=10 \text{ K}$ , dans la phase ferromagnétique et isolante, on ne mesure plus qu'une seule branche dispersée aux faibles valeurs de  $q$ , correspondant aux différents domaines de macles. Cela montre que les couplage magnétiques sont devenus isotropes. La valeur de la constante de rigidité est  $D\approx 45\pm 5 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$  en accord avec celle observée ( $45\pm 5 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ ) dans les directions [100], [010] et [001].

Par ailleurs, les niveaux non dispersés observés à 150 K se modulent et leurs énergies augmentent, faisant apparaître des gaps en des points spécifiques ( $qq_0$ ) du réseau réciproque avec  $q=\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{8}$ . Ces observations, très similaires à celles effectuées dans les directions [100] et [010], montrent un repliement des ondes de spins correspondant à une périodicité cohérente avec celle observée le long des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  équivalents.

*La direction [111] :*

A  $T=150 \text{ K}$ , la dispersion des ondes de spin est assez semblable à celle mesurée dans les directions [110], [101] et [011]. Ici, aux faibles valeurs de  $q$ , une seule branche d'ondes de spin quadratique est observée, cela confirme le fait que selon [111] tous les domaines de macles sont équivalents. Cette observation est importante car elle nous permet de connaître avec précision le nombre de niveaux mesurés dans cette direction sans les ambiguïtés liées au maillage. La branche dispersée donne une valeur de la constante de rigidité  $D=35\pm 3 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$  proche de celle attendue :  $D=(2D_{ab} + D_c)/3=32.5\pm 3 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$  pour cette direction. Près du bord de zone, on observe trois niveaux peu dispersés autour de 11, 19 et 38 meV.

A  $T=10 \text{ K}$ , la branche d'ondes de spin dispersée à petit  $q$  se durcit, donnant une valeur de la constante de rigidité  $D\approx 45\pm 5 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ , la même que dans les autres directions, ce qui confirme l'isotropie des couplages magnétiques à basse température. Au-delà de  $q=0.15$ , deux niveaux sont observés autour de 12 et 22 meV ainsi qu'une branche dispersée autour de 40 meV. Contrairement à ce qui était observé dans les autres directions, aucun repliement des branches d'ondes de spin n'est observé. On peut noter que l'énergie des deux niveaux non dispersés correspond approximativement à la moitié et au quart de l'énergie

du bord de zone, égale à 44 meV.

En résumé, à 150 K, dans la direction [110] (superposée aux directions [101] et [011]) ainsi que selon [111], on mesure trois niveaux non dispersés avec des énergies  $E_3$ ,  $E_2=E_3/2$  et  $E_1=E_3/4$ . Aux faibles valeurs de  $q$ , une branche d'ondes de spin avec une dispersion quadratique caractéristique des composés ferromagnétiques est mesurée. Quand on diminue la température, dans la direction [110], les niveaux non dispersés en  $q$  se modulent et on observe un repliement des ondes de spin en des points spécifiques ( $qq0$ ) du réseau réciproque avec  $q=\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ , correspondant à une nouvelle périodicité des couplages magnétiques, égale à 4 mailles perovskites comme dans les directions [100] et [010]. Ce repliement des branches d'ondes de spin n'est pas observé dans la direction [111]. L'étude de toutes les directions de symétrie confirme donc que cette nouvelle périodicité ne s'établit que dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

### 4.1.3 Interprétation.

Les résultats expérimentaux obtenus sur le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  ont été présentés dans les paragraphes précédents. Nous allons voir maintenant quelle interprétation peut en être donnée.

*A haute température*, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, ce composé est caractérisé par la présence de niveaux d'énergie non dispersés. L'existence de tels niveaux peut être interprétée par la présence d'ondes de spin stationnaires confinées à l'intérieur de petits domaines. Ceci implique deux milieux ferromagnétiques différents : l'intérieur et l'extérieur de ces domaines. La direction  $\vec{c}$  n'est pas concernée, ce qui implique plutôt une image de domaines confinés dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

Dans les directions [100] et [010], un seul niveau plat est mesuré avec une énergie de 4.5 meV. Le fait que l'on mesure ce niveau seulement pour les valeurs de  $q \geq 0.2$  peut s'expliquer ainsi : pour les petites valeurs de  $q$  et donc pour les longueurs d'onde beaucoup plus grandes que la taille caractéristique de ces domaines, seul le mode propagatif d'ondes de spin existe. Quand la longueur d'onde de ces modes devient égale à la taille caractéristique des domaines, le mode d'ondes de spin propagatif est perturbé par leur présence. Les deux types d'excitations, propagatives et localisées, sont alors observées et se partagent l'intensité totale. La coexistence d'ondes de spin propagatives et stationnaires dans un même domaine de  $q$  demeure une question très intrigante.

A partir de cette observation nous pouvons donner une taille approximative de ces objets dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  :  $\xi = a_p/q = 20 \text{ \AA}$  où  $a_p \approx 3.8 \text{ \AA}$  est le paramètre de la maille perovskite et  $q=0.2$  le point où apparaît le niveau non dispersé. Pour aller plus loin et

interpréter quantitativement tous ces niveaux il nous faudrait disposer d'un modèle pour amas anisotropes. Nous verrons lors de la comparaison entre les composés Ca 17% et Ca 20% qu'une interprétation quantitative est cependant possible en utilisant le modèle d'amas isotropes d'Hendriksen et al. [Hendriksen93], mais à deux dimensions au lieu de trois. Nous verrons par la suite que ce modèle nous permettra de comprendre les valeurs en énergie de ces niveaux dans les autres directions, ayant une composante dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

A basse température, dans la phase ferromagnétique et isolante, un repliement des ondes de spin est observé en des points spécifiques du réseau réciproque  $q = \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ . Cela correspond à une modulation (spin-charge-réseau) dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , avec une périodicité équivalente à quatre mailles perovskite. Cette périodicité est mise en évidence seulement par la dynamique de spin. Nous ne l'avons pas observée par des pics de surstructure puisque seule la périodicité correspondant à deux mailles perovskite (pics de Bragg de surstructure  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 2l+1)$ ) existe. Cela signifie que cette modulation des spins et des charges ne s'accompagne pas de déformations structurales à longue distance. Une telle modulation est observée pour la stoechiométrie 1/8 et donc un taux de dopage de 12.5 %. Or, ici, le taux de dopage est de 17 %. Une explication possible de l'existence d'un ordre de charge typique de  $x=1/8$  peut être que la concentration réelle soit plus proche de 1/8 que de 17 %, l'excès de charges étant piégé dans des polarons de réseau qui sont observés à toute température dans ces composés dopés au calcium [Dai01].

#### 4.1.4 Conclusion.

Le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  peut être considéré comme un composé ferromagnétique anisotrope et inhomogène. Dans la phase quasi-métallique, l'observation d'ondes de spin confinées dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  a mis en évidence l'existence de petits domaines bidimensionnels, d'une taille d'environ 20 Å. La présence de ces domaines peut expliquer qu'une sous-aimantation soit observée dans la phase quasi-métallique. A plus basse température, le repliement des ondes de spin en des points spécifiques du réseau réciproque :  $q = \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ , à  $T=10$  K, montre l'apparition d'une modulation des charges dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  avec une périodicité égale à quatre mailles perovskite. On remarque que la période de cette modulation est très voisine de la taille des amas.

## 4.2 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$

*L'étude à basse température [Biotteau01] a été complétée par une étude en température et sous champ magnétique au cours de ce travail [Hennion04].*

### 4.2.1 Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température.

Ce composé a la particularité de se situer juste avant la transition métal/isolant qui a lieu pour un taux de dopage égal à 22 %. Cela lui confère un intérêt spécifique, notamment pour comprendre les relations existant entre cette phase ferromagnétique et isolante, et la phase ferromagnétique et métallique où sont observés les phénomènes de magnétorésistance colossale. Comme pour le composé précédent, nous allons tout d'abord caractériser les propriétés magnétiques, structurales et de transport de cet échantillon.

En ce qui concerne les propriétés de transport, le composé  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  présente le comportement caractéristique de cette phase : sa résistivité est quasi-métallique juste en dessous de  $T_C=180$  K, puis l'échantillon devient isolant à plus basse température vers 160 K (cf. figure 4.18). Par ailleurs, une magnétorésistance négative est observée autour de  $T_C$ , comme on peut le constater sur la figure 4.18, en comparant les courbes de résistivité mesurées à 0 et 1 tesla. Cependant, l'ampleur de cette magnétorésistance n'a rien à voir avec celle, colossale, mesurée dans le composé dopé avec 30 % de calcium.

Du point de vue structural, l'orthorhombicité est trop faible dans ce composé pour pouvoir être observée avec la résolution d'un spectromètre 3 axes. Nous n'avons donc pas pu mesurer son évolution en fonction de la température comme pour le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ . Nous avons cependant conservé, dans un souci de cohérence, la notation orthorhombique pour les pics de Bragg.

Par ailleurs, en dessous de 70 K, des pics de surstructure peuvent apparaître en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 2l+1)$ ; mais, comme pour  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ , ces pics ne sont pas observés systématiquement. On remarquera aussi qu'il n'y a pas de coïncidence entre ces modifications structurales et l'augmentation de la résistivité.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, l'évolution de l'intensité du pic de Bragg (110), figure 4.19, révèle une sous-aimantation dans l'état ferromagnétique et quasi-métallique. L'aimantation ne se sature qu'à basse température, comme le montre le saut d'intensité observé, sur le pic de Bragg (110), à  $T=70$  K. Ce saut n'est pas observé systématiquement et dépend de la vitesse de refroidissement. Un phénomène intéressant est observé à 40 K, où l'échantillon a été maintenu un long moment : l'intensité du pic de Bragg (110) fluctue dans le temps entre deux valeurs différentes. Ce phénomène révèle la présence de fortes métastabilités. Cette sous-aimantation à champ nul, déjà observée pour  $x=0.17$ , est plus importante ici.

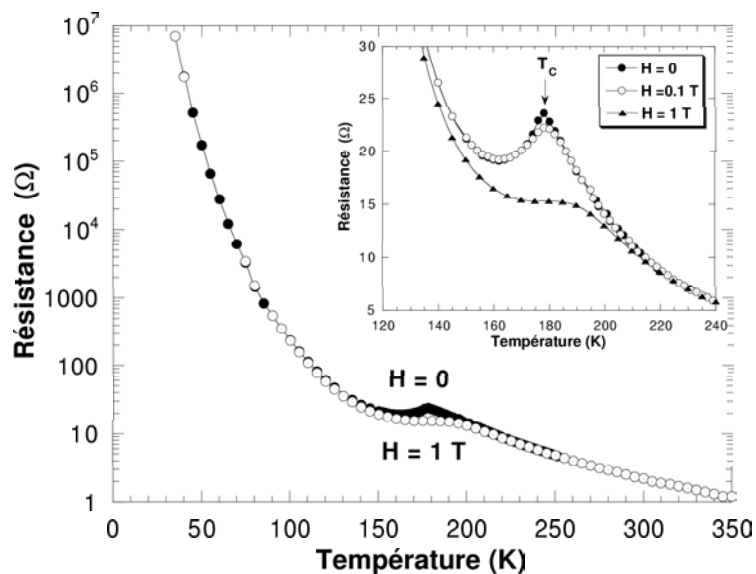


FIG. 4.18 – Evolution de la résistivité du composé  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  en fonction de la température pour des champs magnétiques de 0 (ronds pleins) et 1 tesla (ronds vides) [Biotteau00].

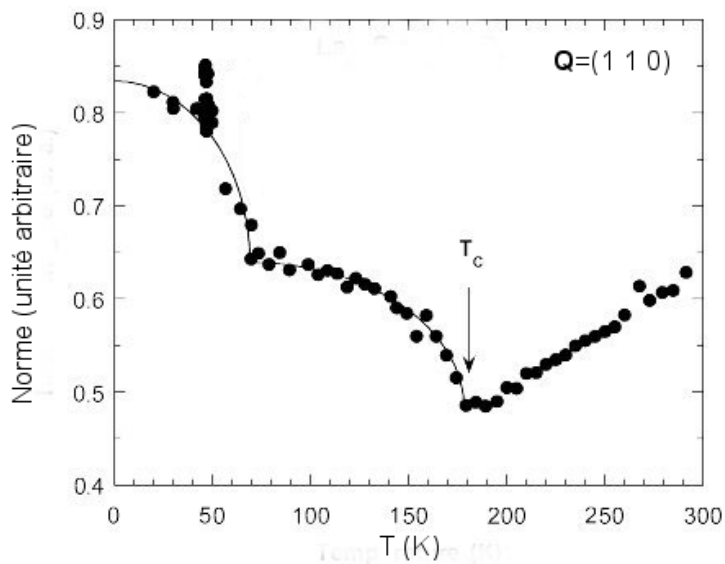


FIG. 4.19 – panneau de gauche : évolution de la norme du pic de Bragg (110) en fonction de la température [Biotteau00].

## 4.2.2 Evolution des ondes de spin en fonction de la température.

### a) Dispersion des ondes de spin selon [100], [010] et [001] avant application d'un champ magnétique.

La dispersion des ondes de spin, dans les directions [100], [010] et [001] est reportée figure 4.20 pour des températures  $T=150$  K, 125 K, 100 K et 17 K. Pour ce composé également, nous avons décidé d'utiliser la notation cubique en ce qui concerne les ondes de spin. Nous observons une remarquable évolution du spectre d'ondes de spin par rapport au composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  (figures 4.8 et 4.9) : diminution de l'importance des ondes de spin dispersées et prépondérance des niveaux non dispersés.

*A haute température*,  $T=150$  K, aux faibles valeurs de  $q$ , un seul mode avec une dispersion quadratique est observé en fonction de  $q$  jusqu'en milieu de zone de Brillouin définissant une valeur de  $D=30\pm 5$  meV.Å<sup>2</sup>. La dispersion des ondes de spin apparaît donc isotrope. Au delà de  $q=0.25$  et jusqu'en bord de zone, plus aucun mode d'ondes de spin propagatif n'est observé. Deux modes non dispersés, respectivement autour de 9 meV et 18 meV, sont mesurés ainsi qu'un mode quasi élastique. On remarquera la coïncidence de ces niveaux non dispersés avec l'énergie des phonons TA et LA en bord de zone de Brillouin. Quand on diminue la température de 150 à 100 K, ces niveaux non dispersés ne connaissent pas de changement particulier contrairement à  $x=0.17$ .

*A basse température*,  $T=17$  K la dispersion aux faibles valeurs de  $q$  se durcit :  $D=48\pm 5$  meV.Å<sup>2</sup>. Le niveau autour de 9 meV devient plus dispersé et le mode quasi élastique disparaît. Différents spectres en énergie à  $T=10$  K, permettant de suivre l'évolution en fonction de  $q$  des différents modes d'ondes de spin, sont présentés figure 4.21. A petit  $q$ , un seul mode propagatif est observé avec une dispersion quadratique. En  $q=0.25$ , trois modes distincts sont mesurés : celui de plus basse énergie correspond aux ondes de spin propagatives. Les deux modes d'énergie plus élevée sont attribués aux deux branches d'ondes de spin modulées autour de 9 et 18 meV. Pour  $q>0.25$ , le mode à caractère propagatif disparaît et seuls demeurent les modes faiblement dispersés autour de 9 et 18 meV. De même que dans le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ , un transfert d'intensité est observé entre ces deux modes : l'intensité du mode de plus haute énergie augmente à mesure que l'on s'achemine vers le bord de zone, aux dépens du mode de plus basse énergie. Cela montre qu'ici aussi ces deux modes appartiennent à un même système de spins et que le mode de plus forte intensité suit globalement la dispersion d'un composé ferromagnétique malgré de forts accidents.

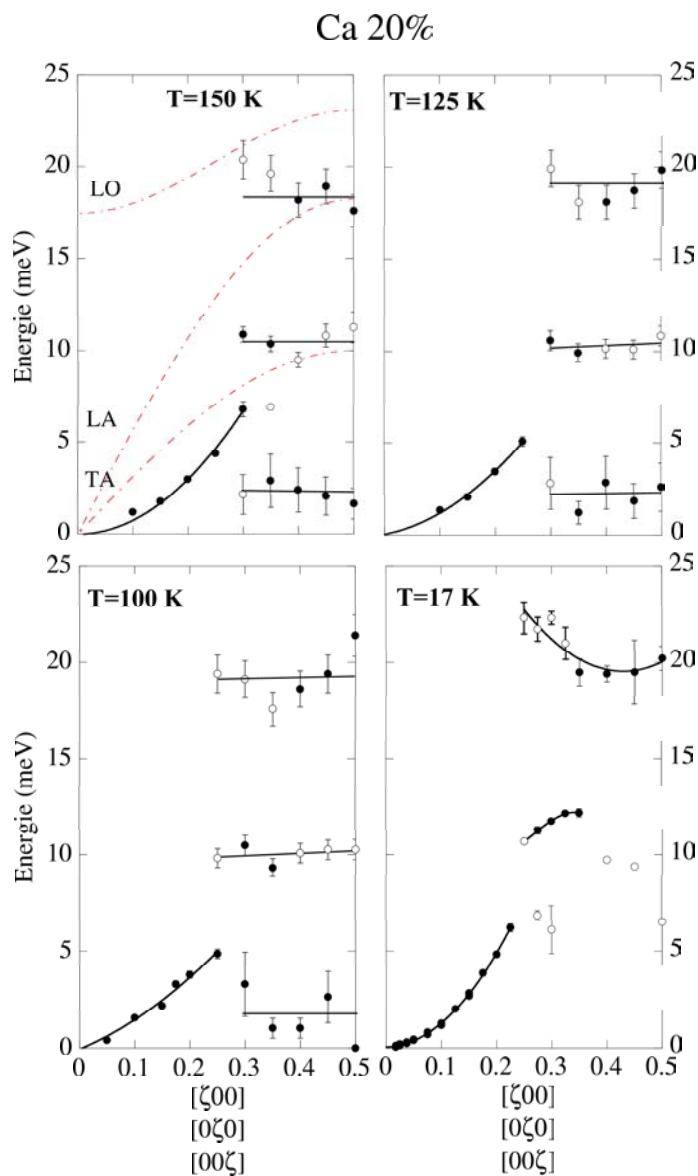


FIG. 4.20 – Dispersion des ondes de spin dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, mesurées autour du pic de Bragg  $(001)_{\text{cub}}$  pour des températures  $T=150\text{ K}$ ,  $125\text{ K}$ ,  $100\text{ K}$  et  $10\text{ K}$ . Les ronds vides (pleins) correspondent aux modes de faible (forte) intensité. Les pointillés rouges représentent la dispersion des phonons transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA) et longitudinal optique (LO) mesurés à la température ambiante autour du pic de Bragg  $(002)_{\text{cub}}$ .

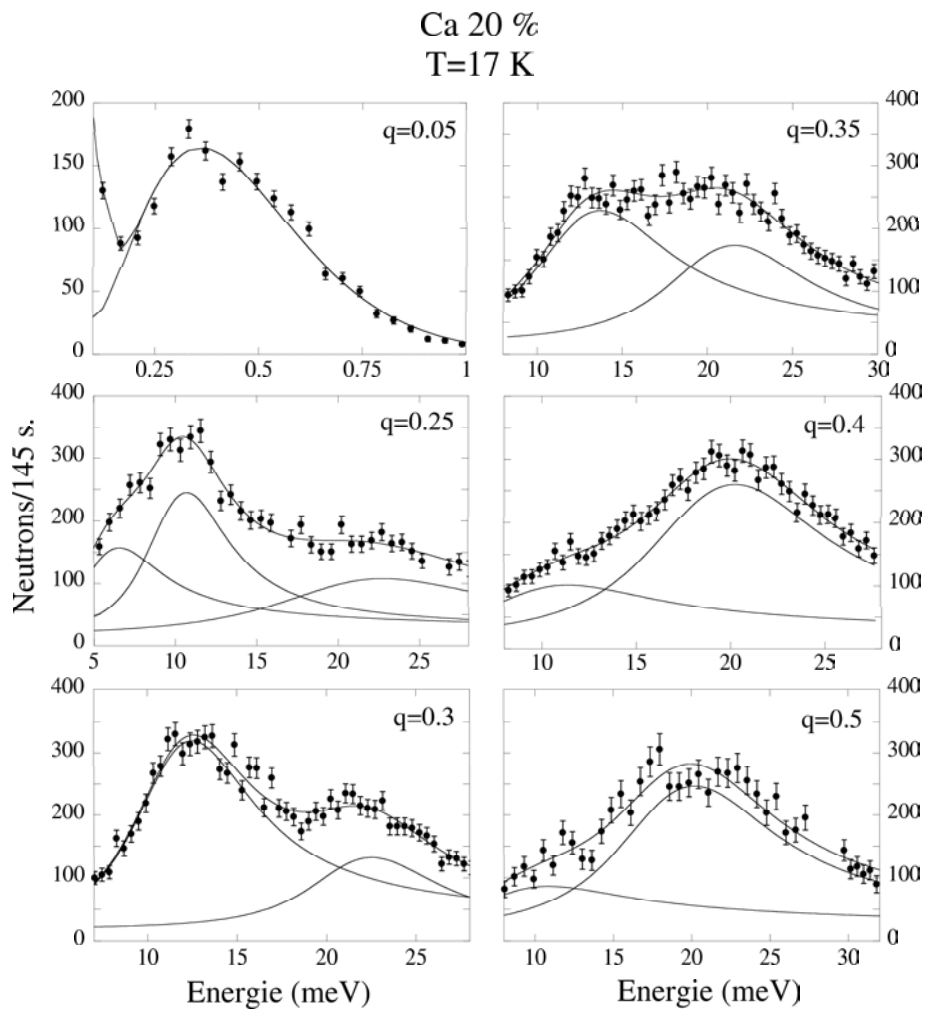


FIG. 4.21 – Spectres en énergie dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposés, à  $T=17$  K.



### b) Dispersion des ondes de spin selon [100], [010] et [001] après application d'un champ magnétique.

Pour mieux comprendre la signification de ces niveaux non dispersés, l'application du champ magnétique est indispensable. Ces niveaux sont-ils liés à un mauvais état ferromagnétique et disparaissent-ils lorsque l'aimantation augmente sous champ ? Ou bien sont-ils caractéristiques de l'état magnétique fondamental, indépendamment de l'application du champ ?

Ces expériences ont été effectuées à l'ILL sur le spectromètre 3 axes IN22 avec un champ magnétique horizontal. Trois types de mesures ont été faites :  $H=2$  T,  $H=3.4$  T et retour à champ nul. Comme les observations sont très proches dans les trois cas mais diffèrent sensiblement du cas  $H=0$  T (avant application du champ) du paragraphe précédent, nous ne considérerons ici que le cas du  $H=0$  T (après application du champ).

La dispersion des ondes de spin dans les directions [100], [010] et [001] superposées, obtenue à  $T=150$  K et  $T=50$  K, est reportée figure 4.22.

À  $T=150$  K, plusieurs différences peuvent être notées entre les courbes obtenues avant et après application du champ magnétique :

i) les modes magnétiques correspondant aux niveaux non dispersés autour de 18 et 9 meV sont devenus plus fins.

ii) Les fluctuations quasi élastiques observées avant application du champ sont devenues un mode clairement inélastique, centré autour de 4.5 meV qui constitue un troisième niveau non dispersé. Le champ a considérablement réduit les fluctuations des spins et cet état persiste après la coupure du champ.

iii) Le mode non dispersé à 18 meV est modifié. Avant l'application du champ magnétique, un seul mode était observé. Après l'application du champ magnétique, ce mode est devenu plus étroit et on distingue clairement deux modes, l'un correspondant à l'excitation magnétique, l'autre au phonon longitudinal optique (LO). Ces deux modes étaient sans doute mélangés et le champ a contribué à les séparer. Cela laisse supposer un couplage magnon-phonon sous jacent. Il est très surprenant de voir un mode phononique aussi intense à une si faible valeur de  $|\mathbf{Q}|$ .

Toutes ces caractéristiques sont illustrées par les spectres en énergie présentés figure 4.23, en  $q=0.275$ . Cette figure illustre aussi un échange d'intensité en fonction de  $q$  entre les modes non dispersés à 9 meV et 18 meV. L'intensité du mode de plus haute énergie augmente avec  $q$  aux dépens du mode de plus basse énergie comme cela est visible sur les

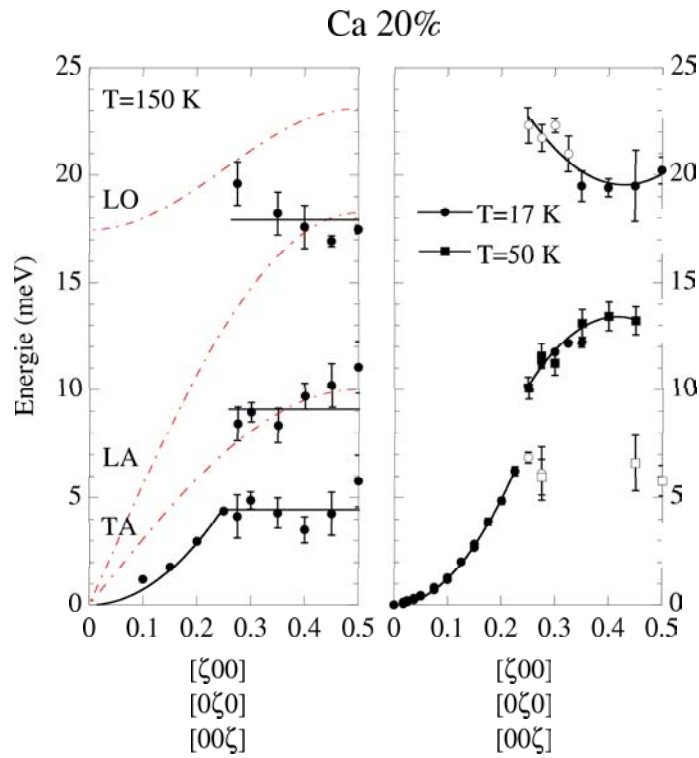


FIG. 4.22 – Dispersion des ondes de spin à 150 K et 50 K les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, après application d'un champ de 3.4 teslas et retour à champ nul. Nous avons également reporté certains points mesurés à 17 K avant application du champ magnétique. Les pointillés rouges représentent la dispersion des phonons TA, LA et LO mesurés à la température ambiante.

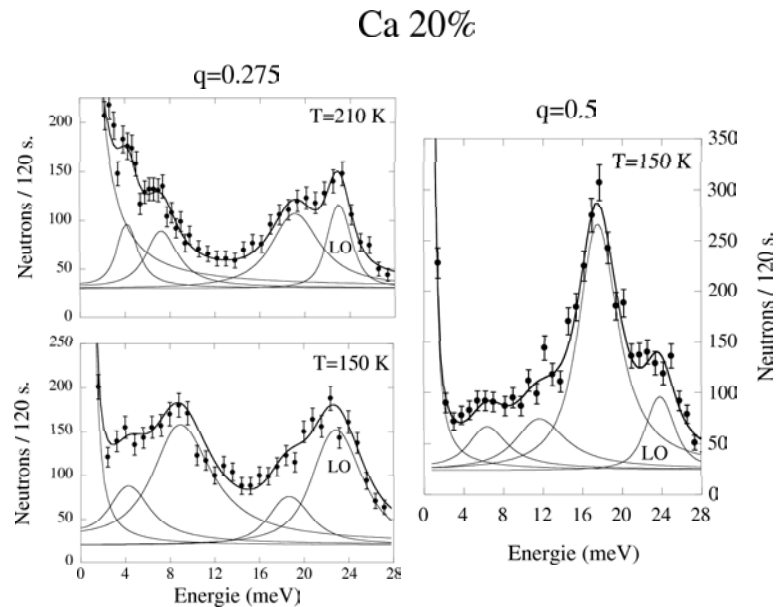


FIG. 4.23 – Spectres en énergie en  $q=0.275$  à 150 K et 210 K ainsi qu'en  $q=0.5$  à 150 K après application d'un champ magnétique.

spectres en  $q=0.275$  et  $q=0.5$  de la figure 4.23.

Une étude à  $T > T_c$  révèle que pour  $q < 0.125$  la branche dispersée se renormalise en un mode quasi élastique au-dessus de  $T_c$ , tandis que pour  $q > 0.125$ , les modes non dispersés se renormalisent très peu. Ceci est illustré figure 4.23 où les températures 150 K et 210 K sont comparées pour  $q=0.275$ .

A  $T=50$  K, la courbe de dispersion, figure 4.22, ne montre pas de différences flagrantes avec celle mesurée à  $T=17$  K avant application du champ, cf. figure 4.20. Les niveaux autour de 9 et 18 meV deviennent plus dispersés et leur énergie augmente légèrement. Le niveau de plus basse énergie, autour de 4.5 meV à  $T=150$  K, est très difficile à détecter à basse température à cause d'une faible intensité. Cependant quelques points autour de 6 meV laissent supposer l'existence de ce niveau.

### c) Dispersion des ondes de spin selon [110] (superposée à [101] et [011]) et selon [111] à 150 K.

Dans ces deux directions où les énergies sont élevées, la contamination par les phonons pose un réel problème pour la détermination des magnons. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer une expérience de diffusion en neutrons semi polarisés.

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre IN20 de l'ILL. L'analyseur est remplacé par un cristal d'Heusler pour analyser la polarisation des neutrons diffusés. Grâce à une bobine supraconductrice à champ horizontal, un champ magnétique ( $H=2$  T) est appliqué parallèlement au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion afin d'aligner tous les domaines magnétiques. Un flipper est disposé entre l'échantillon et l'analyseur. En mode flipper-on, on mesure l'intensité totale, magnétique et nucléaire. En mode flipper-off, on ne mesure que l'intensité nucléaire. Ceci permet, par soustraction d'avoir accès uniquement à l'intensité magnétique. Un exemple des mesures en mode flipper-on et flipper-off est reporté figure 4.25 pour  $q=0.3$ . Ces mesures ont concerné essentiellement la direction  $[110]$  superposée à  $[101]$  et  $[011]$  ainsi que quelques points selon  $[111]$  en bord de zone. Ces derniers n'ont pas été reportés car identiques à ceux obtenus en neutrons non polarisés.

La figure 4.24 montre la dispersion des ondes de spin, à  $T=150$  K, dans la direction  $[110]$  superposée à  $[101]$  et  $[011]$  (panneau de gauche), ainsi que dans la direction  $[111]$  (panneau de droite).

*Les directions  $[110]$ ,  $[101]$  et  $[011]$  :*

A  $T=150$  K, les données obtenues grâce aux neutrons semi polarisés ont été reportées en bleu sur la courbe de la figure 4.25, panneau de gauche. Outre l'onde de spin propagative observée pour les faibles valeurs de  $q$ , quatre niveaux faiblement dispersés sont mesurés autour de 13, 18, 24 et 36 meV respectivement. Ici aussi, on peut remarquer que ces niveaux sont proches de l'énergie des phonons en bord de zone et que les points expérimentaux semblent parfois suivre légèrement la courbe de dispersion des phonons. Cependant, grâce aux mesures en neutrons polarisés nous sommes sûrs que ce sont des modes magnétiques. Le niveau à 18 meV n'a été détecté qu'en neutrons non polarisés, dans la zone de Brillouin (001). Une raison pourrait être que son intensité est trop faible pour être détectée en neutrons semi-polarisés où une zone de Brillouin plus lointaine, (110), a été utilisée. Un exemple de spectre obtenu en neutrons semi polarisés, en  $q=0.3$ , est représenté figure 4.25, on y distingue bien les modes magnétiques correspondant aux niveaux non dispersés à 13, 24 et 36 meV.

A  $T=50$  K, seules les faibles valeurs de  $q$  ont été mesurées, on observe un durcissement de l'onde de spin propagative.

*La direction  $[111]$  :*

En plus de l'onde de spin propagative avec une dispersion quadratique, deux niveaux faiblement dispersés sont mesurés autour de 45 et 22.5 meV.

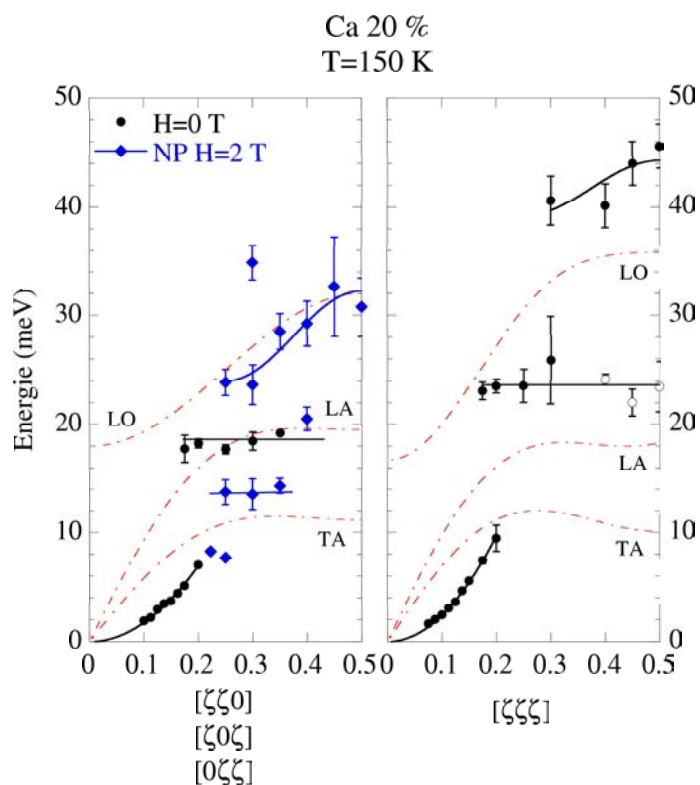


FIG. 4.24 – *Panneau de gauche : dispersion des ondes de spin dans la direction  $[110]$  superposée aux directions  $[011]$  et  $[101]$ . Les données obtenues grâce aux neutrons semi-polarisés sous champ magnétique  $H=2$  T, parallèle au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion, sont représentées en bleu. Les pointillés rouges représentent les courbes de dispersion des phonons TA, LA et LO. Panneau de droite : dispersion des ondes de spin dans la direction  $[111]$  à  $T=150$  K. Dans cette direction, tous les domaines de macles sont équivalents.*

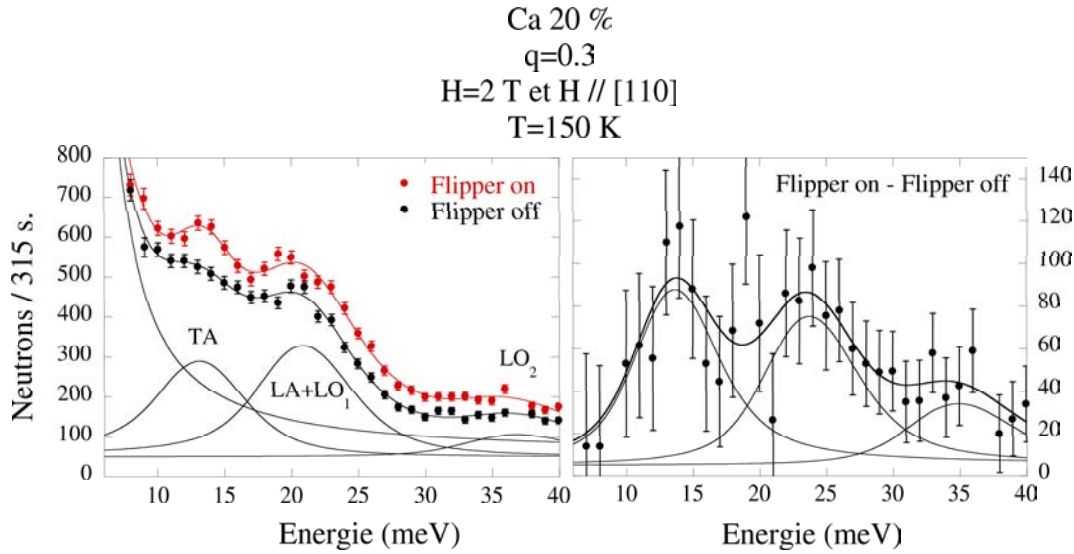


FIG. 4.25 – panneau de gauche : Spectre en énergie dans les directions  $[110]$ ,  $[101]$  et  $[011]$  superposées, à 150 K en  $q=0.3$  sous un champ magnétique  $H=2$  T et  $H//[110]$ . Les ronds rouges correspondent au mode flipper-on et les ronds noirs au mode flipper-off. Panneau de droite : différence entre les deux spectres du panneau de gauche correspondant à l'intensité purement magnétique.

### 4.2.3 Interprétation.

Dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, à  $T=10$  K, la persistance et l'affinement des niveaux non dispersés sous champ montrent qu'ils sont caractéristiques de l'état fondamental du système. Pour l'interprétation qui suit, nous considérons les observations à champ nul après application d'un champ. Comme dans le cas de  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ , nous suggérons d'attribuer ces niveaux à des ondes de spin stationnaires confinées dans des amas. L'isotropie de la courbe de dispersion aux faibles valeurs de  $q$  suggère que ces amas sont isotropes et qu'un modèle tel que celui d'Hendriksen est ici applicable [Hendriksen93].

Hendriksen et al. [Hendriksen93] ont calculé la dispersion des ondes de spin à l'intérieur d'amas ferromagnétiques isotropes de petite taille. Ces auteurs prennent un système de spins ferromagnétiques de type Heisenberg, de taille finie avec des constantes de couplages entre premiers voisins identiques dans toutes les directions. Ils calculent la dispersion des ondes de spin par diagonalisation de l'équation de mouvement des opérateurs de spins dans l'espace réel. Ils obtiennent alors un ensemble discret de valeurs d'énergies, chaque énergie correspondant à un domaine de  $q$  assez grand car les énergies propres du système ne sont plus caractérisées par une seule valeur de  $q$  comme dans le matériau massif. Le maximum d'intensité de ces modes a tendance à se décaler vers les plus grandes valeurs de  $q$  quand leur énergie augmente. Lorsque la taille des amas devient plus grande, la dis-

tribution en  $q$  de ces niveaux devient plus étroite et on se rapproche ainsi de la courbe de dispersion du matériau massif.

Dans ce modèle, le mode non dispersé de plus basse énergie a une importance particulière, car il permet d'accéder à la taille des amas. Pour ce mode, de longueur d'onde  $\lambda$ , les conditions aux limites permettent d'envisager :  $\lambda=\xi$  ou  $\lambda/2=\xi$  selon la taille  $\xi$  de l'amas. Hendriksen et al. avancent que pour des amas de très petite taille la solution  $\lambda/2=\xi$  est la plus stable. C'est celle que nous conserverons par la suite en gardant à l'esprit qu'elle constitue une limite inférieure et que  $\lambda=\xi$  constitue une limite supérieure. La détermination de  $\xi$  se fait comme suit. A partir de la valeur en énergie du premier niveau, le vecteur  $q$  de référence est obtenu au point de croisement avec la courbe de dispersion que l'on obtiendrait dans un amas de grande taille.

Par ailleurs, la comparaison avec d'autres techniques expérimentales permet de montrer que ces amas ferromagnétiques ne sont pas statiques mais dynamiques et permet de donner une estimation de leur temps de vie. En effet, ces amas sont mis en évidence par la diffusion inélastique de neutrons, qui sonde des phénomènes avec un temps de vie inférieur à  $10^{-12}$  seconde ainsi que par la spectroscopie Mössbauer [Chechersky99], qui sonde des phénomènes avec un temps de vie supérieur à  $10^{-9}$  seconde. Ces auteurs ont mis en évidence d'importantes fluctuations ferromagnétiques pouvant être attribuées à ces amas, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique. Par contre, la RMN [Papavassiliou03], qui sonde des phénomènes avec un temps de vie supérieur à  $10^{-6}$  seconde, ne détecte qu'un seul type d'ion manganèse dans cette phase. Cela permet d'estimer un temps de vie de ces amas entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9}$  seconde.

Dans le domaine des grandes valeurs de  $q$  où ces niveaux sont observés, toute l'étude précédente de la dynamique de spin en fonction de la concentration permet de penser que le modèle d'Heisenberg est valable. Nous appliquons donc ce modèle au cas présent où les constantes de couplage ne sont pas a priori les mêmes dans les différentes directions. Nous montrerons a posteriori que ces amas sont isotropes. Les constantes de couplage sont déterminées à partir de la valeur du bord de zone en utilisant l'expression générale :

$$E(q_x, q_y, q_z) = 8S.J_{ab}[1 - 0.5\{\cos(2\pi.q_x) + \cos(2\pi.q_y)\}] + 8S.J_c/2[1 - \cos(2\pi.q_z)]$$

Nous avons identifié le bord de zone dans les directions [100], [010], [110] et [111]. En utilisant les relations déduites de l'équation ci-dessus  $E_B^{[100]}=E_B^{[010]}=8S.J_{ab}=18$  meV,  $E_B^{[110]}=16S.J_{ab}=36$  meV et  $E_B^{[111]}=16S.J_{ab}+8S.J_c=45$  meV, on en déduit  $J_{ab}=1.125\pm 0.1$  meV et  $J_c=0.563\pm 0.05$ . A partir de ces valeurs nous avons construit les courbes de dispersion dans toutes les directions, représentées en pointillés sur la figure 4.26.

Dans les directions [100], [010] et [001], cf. figure 4.26 panneau de gauche, le niveau d'énergie moyenne 9 meV, noté 1, est attribué à la première onde stationnaire dans la

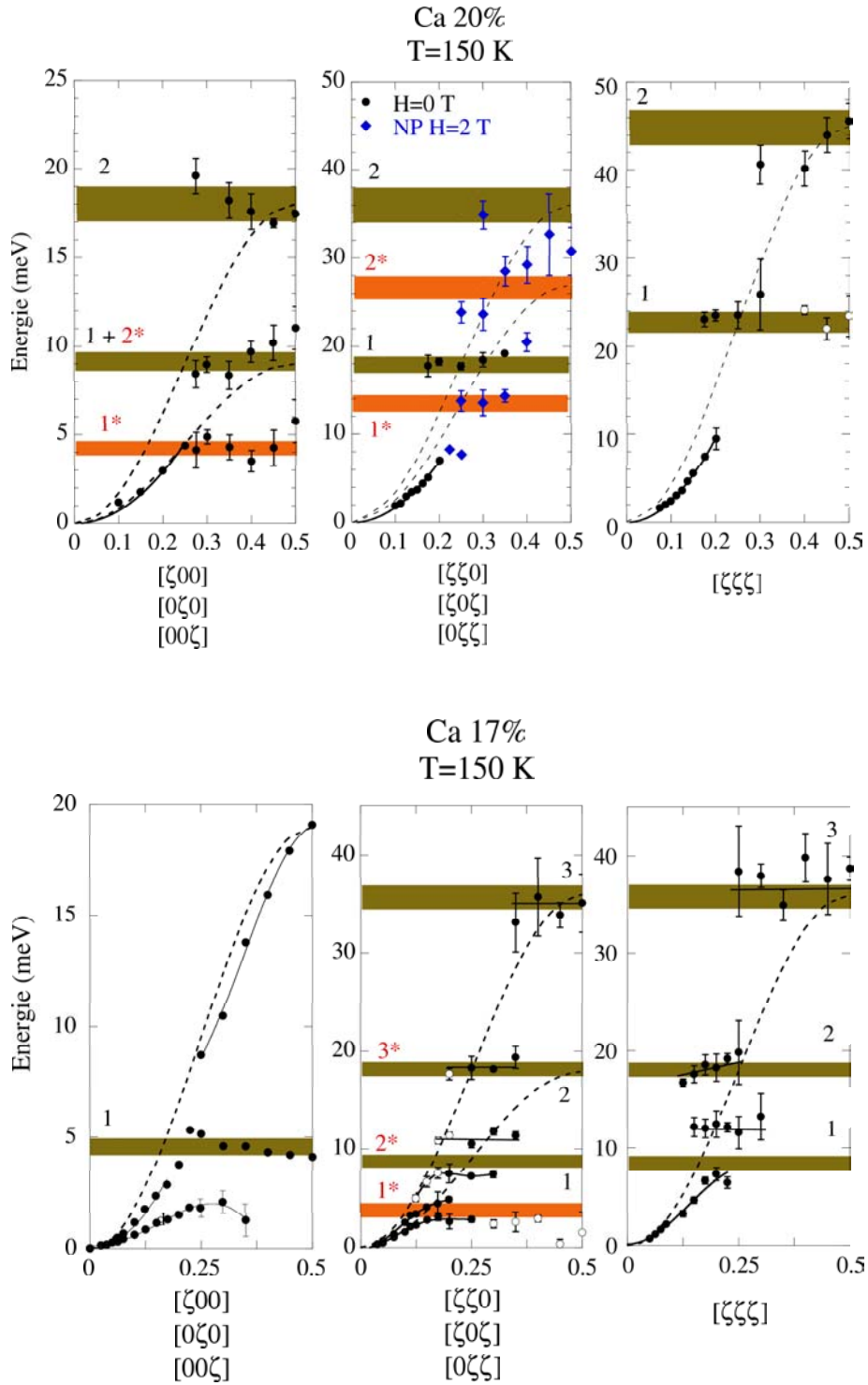


FIG. 4.26 – Dispersion des ondes de spin pour les composés  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  et  $La_{0.83}Ca_{0.17}MnO_3$  dans les trois principales directions de symétrie :  $[100]$  (superposée à  $[010]$  et  $[001]$ ),  $[110]$  (superposée à  $[101]$  et  $[011]$ ) et  $[111]$ . Les courbes en pointillés noirs correspondent à la dispersion des ondes de spin attendu dans le modèle d'Heisenberg pour des constantes de couplage  $J_{ab}$  et  $J_c$  dont les valeurs sont données dans le texte. Nous avons pris  $J_c=0$  pour le composé  $La_{0.83}Ca_{0.17}MnO_3$ . Les rectangles verts et rouges correspondent à la valeur des niveaux non dispersés prédite par le modèle présenté dans le texte.



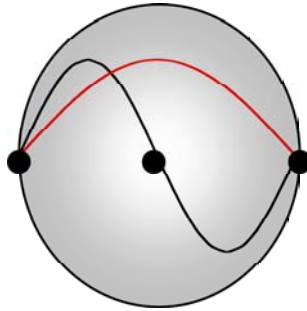


FIG. 4.27 – Ondes stationnaires de longueur d'onde  $\lambda=2.a_p$  (en noir) et  $\lambda=4.a_p$  (en rouge).

direction  $[100]$  ou  $[010]$ . Le point d'intersection avec la courbe de dispersion en pointillé donne  $q_0=0.25$ , soit  $\lambda=a_p/q_0=4.a_p$ . En utilisant la relation  $\lambda/2=\xi$ , on obtient  $\xi=8 \text{ \AA}$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Le niveau noté 2 correspond à l'onde stationnaire complète ( $\lambda=2.a_p$ ) dans cet amas. Ces deux ondes sont représentées figure 4.27. Le niveau noté  $1^*$ , autour de  $4.5 \text{ meV}$ , est attribué à la première onde de spin stationnaire le long de  $[001]$ . Le point d'intersection avec la courbe de dispersion en pointillés donne également  $q_0=0.25$ , ce qui est précisément la valeur attendue pour un amas isotrope. La proximité en bord de zone de ces niveaux non dispersés et des phonons TA, LA et LO, laisse supposer un couplage magnon-phonon sous-jacent et les phonons jouent peut être un rôle dans la stabilisation de ces niveaux plats.

Ce modèle peut être testé dans les autres directions de symétrie  $[110]$ , superposée à  $[101]$  et  $[011]$ , et  $[111]$ . Dans la direction  $[110]$  (figure 4.26 panneau du milieu) deux niveaux sont attendus aux énergies  $E_B$  ( $36 \text{ meV}$ ) et  $0.5.E_B$  ( $18 \text{ meV}$ ) dans la direction  $[110]$ . Ils sont attendus à  $27 \text{ meV}$  et  $13.5 \text{ meV}$  dans les directions  $[101]$  et  $[011]$ , superposées à  $[110]$ . Dans la direction  $[111]$ , ces deux niveaux sont attendus avec des énergies de  $45 \text{ meV}$  et  $22.5 \text{ meV}$ . Nous avons représenté, figure 4.26, sur les courbes de dispersion, les valeurs théoriques de ces niveaux en tenant compte de la barre d'erreur sur la détermination de  $J_{ab}$  et  $J_c$ . Ces valeurs théoriques sont en bon accord avec nos mesures, ce qui permet de valider notre modèle.

#### 4.2.4 Comparaison entre les composés Ca 20% et Ca 17%, évolution générale en fonction de la concentration.

Pour la phase ferromagnétique et quasi-métallique, à  $T=150 \text{ K}$ , dans le paragraphe 3.1.2 concernant la dynamique de spin de  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ , nous avons souligné le caractère anisotrope de la dispersion à petit  $q$  et l'absence de niveau non dispersé selon

$\vec{c}$ . Si nous appliquons le principe du modèle de Hendriksen dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  en considérant la dispersion des ondes de spin dans les directions [100] et [010], le plus bas et seul niveau se situe à 4.5 meV, cf. figure 4.26, panneau de gauche. Cette valeur est 4 fois plus faible que l'énergie du bord de zone et correspond donc à une longueur d'onde de période 4 fois plus grande ( $\lambda=8.a_p=32 \text{ \AA}$ ) que l'onde de spin propagative en bord de zone ( $q=0.5, \lambda=2.a_p$ ). Nous pouvons en déduire une taille  $\xi=\lambda/2=4.a_p=16 \text{ \AA}$  proche de la valeur qualitative (20  $\text{\AA}$ ) donnée auparavant. Il est très intéressant de constater que dans les autres directions nous avons observé des niveaux proches des multiples de cette énergie.

A partir de l'énergie du bord de zone mesurée expérimentalement dans différentes directions, on peut déduire la valeur du couplage magnétique local en utilisant, comme pour  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ , un modèle de Heisenberg avec des constantes de couplage différentes  $J_{ab}$  et  $J_c$  dans le plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$ . Dans ce modèle, on peut écrire :

$E_B^{[100]}$	$8S.J_{ab}$	18 meV
$E_B^{[110]}$	$16S.J_{ab}$	36 meV
$E_B^{[111]}$	$16S.J_{ab}+8S.J_c$	38 meV

On en déduit  $J_{ab}=1.125\pm 0.1 \text{ meV}$  et  $J_c=0.125\pm 0.1 \text{ meV}$ . Toutes les observations précédentes laissent supposer que le modèle de Hendriksen pourrait donc être applicable à  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ . Une raison pour laquelle ce modèle reste valide dans ce cas, est que  $J_c$  est très faible. Nous sommes donc proches du cas où  $J_c$  est nul, que nous allons maintenant considérer. Dans ce cas, on peut se ramener à un modèle isotrope à deux dimensions. Nous pouvons ainsi calculer la valeur du bord de zone attendu dans les directions [101] et [110] :  $E_B[101]=E_B[011]=8S.J_{ab}+8S.J_c=18 \text{ meV}$ . Cela nous permet d'attribuer les niveaux à 7, 11 et 18 meV aux directions [101] et [011] et les niveaux à 36, 18 et 11 meV à la direction [110], puisque les deux domaines de macles sont superposés expérimentalement.

Ce modèle rend compte en grande partie des données mesurées expérimentalement comme le montre la figure 4.26. Quelques différences sont cependant à noter. Seul le niveau correspondant au quart de l'énergie du bord de zone est mesuré dans les directions [100] et [010] alors que l'on pourrait s'attendre à trois niveaux comme dans les directions [110] et [111]. Nous notons à la place la présence de l'onde de spin propagative à tout  $q$  dans ces directions. Dans les autres directions, le niveau de plus basse énergie se place plus haut que prévu. Ceci peut-être dû à la présence de l'onde de spin propagative à plus basse énergie, soit à cause de la proximité du phonon transverse acoustique pour les niveaux autour de 11 meV.

Figure 4.28, nous avons reporté les valeurs des constantes de couplage de super échange, renormalisées par le dopage,  $J_{ab}$  et  $J_c$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$ . Pour  $x_{Ca} \leq 0.125$  nous avons utilisé les valeurs obtenues à basse température ( $T \approx 20 \text{ K}$ ) par G. Biotteau

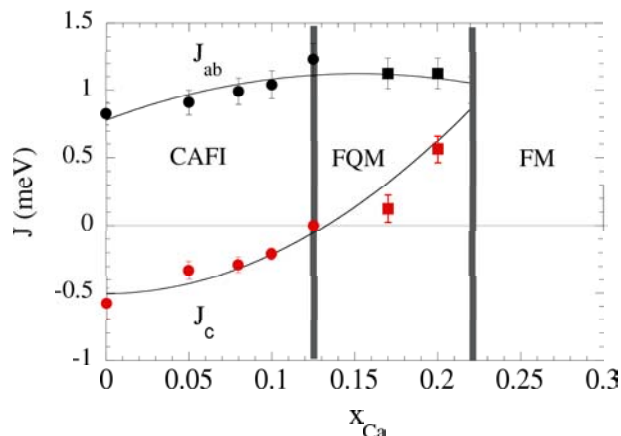


FIG. 4.28 – Evolution des constantes de couplage de super échange en fonction du dopage. Pour  $x_{\text{Ca}} \leq 0.125$  nous avons reportées celles obtenues à basse température ( $T \approx 20$  K) par G. Biotteau durant sa thèse [Biotteau00]. Nous avons également reporté, pour comparaison, les valeurs obtenues pour les échantillons Ca 17% et Ca 20% à 150 K par la méthode expliquée dans le texte.

durant sa thèse [Biotteau00] à partir de la branche de haute énergie de l'état antiferromagnétique canté. Nous avons également reporté les valeurs obtenues pour les échantillons Ca 17% et Ca 20 % à 150 K calculées grâce à l'énergie des bords de zone. On observe une évolution remarquablement continue des valeurs de  $J_{ab}$  et  $J_c$  qui constitue une validation supplémentaire du modèle présenté précédemment :  $J_{ab}$  augmente linéairement avec le dopage dans l'état canté et isolant puis sature dans l'état ferromagnétique et quasi-métallique.  $J_c$  est négatif dans l'état canté et isolant (couplage antiferromagnétique) puis s'annule pour  $x_{\text{Ca}}=0.125$  et devient positif (couplage ferromagnétique) dans l'état ferromagnétique et quasi-métallique.  $J_c$  augmente alors rapidement pour rejoindre la valeur de  $J_{ab}$ , sans doute aux alentours de la transition isolant/métal ( $x_{\text{Ca}}=0.225$ ). Cette renormalisation des constantes de super échange par le dopage est en assez bon accord avec celle prédite par le modèle de Feiner et Oles [Feiner99b]. Cette courbe montre le passage d'un composé pur antiferromagnétique et anisotrope à un composé ferromagnétique et isotrope pour  $x_{\text{Ca}}=0.3$ .

La continuité entre, d'une part, les valeurs des couplages, de type super échange, associés à la branche haute énergie attribuée plutôt au milieu pauvre en trous et d'autre part les valeurs associées aux niveaux non dispersés, constitue un argument majeur en faveur d'une image d'amas ferromagnétiques, plutôt pauvres en trous. A l'intérieur des amas le couplage ferromagnétique, de type super échange, renormalisé par le dopage en trous, est anisotrope, à cause de la persistance de l'ordre orbital existant dans le composé pur. Ce couplage au niveau local contraste fortement avec le couplage ferromagnétique isotrope observé à petit  $q$ . Ce dernier est directement lié à  $T_c$  et fait sans doute intervenir le double échange (charges mobiles). Dans le cas de Ca 20 %, l'isotropie de ce couplage peut se com-

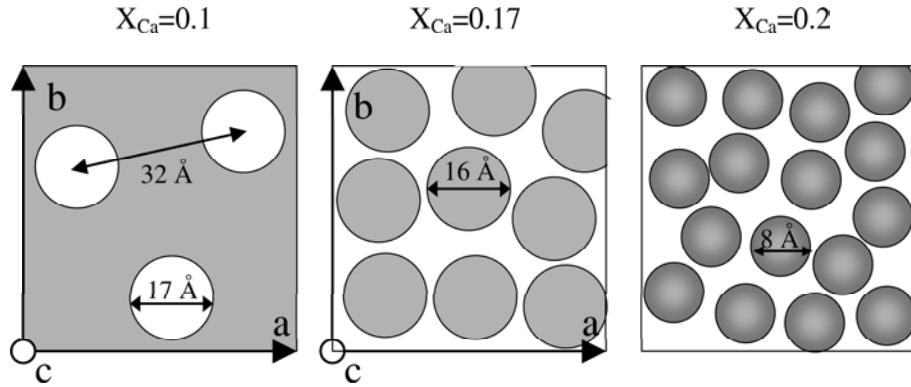


FIG. 4.29 – Evolution schématique des amas ferromagnétiques en fonction du dopage. Les zones grisées représentent les zones pauvres en trous.

prendre si l'on imagine que l'ordre orbital n'a pas la même orientation d'un amas à l'autre.

A basse température, dans la phase ferromagnétique et isolante, la différence majeure entre les deux composés est l'absence de repliement des ondes de spin en des points spécifiques du réseau réciproque pour  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Cela peut se comprendre dans la mesure où ce composé est encore plus éloigné de la stoechiométrie 1/8 que le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ .

#### 4.2.5 Conclusion.

Des évolutions importantes sont observées en augmentant le dopage, du composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  au composé  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Tout d'abord le couplage ferromagnétique à petit  $q$  devient isotrope, et plus aucune onde de spin propagative n'est observée pour les grandes valeurs de  $q$ . Par ailleurs, les domaines révélés par les ondes de spin stationnaires perdent le caractère 2D qu'ils avaient dans le composé  $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  pour devenir 3D et isotropes. Cette évolution marque une nouvelle étape dans l'acheminement vers la phase ferromagnétique et métallique pour  $x_{\text{Ca}} \geq 0.22$ .

Nous pouvons prendre désormais un peu de recul pour regarder l'évolution de ces inhomogénéités ferromagnétiques depuis qu'elles sont apparues dans l'état canté et isolant. Cette évolution est reporté schématiquement figure 4.29. Dans l'état antiferromagnétique canté et isolant, elles sont riches en trous et anisotropes avec une taille caractéristique d'environ 17 Å dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Pour  $x_{\text{Ca}}=0.125$ , ces amas percolent. Cependant, entre les chemins ferromagnétiques et plutôt conducteurs existant entre ces amas, demeurent des zones plus pauvres en trous, où les couplages de type super échange et l'anisotropie due à l'ordre orbital Jahn-Teller persistent. Pour Ca 17 %, il s'agirait plutôt de tubes

distordus selon l'axe  $\vec{c}$ , de section transverse  $\xi \approx 16 \text{ \AA}$  dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Dans ces domaines pauvres en trous résonnent des ondes stationnaires. Pour Ca 20%, la tendance à la métallicité étant plus forte, ces tubes selon l'axe  $\vec{c}$  se sont brisés pour former de petits amas isotropes d'environ  $8 \text{ \AA}$ . Malgré la présence de ces amas, pour les grandes longueurs d'onde, des ondes de spin avec un couplage ferromagnétique et isotrope (plutôt de type double échange) parviennent à se propager. Cette évolution en fonction du dopage montre le rôle crucial que jouent ces inhomogénéités magnétiques, associées à la ségrégation de charge, dans la progression vers la métallicité. Grâce à elles, on peut passer d'un composé pur, antiferromagnétique, anisotrope et isolant à un composé dopé à 30 % de calcium, ferromagnétique, isotrope et métallique.

### 4.3 $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ .

*L'étude à champ nul de ce composé a été effectuée par F. Moussa et M. Hennion avant mon arrivée au laboratoire Léon Brillouin [Moussa03]. J'ai essentiellement participé, pour ce composé, à l'étude sous champ magnétique ainsi qu'à l'étude en neutrons polarisés.*

#### 4.3.1 Etude à champ nul.

##### a) Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température.

Le composé  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  est souvent considéré comme le composé 'modèle' pour cette phase ferromagnétique et isolante. Il correspond exactement à la stoechiométrie 1/8. Ici, contrairement aux composés dopés au calcium, l'ordre de charge associé à la stoechiométrie 1/8 va de paire avec des distorsions structurales longue distance donnant naissance à des pics de Bragg de surstructure. Nous verrons par la suite quelles sont les conséquences sur la dynamique de spin.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température, figure 4.30, illustre bien la succession des transitions de phase dans ce composé. Une phase ferromagnétique quasi-métallique apparaît, en dessous de  $T_C = 178 \text{ K}$  jusqu'à  $T_{O'O''} = 150 \text{ K}$  [Pinsard-Gaudart98]. Toujours à  $T_{O'O''}$ , un saut de la valeur de l'aimantation est observé (figure 4.31), montrant qu'ici aussi l'aimantation n'est pas saturée dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique [Pinsard-Gaudart98].  $T_{O'O''}$  coïncide également avec la fin de la décroissance de l'orthorhombicité, comme le montre l'évolution en température des paramètres de maille, figure 4.32, obtenue après affinement de la structure cristallographique sans tenir compte

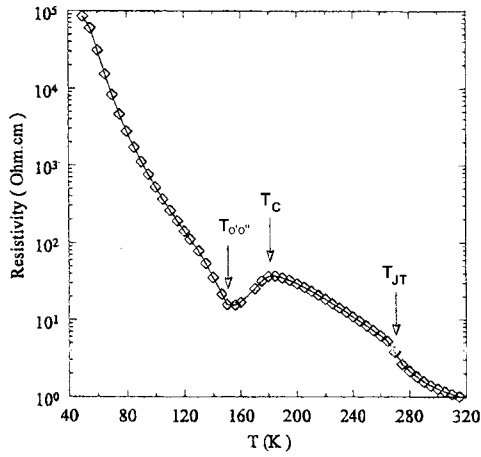


FIG. 4.30 – Résistivité du composé  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  en fonction de la température [Pinsard-Gaudart98].

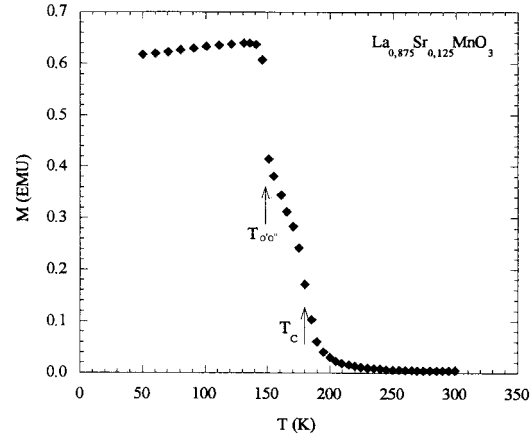


FIG. 4.31 – Aimantation du composé  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  en fonction de la température [Pinsard-Gaudart98].

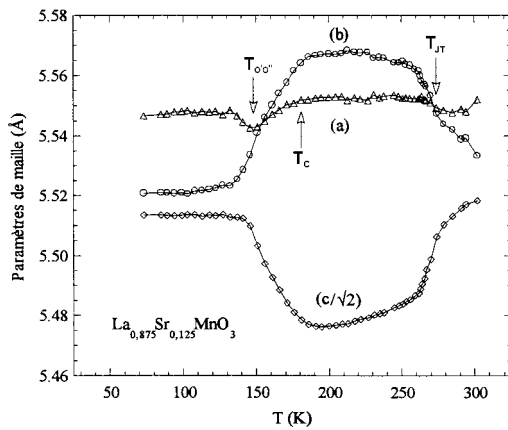


FIG. 4.32 – Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction de la température obtenue après affinement de la structure cristallographique (rayons X) [Pinsard-Gaudart98].

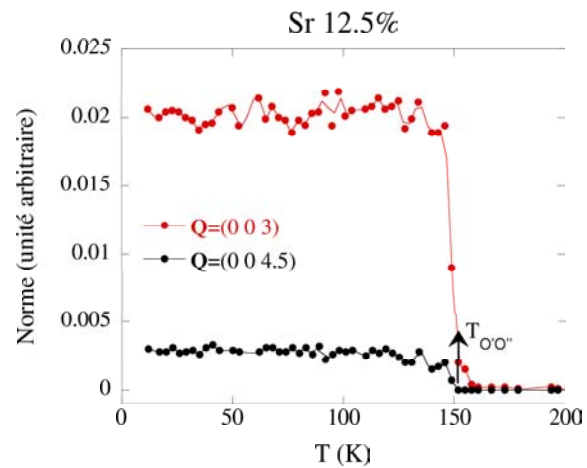


FIG. 4.33 – Evolution des normes des pics de surstructure en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 3)$  (ronds rouges) et  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 4.5)$  (ronds noirs) en fonction de la température (neutrons).

des pics de Bragg de surstructure [Pinsard-Gaudart98]. Finalement, toujours à  $T_{O'O''}$ , des pics de surstructure apparaissent en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 2l+1)$  et  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ l+1/2)$ , cf. figure 4.33. La croissance très rapide de l'intensité de ces pics en fonction de la température montre le caractère premier ordre de la transition  $T_{O'O''}$  dans ce composé.

La principale caractéristique de ce composé, comparée au cas des composés dopés au calcium, vient de ce que les différentes modifications structurales (diminution de l'orthorhombicité, apparition de pics de surstructure en  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ 2l+1)$  et  $\mathbf{Q}=(0\ 0\ l+1/2)$ ) se produisent à la même température que l'augmentation de la résistivité et le saut dans la valeur de l'aimantation. Cette coïncidence remarquable des différents phénomènes, magnétiques, structuraux et de transport permet de définir avec précision  $T_{O'O''}$ . Nous allons voir que la dispersion des ondes de spin présente également des similarités et des différences avec les composés dopés au calcium.

### b) Dispersion des ondes de spin à basse température.

La dispersion des ondes de spins à  $T=15\text{ K}$  dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, mesurée autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$ , est reportée figure 4.34, panneau de gauche. Pour ce composé également nous avons utilisé la notation cubique en ce qui concerne la dynamique de spin. En parallèle, figure 4.34, panneau de droite, nous avons reporté la dispersion des phonons dans la même direction mais mesurée autour d'un centre de zone plus lointain :  $(002)_{cub}$ . Trois différentes branches de phonons sont alors observées pour des énergies inférieures à 30 meV. Deux branches acoustiques correspondant au phonon transverse acoustique (TA) (mesuré autour de  $(200)_{cub}$ ) et au phonon longitudinal acoustique (LA), ainsi qu'une branche optique correspondant au phonon longitudinal optique (LO) sont mesurées.

Aux petites valeurs de  $q$ , un seul mode est observé avec une dispersion quadratique caractéristique des composés ferromagnétiques, définissant une constante de rigidité  $D=53\text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ . La dispersion des ondes de spin, à cette échelle, est isotrope et l'on ne peut différencier les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées. En  $q=0.125$ , un petit gap s'ouvre et un nouveau mode apparaît avec une dispersion très proche de celle du phonon TA. En  $q=0.25$ , un nouveau gap apparaît entre deux modes dont les dispersions sont proches respectivement des phonons TA et LA. Pour  $q>0.25$ , l'intensité se reporte progressivement sur une branche de plus haute énergie, proche du phonon LO en bord de zone. Enfin, on observe une branche supplémentaire autour de 27 meV, de faible intensité. Nous avons pu vérifier que cette branche est magnétique : elle n'est pas observée à plus grande valeur de  $\mathbf{Q}$  et disparaît à  $T_{O'O''}$ . Si l'on considère les intensités de ces modes, on observe un balancement des intensités de la branche inférieure à la branche supérieure à des valeurs de  $q\approx\frac{1}{8}, \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{8}$ . Ceci est illustré par la figure 4.35.

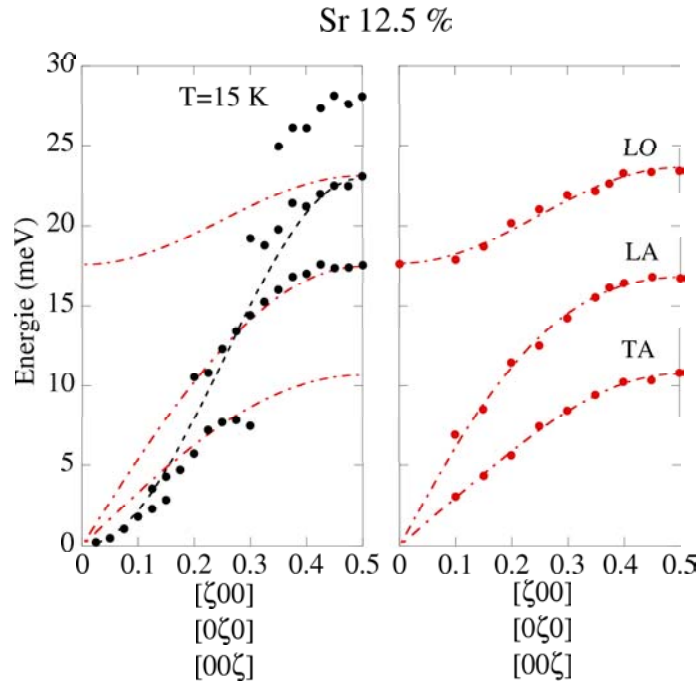


FIG. 4.34 – *panneau de gauche* : dispersion des ondes de spin à  $T=15$  K dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, mesurée autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$ . La courbe en pointillés noirs correspond à la dispersion attendue pour un composé ferromagnétique isotrope de type Heisenberg avec une constante de couplage  $J=1.45$  meV. *Panneau de droite* : dispersion des phonons TA, LA et LO mesurée à  $T=15$  K autour du pic de Bragg  $(002)_{cub}$

Si l'on prend, pour chaque valeur de  $q$ , l'énergie du mode d'intensité maximale, on suit une courbe relativement proche de la cosinusoïde calculée pour un composé Heisenberg 3D, ferromagnétique et isotrope :  $E(q_x, q_y, q_z) = 4S.J.[3 - \cos(2\pi.q_x) - \cos(2\pi.q_y) - \cos(2\pi.q_z)]$ , représentée en pointillés noirs sur la figure 4.34 avec une constante de couplage  $J=1.45$  meV.

Les ondes de spin ainsi que les phonons ont été également mesurés dans une autre direction cristallographique,  $[110]$ , superposée aux directions  $[101]$  et  $[011]$  (figure 4.36). Dans ces directions également, l'apparition de gaps dans la courbe de dispersion est observée ainsi qu'un accrochage des magnons aux énergies des phonons. Cependant, cet accrochage est beaucoup moins net que dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ . De manière générale, la courbe de dispersion est moins perturbée que dans les directions précédentes et suit de manière plutôt satisfaisante la cosinusoïde correspondant à un composé ferromagnétique de type Heisenberg. Les mesures dans ces deux directions sont compatibles avec un couplage magnétique isotrope.



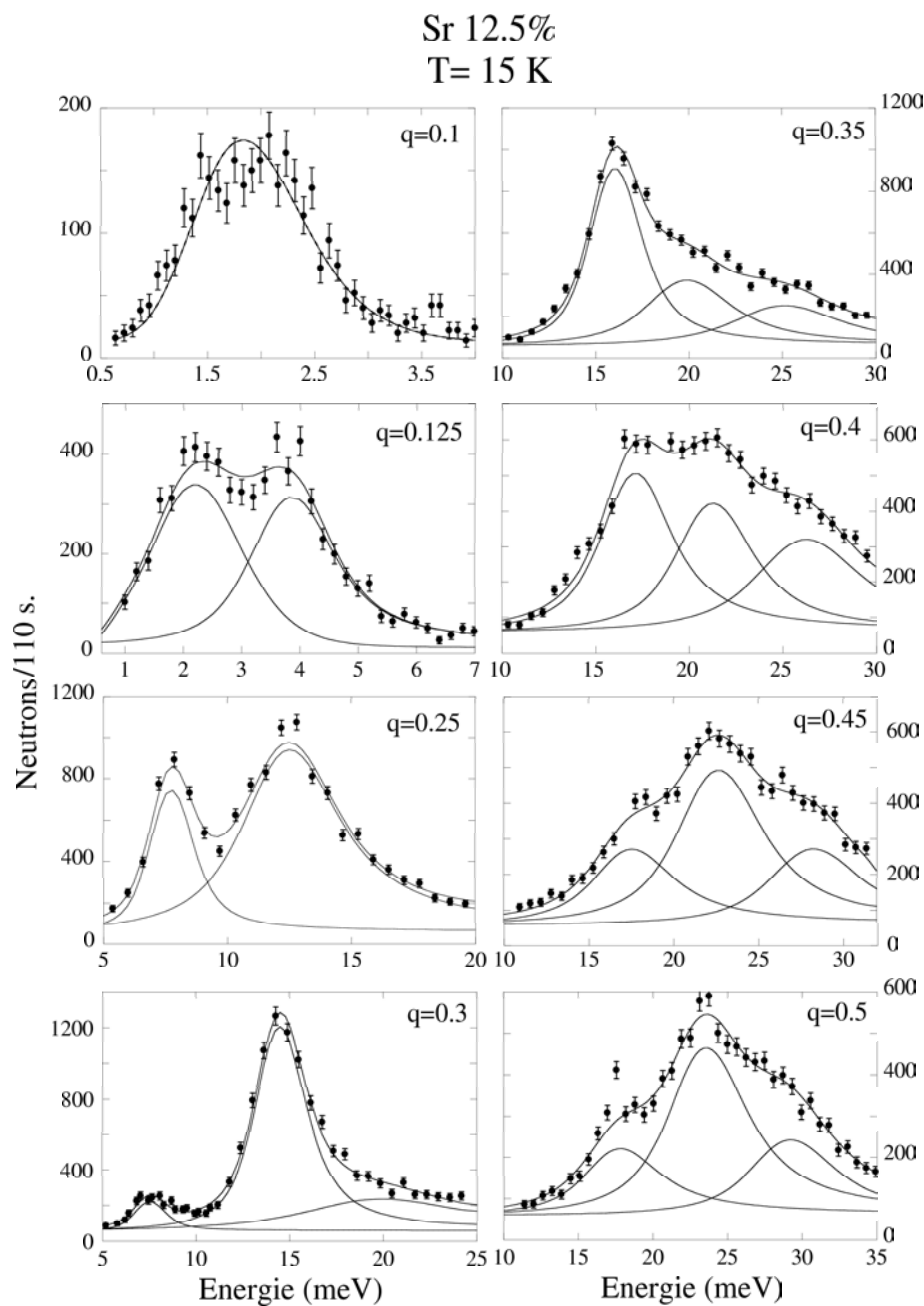


FIG. 4.35 – Spectres en énergie à  $T=15\text{ K}$  dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposés.

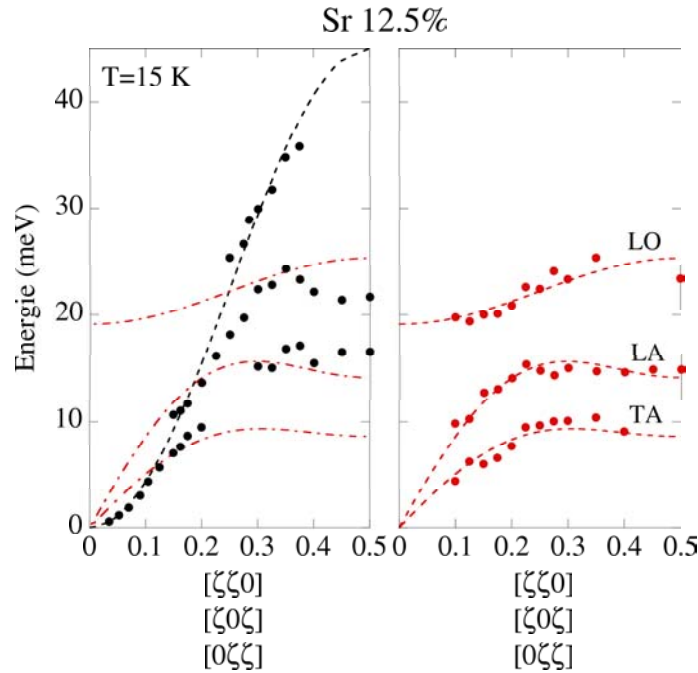


FIG. 4.36 – *panneau de gauche* : dispersion des ondes de spin à  $T=15\text{ K}$  dans la direction  $[110]$ , superposée aux directions  $[101]$  et  $[011]$ . La courbe en pointillés noirs correspond à la dispersion attendue pour un composé ferromagnétique isotrope de type Heisenberg avec une constante de couplage  $J=1.45\text{ meV}$  dans toutes les directions cristallographiques. *Panneau de droite* : dispersion des phonons TA, LA et LO mesurée à  $T=15\text{ K}$  autour du pic de Bragg  $(200)_{\text{cub}}$

On peut souligner certaines similarités avec le composé Ca 17% : la présence de gaps et le fait que le mode d'intensité maximale suit la courbe de dispersion d'un composé ferromagnétique classique. Cependant, dans le cas du composé Ca 17%, les gaps ont mis en évidence un repliement des ondes de spin dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  alors qu'aucun pic de Bragg de surstructure n'est observé. Ce qui est vraiment nouveau, c'est que, dans le composé Sr 12.5% où l'on mesure des pics de surstructure, le repliement des ondes de spin, s'il existe, est caché par un phénomène prépondérant : l'accrochage des ondes de spin sur les phonons. L'étude en température des modes en  $q=0.25$ , que nous allons maintenant présenter, confirme l'importance de ce couplage inhabituel magnon-phonon acoustique.

### c) Evolution des ondes de spin en fonction de la température en $q=0.25$ .

Nous avons choisi d'étudier l'évolution en température d'un seul point en  $q$  :  $q=0.25$ , celui-ci étant un de ceux où l'accrochage de l'énergie des magnons sur celle des phonons est le plus net. Ce point correspond également à la valeur de  $\mathbf{Q}$  où apparaît un pic de

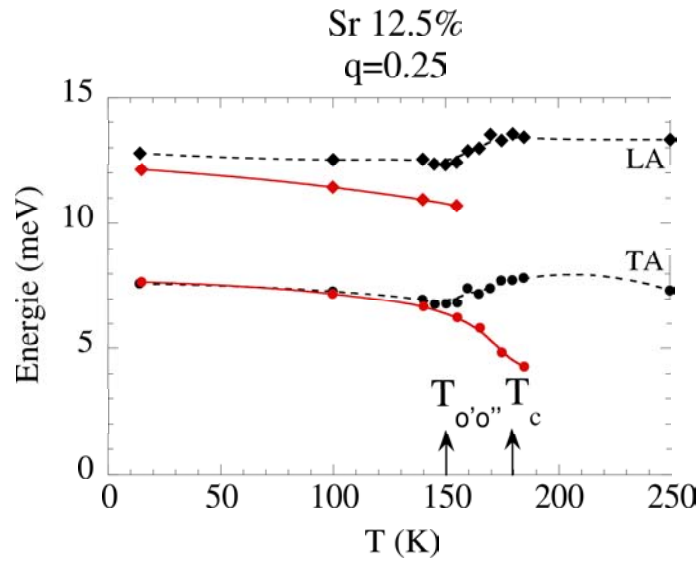


FIG. 4.37 – Evolution en température de l'énergie des deux modes mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$  (symboles rouges). Sur cette figure est également reportée l'évolution en température de l'énergie des phonons TA et LA mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(002)_{cub}$  (symboles noirs).

surstructure.

La variation en fonction de la température de l'énergie des deux modes, mesurés en  $q=0.25$  autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$ , est reporté figure 4.37. Nous avons également reportée sur cette figure l'évolution en température de l'énergie des phonons TA et LA mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(002)_{cub}$ . Un léger durcissement des modes TA et LA est observé dans la phase ferromagnétique quasi-métallique, en chauffant.

A basse température, les valeurs de ces deux modes mesurés en  $q=(001)_{cub}$  sont les mêmes que celles des phonons TA et LA. Quand on augmente la température, l'énergie du mode proche du phonon LA décroît très faiblement et son intensité diminue fortement à  $T_{o'o''}$ . Ce mode n'est pas mesurable au-delà de cette température comme illustré figure 4.38. Le mode de plus basse énergie reste proche du phonon TA jusqu'en  $T_{o'o''}$ . A partir de cette température son énergie commence à décroître. Il se renormalise jusqu'à  $T_c$  où son intensité est maximum. Au-dessus de  $T_c$  la renormalisation devient plus abrupte et ce mode se transforme en fluctuations quasi élastiques. Pour cette valeur de  $Q$ , à la température ambiante, aucun phonon n'est mesuré. Nous en concluons que, malgré leur énergie proche des phonons TA et LA, ces deux modes sont essentiellement magnétiques.

Comme nous l'avons déjà observé dans les composés dopés au calcium, cette expérience confirme que l'intensité du niveau de plus haute énergie a tendance à augmenter quand on diminue la température. On se rapproche ainsi, à basse température, de la courbe de

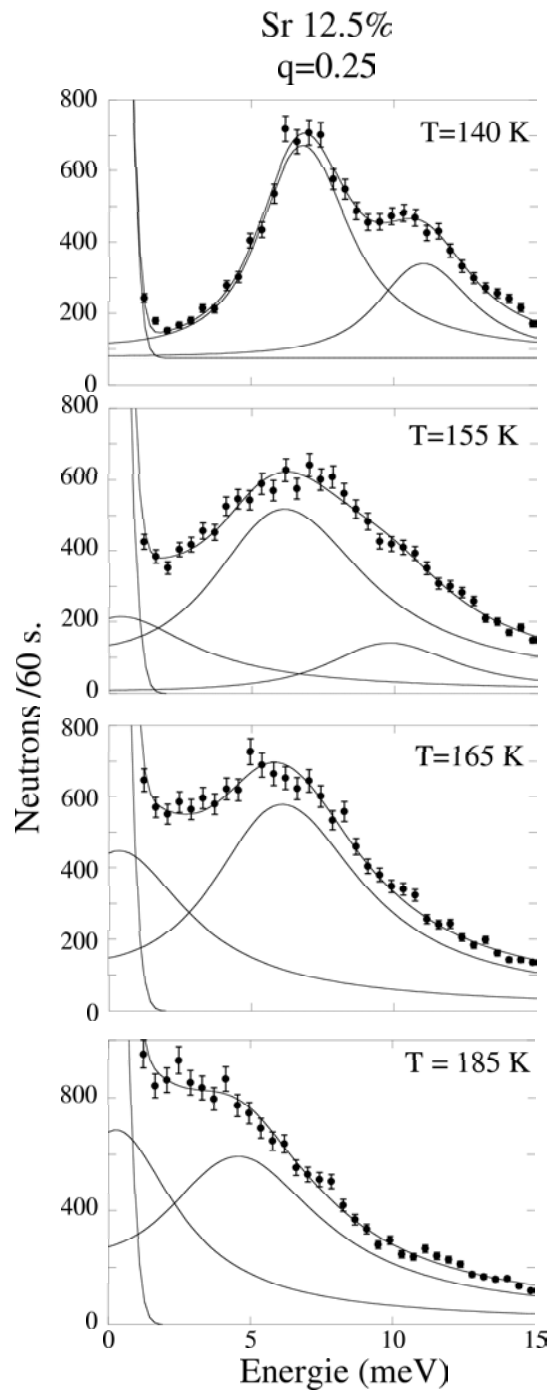


FIG. 4.38 – Spectres en énergie mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$ , à différentes températures.

dispersion d'un composé ferromagnétique classique. Une évolution similaire est observée en fonction de  $q$ , à température constante, cf. figure 4.35 : lorsque la valeur de  $q$  augmente, on peuple les branches de plus haute énergie aux dépens des branches de plus basse énergie.

### 4.3.2 Etude sous champ magnétique.

*Cette étude sous champ magnétique a été menée sur le spectromètre IN22 de l'Institut Laue Langevin, avec une bobine supraconductrice permettant d'appliquer un champ magnétique horizontal, parallèlement au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion*

#### a) Dispersion des ondes de spin à basse température.

Cette étude sous champ magnétique a été entreprise pour tester si les modes observés aux énergies proches des phonons étaient bien des ondes de spin. Dans ce cas, une augmentation de 50 % de leurs intensités est attendue sous champ. Pour cela nous utilisons la variation du facteur géométrique. A champ nul les différents domaines ferromagnétiques ne sont pas alignés et seuls les 2/3 des composantes transverses des spins sont perpendiculaires au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion et donc mesurées. L'intensité de ces modes peut s'écrire  $I \propto 2/3 \cdot \langle S_x^2 + S_y^2 \rangle = 4/3 \cdot \langle S_x^2 \rangle$ , où  $S_x^2$  et  $S_y^2$  sont les composantes transverses des spins alignés selon l'axe  $z$  (dans le cas d'ondes de spin circulaires  $S_x^2 = S_y^2$ ). Lorsque le champ magnétique a aligné les différents domaines,  $I \propto \langle S_x^2 + S_y^2 \rangle = 2 \cdot \langle S_x^2 \rangle$ , ce qui correspond à une augmentation de 50 % de l'intensité des modes.

La dispersion des ondes de spin à  $T = 15$  K dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, est reportée figure 4.39, à champ nul (ronds noirs) et pour un champ magnétique horizontal constant de 3.8 teslas (ronds rouges) appliqué selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion. Nous remarquons que le champ a peu d'effet sur la courbe de dispersion à basse température.

Un certain nombre de différences peuvent être notées entre les spectres en énergie mesurés sous champ magnétique et à champ nul. Tout d'abord, pour les faibles valeurs de  $q$ , une légère augmentation de l'énergie des modes est observée sous champ magnétique. Cette augmentation correspond à l'énergie de Zeeman  $E = g \cdot \mu_B \cdot H = 0.44$  meV due au champ. Ceci est particulièrement visible aux points  $q = 0.1$  et  $q = 0.125$  dont les spectres en énergie, à champ nul et pour un champ de 3.8 T, sont reportés figure 4.40. Un autre phénomène est observé sur ces spectres : l'intensité de ces modes augmente sous champ. L'augmentation observée expérimentalement est de l'ordre de 45 %, ce qui montre que ces

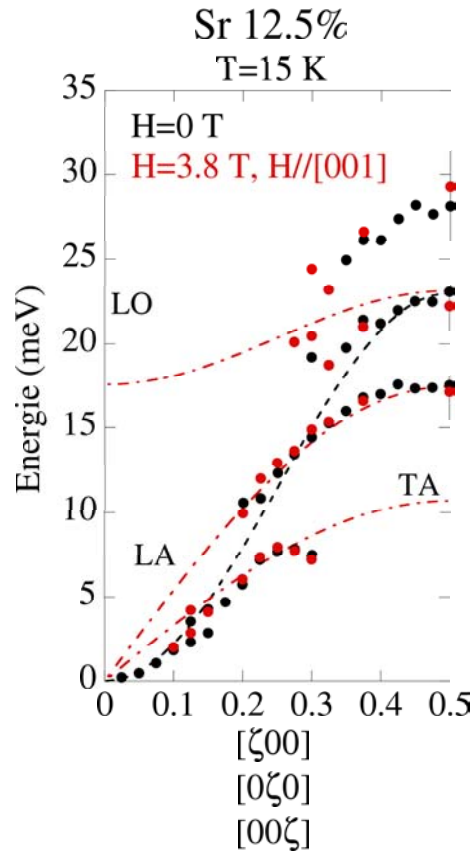


FIG. 4.39 – dispersion des ondes de spin à  $T=15$  K dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, à champ nul (ronds noirs) et sous champ magnétique  $H=3$  T (ronds rouges). Les courbes en pointillés rouges correspondent aux dispersions des phonons TA, LA et LO. La courbe en pointillés noirs correspond à la dispersion attendue pour un composé ferromagnétique isotrope de type Heisenberg avec une constante de couplage  $J=1.45$  meV.

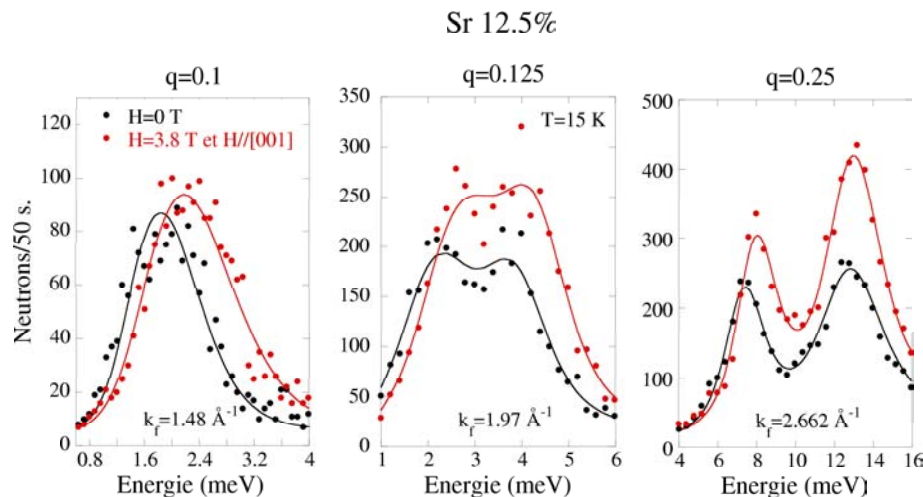


FIG. 4.40 – Spectres en énergie, dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposés, à  $T=15\text{ K}$ , en  $q=0.1$ ,  $0.125$  et  $0.25$ , mesurés à champ nul et sous champ magnétique  $H=3.8\text{ T}$  appliqué selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion, avec des vecteurs d'ondes finaux  $k_f=1.48\text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_f=1.97\text{ \AA}^{-1}$  et  $k_f=2.662\text{ \AA}^{-1}$  respectivement.

excitations sont essentiellement magnétiques et transverses.

Pour les plus grandes valeurs de  $q$ , dans la seconde moitié de la zone de Brillouin, plusieurs spectres en énergie ont été reportés figure 4.41, à 0 et 3.8 T pour comparaison. Ces spectres, sous champ magnétique et à champ nul, ont été obtenus lors de deux expériences différentes, ils sont donc comparables qualitativement mais pas quantitativement. Un balancement assez net des intensités est observé entre les spectres obtenus à champ nul et sous champ magnétique. Par exemple, en  $q=0.375$ , où ce phénomène est le plus nettement visible, l'intensité du mode proche du phonon LO augmente aux dépens du mode proche du phonon LA. Le champ renforce l'intensité des modes proches de la courbe de dispersion d'un composé ferromagnétique classique (courbe en pointillés noirs de la figure 4.39). Par ailleurs, l'intensité du mode supplémentaire autour de 27 meV diminue de manière importante sous champ magnétique, montrant que ce sont les modes proches de l'énergie des phonons qui sont stabilisés par le champ.

Nous allons maintenant étudier l'effet du champ dans la phase ferromagnétique quasi-métallique.

#### b) Evolution des ondes de spin en fonction de la température en $q=0.25$ .

La variation de l'énergie des deux modes mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(001)_{\text{cub}}$ , en fonction de la température, à champ nul et sous un champ magnétique de 3

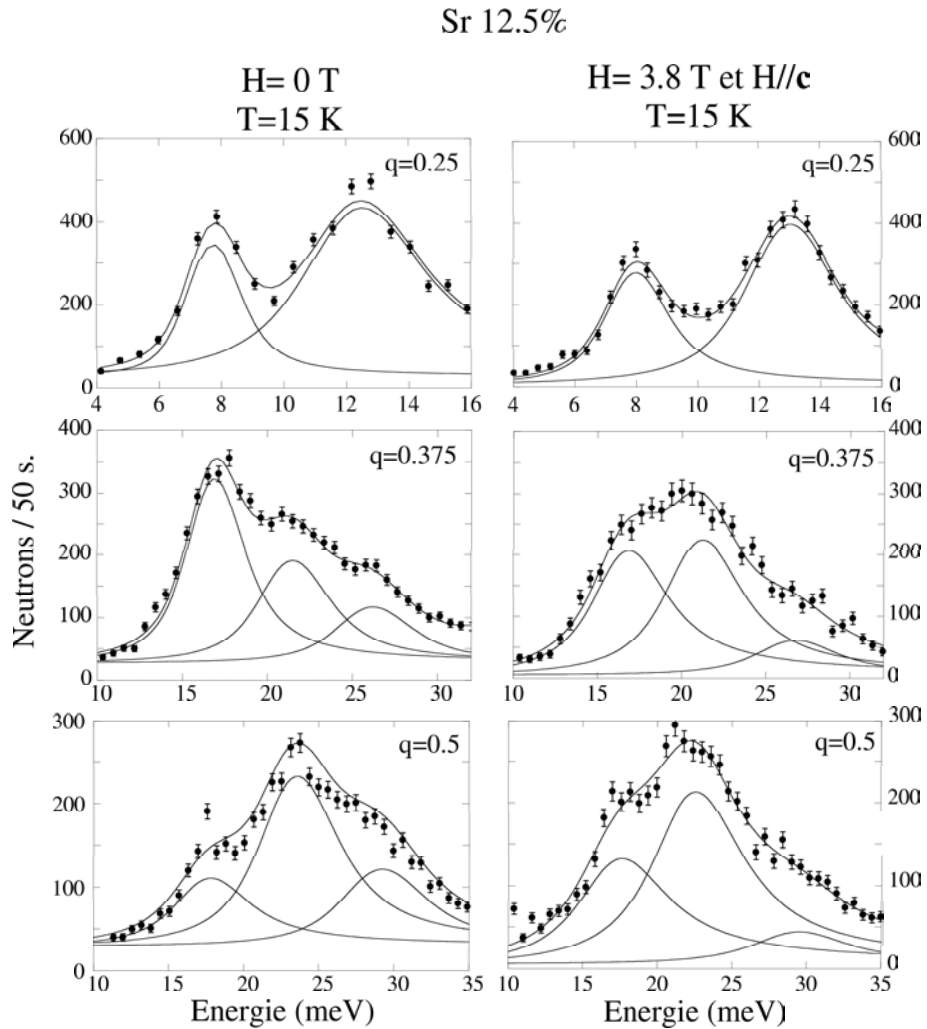


FIG. 4.41 – Spectres en énergie, à  $T=15\text{ K}$ , dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, mesurés à champ nul (panneau de gauche) et sous champ magnétique  $H=3.8\text{ T}$  (panneau de droite) appliqué selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion. Les spectres sous champ magnétique et à champ nul ont été obtenus lors de deux expériences différentes, sur deux spectromètres différents.



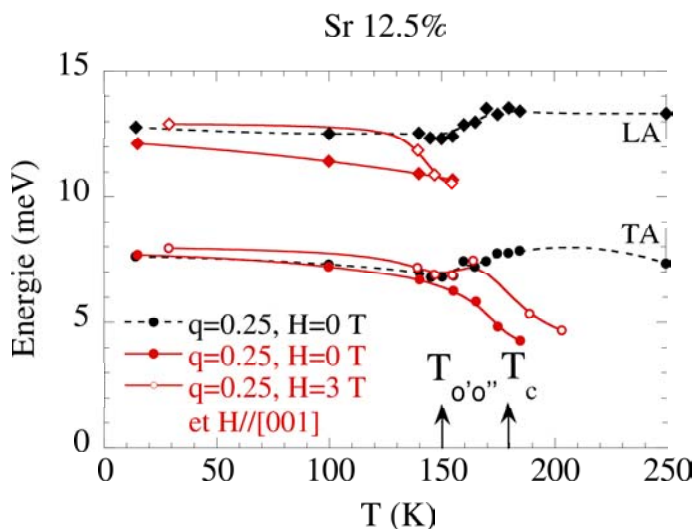


FIG. 4.42 – Evolution en température de l'énergie des deux modes mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$  à champ nul (symboles rouges et pleins) et sous champ magnétique  $H=3$  T appliqué selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion (symboles rouges et vides). Sur cette figure est également reportée l'évolution en température de l'énergie des phonons TA et LA mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(002)_{cub}$  (symboles noirs).

teslas appliqué parallèlement au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion, est reporté figure 4.42. Nous avons également reporté sur cette figure l'évolution en température de l'énergie des phonons TA et LA mesurés en  $q=0.25$ , autour du pic de Bragg  $(002)_{cub}$ , en champ nul. Nous avons vérifié que sous champ magnétique  $H=3$  T, à  $T=165$  K, la position des phonons TA et LA ne variait pas.

Sous un champ magnétique de 3 T, les deux modes dans la phase ferromagnétique et isolante sont voisins de ceux mesurés en champ nul. On remarque cependant que l'accrochage de l'énergie du magnon à l'énergie du phonon LA est meilleur qu'à champ nul. Dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, l'intensité du mode de plus haute énergie diminue fortement de même qu'à champ nul. Cependant l'évolution du mode de plus basse énergie dans cette phase est sensiblement différente de celle mesurée à champ nul : ce mode ne se renormalise pas immédiatement et reste accroché à l'énergie du phonon TA jusqu'à  $T=165$  K, puis se renormalise de manière plus lente qu'à champ nul. Le point intéressant est que le champ permet un accrochage de l'onde de spin avec le phonon TA sur un plus grand domaine de température.

En conclusion, cette étude en fonction de la température et du champ en  $q=0.25$  nous a permis de montrer la nature clairement magnétique des mode de plus basse énergie. L'augmentation avec le champ de l'énergie du mode magnétique dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, de l'ordre de 1.5 meV, à  $T=165$  K, est particulièrement remarquable et elle est beaucoup plus importante que l'énergie de Zeeman  $E=g\mu_B H=0.35$  meV. De

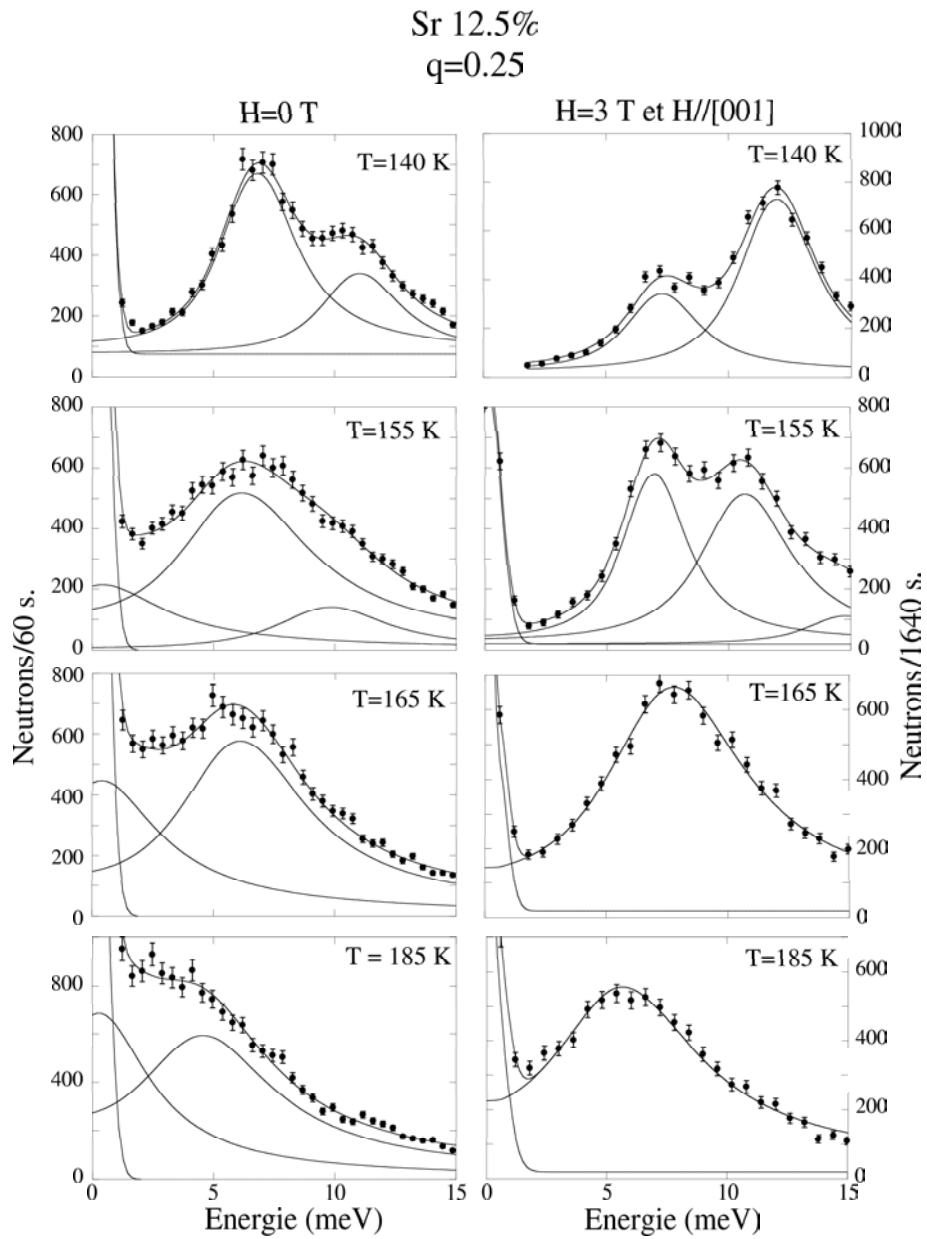


FIG. 4.43 – Spectres en énergie mesurés en  $q=0.25$ , à différentes températures, à champ nul (panneau de gauche) et sous champ  $H=3$  T appliqué selon le vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion. Les spectres sous champ magnétique et à champ nul ont été obtenus lors de deux expériences différentes.

plus elle s'accompagne de la disparition totale du mode quasi élastique mesuré à champ nul, ce qui signifie que le champ a réduit fortement les fluctuations de spin dans cette phase comme dans le composé Ca 20%. Sous champ, l'accrochage de l'énergie de ce mode magnétique à l'énergie du phonon TA se fait à plus haute température qu'à champ nul. Le champ magnétique semble donc favoriser ce couplage magnon-phonon très particulier et stabiliser la phase ferromagnétique et isolante, ce qui est en accord avec les mesures de résistivité sous champ magnétique réalisées par Senis et al. [Senis98] qui montrent une stabilisation de la phase ferromagnétique et isolante sous champ (augmentation de  $T_{O'O''}$ ) pour le composé  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Ce couplage particulier magnon-phonon acoustique semble bien à l'origine de la transition de premier ordre  $T_{O'O''}$ .

### 4.3.3 Etude en neutrons polarisés.

Pour compléter cet ensemble de résultats, des mesures en neutrons polarisés ont été menées sur le spectromètre IN22 de l'Institut Laue Langevin, avec une bobine supraconductrice permettant d'appliquer un champ magnétique horizontal, parallèlement au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion, et d'aligner les différents domaines magnétiques à l'intérieur de l'échantillon. Contrairement au cas précédent du composé Ca 20%, une analyse complète de polarisation a été faite. Le monochromateur et l'analyseur sont deux cristaux d'Heusler et deux flippers sont disposés de part et d'autre de l'échantillon. Si les deux flippers sont dans le même état, tous les deux non activés ou tous les deux activés (modes on-on ou off-off, pas de changement de polarisation), seules les excitations d'origine phononique sont mesurées. Si les deux flippers ne sont pas dans le même état : l'un étant non activé et l'autre activé (modes on-off ou off-on, changement de polarisation), seules les excitations magnétiques sont mesurées (cf. chapitre 2). Le rapport de flipping mesuré sur les pics de Bragg nucléaires est égal à 1/10. Cela signifie que lorsqu'on mesure des phonons en mode off-off, à un  $q$  donné, on mesure aussi en même temps 1/10 de l'intensité du signal magnétique mesuré au même  $q$  en mode on-off et vice-versa.

La figure 4.44 représente les spectres en énergie obtenus pour  $q=0.25$ , à  $T=140$  K, en modes on-off et off-off. L'intensité mesurée en mode off-off est égale à 1/10 du signal mesuré en mode on-off. Cela signifie que, en mode off-off où nous devrions mesurer l'intensité de la composante phononique de ces deux modes, nous ne mesurons en fait que la fuite des excitations magnétiques. Dans tous les cas, s'il existe une composante phononique dans ces modes, son intensité est inférieure au dixième de l'intensité des excitations magnétiques, c'est-à-dire très faible.

Les modes mesurés aux mêmes énergies que les phonons TA et LA autour du pic de Bragg  $(001)_{cub}$  sont donc de nature uniquement magnétique.

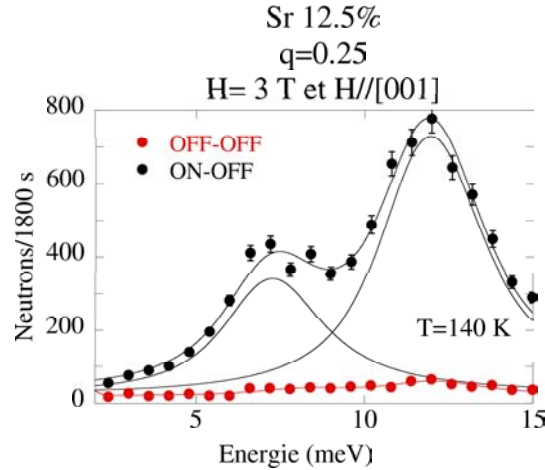


FIG. 4.44 – Spectres en énergie mesurés dans les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  superposées, en mode off-off et on-off, en  $q=0.25$  à  $T=140$  K sous un champ magnétique de 3 teslas, parallèle au vecteur  $\mathbf{Q}$  de diffusion.

#### 4.3.4 Conclusion

La principale caractéristique de ce composé est que la dispersion des ondes de spin est divisée en plusieurs branches dont les énergies sont très proches des phonons TA, LA et LO. Cela met en évidence un couplage très particulier entre les ondes de spin et les phonons, avec des gaps qui s'ouvrent dans la courbe de dispersion des ondes de spin en  $q=\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ . Ceci est donc une caractéristique commune avec le composé Ca 17 % où ces gaps sont identifiés seulement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Dans le composé Sr 12,5%, l'élément nouveau et le plus remarquable est l'accrochage des ondes de spin aux phonons. Cependant, l'évolution de ces modes en température et sous champ, ainsi que les mesures effectuées en neutrons polarisés, montrent qu'ils correspondent à des excitations purement magnétiques et transverses (ondes de spin). Par ailleurs on n'observe pas d'élargissement anormal de ces modes magnétiques comme cela est habituellement observé pour les couplages magnons-phonons [Furukawa99]. L'étude sous champ magnétique a montré également, dans la phase ferromagnétique et métallique, une augmentation remarquable de l'énergie des ondes de spin de manière à avoir un meilleur accrochage aux valeurs des phonons.

## 4.4 Bilan

L'étude de trois composés, deux dopés au calcium et un troisième dopé au strontium, possédant successivement une phase ferromagnétique et isolante et une phase ferromagnétique et quasi-métallique, nous a permis d'avoir un aperçu assez précis de ces phases.

Pour les composés dopés au calcium, cette étude a mis en évidence, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, juste en dessous de  $T_C$ , la présence d'ondes de spin stationnaires, confinées dans des objets ferromagnétiques plutôt pauvres en trous et où persiste l'ordre orbital Jahn-Teller. Les couplages y sont anisotropes de type super échange. Ces objets, à deux dimensions avec une taille de  $16 \text{ \AA}$  (4 mailles perovskites) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , dans le composé Ca 17%, passent à trois dimensions (sphères) dans le composé Ca 20% avec un diamètre d'environ  $8 \text{ \AA}$  (2 mailles perovskite).

Quand la température décroît, dans la phase ferromagnétique et isolante, on observe, dans le composé Ca 17%, une évolution vers l'isotropie des ondes de spin à petit  $q$ . On observe également un repliement des branches d'ondes de spin en des points particuliers qui ne peut s'expliquer que par un ordre de charge sous-jacent. Il faut souligner que dans ce composé on n'observe pas de distorsion structurale attachée à cet ordre de charge, contrairement au cas du composé Sr 12.5%.

Le composé Ca 17 %, bien que très éloigné de la composition  $1/8$ , est le siège d'une transition progressive avec une tendance à l'ordre de charge. Ceci peut s'expliquer par la présence de polarons de réseau, présents à toute température et impliquant le piégeage d'un certain nombre de charges.

Dans le dernier composé, Sr 12,5 %, la dynamique de spin fait apparaître un couplage inhabituel magnon-phonon acoustique, qui est prépondérant. Nous l'interprétons comme étant à l'origine des pics de surstructure à  $T_{O'O''}$ . La stoechiométrie  $1/8$  explique sûrement le caractère franc de la transition. L'application d'un champ magnétique renforce ce couplage particulier et stabilise la phase ferromagnétique et isolante, ce qui conforte notre interprétation.



# Chapitre 5

## L'état ferromagnétique et métallique.

*Le composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  est sans doute le manganite qui a été le plus étudié à ce jour, car c'est un de ceux où les phénomènes de magnétorésistance colossale (CMR) autour de  $T_C=255\text{ K}$  sont les plus importants. L'origine même de la magnétorésistance colossale reste largement débattue, la théorie du double échange seule ne suffisant pas à expliquer l'ampleur du phénomène [Millis95]. De nombreux travaux, notamment de diffusion de neutrons, avaient déjà été menés sur ce composé avant que nous commencions à l'étudier [Lynn96, de Teresa97, Adams00, Dai00a, Dai00b, Dai01, Lynn01]. Le but de ce chapitre, n'est pas de faire la synthèse des résultats déjà obtenus dans la littérature ni d'expliquer le phénomène de magnétorésistance colossale dont les mécanismes restent mal compris, mais plutôt de préciser certains points en ce qui concerne les résultats obtenus par diffusion de neutrons et contribuer ainsi à construire une image plus complète de l'état magnétique de ce composé à basse comme à haute température.*

### 5.1 Résistivité et pics de Bragg en fonction de la température.

Nous avons commencé par caractériser notre échantillon par des mesures de résistivité ainsi que par l'évolution de ses pics de Bragg ferromagnétiques en fonction de la température.

Les mesures de résistivité, effectuées par T. Lorentz de l'université de Cologne (Allemagne) en fonction de la température et pour différentes valeurs du champ magnétique, sont reportées figure 5.1 et illustrent parfaitement les propriétés de magnétorésistance colossale de ce composé. En effet, sa résistivité diminue d'un facteur 10 à  $T=265\text{ K}$ , entre 0 et 13.6 T.

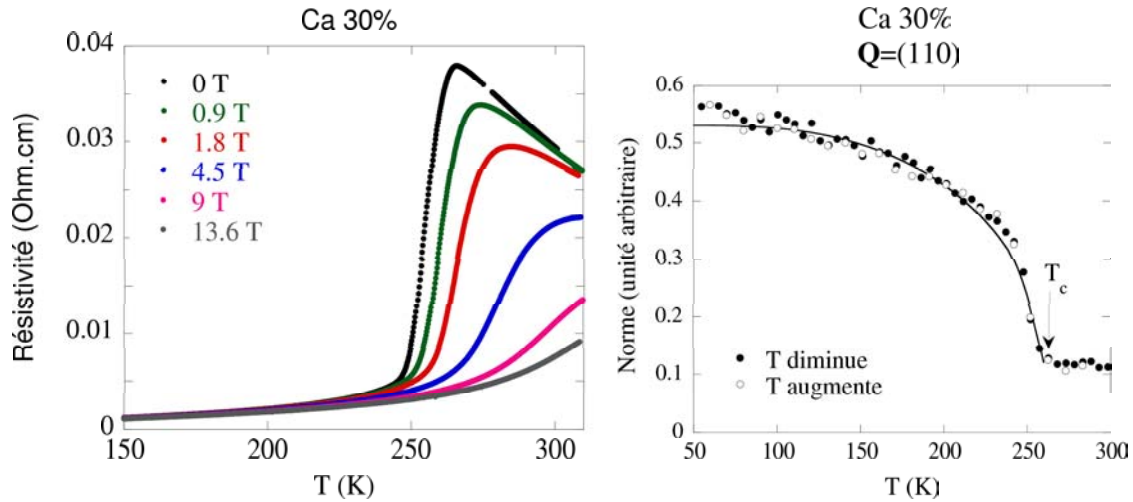


FIG. 5.1 – *panneau de gauche* : résistivité du composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique.

FIG. 5.2 – *panneau de droite* : évolution de la norme du pic de Bragg (110) en fonction de la température.

L'évolution de la norme du pic de Bragg ferromagnétique (110) en fonction de la température est reportée figure 5.2. On ne note pas d'irrégularités particulières si on diminue ou si on augmente la température.

En ce qui concerne la structure cristallographique de ce composé, les distorsions structurales dues à l'effet Jahn-Teller sont très faibles dans la phase ferromagnétique et métallique [Radaelli97]. Bien que les cristallographes indexent cette phase dans le groupe d'espace orthorhombique  $\text{Pbnm}$ , l'orthorhombicité est beaucoup trop faible pour être résolue sur un spectromètre 3 axes, nous avons donc indexé, comme pour des composés précédents,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  dans la maille cubique, y compris les pic de Bragg.

## 5.2 Dispersion des ondes de spin à basse température.

Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre 1, pour les composés avec une température de Curie élevée [Perring96, Martin96, Moudden98], la dispersion des ondes de spins est celle d'un composé ferromagnétique conventionnel et peut être décrite par un simple Hamiltonien de Heisenberg avec un couplage entre premiers voisins. Un tel comportement s'inscrit dans le cadre de la théorie du double échange, dans la limite du couplage fort, où l'énergie cinétique ( $t$ ) des électrons  $e_g$  est bien plus faible que le couplage



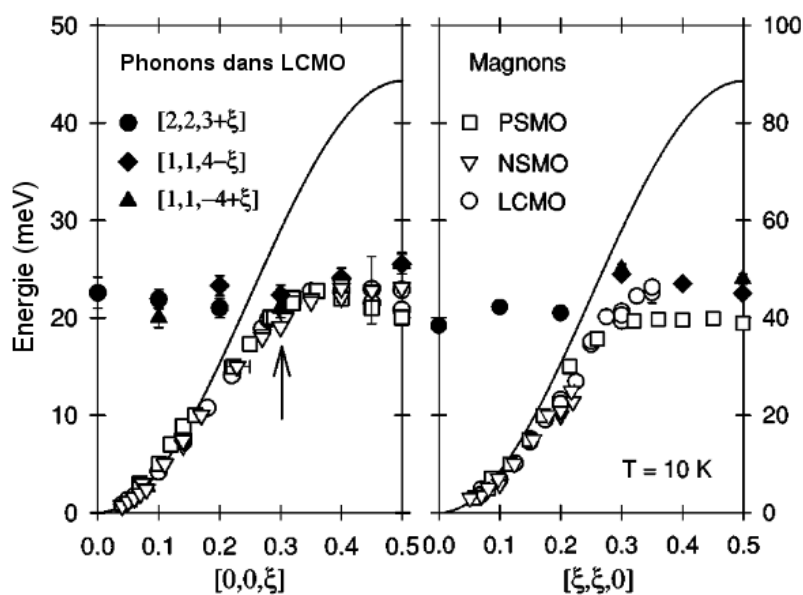


FIG. 5.3 – Dispersion des ondes de spin et du phonon longitudinal optique dans les directions  $[001]$  (panneau de gauche) et  $[110]$  (panneau de droite) mesurée, à  $T=10$  K, par Dai et al. [Dai00a] pour les composés LCMO ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ), NSMO ( $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) et PSMO ( $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ).

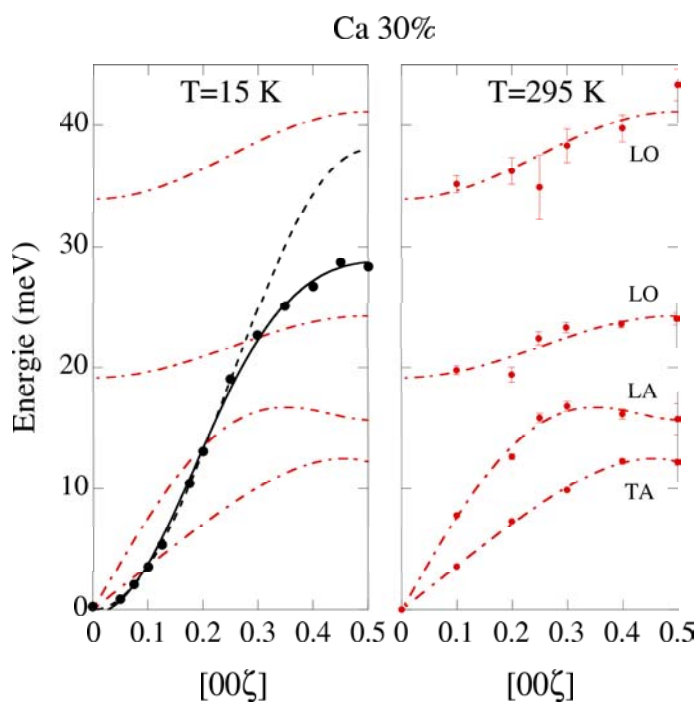


FIG. 5.4 – Panneau de gauche : Courbe de dispersion des ondes de spin à  $T=10$  K dans la direction  $[001]$ , superposée à  $[100]$  et  $[010]$ , mesurée autour du pic de Bragg  $(001)$ . La courbe en pointillés noirs correspond à la dispersion attendue dans le modèle de Heisenberg. Le trait noir est un guide pour l'oeil. Panneau de droite : dispersion des phonons TA LA et LO dans la direction  $[001]$ , superposée à  $[100]$  et  $[010]$  mesurés autour du pic de Bragg  $(002)$ .

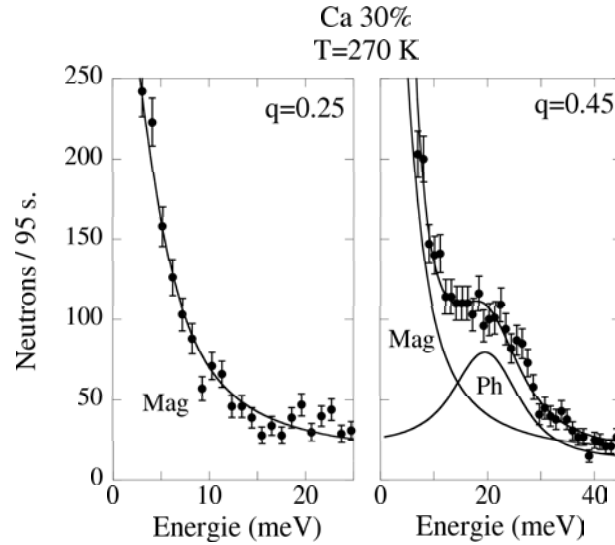


FIG. 5.5 – Spectres en énergie mesurés dans la direction  $[001]$ , superposée à  $[100]$  et  $[010]$ , autour du pic de Bragg  $(001)$ , en  $q=0.25$  (panneau de gauche) et  $q=0.45$  (panneau de droite) à  $T=270$  K. Les modes magnétiques ont été notés 'Mag' et les modes phononiques 'Ph'.

intra-atomique  $J_H$  (règle de Hund). Cependant, pour les composés à faible température de Curie, tel  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , certains auteurs ont observé une déviation de la dispersion des magnons par rapport au modèle de Heisenberg et une forte renormalisation de leur énergie est mesurée en bord de zone [Dai00a] ainsi que cela est montré figure 5.3. L'origine de cette anomalie reste controversée.

La dispersion des ondes de spin à  $T=15$  K dans la direction  $[001]$ , superposée à  $[100]$  et  $[010]$  à cause du maillage, est reportée figure 5.4. Bien que plusieurs domaines de macle soient superposés dans cette direction, nous ne mesurons qu'une seule courbe de dispersion, ce qui montre que les couplages magnétiques sont ici isotropes.

Pour les faibles valeurs de  $q$ , la dispersion des ondes de spin suit une loi quadratique  $E=D \cdot q^2$  avec la constante de rigidité  $D=142 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$ . Quand la valeur de  $q$  augmente, la loi de dispersion que suivraient les ondes de spin dans un modèle de Heisenberg prend mal en compte la dispersion des ondes de spin ainsi que cela est montré sur les figures 5.3 et 5.4.

Pour les grandes valeurs de  $q$ , la dispersion des ondes de spin reportée figure 5.4 peut être comparée de manière intéressante à celle publiée par Dai et al. et reportée figure 5.3. En effet, ceux-ci mesurent les ondes de spin en bord de zone de Brillouin à la même énergie que le phonon longitudinal optique LO à  $\approx 25 \text{ meV}$ , ainsi qu'un amortissement important de ces modes. Ils en déduisent qu'un fort couplage magnon-phonon existe dans ce composé et que celui-ci est à l'origine de la renormalisation des ondes de spin en bord de zone. Dans notre cas, les ondes de spin ne sont pas exactement à la même énergie que

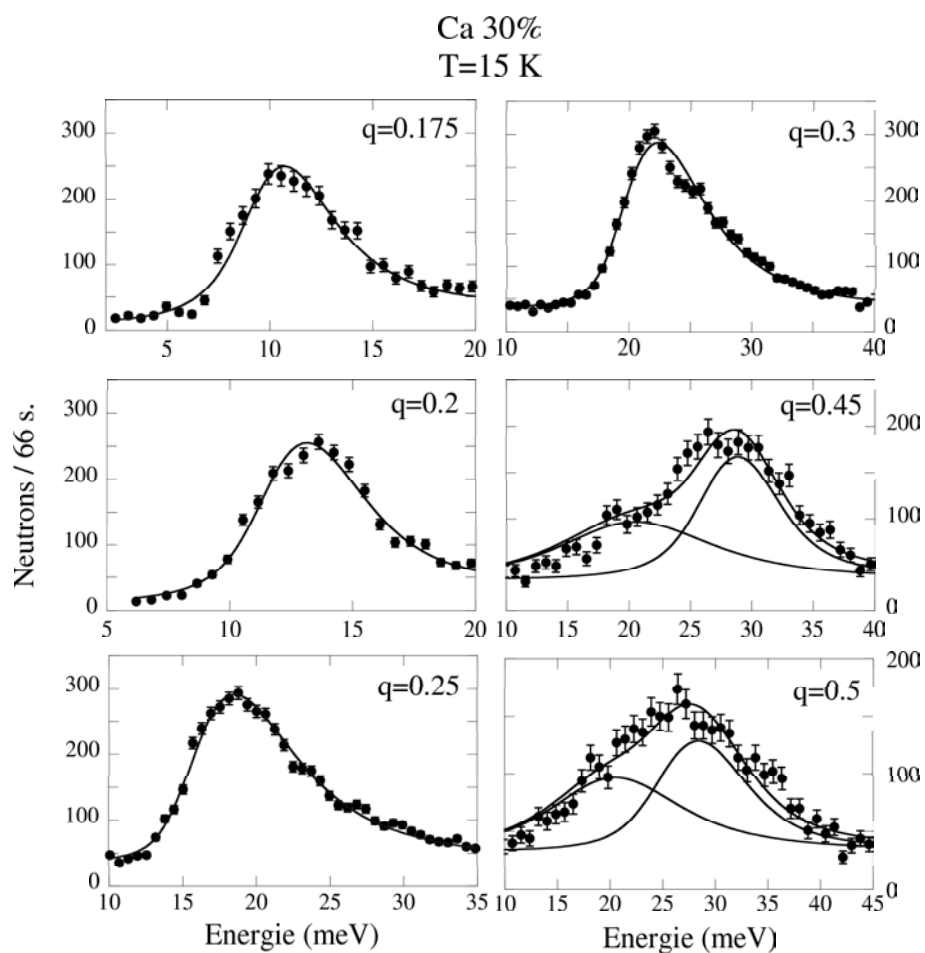


FIG. 5.6 – Spectres en énergie dans la direction  $[001]$ , superposée à  $[100]$  et  $[010]$ , à  $T=15$  K, mesurés autour du pic de Bragg  $(001)$  avec des vecteurs d'ondes finaux  $K_f=2.662 \text{ \AA}^{-1}$  ( $q < 0.25$ ) et  $K_f=4.1 \text{ \AA}^{-1}$  ( $q \leq 0.25$ ).

le phonon LO mais à une énergie un peu plus élevée, autour de 30 meV.

Notre méthode d'analyse des spectres pour déterminer la dispersion des magnons en bord de zone de Brillouin a été la suivante. Tout d'abord, une mesure à  $T=270$  K, reporté figure 5.5, nous a permis de montrer que les phonons LA et LO, que nous avons mesurés autour du pic de Bragg (002), sont aussi observés autour du pic de Bragg (001) avec les excitations magnétiques. Par exemple, figure 5.5 panneau de droite, la modulation observée autour de 20 meV correspond aux phonons LA et LO. Ces phonons sont superposés à un important signal quasi élastique correspondant à l'excitation magnétique renormalisée. Il est intéressant de noter que l'intensité de ces phonons diminue rapidement quand on diminue la valeur de  $q$  et qu'ils ne sont pas mesurables en  $q=0.25$  (figure 5.5 panneau de gauche).

Pour les mesures à basse température, nous avons fixé les valeurs, mesurées à 270 K, de l'intensité intégrée (en tenant compte du facteur de Bose), de la largeur et de la position du mode correspondant aux phonons LA et LO, pour un même  $q$ . L'excitation magnétique déterminée ainsi ne se trouve pas à la même énergie que le phonon LO mais au-dessus, autour de 30 meV. Plusieurs autres spectres en énergie dans la direction [001], superposée à [100] et [010], sont présentés figure 5.6 : aucun élargissement anormal des modes magnétiques n'est observé dans la seconde moitié de la zone de Brillouin, contrairement à ce qui est rapporté par Dai et al. [Dai01]. Une explication serait que ces auteurs ont analysé le signal avec un seul mode.

Nous avons également mesuré la dispersion des ondes de spin dans la direction [110], superposée à [101] et [011], figure 5.7. Dans cette direction également, l'énergie des ondes de spin en bord de zone de Brillouin est moins forte que celle attendue pour un composé ferromagnétique classique. Cependant, cette déviation est relativement moins importante que dans la direction [001].

Selon Khaliullin et al. [Khaliullin00], l'amollissement de la courbe de dispersion en bord de zone pourrait s'expliquer par les fluctuations des orbitales  $e_g$  du manganèse qui modulent les chemins d'échange magnétiques et renormalisent l'énergie des modes magnétiques. Si la fréquence de ces fluctuations orbitales est plus grande que celle des fluctuations des spins (comme par exemple pour les grandes longueurs d'ondes, aux faibles valeurs de  $q$ ), les excitations ne sont pas renormalisées. Si, au contraire, les orbitales fluctuent plus lentement que les spins (comme par exemple pour les faibles longueurs d'ondes, aux grandes valeurs de  $q$ ), l'anisotropie imposée aux chemins d'échange magnétiques par l'ordre orbital entre en compte et renormalise l'énergie des ondes de spin. La subsistance, dans notre composé, d'un effet Jahn-Teller dynamique et des phonons associés, contribue à ralentir les fluctuations orbitales et explique la renormalisation observée. Les calculs de Khaliullin et al. rendent compte de manière satisfaisante de la dispersion des ondes de spin en bord de zone comme cela est montré chapitre 1, figure 1.30.

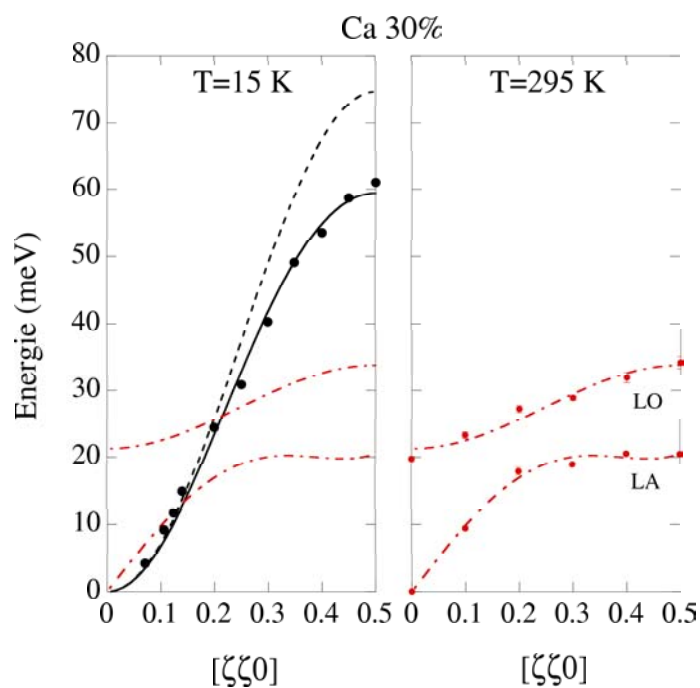


FIG. 5.7 – *Panneau de gauche : Courbe de dispersion à  $T=10$  K dans la direction  $[110]$ , superposée à  $[101]$  et  $[011]$ , mesurée autour du pic de Bragg  $(001)$ . La courbe en pointillés noirs correspond à la dispersion attendue pour un composé ferromagnétique de type Heisenberg. Le trait noir est un guide pour l'oeil. Panneau de droite : dispersion des phonons LA et LO dans la direction  $[110]$ , superposée à  $[101]$  et  $[011]$  mesurée autour du pic de Bragg  $(002)$ .*

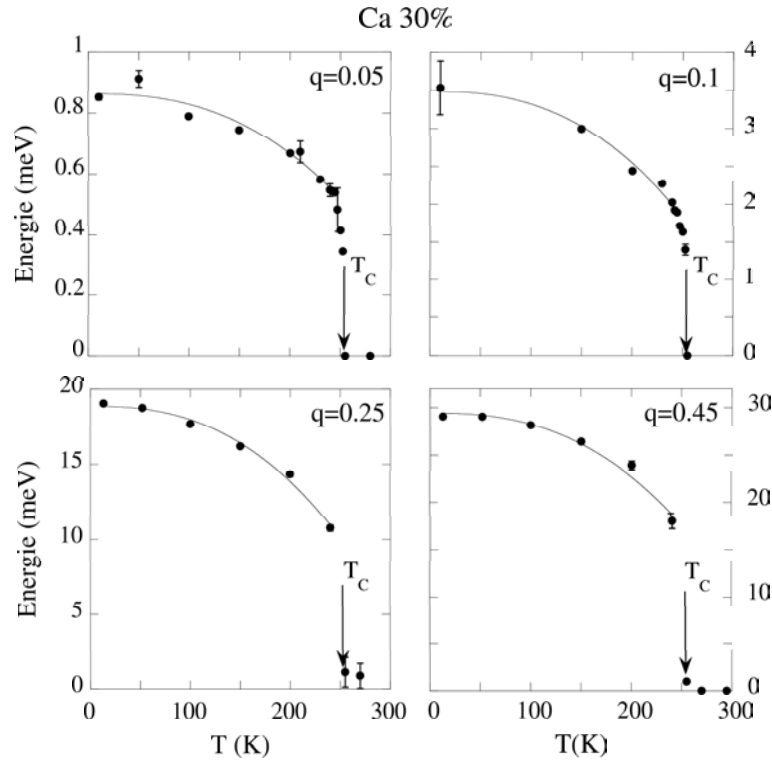


FIG. 5.8 – Evolution des ondes de spin en fonction de la température pour différentes valeurs de  $q$  dans la direction  $[001]$ . La courbe en trait noir plein correspond à une modélisation des données expérimentales selon la loi  $E(T) = E_0 - E_1.T^{5/2}$ .

### 5.3 Evolution des ondes de spin en fonction de la température.

Quand on augmente la température, les ondes de spin se renormalisent en accord avec la théorie du ferromagnétisme dans laquelle  $E(T) = E_0 - E_1.T^{5/2}$  [Lovesey84] à basse température. Cette loi semble ici s'appliquer jusqu'à environ  $T=245$  K (figure 5.8). A l'approche de  $T_C$ , leur énergie chute brutalement et une renormalisation abrupte est observée. Il est intéressant de noter ici que le mode magnétique se renormalise complètement à  $T_c$ , même pour les grandes valeurs de  $q$ . Ce comportement contraste fortement avec celui observé dans la phase précédente, ferromagnétique et quasi-métallique, où pour les composés Ca 17 %, Ca 20% et Sr 12.5%, les ondes de spins en bord de zone ne se renormalisaient que très faiblement à  $T_c$ .

Par ailleurs, un pic quasi élastique apparaît au centre des spectres en énergie dont l'intensité augmente rapidement avec la température (figure 5.9). L'évolution de son intensité en fonction de la température est reportée figure 5.10 : celle-ci est maximale à  $T_C$

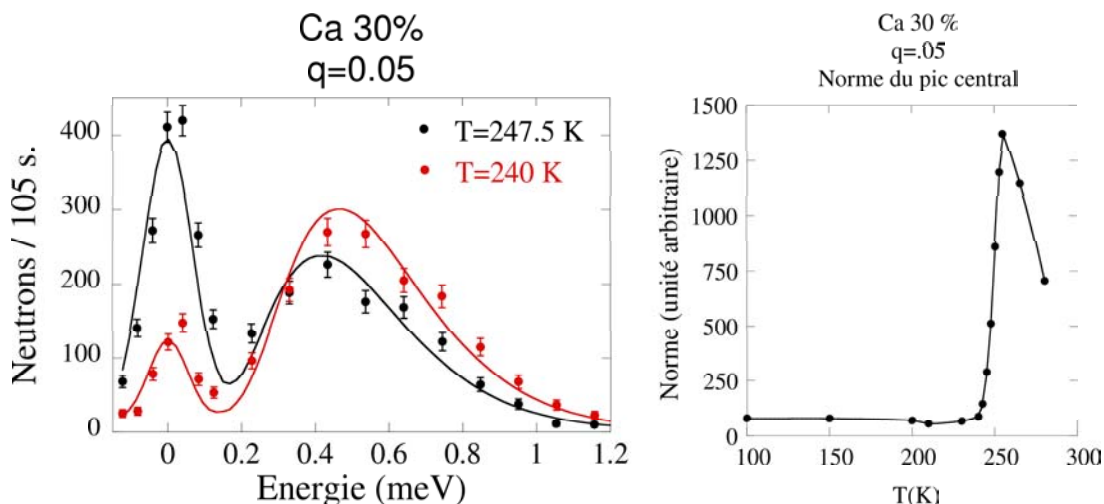


FIG. 5.9 – Spectres en énergie en  $q=0.05$  à  $T=240\text{ K}$  (ronds rouges) et  $T=247.5\text{ K}$  (ronds noirs).

FIG. 5.10 – Evolution de la norme du pic central en  $q=0.05$  en fonction de la température.

puis diminue quand on augmente la température. Ce pic central se développe aux dépens des ondes de spin dont l'intensité décroît (figure 5.9).

Toutes ces observations sont en accord avec les expériences précédentes de Lynn et al. [Lynn96, Lynn01]. Ces auteurs ont de plus mesuré l'intensité magnétique de la composante quasi élastique intégrée en énergie en fonction de  $q^2$ . Il en déduisent une longueur de corrélation ferromagnétique  $\lambda \approx 10\text{ \AA}$  [Lynn96, Lynn01]. L'existence d'une telle composante quasi élastique a été interprétée par ces auteurs comme l'apparition, juste en dessous de  $T_C$ , d'inhomogénéités ferromagnétiques. En augmentant la température jusqu'à  $T_C$ , le développement de cette nouvelle phase entraînerait la disparition des ondes de spin. Ces observations ainsi que la chute brutale des énergies des ondes de spin à  $T_c$  seraient plutôt en faveur d'un caractère premier ordre et inhomogène de la transition  $T_c$ .

## 5.4 Polarons de réseau.

Nous avons également mesuré la diffusion diffuse attribuée aux polarons de réseau dans cet échantillon jusqu'à des températures plus élevées que celles étudiées par d'autres auteurs précédemment. Au-dessus de  $T=245\text{ K}$ , cette diffusion diffuse apparaît en des points spécifiques du réseau réciproque :  $\mathbf{Q}=(h+1/4, k+1/4, l)$ . La largeur en  $q$  de ce signal donne une longueur de corrélation autour de  $7\text{ \AA}$  en accord avec les valeurs déterminée précédemment par Lynn et al. [Lynn01].

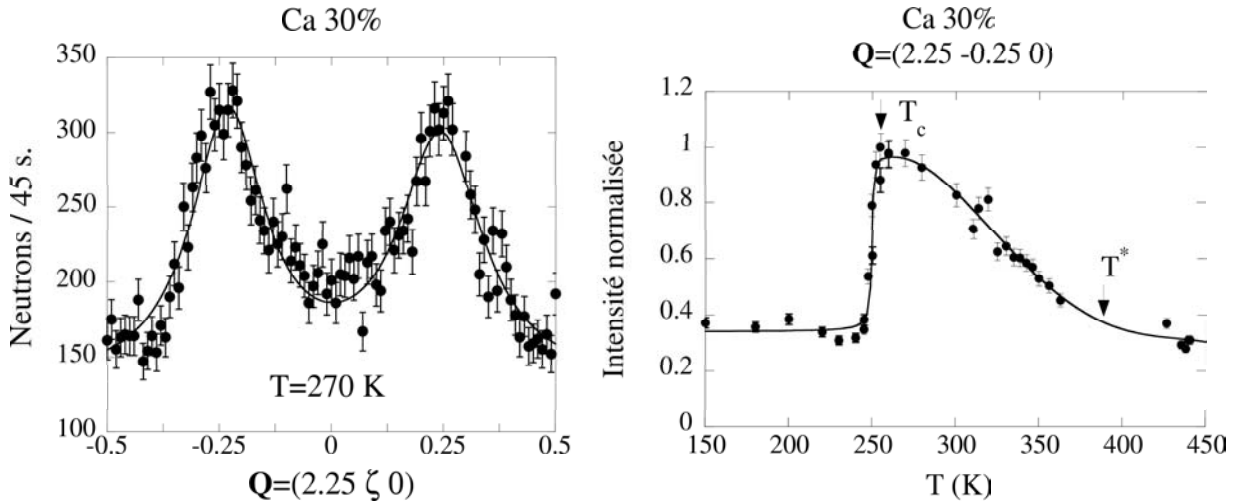


FIG. 5.11 – Scan selon  $\mathbf{Q}=(2.25 \zeta 0)$  à  $T=270$  K : deux pics symétriques sont mesurés en  $\mathbf{Q}=(2.25 0.25 0)$  et  $\mathbf{Q}=(2.25 -0.25 0)$ .

FIG. 5.12 – Evolution en fonction de la température de l'intensité normalisée  $I_{norm}(T)=I(T)/I_{max}$  mesurée en  $\mathbf{Q}=(2.25 -0.25 0)$ .

L'évolution de l'intensité de cette diffusion diffuse en fonction de la température est représentée figure 5.12. A basse température, contrairement à ce qui est reporté par Adams et al. [Adams00], le signal ne disparaît pas complètement. Quand on augmente la température, son intensité augmente brusquement à l'approche de  $T_c$  où elle est maximale puis elle diminue doucement pour retrouver aux environs de  $T^*=280$  K la même valeur qu'à basse température. Bien que nous n'ayons pas fait d'analyse en énergie, cette stabilisation de l'intensité à haute température pourrait s'expliquer par un gel d'une partie des polarons, en dessous de  $T^*$ . Cela a déjà été observé par Argyriou et al. dans le manganite double couche  $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{MnO}_3$  [Argyriou02] où l'analyse en énergie a permis la détermination des temps de fluctuation et donc de conclure à un gel de fluctuations.

## 5.5 Conclusion

Il est intéressant de faire un parallèle entre la transition isolant/métal existant à  $T_c$  en fonction de la température, pour le composé Ca 30%, et la transition qui se produit à  $x_{Ca}=0.22$ , en fonction de la concentration entre la phase ferromagnétique et quasi-métallique et la phase ferromagnétique et métallique.

Dans le premier cas, la présence de fluctuations quasi élastiques autour de  $T_c$  montre



la présence d'amas ferromagnétiques, isotropes, de taille environ  $10 \text{ \AA}$  ainsi que de polarons de réseau corrélés dans lesquels sont piégés une partie des charges.  $T_c$  est alors une transition de premier ordre comme le montre, entre autre, la renormalisation anormale des ondes de spin vers un état ferromagnétique et métallique. Cet état métallique est caractérisé à froid par une constante de rigidité  $D \approx 142 \text{ meV. \AA}^2$ .

Dans le second cas, nous avons pu mettre en évidence, pour le composé Ca 20%, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, la présence d'amas ferromagnétiques isotropes, plutôt pauvres en trous, d'environ  $8 \text{ \AA}$  dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique. Les mêmes polarons de réseau corrélés que dans le composé Ca 30% sont observés [Dai00a]. Ceux-ci semblent a priori totalement indépendants des amas ferromagnétiques mis en évidence par la dynamique de spin. A basse température, lorsque l'on augmente légèrement la concentration, on passe de la phase ferromagnétique et isolante à la phase ferromagnétique et métallique.  $D$  varie alors brusquement de  $D \approx 40 \text{ meV. \AA}^2$  à  $D \approx 140 \text{ meV. \AA}^2$ , ce qui fait également de cette transition une transition de premier ordre.

Jusqu'à présent, les auteurs qui ont travaillé autour de la concentration  $x_{Ca}=0.3$  ont souligné une relation de corrélation entre les amas ferromagnétiques et les polarons de réseau. Il n'existe pas cependant, jusqu'à présent, d'évidence expérimentale reliant ces deux observations. Dans cette image, il faut souligner que les amas ferromagnétiques et isolants, pauvres en trous, du Ca 20 % s'opposent par nature aux polarons de réseau qui eux piègent les charges mobiles. Rappelons que les amas ferromagnétiques observés dans le composé Ca 20 % ont la même taille  $\approx 8 \text{ \AA}$  que la longueur de corrélation ( $10 \text{ \AA}$ ) des fluctuations ferromagnétiques du Ca 30% et sont également isotropes. Un rapprochement peut être tenté entre ces deux composés. Dans le Ca 20 % ces amas sont attribués à une fluctuation de charge sur une échelle de temps de  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  secondes. Pour le composé Ca 30% on pourrait interpréter également le signal quasi élastique, ou pic central, comme une fluctuation de concentration sur un temps plus rapide, indépendamment de l'existence des polarons. Si ce rapprochement est valable, ces amas seraient aussi pauvres en trous et isolants, entourés d'une phase métallique. La transition du premier ordre ne serait alors pas une percolation d'amas. D'autres travaux sont nécessaires pour clarifier cette situation.



# Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale, par diffusion élastique et inélastique de neutrons, des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  pour  $0 < x < 0.3$ . Celle-ci a été effectuée sur des monocristaux fournis par L. Pinsard et A. Revcholevschi du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay pour les faibles concentrations, et par Y. Mukovskii du Moscow State Steel and Alloys Institute pour les concentrations plus importantes. Nous allons maintenant résumer les résultats obtenus lors de cette étude et dégager les questions encore ouvertes concernant la compréhension de ces systèmes.

*Pour  $0 < x < 0.1$ , dans la phase antiferromagnétique cantée, la présence d'inhomogénéités ferromagnétiques riches en trous et anisotropes, d'une taille d'environ 17 Å dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , avait été mise en évidence lors de la thèse de G. Biotteau. Notre travail a été d'étudier l'effet du champ magnétique sur cet état canté inhomogène.*

Tout d'abord, les composantes ferromagnétiques et antiferromagnétiques moyennes (pics de Bragg) réagissent sous champ comme les composantes d'un état canté homogène. La composante ferromagnétique suit le champ alors que la composante antiferromagnétique quitte son axe de facile aimantation pour se mettre perpendiculaire au champ dès qu'il a une composante selon l'axe  $\vec{b}$ , axe de facile aimantation pour la composante antiferromagnétique.

Du point de vue de la dynamique de spin, cette étude sous champ nous a permis d'éliminer l'hypothèse d'une séparation de phase entre régions purement ferromagnétiques et régions purement antiferromagnétiques, non corrélées. En effet, dans ce cas là, trois branches d'ondes de spin distinctes (deux antiferromagnétiques et une ferromagnétique) auraient été observées sous champ. Nous ne mesurons que deux branches d'ondes de spin, à champ nul comme sous champ. Ces deux branches sont les excitations d'un état magnétique fondamental *antiferromagnétique canté modulé*, la branche de plus haute énergie étant plutôt attribuée à la composante antiferromagnétique et celle de plus basse énergie à la composante ferromagnétique (des amas et de la matrice). Ces deux composantes sont fortement couplées.

La réorientation des spins, quand elle se produit, entraîne une forte diminution de

l'anisotropie liée à la composante antiferromagnétique (le gap de la branche de haute énergie diminue fortement), ainsi qu'un changement de facteur de structure dynamique au niveau des excitations magnétiques liées à la composante ferromagnétique (la branche de basse énergie apparaît à toute valeur de  $q$ ). De plus, pour  $H//\vec{b}$ , cette réorientation des spins induit probablement la création de défauts dans cet état canté modulé, comme le montre la présence d'un niveau non dispersé en énergie mesuré en bord de zone de Brillouin dans la direction  $\vec{c}$ . Ces défauts sont sans doute dus à des spins, situés loin des amas ferromagnétiques, et n'ayant pas tourné sous champ.

Toutes ces observations ont contribué à créer l'image originale d'un état *antiferromagnétique canté modulé* qui constitue en quelque sorte le meilleur compromis possible entre la tendance à la séparation de phase de ces systèmes et la répulsion Coulombienne à longue distance qui lutte contre une séparation de phase et une ségrégation de charge à grande échelle entre deux milieux non corrélés. Ici les composantes antiferromagnétiques et ferromagnétiques sont fortement couplées.

Pour  $0.1 < x \leq 0.2$ , les composés ferromagnétiques montrent un comportement quasi-métallique juste au-dessous de  $T_c$  avant de devenir isolants à basse température, en contradiction avec la théorie du double échange qui associe ferromagnétisme et métallicité. Dans cette phase, la principale caractéristique de la dispersion des ondes de spin est d'être discontinue, de nombreux gaps s'ouvrant dans cette courbe. Ainsi, pour les faibles valeurs de  $q$  on mesure une branche fortement dispersée avec une dispersion quadratique caractéristique des composés ferromagnétiques. Près du bord de zone l'intensité des modes magnétiques se répartit entre plusieurs branches peu dispersées, l'intensité basculant du mode de plus basse énergie vers celui de plus haute énergie quand on augmente la valeur de  $q$ .

Pour le composé *Ca 17%*, la dispersion des ondes de spin est très anisotrope, plus forte dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  que selon l'axe  $\vec{c}$ . A haute température,  $T=150$  K, des niveaux non dispersés sont mesurés en bord de zone de Brillouin. Ces niveaux ne sont observés que dans des directions ayant une composante dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Nous proposons d'attribuer ces niveaux à des ondes de spin stationnaires, confinées dans des objets ferromagnétiques dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La valeur du niveau de plus faible énergie, analysée avec un modèle d'amas ferromagnétiques [Hendriksen93] où les spins sont couplés selon le modèle d'Heisenberg, permet de déterminer une taille de  $16 \text{ \AA}$  ( $4.a_p$ ) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La validité de ce modèle pour toutes les directions cristallographiques confirme l'hypothèse d'un couplage local de type super échange, renormalisé par le dopage, et anisotrope. Ces amas, où se maintient l'ordre orbital du composé pur (d'où l'anisotropie des couplages), seraient donc plutôt pauvres en trous. La continuité des valeurs des couplages de super échange avec celles déterminées précédemment [Biotteau01], à partir de la branche d'ondes de spin attachée à la composante antiferromagnétique dans l'état canté, valide notre modèle. A basse température ces niveaux se modulent, mettant en évidence une modulation des charges et des

couplages magnétiques avec une périodicité de  $4.a_p$  (la taille des amas ferromagnétiques mis en évidence à haute température) dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

*Pour le composé Ca 20%*, la dispersion des ondes de spin aux faibles valeurs de  $q$  est isotrope, montrant que les couplages ferromagnétiques, sondés par les grandes longueurs d'onde, sont devenus isotropes. A haute température,  $T=150$  K, des niveaux non dispersés sont aussi mesurés, mais dans ce cas dans toutes les directions. Nous proposons également d'attribuer ces niveaux à des ondes de spin stationnaires confinées dans des objets ferromagnétiques pauvres en trous. Nous montrons, toujours en appliquant le modèle d'Hendriksen, que ces objets sont isotropes de diamètre  $\approx 8$  Å. La validité de ce modèle confirme la nature super échange, renormalisé par le dopage, des constantes de couplage. La valeur de ces constantes, en parfaite continuité avec celles du composé Ca 17 %, révèle ici aussi la nature pauvre en trous des amas.

Nous voudrions souligner ici la grande originalité de ces résultats expérimentaux. Si l'existence de ces niveaux non dispersés a été prédite pour des amas ferromagnétiques par la théorie, ils n'avaient jamais été observés jusqu'ici. La raison principale est que les amas font ici partis du monocristal et qu'ils ont sans doute une très faible dispersion de taille. La fabrication d'amas ferromagnétiques d'origine chimique ne permet généralement pas d'obtenir des monocristaux et donc d'étudier la dynamique de spin.

*Pour le composé Sr 12.5%*, bien que des gaps s'ouvrent dans la courbe de dispersion, nous n'observons pas de repliement dans la courbe de dispersion des ondes de spin. En effet, les différentes branches d'ondes de spin ont ici la particularité de se mettre à la même énergie que les phonons transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA) et longitudinal optique (LO). Une étude en fonction de la température, du champ magnétique et par diffusion de neutrons polarisés, a montré que ces modes, bien qu'ayant la même énergie que les phonons, sont des ondes de spin. Cela montre un couplage très particulier, et jamais observé auparavant, entre les magnons et les phonons. Ce couplage magnon-phonon semble d'ailleurs piloter l'apparition des pics de surstructure à la transition  $T_{O'O''}$ . L'apparition de ces pics de surstructure a été la première évidence expérimentale d'un ordre de charge avec une périodicité de  $4.a_p$  correspondant à la stoechiométrie 1/8.

Ce travail a donc permis de montrer, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, la présence d'inhomogénéités ferromagnétiques plutôt pauvres en trous dans lesquelles résonnent des ondes de spin stationnaires. Ces inhomogénéités évoluent avec le dopage. Elles sont confinées dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour le composé Ca 17% et deviennent tridimensionnelles et isotropes dans le composé Ca 20%. A basse température, la modulation des ondes de spin met en évidence une modulation des charges et des couplages magnétiques avec une périodicité de  $4.a_p$ . Plus généralement, l'étude de cette phase, reliée aux résultats obtenus dans la phase antiferromagnétique cantée, permet de montrer de manière précise comment la métallicité est introduite dans ces systèmes grâce à la présence d'une ségrégation de

charges à petite échelle ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) engendrant des inhomogénéités magnétiques. Le cas du composé Sr 12.5% est un peu à part car il correspond exactement à la stoechiométrie 1/8 et un couplage magnon-phonon très particulier, sans doute relié à cette stoechiométrie, y est observé. Ce couplage masque, au niveau de la dynamique de spin, la présence d'éventuelles inhomogénéités.

*Pour  $x=0.3$ , dans la phase ferromagnétique et métallique*, nos mesures sont globalement en accord avec celles qui ont pu être reportées dans la littérature pour le composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Rappelons brièvement les différents faits expérimentaux mis en évidence dans ce composé par diffusion de neutrons :

i) A basse température, la dispersion des ondes de spin est proche de la dispersion attendue pour un composé ferromagnétique classique. Près du bord de zone de Brillouin, cette dispersion est quasiment nulle et, d'après Dai et al. [Dai00b], elle coïnciderait avec la courbe de dispersion du phonon LO. Nous avons montré dans ce travail qu'elle se place en fait juste au-dessus du phonon LO. Cette observation, reliée à l'absence de gap dans cette courbe de dispersion et d'amortissement anormal des modes magnétiques ainsi qu'au fait que les ondes de spin se renormalisent de la même manière à tout  $q$ , semble infirmer l'hypothèse d'un couplage magnon-phonon émise par Dai. Cette renormalisation des ondes de spin en bord de zone pourrait s'expliquer par la présence de fluctuations orbitales assez lentes [Khaliullin00].

ii) Les ondes de spin se renormalisent très brutalement à  $T_c$ , montrant le caractère premier ordre de cette transition.

iii) Juste en dessous de  $T_c$ , un pic quasi élastique, d'intensité maximale à  $T_c$ , apparaît, montrant la présence de fluctuations ferromagnétiques, isotropes avec une longueur de cohérence de  $10 \text{ \AA}$ .

iv) Toujours en dessous de  $T_c$  de la diffusion diffuse apparaît en des points spécifiques du réseau réciproque, attribuée à la présence de polarons de réseau corrélés. Cette intensité est maximum à  $T_c$  puis diminue doucement quand on augmente la température.

L'étude des faibles dopages permet de porter un regard original sur ces faits expérimentaux. Il est en effet tentant de faire un parallèle entre la transition isolant/métal à  $T_c$  en fonction de la température pour  $x=0.3$  et celle en fonction de la concentration se produisant pour  $x=0.22$ . Un rapprochement peut alors être tenté entre les inhomogénéités ferromagnétiques pauvres en trous observées pour le composé Ca 20% et les fluctuations ferromagnétiques observées autour de  $T_c$  pour le composé Ca 30%. Cette image va à l'encontre de la relation souvent faite, sans véritable preuve, entre les polarons de réseau corrélés et les fluctuations ferromagnétiques pour le composé Ca 30 %.

Bien sûr, il ne s'agit ici que d'hypothèses, de suggestions. Nous espérons qu'à l'avenir une étude plus poussée du composé Ca 30 %, qui n'a été entreprise qu'à la fin de ce travail, permettra d'apporter de nouveaux arguments en faveur du scénario que nous proposons. Il sera également important de compléter l'étude de la dynamique de spin, dans la phase ferromagnétique et quasi-métallique, du composé Sr 12.5%, afin de mettre en évidence, de manière plus claire, les liens existant entre ce composé et les composés dopés au calcium Ca 17 % et Ca 20 %. Enfin, le couplage magnon-phonon très particulier observé dans le composé dopé au strontium, mériterait une étude théorique.





# Annexe : Elaboration des monocristaux

Les monocristaux ont été réalisés par L. Pinsard et A. Revcolevschi au laboratoire de Chimie des solides d'Orsay (cf thèse de L. Pinsard [Pinsard-Gaudart98]). Ces monocristaux ont tous été synthétisés à partir de barreaux polycristallins par la méthode de fusion de zone que nous allons maintenant détailler.

## Fabrication des barreaux polycristallins

La méthode utilisée pour la préparation des barreaux polycristallins de manganites est une réaction solide-solide (cf thèse de L. Pinsard [Pinsard-Gaudart98]). Les poudres de  $La_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$  sont mélangées en proportion stoechiométrique et broyées finement. Pour éviter l'hydratation de l'oxyde de lanthane, celui-ci est préalablement chauffé à 900 °C pendant une quinzaine d'heures.

Le mélange subit ensuite une décarbonatation à 900° C pendant 24 h puis les barreaux sont formés par compression isostatique sous une pression de 2000 bars. Ils sont ensuite frittés sous air à 1100 °C durant 2 jours et trempés. Les barreaux ainsi obtenus sont conservés dans un dessiccateur car même après plusieurs heures de frittage la réaction n'est pas totale. Il reste encore des traces de  $La_2O_3$ , ce qui pourrait réduire les barreaux en poudre s'ils étaient laissés à l'humidité.

## Méthode de fusion de zone

Différentes méthodes existent pour élaborer des monocristaux : méthode Czochraski, méthode de Verneuil, méthode de fusion de zone. C'est cette dernière qui est la plus adaptée à la fabrication de monocristaux de manganite. Elle consiste à déplacer verticalement, le long d'un barreau polycristallin, une zone fondue étroite en contrôlant la solidification

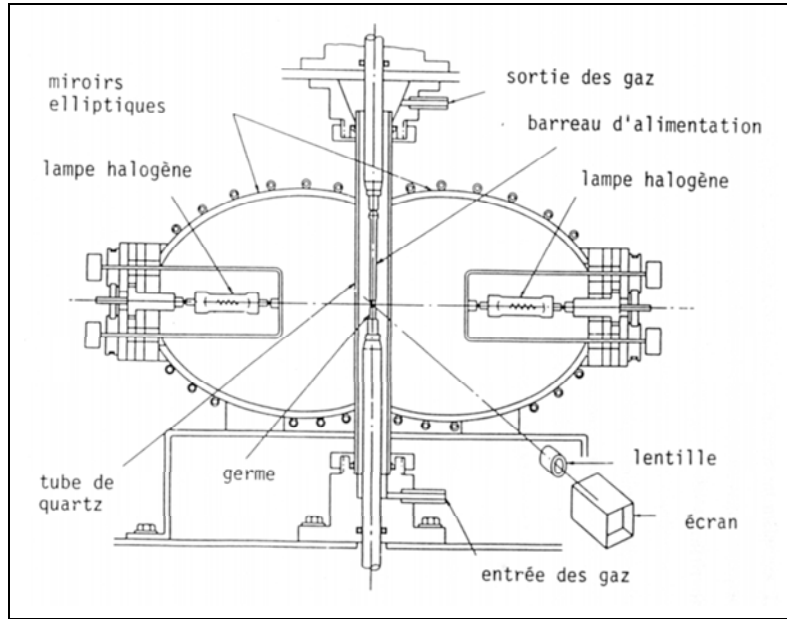


FIG. 5.13 – Schéma d'un four à image [Pinsard-Gaudart98]

du matériaux résultant, de façon à ce qu'il soit monocristallin.

Cette synthèse s'effectue dans un four à image contenant deux lampes halogènes de forte puissance, placées aux foyers objets de deux miroirs ellipsoïdaux (voir figure 5.13). L'intensité résultante est focalisée au foyer image, commun aux deux miroirs, où est placé le barreau polycristallin. Le barreau est entouré d'un tube de quartz pour éviter d'endommager les miroirs avec des projections. Par ailleurs, il est possible de contrôler la pression (0 à 10 bars) et l'atmosphère à l'intérieur du tube, ce qui est primordial pour ne pas avoir d'écart à la stoechiométrie en oxygène dans le monocristal. Des températures d'environ 2000 °C sont atteintes au foyer image, ce qui permet de fondre localement n'importe quel oxyde.

Les extrémités du barreau d'alimentation polycristallin et du germe sont amenées au niveau du foyer image. Les deux barreaux sont rapprochés de manière à former une zone fondue et à initier la croissance d'un monocristal. La zone fondue est ensuite déplacée le long du barreau d'alimentation.

# Bibliographie

- [Adams00] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov et D. A. Shulyatev, "**Charge ordering and polaron formation in magnetoresistive oxide  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 85**, 3954 (2000).
- [Algarabel03] P. Algarabel, J. D. Teresa, J. Blasco, M. R. Ibarra, C. Kapusta, M. Sikora, D. Zajac, P. C. Riedi et C. Ritter, "**Peculiar ferromagnetic insulator state in the low-doped manganites**", Physical Review B, **V. 67**, 134402 (2003).
- [Allodi97] G. Allodi, R. D. Renzi, G. Guidi, F. Licci et N. W. Pieper, "**Electronic phase separation in lanthanum manganites : evidence from  $^{55}\text{Mn}$  NMR**", Physical Review B, **V. 56**, 6036 (1997).
- [Allodi98] G. Allodi, R. D. Renzi et G. Guidi, " **$^{139}\text{La}$  NMR in lanthanum manganites : Indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxation**", Physical Review B, **V. 57**, 1024 (1998).
- [Allodi01] G. Allodi, M. C. Guidi, R. D. Renzi, A. Caneiro et L. Pinsard, "**Ultraslow polarons dynamics in low-doped manganites from  $^{139}\text{La}$  NMR-NQR and muon spin rotation**", Physical Review Letters, **V. 87**, 127206 (2001).
- [Anderson50] P. W. Anderson, "**Antiferromagnetism : theory of superexchange interaction**", Physical Review, **V. 79**, 350 (1950).
- [Anderson52] P. W. Anderson, "**An approximate quantum theory of the antiferromagnetic ground state**", Physical Review, **V. 86**, 694 (1952).
- [Anderson55] P. W. Anderson, "**Considerations on double-exchange**", Physical Review, **V. 100**, 675 (1955).
- [Anderson59] P. W. Anderson, "**New approach to the theory of superexchange interactions**", Physical Review, **V. 115**, 2 (1959).
- [Anderson63] P. W. Anderson, "**Theory of magnetic exchange interactions : exchange in insulators and semiconductors**", Solid State Physics, **V. 14**, 99 (1963).

- [Argyriou96] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen et S. D. Bader, "**Lattice effects and magnetic order in canted ferromagnetic insulator  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$** ", Physical Review Letters, **V. 76**, 3826 (1996).
- [Argyriou02] D. N. Argyriou, J. W. Lynn, R. Osborn, B. Campbell, J. F. Mitchell, U. Ruett, H. N. Bordallo, A. Wildes et C. D. Ling, "**Glass transition in the polaron dynamics of CMR manganites**", Physical Review Letters, **V. 89**, 036401 (2002).
- [Aselage03] T. L. Aselage, D. Emin, S. S. McCready, E. L. Venturini, M. A. Rodríguez, J. A. Voigt et T. J. Headley, "**Metal-semiconductor and magnetic transitions in compensated polycrystalline  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$  ( $x=0.20,0.25$ )**", Physical Review B, **V. 68**, 134448 (2003).
- [Baibich88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas, "**Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices**", Physical Review Letter, **61**, 2472 (1988).
- [Bellouard94] C. Bellouard, B. George et G. Marchal, "**Giant magnetoresistance study of granular Co-Fe/Ag thin films : correlation with magnetization**", Journal of Physics : Condensed Matter, **V. 6**, 7239 (1994).
- [Berkowitz92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten et G. Thomas, "**Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys**", Physical Review Letters, **V. 68**, 3745 (1992).
- [Biotteau00] G. Biotteau, "**Etude par diffusion élastique et inélastique de neutrons de systèmes perovskites dopés au calcium  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  présentant des propriétés de magnétorésistance géante**", Thèse de l'université de Paris 7 (2000).
- [Biotteau01] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y. M. Mukovskii et D. Shulyatev, "**Approach to the metal-insulator transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0 < x < 0,2$ ) : magnetic inhomogeneity and spin wave anomaly**", Physical Review B, **V. 64**, 104421 (2001).
- [Burgy01] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo et E. Dagotto, "**Colossal effects in transition metal oxides caused by intrinsic inhomogeneities**", Physical Review Letters, **V. 27**, 277202 (2001).
- [Burgy03] J. Burgy, E. Dagotto et M. Mayr, "**Percolative transitions with first-order characteristics in the context of colossal**

- magneto-resistance manganites", Physical Review B, **V. 67**, 014410 (2003).
- [Burgy04] J. Burgy, A. Moreo et E. Dagotto, "**Relevance of cooperative lattice effects and stress fields in phase-separation theories for CMR manganites**", Physical Review Letters, **V. 92**, 097202 (2004).
- [Casa01] D. Casa, B. Keimer, M. V. Zimmermann, J. Hill, H. U. Habermeier et F. S. Razavi, "**Unusual X-ray transport phenomena in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V.64**, 100404 (2001).
- [Chechersky99] V. Chechersky, A. Nath, I. Isaac, J. P. Franck, K. Ghosh, H. Ju et R. L. Greene, "**Evidence for breakdown of ferromagnetic order below  $T_c$  in the manganite  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 60**, 3005 (1999).
- [Congeduti01] A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno, M. Nardone, A. Kumar et D. D. Sarma, "**Anomalous high pressure dependence of the Jahn -Teller phonon in  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 86**, 1251 (2001).
- [Cowley76] R. A. Cowley, "**Excitation of substitutionally disordered antiferromagnets**", AIP Proceedings, **V. 29**, 243 (1976).
- [Cox01] D. E. Cox, T. Iglesias, E. Moshopoulou, K. Hirota, K. Takahashi et Y. Endoh, "**Vertical boundary at  $x \simeq 0.11$  in the structural phase diagram of the  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  system ( $0.08 < x < 0.125$ )**", Physical Review B, **V. 64**, 024431 (2001).
- [Dabrowski99a] B. Dabrowski, R. Dybziński, Z. Bukowski, O. Chmaissem et J. D. Jorgensen, "**Oxygen content and structure of  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+d}$  as a function of synthesis conditions**", Journal of solid state chemistry, **V.146**, 448 (1999).
- [Dabrowski99b] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, J. D. Jorgensen et S. Short, "**Structure-properties phase diagram for  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.1 < x < 0.2$ )**", Physical Review B, **V. 60**, 7006 (1999).
- [Dai96] P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S.-H. Liou, P. A. Bowben et E. W. Plummer, "**Experimental evidence for dynamic Jahn-Teller effect in  $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 54**, 3694 (1996).
- [Dai00a] P. Dai, J. A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E. W. Plummer, Y. Tomioka et Y. Tokura, "**Short-range polaron correlation in the ferromagnetic  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 85**, 2553 (2000).

- [Dai00b] P. Dai, H. Y. Hwang, J. Zhang, J. A. Fernandez-Baca, S.-W. Cheong, C. Kloc, Y. Tomioka et Y. Tokura, "**Magnon damping by magnon-phonon coupling in manganese perovskite**", Physical Review B, **V. 61**, 9553 (2000).
- [Dai01] P. Dai, J. A. Fernandez-Baca, E. W. Plummer, Y. Tomioka et Y. Tokura, "**Magnetic coupling in the insulating and metallic ferromagnetic  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 64**, 224429 (2001).
- [Daoud-Aladine02] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz et A. Revcolevschi, "**Zener polarons ordering in half-doped manganites**", Physical Review Letters, **V. 89**, 097205 (2002).
- [de Gennes60] P. G. de Gennes, "**Effects of double exchange in magnetic crystals**", Physical Review, **V. 118**, 141 (1960).
- [de Teresa97] J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral et Z. Arnold, "**Evidence for magnetic polarons in magnetoresistive perovskites**", Nature, **V. 386**, 256 (1997).
- [Dieny91] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit et D. Mauri, "**Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers**", Physical Review B, **V. 43**, 1297 (1991).
- [Fath99] M. Fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts et J. A. Mydosh, "**Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites**", Science, **V. 285**, 1540 (1999).
- [Feinberg98] D. Feinberg, P. Germain, M. Grilli et G. Seibold, "**Joint superexchange-Jahn-Teller mechanism for layered anti-ferromagnetic  $LaMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 57**, 5583 (1998).
- [Feiner99a] L. F. Feiner et A. M. Oleś, "**Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating  $LaMnO_3$** ", Physical Review B, **59**, 3295 (1999).
- [Feiner99b] L. F. Feiner et A. M. Oleś, "**Magnetic and orbital ordering in the manganites**", Physica B, **V. 259-261**, 796 (1999).
- [Fernandez-Baca98] J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, H. Y. Hwang, C. Kloc et S.-W. Cheong, "**Evolution of the low-frequency spin dynamics in ferromagnetic manganites**", Physical Review Letters, **V. 80**, 4012 (1998).
- [Franck98] J. P. Franck, I. Isaac, W. Chen, J. Chrzanowski et J. C. Irwin, "**Oxygen-isotope effect of the paramagnetic-insulating to**

- ferromagnetic-metallic transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 58**, 5189 (1998).
- [Franck01] J. P. Franck, I. Isaac et D. Lawrie, "**Oxygen isotope effect in  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3+\delta}$  and its dependence on oxygen stoichiometry**", Physical Review B, **V. 64**, 214412 (2001).
- [Fullerton93] E. E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers et S. D. Bader, "**150 % magnetoresistance in sputtered Fe/Cr(100) superlattices**", Applied Physics Letters, **V. 63**, 1699 (1993).
- [Furukawa96] N. Furukawa, "**Spin excitation spectrum of  $La_{1-x}A_xMnO_3$** ", Journal of the Physical Society of Japan, **V. 65**, 1174 (1996).
- [Furukawa99] N. Furukawa, "**Magnon broadening effect by magnon-phonon interaction in colossal magnetoresistance manganites**", Journal of the Physical Society of Japan, **V. 68**, 2522 (1999).
- [Geck01] J. Geck, B. Büchner, M. Hücker, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart et A. Revcolevschi, "**Evidence for canted antiferromagnetism in lightly doped  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 64**, 144430 (2001).
- [Ghosh98] K. Ghosh, R. L. Greene, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, S. G. Karabashev, D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov et Y. Mukovskii, "**Anomalous magnetic behavior in single-crystal  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 58**, 8206 (1998).
- [Goldschmidt28] V. M. Goldschmidt, "**Geochemische Verteilungsgesetze der elemente**", tome V. 7-8 (1927-1928).
- [Goodenough55] J. B. Goodenough, "**Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[La, M(II)]MnO_3$** ", Physical Review, **V. 100**, 564 (1955).
- [Goodenough61] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott et N. Menyuk, "**Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing  $Mn^{3+}$** ", Physical Review, **V. 124**, 373 (1961).
- [Gordon01] J. E. Gordon, C. Marcenat, J. P. Franck, I. Isaac, G. Zhang, R. Lortz, C. Meingast, F. Bouquet, R. A. Fisher et N. E. Phillips, "**Specific heat and thermal expansion of  $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$  : magnetic-field dependence, isotope effect, and evidence of a first order phase transition**", Physical Review B, **V. 65**, 024441 (2001).
- [Hendriksen93] P. V. Hendriksen, S. Linderoth et P.-A. Lindgard, "**Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters**", Physical Review B, **V. 48**, 7259 (1993).

- [Hennion97a] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Coherent waves of magnetic polarons propagating in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  : an inelastic-neutron-scattering study**", *Physical Review B*, **V. 56**, 497 (1997).
- [Hennion97b] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**New dynamical features in  $La_{0.95}Ca_{0.05}MnO_3$** ", *Physica B*, **V. 234-236**, 851 (1997).
- [Hennion98] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", *Physical Review Letters*, **V. 81**, 1957 (1998).
- [Hennion00] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Evidence of anisotropic magnetic polarons in  $La_{0.94}Sr_{0.06}MnO_3$  by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites**", *Physical Review B*, **V. 61**, 9513 (2000).
- [Hennion04] M. Hennion, F. Moussa, P. Lehouelleur, F. Wang, A. Ivanov, Y. M. Mukovskii et D. Shulyatev, "**Confined spin-waves reveal an assembly of nanosize domains in ferromagnetic  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x=0.17, 0.2$ )**", *Cond-Mat*, 0408611 (2004).
- [Hong01] C. S. Hong, W. S. Kim et N. H. Hur, "**Transport and magnetic properties in ferromagnetic regime of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", *Physical Review B*, **V. 63**, 092504 (2001).
- [Hwang98] H. Y. Hwang, P. Dai, S.-W. Cheong, G. Aeppli, D. A. Tennant et H. A. Mook, "**Softening and Broadening of the zone boundary magnons in  $Pr_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$** ", *Physical Review Letters*, **V. 80**, 1316 (1998).
- [Inami99] T. Inami, N. Ikeda, Y. Murakami, I. Koyama, Y. Wakabayashi et Y. Yamada, "**Charge ordering in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x \simeq 0.12$ )**", *Japanese Journal of Applied Physics*, **V. 38**, 212 (1999).
- [Ivannikov02] D. Ivannikov, M. Biberacher, H.-A. Krug von Nidda, A. Pimenov, A. Loidl, A. A. Mukhin et A. M. Balbashov, "**High-field ESR spectroscopy of the spin dynamics in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x < 0.175$ )**", *Physical Review B*, **V. 65**, 214422 (2002).
- [Jahn37] H. A. Jahn et E. Teller, "**Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states**", *Proceeding of the Royal Society A (London)*, **V. 161**, 220 (1937).
- [Jin94] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel et R. Ramesh, "**Colossal magnetoresistance in La-Sr-Mn-O ferrimagnetic thin films**", *Journal of Applied Physics*, **V. 76**, 6929 (1994).



- [Kagan99] M. Y. Kagan, D. L. Khomskii et M. V. Mostovoy, "**Double-exchange model : phase separation versus canted spins**", European Physical Journal B, **V. 12**, 217 (1999).
- [Kanamori60] J. Kanamori, "**Crystal distortions in magnetic compounds**", Journal of Applied Physics, supplement to, **V. 31**, 145 (1960).
- [Kawano96a] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota et H. Yoshizawa, "**Canted antiferromagnetism in an insulating lightly doped  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , with  $x < 0.17$** ", Physical Review B, **V. 53**, 2202 (1996).
- [Kawano96b] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota et H. Yoshizawa, "**Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of lightly doped insulator  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x < 0.17$ )**", Physical Review B, **V. 53**, 14709 (1996).
- [Khaliullin00] G. Khaliullin et R. Kilian, "**Theory of anomalous magnon softening in ferromagnetic manganites**", Physical Review B, **V. 61**, 3494 (2000).
- [Kim02] D. Kim, B. Revaz, B. L. Zink, F. Hellman, J. J. Rhyne et J. F. Mitchell, "**Tricritical point and the doping dependence of the order of the ferromagnetic**" phase transition of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , Physical Review Letters, **V. 89**, 227202 (2002).
- [Kiryukhin99] V. Kiryukhin, Y. J. Wang, F. C. Chou, M. A. Kastner et R. J. Birgeneau, "**X-ray-induced structural transition in  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 59**, 6581 (1999).
- [Kiryukhin03] V. Kiryukhin, T. Y. Koo, H. Itabashi, J. P. Hill et S.-W. Cheong, "**Average lattice symmetry and nanoscale structural Correlations in magnetoresistive manganites**", Physical Review B, **V. 67**, 064421 (2003).
- [Kober-Lehouelleur04] P. Kober-Lehouelleur, F. Moussa, M. Hennion, A. Ivanov, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Magnetic ground state of low-doped manganites probed by spin dynamics in a magnetic field**", Physical Review B, **V. 70**, 144409 (2004).
- [Kober04] P. Kober, M. Hennion, F. Moussa, A. Ivanov, L.-P. Regnault, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Magnetic ground state of low-doped manganites probed by spin dynamics under magnetic field**", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **V. 272-276**, 1784 (2004).
- [Kramers34] H. A. Kramers, "**L'interaction entre les atomes magnéto-gènes dans un crystal paramagnétique**", Physica, **V. 1**, 182 (1934).

- [Kubo72] K. Kubo et N. Ohata, "**A quantum theory of double exchange.**", Journal of the Physical Society of Japan, **V. 33**, 21 (1972).
- [Lorentz01] B. Lorentz, A. K. Heilman, Y. S. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, G. Zang et J. P. Franck, "**High pressure and isotope effects on polaron hopping in  $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 63**, 144405 (2001).
- [Loshkareva98] N. N. Loshkareva, Y. Sukhorukov, S. V. Naumov, N. I. Solin, I. B. Smolyak et E. V. Panfilova, "**Direct observation of phase separation in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", JETP Letters, **V. 68**, 97 (1998).
- [Loshkareva00] N. N. Loshkareva, Y. P. Sukhorukov, E. A. Neifeld, V. E. Arkhipov, A. V. Korolev, V. S. Gaviko, E. V. Panfilova, V. P. Dyakina, Y. M. Mukovskii et D. A. Shulyatev, "**Centers of charge nonuniformity in absorption spectra in lanthanum manganites**", JETP, **V. 90**, 389 (2000).
- [Loshkareva02a] N. N. Loshkareva, A. V. Korolev, T. I. Arbuzova, N. I. Solin, N. A. Viglin, I. B. Smolyak, N. G. Bebenin, Y. P. Sukhorukov, S. V. Naumov, N. V. Kostromitina et A. M. Balbashov, "**Charge segregation a non uniform magnetic state in donor- and acceptor-doped  $LaMnO_3$** ", Physics of the solid state, **V. 44**, 1924 (2002).
- [Loshkareva02b] N. N. Loshkareva, Y. P. Sukhorukov, E. V. Mostovshchikova, L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, S. V. Naumov, E. A. Gan'shina, I. K. Rodin, A. S. Moskvina et A. M. Balbashov, "**The evolution of the optical spectra of  $LaMnO_3$  under light n- and p-Type doping and the separation of phases**", JETP, **V. 94**, 350 (2002).
- [Lovesey84] S. W. Lovesey, "*Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*", tome 2 (Oxford Science Publication, 1984).
- [Lynn96] J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J.-L. Peng et Z. Y. Li, "**Unconventional ferromagnetic transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 76**, 4046 (1996).
- [Lynn01] J. W. Lynn, C. P. Adams, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov et D. A. Shulyatev, "**Charge correlations in the magnetoresistive oxide  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$** ", Journal of Applied Physics, **V. 89**, 6846 (2001).
- [Maignan95] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert et B. Raveau, "**Giant magnetoresistance ratios superior to  $10^{11}$  in manganese perovskites**", Solid State Communication, **V. 96**, 623 (1995).

- [Markovich02a] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, M. I. Tsindlekht, A. Wisniewski et G. Gorodetsky, "**Magnetization and ac susceptibility studies of the magnetic phase separation in  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  and  $La_{0.78}Ca_{0.22}MnO_3$  single crystals**", Physical Review B, **V. 66**, 094409 (2002).
- [Markovich02b] V. Markovich, E. Rozenberg, A. I. Shames, G. Gorodetsky, I. Fita, K. Suzuki, R. Puzniak, D. A. Shulyatev et Y. M. Mukovskii, "**Magnetic transport, and electron magnetic resonance properties of  $La_{0.82}Ca_{0.18}MnO_3$  single crystals**", Physical Review B, **V. 65**, 144402 (2002).
- [Martin96] M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo et Y. Tokura, "**Magnetism and structural distortions in the  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  metallic ferromagnet**", Physical Review B, **V. 53**, 14285 (1996).
- [Martinez02] B. Martinez, V. Laukhin, J. Fontcuberta, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Magnetic field and pressure effects on the magnetic transitions of  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$  perovskite**", Physical Review B, **V. 66**, 054436 (2002).
- [Matsumoto70] G. Matsumoto, "**Study of  $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  : magnetic structure of  $LaMnO_3$** ", Journal of Physical Society of Japan, **V. 29**, 606 (1970).
- [Meneghini97] C. Meneghini, R. Cimino, S. Pascarelli, S. Mobilio, C. Raghu et D. D. Sarma, "**Temperature dependence of non-Debye disorder in doped manganites**", Physical Review B, **V. 56**, 3520 (1997).
- [Meneghini01] C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio, M. Ortolani, M. Nunez-Reguero, A. Kumar et D. D. Sarma, "**High-pressure structure and electronic transport in hole-doped  $La_{3/4}Ca_{1/4}MnO_3$  perovskites**", Physical Review B, **V. 65**, 012111 (2001).
- [Millis95] A. J. Millis, P. B. Littlewood et B. I. Shraiman, "**Double exchange alone does not explain the resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 74**, 5144 (1995).
- [Millis96a] A. J. Millis, R. Mueller et B. I. Shraiman, "**Fermi-liquid to polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance**", Physical Review B, **V. 54**, 5405 (1996).
- [Millis96b] A. J. Millis, B. I. Shraiman et R. Mueller, "**Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 77**, 175 (1996).
- [Millis98] A. J. Millis, "**Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites**", Nature, **V. 392**, 147 (1998).

- [Mira99] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vazquez-Vazquez et M. A. Lopez-Quintela, "**Change from first- to second-order magnetic phase transition in  $La_{2/3}(Ca, Sr)_{1/3}MnO_3$  perovskites**", Physical Review B, **V. 60**, 2998 (1999).
- [Mira01] J. Mira, J. Rivas, L. E. Huesco, F. Rivadulla, M. A. L. Quintela, M. A. S. Rodríguez et C. A. Ramos, "**Strong reduction of lattice effects in mixed-valence manganites related to crystal symmetry**", Physical Review B, **V. 65**, 024418 (2001).
- [Mira02] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vazquez-Vazquez et M. A. Lopez-Quintela, "**Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition in  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  perovskites**", Journal of Applied Physics, **V. 91**, 8903 (2002).
- [Mira03] J. Mira, J. Rivas, A. Moreno-Gobbi, M. P. Macho et F. Rivadulla, "**Ultrasonic evidence of an uncorrelated cluster formation temperature in manganites with first-order magnetic transition at  $T_c$** ", Physical Review B, **V. 68**, 092404 (2003).
- [Mitra03] J. Mitra et A. K. Raychaudhuri, "**Depletion of the density of states at the Fermi level in metallic colossal magnetoresistive manganites**", Physical Review B, **V. 68**, 134428 (2003).
- [Mitsudo98] S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nojiri, M. Motokawa, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko et Y. Endoh, "**Submilimeter wave ESR measurement of  $LaMnO_3$** ", Journal of Magnetism and Magnetic Material, **V. 177-181**, 877 (1998).
- [Moreo99] A. Moreo, S. Yunoki et E. Dagotto, "**Phase separation scenario for manganese oxides and related materials**", Science, **283**, 2034 (1999).
- [Moritomo97] Y. Moritomo, A. Asamitsu et Y. Tokura, "**Enhanced electron-lattice coupling in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  near the metal-insulator phase boundary**", Physical Review B, **V. 56**, 12190 (1997).
- [Motome99] Y. Motome et N. Furukawa, "**A Monte Carlo method for fermion systems coupled with classical degrees of freedom.**", Journal of the Physical Society of Japan, **V. 68**, 3853 (1999).
- [Motome00a] Y. Motome et N. Furukawa, "**Critical temperature of ferromagnetic transition in three-dimensional double-exchange models**", Journal of the Physical Society of Japan, **V. 69**, 3785 (2000).

- [Motome00b] Y. Motome et N. Furukawa, **errata of "Critical temperature of ferromagnetic transition in three-dimensional double-exchange models"**, Journal of the Physical Society of Japan, **V. 70**, 3186 (2000).
- [Motome02] Y. Motome et N. Furukawa, **"Anomaly in spin excitation spectrum of double-exchange systems with randomness"**, Journal of the Physical Society of Japan, **V. 71**, 1419 (2002).
- [Moudden98] A. H. Moudden, L. Vasiliu-Doloc, L. Pinsard et A. Revcolevschi, **"Spin dynamics in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ "**, Physica B, **V. 241-243**, 276 (1998).
- [Moussa96] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodríguez-Carvajal, H. Mouden, L. Pinsard et A. Revcolevski, **"Spin wave in the antiferromagnet perovskite  $LaMnO_3$ "**, Physical Review B, **V. 54**, 15149 (1996).
- [Moussa99a] F. Moussa, G. Biotteau, M. Hennion, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevschi, **"Precursor effects of the giant magnetoresistance regime in calcium doped manganites"**, Journal of Superconductivity, **V. 12**, 257 (1999).
- [Moussa99b] F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard et A. Revcolevski, **"Magnetic coupling induced by hole doping in perovskite  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  : a neutron scattering study"**, Physical Review B, **V. 60**, 12299 (1999).
- [Moussa03] F. Moussa, M. Hennion, F. Wang, P. Kober, J. Rodríguez-Carvajal, P. Reutler, L. Pinsard et A. Revcolevschi, **"Spin waves and phonons in  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  : Dynamical signature of low-temperature phase transitions for  $x=0.125$ "**, Physical Review B, **V. 67**, 214430 (2003).
- [Mukhin98] A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, S. P. Lebedev, A. Pimenov, A. Loidl et A. M. Balbashov, **"Magnetic and structural transitions in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  T-x phase diagram"**, JETP Letters, **V. 68**, 356 (1998).
- [Mukhin00a] A. Mukhin, V. Ivanov, V. Travkin, A. Pimenov, A. Loidl et A. Balbashov, **"Antiferromagnetic resonance in the canted phase of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  : Experimental evidence against electronic phase separation"**, Europhysics Letters, **V. 49**, 514 (2000).
- [Mukhin00b] A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, S. P. Lebedev, A. Pimenov, A. Loidl et A. M. Balbashov, **"Effect of weak Sr doping on antiferromagnetic resonance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ "**, Physica B, **V. 284-288**, 1414 (2000).

- [Nagaev96a] E. L. Nagaev, "**Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors**", Soviet Physics-USpekhi, **V. 39**, 781 (1996).
- [Nagaev96b] E. L. Nagaev, "**Magnetoimpurity theory of resistivity and magnetoresistance for degenerate ferromagnetic semiconductors of the  $LaMnO_3$  type**", Physical Review B, **V. 54**, 16608 (1996).
- [Neumeier95] J. J. Neumeier, M. F. Hundley, J. D. Thomson et R. H. Heffner, "**Substantial pressure effects on electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 52**, 7006 (1995).
- [Niemoller99] T. Niemoller, M. V. Zimmermann, S. Ulenbruck, O. Friet, B. Buchner, T. Frello, N. H. Andersen, P. Berthet, L. Pinsard, A. M. D. Leon-Guevara, A. Revcolevschi et J. R. Schneider, "**The charge ordered phase in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  studied by means of high energy X-ray diffraction**", European Physical Journal B, **V. 8**, 5 (1999).
- [Nojiri99] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh et K. Takahashi, "**Two ferromagnetic phases in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 60**, 4142 (1999).
- [Nye61] J. F. Nye, "*Propriétés physiques des cristaux*" (Dunod, 1961).
- [Oleś02] A. M. Oleś et L. F. Feiner, "**Why spin excitations in metallic ferromagnetic manganites are isotropic**", Physical Review B, **V. 65**, 05414 (2002).
- [Papavassiliou99] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, M. Pissas, I. Panagiotopoulos, G. Kallias, D. Niarchos, C. Dimitropoulos et J. Dolinsek, "**Polarons and phase separation in lanthanum-based manganese perovskite : A  $^{139}La$  and  $^{55}Mn$  NMR study**", Physical Review B, **V. 59**, 6390 (1999).
- [Papavassiliou03] G. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis, M. Pissas, J. Dolinsek, C. Dimitropoulos et J. P. Ansermet, "**Orbital domain state and finite size scaling in ferromagnetic insulating manganites**", Physical Review Letters, **V.**, 147205 (2003).
- [Paraskevopoulos00a] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov et A. M. Balbashov, "**The phase diagram and optical properties of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for  $x < 0.2$** ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **V. 211**, (2000).

- [Paraskevopoulos00b] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Muller, A. A. Mukhin et A. M. Balbashov, "**Magnetic properties and the phase diagram of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for  $x < 0.2$** ", *Journal of Physics : Condensed Matter*, **V. 12**, 2000 (2000).
- [Perring96] T. G. Perring, G. Aeppli, S. M. Hayden, S. A. Carter, J. P. Remeika et S.-W. Cheong, "**Spin waves throughout the Brillouin zone of a double-exchange ferromagnet**", *Physical Review Letters*, **V. 77**, 711 (1996).
- [Pimenov00] A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov, A. Loidl, V. Ivanov, A. Mukhin et A. Balbashov, "**High-field antiferromagnetic resonance in single-crystalline  $La_{0.95}Sr_{0.25}MnO_3$  : Experimental evidence for the existence of a canted magnetic structure**", *Physical Review B*, **V. 62**, 5685 (2000).
- [Pinsard-Gaudart98] L. Pinsard-Gaudart, "**Le manganite  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  : élaboration de monocristaux, caractéristiques structurales et physiques**", Thèse de l'université de Paris 11 (1998).
- [Pinsard97] L. Pinsard, J. Rodríguez-Carvajal, A. H. Moudden, A. Anane, A. Revcolevschi et C. Dupas, "**Jahn-Teller effect and ferromagnetic ordering in  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  : a reentrant behavior**", *Physica B*, **V. 234-236**, 856 (1997).
- [Pissas02] M. Pissas, G. Kallias, M. Hofmann et D. M. Többens, "**Crystal and magnetic structure of the  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  compound ( $x=0.8, 0.85$ )**", *Physical Review B*, **V. 65**, 064413 (2002).
- [Pissas03] M. Pissas et G. Kallias, "**Phase diagram of the  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  compound ( $0.5 < x < 0.9$ )**", *Physical Review B*, **V. 68**, 134414 (2003).
- [Radaelli95] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P. E. Schiffer et A. P. Ramirez, "**Simultaneous structural, magnetic, and electronic transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  with  $x=0.25$  and  $0.50$** ", *Physical Review Letters*, **V. 75**, 4488 (1995).
- [Radaelli96] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong et B. Batlogg, "**Charge localization by static and dynamic distortions of the  $MnO_6$  octahedra in perovskite manganites**", *Physical Review B*, **V. 54**, 8992 (1996).
- [Radaelli97] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, J. D. Jorgensen et D. N. Argyriou, "**Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  ( $x=0.25, 0.30$ )**", *Physical Review B*, **V. 56**, 8265 (1997).

- [Radaelli99] P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong et M. Marezio, "**Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of  $La_{0.333}Ca_{0.667}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 59**, 14440 (1999).
- [Rodríguez-Carvajal] J. Rodríguez-Carvajal, Communication privée.
- [Rodríguez-Carvajal98] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard et A. Revcolevschi, "**Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $LaMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 57**, 3189 (1998).
- [Schad94] R. Schad, C. C. Potter, P. Beliën, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov et Y. Bruynseraede, "**Giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices with very thin Fe layers**", Applied Physics Letters, **V. 64**, 3500 (1994).
- [Schiffer95] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao et S. W. Cheong, "**Low temperature magnetoresistance and magnetic phase diagram of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** ", Physical Review Letters, **V. 75**, 3336 (1995).
- [Senis98] R. Senis, V. Laukhin, B. Martinez, J. Fontcuberta, X. Obradors, A. A. Arsenov et Y. M. Mukovskii, "**Pressure and magnetic-field effects on charge ordering in  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$** ", Physical Review B, **V. 57**, 14680 (1998).
- [Shames03] A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky et Y. M. Mukovskii, "**Electron magnetic resonance in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  crossing through the boundary between ferromagnetic insulating and metallic ground states**", Physical Review B, **V. 68**, 174402 (2003).
- [Shannon76] R. D. Shannon, "**Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides**", Acta Crystallographica, **V. 32**, 751 (1976).
- [Shiozaki01] R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Sawaki et S. Sugai, "**Effect of oxygen annealing on electrical properties of  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  single crystals around the compositional metal-insulator transition**", Physical Review B, **V. 63**, 184419 (2001).
- [Tokura00] Y. Tokura, "**Colossal magnetoresistive oxides**" (Gordon and Breach Sciences, 2000).
- [Urushibara95] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido et Y. Tokura, "**Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", Physical Review B, **V. 51**, 14103 (1995).



- [Wigner34] E. P. Wigner, "On the interaction of electrons in metals ", Physical Review, **V. 46**, 1002 (1934).
- [Wollan55] E. O. Wollan et W. C. Koehler, "Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds  $[(1-x)La, (x)Ca]MnO_3$ ", Physical Review, **V. 100**, 545 (1955).
- [Woods01] L. M. Woods, "Magnon-phonon effects in ferromagnetic manganites", Physical Review B, **V. 65**, 014409 (2001).
- [Xiong99] X. Xiong, B. Dabrowski, O. Chmaissem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dyzinski, C. W. Kimball et J. D. Jorgensen, "Correlation between coherent Jahn-Teller distortion and magnetic spin orientation in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ", Physical Review B, **V. 60**, 10186 (1999).
- [Yamada96] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami et S. Katano, "Polarons ordering in low-doping  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ", Physical Review Letters, **V. 77**, 904 (1996).
- [Yamada00] Y. Yamada, J. Suzuki, K. Oikawa, S. Katano et J. A. Fernandez-Baca, "Neutron diffraction of hole polaron ordering in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x \simeq \frac{1}{8}$ )", Physical Review B, **V. 62**, 11600 (2000).
- [Yunoki98a] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa et E. Dagotto, "Phase separation in electronic models for manganites", Physical Review Letters, **V. 80**, 845 (1998).
- [Yunoki98b] S. Yunoki et A. Moreo, "Static and dynamical properties of the ferromagnetic Kondo model with direct antiferromagnetic coupling between the localized  $t_{2g}$  electrons", Physical Review B, **V. 58**, 6403 (1998).
- [Yunoki98c] S. Yunoki, A. Moreo et E. Dagotto, "Phase separation induced by orbital degrees of freedom in models for manganites with Jahn-Teller phonons", Physical Review Letters, **V. 81**, 5612 (1998).
- [Zao01] G.-M. Zao, H. Keller, W. Prellier et D. J. Kang, "Bulk experimental evidence of half-metallic ferromagnetism in doped manganites", Physical Review B, **V. 63**, 172411 (2001).
- [Zener51a] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in transition metals", Physical Review, **V. 81**, 440 (1951).
- [Zener51b] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure", Physical Review, **V. 82**, 403 (1951).

- [Zhao96] G.-M. Zhao, K. Conder, H. Keller et K. A. Müller, "**Giant oxygen isotope shift in magnetoresistive perovskite  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+y}$** ", *Nature*, **V. 676**, 381 (1996).
- [Zhao99] G.-M. Zhao, K. Conder, H. Keller et K. A. Müller, "**Isotope and pressure effects in manganites : important experimental constraints on the physics of manganites**", *Physical Review B*, **V. 60**, 11914 (1999).
- [Zhou97] L. J. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu et Y. Tokura, "**Pressure-induced polaronic to itinerant electronic transition in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", *Physical Review Letters*, **V. 79**, 3234 (1997).
- [Zhou00] L. J. Zhou et J. B. Goodenough, "**Zener versus de Gennes ferromagnetism in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", *Physical Review B*, **V. 62**, 3834 (2000).
- [Zhou01a] L. J. Zhou et J. B. Goodenough, "**Dynamic Jahn-Teller distortions and thermal conductivity in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** ", *Physical Review B*, **V. 64**, 024421 (2001).
- [Zhou01b] L. J. Zhou, G.-L. Liu et J. B. Goodenough, "**Pressure-induced transitions in single-crystal  $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$** ", *Physical Review B*, **V. 63**, 172416 (2001).



# Inhomogénéités magnétiques dans les manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , ( $0 < x \leq 0.3$ ) :

## Une étude par diffusion élastique et inélastique de neutrons.

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés magnétiques, statiques et dynamiques, des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  pour  $x < 0.3$ . A basse température, on observe d'abord une phase antiferromagnétique cantée pour  $0 < x < 0.12$ . Pour  $0.12 < x < 0.22$ , une phase ferromagnétique apparaît, quasi-métallique en dessous de la température de Curie et isolante à plus basse température en dessous d'une transition structurale  $T_{O'O''}$ . Enfin pour  $x > 0.22$ , ces composés deviennent ferromagnétiques et métalliques.

Dans la phase antiferromagnétique cantée, la diffusion diffuse de neutrons avait permis de mettre en évidence des inhomogénéités ferromagnétiques anisotropes de petite taille, plutôt riches en trous conduisant à une image d'état canté modulé. L'étude, sous champ magnétique, de cet état nous a permis d'établir la nature des deux branches d'ondes de spin mesurées dans cette phase. Elles sont respectivement attribuées à deux composantes de spin, ferromagnétique et antiferromagnétique, fortement couplées.

Dans la phase suivante, au-dessus de  $T_{O'O''}$ , la dispersion des ondes de spin se divise en plusieurs branches peu ou pas dispersées. Ces niveaux sont interprétés par la présence d'ondes stationnaires confinées dans de petits amas ferromagnétiques plutôt pauvres en trous. Ces amas évoluent avec le dopage. Ils sont bidimensionnels, de taille 16 Å, pour le composé Ca 17 % et isotropes, de taille 8 Å, pour le composé Ca 20 %.

Cette étude nous a permis de comprendre avec précision le rôle des inhomogénéités magnétiques et de la ségrégation de charge dans le mécanisme qui mène à la transition isolant/métal pour  $x=0.22$ .

MOTS-CLES : Manganites                      Diffusion de Neutrons  
                  Ondes de Spin                      Séparation de Phase  
                  Magnétisme                              Perovskite  
                  Magnétorésistance                      Monoristaux