



**HAL**  
open science

## Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Ciprian Bogdan Jurca

► **To cite this version:**

Ciprian Bogdan Jurca. Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00009675

**HAL Id: tel-00009675**

**<https://theses.hal.science/tel-00009675>**

Submitted on 5 Jul 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

No. d'ordre : 7793

UNIVERSITE DE BUCAREST  
FACULTE DE CHIMIE

# THESE

Présentée par

**Ciprian Bogdan JURCA**

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XI  
ET DE L'UNIVERSITE DE BUCAREST

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX, OPTION CHIMIE

Sujet :

---

**Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles  
magnétorésistives dérivées de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**

---

**Directeurs de thèse : Professeur Patrick Berthet et Professeur Eugen Segal**

Soutenue à Orsay, le 20 décembre 2004, devant le jury composé de :

M <sup>me</sup>	<b>Agnès Barthélémy</b>	Professeur, Université Paris XI	Président
M.	<b>Marius Andruh</b>	Professeur, Université de Bucarest	Rapporteur
M <sup>me</sup>	<b>Christine Martin</b>	Directrice de Recherche, CRISMAT Caen	Rapporteur
M.	<b>Patrick Berthet</b>	Professeur, Université Paris XI	Examineur
M.	<b>Eugen Segal</b>	Professeur, Université de Bucarest	Examineur

Thèse en cotutelle préparée au

Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide, Université Paris XI, Orsay, France  
et au Département de Chimie Physique, Université de Bucarest, Roumanie

# *Remerciements*

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués dans le cadre d'une thèse en cotutelle (bourse BGF) au Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide de l'Université Paris Sud et au Département de Chimie Physique de l'Université de Bucarest. Que le Gouvernement Français, le Service Culturel de l'Ambassade de France à Bucarest et l'Université Paris Sud reçoivent ici l'expression de toute ma gratitude pour leur soutien financier.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à Monsieur le Professeur Alexandre REVCOLEVSKI pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide et pour m'avoir soutenu toutes ces années.

Je remercie Madame Christine MARTIN, Directrice de Recherche au CNRS et Monsieur le Professeur Marius ANDRUH pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, en acceptant la charge d'être rapporteur, ainsi que Madame Agnès BARTHÉLÉMY, Professeur à l'Université Paris Sud, pour sa participation à ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, Messieurs les Professeurs Patrick BERTHET et Eugen SEGAL pour leur soutien et la patience avec laquelle ils ont dirigé la réalisation de ce travail et aussi pour leur gentillesse. Qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus sincères pour leur disponibilité, leurs encouragements et leur enthousiasme.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jacques BERTHON pour son soutien, notamment dans la réalisation des longues expériences à l'aide des mélanges tampons CO/CO<sub>2</sub> (pour tout le temps qu'il a passé sur l'escabeau de « l'usine à gaz cocodeux ») ainsi que pour sa bonne humeur et son humour.

De même, j'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Nita DRAGOE pour ses conseils très précieux concernant les mesures de diffraction de rayons X de haute résolution, les affinements de Rietveld et l'utilisation du code GSAS / EXPGUI.

Je suis également redevable envers Madame Anne-Marie HAGHIRI, de l'Institut d'Électronique Fondamentale de l'Université Paris Sud, pour son soutien concernant les observations par microscopie électronique.

Enfin je ne saurais oublier toute l'équipe du Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide de l'Université Paris XI ainsi que celle du Département de Chimie Physique de l'Université de Bucarest, qui m'ont toujours témoigné leur amitié. Je les remercie tous très sincèrement.

# Table des matières

Introduction.....	1
I Présentation générale des pérovskites doubles $A_2FeMoO_6$ .....	3
I.1 Généralités.....	3
I.2 Structure cristalline.....	3
I.3 Structure électronique. Propriétés magnétiques.....	6
I.3.a. Configurations électroniques. Couplage antiferromagnétique fer-molybdène.....	6
I.3.b. Densité d'états.....	7
I.3.c. Théories des interactions magnétiques.....	8
I.3.d. Température de Curie.....	11
I.3.e. Aimantation à saturation.....	12
I.4 Magnéto-résistance.....	14
I.5 Applications pratiques des demi-métaux.....	15
II Méthodes expérimentales. Principes et instruments.....	17
II.1 Synthèse des échantillons.....	17
II.1.a. Méthodes de synthèse.....	17
II.1.b. Sources d'erreurs.....	22
II.2 Diffraction de rayons X sur poudres.....	24
II.2.a. Principe de la méthode. Appareils utilisés.....	24
II.2.b. Affinement de structure (Méthode de Rietveld).....	26
II.2.c. Sources d'erreurs.....	29
II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
II.3.a. Principe de la méthode. Appareil utilisé.....	30
II.4 Mesures magnétiques. Magnétomètre à SQUID.....	31
II.4.a. Principe de la méthode. Appareil utilisé.....	31
II.4.b. Sources d'erreurs.....	34
II.5 Mesures électriques. Résistivité et magnéto-résistance.....	35
II.5.a. Principe. Appareils utilisés.....	35
II.5.b Sources d'erreurs.....	41
III Étude de la composition de référence $Sr_2FeMoO_6$ .....	45
III.1 Généralités.....	45
III.2 Synthèse.....	45
III.2.a Conditions expérimentales.....	45
III.3 Stœchiométrie en oxygène.....	47
III.4 Microstructure.....	48
III.5 Structure cristalline.....	52
III.6 Propriétés magnétiques .....	59
III.6.a Température de Curie. Transition magnétique et structurale.....	59
III.6.b Température de Curie-Weiss. Moments magnétiques effectifs.....	63
III.6.c Aimantation à saturation.....	65
III.7 Propriétés électriques.....	67

III.8 Magnétorésistance.....	71
III.9 Conclusions.....	76
IV Étude des compositions $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ .....	79
IV.1 Généralités.....	79
IV.2 Synthèse.....	80
IV.3 Microstructure.....	82
IV.4 Structure cristalline.....	85
IV.5 Propriétés magnétiques.....	95
IV.5.a Température de Curie. Transition magnétique.....	95
IV.5.b Aimantation à saturation. Influence du désordre d'antisites.....	97
IV.6 Propriétés électriques.....	100
IV.7 Magnétorésistance.....	104
IV.8 Conclusions.....	110
V Étude des compositions $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$ .....	113
V.1 Généralités.....	113
V.2 Synthèse.....	113
V.3 Microstructure.....	114
V.4 Structure cristalline.....	116
V.5 Propriétés magnétiques .....	121
V.5.a Température de Curie. Transition magnétique.....	121
V.5.b Aimantation en champ fort.....	122
V.6 Propriétés électriques.....	124
V.7 Magnétorésistance.....	125
V.8 Conclusions.....	128
VI Conclusions générales.....	131
VII Bibliographie.....	135

# Introduction

Les techniques de l'information demandent de plus en plus de ressources pour le stockage et le traitement de celle-ci sous forme numérique. Le développement de ces ressources fait de plus en plus appel à des matériaux présentant des fonctionnalités originales. Celles-ci peuvent en particulier être obtenues grâce aux découvertes remarquables issues d'une science nouvelle : l'électronique de spin ou spintronique. Ce domaine est basé sur l'utilisation du spin de l'électron plutôt que sur celle de sa charge caractéristique pour l'électronique traditionnelle. Dans ce domaine, la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) à la fin des années 80 a permis la réalisation d'applications qui ont révolutionné le monde informatique d'aujourd'hui. Prenons comme exemple les disques durs : au début des années 90, la capacité de stockage d'un disque dur très performant était de quelques dizaines de méga-octets ; les disques actuels, équipés de têtes de lecture GMR ont permis l'augmentation de la capacité jusqu'à des valeurs de quelques centaines de giga-octets. Ceci n'est pas le seul exemple, car l'impact prévu pour l'introduction des mémoires magnétorésistives (MRAM) non-volatiles est encore plus grand.

La réalisation de dispositifs présentant des magnétorésistances élevées dans un large domaine de température fait souvent appel à des matériaux présentant une forte polarisation en spin qui peut atteindre 100 %. Dans cette catégorie, on trouve les demi-métaux, matériaux magnétiques dont la bande de conduction est totalement polarisée en spin en dessous de leur température de Curie. Ces demi-métaux ne présentent pas obligatoirement une magnétorésistance intrinsèque, mais, associés à d'autres matériaux dans des multicouches ils permettent d'obtenir une magnétorésistance par effet tunnel (TMR) qui peut également se manifester dans le matériau lui-même préparé sous forme polycristalline. Au-delà des applications évoquées plus haut les demi-métaux utilisés sous forme polycristalline peuvent permettre la fabrication de capteurs de position et en particulier de potentiomètres sans contact. Pour ces matériaux polycristallins, il est nécessaire de connaître et de contrôler les propriétés intrinsèques (intragranulaires) telles que la température de Curie et la polarisation des porteurs de charge et les propriétés extrinsèques (microstructurales) qui régissent le transport intergranulaire.

D'un point de vue pratique, la réalisation de dispositifs fonctionnant dans un large domaine de température autour de la température ambiante nécessite de disposer d'un demi-métal dont la température de Curie soit aussi élevée que possible. C'est le cas du composé  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  qui a une température de Curie supérieure à 400 K, plus élevée par exemple que celles des manganites de terre rare. Cette pérovskite double est connue depuis les années 60, mais des investigations récentes [Kobayashi 1998] ont montré le caractère de demi-métal, ce qui a lancé des recherches soutenues dans ce domaine. Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à divers aspects de la préparation du composé  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , en examinant d'une part les effets de différents écarts à la stœchiométrie et d'autre part les évolutions structurales et microstructurales induites par différents protocoles de préparation. Nous rapportons également les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques et de transport des échantillons synthétisés.

Le premier chapitre fait une présentation générale des pérovskites doubles de type  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  (A – cation alcalino-terreux) du point de vue de leurs structures cristalline et électronique. Les propriétés magnétiques qui en découlent sont présentées ensuite, ainsi que la magnétorésistance et les applications pratiques des demi-métaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, traitant du choix de la méthode de synthèse, de ces conditions, ainsi que des techniques expérimentales de caractérisation des échantillons.

Le troisième chapitre présente l'influence des traitements thermiques de frittage successifs sur la structure et les propriétés de la composition de référence :  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Le chapitre IV porte sur l'étude de l'influence du rapport Fe/Mo dans les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0,9 - 1,33$ ), ainsi que sur celle des conditions de préparation, pour certaines d'entre elles ( $x = 0,9 ; 1,2$  et  $1,33$ ).

Le dernier chapitre est dédié à l'étude des effets de substitution du molybdène par du chrome (éléments situés dans la même groupe du tableau périodique), dans la série d'échantillons  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x = 0,1 - 0,25$ ).

# I Présentation générale des pérovskites doubles

## **A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>**

### I.1 Généralités

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO<sub>3</sub> qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description (A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>) correspond à la composition de référence CaTiO<sub>3</sub> dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>O<sub>3</sub> et A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>O<sub>3</sub> sont également connues depuis longtemps [Wels 1962, Ward 1966].

### I.2 Structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO<sub>3</sub> est cubique, avec un paramètre  $a_p \approx 3,9 \text{ \AA}$  (fig. I.1.a). Les cations alcalino-terreux A sont situés aux sommets du cube (coordination 12), les cations de transition B au centre (coordination octaédrique) et les anions oxygène au centre de chaque face. Pour les pérovskites doubles (A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub>), les cations A sont en

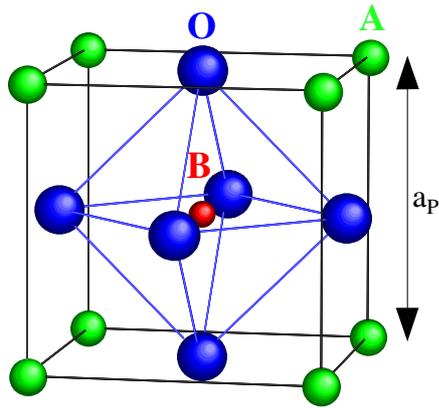


Fig. I.1.a : Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$

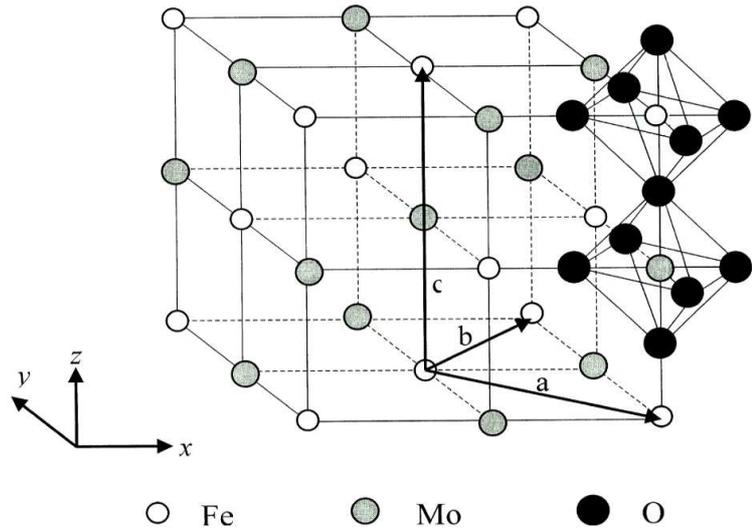


Fig. I.1.b : Maille de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$  ( $A_2BB'O_6$ ). Les cations  $Sr^{2+}$  (situés au centre de chaque cellule) ne sont pas représentés.

général des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides et sur les sites B on trouve deux métaux de transition entourés par les anions oxyde formant ainsi des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  joints par les sommets (fig. I.1.b). Selon l'arrangement de ces octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations: arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées  $BO_6 / B'O_6 / BO_6$  et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle: chaque octaèdre  $BO_6$  n'ayant pour voisins que des octaèdres  $B'O_6$  et réciproquement. La troisième situation représente la structure idéale de  $Sr_2FeMoO_6$  (fig. I.1.b), composition qui fait l'objet de cette thèse. Sa structure réelle se trouve entre les deux cas limites caractérisés par l'arrangement aléatoire et l'arrangement tridimensionnel alterné, en fonction du désordre des cations B et B' dans le réseau (désordre d'antisites).

La maille utilisée dans les descriptions cristallographiques de  $Sr_2FeMoO_6$  (fig. I.1.b) n'est pas la maille cubique CFC ( $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) mais la maille quadratique centrée qui lui correspond ( $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ ) qui permet de rendre compte d'une légère distorsion. Le groupe d'espace pour  $Sr_2FeMoO_6$  est alors  $I 4/mmm$  [Kobayashi 1998, Moritomo 2000] (il y a aussi des auteurs qui proposent  $P 4_2/m$  [Ritter 2000],  $P 4/mmm$  [Navarro 2001b] ou  $I 4m$  [Chmaissem 2000, Sanchez 2002a, Navarro 2003b]), avec  $a=b \approx 5,57 \text{ \AA}$  et  $c \approx 7,88 \text{ \AA}$ .

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B.

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique)

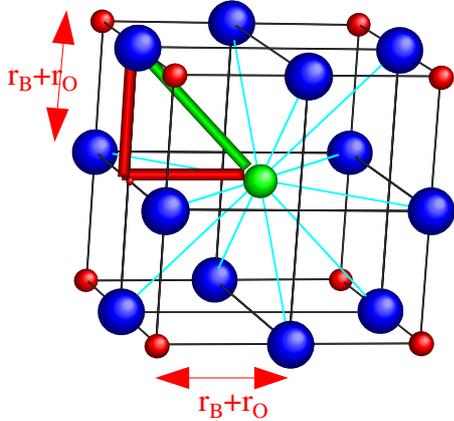


Fig. I.2 : Maille de la pérovskite simple  $ABO_3$  cubique.

présentée sur la figure I.2. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est  $r_B+r_O$  et celle de l'hypoténuse  $r_A+r_O$  ( $r$  - rayon de chaque ion). On peut alors écrire:  $2(r_B+r_O)^2=(r_A+r_O)^2$ ,

soit  $\sqrt{2}(r_B+r_O)=(r_A+r_O)$ . Le rapport  $\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$  vaut 1

pour la structure cubique.

Goldschmit [Goldschmit 1926] a défini ainsi le facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmit), comme:

$$t = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad \text{I.I}$$

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace  $r_B$  par  $\langle r_B \rangle$ , qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisés dans le tableau suivant :

Tableau I.a : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [Philipp 2003]

$t < 0,75$ <b>ilménite</b>	<b><math>0,75 &lt; t &lt; 1,06</math></b>			$t > 1,06$ <b>hexagonal</b>
	<b>pérovskite</b>			
	$0,75 < t < 0,96$ <i>distorsion orthorhombique</i>	$0,96 < t < 0,99$ <i>distorsion rhomboédrique</i>	$0,99 < t < 1,06$ <i>cubique</i>	

Dans le cas de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$ , le calcul des rayons ioniques dépend des

valences respectives du couple Fe/Mo dont seule la somme des valences de ces cations (VIII) est bien définie. En utilisant les rayons ioniques de Shannon [Shannon 1976] et en considérant que l'ion oxygène est en coordinence 2, on obtient  $t = 1,00$  pour la configuration  $Sr_2Fe^{III}Mo^V O_6$  et  $t = 0,97$  pour la configuration  $Sr_2Fe^{II}Mo^{VI} O_6$ . En tenant compte de la structure quasi-cubique observée expérimentalement ces valeurs suggèrent déjà  $Fe^{III}Mo^V$  comme configuration la plus probable, mais on doit noter que l'éventuel caractère itinérant de l'électron 4d du molybdène n'est pas pris en compte. Philipp et al. [Philipp 2003] ont effectué un calcul différent en calculant directement le facteur de tolérance d'après les distances cations-oxygène obtenues à l'aide du logiciel SPUDS [Lufaso 2001]. Ce calcul conduit à  $t = 1,000$  pour la configuration  $Sr_2Fe^{III}Mo^V O_6$ .

### 1.3 Structure électronique. Propriétés magnétiques

#### 1.3.a. Configurations électroniques. Couplage antiferromagnétique fer-molybdène.

Pour la configuration  $Fe^{III}/Mo^V$  on s'attend à ce que les pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$  présentent un couplage de type antiferromagnétique entre les sous-réseaux des cations de fer et de molybdène. Les études par diffraction de neutrons de Nakagawa et al. [Nakagawa 1968] proposent

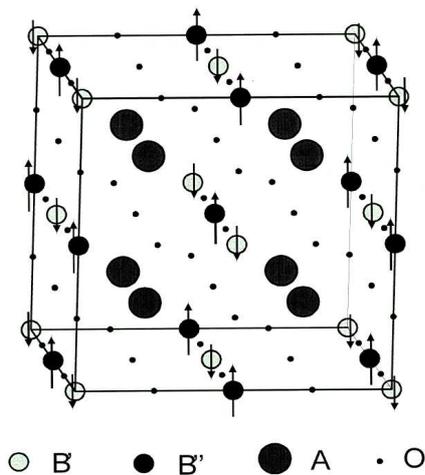


Fig.I.3 : Couplages antiferromagnétiques de type G entre les sous-réseaux B et B' des pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$

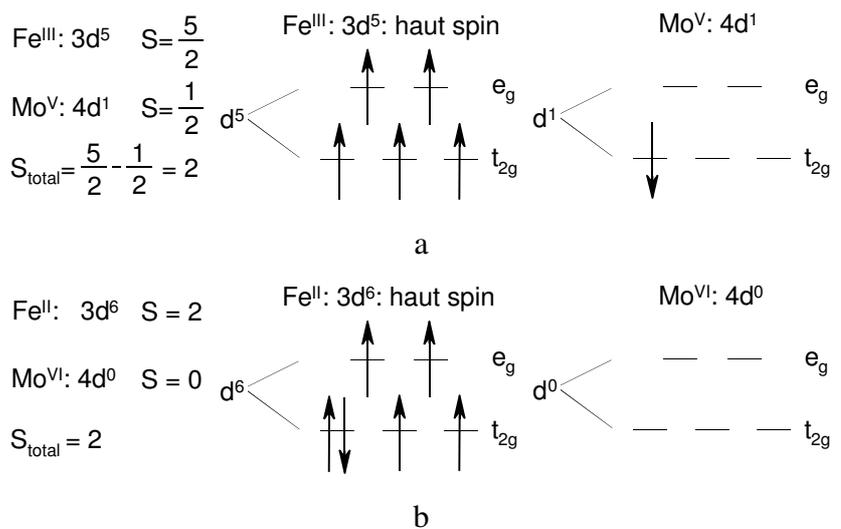


Fig. I.4 : Configurations électroniques des cations B et B' :  
 a)  $Fe^{III} - Mo^V$  et b)  $Fe^{II} - Mo^{VI}$

une structure antiferromagnétique de type G (fig. I.3) pour les compositions  $A_2FeMoO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ). Ce couplage antiferromagnétique des sous-réseaux a été récemment mis en évidence par dichroïsme magnétique circulaire de rayons X [Besse 2002]. La conséquence d'un tel type de couplage sera une résultante  $S = 2$  (soit  $4 \mu_B$ ) analogue à celle que l'on obtient pour la configuration  $Fe^{II}-Mo^{VI}$  (fig. I.4).

Le problème qui se pose maintenant est de savoir dans laquelle des situations évoquées ci-dessus se trouve réellement la pérovskite double. En effet, les résultats de spectroscopie Mössbauer [Linden 2000-2004, Venkatesan 2002b] mettent en évidence une valence +3 pour le fer placé en antisite et une valence intermédiaire entre +2 et +3 pour les cations fer se trouvant en positions normales. Cette valence intermédiaire est confirmée par des résultats de dichroïsme magnétique circulaire de rayons X [Besse 2002].

### I.3.b. Densité d'états

De nombreuses études théoriques ont été effectuées pour obtenir une description de la

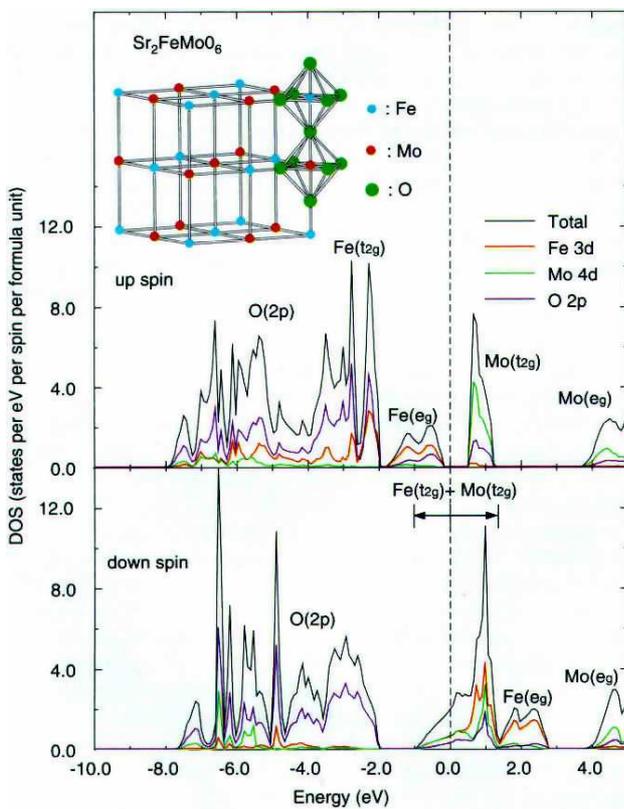


Fig. I.5 : Densité d'états pour  $Sr_2FeMoO_6$ . Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne pointillée à  $E=0$  [Kobayashi 1998].

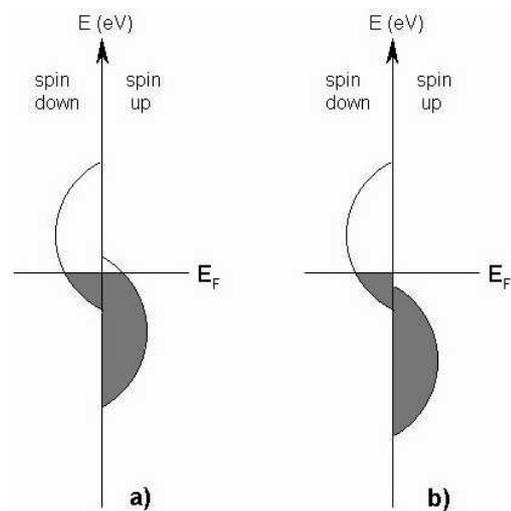


Fig. I.6 : Densité d'états et localisation du niveau de Fermi pour :

a) un métal - chaque bande est partiellement occupée. La conduction est assurée indépendamment de la direction de spin.

b) un demi-métal - bande spin up complètement occupée, bande spin down partiellement occupée, gap au niveau de Fermi pour la bande spin up. Le matériau se comporte comme un isolant pour une direction de spin (spin up) et comme un métal pour l'autre (spin down). La conduction n'est alors assurée que par des électrons ayant une seule direction de spin [de Groot 1983].

structure de bandes des pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$  et des propriétés qui en découlent [Kobayashi 1998, Sarma 2000a, Wu 2001, Aligia 2001, Saha-Dasgupta 2001, Petrone 2002, Solovyev 2002, Allub 2002, Terakura 2002, Szotek 2003, Jeng 2003, Phillips 2003, Jackeli 2003]. Nous allons présenter les résultats de Kobayashi et al. [Kobayashi 1998] qui ont effectué les premiers calculs théoriques concernant  $Sr_2FeMoO_6$ . La structure de bandes obtenue (fig. I.5) présente un gap au niveau de Fermi pour l'état spin up et une bande continue pour l'état spin down. Cette structure de bandes prédit un comportement de demi-métal [de Groot 1983] (fig. I.6) pour

$Sr_2FeMoO_6$ . La polarisation de spin  $SP = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$  attendue pour ce matériau est 100 % ( $N(E_F)$  – densité d'états au niveau de Fermi).

### ***1.3.c. Théories des interactions magnétiques***

L'explication des interactions magnétiques dans les pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$  doit rendre compte des couplages de type antiferromagnétique entre les cations fer et molybdène, ainsi que des propriétés de demi-métal du matériau (structure de bandes présentée ci-dessus, valeur entière du moment magnétique théorique,  $4 \mu_B$ ). Une revue de ce sujet a été donnée par Philipp et al. [Philipp 2004]. La classification des pérovskites doubles proposée par ces auteurs situe  $Sr_2FeMoO_6$  dans la catégorie contenant des cations B magnétiques avec des états 3d relativement localisés –  $Fe^{III}$  (par rapport aux cations des terres rares qui ont des états 4f très localisés) et des cations B' formé d'un cœur non magnétique et d'un électron d délocalisé ( $Mo^V$ ). Pour ces composés, l'échange magnétique a lieu par sauts d'électrons entre différents sites. Ce processus peut conduire de manière égale à des interactions antiferromagnétiques ou ferromagnétiques. Le superéchange antiferromagnétique B-O-B'-O-B est un processus dominant pour des pérovskites contenant des cations B' ayant une configuration de gaz rare, comme  $Nb^V$  ou  $W^{VI}$  ; ces interactions sont faibles en raison de la longueur du chemin d'échange. Par conséquent, les températures de Néel sont très basses, de quelques dizaines de K ( $Sr_2FeNbO_6$   $T_N = 25$  K,  $Sr_2FeWO_6$   $T_N = 37$  K). Ce modèle n'est évidemment pas adapté [Sarma 2001] pour décrire  $Sr_2FeMoO_6$  qui est ferrimagnétique ( $T_C > 400$  K). D'autres mécanismes possibles, comme le double échange ferromagnétique ou l'échange ferromagnétique déterminé par l'hybridation ont été envisagés.

## A. DOUBLE ECHANGE FERROMAGNETIQUE

Une des caractéristiques très intéressantes des pérovskites  $A_2\text{FeMoO}_6$  est leur température de Curie élevée, qui montre l'existence de forts couplages ferromagnétiques. Ceux-ci pourraient s'expliquer par un mécanisme de double échange dont le schéma est donné sur la figure I.7. Si les bandes  $\text{Fe } t_{2g} \downarrow$  et  $\text{Mo } t_{2g} \downarrow$  sont dégénérées (ce qui est équivalent à la dégénérescence des états de valence  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{V}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{VI}}$ ), l'électron  $t_{2g} \downarrow$  peut facilement sauter entre ces états générant ainsi une interaction de type double échange. Les sauts des électrons spin down entre les sites du fer et du molybdène produisent ainsi un gain d'énergie cinétique. La bande  $\text{Fe } t_{2g} \uparrow$  étant complètement occupée, ces sauts des électrons  $t_{2g}$  ne sont possibles que si les spins des cœurs Fe sont tous orientés antiparallèlement par rapport aux spins des électrons itinérants.

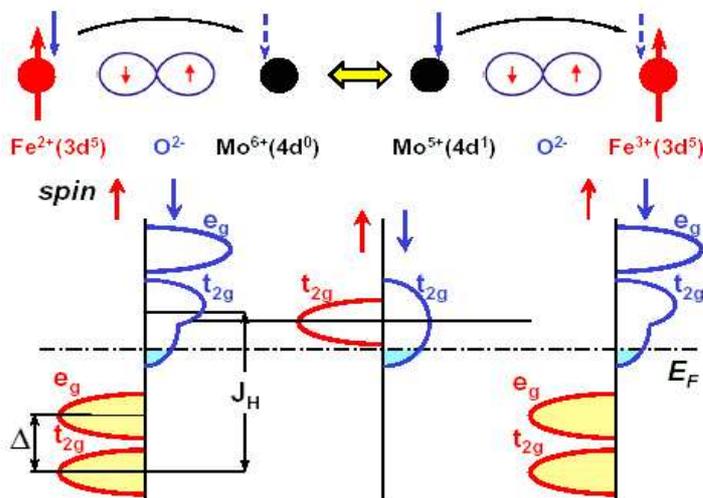


Fig. I.7 : Mécanisme de double échange dans les pérovskites doubles  $A_2\text{FeMoO}_6$ . Les deux configurations présentées en haut sont dégénérées. La flèche épaisse symbolise les spins localisés provenant du Fe  $3d^5$ , la flèche pointillée symbolise le spin de l'électron itinérant. La structure de bandes est schématisée en bas. Les bandes  $\text{Fe } t_{2g} \downarrow$  et  $\text{Mo } t_{2g} \downarrow$  sont très proches en énergie (presque dégénérées), déterminant des états de valence dégénérés:  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{V}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{VI}}$ . Le saut des électrons  $3d t_{2g} \downarrow$  a comme conséquence l'élargissement des bandes  $\text{Mo } 4d t_{2g} \downarrow$  et  $\text{Fe } 3d t_{2g} \downarrow$ . [Philipp 2004]

Par conséquent, un état avec tous les spins des cœurs Fe orientés parallèlement sera favorable du point de vue énergétique. Les électrons  $\text{Mo } t_{2g} \uparrow$  ne peuvent en revanche pas sauter dans cette situation. Ceci a pour effet que seule la bande  $\text{Mo } 4d t_{2g} \downarrow$  est élargie (au dessous de l'énergie du niveau de Fermi), avec comme résultat l'apparition de l'état demi-métallique et une conduction assurée par des électrons polarisés en spin.

## B. ECHANGE FERROMAGNETIQUE DETERMINE PAR L'HYBRIDATION (MECANISME SFKT)

Sarma et al. [Sarma 2001] ont proposé un autre mécanisme pour expliquer le ferromagnétisme dans les pérovskites doubles. Ce modèle a été généralisé par Fang, Kanamori, Terakura [Fang 2001] et appliqué à d'autres pérovskites doubles. Dans ce modèle Sarma-Fang-

Kanamori-Terakura (SKFT), l'hybridation des orbitales Mo 4d ( $t_{2g}$ ) et Fe 3d ( $t_{2g}$ ) joue un rôle essentiel pour la stabilisation de l'état ferromagnétique jusqu'à haute température ( $T_C$ ). Le schéma du modèle est donné sur la figure I.8.

En absence des interactions déterminées par les sauts électroniques, la configuration Fe 3d<sup>5</sup> présente un dédoublement d'échange important ( $J_H$ ) entre les niveaux 3d spin up et spin down, en même temps qu'un dédoublement de champ cristallin ( $\Delta$ ) entre les états  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

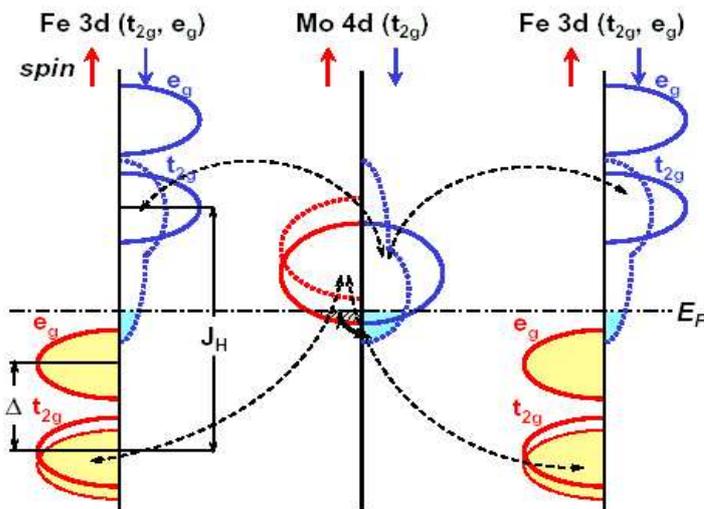


Fig. I.8 : Mécanisme *SKFT* dans les pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$ . Le niveau de Fermi est localisé entre les énergies des états  $3d\uparrow$  et  $3d\downarrow$ , dédoubletés à cause de l'échange. Les lignes continues délimitent les bandes en absence de l'hybridation ; les lignes pointillées indiquent les bandes hybridées. Les flèches pointillées connectent les bandes hybridées. L'hybridation du niveau  $e_g$  a été négligée. La bande  $e_g$  du Mo, beaucoup plus haute en énergie, n'est pas représentée. [Philipp 2004]

Le dédoublement d'échange de la configuration Mo 4d<sup>1</sup> (en réalité les états hybrides Mo-4d-O-2p) est nettement plus faible (les niveaux spin up et spin down du molybdène se trouvent quasi-dégénérés). A l'inverse, en raison du caractère externe des orbitales 4d, le dédoublement de champ cristallin est très important, les niveaux  $e_g$  sont situés quelques eV au dessus des états  $t_{2g}$ , raison pour laquelle ils n'ont pas été représentés sur la figure I.8.

Prenons maintenant en considération les interactions déterminées par les sauts électroniques qui se traduisent par des couplages entre les états de même symétrie et même spin. L'interaction déterminée par les sauts n'a pas seulement pour effet de mélanger les états Fe 3d et Mo 4d, mais de plus, elle entraîne le déplacement des niveaux énergétiques : les états délocalisés Mo  $t_{2g}\uparrow$  montent en énergie tandis que les niveaux Mo  $t_{2g}\downarrow$  descendent (dédoublement liaison-antiliasion). Ce phénomène cause une polarisation de spin au niveau de Fermi (SP = 100 % dans ce cas, fig. I.8) comme résultat des interactions de saut électronique. Ce mécanisme conduit à un couplage antiferromagnétique entre les électrons délocalisés Mo 4d et les électrons localisés Fe 3d car l'énergie est abaissée par l'occupation de la bande Mo 4d spin down. La valeur de la polarisation en spin (selon ce mécanisme) dépend de l'intensité du processus de sauts et de l'énergie de transfert de charge entre les états localisés et délocalisés. De plus, les électrons

itinérants provenant de la bande Mo  $t_{2g} \downarrow$  déterminent un gain d'énergie cinétique par l'intermédiaire d'une interaction de type double échange, stabilisant ainsi le ferromagnétisme. Ce modèle est alors équivalent au modèle du double échange (présenté auparavant) du point de vue du gain d'énergie cinétique.

Un autre point important du mécanisme SFKT est que le moment magnétique sur le site du molybdène est induit par les moments magnétiques du fer par l'intermédiaire de l'hybridation des états Fe 3d et Mo 4d qui peut être considérée comme un effet de proximité. De ce point de vue, ces pérovskites doubles sont ferromagnétiques et non plus ferrimagnétiques. Tovar et al. [Tovar 2002] ont montré (à l'aide des mesures de susceptibilité magnétique et RPE dans la région paramagnétique) que le magnétisme de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$  est caractérisé par une forte interaction antiferromagnétique entre les deux sous-réseaux formés par les spins électroniques localisés  $3d^5$  des cœurs  $Fe^{III}$  et les spins délocalisés  $4d^1$  provenant du  $Mo^V$ , respectivement. Cette observation expérimentale est en bon accord avec le modèle SFKT.

#### ***1.3.d. Température de Curie***

Les températures de Curie pour les compositions  $A_2FeMoO_6$  ont des valeurs élevées ( $A = Ca$ ,  $T_C = 365$  K [Ritter 2000] ;  $A = Sr$ ,  $T_C = 420$  K [Tomioka 2000] ;  $A = Ba$ ,  $T_C = 367$  K [Borges 1999]).

Une corrélation intéressante entre la température de Curie et le facteur de tolérance  $t$  a été présentée par Philipp et al. [Philipp 2003, 2004] : les températures de Curie maximales sont obtenues pour les compositions  $A_2BB'O_6$  ayant un facteur de tolérance très proche de 1.

Une étude théorique [Ogale 1999] prévoit que la température de Curie pour  $Sr_2FeMoO_6$  diminue avec le taux d'antisites selon la relation  $T_C = 456 - 3x$  ( $T_C$  exprimée en K), où  $x$  est le taux d'antisites exprimé en pour-cent (taux d'occupation d'un cation B sur le site B'  $\times 100$ ).

Différents facteurs influençant la valeur de  $T_C$  de  $Sr_2FeMoO_6$  ont été étudiés au cours de notre travail et seront présentés plus loin.

**I.3.e. Aimantation à saturation**

Le couplage antiferromagnétique entre les sous-réseaux du fer et du molybdène conduit à une résultante de  $4 \mu_B$  par formule pour  $Sr_2FeMoO_6$ , qui devrait se retrouver dans la valeur de l'aimantation à saturation. En réalité, les mesures montrent l'existence d'une aimantation plus faible et toujours inférieure à  $3,8 \mu_B$ .

Parmi les facteurs responsables de cet effet on peut évoquer :

1. l'existence de défauts de type antisite [Kobayashi 1998, Ogale 1999, Tomioka 2000, Balcells 2001, Navarro 2001b, Sakuma 2003]. Navarro et al. suggèrent qu'un cation fer se trouvant en antisite change l'orientation de son spin, tandis qu'un cation molybdène en antisite conserverait l'orientation de celui-ci (fig. I.9). Pour une telle description, le moment magnétique est réduit à  $(4 - 10x) \mu_B$  par unité de formule ( $x$  : taux d'antisites). Si on considère que le spin du molybdène change aussi d'orientation si celui-ci est placé en antisite, le moment est réduit à  $(4 - 8x) \mu_B$ . La plupart des données expérimentales rapportées par ces auteurs vérifient  $(4 - 8x) \mu_B$ . On s'attend donc à une dépendance linéaire de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'antisites (tableau I.b), sauf, peut-être, pour des taux d'antisites faibles où d'autres facteurs (microstructure) peuvent intervenir.

Tableau I.b : Dépendances de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'antisites

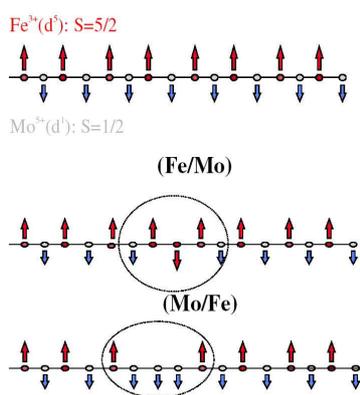


Fig. I.9 : Défauts d'antisite dans la structure de  $Sr_2FeMoO_6$  :

en haut : structure sans défauts  
milieu et en bas : défauts Fe/Mo et Mo/Fe

[Navarro 2001b]

Équation	Auteurs	Domaine du taux d'antisites étudié ( $x$ )
$M_S = 3,98 - 8x$	[Ogale 1999]*	0 - 0,20
$M_S = 4,00 - 8x$	[Balcells 2001] (modèle ferromagnétique) [Sakuma 2003] (modèle "1") **	[Balcells 2001] : 0,02 - 0,17
$M_S = 4,00 - 10x$	[Balcells 2001] (modèle superéchange) [Sakuma 2003] (modèle "2") **	[Sakuma 2003] : 0,085 - 0,222

\* - simulation théorique Monte-Carlo

\*\* - Sakuma et al. utilisent un système de notation différent ; l'emploi du même système de notations que Balcells et al. et Ogale et al. conduit aux relations présentées ci-dessus.

## 2. l'existence de parois d'antiphase :

Les parois d'antiphase représentent les régions de contact entre deux domaines ferromagnétiques d'orientations antiparallèles:  $\dots\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow//\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\dots$  ( $//$  - paroi d'antiphase).

L'existence de tels défauts étendus a été évoqué par Goodenough et al. [Goodenough 2000] pour expliquer la diminution d'aimantation des systèmes  $A_2FeMoO_6$ . Cependant, Navarro et al. [Navarro 2001] qui ont mis en évidence ces défauts dans la structure de  $Sr_2FeMoO_6$  par des observations en microscopie électronique de haute résolution (MEHR) affirment que ces défauts sont très isolés et que leur contribution à la diminution de l'aimantation est négligeable.

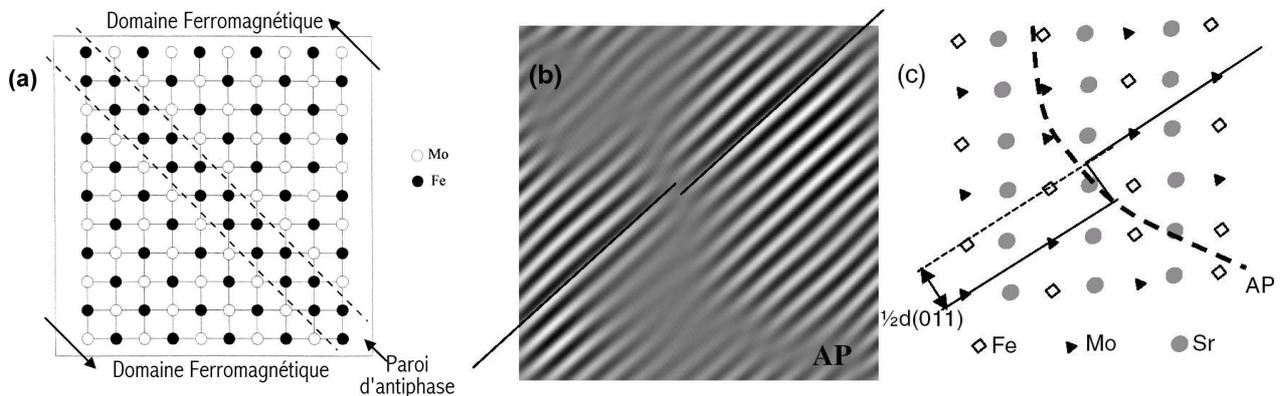


Fig. I.10 : Parois d'antiphase dans la structure  $A_2FeMoO_6$  : a) schéma [Goodenough 2000] b) transformée de Fourier d'une image MEHR [Navarro 2001b] c) interprétation de l'image b [Navarro 2001b]

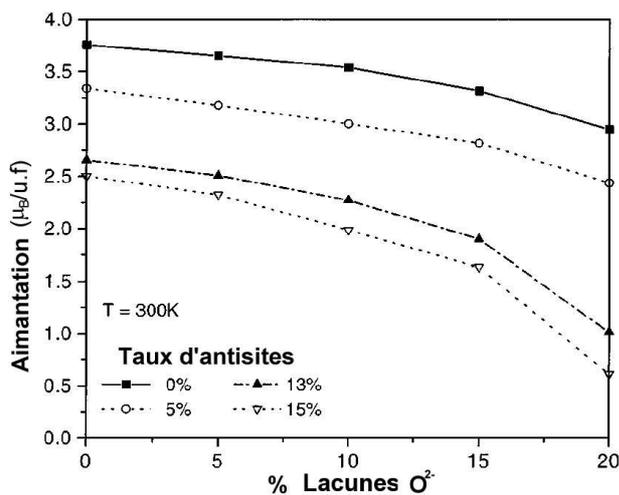
3. l'existence de lacunes anioniques ( $O^{2-}$ ) [Ogale 1999]

Fig. I.11 : Diminution d'aimantation à saturation de  $Sr_2FeMoO_6$  en fonction des lacunes anioniques pour différents taux d'antisites. Simulation Monte Carlo [Ogale 1999].

Les résultats des simulations Monte-Carlo [Ogale 1999] montrent que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation du déficit d'oxygène de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$  (les anions d'oxygène sont impliqués dans les interactions d'échange). Cet effet devient plus marqué pour les échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  ayant un désordre d'antisites plus important.

## I.4 Magnéto-résistance

Certains conducteurs électriques, soumis à un champ magnétique présentent soit une augmentation de leur résistance électrique (magnéto-résistance positive), soit une diminution (magnéto-résistance négative).

À peu près la totalité des études effectuées sur les pérovskites doubles de type  $A_2FeMoO_6$  rapporte une magnéto-résistance négative pour ces compositions. Une seule exception : Asano et al. [Asano 1999] ont observé une magnéto-résistance positive pour une couche mince épitaxiale  $Sr_2FeMoO_6/SrTiO_3$ . Cependant, ces auteurs considèrent que le régime de magnéto-résistance positive n'est pas corrélé avec l'aimantation de la couche, et doit donc avoir d'autres causes.

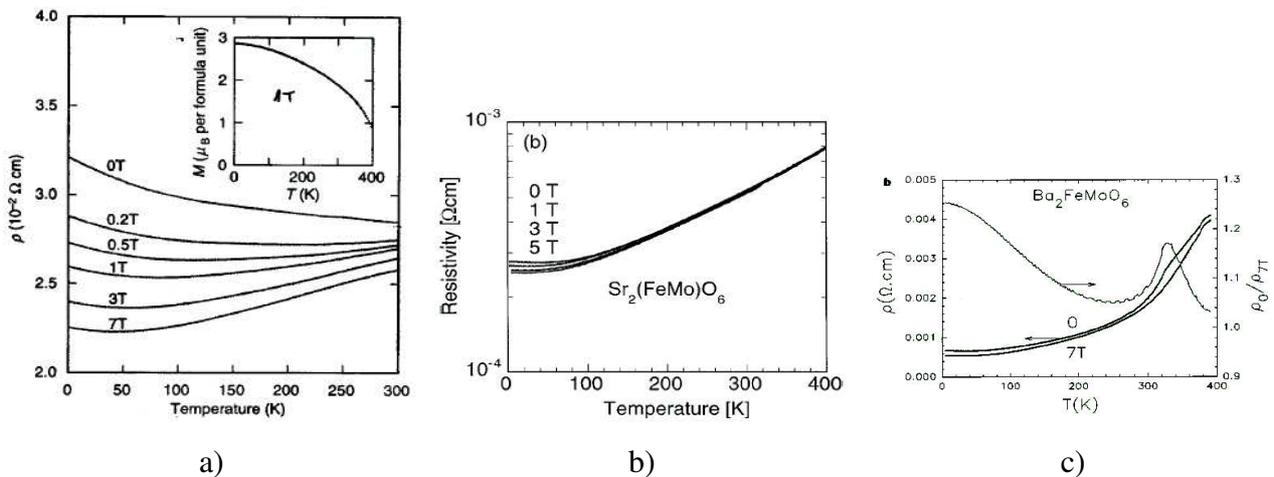


Fig. I.12: Magnéto-résistance (MR) des compositions  $A_2FeMoO_6$  :

- a) MR inter-granulaire (échantillon polycristallin) pour  $Sr_2FeMoO_6$  [Kobayashi 1998]
- b) MR intra-granulaire (échantillon monocristallin) pour  $Sr_2FeMoO_6$  [Tomioka 2000]
- c) MR intra-granulaire au voisinage de la  $T_c$  (échantillon polycristallin) pour  $Ba_2FeMoO_6$  [Maignan 1999]

La magnéto-résistance de ce type de composition est due au passage, par effet tunnel, d'une barrière par les électrons polarisés en spin [Kobayashi 1998, Garcia-Hernandez 2001], barrière abaissée sous l'influence d'un champ magnétique externe. Selon la nature de la barrière, on peut distinguer la magnéto-résistance inter-granulaire (les électrons passent d'un grain à l'autre en traversant la barrière des joints de grains, fig. I.12.a) [Kobayashi 1998, Gupta 1999, Yuan 1999] ou la magnéto-résistance intra-granulaire (déterminée par le désordre cristallin de type site-antisite,

fig. I.12.b) [Tomioka 2000] ou par la désordre des spins au voisinage de la température de Curie (fig.I.12.c) [Maignan 1999-2000, Yanagihara 2001].

## I.5 Applications pratiques des demi-métaux

Les matériaux magnétorésistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques Fe/Cr par le groupe d'Albert Fert [Baibich 1988] a ouvert des possibilités inattendues pour l'évolution d'un nouveau domaine, qui connaît un développement rapide, l'électronique de spin ou spintronique, basée sur le spin de l'électron plutôt que sur sa charge.

La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction de capteurs magnétiques (senseurs de position et potentiomètres sans contacts). La réalisation de tels dispositifs à base de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  fonctionnant à la température ambiante a été rapportée par Fontcuberta et al. [Fontcuberta 2002]. Le problème des matériaux de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  est que leur magnétorésistance diminue rapidement avec la température et devient nulle à leur température de Curie, inférieure à 360 K. La recherche de matériaux ayant une  $T_C$  supérieure a suscité l'intérêt porté aux compositions de type  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$ .

Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnétorésistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponibles sur le marché actuellement. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture

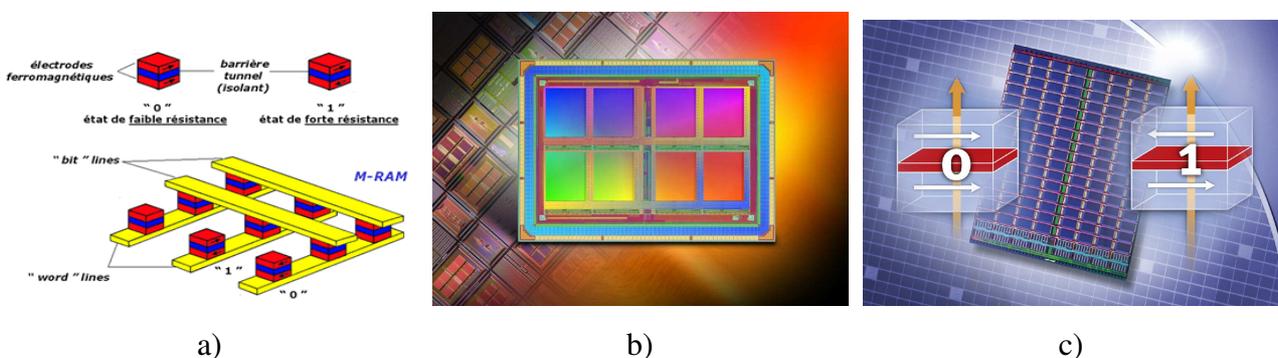


Fig. I.13: Mémoires MRAM : a) schéma et principe de fonctionnement  
b) mémoire de 4 MB construite par Motorola  
c) prototype de 16 MB construit par IBM-Infineon

GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au delà de 1 téra-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial.

Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnéto-résistives (MRAM – fig. I.13.a) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB, disponible sur le marché actuellement. Un prototype de mémoire MRAM 16 MB de très grande densité a été réalisé (juin 2004) par IBM-Infineon.

# II Méthodes expérimentales. Principes et instruments

## II.1 Synthèse des échantillons

### *II.1.a. Méthodes de synthèse*

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature. Dans un des premiers articles [Patterson 1963] rapportant la préparation et les propriétés de pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Ba, Sr$ ), la technique utilisée est la synthèse à l'état solide en ampoule de silice scellée sous vide. Les précurseurs utilisés sont des pastilles de mélanges stœchiométriques de  $BaO/SrO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$  et  $Mo$  métallique. Plusieurs traitements thermiques sont effectués à 900-1000 °C avec des broyages intermédiaires. La température assez basse et l'absence d'une atmosphère réductrice conduisent à des pérovskites doubles ("poudres noires, très attirables à l'aimant") impures contenant des molybdates de métaux alcalino-terreux (diamagnétiques). Un procédé astucieux est décrit pour la séparation des pérovskites doubles de ces phases parasites : une suspension dans  $CCl_4$  du produit final finement broyé est placée entre les pôles d'un aimant et on laisse sédimenter les impuretés diamagnétiques. Un protocole de synthèse similaire a été utilisé ultérieurement [Galasso 1966] mais en utilisant une température de traitement thermique supérieure : 1035 °C. Comme dans le cas précédent, des impuretés ( $SrMoO_4$ ,  $BaMoO_4$ ) étaient présentes à la fin, ce qui a imposé une "séparation magnétique" de phases. Une amélioration de cette méthode en ampoule scellée a été effectuée par Nakagawa [Nakagawa 1968] qui observe que le frittage à 1100 °C conduit à des échantillons sans impuretés détectables par diffraction des rayons X et que tous les échantillons frittés à des températures inférieures à 1100 °C présentent des traces de  $SrMoO_4$  (ou  $BaMoO_4$ ).

Une autre méthode n'utilisant pas la technique des ampoules scellées a été rapportée dans

une étude plus récente [Itoh 1996]. Les précurseurs (mélanges stoechiométriques de poudres de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ) ont été soumis à un traitement thermique à  $1200\text{ °C}$  sous une pression partielle d'oxygène de  $10^{-11}$  atm contrôlée à l'aide d'un mélange tampon  $\text{H}_2+\text{CO}_2$ . Après broyage et pastillage, un traitement thermique de frittage (dans les mêmes conditions que la décarbonatation) a été appliqué afin d'obtenir la phase double pérovskite recherchée sans impuretés. Dans une autre étude [Wang 1998], la synthèse de la pérovskite double  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  est accomplie en utilisant la même méthode que Itoh et al. [Itoh 1996] sauf la température des traitements thermiques ( $1250\text{ °C}$ ) et la pression partielle d'oxygène utilisée ( $10^{-13}$  atm). L'efficacité de cette nouvelle méthode par rapport à la technique des ampoules scellées sous vide est commentée dans le même article : "presque tous les échantillons de  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  des études précédentes préparés en ampoules scellées sous vide contiennent de faibles quantités d'impuretés et des études sur échantillons purs de  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  se révèlent nécessaires".

Un procédé de synthèse très proche de celui utilisé par les auteurs précédents est décrit dans un article de référence pour le domaine des pérovskites doubles  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  [Kobayashi 1998]. Le mélange de précurseurs (poudres de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ) est soumis à une décarbonatation à  $900\text{ °C}$  sous air ; après broyage et pastillage un deuxième traitement de frittage est effectué à  $1200\text{ °C}$  sous atmosphère réductrice d'un mélange de gaz à 1 %  $\text{H}_2$  dans Ar. Selon la littérature, ce procédé de synthèse à l'état solide à haute température a été utilisé pour la plupart des échantillons étudiés ultérieurement. Une autre atmosphère réductrice utilisée est le monoxyde de carbone [Dai 2001].

Un autre procédé, par voie sol-gel, a été utilisé [Yuan 1999] pour obtenir des grains de taille nanométrique. Des quantités stœchiométriques de précurseurs,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ont été mélangées avec  $\text{HNO}_3$  pour obtenir un gel. Ce gel a été séché et chauffé à  $700\text{ °C}$ . Le produit a été broyé et pastillé afin de subir un dernier traitement thermique à  $900, 950$  ou  $1000\text{ °C}$  sous balayage d'un mélange à 5 %  $\text{H}_2$  dans Ar. En fonction de la température du frittage les auteurs rapportent des tailles de grains de 29, 35 et 45 nm respectivement.

Une voie de synthèse basée sur la décomposition des citrates [Alonso 2000, Hernandez 2001] utilise  $\text{ACO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{FeC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$  dissous dans l'acide citrique en présence de quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  concentré. La solution ainsi obtenue est évaporée lentement, ce qui conduit à une résine qui est séchée à  $120\text{ °C}$ . Après broyage, une

décomposition lente est effectuée à 600 °C. Un autre traitement thermique à 800 °C assure l'élimination des résidus organiques et des nitrates. Le produit obtenu est décrit comme un précurseur très réactif, qui est finalement chauffé sous 5 % H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> à 400 °C/h jusqu'à 850 °C. Une fois cette température atteinte, l'échantillon est laissé à refroidir lentement jusqu'à l'ambiante, afin d'obtenir la pérovskite double. Les auteurs remarquent qu'un chauffage plus long à 850 °C conduit à des produits de réduction des oxydes de fer ou molybdène.

Une méthode plus récente [Yamamoto 2000] ayant pour objectif la synthèse de la pérovskite double stœchiométrique en oxygène (Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-w</sub> ; w = 0) utilise de nouveau la technique des ampoules scellées. Par rapport aux méthodes utilisées précédemment pour les pérovskites doubles (qui nécessitaient la "séparation magnétique" des phases parasites), cette variante consiste à introduire une certaine quantité de fer métallique à l'intérieur de l'ampoule sous vide (figure II. 1).

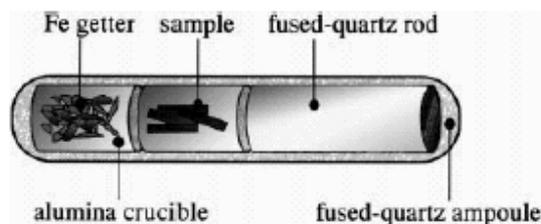


Fig. II.1 : Représentation schématique de l'ampoule scellée utilisée dans l'étude de [Yamamoto 2000]

Les produits de départ (mélange stœchiométrique de SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>) sont d'abord décarbonatés sous atmosphère d'argon à 900 °C. Le mélange résultant est broyé, pastillé et enfin introduit dans une ampoule scellée sous vide en présence du fer métallique sous forme de granules (figure II.1).

Le rôle du fer est d'assurer une pression partielle d'oxygène contrôlée, liée à la présence du couple Fe/FeO. Le barreau de quartz sert à remplir l'espace vide de l'ampoule. Le frittage a été fait à 1150 °C, température pour laquelle les auteurs s'attendent à une pression partielle d'oxygène de 2,6·10<sup>-13</sup> atm. Cette méthode a permis l'obtention de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> sans phases parasites mais les auteurs ont observé un léger déficit en oxygène ayant pour origine une atmosphère trop réductrice.

Une technique très récente fait appel à la synthèse par combustion [Venkatesan 2002a, Douvalis 2003]. Du point de vue des produits de départ, cette méthode ressemble à la procédure sol-gel utilisée par Yuan et al. [Yuan 1999]; il s'agit d'un mélange stœchiométrique de solutions aqueuses de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O et Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O dissous dans HNO<sub>3</sub>. Ce mélange joue le rôle d'oxydant. Une quantité précise de réducteur (dihydrasid de l'acide oxalique) est ajoutée afin d'avoir un rapport stœchiométrique pour la réaction de combustion, ce qui assure une chaleur de réaction maximale. Le gel ainsi obtenu est chauffé dans un four à 350 °C pour

déclencher la combustion. Après cette étape, la température est portée d'abord à 400 °C pour décomposer les nitrates résiduels puis un chauffage à 700 °C assure l'élimination des traces organiques. Le produit ainsi obtenu est broyé et pastillé pour être fritté à 1200 °C sous 1 % H<sub>2</sub> dans Ar. Le temps de réaction très court permet la nucléation des germes de la pérovskite double mais leur croissance reste limitée, ce qui conduit à des tailles de grains de l'ordre de 100-200 nm.

Dans ce travail, la synthèse des échantillons a été effectuée par réaction à l'état solide à haute température en utilisant des précurseurs de haute pureté, décrits dans le tableau II.a. Pour cela, des quantités stœchiométriques de précurseurs ont été pesées et introduites dans un tube en plastique muni d'un couvercle afin d'être mélangées 1 heure à l'aide d'un broyeur à chocs SPEX 8000. A l'intérieur de ce tube on a introduit un petit tube en plastique constituant une masse mobile.

Tableau II.a : Précurseurs utilisés pour la synthèse des échantillons

<i>Produit</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
SrCO <sub>3</sub> Puratronic	99,994 %	Alfa Aesar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Puratronic	99,998 %	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Puratronic	99,997 %	
MoO <sub>3</sub>	99,95 %	

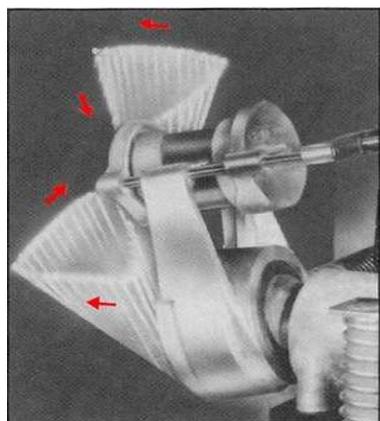


Fig. II.2 : Mouvements du broyeur SPEX 8000

Le broyeur SPEX 8000 déplace la charge dans trois directions perpendiculaires de l'espace (figure II.2) par le biais d'une rotule au mouvement complexe. Le choix du plastique pour cette étape a été fait pour éviter toute contamination métallique des échantillons lors du processus de mélange. Les éclats éventuels de plastique seront ainsi détruits lors des traitements thermiques à haute température. Le but de cette étape n'est pas de broyer les précurseurs (ils sont livrés sous forme de poudres très fines) mais de les mélanger d'une manière intime.

Obtenir un mélange homogène est très important car lors du premier traitement thermique (décarbonatation) sous atmosphère réductrice les agglomérats d'oxyde de fer risquent d'être réduits en fer métallique. Nous avons observé qu'une fois le fer métallique formé, celui-ci perd toute réactivité avec les oxydes formés. Le mélange contient alors une impureté magnétique et le

rapport Fe/Mo dans la pérovskite double est inférieur à un. Cette observation est en accord avec les méthodes de synthèse en ampoule scellée [Patterson 1963, Sriti 2001] qui utilisent le couple  $\text{Mo}_{\text{métal}} / \text{MoO}_3$  et jamais  $\text{Fe}_{\text{métal}} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

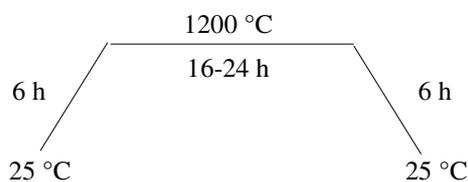


Fig. II.3 : Programme de température pour l'étape de décarbonatation

Le mélange homogène de précurseurs est soumis à un traitement thermique de décarbonatation à 1200 °C (figure II.3) sous atmosphère réductrice (5 ou 10 %  $\text{H}_2$  en Ar), dans un four tubulaire. Dans plusieurs publications parmi lesquels on peut citer [Kobayashi

1998, Wang 1998, Landa 1999, Balcells 2001], les auteurs effectuent la décarbonatation sous air. Cette atmosphère oxydante favorise la formation de  $\text{SrMoO}_4$  au lieu de celle de la pérovskite double. Nous avons observé que si après la décarbonatation la phase majoritaire est  $\text{SrMoO}_4$  il est difficile de l'éliminer, plusieurs traitements thermiques sous atmosphère réductrice étant nécessaires. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas des solutions solides  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  riches en molybdène que nous avons également préparées. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer la décarbonatation sous atmosphère réductrice, qui favorise la formation de la pérovskite double. Différents auteurs ont utilisé des conditions réductrices similaires [Niebieskikwiat 2000, Moreno 2001, Kim 2002].

Après décarbonatation, le produit est broyé dans un mortier en agate, pastillé à 50 tonnes/cm<sup>2</sup> sous forme de disques de 13 mm de diamètre et soumis au traitement thermique de frittage, suivant un profil de température spécifique à chaque composition de la pérovskite double. Plusieurs traitements de frittage ont été effectués pour certains échantillons. Ces paramètres spécifiques (nombre de traitements, températures, durées, débits et compositions de gaz réducteur) seront présentés dans les chapitres suivants pour chaque composition synthétisée.

Pour tout traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène dans l'argon, il est important de tenir compte des conditions réductrices présentes dans le four autour de l'échantillon. Une atmosphère trop réductrice peut réduire  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_{\text{métal}}$  tandis que pour une atmosphère trop peu réductrice on obtient une quantité importante de  $\text{SrMoO}_4$ . Le pouvoir réducteur sera ainsi déterminé par deux facteurs : la composition du mélange réducteur (teneur en hydrogène) et le débit. La composition du gaz réducteur, une fois choisie, n'a pas été modifiée lors des traitements thermiques suivant la décarbonatation. Quant au débit, c'est le paramètre qui entraînera des conditions plus ou moins réductrices, vu qu'il ne s'agit pas d'un mélange tampon ayant une

pression partielle d'oxygène contrôlée (ex. CO/CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O), et qu'on travaille en conditions dynamiques (balayage de gaz).

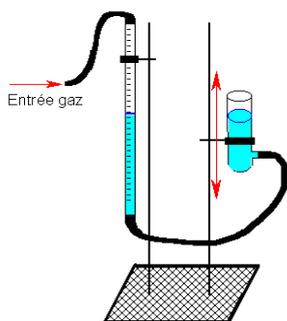


Fig. II.4 : Burette à gaz avec compensation de pression

Le débit est maintenu constant à l'aide d'une microvanne placée à la sortie de l'ensemble détenteur-manomètre de la bouteille contenant le mélange H<sub>2</sub>+Ar. Nous avons procédé à un calibrage de la microvanne, c'est à dire un étalonnage du débit en fonction de l'ouverture de la microvanne. Pour déterminer le débit nous avons mesuré le temps d'écoulement d'un volume de gaz donné, à l'aide d'une burette à gaz avec compensation de pression (fig. II. 4). Une fois calibré, nous avons utilisé le même système manomètre-microvanne pour toutes les synthèses.

### II.1.b. Sources d'erreurs

#### 1. Pesée

Pour peser les précurseurs on a utilisé une balance Mettler AE 260 à quatre décimales ayant une erreur d'une unité à la quatrième décimale, soit 0,1 mg. Les plus petites quantités pesées pour les synthèses ont été de l'ordre de 200 mg, l'erreur ne représente donc que 0,05%, valeur négligeable. On notera de plus que les précurseurs utilisés ne sont pas hygroscopiques et sont d'une pureté élevée.

#### 2. Température dans le four tubulaire

La température n'a pas une distribution uniforme le long du four, elle présente un maximum dans la zone centrale. Le four Pyrox utilisé est équipé de deux systèmes de thermocouples, un thermocouple de régulation et un autre thermocouple de mesure, ce-dernier placé au voisinage des échantillons. Le même four a été utilisé pour toutes les synthèses, la nacelle contenant les échantillons a toujours été placée au même endroit dans le four pour assurer la reproductibilité.

#### 3. Charge du four et débit du gaz réducteur

La formation de la phase pérovskite double recherchée dépend de la pression partielle d'oxygène autour de l'échantillon. Le mélange H<sub>2</sub>+Ar n'étant pas un système tampon, la pression partielle d'oxygène varie en fonction de la nature et la quantité des gaz dégagés par l'échantillon

(CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour la décarbonatation). Travaillant en conditions dynamiques (balayage de gaz) on élimine au fur et à mesure les gaz dégagés. Il est difficile de trouver une relation simple entre le débit optimal et la masse de l'échantillon, surtout pour l'étape de décarbonatation. Nous avons observé que la relation n'est pas linéaire, c'est à dire que pour une masse double de mélange de précurseurs, un débit double s'avère être trop réducteur, entraînant la formation de fer métallique. Cette non linéarité provient vraisemblablement d'un effet de surface. Pour éviter ce processus, nous avons choisi de travailler avec un débit faible de gaz réducteur même si on obtient SrMoO<sub>4</sub>, celui-ci pouvant être éliminable par un autre traitement thermique sous atmosphère réductrice. Pour les pérovskites doubles déjà formées, lors des frittages ultérieurs, le risque d'une réduction en fer métallique par un débit trop élevé du gaz réducteur existe mais il diminue beaucoup par rapport à l'étape de décarbonatation.

#### 4. Précision de la mesure du débit

La détermination du débit a été effectuée en chronométrant l'accumulation d'un volume de gaz donné dans une burette à gaz de 50 mL ayant une précision de  $\pm 0,1$  mL. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante (20 °C). Les volumes mesurés ont été transformés (traitant le mélange des gaz comme des gaz parfaits) en volumes à 0 °C afin de pouvoir estimer la quantité (la pression ambiante a été considérée 1 atm) d'hydrogène écoulee lors d'un traitement thermique. Les débits donnés (de l'ordre de quelques centaines de mL/h) pour la synthèse de chaque composé seront des débits dans les conditions normales (0 °C, 1 atm).

#### 5. Évaporation du molybdène

Une possible évaporation du molybdène a été évoquée dans la littérature [Flores 2003a-2003b]. Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence un tel effet pour aucun des échantillons dans nos conditions de traitements thermiques. Les échantillons ont été pesés avant et immédiatement après la sortie du four.

Pour les décarbonatations, les pertes de masse correspondent bien aux valeurs calculées. Le point de fusion de MoO<sub>3</sub> (fiche technique du fournisseur) est à 795 °C et le point d'ébullition à 1155 °C. La décarbonatation a été effectuée à 1200 °C en chauffant avec une vitesse de 200 °C/h. Aucune trace d'amorce de fusion des précurseurs n'a été observée dans la nacelle (alumine) ce qui nous fait penser que MoO<sub>3</sub> est déjà transformé (soit en pérovskite double, soit en SrMoO<sub>4</sub>) avant d'atteindre sa température de fusion.

Pour les frittages, on observe de très faibles pertes de masse (ex. Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> deuxième

frittage : perte 12 mg pour 15,217g produit: 0,079 %) qui se rééquilibrent à la sortie du four à la température ambiante. Ce phénomène pourrait être expliqué par la perte réversible de l'oxygène piégé au niveau de joints de grains [Niebieskikwiat 2000]. Si une évaporation du molybdène avait lieu, des dépôts métalliques devraient exister sur le tube de protection du four. On trouve effectivement un dépôt noir, mais en chauffant sous air à 550 °C ce dépôt disparaît, ce qui nous fait penser à du carbone, provenant d'une réduction du dioxyde de carbone.

## II.2 Diffraction de rayons X sur poudres

### *II.2.a. Principe de la méthode. Appareils utilisés*

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans ( $hkl$ ) sous un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant l'équation de Bragg (formule II. I) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre  $n$ :

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2 d_{(hkl)}} \quad (\text{II. I})$$

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [Eberhart 1991]: chambre Debye-Scherrer, chambres à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est fait à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé deux diffractomètres de poudres. Un appareil X'Pert Philips PW 1870 qui utilise les rayonnements  $K\alpha_1$  ( $\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$ ) et  $K\alpha_2$  ( $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$ ) du cuivre, équipé d'un monochromateur arrière de graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement  $K\beta$ . Le générateur a été utilisé à 40 kV et 20 mA. Nous avons utilisé une fente de divergence de  $1^\circ$ , fente de réception 0,1 mm, fente de dispersion  $1^\circ$ . Sur cet appareil nous avons effectué des contrôles de routine des échantillons (vérification de la pureté) après chaque traitement thermique, balayage entre  $2\theta = 10-100^\circ$  par pas de  $0,04^\circ$ , temps de comptage 1 s par pas. La durée totale du programme est de 37 minutes. Sur les compositions finales on a enregistré des diffractogrammes à plus haute résolution ; balayage du même domaine  $2\theta = 10-100^\circ$  par pas de  $0,01^\circ$  avec un temps de comptage de 6 s par pas. La durée de ce programme est de 15 heures.

Le deuxième appareil utilisé est un diffractomètre X'Pert Pro MPD (Panalytical-Philips) acquis dans la période finale de ce travail par le laboratoire. Il s'agit d'un appareil très puissant, travaillant en rayonnement monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre, obtenu à l'aide d'un monochromateur de type Johansson (Ge 111). L'échantillon peut être placé sur un porte-échantillon classique (plaquette de verre) ou sur un porte-échantillon tournant (spinner) qui a l'avantage de minimiser l'éventuelle orientation préférentielle des cristallites. Il existe aussi la possibilité de monter un four étanche (Paar Physica HTK 1200) pour des mesures à haute température, celui-ci étant également pourvu d'un porte-échantillon tournant. Comme atmosphère du four on peut utiliser un gaz donné ou un vide poussé (environ  $10^{-8}$  atm) réalisé par l'intermédiaire d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire (turbomoléculaire). Le comptage est assuré par le détecteur Philips X'Celerator pourvu d'une matrice de 128 détecteurs couvrant simultanément un domaine  $2\theta = 2^\circ$ . Sur cet appareil nous avons enregistré des diffractogrammes à haute résolution pour les compositions finales. L'échantillon a été placé sur un porte-échantillon tournant à une vitesse angulaire de  $\pi/2 \text{ rad/s}$ . Le générateur a été utilisé à 40 kV et 30 mA avec une fente de divergence de  $1^\circ$ . On a effectué un balayage entre  $2\theta=10-100^\circ$  par pas de  $0,0084^\circ$  avec un temps de comptage de 480 s par pas. La durée de ce programme est de 12 heures. Les gains sont exceptionnels par rapport à un appareil classique, tant en résolution qu'en vitesse d'acquisition. La durée de 12 heures du programme utilisé est équivalente à 60 jours sur un appareil classique.

### II.2.b. Affinement de structure (Méthode de Rietveld)

Le formalisme de Rietveld [Rietveld 1967-1969] permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations de différents atomes et les facteurs thermiques.

Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés. Parmi les plus utilisés actuellement on peut citer : GSAS [Larson 1987], FullProf [Rodriguez 1990], Rietan [Izumi 1985-1989]. Dans ce travail nous avons utilisé le code GSAS et une interface graphique EXPGUI [Toby 2001] compilés sous Linux. L'algorithme de calcul de GSAS (basé sur la méthode Rietveld) effectue la minimisation par moindres carrés de la différence  $M$  (formule II.II) entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

On définit l'histogramme comme la somme des diagrammes de diffraction individuels de chaque phase  $p$  présente dans l'échantillon, sachant que la contribution de chaque diagramme individuel à l'histogramme est proportionnelle à la fraction massique de chaque phase dans l'échantillon.

$$M = \sum_{i=1}^N w_i [(I_0)_i - (I_c)_i]^2 \quad (\text{II.II})$$

Pour chaque point de  $i = 1$  à  $N$  du diffractogramme on a :

$w_i$  – coefficient de pondération statistique ( $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  où  $\sigma_i$  est la variance)

$(I_0)_i$  - intensité totale normalisée du profil

$(I_c)_i$  – intensité calculée

$$I_0 = \frac{I'_0}{I_i} \quad (\text{II.III})$$

$I_0$  – intensité (nombre de coups) mesuré.

$I_i$  – intensité incidente dans le cas des neutrons; posée égale à 1 pour les rayons X.

(l'expression II. III tient compte des fluctuations éventuelles d'intensité de la source de radiations)

$$I_c = I_b + S_h \sum_p S_{ph} Y_{ph} \quad (\text{II.IV})$$

$I_b$  – intensité de la ligne de base

$S_h$  – facteur d'échelle total (de l'histogramme)

Pour chaque phase  $p$  présente on a :

$S_{ph}$  – facteur d'échelle dans l'histogramme

$Y_{ph}$  – contribution calculée à l'histogramme (intensité de Bragg)

Pour modéliser la ligne de base ( $I_b$ ) nous avons utilisé une somme de 12 polynômes de Tchebystchev du premier ordre.

Pour l'intensité de Bragg :

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 [H(T - T_{ph})] K_{ph} \quad (\text{II.V})$$

où :

$F_{ph}$  – Facteur de structure; ce terme inclut: positions atomiques, taux d'occupation, facteurs thermiques (isotropes ou anisotropes) et facteurs de diffusion.

$H(T - T_{ph}) = H(\Delta T)$  – Valeur de la fonction de profile de la raie centrée en  $T_{ph}$  à la position T (degrés  $2\theta$ )

$K_{ph}$  – Produit des facteurs géométriques et d'autres facteurs de correction pour la réflexion donnée.

La fonction de profil de réflexion  $H(\Delta T)$  dépend de paramètres instrumentaux et de paramètres caractéristiques de l'échantillon. L'élargissement des raies de diffraction (caractérisé par la largeur à mi-hauteur,  $\Gamma$ ) est décrit à l'aide d'une fonction de Voigt (convolution de fonctions gaussiennes, G et lorentziennes, L). L'algorithme de calcul utilise pour cette fonction une approximation (fonction de type pseudo-Voigt,  $F(\Delta T)$ , formules II.VI).

$$H(\Delta T) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{-(\Delta T)^2}{2\sigma_i^2} \right) F(\Delta T) \quad (\text{II.VI})$$

$$F(\Delta T) = \eta L(\Delta T, \Gamma) + (1 - \eta) G(\Delta T, \Gamma)$$

Le paramètre  $\eta$  définit la proportion en lorentzienne ;  $\eta=0$  pour une pure gaussienne ou  $\eta=1$  pour une pure lorentzienne.

Dans notre étude nous avons utilisé pour la modélisation du profil une fonction de type

pseudo-Voigt modifiée, qui décrit bien l'asymétrie de réflexion due à la divergence axiale (fonction de profil No. 3 du code GSAS [Larson 2000]).

La minimisation de la quantité M (formule II.II) par la méthode des moindres carrés est réalisée par variations itératives des paramètres ajustables contenus dans le modèle décrit ci-dessus. Lors du processus d'itération, on cherche à rapprocher les points calculés des points expérimentaux du diffractogramme enregistré. Dans ce but, on peut définir des critères d'affinement (ou facteurs de confiance) qui rendent compte de la qualité de l'affinement [Larson 2000]:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |(I_0)_i - (I_c)_i|}{\sum_{i=1}^N (I_0)_i} \quad \text{(II.VII)}$$

Facteur de profil pour tout le diagramme de diffraction ( $R_{\text{pattern}}$ )

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum_{i=1}^N w_i (I_0)_i^2}} \quad \text{(II.VIII)}$$

Facteur de profil pondéré pour tout le diagramme de diffraction ( $R_{\text{weighted pattern}}$ )

$$\chi^2 = \frac{M_p}{N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}} \quad \text{(II.IX)}$$

Test  $\chi^2$  : qualité de l'affinement  
 $N_{\text{obs}}$  – Nombre d'observations expérimentales  
 $N_{\text{var}}$  – Nombre de variables du modèle

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^N \left( \frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2} \quad \text{(II.X)}$$

Critère statistique de Durbin-Watson (corrélacion des différences successives dans les diagrammes de diffraction sur poudre)

où  $\Delta_i = (I_0)_i - (I_c)_i$

D'un point de vue purement mathématique,  $R_{wp}$  est le plus significatif des R car le numérateur contient les résidus à minimiser [Young 1996]. Par conséquent, c'est le paramètre "R" le plus adéquat pour décrire l'avancement de l'affinement. Le paramètre  $\chi^2$  est aussi très utile, sa valeur doit diminuer et tendre vers 1 pour un bon affinement. Un critère statistique particulièrement intéressant est celui de Durbin-Watson [Young 1996, chapitre 3] qui rend compte

de la corrélation entre les valeurs successives  $\frac{\Delta_i}{\sigma_i}$ , sa valeur idéale est 2. Si les profils expérimental et calculé ne se superposent pas bien (différence de formes des raies, ou de leurs surfaces), les résidus seront fortement corrélés et  $D_{dw}$  aura une valeur beaucoup plus petite que 2.

Ce dernier paramètre décrit encore mieux que les paramètres "R" l'avancement du processus d'affinement.

### II.2.c. Sources d'erreurs

Le fichier de sortie du calcul contient les déviations standard estimées (sigmas) des paramètres affinés (paramètres de maille, taux d'occupation, facteurs thermiques, etc.), celles-ci sont souvent utilisées comme indicateurs de précision des affinements. Il faut tenir compte du fait que ces déviations standard sont seulement issues de l'application du modèle théorique sur un jeu de données, mais ne prennent pas en compte les vraies erreurs expérimentales [Young 1996, chapitre 1]. Les sources d'erreurs systématiques (expérimentales) qui ne sont pas prises en considération dans les valeurs des sigmas sont présentées dans le tableau II.b [Young 1996, chapitre 1].

Tableau II.b : Sources d'erreurs systématiques pour l'affinement de Rietveld (appareillage de laboratoire)

1. Orientation préférentielle des cristallites	6. Déplacement de l'échantillon
2. Ligne de base du diffractogramme	7. Erreur de zéro (en degrés $2\theta$ )
3. Forme de raies – choix de la fonction de profil	8. Echantillon à gros grains (très peu de cristallites qui diffractent)
4. Absorption de la radiation	9. Instabilité du faisceau incident
5. Transparence de l'échantillon	10. Instabilités électriques ou mécaniques du diffractomètre

Dans le cas de nos mesures à haute résolution, afin d'éviter l'orientation préférentielle des cristallites (1) nous avons broyé soigneusement les échantillons à mesurer (poudres fines) et nous avons utilisé un porte-échantillon tournant. Le rapport signal-bruit des diffractogrammes obtenus est très bon (dû à des temps de comptage importants), ce qui assure une extraction facile de la ligne de base (2). Grâce à un très bon alignement de l'optique de rayons X du diffractomètre nous n'avons pas observé de forte asymétrie des raies obtenues (3), et la fonction de profil choisie lors de l'affinement décrit bien le profil expérimental. Les matériaux mesurés ne s'avèrent pas très absorbants (4) ; ce phénomène peut être pris en compte lors de l'affinement. Nous avons observé

qu'en affinant le paramètre d'absorption, la qualité de l'affinement ne s'améliore pas, donc nous avons négligé ce phénomène. Pour estimer l'épaisseur minimale de l'échantillon permettant d'éviter les effets de transparence (5), nous avons utilisé la relation [Klug 1974]:

$$t \geq \frac{3,2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \sin \theta \quad \text{ou} \quad t \geq \frac{3,2}{\rho'} \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \sin \theta \quad (\text{II.XI})$$

$t$	épaisseur de l'échantillon	$\mu$	coefficient linéaire d'absorption
$\rho$	densité théorique du matériau	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$	coefficient massique d'absorption
$\rho'$	densité réelle du matériau		

Pour un des échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = 131,8 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$   $\rho' = 3,8 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $(\sin \theta)_{\max} = 1$  on obtient  $t \geq 64 \mu\text{m}$ . L'épaisseur des échantillons utilisés pour la diffraction a été supérieure à 3 mm, ce qui élimine les problèmes de transparence. En ce qui concerne le déplacement vertical de l'échantillon (6) et l'erreur de zéro (7), le modèle d'affinement contient des paramètres ajustables ("shift" du profil et respectivement "zéro" de l'histogramme) qui tentent de corriger ces erreurs systématiques. Le broyage soigneux des poudres à mesurer évite l'existence de gros grains (8). Les fluctuations éventuelles du faisceau incident (9) peuvent être négligées grâce au temps de comptage très long (480 s par pas).

## II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### **II.3.a. Principe de la méthode. Appareil utilisé**

La microscopie électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffraction. Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [Eberhart 1991] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. Par conséquent, l'image est construite sur un

écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

Les observations ont été effectuées à l'Institut d'Électronique Fondamentale avec le soutien d'Anne-Marie Haghiri. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Philips XL 30 (SEMFEFEG) équipé d'un canon d'électrons à émission de champ, avec une tension accélératrice de 25 kV. Le courant d'émission a une très grande stabilité. La sonde a une très petite taille, de 1 à 2 nm (ce microscope étant utilisé principalement pour lithographie). La détection a été effectuée par capture des électrons secondaires. Nous avons utilisé des grossissements de 1000 et de 4000 qui révèlent bien les caractéristiques de texture de chaque échantillon polycristallin observé. Nous avons cassé de petits morceaux d'échantillon à l'aide d'un mortier en agate afin d'observer une surface de rupture de l'échantillon. Les observations ont été faites à la température ambiante.

## II.4 Mesures magnétiques. Magnétomètre à SQUID

### *II.4.a. Principe de la méthode. Appareil utilisé*

Chaque substance présente un comportement spécifique en présence d'un champ magnétique. Selon la valeur et l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué et de la température, on peut différencier des comportements diamagnétiques, paramagnétiques, ferro-, ferri- ou antiferromagnétiques. Pour caractériser d'un point de vue magnétique une substance on mesure son aimantation ( $M$ ) en fonction du champ appliqué ( $H$ ) à une température ( $T$ ) constante ou en fonction de la température sous un champ magnétique constant.

Pour ces mesures un magnétomètre à SQUID (Quantum Design MPMS 5) a été utilisé. Le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) [McElfresh 1994] est un dispositif capable de mesurer le résultat d'interférence quantique entre deux ondes. Il s'agit d'un anneau supraconducteur (niobium) fermé par une jonction Josephson. Le SQUID ne détecte pas directement la variation du champ magnétique générée par le déplacement vertical de l'échantillon,

mais plutôt le courant induit dans une série de quatre boucles supraconductrices qui agissent comme un gradiomètre de second ordre (figure II.5). Le flux magnétique ainsi généré est

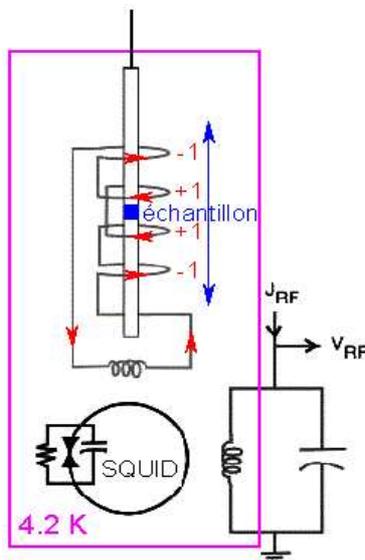


Fig. II.5 : Schéma du magnétomètre à SQUID

transmis au détecteur à SQUID auquel cette bobine est couplée de façon inductive. La deuxième bobine couplée par induction au SQUID fait partie d'un circuit oscillant alimenté à sa fréquence de résonance. Une variation d'inductance dans l'anneau supraconducteur conduit au changement de l'inductance mutuelle et la condition de résonance du deuxième circuit n'est plus accomplie. Aux bornes de ce circuit-ci, on mesure une tension qui est proportionnelle à la variation du flux dans le bobinage de mesure donc à l'aimantation de l'échantillon. La sensibilité et la dynamique d'un tel détecteur sont exceptionnelles, car il est capable de détecter des aimantations

très faibles variant entre  $10^{-8}$  à 2 emu (ElectroMagnetic Units) pour l'appareil utilisé. Afin d'assurer les conditions de l'état supraconducteur de l'anneau du SQUID, du gradiomètre et des fils de connexion, tout l'ensemble est immergé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide. Le cryostat à hélium liquide assure également le fonctionnement d'un électroaimant supraconducteur (qui peut générer un champ magnétique de -5,5 à +5,5 T au niveau de l'échantillon) et permet la régulation de température de la chambre de l'échantillon (dans l'intervalle 2-340 K). Un four supplémentaire permet l'extension du domaine de températures de 300 à 800 K. L'intensité du champ magnétique appliqué est contrôlée à l'aide de l'intensité du courant envoyé vers la bobine supraconductrice dont les caractéristiques géométriques sont connues avec précision. La température est mesurée à l'aide de deux résistances thermométriques, germanium pour 1,7 - 40 K et Pt-100 pour 40 - 340 K (situées à la base de la chambre de l'échantillon).

Avant d'enregistrer les points de mesure, une procédure de centrage de l'échantillon par rapport aux boucles du gradiomètre est nécessaire : on applique en général un champ magnétique faible (100 Oe dans notre cas) puis on déplace l'échantillon contenu dans une paille de plastique diamagnétique fixée à l'extrémité de la canne de mesure sur une distance de 11 cm, supérieure à la longueur du gradiomètre.

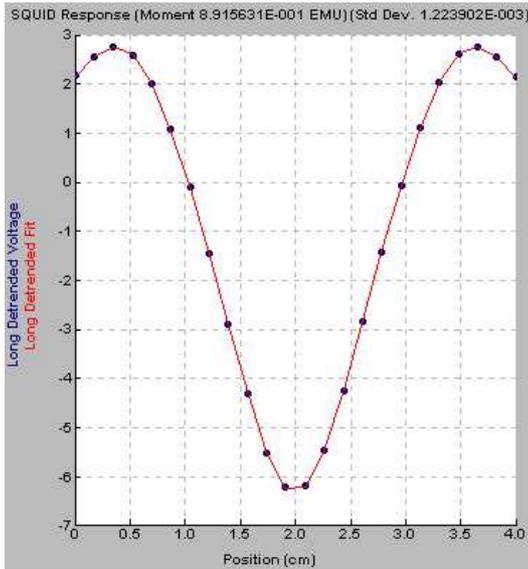


Fig. II.6 : Signal du SQUID (points) et ajustement de la courbe de réponse théorique (trait continu)

La valeur maximale du signal obtenu indique la position idéale de l'échantillon. Pour les mesures, plusieurs balayages (2 ou 3) sont effectués sur une distance de 4 cm afin d'obtenir un signal moyen. La valeur du moment est obtenue en ajustant une courbe de réponse théorique au signal brut du détecteur (figure II.6). Par l'intermédiaire d'un étalonnage (effectué après le

premier remplissage d'hélium à chaque redémarrage de l'appareil) avec un échantillon témoin de Pd de masse et susceptibilité connues, le programme de contrôle de l'appareil établit la relation entre la réponse du détecteur et la valeur de l'aimantation.

Deux types de mesures ont été effectués dans le cadre de ce travail:

- Des mesures  $m = f(H)$  à  $T$  constante (boucles d'hystérésis) effectuées à basse température (5 K) afin d'obtenir l'aimantation à saturation qui peut s'exprimer en magnétons de Bohr à l'aide de la relation suivante :

$$n_{\mu_B} = m_{\text{exp}} \frac{M_{\text{mol}}}{m_{\text{éch}}} \frac{1}{5585} \quad (\text{II.XII})$$

$n_{\mu_B}$  - nombre de magnétons Bohr

$m_{\text{exp}}$  - moment mesuré (emu)

$M_{\text{mol}}$  - masse molaire de l'échantillon

$m_{\text{éch}}$  - masse de l'échantillon (g)

- Des mesures  $m = f(T)$  à  $H$  constant sous un champ de 1000 Oe. Nous avons ainsi établi les courbes d'aimantation qui permettent la détermination de la température Curie ( $T_C$ ), prise comme étant le point d'inflexion de la partie rapidement décroissante de la courbe.

$\chi_M$  - susceptibilité molaire

$H$  - intensité du champ (Oe)

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{H m_{\text{éch}}}{m_{\text{exp}} M_{\text{mol}}} \quad (\text{II.XIII})$$

$m_{\text{éch}}$  - masse de l'échantillon (g)

$m_{\text{exp}}$  - moment mesuré (emu)

$M_{\text{mol}}$  - masse molaire de l'échantillon

La susceptibilité molaire peut être calculée par la formule II.XIII.

A partir des courbes  $\chi_M^{-1} = f(T)$  on peut déterminer la température de Curie-Weiss ( $T_{CW}$ ) par extrapolation vers l'abscisse de la partie linéaire du domaine paramagnétique et le moment magnétique effectif ( $m_{eff}$ ) utilisant la relation :

$$m_{eff} = \left( \frac{3kC}{N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\mu_B} \quad (\text{II.XIV})$$

$m_{eff}$  – moment magnétique effectif ( $\mu_B$ )  
 $k$  – const. Boltzmann =  $1,38016 \cdot 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $C$  – constante de Curie = (1/pente) de la partie linéaire du domaine paramagnétique  
 $N_A$  – nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$   
 $\mu_B$  - magnéton Bohr =  $9,274 \cdot 10^{-21} \text{emu}$

#### II.4.b. Sources d'erreurs

##### 1. Pesée

Les échantillons mesurés présentent généralement une forte aimantation, ce qui nécessite l'utilisation de faibles quantités (environ 20 mg) afin de ne pas saturer le détecteur (2 emu). L'incertitude sur la masse de l'échantillon, pesé à l'aide d'une balance Mettler AE 260 est d'environ 0,1 mg, pour un échantillon de 20 mg, l'erreur de pesée est 0,5 %, erreur qui sera retrouvée dans la valeur de  $\chi_M$  ou de l'aimantation à saturation ( $n_{\mu_B}$ ).

##### 2. Ajustement du signal brut du SQUID

La valeur de l'aimantation est extraite par l'intermédiaire d'un ajustement d'une courbe théorique au signal brut fourni par le SQUID. Pour améliorer la statistique, on a effectué plusieurs balayages de l'échantillon par rapport au gradiomètre. Le logiciel gérant l'appareil fournit dans le fichier de sortie les valeurs des déviations standard du moment magnétique longitudinal et du facteur de qualité de l'ajustement. La majorité des points de mesure pour tous les échantillons présentent des déviations très faibles et des facteurs de qualité supérieurs à 0,998. Cependant il y a eu aussi des accidents de mesure où ces deux valeurs se dégradent. Pour les points ayant une bonne statistique, nous avons négligé la contribution de cette source d'erreurs, tandis que pour les autres nous en avons tenu compte.

### 3. Valeur du champ magnétique et de la température

Après avoir utilisé l'aimant supraconducteur à un champ fort (5,5 T soit 55000 Oe), quand on revient à champ nul, même en mode haute résolution, il reste un faible champ rémanent dans l'aimant. Ce champ est de l'ordre de 2-6 Oe. Ceci n'est pas gênant pour nos mesures qui sont effectuées à des champs beaucoup plus forts (>1000 Oe). Nous avons négligé alors la contribution de cette source d'erreurs.

A l'aide du logiciel gérant l'appareil, on peut définir un critère de stabilisation de la température. Nous avons travaillé avec des écarts de 0,5 % ou 1 %. Pour les mesures à basse température (5 K), il est inutile d'utiliser des facteurs très faibles (par exemple 0,5 %) parce que l'aimantation des échantillons étudiés ici varie peu avec la température et que, de plus, la stabilisation de la température (dans ce cas  $5,000 \pm 0,025$  K) prend un temps très long (~3-4 heures). L'utilisation d'un facteur de 1 % dans ce cas est très satisfaisante ( $5,00 \pm 0,05$  K), la durée de stabilisation de la température, étant d'environ 1h. Par contre, pour des températures élevées (300 K), l'utilisation d'un facteur de 1 % génère des variations non-négligeables ( $300 \pm 3$  K) ; pour ce domaine on a utilisé alors un facteur de 0,5 %, afin d'avoir une précision satisfaisante ( $300 \pm 1,5$  K). Pour éviter les écarts de température au niveau de l'échantillon, une fois la température stabilisée nous avons laissé un temps de 5 minutes avant de commencer les mesures, afin d'être sûrs que le système est arrivé à l'équilibre thermique. La discussion ci-dessus est valable pour les mesures  $m = f(H)$  à température constante. Pour les mesures  $m = f(T)$  à champ magnétique constant, le problème de la différence entre la température de consigne et la température stabilisée n'est plus gênante. Au lieu d'avoir par exemple les 250,00 K de consigne, on peut avoir 252,35 K, qui représente aussi un point sur la courbe  $m = f(T)$ , la température étant mesurée avec précision. Pour ce type de mesures nous avons utilisé un écart de 2 % qui permet la stabilisation rapide d'une température proche de la température de consigne.

## II.5 Mesures électriques. Résistivité et magnétorésistance

### *II.5.a. Principe. Appareils utilisés*

Pour les mesures de transport électrique nous avons taillé des échantillons

parallélépipédiques dont les dimensions ont été mesurées à l'aide d'une binoculaire optique (grossissements de 5 à 40) équipée d'une échelle graduée. La résistance a ensuite été mesurée par la technique de mesure en quatre points. Dans ce montage, on envoie un courant fixe dans

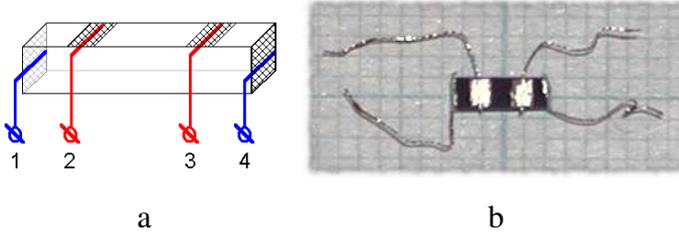


Fig. II.7 : Échantillons pour mesures de résistivité en quatre points: a) schéma b) réalisation pratique

$$\rho = \frac{S_{sec.} U_{2-3}}{d_{2-3} I_{1-4}} \quad (II.XIV)$$

l'échantillon (sur la "voie courant" ; les contacts 1-4 ; figure II.7.a) et on mesure une tension entre deux contacts collés sur la surface ("voie tension"; contacts 2-3 ; figure II.7.a). La résistivité  $\rho$  est calculée à l'aide de la loi d'Ohm :

$S_{sec.}$  – surface de la section de l'échantillon

$U_{2-3}$  – tension entre les contacts 2 et 3

$d_{2-3}$  – distance entre les contacts 2 et 3

$I_{1-4}$  – intensité sur la voie de courant

L'avantage de cette technique par rapport à la technique en deux points est qu'on annule la contribution résistive des fils de liaison et surtout des contacts sur l'échantillon. La tension est mesurée avec un voltmètre électronique ayant une très grande résistance interne, le courant dans le voltmètre est alors très faible, ce qui produit une chute ohmique sur le contact négligeable par rapport à l'appareil de mesure.

Le calcul de la résistivité (formule II.XIV) est effectué en utilisant une valeur moyenne (formule II.XV) de la tension  $U_{2-3}$  obtenue à partir des valeurs mesurées en courant direct ( $+U_{2-3}$ ) et en courant inverse ( $-U_{2-3}$ ) sur la voie courant (contacts 1-4). L'avantage des mesures effectuées en échangeant le sens du courant est l'élimination de la contribution de la tension parasite  $e$  (force électromotrice d'origine thermoélectrique) :

$$\begin{aligned} +U_{2-3} &= I_{1-4} r + e & -U_{2-3} &= -I_{1-4} r + e \\ U_{2-3} &= \frac{+U_{2-3} - (-U_{2-3})}{2} = I_{1-4} r \end{aligned} \quad (II.XV)$$

Pour notre étude, nous avons utilisé un premier dispositif expérimental dont le programme d'acquisition a été développé par Patrick Berthet. Ce dispositif utilise une source de courant programmable Keithley 224, un voltmètre électronique Keithley 196 et un multiplexeur Keithley 199. Le système est géré par ordinateur, chaque point obtenu comprend la séquence : mesure sur la sonde de température (carbone pour  $T < 80$  K ou Pt-100 pour  $T > 30$  K), mesure sur l'échantillon,

mesure sur la sonde de température. Pour chacune de ces mesures le programme effectue la moyenne entre la valeur obtenue en courant direct et en courant inverse. Le changement de température est assuré par un système mécanique qui descend ou remonte à une vitesse réglable la canne porte-échantillon dans un récipient contenant le fluide cryogénique (azote ou hélium liquide). Avec ce dispositif nous avons effectué des mesures de résistivité entre 78 K (azote liquide) et la température ambiante.

Pour les mesures de magnétorésistance on mesure la variation de la résistance (R) en fonction du champ magnétique appliqué (H) ou de la température (T). On peut distinguer des mesures  $R = f(H)$  à T constante ou  $R = f(T)$  à H constant. L'application d'un champ magnétique peut augmenter la résistance (magnétorésistance positive) ou la diminuer (magnétorésistance négative). La magnétorésistance (MR) est exprimé comme la variation de la résistance à l'application d'un champ magnétique :

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (\text{II.XVI})$$

$R_H$  – Résistance en présence du champ  
 $R_0$  – Résistance en champ nul

J'ai mis au point un dispositif expérimental qui permet faire des mesures de magnétorésistance utilisant l'ensemble cryostat – aimant supraconducteur du magnétomètre à SQUID (Quantum Design MPMS 5). La partie de mesures électriques comprend la source de courant, le voltmètre électronique et le multiplexeur-voltmètre décrits précédemment. Ces appareils sont pilotés par l'ordinateur qui gère en même temps le magnétomètre. Pour effectuer le pilotage des mesures électriques, j'ai écrit des sous-programmes appelés par le logiciel (MPMS MultiVu) qui gère le magnétomètre à SQUID, on a ainsi accès simultanément aux fonctions de régulation de la température et du champ magnétique. La mise au point de ce dispositif a comporté trois étapes : la construction des porte-échantillons, la réalisation de la partie électrique et l'implémentation de la partie logicielle de gestion.

### 1. Construction de la partie porte-échantillons

Le fabricant du magnétomètre (Quantum Design) fournit une canne d'insertion contenant dix fils électriques permettant de relier des appareils de mesure à tout dispositif construit par l'utilisateur et fixé à l'extrémité inférieure de la canne. Afin de pouvoir brancher différents porte-échantillons, j'ai équipé cette canne d'un contacteur détachable (figures II.8 a et II.8 b). J'ai ensuite

construit trois porte-échantillons doubles (figures II.8 c et II.8 d) permettant de mesurer chacun deux échantillons.

Un premier intérêt d'un porte-échantillon double est un gain de temps important lors des expériences. En effet, l'inertie thermique de la canne étant beaucoup plus grande que celle d'un échantillon, la durée d'une série de mesures sur deux échantillons est peu différente de celle qui serait consacrée à un seul. Un second avantage est d'avoir la possibilité d'effectuer des mesures en conditions de température et champ magnétique absolument identiques et permettre de comparer les deux échantillons.

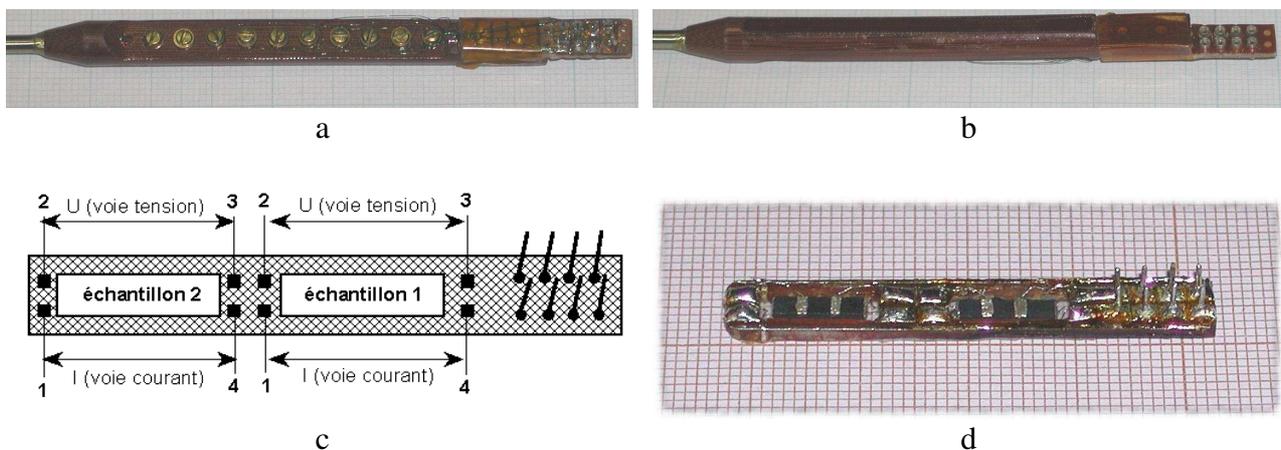


Fig. II.8 : Canne de mesures de magnétorésistance modifiée : a) recto b) verso ;  
Porte-échantillon : c) schéma d) réalisation expérimentale (avec deux échantillons mis en place)

Les contraintes principales de la construction des porte-échantillons sont les dimensions : l'ensemble des échantillons ne doit pas occuper une longueur de plus de 4 cm (région de champ magnétique constant de l'intérieur du cryoaimant supraconducteur) ; la largeur du porte-échantillons ne doit pas dépasser 6 mm afin de passer dans la chambre de mesure (tube de 7 mm de diamètre) après enrobage par un ruban de téflon. Le rôle de l'enrobage en téflon est d'assurer l'isolation électrique par rapport aux parois de la chambre de l'échantillon (tuyau métallique) et aussi d'empêcher le décrochement du porte-échantillons fixé par l'intermédiaire du contacteur de la canne. Ce type de porte-échantillons permet d'effectuer des mesures de magnétorésistance dans le domaine 1,7 - 340 K.

J'ai construit un autre système canne porte-échantillon qui permet d'accéder à des valeurs supérieures de la température, lors de l'utilisation d'un four tubulaire qui est introduit dans la chambre de l'échantillon du magnétomètre. Pour ce porte-échantillon les contraintes dues aux dimensions sont plus drastiques car l'intérieur du four tubulaire a un diamètre de 3,2 mm. Vu cette

contrainte la construction d'un porte-échantillon détachable n'est plus possible. L'échantillon de très petites dimensions avec quatre contacts collés a été enrobé dans du ciment de zircone (figure II.9 a) qui assure l'isolation électrique et une bonne résistance mécanique. Ce ciment est un isolant diamagnétique qui résiste à très haute température. L'échantillon ainsi préparé est fixé dans la canne de mesure, celle-ci étant construite à partir d'un tube en laiton (diamagnétique) de 3 mm de diamètre. Une des extrémités de cette canne est pourvue d'un logement où l'échantillon est placé (figure II. 9 b) et l'autre extrémité est munie d'un passage étanche des fils afin d'éviter des entrées d'air dans l'appareil.



Fig. II.9 : a) Échantillon à quatre contacts, enrobé dans un ciment de zircone  
b) canne de mesures avec l'échantillon mis en place

La seule limitation en température de ce système est donnée par la résistance thermique de l'isolant des fils. On a utilisé des fils isolés à l'émail provenant du bobinage primaire d'un transformateur. La température maximale des mesures effectuées avec ce système a été 440 K (167°C) à cette température on n'a pas constaté de court-circuits dus à la calcination de l'isolant.

## 2. Réalisation de la partie électrique

Les éléments de mesure électrique sont une source de courant Keithley 224, un voltmètre Keithley 196 et un multiplexeur-voltmètre Keithley 199. Ces instruments sont pilotés par l'ordinateur qui gère le magnétomètre, à l'aide d'une carte GPIB (IEEE 488) National Instruments, carte qui sert en même temps au pilotage du magnétomètre. L'utilisation du multiplexeur est imposée par la mesure séquentielle de deux échantillons, ce qui évite l'utilisation de deux sources de courant et de deux voltmètres. On a utilisé le voltmètre dédié Keithley 196 au lieu d'utiliser directement le voltmètre inclus dans le multiplexeur Keithley 199 en raison de la précision supérieure du Keithley 196. Le schéma électrique du circuit utilisé est représenté sur la figure II.10.

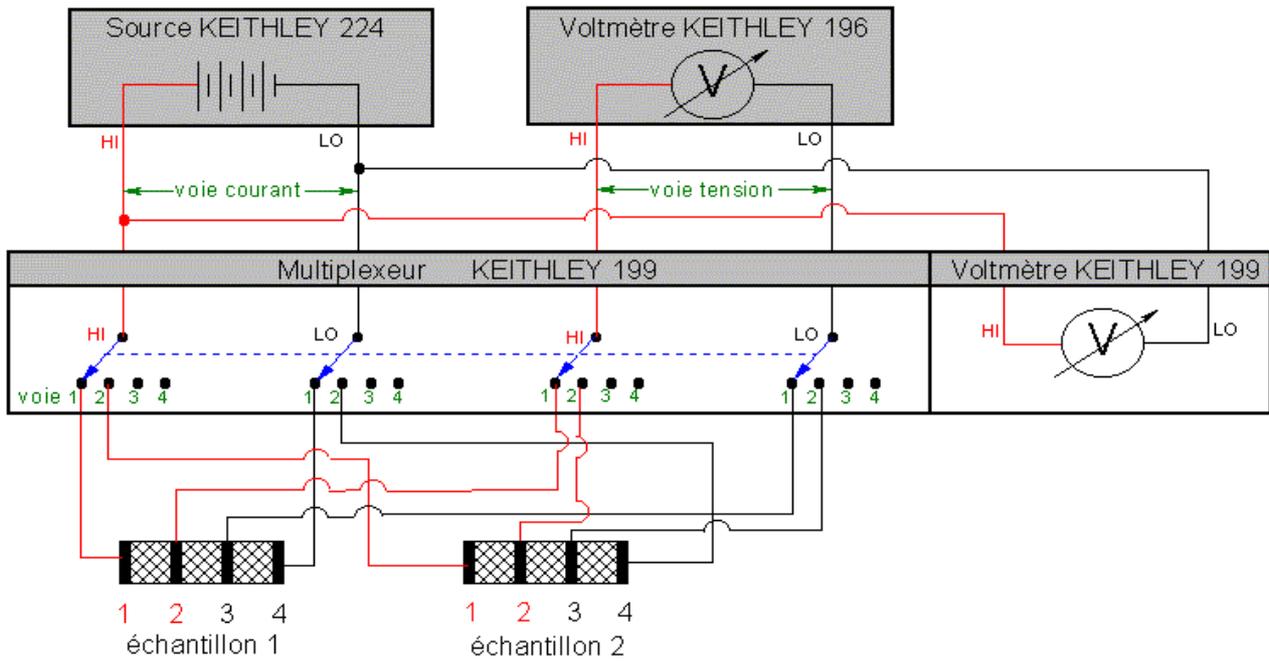


Fig. II.10 : Schéma de la partie électrique

### 3. Implémentation du logiciel de gestion

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le logiciel de pilotage du magnétomètre permet l'utilisation de sous-programmes externes. Ceux-ci sont implémentés sous la forme de bibliothèque dynamique ou "dll" (dinamically linked library). La partie essentielle de notre logiciel est le sous-programme de contrôle des mesures électriques (tableau II.c)

Tableau II.c : Suite des opérations dans la subroutine de contrôle-mesure

1.	Envoi vers les voltmètres K 199 et K 196 : calibre (choix du domaine de mesure)
2.	Envoi vers la source K 224 des consignes : courant et tension maximale autorisée
3.	Envoi vers la source K 224 la commande d'application du courant
4.	Attendre $t_{rel}^{(i)}$ secondes (temps de relaxation)
5.	Lecture sur la source K 224 : courant établi dans le circuit $I_{mesuré}^{(i)}$
6.	Lecture sur le voltmètre K 196 : tension $U_{2-3}^{(i)}$
7.	Lecture sur le voltmètre K 199 : tension $U_{1-4}^{(i)}$
8.	Envoi vers la source K 224 la commande d'arrêter l'application du courant

La suite des opérations pour une procédure de mesure est la suivante (tableau II. d) :

Tableau II.d : Suite des opérations pour une procédure de mesure

1.	Envoi vers le multiplexeur K 199 : choix de la voie de mesure $i$
2.	Appel de la subroutine contrôle-mesure pour $+I_{consigne}^{(i)}$
3.	Appel de la subroutine contrôle-mesure pour $-I_{consigne}^{(i)}$
4.	Calcul du courant moyen $I_{moyen}^{(i)} = \frac{+I_{mesuré}^{(i)} +  -I_{mesuré}^{(i)} }{2}$
5.	Calcul de la résistance $R^{(i)} = \frac{+U_{2-3}^{(i)} +  -U_{2-3}^{(i)} }{2} \frac{1}{I_{moyen}^{(i)}}$

Le logiciel complet représente l'enchaînement de deux procédures de mesure, une pour chaque échantillon,  $i = 1, 2$ . Il a été écrit avec Delphi 5 de Borland. L'exécution du sous-programme fournit un point de mesure pour chaque échantillon et retourne vers le logiciel parent les valeurs  $I_{moyen}^{(i)}$ ,  $+U_{2-3}^{(i)}$ ,  $-U_{2-3}^{(i)}$ ,  $+U_{1-4}^{(i)}$ ,  $-U_{1-4}^{(i)}$  et  $R^{(i)}$  pour chaque  $i=1, 2$ .

## II.5.b Sources d'erreurs

### A. RESISTIVITE ET MAGNETORESISTANCE

#### A.1. Précision des appareils

Les précisions (spécifiées par le constructeur) des appareils utilisés sont (tableau II. e) :

Tableau II.e : Précision des appareils de mesure

Source Keithley 224		Voltmètre Keithley 196			Voltmètre Keithley 199	
Domaine	Précision	Domaine	Précision	Résistance Interne	Domaine	Précision
10 $\mu$ A	5 nA	300 mV	100 nV	> 1 G $\Omega$	300 mV	1 $\mu$ V
100 $\mu$ A	50 nA	3 V	1 $\mu$ V	> 1 G $\Omega$	3 V	10 $\mu$ V
1 mA	500 nA	30 V	10 $\mu$ V	11 M $\Omega$	30 V	100 $\mu$ V
10 mA	5 $\mu$ A	300 V	100 $\mu$ V	10 M $\Omega$	300 V	1 mV
100 mA	50 $\mu$ A					

Afin d'éviter les influences dues aux connexions, les câbles des voies tension sont blindés et connectés à la masse. Les domaines de courants utilisés ne nécessitent pas le blindage des câbles des voies courant. La résistance interne du voltmètre Keithley 196 est beaucoup plus grande que la

résistance des contacts collés sur l'échantillon (au plus quelques dizaines de  $k\Omega$ ), ce qui implique un courant très faible dans le circuit de mesure, et donc une chute ohmique négligeable sur ces contacts imparfaits.

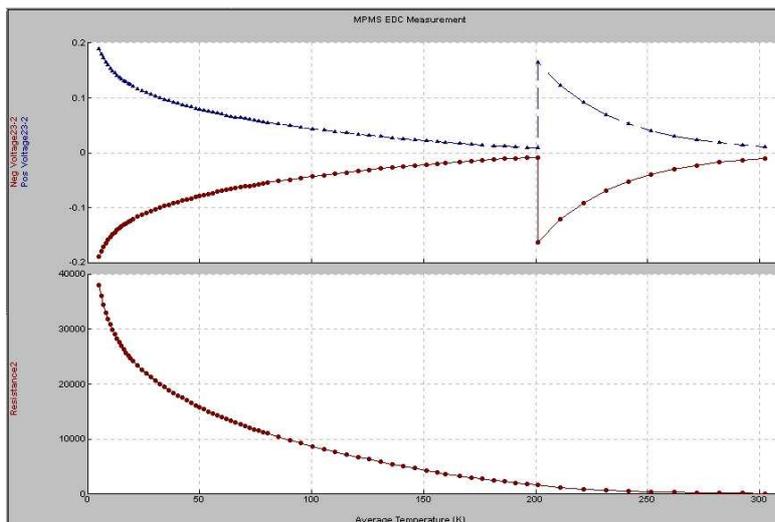
### A.2. Température. Chauffage des échantillons

La stabilisation et la mesure de la température des échantillons dans le magnétomètre ont été discutées dans le paragraphe II.4.b.3.

Un phénomène très important est l'échauffement de l'échantillon par effet Joule suite à l'application d'un courant électrique. Si un échantillon a une résistivité très faible on a tendance à augmenter le courant sur les voies 1-4 afin de pouvoir mesurer une tension plus grande sur les voies 2-3 qui permet la lecture avec plus de précision. Si la température est très basse (5 K), un très faible échauffement de l'échantillon produira la déstabilisation de la température dans le système. Afin d'éviter ce phénomène, on le courant a été choisi pour chaque échantillon en mode manuel à basse température avant d'établir la valeur du courant utilisé en mesures automatiques.

### A.3. Symétrie mutuelle des tensions $+U_{2-3}^{(i)}$ et $-U_{2-3}^{(i)}$

Pour qu'un point de mesure soit valable, il est nécessaire que les valeurs absolues des



tensions obtenues en courant direct et inverse soient très proches. Nous avons vérifié ce critère pour chaque échantillon en suivant l'évolution de ces tensions lors de l'expérimentation. Le logiciel permet l'affichage en temps réel (fig. II.11) de ces tensions en même temps que la courbe obtenue (en fonction du temps ou de la température).

Fig. II.11 : Logiciel MPMS MultiVu lors d'une mesure de résistivité. Le saut du premier graphique est dû au changement de courant.

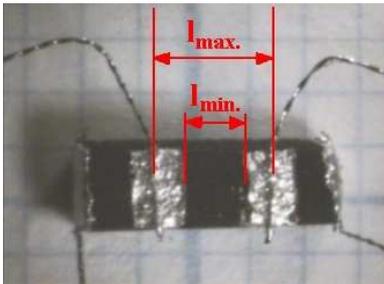
#### A.4. Tension maximale autorisée de la source

Comme mesure de sécurité, on a imposé une consigne de tension maximale (30 V) que la source est autorisée à envoyer dans le circuit afin de stabiliser le courant imposé. Si on choisit une valeur élevée du courant pour un échantillon très résistif, la source augmente la tension jusqu'à la limite de la consigne de sécurité, n'arrivant pas à stabiliser le courant imposé. Afin de pouvoir observer une telle situation, on utilise le voltmètre du multiplexeur (K 199) pour mesurer la tension de sortie de la source. Il ne s'agit pas d'une mesure à haute résolution. Les valeurs des tensions  $+U_{1-4}^{(i)}$  et  $-U_{1-4}^{(i)}$  sont enregistrées dans le fichier de sortie généré par le logiciel MPMS MultiVu. Pour chaque mesure nous avons vérifié que les valeurs limites n'ont pas été atteintes.

### B. RESISTIVITE

#### B.1. Géométrie des échantillons

Un problème qui affecte sérieusement la précision des mesures de résistivité est



l'imprécision de la distance entre les contacts de la voie tension (figure II. 12). On peut définir une distance maximale  $l_{max}$  entre les fils de contacts et une distance  $l_{min}$  entre les bords internes des pavés de laque d'argent. Pour un échantillon ayant une résistance beaucoup plus petite que la laque d'argent, la distance  $l_{min}$  n'a pas

Fig. II.12 : Distances  $l_{min}$  et  $l_{max}$  entre les contacts de la voie tension

d'intérêt car la tension  $U_{2-3}$  est récupérée au niveau des

fils-mêmes ( $l_{max}$ ). Pour un échantillon très résistif par rapport à la laque d'argent, on peut considérer comme distance entre les électrodes de mesure la distance  $l_{min}$ . Le cas général est intermédiaire entre ces deux extrêmes. Nous avons donc choisi d'exprimer la distance entre les contacts de la voie tension comme :

$$d_{2-3} = \frac{l_{max} + l_{min}}{2} \pm (l_{max} - l_{min}) \quad (\text{II.XVII})$$

### C. MAGNETORESISTANCE

#### C.1. Centrage du porte-échantillons

Les échantillons doivent être placés au milieu du cryoaimant supraconducteur, où le champ

magnétique est constant sur une distance de 4 cm. Tout écart hors de cette région induira un écart non contrôlable dans la valeur du champ magnétique appliqué à un des deux échantillons. Afin d'éviter ce problème, une opération de centrage est nécessaire. On ne peut pas faire cette opération de façon directe, comme dans le cas des mesures d'aimantation (section II.4.a). Pour centrer d'une manière indirecte, on centre d'abord un échantillon comme pour une mesure d'aimantation. La canne portant cet échantillon est sortie de l'appareil et sert comme référence pour centrer la canne de magnétoresistance. On ajuste la distance entre le dispositif de fixation (situé dans la partie supérieure) de la canne de magnétoresistance et la région entre les deux échantillons afin qu'elle soit égale à la distance entre l'échantillon et le dispositif de fixation de la canne utilisée comme référence.

### C.2. Champ magnétique

Pour la valeur du champ magnétique appliqué, les considérations évoquées dans le cas des mesures d'aimantation (section II.4.b.3) restent valables. Une source d'erreurs influençant la valeur du champ magnétique est l'utilisation de tout matériau présentant une forte aimantation rémanente dans le voisinage des échantillons. Ceci pourrait être le cas de fils en alliage contenant un métal ferromagnétique (Fe, Ni, etc.) utilisés pour réaliser les contacts sur les échantillons. Nous avons utilisé des fils en cuivre soudés sur le porte-échantillons avec de l'étain. La construction des porte-échantillons n'inclut aucun métal ferromagnétique (les contacteurs sont réalisés en cuivre, soudés à l'étain).

# III Étude de la composition de référence

## $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

### III.1 Généralités

Les applications potentielles utilisant les propriétés remarquables (magnétorésistance élevée, température de Curie supérieure à celle des manganites) de la pérovskite double  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ont stimulé les travaux dans ce domaine. La littérature décrit différentes méthodes de synthèse (section II.1) pour ce composé et donne également de nombreux résultats concernant ses propriétés physiques (aimantation à saturation, température de Curie, résistivité et variation de celle-ci avec la température, magnétorésistance). Les aspects parfois contradictoires de ces résultats sont supposés être dus aux conditions de préparation des échantillons. Le protocole expérimental le plus utilisé dans la littérature est la synthèse à l'état solide.

Dans cette étude nous nous sommes proposé d'étudier la variation des propriétés en fonction des différents traitements thermiques de la composition  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  préparée par synthèse à l'état solide. Pour cela, nous avons effectué une suite de traitements thermiques (frittages) sur des échantillons polycristallins de ce matériau.

### III.2 Synthèse

#### *III.2.a Conditions expérimentales*

J'ai utilisé la procédure de synthèse à l'état solide décrite dans la section II.1 avec pour précurseurs un mélange stoechiométrique de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  (25g de mélange) qui a été

décarbonaté par traitement thermique sous balayage de gaz (tableau III.a). L'équation de cette réaction est :

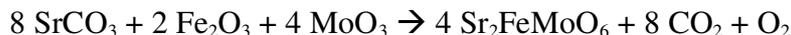
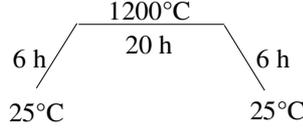
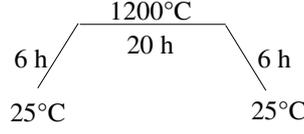
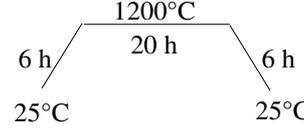
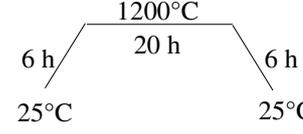
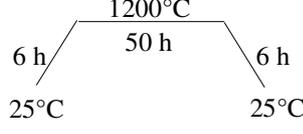
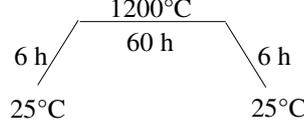
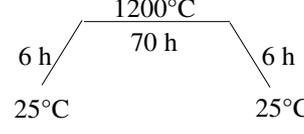
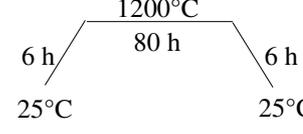


Tableau III.a : Conditions des traitements thermiques pour la synthèse de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$

 <p><b>Décarbonatation</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Premier frittage - F1</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Deuxième frittage - F2</b> 440 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Troisième frittage - F3</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>
 <p><b>Quatrième frittage - F4</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Cinquième frittage - F5</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Sixième frittage - F6</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>	 <p><b>Septième frittage - F7</b> 220 mL/h H<sub>2</sub> 10% dans Ar</p>

Après la décarbonatation, un diffractogramme de rayons X montre la présence de la phase parasite  $SrMoO_4$ . Cela peut être expliqué par le fait que la pression partielle d'oxygène autour du mélange réactionnel est trop élevée. Le mélange obtenu est broyé, pastillé et soumis à un traitement de frittage (F1). Après ce premier frittage on observe encore des traces de  $SrMoO_4$ , ce qui impose un traitement thermique supplémentaire en augmentant le débit du mélange gazeux réducteur. Pour cela, j'ai broyé le produit et je l'ai repastillé. Après le deuxième frittage (F2) la phase pérovskite double recherchée ne contient plus d'impuretés détectables par diffraction de rayons X. À ce stade une pastille est conservée pour faire des mesures, le reste des pastilles étant broyé, repastillé et soumis au troisième frittage (F3). Pour ce frittage et pour les suivants, une fois la phase  $Sr_2FeMoO_6$  formée, on diminue le débit de mélange gazeux réducteur qui n'a dans ce cas que le rôle d'assurer des conditions réductrices qui empêchent la destruction par oxydation de la phase double pérovskite. Cette diminution se révèle nécessaire afin de ne pas risquer de réduire la pérovskite double en fer métallique (voir le commentaire dans la section II.1). Après chaque frittage j'ai conservé une pastille, le reste étant broyé et repastillé afin d'être soumis aux frittages suivants, effectués dans les conditions décrites dans la tableau III.a.

### III.3 Stœchiométrie en oxygène

Afin d'établir la stœchiométrie en oxygène ( $\delta$ ) de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  nous avons effectué des traitements thermiques sous pression partielle d'oxygène contrôlée à l'aide de mélanges tampon CO/CO<sub>2</sub> à 1000 °C. Ces expériences ont été effectués avec l'aide de Jacques Berthon. La nacelle contenant l'échantillon pesé est descendue (par déroulement d'un fil de platine) dans un tube de quartz vertical très long sous la zone chaude du four contenant celui-ci. Le mélange gazeux tampon entre dans le dispositif par le bas. Le four est ensuite chauffé à 1000 °C (température de travail). L'échantillon est remonté lentement (par enroulement du fil de platine) dans la région chaude où il est laissé au moins 12 h pour s'équilibrer. A la fin du traitement, le four est arrêté et l'échantillon est descendu rapidement (~ 5 min) le long du tube de quartz sous la zone chaude. Le mélange gazeux tampon est alors remplacé par de l'azote jusqu'au refroidissement du dispositif. L'échantillon est ensuite sorti du dispositif et pesé.

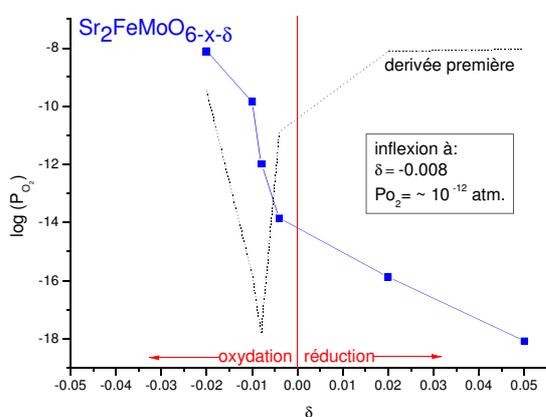


Fig. III.1 : Variation de la stœchiométrie en oxygène pour  $Sr_2FeMoO_6$  traité sous différentes pressions partielles d'oxygène à 1000 °C

Plusieurs pastilles de  $Sr_2FeMoO_6$  obtenues après le septième frittage ont été équilibrées sous différentes pressions partielles d'oxygène (fig. III.1). Nous avons utilisé la notation  $Sr_2FeMoO_{6-x-\delta}$  puisqu'on ne connaît pas la valeur initiale (avant les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée) de la stœchiométrie en oxygène. Nous avons considéré comme point de référence  $(x-\delta)=0$  le point d'inflexion de la sigmoïde  $\log(P_{O_2})=f(\delta)$ . L'échantillon de départ présente un très faible écart à la stœchiométrie, de  $\delta = -0,008 \pm 0,002$  (l'erreur provient de la pesée). Nous pouvons conclure que pour obtenir un échantillon ayant une stœchiométrie idéale en oxygène la pression partielle d'oxygène à 1000 °C doit être dans l'intervalle  $10^{-10} - 10^{-13}$  atm. Il faut noter que les échantillons de pérovskite double

obtenues dans nos conditions de synthèse (section III.2.a) ont une stœchiométrie en oxygène ( $Sr_2FeMoO_{6-0,008}$ ) très proche de la valeur idéale " $O_{6,00}$ ".

L'existence de composés lacunaires en oxygène a été rapportée par Ritter et al. [Ritter 2000]. L'analyse de Rietveld des diffractogrammes de neutrons conduit en effet aux deux compositions suivantes,  $Sr_2Fe_{0,97}Mo_{0,99}O_{5,96}$  et  $Sr_2Fe_{0,97}Mo_{0,94}O_{5,81}$ . Ces résultats ne peuvent que difficilement être comparés avec les nôtres en raison des lacunes cationiques présentes dans ces échantillons et des incertitudes existant sur le taux d'occupation des sites oxygène (non indiqué, mais au moins 1% d'erreur).

Yamamoto et al. [Yamamoto 2000] ont étudié par titrage coulométrique la teneur en oxygène d'échantillons synthétisés en ampoule scellée en présence de fer métallique utilisé comme capteur d'oxygène. Les échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  obtenus à 1150 °C sous une pression partielle d'oxygène plus faible que  $10^{-13}$  atm présentent un déficit d'oxygène:  $Sr_2FeMoO_{6-w}$  avec  $w=0,03\pm 0,02$ . Dans deux publications récentes du même groupe, [Karppinen 2003, Shimada 2003], les auteurs annoncent l'obtention d'un  $Sr_2FeMoO_{6-w}$  avec  $w=0,00\pm 0,03$  (déterminé aussi par titrage coulométrique) par la même technique de synthèse utilisant des températures entre 900 - 1150 °C. Dans ces conditions, les auteurs estiment que les pressions partielles d'oxygène se trouvent dans le domaine  $10^{-10} \sim 10^{-16}$  atm.

Dans un autre article [Sharma 2003], les auteurs affirment qu'il a été montré récemment que  $Sr_2FeMoO_6$  synthétisé à 1200 °C dans  $H_2/Ar$  est sous-stœchiométrique en oxygène, soit  $Sr_2FeMoO_{5,8}$  mais aucun détail n'est fourni.

### III.4 Microstructure

Pour caractériser la microstructure des échantillons obtenus après chaque frittage, nous avons déterminé leur masse volumique apparente et nous les avons observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Les masses volumiques apparentes ont été calculées en mesurant les dimensions de chaque pastille (disque de 13 mm de diamètre), ainsi que leur masse.

L'évolution des masses volumiques est présentée sur la figure III.2. Cette variation

irrégulière en fonction du temps de frittage est un résultat un peu surprenant. Les sources d'erreurs qui pourraient influencer cette détermination sont la précision de la pesée et celle de la mesure de l'épaisseur des pastilles.

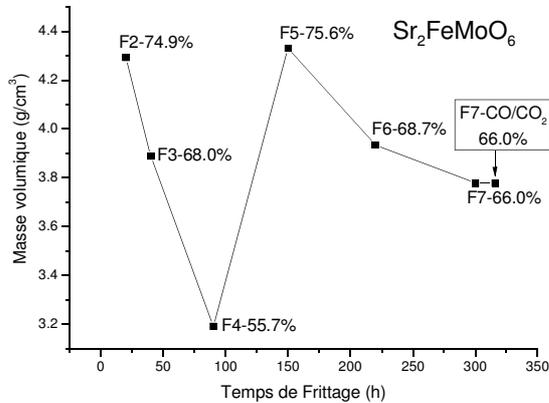


Fig. III.2 : Évolution des masses volumiques des échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  obtenus. Pour chaque frittage (tableau III.a) les pourcentages par rapport à chaque masse volumique cristallographique sont indiqués

L'erreur de pesée est négligeable : la précision de la balance étant de 0,1 mg pour une masse pesée entre 1,5 – 3 g. La mesure de l'épaisseur (2,1 - 3 mm) est effectuée à l'aide d'une binoculaire optique utilisant un grossissement de 40. L'incertitude, correspondant à une graduation de l'échelle micrométrique, est de 0,025 mm, soit 1,2 % pour l'échantillon le plus mince (2,1 mm). Cette incertitude est négligeable devant les variations de masse volumique observée.

Les images de microscopie électronique montrent une évolution de l'empilement des grains similaire à celle de la densité (figures III.3 a-j) :

En examinant ces images on constate que la fraction d'espace libre augmente (micrographies X1000) de l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$  – F2 jusqu'à l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$  – F4, ce qui se traduit par une diminution de la densité (fig. III.2). Il est difficile de donner une taille moyenne des grains, vu la dispersion des tailles observée (fig. III.3 a-d). Après le cinquième frittage (F5) on observe une diminution de la taille des grains, probablement due au broyage le précédant, ce qui permet un meilleur empilement et donc une augmentation de la densité par rapport au quatrième frittage. A partir de  $Sr_2FeMoO_6$  – F5 jusqu'à  $Sr_2FeMoO_6$  – F7, la taille des grains semble augmenter, ce qui défavorise l'empilement, la densité diminue alors de nouveau. Même si les tailles des grains semblent être moins dispersées pour ces trois derniers échantillons (micrographies X4000), il est de nouveau difficile de préciser une taille moyenne des grains. Le traitement thermique sous mélange tampon CO/CO<sub>2</sub> (section III.3) a été effectué sur une pastille de  $Sr_2FeMoO_6$  – F7 sans la broyer. Ni la microstructure (fig. III.3 g-j) ni la densité (fig. III.2) ne semblent changer lors de ce traitement.

Nous essayons d'expliquer ce phénomène de variation en prenant en considération deux facteurs : les conditions des frittages et les broyages intermédiaires. Pour les conditions de frittage,

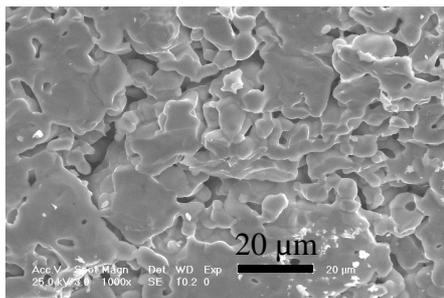


Fig. III.3.a :  $Sr_2FeMoO_6$  – F2 – X1000

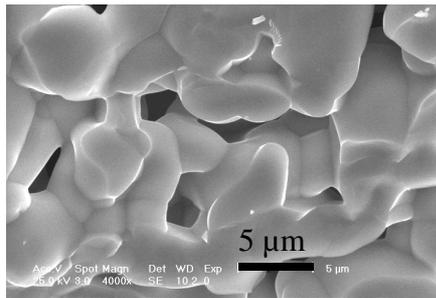


Fig. III.3.b :  $Sr_2FeMoO_6$  – F2 - X4000

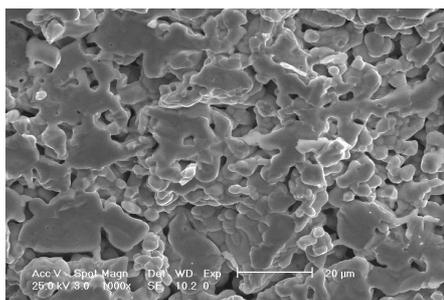


Fig. III.3.c :  $Sr_2FeMoO_6$  – F4 - X1000

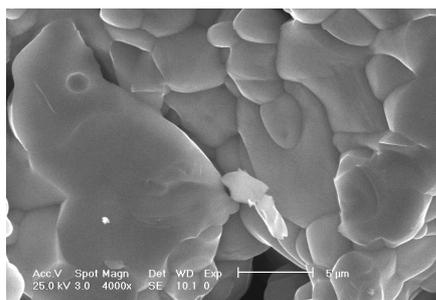


Fig. III.3.d :  $Sr_2FeMoO_6$  – F4 - X4000

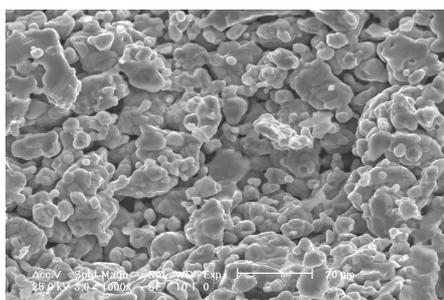


Fig. III.3.e :  $Sr_2FeMoO_6$  – F5 - X1000

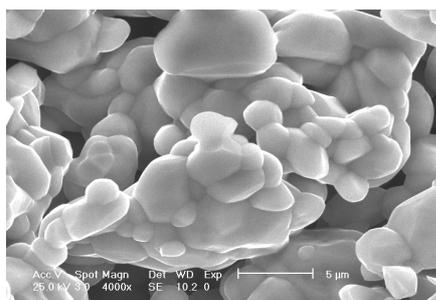


Fig. III.3.f :  $Sr_2FeMoO_6$  – F5 - X4000

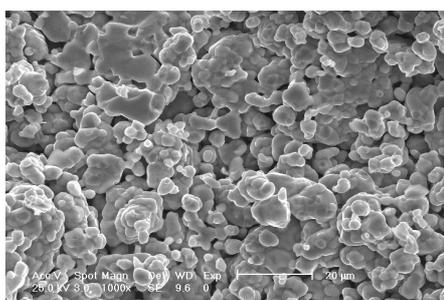


Fig. III.3.g :  $Sr_2FeMoO_6$  – F7 - X1000

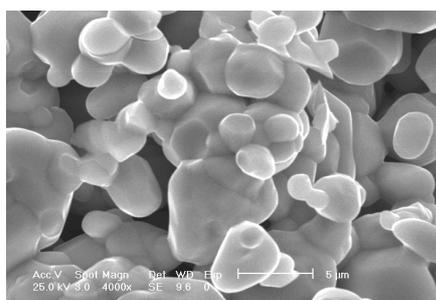


Fig. III.3.h :  $Sr_2FeMoO_6$  – F7 - X4000

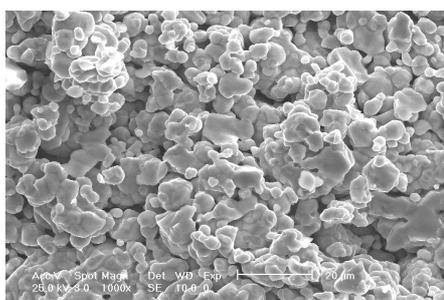


Fig. III.3.i :  $Sr_2FeMoO_6$  – F7 -CO/CO<sub>2</sub> - X1000

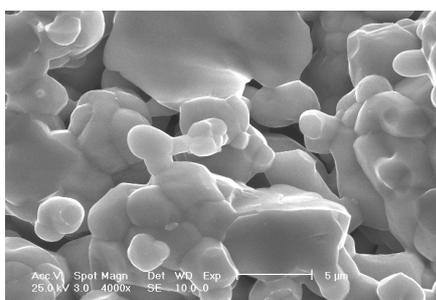


Fig. III.3.j :  $Sr_2FeMoO_6$  – F7 -CO/CO<sub>2</sub> - X4000

nous avons gardé la même température de traitement et le même débit du gaz réducteur, la durée des traitements, en revanche, a été progressivement augmentée. Les broyages intermédiaires ont été effectués à la main, dans un mortier d'agate. La microstructure et la densité résultent des effets conjugués du broyage et du traitement thermique. Si les conditions de ce dernier sont bien déterminées, il n'en est évidemment pas de même pour celles du broyage effectué manuellement.

D'autres résultats concernant la taille des grains de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  préparé par synthèse à l'état solide ont été rapportés [Sharma 2003]. Le protocole de synthèse diffère du nôtre au niveau des étapes de broyage et des conditions de frittage. De longs broyages (4 jours) ont été effectués en utilisant un moulin à billes de zircone, le solide étant en suspension dans l'éthanol. Le mélange de précurseurs a été broyé comme décrit ci-dessus, soumis à une décarbonatation de 12 h à 950 °C sous balayage de Ar – 1%  $\text{H}_2$ . Le produit obtenu est broyé dans les mêmes conditions et fritté dans les mêmes conditions de traitement thermiques qu'auparavant. Le matériau résultant présentant une taille de grains d'environ  $0,9 \mu\text{m}$  est soumis à des frittages sous balayage de mélange Ar – 1%  $\text{H}_2$  à différentes températures (1200, 1250, 1300 et 1350 °C) et pour des durées de 1, 5, 10 ou 24 h. Après 5 h de frittage à 1200 °C les auteurs observent une augmentation de la taille de grains à  $\sim 3 \mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions après 24 h à  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Les densités pour chaque échantillon sont estimées à environ  $88\% \pm 2\%$ . Ce résultat est en accord avec les nôtres en ce qui concerne l'augmentation de la taille de grains, pour le cas des frittages F5-F7. Par contre, après nos premiers frittages (F2-F4), la taille de grains devient de plus en plus petite. Il est possible que pour ces premiers frittages (F2-F4) vu la taille initiale de grains, même un broyage à la main diminue la taille de ceux-ci davantage que ne l'augmente les traitements thermiques (qui ont une durée plus courte que les traitements thermiques ultérieurs). Pour les frittages F5-F7, un broyage à la main ne diminue plus la taille déjà faible des grains et on constate une faible augmentation de celle-ci lors des frittages. Malgré cet approche, un problème reste toujours sans explication : la variation brusque de la taille des grains (ou de la densité) entre le quatrième et le cinquième frittage.

Le broyage est le paramètre le plus difficile à contrôler. Nous avons présenté les inconvénients d'un broyage "à la main". Un broyage automatique reproductible (moulin à billes) présente un désavantage majeur pour la pureté du matériau : oxydation de la phase pérovskite double et apparition de la phase parasite  $\text{SrMoO}_4$  [Wang 2004a]. Ces auteurs ont observé l'obtention d'une fraction molaire croissante de  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\sim 3,0\%$ ,  $\sim 7,0\%$  et  $\sim 7,5\%$  respectivement, lors du broyage dans un moulin à billes pour 30, 90 et 120 minutes

respectivement, sous atmosphère d'argon à 3 bars. La formation de cette impureté montre que l'activation de la surface des particules lors du broyage les rend suffisamment réactives pour capter les traces d'oxygène ou de vapeur d'eau présentes dans l'argon.

### III.5 Structure cristalline

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X à la température ambiante. Pour l'affinement de Rietveld des diffractogrammes de haute résolution nous avons utilisé le groupe d'espace quadratique I 4/mmm. Les positions atomiques sont alors les suivantes:

Tableau III.b : Positions atomiques utilisées pour l'affinement Rietveld des échantillons  $Sr_2FeMoO_6$

I 4/mmm				
<i>Atome</i>	<i>Position Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sr	4d ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ )	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$
O1	4e (0, 0, z)	0	0	$\frac{1}{4}$
O2	8h (x, x, 0)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
Mo	2a (0, 0, 0)	0	0	0
Fe	2b (0, 0, $\frac{1}{2}$ )	0	0	$\frac{1}{2}$

Les résultats des affinements sont représentés sur les figures III.4 a-c. Sur chaque figure nous avons représenté les points expérimentaux, la courbe modélisée, la différence entre les points expérimentaux et celle-ci et les positions de Bragg calculées. La ligne de base soustraite des points expérimentaux est également présentée ainsi que la contribution à  $\chi^2$  de chaque raie de diffraction (échelle de droite). Les indexations (indices  $hkl$ ) de chaque raie de diffraction ont été représentées au-dessus de chaque position de Bragg correspondante.

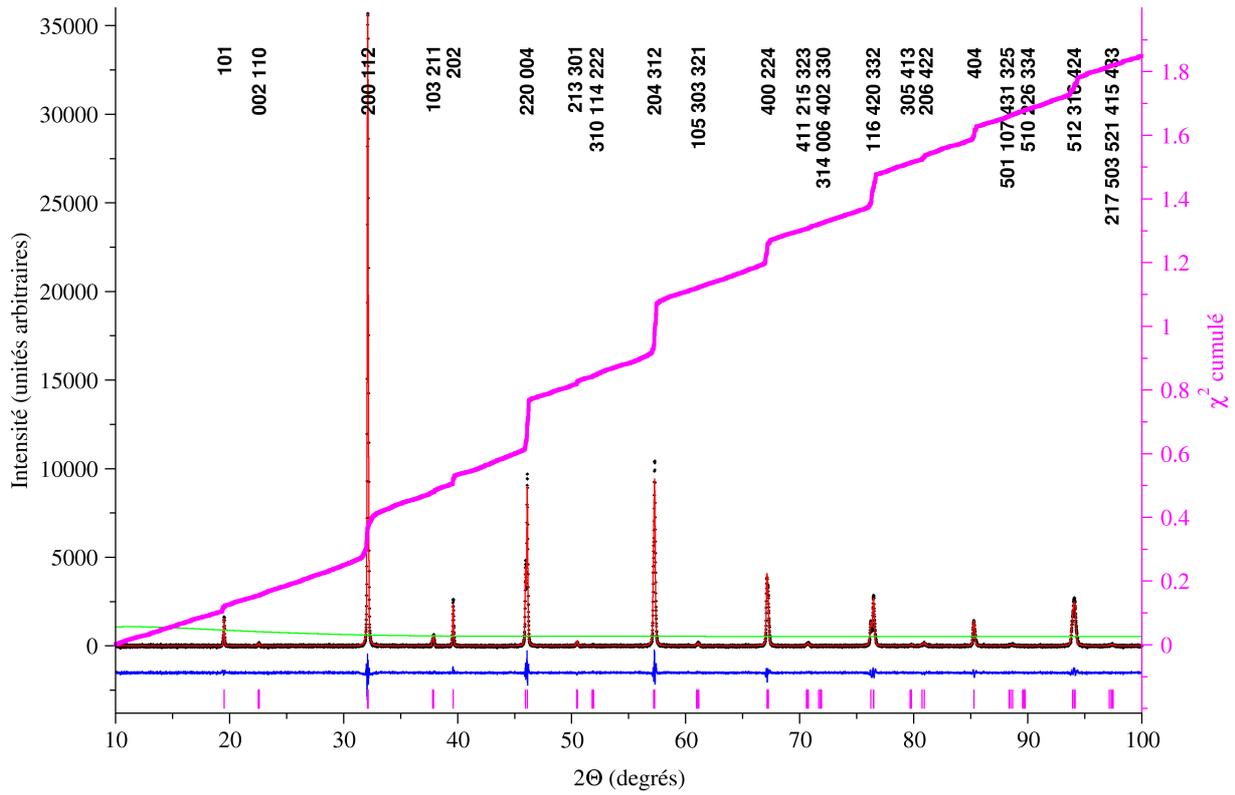


Fig. III.4. a : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) pour la composition  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  - F2

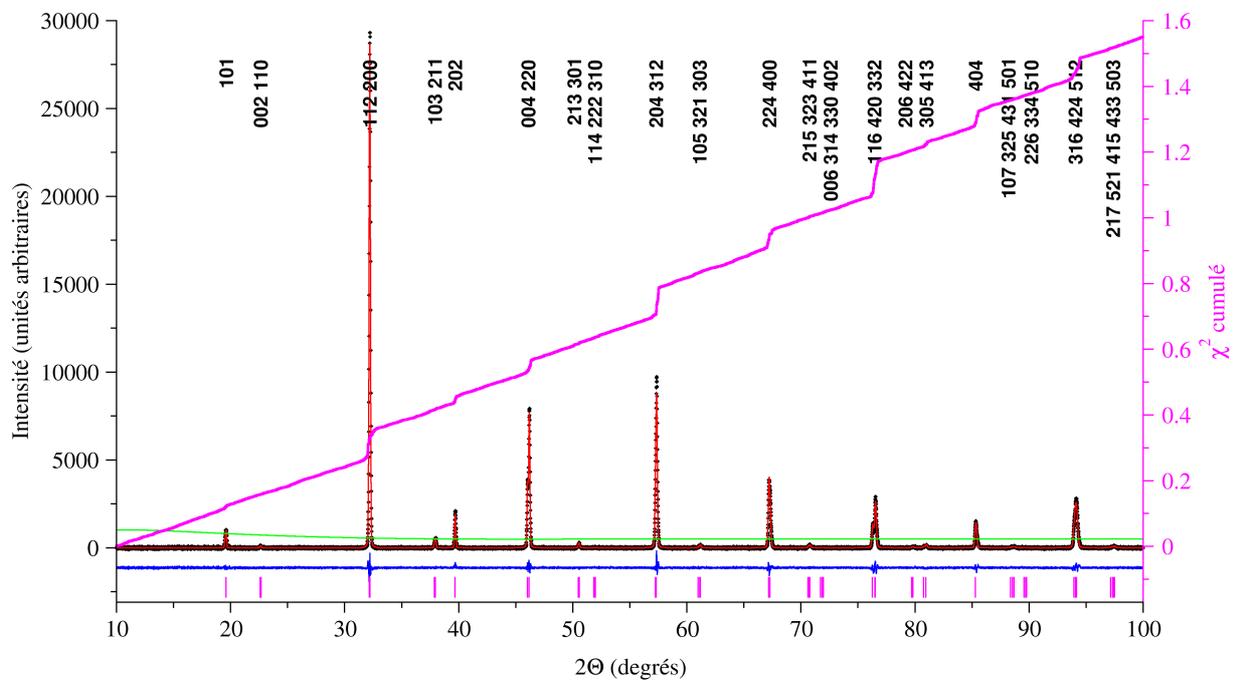


Fig. III.4. b : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) pour la composition  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  - F7

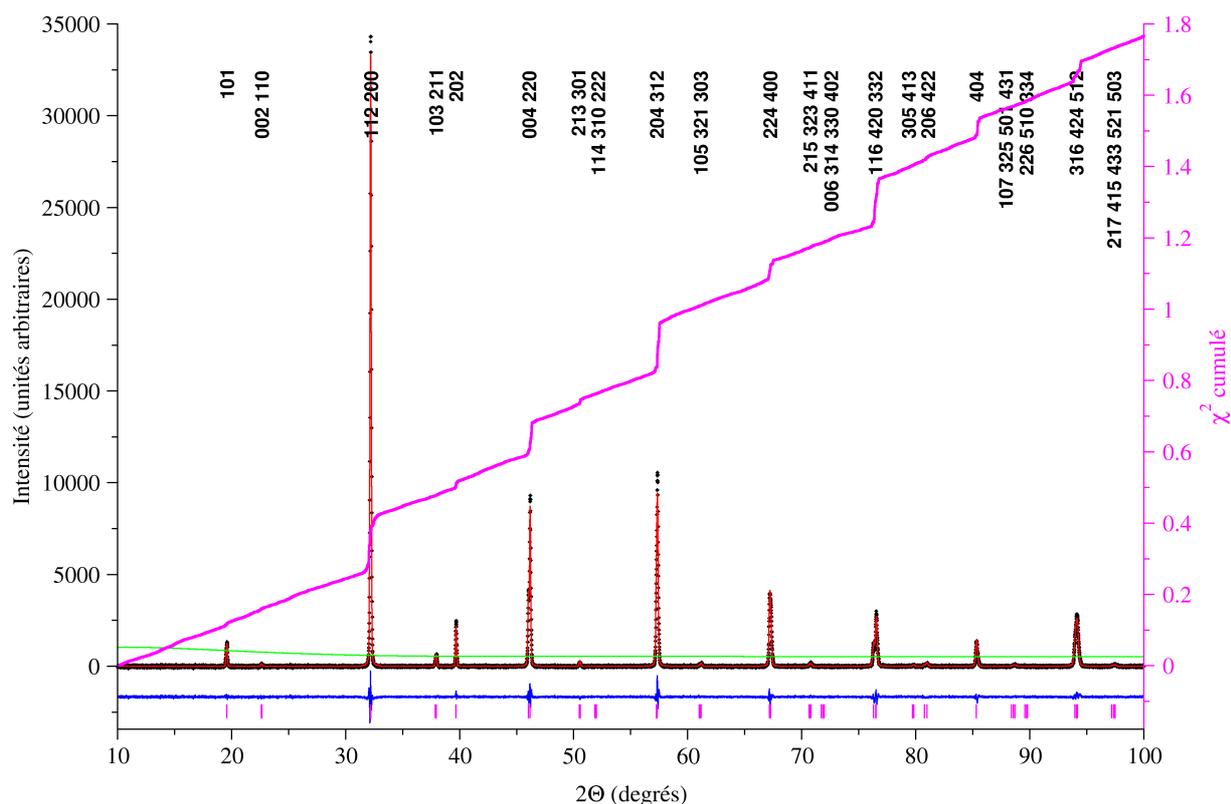


Fig. III.4. c : Affinement de Rietveld ( $CuK\alpha_1$ ) pour la composition  $Sr_2FeMoO_6 - F7-CO/CO_2$

Aucune trace d'impureté n'a été observée dans les échantillons, ceux-ci sont donc bien exempts de  $SrMoO_4$ . Nous nous sommes intéressés particulièrement aux valeurs des paramètres de maille et aux taux d'occupation des sites B et B' de la maille pérovskite double par les atomes de Fe et Mo. Les positions atomiques et les taux d'occupation des sites des atomes d'oxygène n'ont pas été affinés car ils ne sont mesurables avec précision que par diffraction de neutrons. Les résultats sont présentés dans le tableau III.c. Le paramètre d'anisotropie  $U_{iso}$  est défini comme  $B_{iso} = 8 \pi^2 U_{iso}$ .

Pour l'échantillon stœchiométrique en oxygène ( $Sr_2FeMoO_6-F7-CO/CO_2$  équilibré sous mélange gazeux tampon), aucune différence significative n'est observée dans la position et l'allure des raies de diffraction ou les valeurs des paramètres de maille par rapport au composé non équilibré ( $Sr_2FeMoO_6-F7$ ) ce qui confirme une stœchiométrie en oxygène du  $Sr_2FeMoO_6-F7$  proche de "O<sub>6</sub>".

Tableau III.c : Résultats des affinements de Rietveld pour les échantillons  $Sr_2FeMoO_6 - Fx$ 

Echantillon	Atome / Position Wyckoff (I 4/mmm)							$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V_{maille\ elem.}$ (Å <sup>3</sup> )	Facteurs de reliabilité			
	Sr (4d)	O1 (4e)	O2 (8h)	Mo (2a)	Mo (2b)	Fe (2b)	Fe (2a)				$R_p$	$R_{wp}$	$D_{dw}$	$\chi^2$
	$100U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )										(%)	(%)		
	Taux d'occupation													
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	1.21±0.06	3.67±0.37	2.35±0.19	1.18±0.08	1.72±0.11	1.72±0.11	1.18±0.08	5.5707	7.9032	245.258	3.79	4.95	1.194	1.856
F2	1	1	1	0.941±0.030	0.059±0.030	0.941±0.030	0.059±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.015				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	1.10±0.06	2.88±0.27	3.10±0.19	0.93±0.07	1.45±0.10	1.45±0.10	0.93±0.07	5.5706	7.9029	245.238	3.49	4.46	1.397	1.528
F3	1	1	1	0.947±0.030	0.053±0.030	0.947±0.030	0.053±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.015				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	1.00±0.06	1.56±0.29	2.14±0.18	0.79±0.08	1.45±0.10	1.45±0.10	0.79±0.08	5.5697	7.9015	245.117	3.59	4.67	1.306	1.668
F4	1	1	1	0.942±0.030	0.058±0.030	0.942±0.030	0.058±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.015				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	0.71±0.06	2.65±0.34	2.33±0.19	0.73±0.08	1.33±0.11	1.33±0.11	0.73±0.08	5.5693	7.9005	245.054	3.83	4.97	1.268	1.779
F5	1	1	1	0.951±0.030	0.049±0.030	0.951±0.030	0.049±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.016				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	0.85±0.06	2.54±0.32	2.08±0.18	0.76±0.08	1.23±0.11	1.23±0.11	0.76±0.08	5.5693	7.9003	245.046	3.72	4.86	1.238	1.775
F6	1	1	1	0.953±0.030	0.047±0.030	0.953±0.030	0.047±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.014				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	1.20±0.05	2.52±0.30	3.00±0.18	1.14±0.07	1.74±0.10	1.74±0.10	1.14±0.07	5.5700	7.9011	245.137	3.63	4.72	1.384	1.556
F7	1	1	1	0.954±0.030	0.046±0.030	0.954±0.030	0.046±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.014				
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	1.17±0.06	2.06±0.31	3.29±0.19	1.24±0.08	1.66±0.10	1.66±0.10	1.24±0.08	5.5699	7.9009	245.113	3.70	4.87	1.225	1.766
F7-CO/CO <sub>2</sub>	1	1	1	0.957±0.030	0.043±0.030	0.957±0.030	0.043±0.030	± 0.0001	± 0.0002	± 0.015				

Pour chaque composition et chaque ion, la première ligne donne la valeur de  $100U_{iso}$  (Å<sup>2</sup>) et la seconde le taux d'occupation du site considéré.

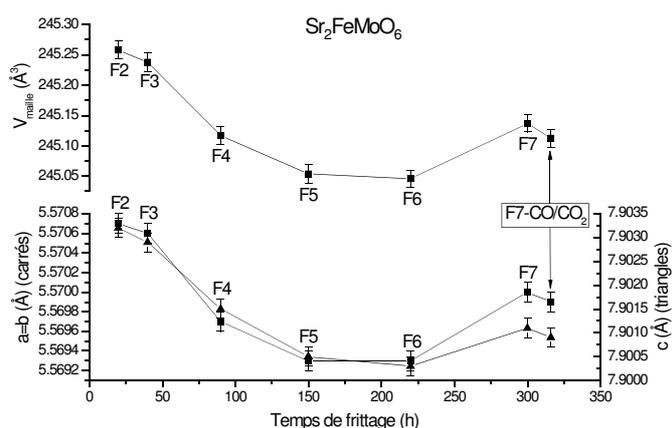


Fig. III.5 : Évolution des paramètres de maille et du volume de la cellule élémentaire en fonction du nombre de frittages.

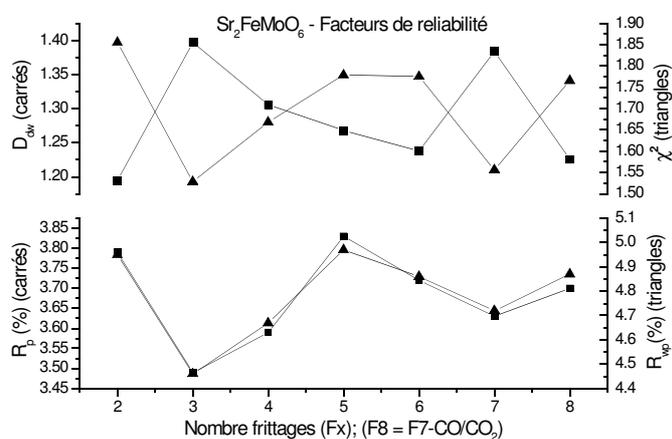


Fig. III.6 : Facteurs de reliabilité des affinements Rietveld pour les échantillons  $Sr_2FeMoO_6$ -F3 et F7, ce qui montre la

La taille de la maille élémentaire ne semble pas varier de façon significative avec le nombre de frittages (figure III.5). Même si les barres d'erreur ne sont pas grandes, il est difficile de pouvoir tirer des conclusions pour des paramètres de maille qui diffèrent de moins de 0,003 Å. Nous avons essayé d'établir le sens de variation en regardant les points les plus précis, c'est à dire les points issus des meilleurs affinements. En comparant les valeurs  $R_p$  et  $R_{wp}$  des affinements (fig. III.6) on constate que les valeurs minimales sont obtenues pour les échantillons  $Sr_2FeMoO_6$ -F3, F4 et F7. Les valeurs les plus grandes du critère Durbin-Watson ( $D_{dw}$ ) sont obtenues pour les échantillons

$Sr_2FeMoO_6$ -F3 et F7, ce qui montre la moindre corrélation sérielle dans ces cas. En même temps, le critère  $\chi^2$  pour ces deux points est le plus petit, confirmant le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et les courbes modélisées par affinement Rietveld. En comparant les valeurs des points les plus précis, F3 et F7 (fig. III.5) on peut considérer que les paramètres de maille ont une tendance générale à baisser légèrement avec le nombre de frittages.

A partir des résultats des affinements Rietveld on peut observer que le taux d'occupation des sites B (position Wyckoff 2a dans notre cas) et B' (position Wyckoff 2b dans notre cas) de la structure pérovskite double par les atomes de Mo et Fe respectivement (tableau III.c) varie aussi très peu avec le temps de frittage (fig. III.7). Une droite moyenne sur la figure III.7 montre une très légère amélioration de l'ordre. La dégradation observée pour F4 peut être corrélée avec les modifications de microstructure et proviennent probablement d'effets de surfaces.

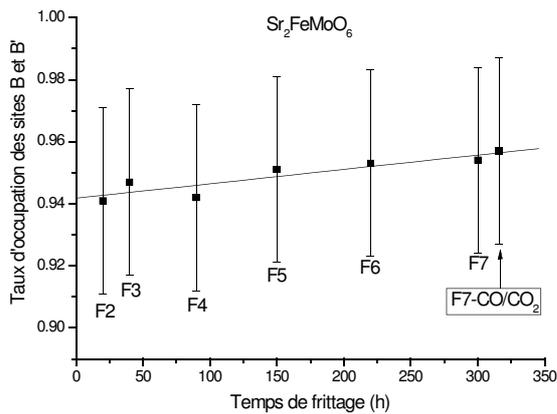


Fig. III.7 : Variation des taux d'occupation des sites B par le molybdène (ou B' par le fer) avec le temps de frittage

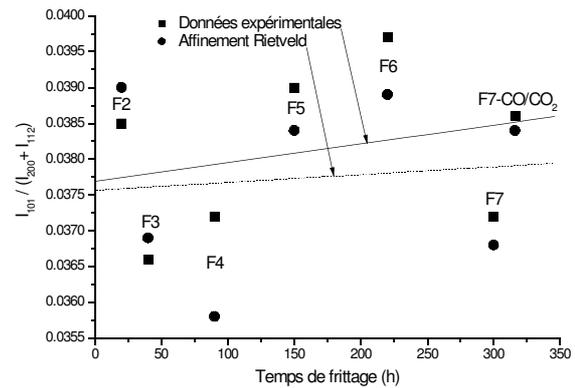


Fig. III.8 : Variation des intensités intégrées relatives de la raie de surstructure avec le temps de frittage

Le phénomène d'augmentation de l'ordre se traduit directement par une augmentation de l'intensité de la raie de surstructure Fe/Mo (raie (101), à  $2\theta = 19,5^\circ$ ) [Balcells 2001]. Afin de vérifier l'existence d'une telle corrélation, nous avons représenté (fig. III.8) l'évolution des rapports des intensités intégrées (surfaces) de la raie de surstructure (101) et de la raie la plus intense [(112) + (200)] (visibles sur les figures III.4) en fonction de la durée des traitements de frittage. On a pris en considération les données expérimentales (intégration des raies directement sur les diffractogrammes) et les surfaces des raies modélisées par affinement Rietveld (fig. III.8). Malgré les ajustements linéaires très forcés (en raison de la dispersion des points), on peut envisager pour les deux jeux de données une intensification des intensités de la raie de surstructure. La dispersion plus importante des points modélisés par rapport aux points expérimentaux est due à la qualité de la modélisation, différente pour chaque point (échantillon).

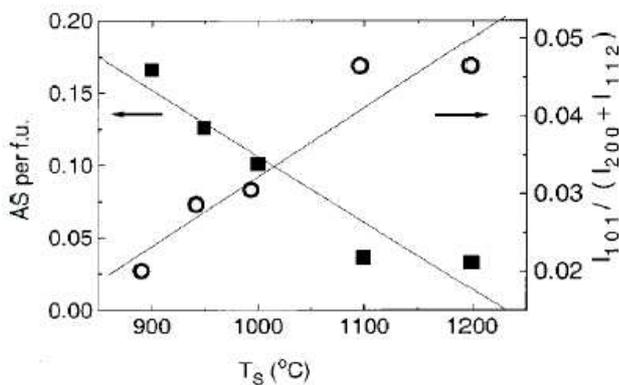


Fig. III.9 : Corrélation entre le taux des défauts d'antisite et l'intensité de la raie de surstructure en fonction de la température de frittage ( $\text{CuK}\alpha_1$  et  $\text{CuK}\alpha_2$ ) [Balcells 2001]

Le phénomène d'ordre des cations Mo/Fe sur les sites B/B' a été étudié, dans des échantillons plus désordonnés, par Balcells et al. [Balcells 2001]. Les auteurs ont étudié cet ordre en fonction de la température de frittage, pour un traitement de 16 h sous  $\text{H}_2$  (5 %) dans Ar. Une corrélation entre l'ordre Fe/Mo (exprimé par l'intermédiaire des défauts d'antisite) et l'intensité de la raie de surstructure (101) est effectuée en fonction de la

température de frittage (fig. III.9). Les valeurs des taux d'antisites (obtenues par affinement Rietveld) et les intensités de la raie de surstructure ont été obtenues à partir des diffractogrammes de rayons X enregistrés en utilisant les rayonnements  $Cu K\alpha_1$  et  $Cu K\alpha_2$ . On remarque (fig. III.9) une amélioration de l'ordre Fe/Mo (le taux d'antisite baisse) et par conséquent une augmentation de l'intensité de la raie de surstructure(101) avec l'augmentation de la température de frittage.

Dans notre étude nous avons observé une tendance à l'amélioration de l'ordre Fe/Mo avec le temps de frittage à une température constante de 1200 °C. Afin de pouvoir comparer nos données avec la littérature, nous avons effectué les mêmes représentations graphiques que Balcells et al. [Balcells 2001] (figures III.10 a-b).

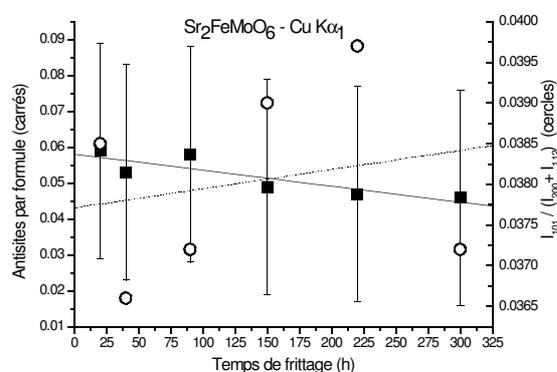


Fig. III.10.a : Corrélation entre le taux des défauts d'antisite (■) et l'intensité de la raie de surstructure (○) en fonction du temps de frittage ( $CuK\alpha_1$ )

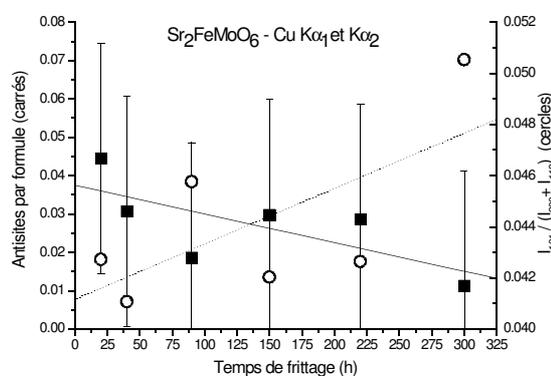


Fig. III.10.b : Corrélation entre le taux des défauts d'antisite (■) et l'intensité de la raie de surstructure (○) en fonction du temps de frittage ( $CuK\alpha_1$  et  $CuK\alpha_2$ )

La figure III.10.a est obtenue à partir des diffractogrammes haute résolution enregistrés en rayonnement monochromatique  $Cu K\alpha_1$  (section II.2.a), tandis que pour la figure III.10.b nous avons utilisé les diffractogrammes enregistrés en rayonnement  $Cu K\alpha_1$  et  $Cu K\alpha_2$  (15 h d'acquisition - section II.2.a). La qualité des affinements Rietveld pour les diffractogrammes enregistrés en rayonnement  $Cu K\alpha_1$  est présentée pour chaque échantillon dans les tableaux III.c.1-7. Pour les diffractogrammes enregistrés en rayonnement  $Cu K\alpha_1$  et  $Cu K\alpha_2$  on a obtenu aussi une bonne qualité des affinements Rietveld ( $\chi^2 = 1,393 - 1,691$  et  $D_{dw} = 1,459 - 1,288$ ).

La comparaison des figures III.10 a et b montre des différences importantes entre les valeurs des taux d'antisites et aussi entre les intensités intégrées de la raie de surstructure, bien que les mesures aient été effectuées sur les mêmes échantillons. La résolution des données obtenues en  $Cu K\alpha_1$  est nettement supérieure à celle des données obtenues en  $Cu K\alpha_1$  et  $Cu K\alpha_2$  (section II.2.a). On remarque que pour une qualité des affinements Rietveld comparable dans les deux cas, les

valeurs des résultats sont assez éloignés.

Les problèmes évoqués ci-dessus rendent difficile la comparaison de nos résultats avec les valeurs de la littérature. Kobayashi et al. [Kobayashi 1998] obtiennent après 2h de frittage à 1200 °C sous H<sub>2</sub> (1%) dans Ar un taux d'antisites de 13% ( $R_{wp} = 9,9\%$ ). Balcells et al. [Balcells 2001] annoncent un taux d'antisites de ~2% (Cu K $\alpha_1$  et Cu K $\alpha_2$ ) après un frittage de 16 h à 1200 °C; dans notre étude après 20 h à 1200 °C on a obtenu 4,5 % (Cu K $\alpha_1$  et Cu K $\alpha_2$ ) ce qui correspond en effet à 5,9 % (Cu K $\alpha_1$ ). Nous avons considéré les valeurs obtenues en (Cu K $\alpha_1$ ) comme plus proches de la réalité, vu la résolution expérimentale nettement meilleure (section II.2.a).

## III.6 Propriétés magnétiques

### III.6.a Température de Curie. Transition magnétique et structurale

La température de Curie (correspondant à la transition d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique) a été déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe d'aimantation en fonction de la température. Les valeurs pour chaque échantillon sont indiquées sur la figure III. 11,

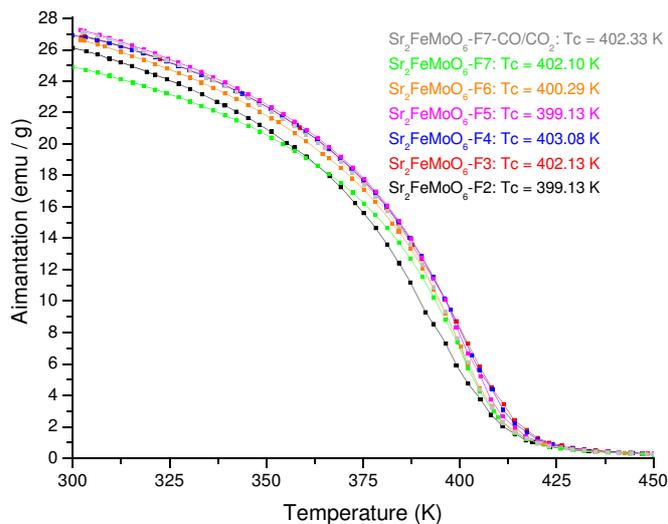


Fig. III.11 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 1000 Oe

elles sont voisines de 400 K et ne varient pas de manière importante lors des traitements de frittage.

L'évolution de ces valeurs en fonction du temps de frittage (fig. III. 12) présente cependant une allure surprenante, ressemblant à l'inverse de la courbe décrivant l'évolution de la densité en fonction du temps de frittage (fig. III. 2).

Comme il est difficile de trouver une corrélation directe entre la

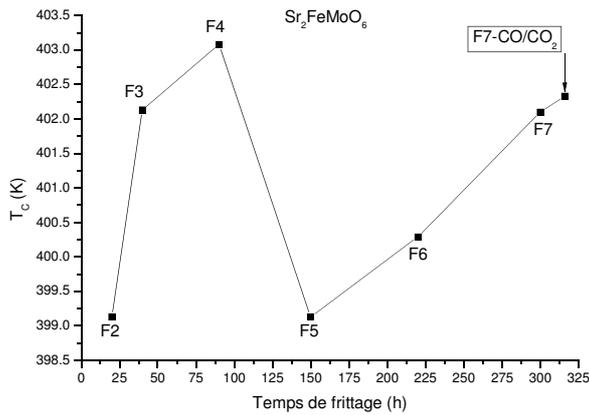


Fig. III.12 : Évolution de la température de Curie en fonction du temps de frittage

température de Curie et la densité d'un matériau, il faut plutôt penser à une origine microstructurale. Les broyages effectués entre les recuits ont pour effet de diminuer la taille des grains (section III.4) et peuvent donc introduire de nombreux défauts de surface qui ne sont que partiellement éliminés lors des recuits ultérieurs. Un effet similaire a déjà été rapporté par

Song et al. [Song 2001] qui ont observé que la température de Curie diminuait avec la taille des grains.

Des variations de la température de Curie peuvent avoir pour origine un désordre intragranulaire : Ogale et al. [Ogale 1999] ont étudié l'influence du désordre d'antisites à l'aide de simulations de Monte-Carlo. Ces auteurs ont établi une relation linéaire décrivant l'évolution de la température de Curie (exprimée en K) en fonction du taux d'antisites  $x$  (exprimés en pour-cent) :  $T_c = 456 - 3x$ . Les auteurs vérifient cette formule avec des données expérimentales publiées auparavant :  $T_c = 415$  K pour un échantillon de  $Sr_2FeMoO_6$  ayant 13% de défauts d'antisite [Kobayashi 1998]. La valeur retrouvée selon cette formule est  $T_c = 417 \pm 5$  K.

La formule proposée ne semble pas adaptée aux résultats obtenus pour nos échantillons dont les taux d'antisites sont tous voisins de 5%, ce qui aurait dû conduire à des températures de Curie de l'ordre de 430 K très supérieures aux valeurs expérimentales voisines de 400 K.

Une étude plus récente sur la variation de la température de Curie en fonction du taux d'antisites est celle de Navarro et al. [Navarro 2003a]. Ces auteurs examinent différentes méthodes de détermination expérimentale de la température de Curie. Les valeurs de  $T_c$  obtenues par extrapolation rendent compte du ferromagnétisme à courte distance (contribution des interactions magnétiques les plus fortes), tandis que les deux autres méthodes (représentations d'Arrott et la dérivée de la courbe  $m = m(T)$ ) rendent compte du comportement ferromagnétique sur une distance plus longue (une moyenne de l'intensité des interactions magnétiques) (fig. III.13). Dans les études théoriques, la température de Curie est en général définie comme la première valeur de la température où on observe une aimantation spontanée non-nulle, les résultats

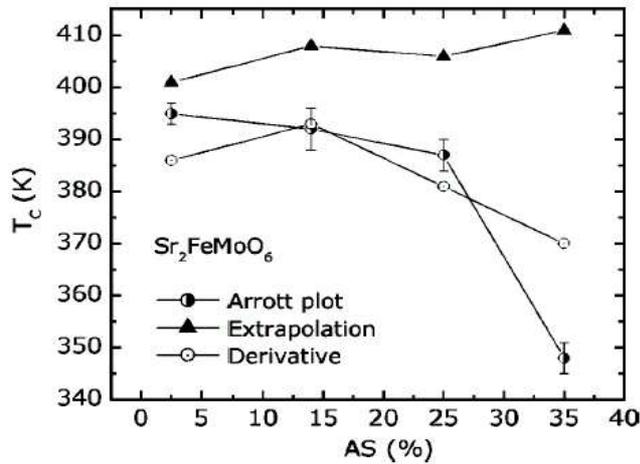


Fig. III.13 : Dépendance de la température de Curie en fonction du taux d'antisites pour  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , utilisant différents critères [Navarro 2003a]

de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ont deux effets [Navarro 2003a] sur les interactions magnétiques: premièrement, la teneur moyenne des interactions est diminuée significativement et deuxièmement, il y a des interactions locales qui sont, dans quelque mesure, rendues plus puissantes. De ce point de vue, les antisites peuvent maintenir l'ordre de spin de quelques cations de fer à une température un peu supérieure à la température de Curie [Navarro 2003a].

Le domaine de valeurs de la température de Curie pour  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  présenté dans la littérature est de  $T_c = 410 - 450$  K [Kobayashi 1998] ; la première température de Curie rapportée a été  $T_c = 419$  K [Patterson 1963]. Cependant, aucune de ces deux références ne précise le critère

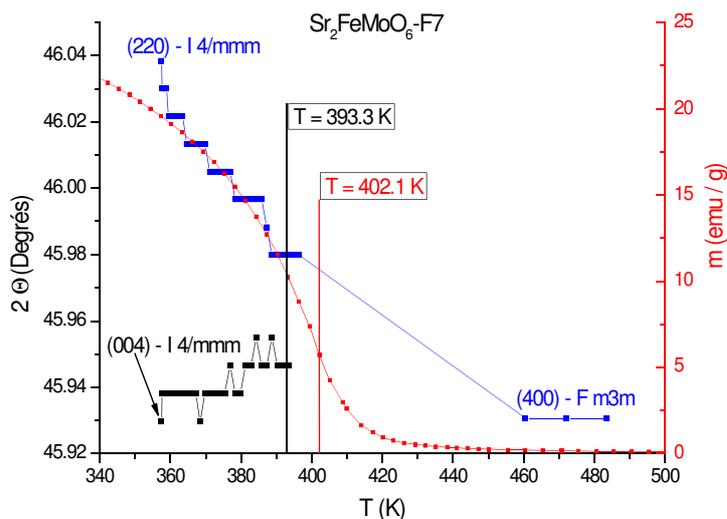


Fig. III.14 : Température de Curie déterminée à partir de données magnétiques (rouge;  $H=1000$  Oe) et température de transition structurale (bleu et noir).

de simulations théoriques devraient donc être comparés avec les valeurs expérimentales obtenues par extrapolation [Navarro 2003a]. Les températures de Curie obtenues par extrapolation pour nos échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (fig. III.11) varient entre 415-420 K, et apparaissent donc plus proches des valeurs annoncées par Ogale et al. [Ogale 1999].

Les défauts d'antisite dans le cas

de détermination de la température de Curie.

Lors de l'étude présentée ci-dessus nous avons déterminé la température de Curie à partir de mesures magnétiques. Différents auteurs [Chmaissem 2000, Sanchez 2002a] ont indiqué l'existence d'une transition structurale au voisinage de la température de Curie.

Nous avons tenté de

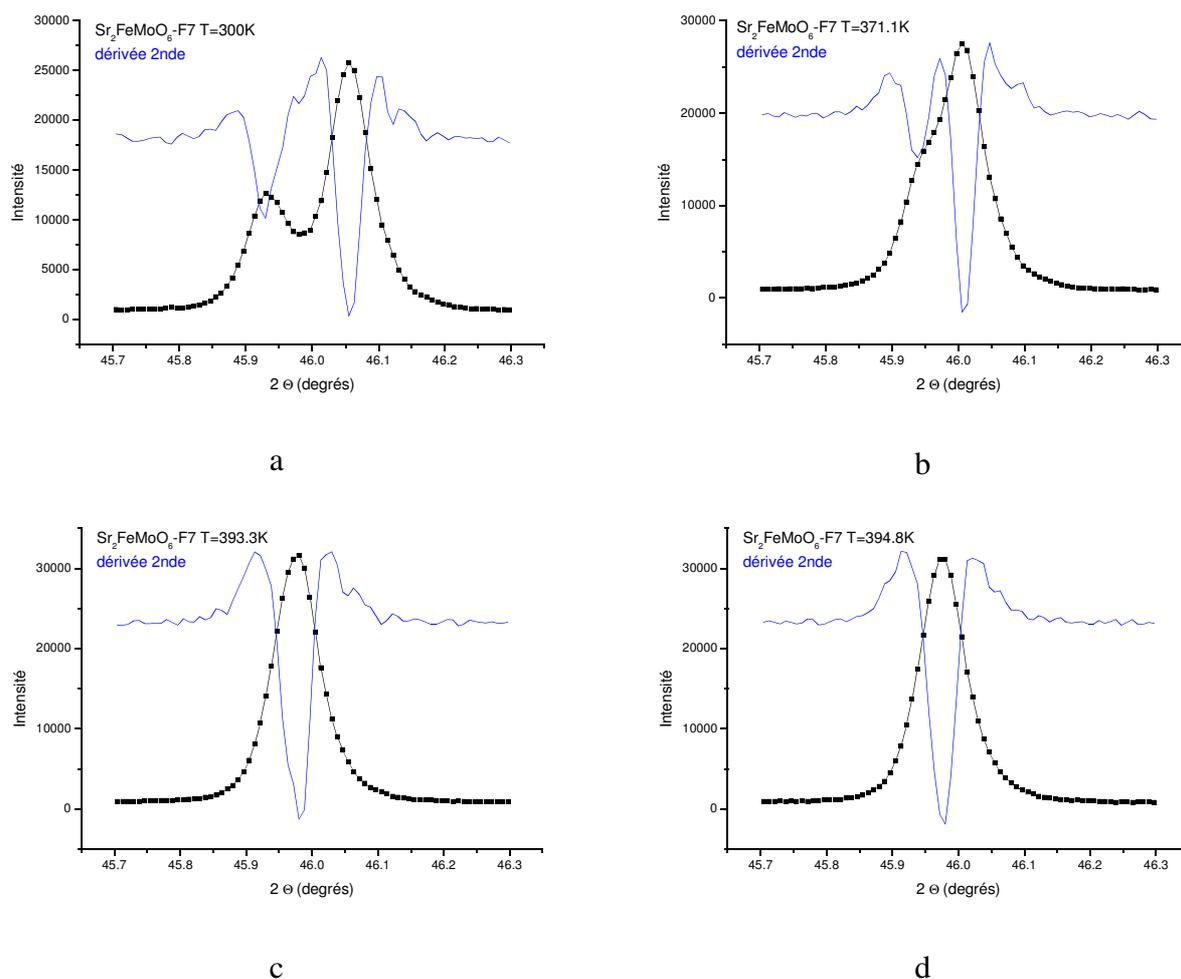


Fig. III.15a-c : Évolution de la position des raies (004) et (220) de la structure quadratique  $I 4/mmm$  vers (400) de la structure cubique  $F m\bar{3}m$  (Fig. III.1.d) en fonction de la température pour  $Sr_2FeMoO_6$ -F7

préciser ce point à l'aide de mesures de diffraction X effectuées à différentes températures pour un des échantillons ( $Sr_2FeMoO_6 - F7$ ). Les mesures ont été réalisées sous vide poussé (environ  $10^{-8}$  atm) vu la sensibilité à l'oxygène de  $Sr_2FeMoO_6$  lors du chauffage.

La transition structurale [Chmaissem 2000], est due au passage [Sanchez 2002a] d'une maille quadratique ( $I 4/mmm$ ) vers une maille cubique ( $F m\bar{3}m$ ) [Garcia 1999]. Sur la figure III.14 nous avons représenté la variation des positions des raies (004) et (220) de la structure quadratique ( $I 4/mmm$ ) de  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 (fig. III.15.a-b) qui évoluent vers la raie (400) de la structure cubique ( $F m\bar{3}m$ ). Nous avons considéré comme température de transition la température où on ne peut plus séparer les deux raies, à l'aide de la dérivée seconde. Pour  $T=393,3 K$  (fig. III.15.c), la dérivée seconde présente encore un épaulement, tandis que pour le point de mesure suivant ( $T = 394,8K$ ; fig. III.15.d) elle ne montre plus que l'existence d'une seule raie.

On observe une différence faible entre la valeur de la température de Curie (fig. III. 14)

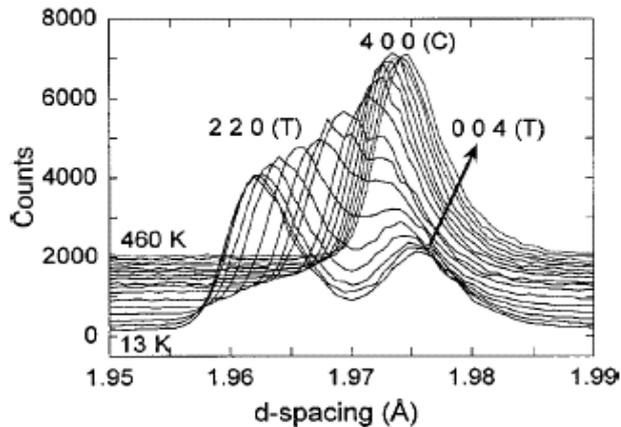


Fig. III.16 : Diffractogramme de neutrons en fonction de la température ; évolution des raies (220) et (004) de la structure quadratique vers (400) de la structure cubique [Chmaissem 2000]

déterminée à partir de données magnétiques ( $T_C \approx 402$  K) et la valeur de la température de transition structurale ( $T \approx 394$  K).

Une étude structurale similaire a été effectuée par diffraction de neutrons en fonction de température sur un échantillon de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [Chmaissem 2000] (fig. III.16). Les auteurs montrent l'existence d'une

transition d'une structure quadratique vers une structure cubique à une température approximative  $T_C \approx 400$  K.

En conclusion, les incertitudes expérimentales sur la température à laquelle sont enregistrés les diffractogrammes et les difficultés concernant la définition de la température de Curie ne permettent pas d'affirmer ni d'exclure que les transitions magnétique et structurale sont simultanées. L'existence d'une transition structurale n'est pas obligatoirement associée à la transition magnétique existant dans ce type de système, le composé  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  étant cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) à toute température. Pour mieux comprendre ce point, il serait intéressant d'étudier des solutions solides de type  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{FeMoO}_6$  qui présentent comme  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  les deux transitions.

### III.6.b Température de Curie-Weiss. Moments magnétiques effectifs

Les courbes  $\chi^{-1} = f(T)$  (fig. III.17) vérifient une loi de type Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T - T_{CW}}$  (partie linéaire pour la région paramagnétique ; pour  $T > T_C$ ) pour tous les échantillons sauf  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F2}$  ; pour ce dernier on observe une déviation à la linéarité. La forme de la courbe obtenue rappelle celle caractérisant un composé ferrimagnétique dans l'approximation du champ moyen [Cyrot 1999]. Cette approximation paraît difficilement applicable ici en raison de l'absence de couplage ferromagnétique fort à l'intérieur des sous-réseaux fer et molybdène. Il serait de plus étonnant que l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F2}$  ait un comportement intrinsèque le distinguant

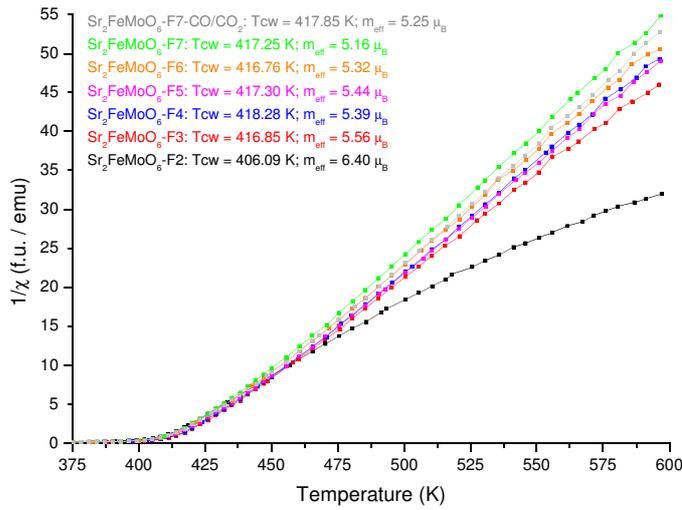


Fig. III.17 : Courbes  $\chi^{-1} = f(T)$  ( $H=1000$  Oe) pour les compositions  $Sr_2FeMoO_6-Fx$

des autres, ce qui conduit également à écarter une interprétation faisant jouer un rôle important aux électrons itinérants [Niebieskikwiat 2000, Sanchez 2001]. La présence des traces d'une impureté ferromagnétique ayant une température de Curie supérieure à celle de l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$  étudié peut en revanche être envisagée [Navarro 2001a, Tovar 2002] sous forme de

fer métallique dans notre cas. La quantité de fer qui détermine cet effet est très faible, inobservable par diffraction de rayons X (fig. III.4.a) ou sur les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (fig. III.3.a-b).

Les valeurs des températures de Curie-Weiss (fig. III.17) sont positives et supérieures aux températures de Curie correspondantes, ce qui montre que les interactions dominantes sont de type ferromagnétique [Navarro 2001a]. La pente de la partie linéaire ( $T > T_c$ ) des courbes représentant  $\chi^{-1}$  peut s'interpréter en considérant les contributions de deux sous-réseaux d'ions paramagnétiques.

Tableau III.d : Moments magnétiques effectifs pour les cations et pour les configurations  $Fe^{II}/Mo^{VI}$  et  $Fe^{III}/Mo^V$

Cation	Configuration	Terme fondamental	$m^*$ ( $\mu_B$ )	$m_{eff}^{**}$ ( $\mu_B$ )
$Fe^{III}$	$3d^5$ (haut spin)	$^6S_{5/2}$	5,92	6,17
$Mo^V$	$4d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	
$Fe^{II}$	$3d^6$ (haut spin)	$^5D_4$	4,90	4,90
$Mo^{VI}$	$4d^0$	$^1S_0$	0	

\* -  $m = 2 \sqrt{S(S+1)}$

\*\* -  $m_{eff} = \sqrt{m_{Fe}^2 + m_{Mo}^2}$  ou équivalent :  $m_{eff} = g_J \sqrt{S_{Fe}(S_{Fe}+1) + S_{Mo}(S_{Mo}+1)}$ ;  $g_J = 2$

Le moment effectif apparaissant dans la formule II.XIV (chapitre II) doit alors être calculé sous la forme  $m_{eff} = \sqrt{m_{Fe}^2 + m_{Mo}^2}$  ou  $m_{eff} = g_J \sqrt{S_{Fe}(S_{Fe} + 1) + S_{Mo}(S_{Mo} + 1)}$ ;  $g_J = 2$  pour les ions de transition. La tableau III.d donne les valeurs attendues pour  $m_{eff}$  pour les combinaisons de valence extrêmes possibles dans  $Sr_2FeMoO_6$ .

Les valeurs des moments magnétiques effectifs mesurés, compris entre 5,16 - 5,56  $\mu_B$  (fig. III. 17), se retrouvent dans le domaine délimité des configurations  $Fe^{II}/Mo^{VI}$  et  $Fe^{III}/Mo^V$ , ce qui suggère la coexistence des deux états due à la délocalisation de l'électron du molybdène.

Les valeurs des moments magnétiques effectifs ( $m_{eff}$ ) que nous avons obtenues (fig. III.17) diminuent avec le numéro de traitement de frittage (échantillons  $Sr_2FeMoO_6$ -F3-7). Ce fait suggère un déséquilibre du mélange des configurations  $Fe^{II}/Mo^{VI}$  et  $Fe^{III}/Mo^V$  en faveur de la configuration  $Fe^{II}/Mo^{VI}$  ( $m_{eff}$  plus petit) qui pourrait être lié à la diminution du taux d'antisites des échantillons après les traitements de frittage. Un tel effet pourrait être relié à la tendance de délocalisation de l'électron du molybdène vers le fer, favorisé par l'ordre du réseau cristallin (taux d'antisites plus petit). Cette conclusion est soutenue par des résultats de spectroscopie Mössbauer [Linden 2000, Venkatesan 2002b, Linden 2004] qui montrent que le fer se trouvant en antisite est un  $Fe^{III}$ , tandis que celui qui se trouve en position normale a une valence intermédiaire ( $2 + \delta$ ). Les résultats de dichroïsme magnétique circulaire de rayons X [Besse 2002] confirment cette valence intermédiaire, correspondant à une contribution majoritaire du  $Fe^{II}$  par rapport au  $Fe^{III}$ .

### III.6.c Aimantation à saturation

Nous avons tracé les courbes d'aimantation en fonction du champ (boucles d'hystérésis) à basse température (5 K) dans un large domaine de champ magnétique (de -5,5 T à +5,5 T) (fig. III.18). Chaque boucle d'hystérésis (fig. III.18) présente un champ coercitif faible, entre  $29 - 46 \pm 6$  Oe (l'erreur dans la valeur du champ magnétique appliqué a été discutée dans la section section II.4.b.3). Ce manque de coercitivité est accompagné de l'absence d'aimantation rémanente. L'aimantation à saturation est rapidement atteinte, à un champ magnétique qui n'est pas très fort (1,5 - 2 T). Pour nos échantillons, les courbes d'aimantation sont très proches. Généralement, on remarque une augmentation de l'aimantation à saturation après chaque traitement de frittage. Les valeurs des aimantations à saturation (fig. III.18) pour nos échantillons sont plus petites que la

valeur théorique de  $4 \mu_B$  (issue du couplage antiferromagnétique entre le fer et le molybdène :

$$S_{total} = S_{Fe^{III}} - S_{Mo^{VI}} = 5/2 - 1/2 \Rightarrow 4 \mu_B \text{ ou } S_{total} = S_{Fe^{II}} - S_{Mo^{VI}} = 4/2 - 0 \Rightarrow 4 \mu_B).$$

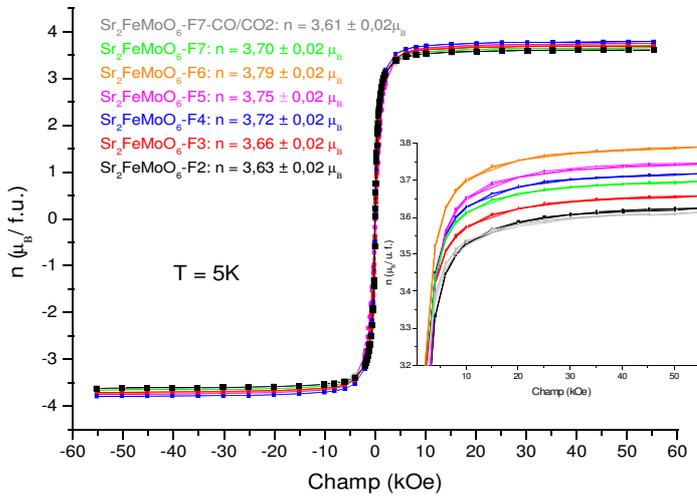


Fig. III.18 : Courbes d'aimantation (cycles d'hystérésis) et valeurs des aimantations à saturation pour les compositions  $Sr_2FeMoO_6$ ; l'insert représente l'agrandissement de la région à champ fort.

d'oxygène [Ogale 1999] et aux défauts d'antisite [Kobayashi 1998, Ogale 1999, Tomioka 2000, Balcells 2001].

Navarro et al. [Navarro 2001b] montrent que les parois d'antiphase ne sont pas nombreuses et n'influencent pas d'une manière significative les propriétés magnétiques de leurs échantillons.

Ogale et al. [Ogale 1999], à l'aide d'une simulation de Monte-Carlo, a établi qu'un déficit d'oxygène entraîne une diminution de l'aimantation à saturation (les atomes d'oxygène sont impliqués dans les interactions d'échange). Malheureusement, nos résultats sont en désaccord avec ces simulations théoriques, car la composition  $Sr_2FeMoO_6$ -F7-CO/CO<sub>2</sub> (équilibrée sous mélange gazeux tampon, section III.3) présente une aimantation à saturation de  $3,61 \mu_B$ . Cette composition est plus "oxydée" ( $Sr_2FeMoO_{6.00}$ ) que la composition  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 ( $Sr_2FeMoO_{5.992}$ ) qui a une aimantation à saturation de  $3,70 \mu_B$ . Le seul facteur qui pourrait être invoqué ici n'est que le taux d'oxygénation différent, car le taux d'antisites est plus petit pour la composition  $Sr_2FeMoO_6$ -F7-CO/CO<sub>2</sub> par rapport à  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 (fig. III.7), fait confirmé aussi par l'augmentation du rapport entre la raie de surstructure (101) et la raie la plus intense [(112) + (200)] (fig. III.8).

Le taux d'antisites apparaît donc comme le principal facteur de variation de l'aimantation à saturation dans la série  $Sr_2FeMoO_6$ -F2-F7. Nous avons tenté d'étudier ce phénomène en traçant la

Dans la littérature on trouve beaucoup de résultats, dans le domaine  $1,2 - 3,8 \mu_B$  [Navarro 2003a, Balcells 2001].

Une telle diminution d'aimantation par rapport à la valeur théorique de  $4 \mu_B$  peut être due à l'existence des parois d'antiphase [Goodenough 2000, Navarro 2001b], aux lacunes

variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'antisites pour nos compositions  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Malheureusement, en raison de la faible variation du taux d'antisites, cette approche n'est pas exploitable. Pour obtenir des résultats vraiment analysables il aurait fallu étudier plusieurs séries d'échantillons préparés dans les mêmes conditions (au moins deux pastilles à chaque fois).

### III.7 Propriétés électriques

Les mesures de résistivité ont été effectuées, pour la série de nos échantillons  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , à l'aide de la technique de mesure en quatre points en courant continu (section II.5.a.), dans un intervalle de température de 5 à 340 K. Les résultats sont présentés sur la figure III.19. Afin de garder un aspect lisible sur la figure, nous avons choisi de ne représenter que pour quelques points les barres d'erreur dues à l'imprécision d'évaluation de la distance entre les contacts de la voie tension (section II.5.b – B.1).

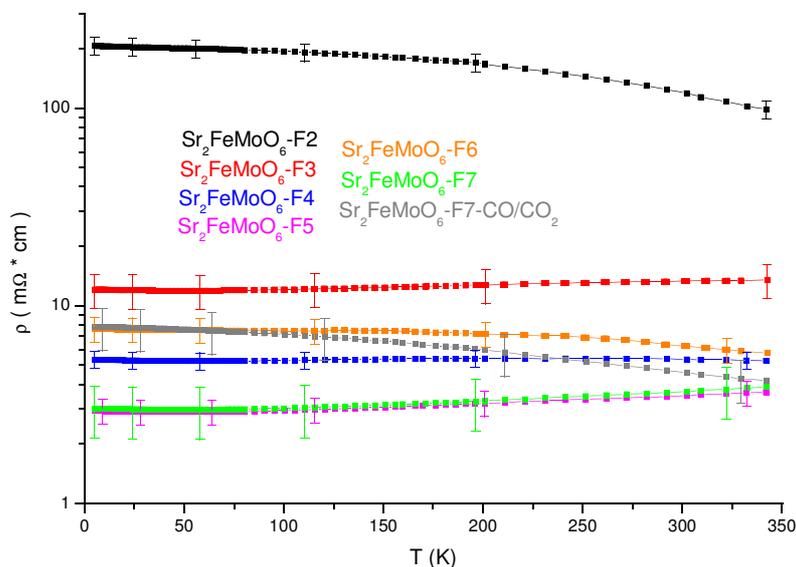


Fig. III.19 : Variation de la résistivité des échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en fonction de la température. Les barres d'erreur représentent l'imprécision géométrique décrite dans la section II.5.b – B.1.

Les échantillons montrent une conductivité électrique assez élevée pour une céramique ; la valeur de la résistivité est environ  $200 \text{ m}\Omega * \text{cm}$  pour le plus résistif des échantillons.

Un premier point remarquable est la très faible variation de la conductivité de chaque échantillon en fonction de la température : la résistivité maximum ne dépasse jamais le double de la résistivité minimum. Les échantillons  $Sr_2FeMoO_6$ -F2, F6 et F7-CO/CO<sub>2</sub> présentent une décroissance nette de leur résistivité avec la température, tandis que les échantillons  $Sr_2FeMoO_6$  – F3, F5 et F7 présentent une légère augmentation de celle-ci.

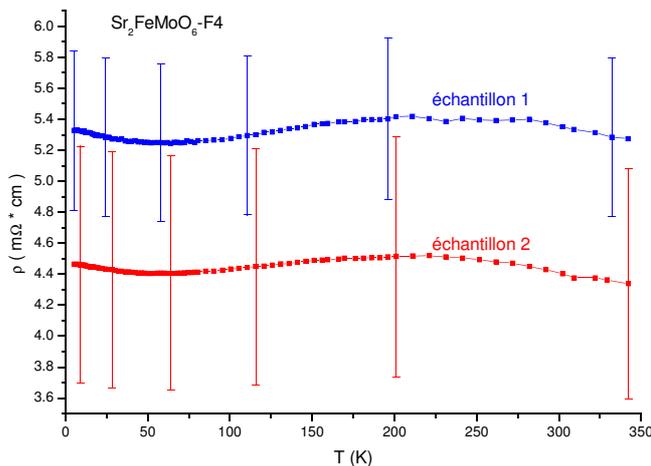


Fig. III.20 : Variation de la résistivité en fonction de la température pour deux échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$ -F4. La courbe de l'échantillon 1 est celle représentée sur la figure III.19.

L'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F4 a une résistivité presque constante, ce que nous avons pu vérifier sur deux échantillons taillés dans la même pastille (fig.III.20).

Les données rapportées dans la littérature sont nombreuses et révèlent des comportements très différents selon les conditions de préparation des échantillons. Les comportements observés peuvent

être de type métallique [Itoh 1996, Chmaissem 2000, Tomioka 2000, Moritomo 2000, Yanagihara 2001, Flores 2003a, Yuan 2003, Okuda 2003, Chattopadhyay 2004] ou semi-conducteur [Itoh 1996, Kobayashi 1998, Yuan 1999, Yin 1999, Kobayashi 2000, Chmaissem 2000, Sanchez 2001, Niebieskikwiat 2002, Yuan 2002-2003 Wang 2004a-2004b], mais l'existence d'échantillons  $Sr_2FeMoO_6$  polycristallins à grains micrométriques et résistivité quasi-constante n'a jamais été mentionnée à notre connaissance.

Des très faibles variations de la résistivité avec la température ont cependant été rapportées pour des compositions  $Sr_2FeMoO_6$  ayant des grains de taille nanométrique (~29 nm) : environ 7% de variation maximum pour des échantillons ayant une résistivité de l'ordre de 200  $m\Omega * cm$  [Yuan 1999, Song 2001].

Un examen attentif des courbes obtenues pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F4 révèle une légère oscillation de la résistivité en fonction de la température avec un minimum vers 52 K et un maximum vers 210 K.

Les valeurs absolues des résistivités ont tendance à diminuer en fonction du nombre de traitements thermiques (fig. III. 19), la variation la plus importante étant celle observée entre le

deuxième et le troisième frittage.

Afin d'expliquer le comportement résistif de ce type de matériaux on considère la résistivité comme la somme d'un terme intrinsèque (déterminé par le désordre de spin du réseau cristallin) et d'un terme extrinsèque (déterminé par les joints de grains) :  $\rho = \rho_i + \rho_{jg}$  [Niebieskikwiat 2000].

La variation du terme intrinsèque est déterminée principalement par l'augmentation de l'ordre Fe/Mo, qui produit une amélioration du transport électronique due à la diminution de la diffusion des électrons polarisés de conduction par les spins statiques et les défauts de charge (conséquences de la présence des défauts d'antisites) [Yanagihara 2001]. Cependant, les résistivités des monocristaux de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\sim 0,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  à 5 K et  $\sim 0,8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  à 400 K) rapportées [Tomioka 2000, Yanagihara 2001] restent faibles par rapport aux matériaux polycristallins, ce qui permet de négliger la contribution de la résistivité intrinsèque,  $\rho_i \ll \rho_{jg}$ .

Le terme extrinsèque décrit, pour un matériau polycristallin, le principal obstacle à la conduction [Kobayashi 1998, Yanagihara 2001, Navarro 2003b] que représente le passage intergranulaire par effet tunnel des électrons de conduction : plus les joints des grains sont nombreux (plus les grains sont petits), plus la résistivité augmente [Yuan 1999]. Comme illustration de ce phénomène de passage des électrons par effet tunnel, plusieurs auteurs [Niebieskikwiat 2001-2002, Yuan 2003] observent qu'un matériau contenant quelque pour-cent de  $\text{SrMoO}_4$  isolant, localisé au niveau des joints de grains, a une résistivité plus grande qu'un échantillon exempt d'impuretés.

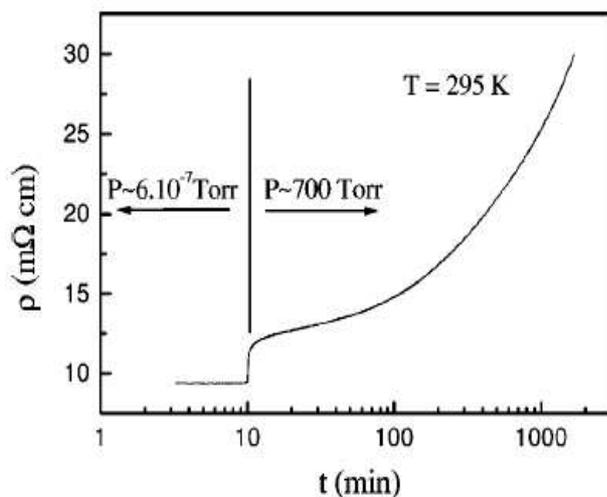


Fig. III.21 : Évolution de la résistivité en fonction du temps pour un échantillon polycristallin de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  à température ambiante. Le saut dans la valeur de la résistivité à lieu au passage de l'échantillon du vide poussé à l'air [Niebieskikwiat 2000].

Un autre problème est représenté par l'instabilité de l'interface des joints de grains. Ce phénomène a été rapporté par Niebieskikwiat et al. [Niebieskikwiat 2000] qui ont mesuré la variation de la résistivité d'un échantillon polycristallin de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en fonction du temps à la température ambiante, une fois que le vide poussé auquel l'échantillon a été soumis est cassé et que l'air entre en contact avec l'échantillon (fig. III.21). On remarque une augmentation de la résistivité au fur et à

mesure que l'oxygène de l'air est piégé au niveau des joints des grains, ce qui produit une sorte d'isolation, comme dans le cas de  $SrMoO_4$  [Niebieskikwiat 2002, Yuan 2003]. Notons aussi que la variation de la résistivité en fonction du temps devient de plus en plus prononcée au lieu de se stabiliser (fig. III.21). L'oxydation de la surface des grains de  $Sr_2FeMoO_6$  en  $SrMoO_4$  à la température ambiante lors de cette expérience ne peut pas être prise en considération, vu l'affirmation des auteurs [Niebieskikwiat 2000] : "Le comportement de la résistivité présenté (figure III.21) est réversible et reproductible". Il est clair que si l'oxydation à  $SrMoO_4$  avait eu lieu la réversibilité ne serait plus vérifiée, car il est impossible d'éliminer le  $SrMoO_4$  à la température ambiante à l'aide d'un vide poussé. Un résultat similaire, dû au piégeage d'oxygène au niveau des joints de grains, a été obtenu par Shinde et al. [Shinde 2003] qui ont observé une instabilité dans le temps de la résistivité de leurs couches minces polycristallines de  $Sr_2FeMoO_6$  exposées à température ambiante à l'air sec. La conclusion des auteurs est que les couches minces déposées sous vide sont déficitaires en oxygène et ont une certaine instabilité due à ce déficit. Au cours du temps, ces couches minces absorbent de l'oxygène qui change leurs propriétés électriques et arrivent à un état stable, mais avec des propriétés indésirables. Par contre, pour les couches minces qui ont été déposées sous basse pression d'argon (0,1 Torr), la faible quantité d'oxygène résiduel existant dans le gaz assure une "saturation" en oxygène et le comportement résistif est stable quand la couche mince est exposée à l'air sec, même après une longue période de temps (5 mois).

Les résultats présentés ci-dessus nous permettent de conclure que la résistivité de nos échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  dépend de plusieurs facteurs influençant les propriétés des joints des grains:

- taille des grains qui détermine la proportion des joints de grains
- connexions entre les grains
- influence de l'instabilité de l'interface situé aux joints de grains (incorporation lente d'oxygène)

La proportion de joints de grains et les connexions entre ceux-ci sont difficiles à préciser à partir des micrographies électroniques disponibles (fig. III.3 a-j) ; nous ne pouvons donc pas faire une discussion quantitative sur la résistivité de nos échantillons en fonction de ces facteurs.

En ce qui concerne le troisième facteur, nos échantillons ont été synthétisés en conditions réductrices (sauf  $Sr_2FeMoO_6$ -F7-CO/ $CO_2$  qui a été équilibré sous mélange CO/ $CO_2$ ) et nous avons observé un faible déficit en oxygène ( $Sr_2FeMoO_{5.992}$  – section III.3.). Il est possible que nos

échantillons piègent lentement de l'oxygène aux joints de grains et qu'au moment des mesures de résistivité les interfaces des joints de grains n'aient pas été à l'équilibre, ce qui pourrait expliquer les variations irrégulières des valeurs absolues des résistivités obtenues (fig. III.19.).

### III.8 Magnétorésistance

La propriété la plus importante du point de vue des applications pratiques pour ces divers échantillons est leur magnétorésistance. En effet, ils présentent tous une magnétorésistance négative : l'application d'un champ magnétique entraîne la diminution de la

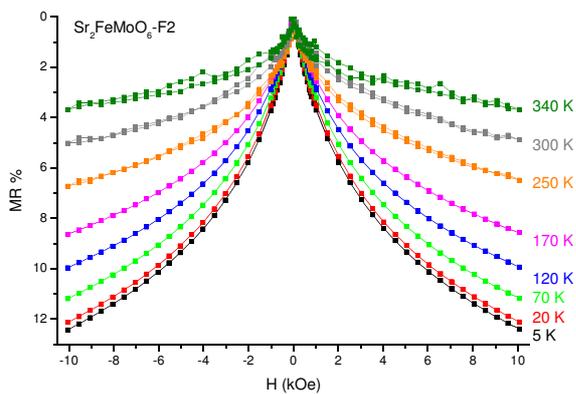


Fig. III.22.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F2 sous champ faible

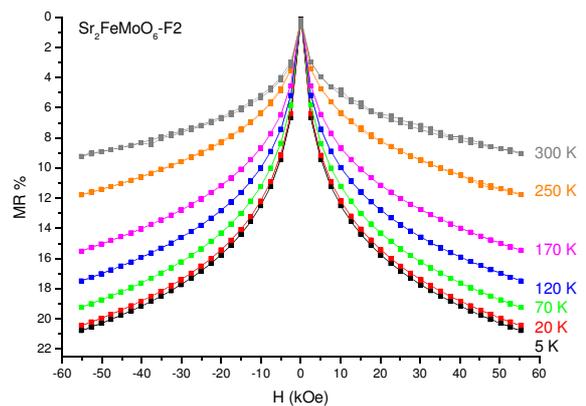


Fig. III.22.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F2 sous champ fort

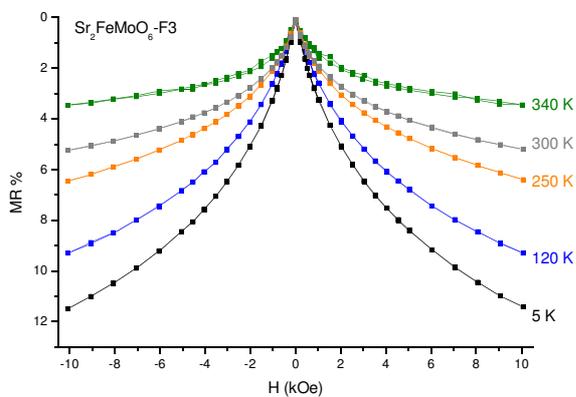


Fig. III.22.c : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F3 sous champ faible

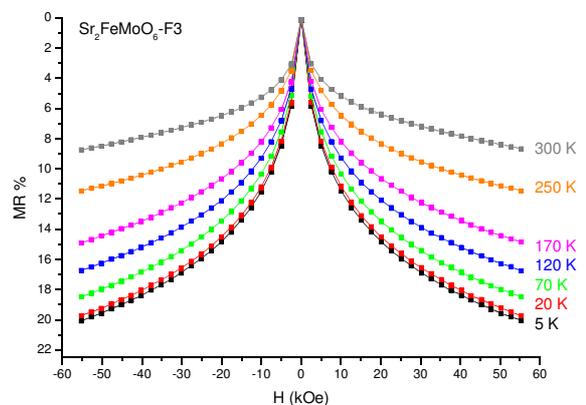


Fig. III.22.d : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F3 sous champ fort

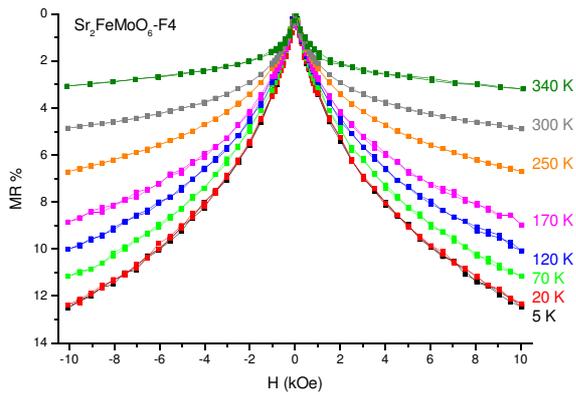


Fig. III.22.e : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F4 sous champ faible

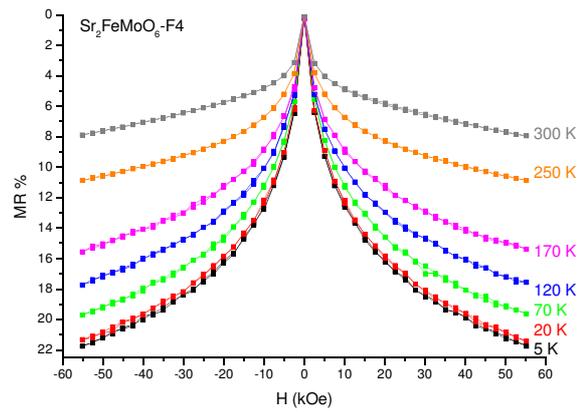


Fig. III.22.f : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F4 sous champ fort

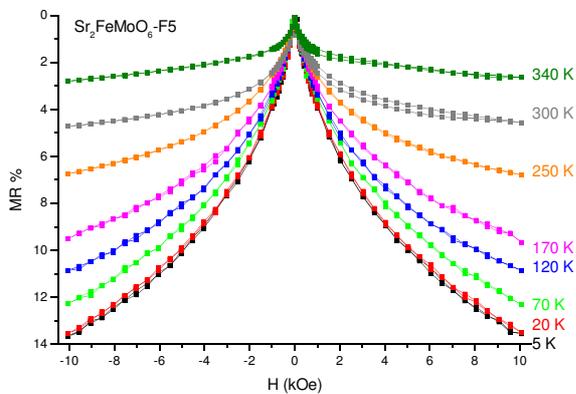


Fig. III.22.g : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F5 sous champ faible

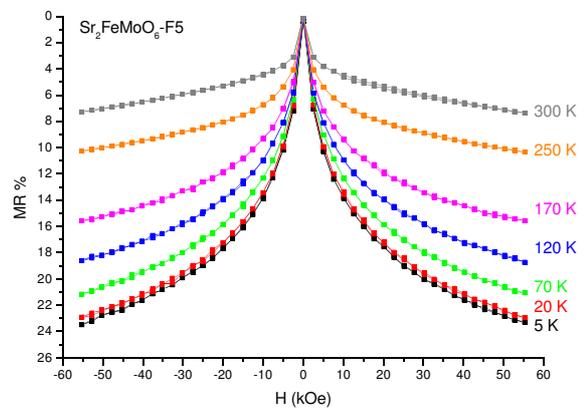


Fig. III.22.h : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F5 sous champ fort

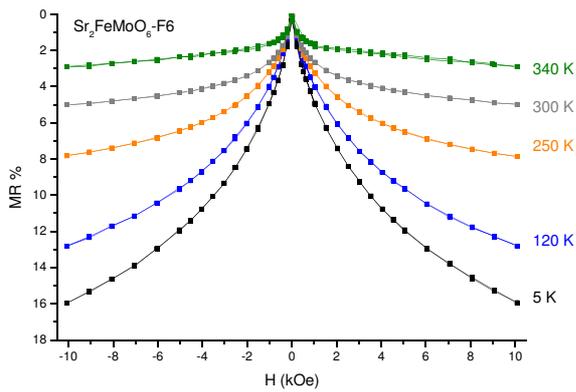


Fig. III.22.i : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F6 sous champ faible

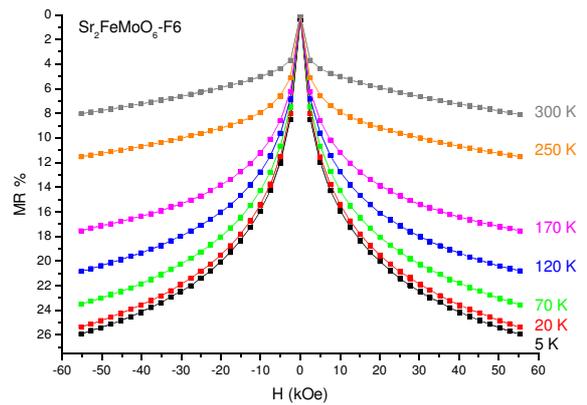


Fig. III.22.j : Courbes de magnéto-résistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F6 sous champ fort

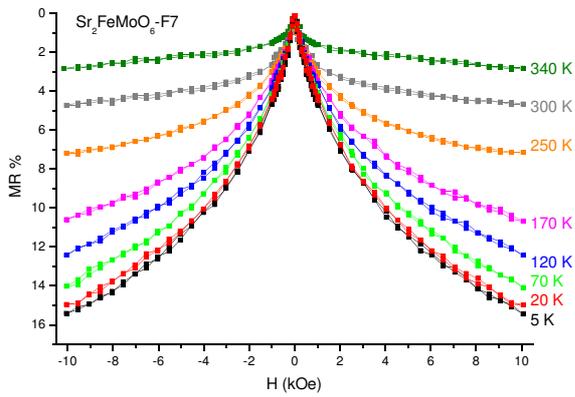


Fig. III.22.k : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 sous champ faible

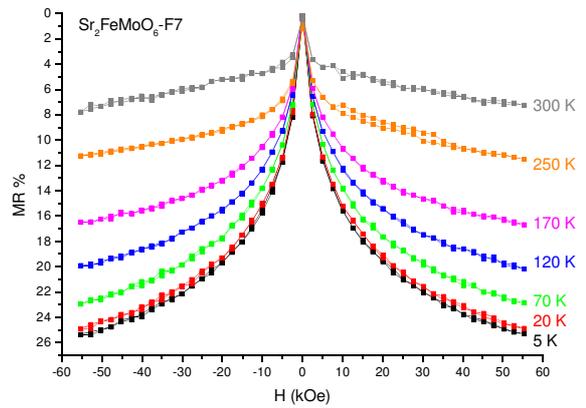


Fig. III.22.l : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 sous champ fort

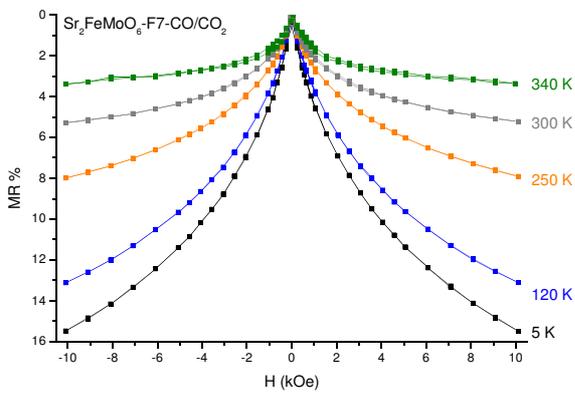


Fig. III.22.m : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F7-CO/CO<sub>2</sub> sous champ faible

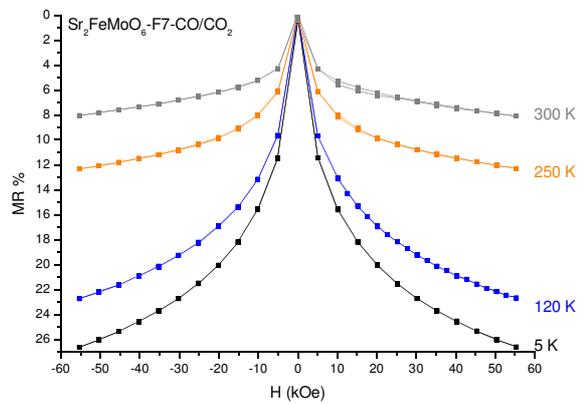


Fig. III.22.n : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F7-CO/CO<sub>2</sub> sous champ fort

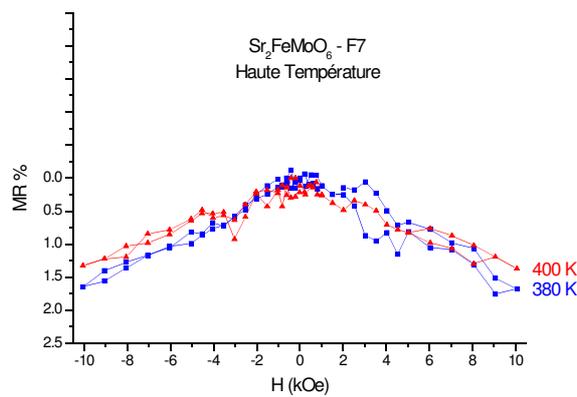


Fig. III.23 : Courbes de magnétorésistance à haute température pour l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F7 (champ faible)

résistance électrique du matériau. Nous avons mesuré, à différentes températures, la

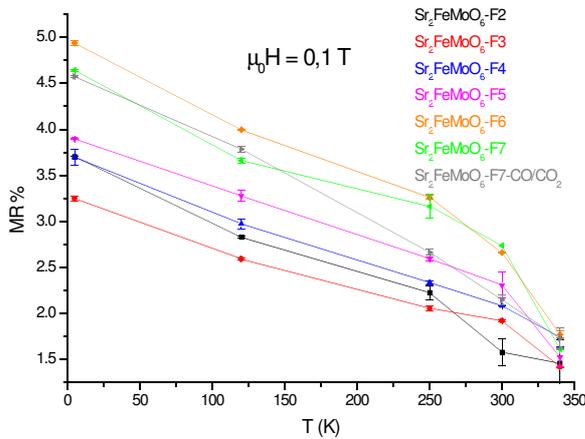


Fig. III.24.a : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,1 T

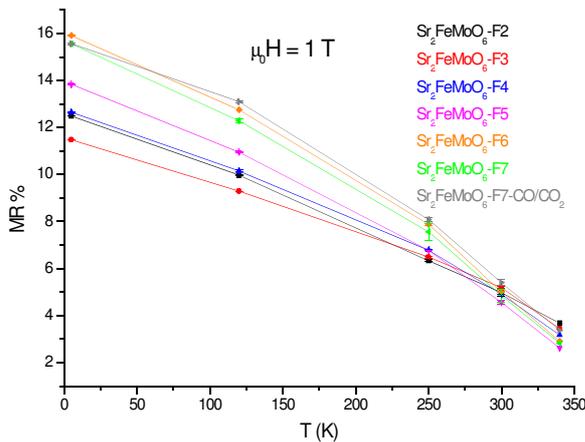


Fig. III.24.b : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 T

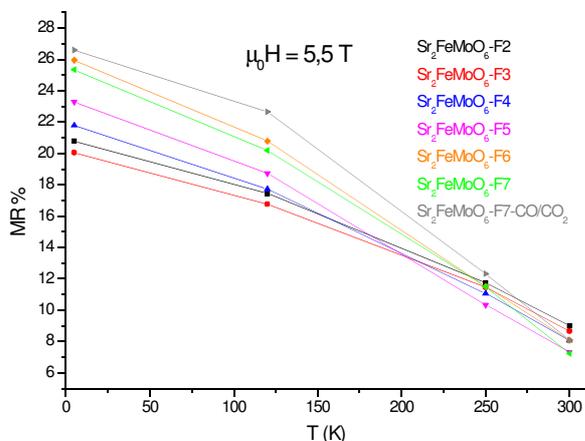


Fig. III.24.c : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la température sous un champ magnétique de 5,5 T

magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour des champs forts (de  $-5,5$  T à  $+5,5$  T) ou des champs faibles (de  $-1$  T à  $+1$  T). Les courbes obtenues sont présentées sur les figures III.22.a-n. On observe une bonne symétrie des courbes pour les deux sens du champ magnétique et l'absence de coercitivité (le minimum de magnétorésistance est toujours à champ nul).

Les comportements magnétorésistifs observés pour ces compositions (fig. III.22.a-n), présentent une décroissance abrupte de la résistivité en champs faibles et lente en champs forts, ce qui montre la nature intergranulaire [Kobayashi 1998, Sarma 2000b] de la magnétorésistance. A l'inverse, les mesures effectuées sur des monocristaux de  $Sr_2FeMoO_6$  caractérisent une magnétorésistance (intra-granulaire) faible (à basse température : 5-20 K et sous champ fort: 5-7T) [Tomioka 2000, Yanagihara 2001].

Nous avons effectué, pour un de nos échantillons ( $Sr_2FeMoO_6$ -F7), des mesures de magnétorésistance à haute température (fig. III.23), à l'aide du dispositif expérimental décrit dans la section II.5.a.1. Cet échantillon présente encore  $\sim 1,4$  % de magnétorésistance sous 1T à 400 K ( $\sim 2$  K au dessous de sa température de Curie).

Pour la région paramagnétique ( $T > T_c$ ) on n'observe plus de magnétorésistance.

La magnétorésistance diminue quand la température augmente (fig. III.24), cette diminution a pour origine la polarisation de spin à l'intérieur de chaque grain [Yuan 2003]. Au voisinage et au dessus de la température ambiante, les courbes deviennent en effet de plus en plus bruyantes (ce bruit pourrait être lié au désordre croissant des spins vers la température de Curie).

Nous avons aussi étudié l'influence des traitements thermiques sur la variation de la magnétorésistance en fonction de la température sous différents champs magnétiques : faible (0,1 T ; fig. III.24.a), moyen (1 T; fig. III.24.b) et fort (5,5 T; fig. III.24.c). Les valeurs représentées sur les figures III.24 ont été obtenues à partir des valeurs de la magnétorésistance mesurées pour des valeurs positives du champ magnétique ; les barres d'erreurs étant calculées à partir des différences (faibles) entre les points obtenus pour le sens croissant ( $0 \rightarrow 1T$ ) du champ magnétique et décroissant ( $1T \rightarrow 0$ ), respectivement.

La propriété la plus importante du point de vue des applications pratiques est la magnétorésistance en champ faible à la température ambiante ou supérieure à l'ambiante. Nos échantillons présentent une magnétorésistance sous 1000 Oe (0,1T) qui passe de  $1,58 \pm 0,14 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F2}$ ) à  $2,74 \pm 0,01 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F7}$ ) pour  $T = 300 \text{ K}$  et de  $1,42 \pm 0,01 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F3}$ ) à  $1,77 \pm 0,04 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F6}$ ) pour  $T = 340 \text{ K}$ .

Pour interpréter ces résultats, nous rappellerons d'abord les différents facteurs, intragranulaires et intergranulaires, qui peuvent influencer la magnétorésistance de ces composés :

- Le principal facteur intragranulaire est la polarisabilité magnétique des grains. Celle-ci est certainement réduite par un désordre fer-molybdène élevé [Garcia-Hernandez 2001] mais elle peut également dépendre de la taille [Song 2001] et de la forme des grains. Les observations expérimentales de Garcia-Hernandez et al. montrent une amélioration de la magnétorésistance à champ faible (LFMR) avec la diminution du taux d'antisites. Sarma et al. [Sarma 2000b-2001] confirment ce résultat. En revanche, Navarro et al. [Navarro 2001b] rapportent que la magnétorésistance en champ faible est favorisée par un désordre plus élevé.
- Les facteurs intergranulaires sont pour leur part principalement liés aux caractéristiques des joints de grains (nombre de joints, composition chimique, etc...). Par conséquent, de très bonnes magnétorésistances ont été trouvées pour des échantillons ayant des grains nanométriques [Song 2001], Yuan 1999, Venkatesan 2002a]. La présence d'un isolant au niveau des joints des grains augmente la barrière que les électrons doivent traverser. Plusieurs auteurs

[Niebieskikwiat 2001, Niebieskikwiat 2002, Yuan 2003, Sharma 2003, Wang 2004a-2004b] montrent qu'une faible quantité de  $SrMoO_4$  aux joints de grains améliore la magnéto-résistance par rapport à un matériau monophasé. Un effet similaire a été mis en évidence [Niebieskikwiat 2000] pour l'oxygène piégé aux des joints des grains.

Ces effets, difficiles à séparer les uns des autres montrent, de façon générale, l'intérêt de travailler avec un matériau à petits grains avec un taux d'antisites aussi faible que possible.

Pour nos échantillons, l'amélioration de la magnéto-résistance lors des traitements thermiques pourrait être reliée à la diminution de la taille des grains (section III.4) due aux broyages intermédiaires. Nos échantillons sont exempts de la phase parasite  $SrMoO_4$ , mais la présence d'oxygène piégé au niveau des joints des grains pourrait aussi avoir un effet d'amélioration de la magnéto-résistance. Cependant, nous n'avons pas étudié cet effet. Les variations du taux d'antisites d'un échantillon à l'autre sont très faibles, ce qui ne nous permet pas de faire une corrélation directe entre le taux d'antisites et la magnéto-résistance. Cependant, les échantillons présentant les plus fortes aimantations à saturation ( $Sr_2FeMoO_6$ -F6, F7 et F7-CO/CO<sub>2</sub>) présentent aussi les magnéto-résistances les plus élevées.

### III.9 Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre l'importance des conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques de la pérovskite double  $Sr_2FeMoO_6$ . La maîtrise de celles-ci s'avère fondamentale ; le choix de ces conditions détermine l'obtention d'un matériau ayant une bonne pureté, une microstructure adaptée aux applications envisagées et également une stœchiométrie d'oxygène proche de la valeur idéale "O<sub>6</sub>". La durée des traitements thermiques de frittage détermine aussi la diminution du taux d'antisites pour les cations Fe et Mo, ce qui se reflète dans les valeurs des aimantations à saturation plus proches de la valeur idéale de  $4 \mu_B$ . Les propriétés électriques (résistivité, magnéto-résistance) sont fortement influencées par la microstructure du matériau.

Il est important de rappeler que l'ensemble des échantillons que nous avons étudiés proviennent d'un même lot, ce qui assure une bonne homogénéité en ce qui concerne leur

composition cationique. Malgré cette homogénéité, des variations importantes des propriétés physiques ont été mises en évidence. On ne doit donc pas s'étonner des désaccords existant entre les résultats publiés par différents auteurs sur des échantillons préparés dans des conditions très variées. De plus, ces échantillons peuvent facilement présenter de légers écarts à la stœchiométrie cationique idéale concernant en particulier le rapport fer-molybdène comme nous allons voir au chapitre suivant.

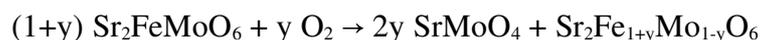


## IV Étude des compositions

### $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$

#### IV.1 Généralités

Nous avons évoqué au chapitre précédent l'influence que pourrait avoir l'écart à la stœchiométrie cationique Fe/Mo sur les propriétés physiques de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Un tel écart pourrait être induit soit par les conditions de synthèse, soit par la forte tendance à l'oxydation de cette phase [Shinde 2003, Navarro 2003b]. Nous n'avons pas observé (par diffraction de rayons X) dans nos échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  oxydés la présence d'autres phases que  $\text{SrMoO}_4$  et la pérovskite double, en concordance avec les résultats de la littérature [Son 2001, Niebieskikwiat 2001-2002, Navarro 2003b, Sharma 2003, Shinde 2003, Wang 2004a-2004b]. Ceci nous a conduit à proposer un processus d'oxydation décrit par l'équation :

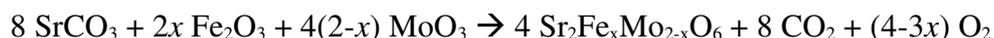


Un tel processus pourrait rendre compte du fait que le seul produit d'oxydation détectable soit  $\text{SrMoO}_4$ , à la condition que la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Mo}_{1-y}\text{O}_6$  (qui sera désignée par la suite par  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ ) soit indiscernable de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  par diffraction de rayons X (ce qui est pratiquement le cas pour les faibles écarts de  $x = 1$ , comme nous le verrons plus loin). La valeur de  $x$  dépend de la quantité de  $\text{SrMoO}_4$  présente après l'oxydation, par conséquent les propriétés physico-chimiques d'un tel échantillon oxydé seront celles du mélange  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6 + \text{SrMoO}_4$  et non celles d'un mélange  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + \text{SrMoO}_4$ .

Le but de ce chapitre est de présenter la synthèse à l'état solide et l'analyse des propriétés physico-chimiques des phases pérovskites doubles  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  ( $0,9 \leq x \leq 1,33$ ). De plus, pour certaines compositions, nous avons étudié la variation des propriétés en fonction des différents traitements thermiques (frittages).

## IV.2 Synthèse

Nous avons utilisé la procédure de synthèse à l'état solide décrite dans la section II.1. Comme précurseurs nous avons utilisé des mélanges stœchiométriques de  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $MoO_3$  qui ont été décarbonatés par un traitement thermique sous balayage de gaz, suivi des traitements de frittage, comme décrit dans le tableau IV.a pour chaque composition. L'équation générale décrivant ces réactions est :



Une voie de synthèse à l'état solide similaire a été utilisée par Liu et al. [Liu 2003a, b] pour la préparation des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ( $0,8 \leq x \leq 1,5$ ). Ces auteurs décarbonatent le mélange des précurseurs à 900 °C pendant 10 h sous air, suivi par un traitement de frittage de 12 h à 1280 °C sous 5%  $H_2$  dans argon.

Pour notre part, nous n'avons pas effectué les décarbonatations sous air vu les inconvénients qui ont été discutés dans le chapitre II (section II.1.a).

Toutes nos tentatives de synthèse d'une phase  $Sr_2Fe_{0,8}Mo_{1,2}O_6$  ont échoué, le matériau obtenu n'étant jamais exempt de  $SrMoO_4$ . Liu et al. prétendent avoir synthétisé cette phase, mais accompagnée d'environ 5% de  $SrMoO_4$  [Liu 2003a]. Comme la présence de  $SrMoO_4$  modifie le rapport Fe/Mo de la pérovskite double obtenue, celle-ci n'est pas  $Sr_2Fe_{0,8}Mo_{1,2}O_6$ , mais en fait une phase moins riche en molybdène.

Tableau IV.a : Conditions des traitements thermiques (durée du palier, débit et composition du gaz réducteur) pour la synthèse des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ 

Composition	Conditions des traitements thermiques				
	Décarbonatation	Premier frittage - F1	Deuxième frittage - F2	Troisième frittage - F3	Quatrième frittage - F4
$Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$	20 h à 1200°C 190 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	20 h à 1200°C 290 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	20 h à 1200°C 440 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	50 h à 1200°C 440 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	60 h à 1200°C 440 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar
$Sr_2Fe_{0.95}Mo_{1.05}O_6$	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar			
$Sr_2Fe_{1.1}Mo_{0.9}O_6$	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar			
$Sr_2Fe_{1.15}Mo_{0.85}O_6$	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar			
$Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$	16 h à 1200°C 190 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 190 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 190 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 190 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar
	<b>Cinquième frittage - F5</b> 24 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	<b>Sixième frittage - F6</b> 30 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	<b>Septième frittage - F7</b> 30 h à 1200°C 530 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar		
$Sr_2Fe_{1.25}Mo_{0.75}O_6$	16 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	16 h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar		
$Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$	20 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	20 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	50 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	60 h à 1200°C 220 mL/h H <sub>2</sub> 10% dans Ar	

Pour chaque traitement thermique nous avons fixé la durée de la montée en température à 6 h ainsi que la durée de la descente.

Le traitement thermique après lequel la phase pérovskite double est obtenue sans impuretés détectables (DRX) est marqué avec un fond gris de la cellule du tableau.

### IV.3 Microstructure

Comme pour les échantillons de la composition de référence  $Sr_2FeMoO_6$ , les caractérisations microstructurales des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  incluent des études de densification (détermination de la masse volumique apparente pour les échantillons recuits plusieurs fois :  $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$ ,  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  et  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$ ) et des observations au microscope électronique à balayage.

Les masses volumiques apparentes (figures IV.1.a-c) ont été calculées en mesurant les dimensions et la masse de chaque pastille (disque de 13 mm de diamètre). Les barres d'erreur représentées sur les figures IV.1.a-c proviennent de l'imprécision de mesure de l'épaisseur de chaque pastille (voir section III.4).

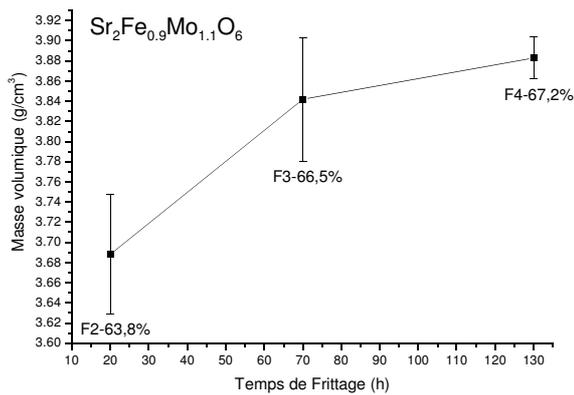
Toutes les compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ont des grains de taille micrométrique.

La composition  $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$  après le premier frittage a des grains de petite taille, taille qui augmente lors des frittages ultérieurs (fig. IV.2.a-d), de même que la masse volumique.

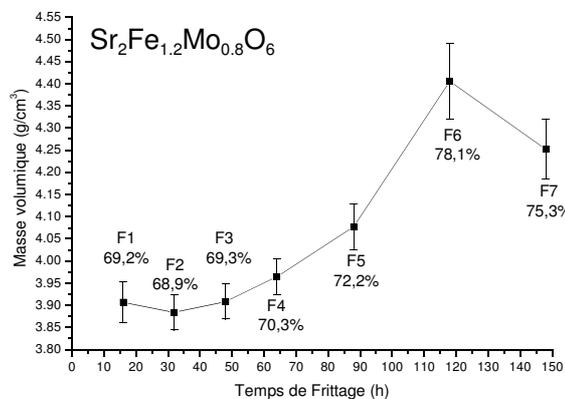
La composition  $Sr_2Fe_{0,95}Mo_{1,05}O_6$  présente une microstructure assez tourmentée, formée par des agglomérats isolés de grains (fig. IV.3.a). En revanche ce phénomène n'est plus observé pour les compositions  $Sr_2Fe_{1,1}Mo_{0,9}O_6$  et  $Sr_2Fe_{1,15}Mo_{0,85}O_6$  qui présentent une microstructure plus régulière (figures IV.4 et IV.5, respectivement).

Les compositions  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  ont les tailles de grains les plus petites (de tous nos compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ ) ce qui permet un bon empilement de ceux-ci (fig. IV.6.a-f) et des masses volumiques relativement élevées (de 68,9-78,1% de la masse volumique cristallographique, fig. IV.1.b).

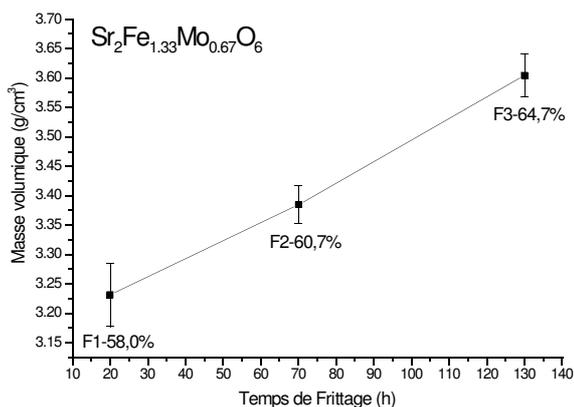
La taille des grains pour la composition  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  ne varie pratiquement pas pour les échantillons  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$ -F1-F5, mais pour la composition  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$ -F6 elle augmente, en parallèle avec un meilleur empilement (fig. IV.6.c-d) ce qui entraîne l'augmentation de la masse volumique (fig. IV.1.b). Le frittage ultérieur produit une nouvelle augmentation de la taille des grains pour la composition  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$ -F7, mais l'espace libre entre les grains augmente aussi



a



b



c

Fig. IV.1 : Évolution des masses volumiques des échantillons  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  (a),  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (b) et  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  (c). Pour chaque frittage les pourcentages par rapport à chaque masse volumique cristallographique sont indiqués

(fig. IV.6.e-f), ce qui produit une diminution de la masse volumique par rapport à l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F6 (fig. IV.1.b).

Cette évolution de la masse volumique (fig. IV.1.b) est due à deux phénomènes : l'augmentation de la taille de grains lors des frittages et la décohésion de la céramique lors des broyages intermédiaires. Ce point a été discuté pour les échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  au chapitre III (section III.4).

La composition  $Sr_2Fe_{1.25}Mo_{0.75}O_6$ -F1 présente de très gros grains, bien connectés et une fraction d'espace libre très faible (fig. IV.7).

Pour la composition  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  on constate une augmentation de la taille des grains lors des traitements de frittage (figures IV.8.a-c). Cette augmentation est plus forte lors du deuxième frittage (figures IV.8.b-c) en accord avec l'évolution de la masse volumique (fig. IV.1.c).

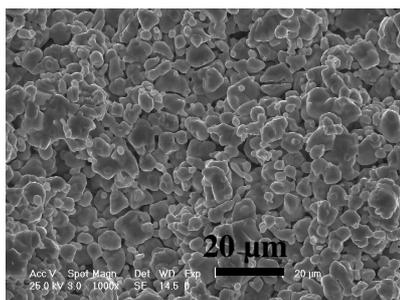


Fig. IV.2.a :  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6 - F2 - X1000$

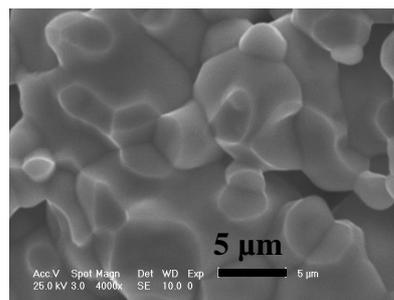


Fig. IV.2.b :  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6 - F2 - X4000$

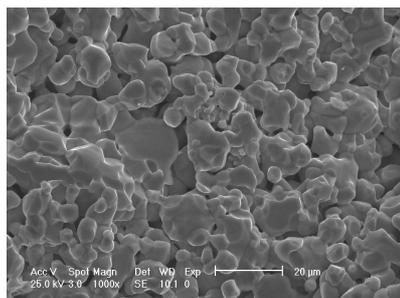


Fig. IV.2.c :  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6 - F4 - X1000$

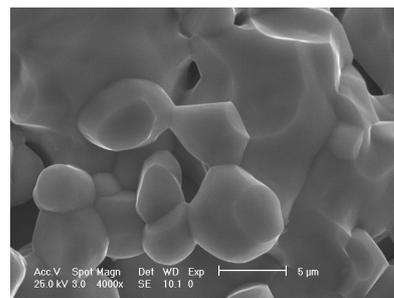


Fig. IV.2.d :  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6 - F4 - X4000$

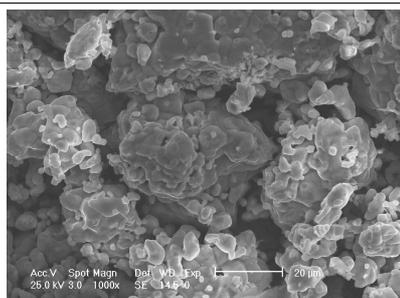


Fig. IV.3.a :  $Sr_2Fe_{0.95}Mo_{1.05}O_6 - F1 - X1000$

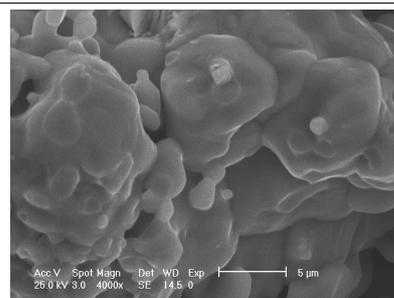


Fig. IV.3.b :  $Sr_2Fe_{0.95}Mo_{1.05}O_6 - F1 - X4000$

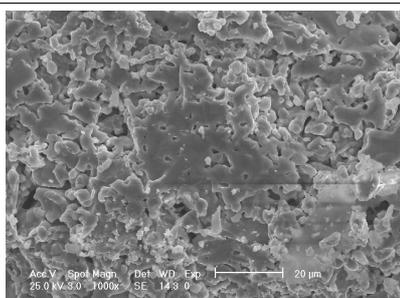


Fig. IV.4 :  $Sr_2Fe_{1.1}Mo_{0.9}O_6 - F1 - X1000$

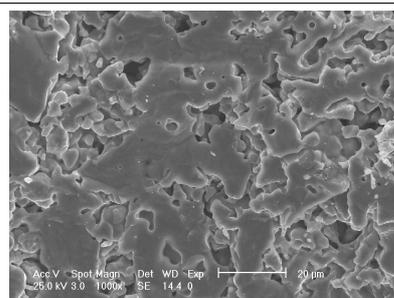


Fig. IV.5 :  $Sr_2Fe_{1.15}Mo_{0.85}O_6 - F1 - X1000$

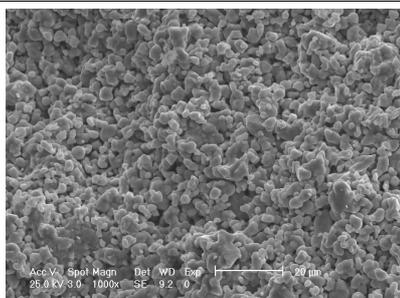


Fig. IV.6.a :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F1 - X1000$



Fig. IV.6.b :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F1 - X4000$

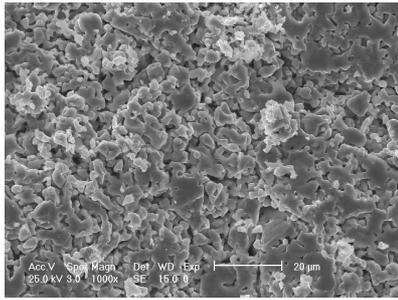


Fig. IV.6.c :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F6 - X1000$

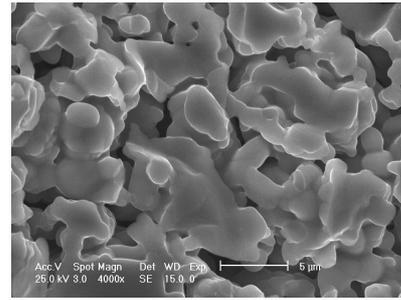


Fig. IV.6.d :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F6 - X4000$

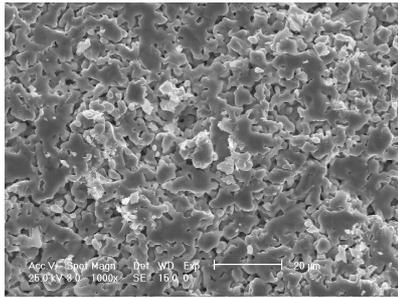


Fig. IV.6.e :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F7 - X1000$

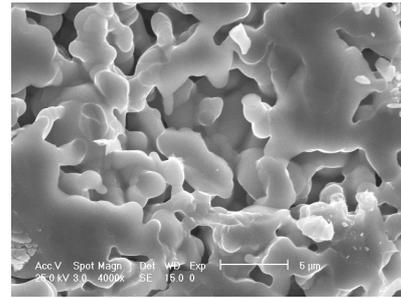


Fig. IV.6.f :  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6 - F7 - X4000$

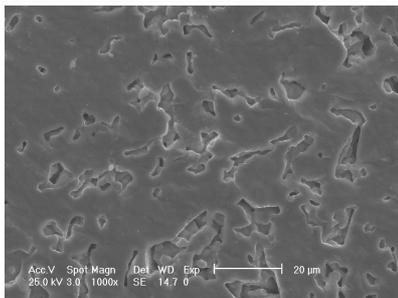


Fig. IV.7 :  $Sr_2Fe_{1.25}Mo_{0.75}O_6 - F1 - X1000$

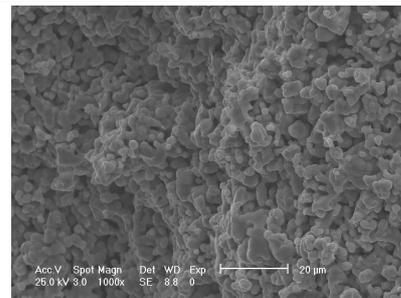


Fig. IV.8.a :  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6 - F1 - X1000$

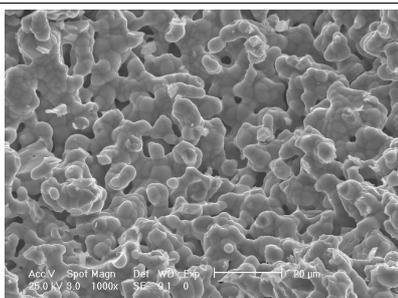


Fig. IV.8.b :  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6 - F2 - X1000$

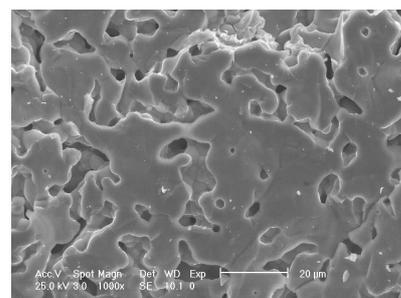


Fig. IV.8.c :  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6 - F3 - X1000$

#### IV.4 Structure cristalline

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X à la température

ambiante (domaine ferromagnétique). L'affinement de Rietveld des diffractogrammes de haute résolution a été effectué en utilisant les groupes d'espace : quadratique I 4/mmm et cubique F m3m. Les positions atomiques utilisées pour le groupe d'espace I 4/mmm ont été présentées dans le chapitre III, section III.5 (tableau III.b). Pour le groupe F m3m les positions atomiques sont les suivantes :

Tableau IV.b : Positions atomiques pour le groupe d'espace F m3m utilisées pour l'affinement de Rietveld

F m3m				
Atome	Position Wyckoff	x	y	z
Sr	8c (1/4, 1/4, 1/4)	1/4	1/4	1/4
O	24e (x, 0, 0)	1/4	0	0
Mo	4b (1/2, 1/2, 1/2)	1/2	1/2	1/2
Fe	4a (0, 0, 0)	0	0	0

Aucune trace d'impureté n'a été observée dans les échantillons, qui sont donc bien exempts de  $SrMoO_4$  ou de fer métallique.

Quelques affinements caractéristiques sont présentés sur les figures IV.9-12 et l'ensemble des résultats dans le tableau IV.c. Les positions atomiques et les taux d'occupation pour les atomes d'oxygène n'ont pas été affinés (voir commentaire du chapitre III, section III.5).

Toutes nos compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  présentent une symétrie quadratique (I 4/mmm)

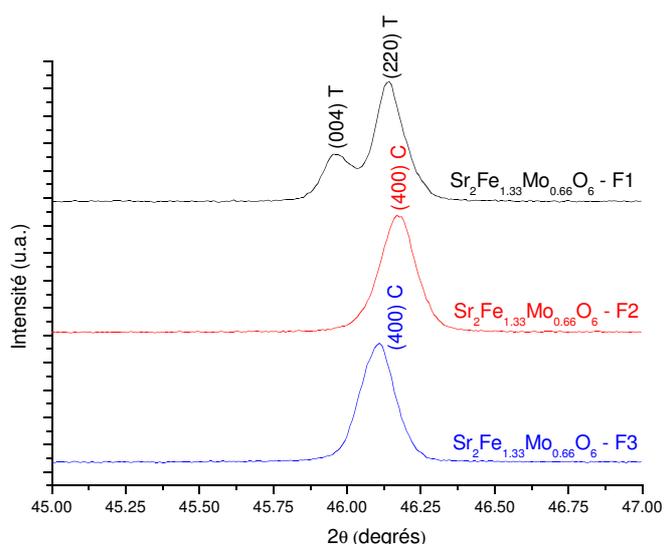


Fig. IV.13: Évolution des raies (004) et (220) de la structure tétragonale I 4/mmm vers (400) de la structure cubique F m3m lors des frittages pour  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ . (CuK $\alpha_1$ )

pour  $x = 0,9 - 1,2$  et cubique (F m3m) pour  $x > 1,2$  en accord avec les résultats de Liu et al. [Liu 2003a-b]. Cependant, pour la composition  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  nous avons observé un changement de symétrie de quadratique (I 4/mmm) vers cubique (F m3m) lors des traitements de frittage. Sur la figure IV.13 on observe pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ -F1 la présence de deux raies de diffraction, (004) et (220) de la structure quadratique qui évoluent vers la raie (400) de la structure cubique

après le deuxième traitement de frittage. Ce phénomène pourrait être lié à une modification de l'ordre fer-molybdène après les différents frittages, ou à une modification de la teneur en oxygène.

Nous avons étudié la variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution  $x$  pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ . Sur la figure IV.14 nous avons représenté

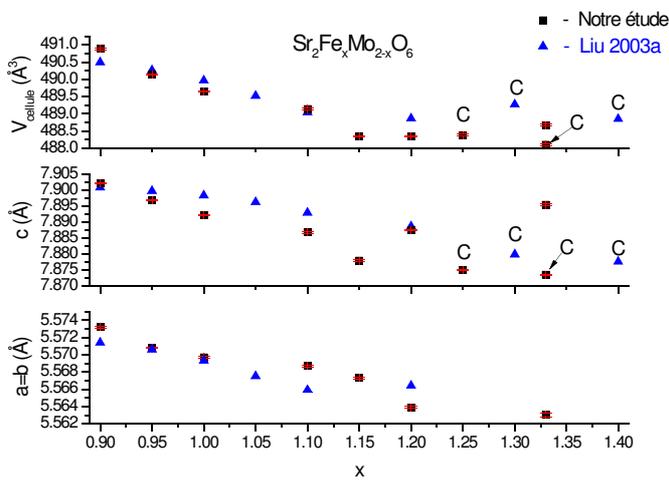


Fig. IV.14 : Évolution des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire ( $2a_P \times 2a_P \times 2a_P$ ) pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ . Les points correspondent aux compositions quadratiques (la majorité) ou cubiques (indiqués avec C).

simple) afin de permettre la comparaison entre nos compositions quadratiques et cubiques (fig. IV. 14).

Les paramètres  $a$  et  $b$  de la maille quadratique diminuent faiblement quand la quantité de fer présente dans la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  (fig. IV.14.) diminue. Le paramètre  $c$  et le volume de la cellule élémentaire varient dans le même sens.

Afin d'expliquer le sens de variation observée, considérons d'abord que la stœchiométrie en oxygène n'est pas modifiée : la valence moyenne d'une partie du fer ou/et du molybdène doit alors augmenter, ce qui se traduit par une diminution de taille moyenne des ions du couple (B, B'). Pour illustrer ce point, on peut considérer le cas où un cation  $\text{Mo}^V$  est remplacé par un cation  $\text{Fe}^{III}$ , la conservation de la charge peut se traduire formellement par l'oxydation simultanée de deux cations  $\text{Fe}^{II}$  en  $\text{Fe}^{III}$ . Ceci revient à remplacer un ensemble  $[\text{Mo}^V, \text{Fe}^{III}, 2\text{Fe}^{II}]$  par  $[4\text{Fe}^{III}]$ , l'écart entre les rayons ioniques  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$  étant supérieur à l'écart entre  $\text{Fe}^{III}/\text{Mo}^V$  ( $\text{Fe}^{II} - 0,78 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{III} - 0,645 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}^V - 0,61 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo}^{VI} - 0,59 \text{ \AA}$  [Shannon 1976]), on s'attend alors à une diminution du paramètre de maille. Cependant, l'existence des lacunes d'oxygène dans ces compositions ne peut pas être négligée, tout comme les limites d'un modèle de sphères dures dans un système

ces paramètres pour chaque composition, une fois la phase pérovskite double obtenue sans impuretés. Pour la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,67}\text{O}_6$  nous avons représenté les points correspondant aux phases quadratique (F1) et cubique (F3). Le volume des mailles élémentaires quadratiques  $\sqrt{2}a_P \times \sqrt{2}a_P \times 2a_P$  a été transformé en pseudo-cubique  $2a_P \times 2a_P \times 2a_P$  (où  $a_P$  est le paramètre de maille de la pérovskite

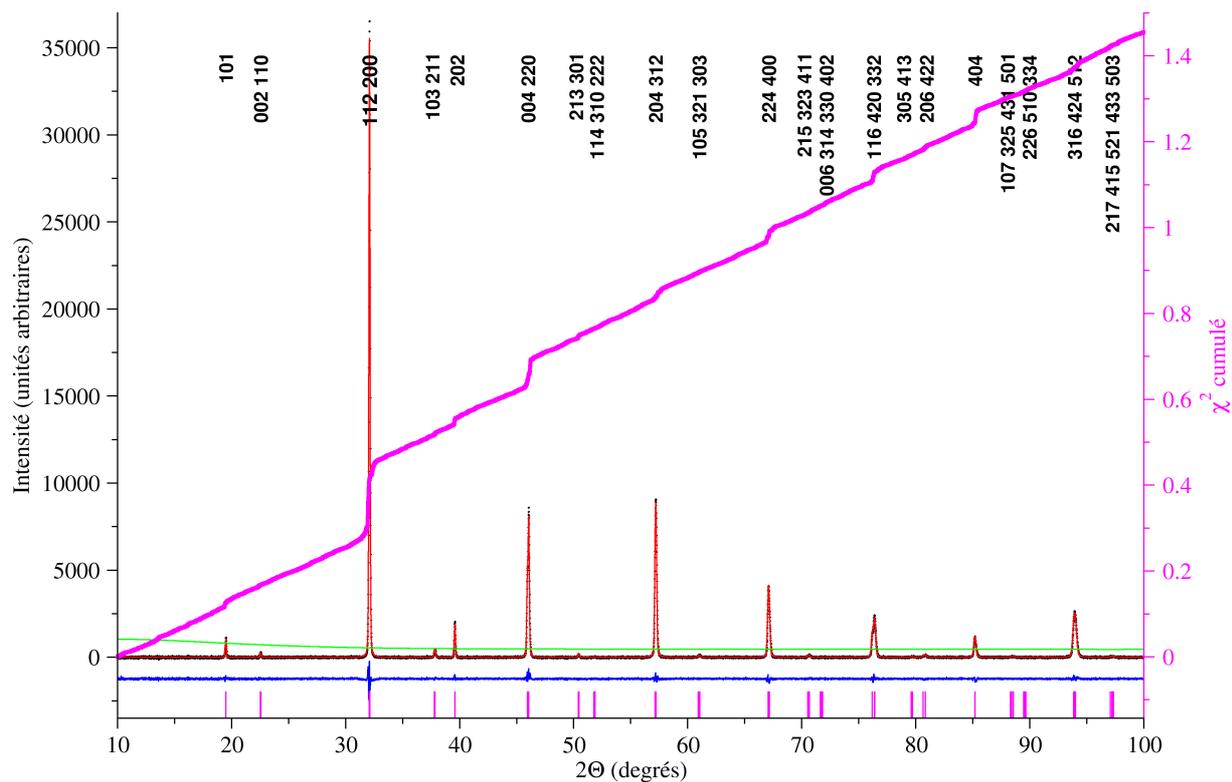


Fig. IV.9 : Affinement de Rietveld ( $CuK\alpha_1$ ; groupe  $I4/mmm$ ) pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  - F2

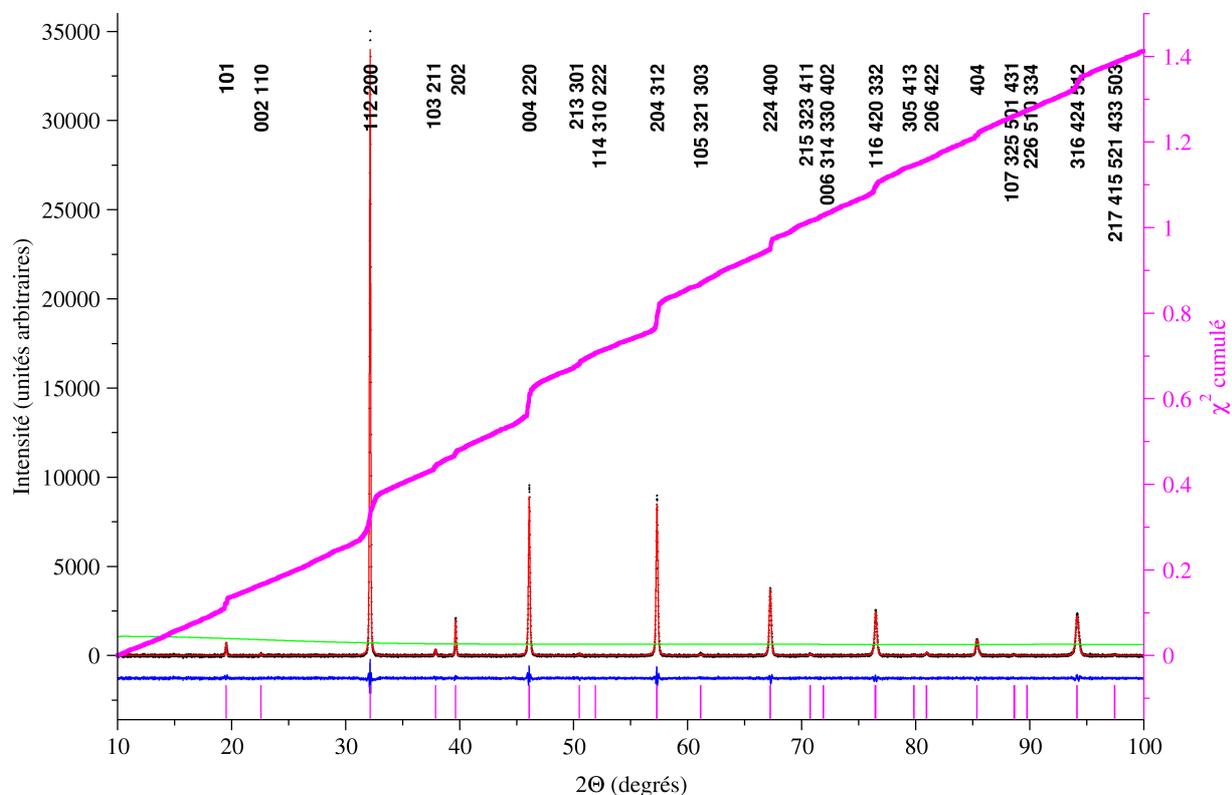


Fig. IV.10 : Affinement de Rietveld ( $CuK\alpha_1$ ; groupe  $I4/mmm$ ) pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.15}Mo_{0.85}O_6$  - F1

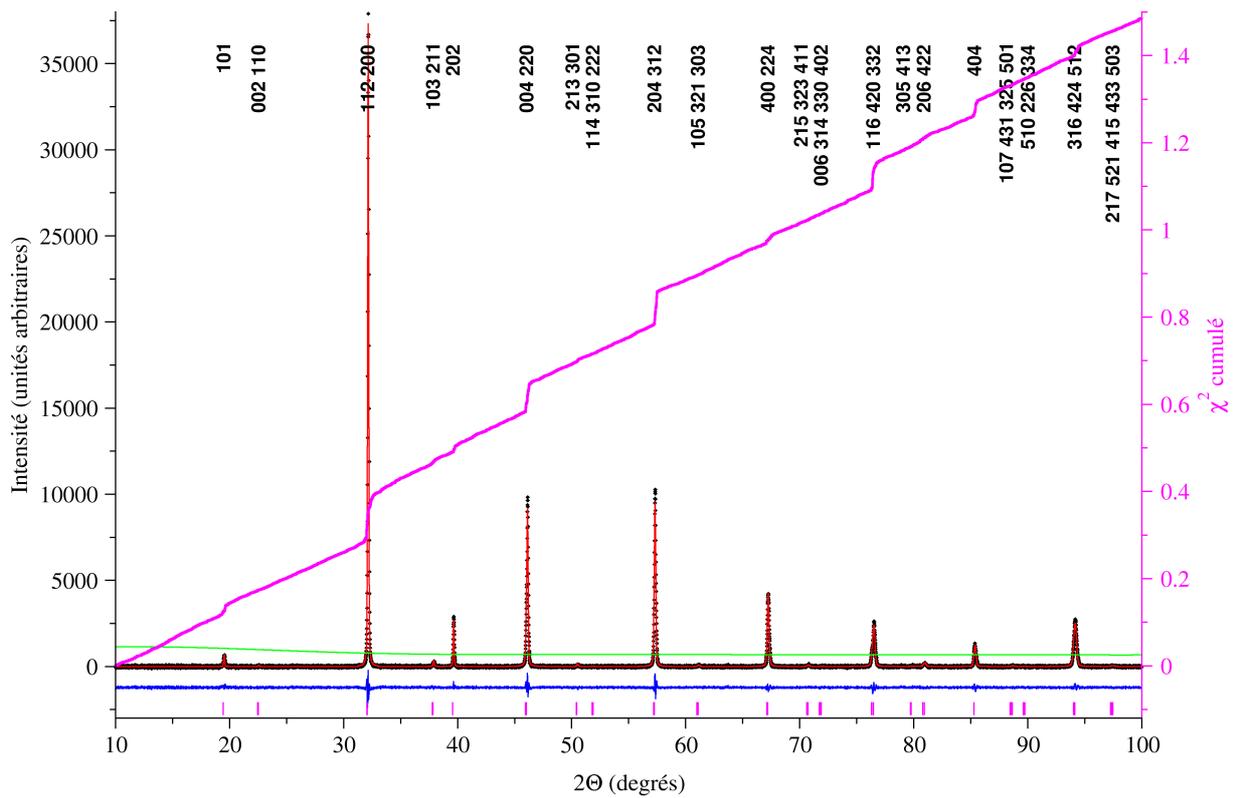


Fig. IV.11 : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ; groupe  $I 4/mmm$ ) pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6 - \text{F7}$

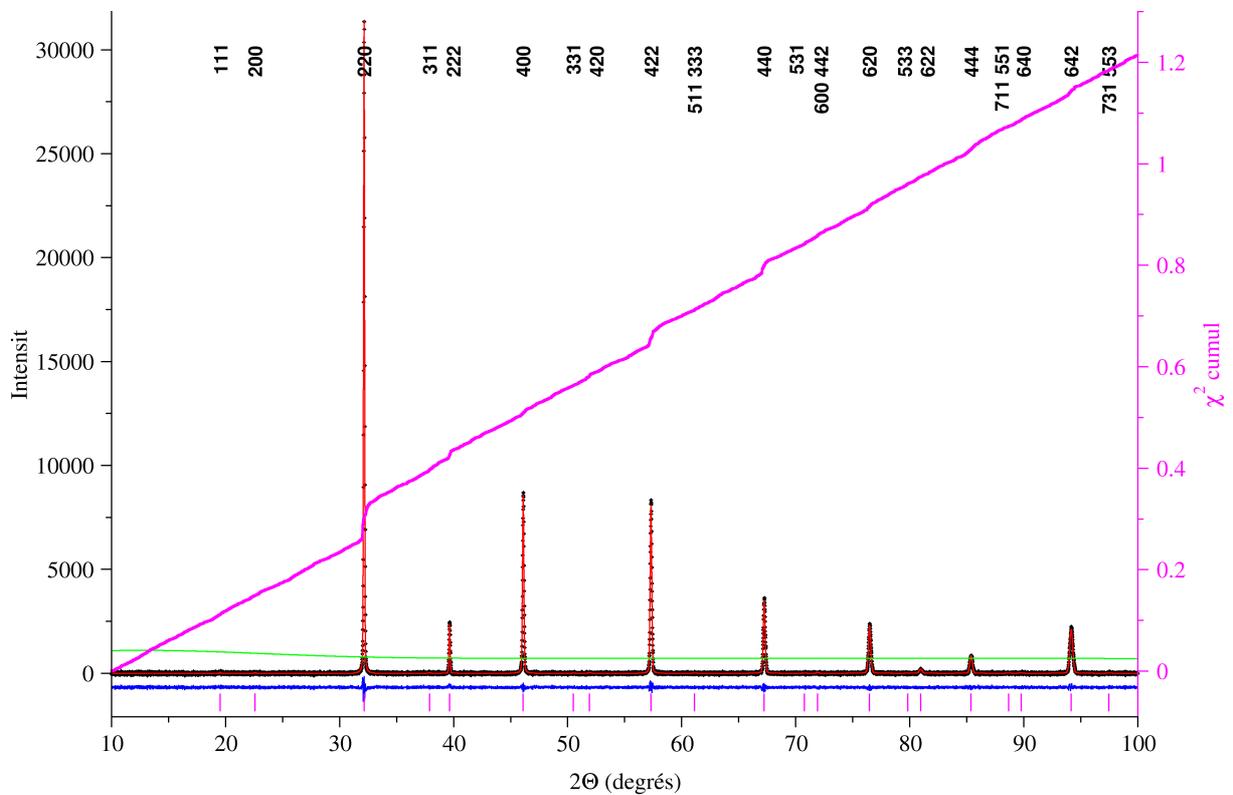


Fig. IV.12 : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ; groupe  $F m\bar{3}m$ ) pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6 - \text{F3}$

Tableau IV.c : Résultats des affinements de Rietveld pour les échantillons  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ 

Composition (x)	Atome / Position Wyckoff (I 4/mmm)							a = b (Å)	c (Å)	$V_{maille\ elem.}$ (Å <sup>3</sup> )	Facteurs de reliabilité						
	Sr (4d)	O1 (4e)	O2 (8h)	Mo (2a)	Mo (2b)	Fe (2b)	Fe (2a)				R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	D <sub>dw</sub>	χ <sup>2</sup>			
	100U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )										± 0.0001	± 0.0002	± 0.016	3.55	4.61	1.466	1.460
	Taux d'occupation																
0,9 F2	1.12±0.06 1	0.44±0.30 1	2.37±0.19 1	0.88±0.07 0.943±0.030	1.14±0.09 0.157±0.030	1.14±0.09 0.843±0.030	0.88±0.07 0.057±0.030	5.5732 ± 0.0001	7.9020 ± 0.0002	245.447 ± 0.016	3.55	4.61	1.466	1.460			
0,9 F3	1.05±0.06 1	0.28±0.20 1	2.44±0.20 1	0.70±0.07 0.939±0.030	1.01±0.09 0.161±0.030	1.01±0.09 0.839±0.030	0.70±0.07 0.061±0.030	5.5734 ± 0.0001	7.9016 ± 0.0002	245.450 ± 0.014	3.67	4.78	1.395	1.535			
0,9 F4	1.06±0.06 1	0.46±0.30 1	2.83±0.20 1	0.76±0.07 0.946±0.030	1.07±0.09 0.154±0.030	1.07±0.09 0.846±0.030	0.76±0.07 0.054±0.030	5.5731 ± 0.0001	7.9012 ± 0.0002	245.411 ± 0.015	3.69	4.79	1.360	1.620			
0,95 F1	1.22±0.06 1	3.01±0.40 1	2.12±0.20 1	1.13±0.07 0.942±0.030	1.67±0.10 0.108±0.030	1.67±0.10 0.892±0.030	1.13±0.07 0.058±0.030	5.5708 ± 0.0001	7.8967 ± 0.0002	245.065 ± 0.014	3.63	4.71	1.361	1.628			
1,1 F1	1.00±0.08 1	3.37±0.78 1	1.97±0.38 1	0.70±0.10 0.781±0.040	1.07±0.12 0.119±0.040	1.07±0.12 0.881±0.040	0.70±0.10 0.219±0.040	5.5687 ± 0.0001	7.8867 ± 0.0002	244.570 ± 0.019	3.55	4.63	1.213	1.758			
1,15 F1	1.46±0.07 1	1.99±0.63 1	2.97±0.37 1	0.87±0.08 0.737±0.040	1.42±0.11 0.113±0.040	1.42±0.11 0.887±0.040	0.87±0.08 0.263±0.030	5.5673 ± 0.0001	7.8779 ± 0.0002	244.173 ± 0.015	3.27	4.12	1.492	1.417			
1,2 F1	1.22±0.07 1	2.79±0.47 1	2.39±0.25 1	0.80±0.10 0.615±0.005	1.70±0.13 0.185±0.005	1.70±0.13 0.815±0.005	0.80±0.10 0.385±0.030	5.5639 ± 0.0001	7.8875 ± 0.0002	244.175 ± 0.019	3.30	4.26	1.348	1.633			
1,2 F2	1.35±0.07 1	2.08±0.43 1	2.49±0.24 1	0.94±0.09 0.626±0.005	1.68±0.12 0.174±0.005	1.68±0.12 0.826±0.005	0.94±0.09 0.374±0.005	5.5656 ± 0.0001	7.8898 ± 0.0002	244.390 ± 0.018	3.27	4.22	1.370	1.593			
1,2 F3	1.22±0.07 1	1.41±0.50 1	2.41±0.30 1	0.81±0.09 0.658±0.005	1.32±0.12 0.142±0.005	1.32±0.12 0.858±0.005	0.81±0.09 0.342±0.005	5.5662 ± 0.0001	7.8877 ± 0.0002	244.379 ± 0.019	3.17	4.04	1.456	1.481			

Tableau IV.c - Suite

Composition (x)	Atome / Position Wyckoff (I 4/mmm)							a = b (Å)	c (Å)	$V_{maille\ elem.}$ (Å <sup>3</sup> )	Facteurs de reliabilité			
	Sr (4d)	O1 (4e)	O2 (8h)	Mo (2a)	Mo (2b)	Fe (2b)	Fe (2a)				R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	D <sub>dw</sub>	χ <sup>2</sup>
	100U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )										Taux d'occupation			
1,2 F4	1.34±0.07 1	1.57±0.48 1	2.42±0.28 1	0.80±0.09 0.665±0.004	1.49±0.12 0.135±0.004	1.49±0.12 0.865±0.004	0.80±0.09 0.335±0.004	5.5658 ± 0.0001	7.8871 ± 0.0002	244.329 ± 0.018	3.15	4.04	1.420	1.482
1,2 F5	1.55±0.07 1	1.58±0.53 1	2.81±0.31 1	0.89±0.09 0.676±0.004	1.64±0.11 0.124±0.004	1.64±0.11 0.876±0.004	0.89±0.09 0.324±0.004	5.5654 ± 0.0001	7.8845 ± 0.0002	244.215 ± 0.018	3.22	4.09	1.454	1.506
1,2 F6	1.31±0.06 1	1.13±0.40 1	2.89±0.24 1	0.92±0.08 0.697±0.004	1.38±0.11 0.103±0.004	1.38±0.11 0.897±0.004	0.92±0.08 0.303±0.004	5.5644 ± 0.0001	7.8840 ± 0.0002	244.109 ± 0.016	3.11	3.98	1.525	1.404
1,2 F7	1.29±0.07 1	1.09±0.46 1	2.77±0.28 1	0.83±0.09 0.698±0.004	1.52±0.11 0.102±0.004	1.52±0.11 0.898±0.004	0.83±0.09 0.302±0.004	5.5638 ± 0.0001	7.8834 ± 0.0002	244.042 ± 0.017	3.18	4.07	1.462	1.491
1,33 F1	1.45±0.08 1	4.97±0.43 1	1.75±0.20 1	2.61±0.19 0.274±0.012	0.53±0.14 0.393±0.012	0.53±0.14 0.607±0.012	2.61±0.19 0.726±0.012	5.5630 ± 0.0002	7.8953 ± 0.0002	244.330 ± 0.021	3.36	4.46	1.180	1.903
	Atome / Position Wyckoff (F m3m)							a = b = c (Å)						
	Sr (8c)	O (24e)	Mo (4b)	Mo (4a)	Fe (4a)	Fe (4b)								
1,25 F1	1.60±0.09 1	2.74±0.14 1	1.11±0.12 0.617±0.005	2.13±0.15 0.133±0.005	2.13±0.15 0.867±0.005	1.11±0.12 0.383±0.005	7.8750 ± 0.0002	488.37 ± 0.029	3.24	4.20	1.403	1.595		
1,33 F2	1.53±0.07 1	3.30±0.12 1	1.05±0.14 0.384±0.014	2.78±0.18 0.282±0.014	2.78±0.18 0.718±0.014	1.05±0.14 0.616±0.014	7.8739 ± 0.0001	488.160 ± 0.026	2.96	3.76	1.687	1.261		
1,33 F3	1.52±0.08 1	3.26±0.12 1	1.54±0.17 0.409±0.012	2.32±0.20 0.258±0.012	2.32±0.20 0.742±0.012	1.54±0.17 0.591±0.012	7.8735 ± 0.0001	488.103 ± 0.026	2.91	3.69	1.750	1.218		

Pour chaque composition et chaque ion, la première ligne donne la valeur de  $100U_{iso}$  (Å<sup>2</sup>) et la seconde le taux d'occupation du site considéré.

comportant un électron itinérant.

Pour la composition  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  on s'attend alors à une valence  $Fe^{III}/Mo^{VI}$  ; il n'y aurait plus de valence mixte, l'échantillon ne devrait plus être conducteur contrairement à ce que nous avons mesuré (section IV.6). L'existence de la conduction électrique traduit soit une dismutation du  $Fe^{III}$  en  $Fe^{II}$  et  $Fe^{IV}$  (phénomène peu probable), soit, plus raisonnablement, l'existence de lacunes d'oxygène permettant alors la présence de cations  $Mo^V$  et donc d'électrons itinérants assurant la conduction.

Nous nous sommes proposé alors d'étudier l'influence de l'ordre des cations B et B' sur les

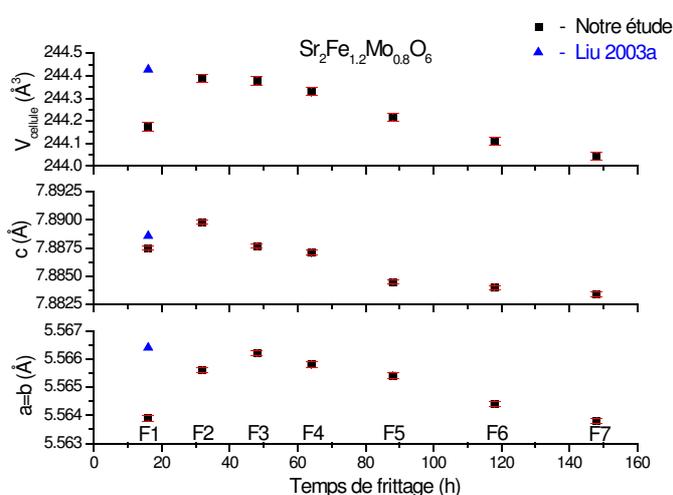


Fig. IV.15 : Évolution des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire (tableau IV.c) pour les compositions  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  en fonction du temps de frittage.

les échantillons  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (fig. IV.15).

La diminution de la taille de la maille élémentaire de  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  lors des frittages (fig. IV.15), observée pour les échantillons F2 à F7, est liée à la diminution du désordre d'antisites, comme pour  $Sr_2FeMoO_6$  [Sanchez 2002a]. Il reste cependant le premier point ( $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F1) qui ne s'inscrit pas dans cette tendance : la maille élémentaire augmente de F1 à F2, malgré une augmentation de l'ordre des cations B et B' (figures IV.16-17). Une explication possible pour ce phénomène serait la différence de teneur en oxygène de cet échantillon par rapport aux autres échantillons de la série.

Comme pour  $Sr_2FeMoO_6$  (chapitre III, section III.5), les données structurales qui rendent compte de l'ordre fer-molybdène sont les taux d'occupation des sites B et B' et les rapports des intensités intégrées (surfaces) de la raie de surstructure (101) et de la raie la plus intense [(112) +

paramètres de maille. Une première tentative a été une série de recuits pour la composition  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$ , mais les variations très faibles des paramètres de la maille élémentaire avec des barres d'erreur très grandes (tableaux IV.c) ne nous ont pas permis de tirer de conclusion.

Nous nous sommes ensuite intéressés à une série obtenue par des traitements thermiques successifs sur

(200)]. Afin de pouvoir exprimer l'ordre fer-molybdène, les taux d'occupation des sites B et B' par les cations de fer et molybdène ne sont plus utilisables tels quels, en raison de l'excès de fer dans  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ . On peut alors définir pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  le degré d'ordre par le paramètre  $\eta = P_{\text{Fe}}^{(B)} - P_{\text{Fe}}^{(B')} = P_{\text{Mo}}^{(B')} - P_{\text{Mo}}^{(B)}$  [Liu 2003a] où  $P$  représente le taux d'occupation de chaque site B et B' par les cations de fer et molybdène, respectivement ( $P_{\text{Fe}}^{(B)} + P_{\text{Mo}}^{(B)} = P_{\text{Mo}}^{(B')} + P_{\text{Fe}}^{(B')} = 1$ ). Pour une composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  complètement désordonnée :

$P_{\text{Fe}}^{(B)} = P_{\text{Fe}}^{(B')} = \frac{x}{2}$  et  $P_{\text{Mo}}^{(B')} = P_{\text{Mo}}^{(B)} = 1 - \frac{x}{2}$  alors  $\eta = 0$ . Pour un ordre complet, on distingue deux cas :

a) compositions riches en molybdène ( $x \leq 1$ ) :  $P_{\text{Fe}}^{(B)} = x$ ,  $P_{\text{Mo}}^{(B')} = 1$ ,  $P_{\text{Fe}}^{(B')} = 0$  et  $P_{\text{Mo}}^{(B)} = 1 - x$  ;

alors  $\eta_{\text{max}} = x$

b) compositions riches en fer ( $x \geq 1$ ) :  $P_{\text{Fe}}^{(B)} = 1$ ,  $P_{\text{Mo}}^{(B')} = 2 - x$ ,  $P_{\text{Fe}}^{(B')} = x - 1$  et  $P_{\text{Mo}}^{(B)} = 0$  ;

alors  $\eta_{\text{max}} = 2 - x$

Le degré d'ordre  $\eta$  défini par Liu et al. présente une valeur  $\eta_{\text{max}} = 1$  pour le composé  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $x = 1$ ) complètement ordonné. Pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  avec  $x \neq 1$  la valeur de  $\eta_{\text{max}}$  dépend du taux de substitution  $x$  : plus  $x$  s'écarte de 1, plus  $\eta_{\text{max}}$  diminue.

Pour la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$  on observe sur les figures IV.16 et IV.17 une augmentation de l'ordre fer-molybdène lors des traitements de frittage, ordre qui se stabilise vers une valeur constante ( $0,596 \pm 0,004$ ) après un long temps de traitement thermique (entrecoupé de broyages intermédiaires). Cette valeur  $\eta = 0,596 \pm 0,004$  représente  $\sim 75\%$  de la valeur maximum  $\eta_{\text{max}} = 0,8$ . Notons que pour notre échantillon le plus ordonné de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (F7-CO/CO<sub>2</sub>) le degré

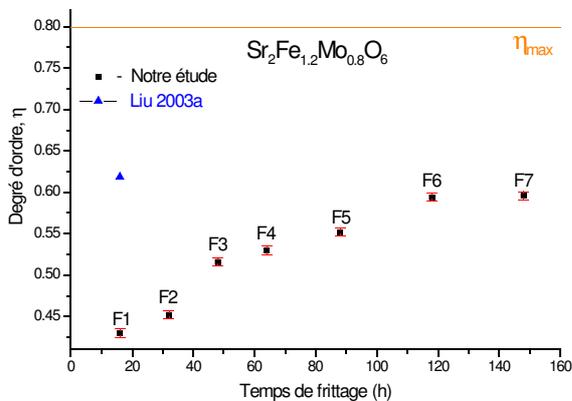


Fig. IV.16 : Variation des degrés d'ordre ( $\eta$ ) avec le temps de frittage ( $\eta_{\text{max}} = 0,80$ )

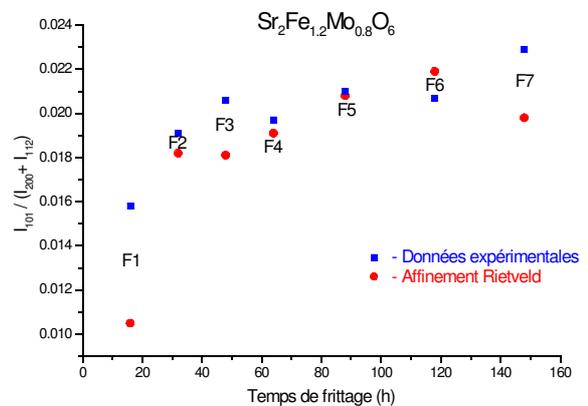


Fig. IV.17 : Variation des intensités intégrées relatives de la raie de surstructure (chapitre III, section III.5) avec le temps de frittage

d'ordre est  $\eta = 0,914 \pm 0,030$  soit  $\sim 90\%$  du maximum ( $\eta_{max} = 1$ ).

La composition  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$  est fortement influencée par l'ordre fer-molybdène, non seulement en ce qui concerne la taille de la maille élémentaire, mais aussi au niveau de la symétrie cristalline. Une première observation est la disparition de la raie de surstructure (raie (101) située à  $2\theta \approx 19,5^\circ$ ) des diagrammes de diffraction de rayons X pour tous ces échantillons (figure IV.12), indiquant un désordre important des cations B et B'. Pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$ -F1 (quadratique, I 4/mmm) le désordre des cations sur le site B est très grand. Lors du second frittage de la composition  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$  la symétrie passe de I 4/mmm à F m3m (tableau IV.c). Une première hypothèse qui pourrait expliquer ce phénomène est le désordre chimique de l'échantillon [Sanchez 2002a] qui consiste dans la formation de domaines étendus présentant pour les uns un excès de fer et pour les autres un excès de molybdène. La diffraction de rayons X met alors en évidence une valeur moyenne du taux d'occupation de chaque site sans pouvoir distinguer les cations voisins. Cette hypothèse serait en accord avec les valeurs des aimantations à 5,5 T et 5 K (fig. IV.35) : l'échantillon  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$ -F1 présente une valeur très faible ( $0,176 \mu_B$ ) par rapport à l'échantillon suivant ( $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$ -F2  $0,719 \mu_B$ ), due aux couplages antiferromagnétiques entre les cations à l'intérieur du domaine. Le recuit produit une amélioration nette de l'ordre qui détermine le changement de symétrie cristalline et une forte augmentation de l'aimantation à champ fort pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$ -F2, témoignant de la diminution du nombre de couplages antiferromagnétiques entre les cations de fer. Ce problème sera détaillé dans les sections IV.5.a-b.

Pour la composition  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$  l'augmentation de l'ordre lors des frittages entraîne une diminution de taille de la cellule élémentaire, malgré des barres d'erreur importantes (tableau IV.c).

Le problème du non-équilibre des échantillons (du point de vue du désordre d'antisites) pourrait être invoquée pour la non-concordance de nos résultats avec ceux de littérature (figures IV.18-19), mais il faut surtout mentionner la différence de qualité des affinements de Rietveld : nos données ont été obtenues en rayonnement monochromatique  $CuK\alpha_1$  avec de bons facteurs de fiabilité des affinements (tableaux IV.c) tandis que les données de Liu et al. [Liu 2003a] ont été obtenues en rayonnement  $CuK\alpha_1 + CuK\alpha_2$  et ne sont pas accompagnées des valeurs des facteurs de fiabilité. Il semble en effet peu probable que le degré d'ordre pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  obtenu après 12 h de frittage (avec des broyages intermédiaires) par Liu et al. soit supérieur à celui

de notre échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ -F7 après sept broyages intermédiaires et 148 heures de frittage (fig. IV.16).

## IV.5 Propriétés magnétiques

### IV.5.a Température de Curie. Transition magnétique

Les courbes d'aimantation des échantillons en fonction de la température sont présentées

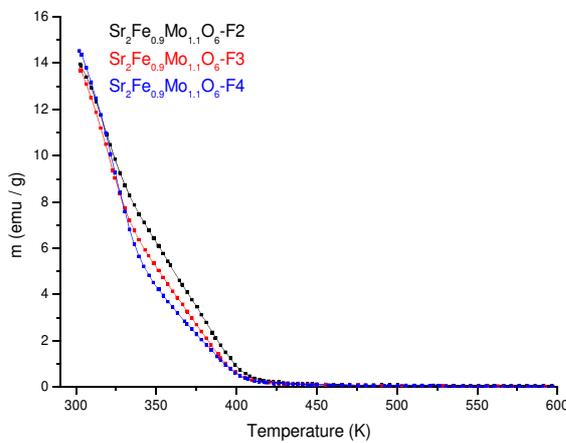


Fig. IV.18 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$  sous un champ magnétique de 1000 Oe

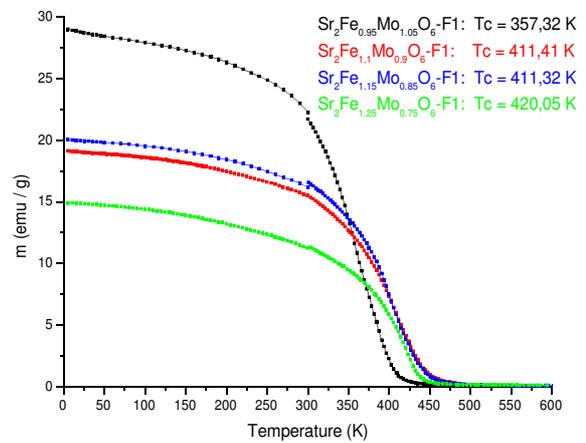


Fig. IV.19 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x=0,95; 1,1; 1,15$  et  $1,25$ ) sous un champ magnétique de 1000 Oe

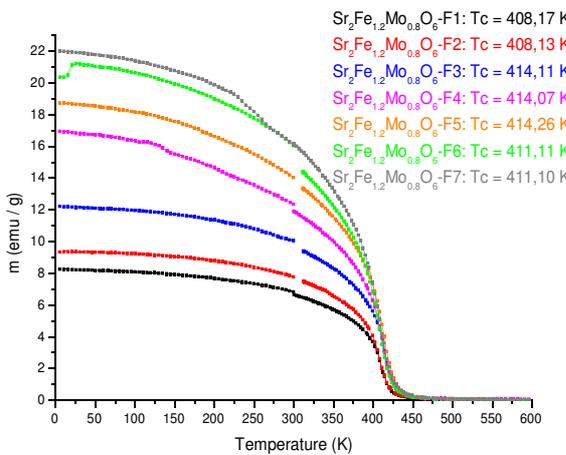


Fig. IV.20 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$  sous un champ magnétique de 1000 Oe

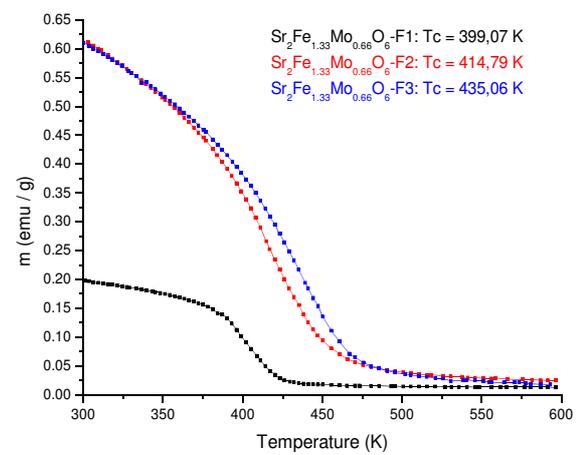


Fig. IV.21 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,66}\text{O}_6$  sous un champ magnétique de 1000 Oe

sur les figures IV.18 à IV.21 sur lesquelles sont indiquées les valeurs des températures de Curie déterminées à partir du point d'inflexion. (les discontinuités apparaissant vers 300 K sont dues aux raccordements imparfaits des mesures enregistrées séparément à basse et haute température).

Pour les échantillons  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  les courbes d'aimantation présentent une allure inhabituelle (fig. IV.18) qui ne permet pas de déterminer la température de Curie à l'aide du point d'inflexion. La transition semble se produire en deux étapes, l'une en-dessous de 350 K et l'autre entre 350 et 400 K. L'interprétation de ce comportement qui peut avoir pour origine des inhomogénéités magnétiques nécessiterait des mesures complémentaires.

Les températures de Curie pour les compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  augmentent avec le taux de substitution du molybdène par le fer (fig. IV.22). Une telle tendance pourrait être expliquée par l'augmentation du nombre de couples d'ions fer liés par un ion oxygène, couples qui peuvent présenter des interactions antiferromagnétiques plus fortes que celles existant entre les ions d'un couple fer-molybdène. L'augmentation du nombre de ces couples d'ions fer couplés antiferromagnétiquement a cependant pour conséquence une diminution sensible de l'aimantation avec l'augmentation de la teneur en fer. Pour la série  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (fig. IV.20) les températures de Curie ont tendance à augmenter avec l'ordre fer-molybdène. Cette augmentation de l'ordre a un effet encore plus marqué sur la valeur de l'aimantation à basse température qui est plus que doublée en passant de l'échantillon F1 à l'échantillon F7. Comme dans le cas de  $Sr_2FeMoO_6$  ces variations peuvent également avoir une origine microstructurale (chapitre III, 6.a). Les échantillons de la composition  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  ont un comportement remarquable : leurs aimantations sont beaucoup plus faibles que celles des autres compositions étudiées, en revanche,

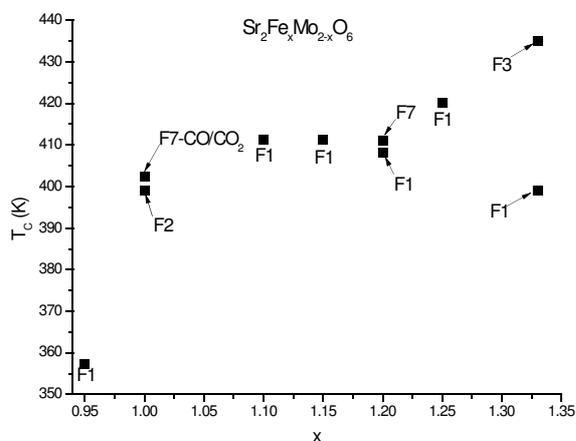


Fig. IV.22.: Évolution de la température de Curie en fonction du taux de substitution,  $x$

la température de Curie de l'échantillon F3 (435 K) est la plus élevée de celles que nous avons mesurées. Comme indiqué précédemment si cette composition est stœchiométrique en oxygène les valences des ions sont respectivement de 3 pour le fer et 6 pour le molybdène, ce dernier ne contribuerait alors pas à l'aimantation qui ne dépendrait alors que des couplages entre les ions fer. On s'attend alors à ce que l'aimantation provienne

essentiellement d'ions fer dont le moment n'est pas compensé par le couplage antiferromagnétique évoqué plus haut. On peut en effet noter que la stœchiométrie de cette série est compatible avec une structure dans laquelle on trouve des séquences de plans cationiques ...Fe-Fe-Mo-Fe-Fe-Mo... qui devrait se traduire par un comportement antiferromagnétique. L'échantillon F1 qui est le plus désordonné par rapport à l'ordre idéal d'une pérovskite double pourrait en fait présenter un ordre se rapprochant de cette structure.

#### IV.5.b Aimantation à saturation. Influence du désordre d'antisites

Les cycles d'hystérésis (tracés à basse température) pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  présentent un champ coercitif faible (inférieur à 50 Oe), sauf pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6$ -F1 (~360 Oe).

La valeur de l'aimantation à saturation et l'intensité du champ magnétique pour lequel la saturation est atteinte dépendent d'une part du rapport Fe/Mo et d'autre part du désordre des cations B et B'. On peut s'attendre à une diminution de l'aimantation à saturation dans la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  une fois que le taux de substitution  $x$  s'écarte de 1. En effet, d'une part, une paire Fe-Fe couplée antiferromagnétiquement apportera une contribution nulle à l'aimantation, là où une paire Fe-Mo apportait une contribution de  $4 \mu_B$  et d'autre part, une paire Mo-Mo aura soit une contribution nulle dans le cas d'un couplage antiferromagnétique soit une contribution de  $-2 \mu_B$  si le couplage est ferromagnétique. Les changements de valence des cations nécessaires à la neutralité électrique peuvent limiter ces effets mais n'en modifient pas le sens. Quelle que soit la nature du couplage entre les ions molybdène, l'effet attendu est moins élevé quand on se déplace vers un excès de molybdène que vers un excès de fer, ce que confirme l'expérience ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6$ -F2 :  $n=3,3 \mu_B$  >  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ -F1 :  $n=2,69 \mu_B$  ;  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{1.05}\text{O}_6$ -F1 :  $n=3,65 \pm 0,03 \mu_B \approx \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -F1 :  $n=3,62 \pm 0,02 \mu_B$ , figures IV.23-24).

La comparaison des résultats expérimentaux doit être effectuée avec prudence, car les échantillons ne sont pas tous au même degré d'ordre des cations B et B'. Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence de l'ordre pour la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ . Les écarts observés pour la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6$  (fig. IV.23) ne sont pas significatifs. En revanche, l'étude de la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$  montre que l'ordre s'établit plus difficilement pour un excès de fer. L'augmentation de la valeur de l'aimantation à saturation est significative : de  $2,06 \mu_B$  à  $2,74 \mu_B$ , elle apparaît

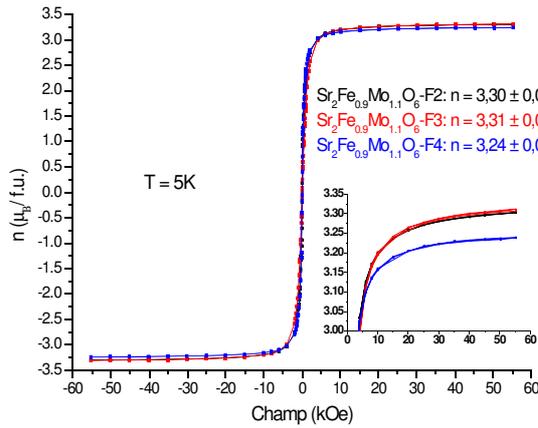


Fig. IV.23 : Cycles d'hystérésis à 5 K et valeurs des aimantations à saturation pour les compositions  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  ; l'insert représente l'agrandissement de la région à champ fort

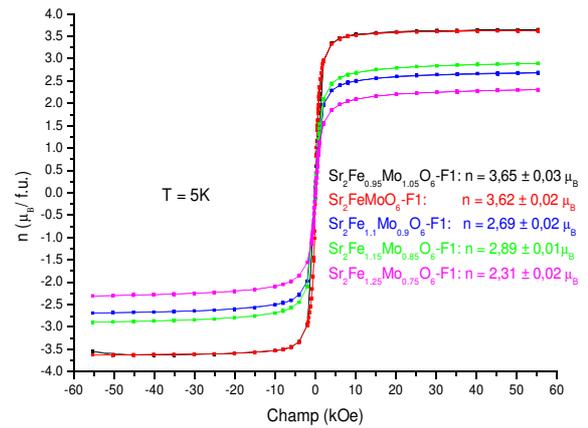


Fig. IV.24 : Cycles d'hystérésis à 5 K et valeurs des aimantations à saturation pour les compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ( $x=0,95; 1,1; 1,15$  et  $1,25$ )

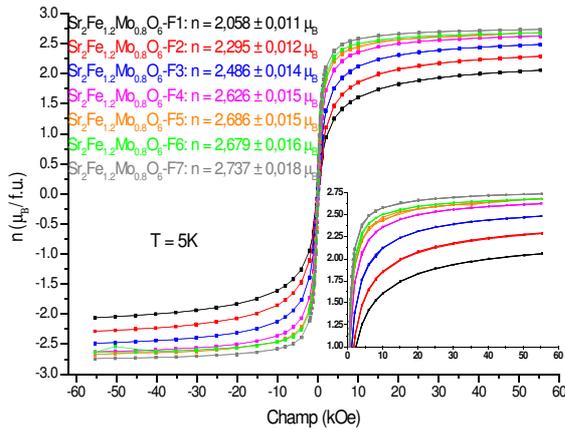


Fig. IV.25 : Cycles d'hystérésis à 5 K et valeurs des aimantations à saturation pour les compositions  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  ; l'insert représente l'agrandissement de la région à champ fort

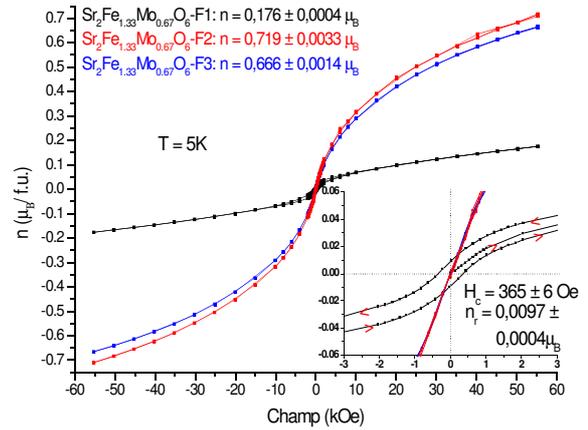


Fig. IV.26 : Cycles d'hystérésis à 5 K et valeurs des aimantations à 5,5 T pour les compositions  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  ; l'insert représente l'agrandissement de la région à champ faible

comme une conséquence de l'augmentation de l'ordre fer-molybdène (fig. IV.27) après un grand nombre d'heures de frittage. Malgré le point F6 qui ne s'inscrit pas bien dans la tendance de variation, nous supposons qu'il ne s'agit pas d'une dépendance linéaire  $n = n(\eta)$  mais plutôt d'une approche asymptotique de l'équilibre.

L'effet de l'ordre est encore plus important pour la série  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  : même sous un champ magnétique très fort (5,5 T) la saturation magnétique n'est pas atteinte (fig. IV.26).

Pour le premier échantillon ( $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ -F1) nous avons émis l'hypothèse que le désordre important détermine la formation de domaines contenant des cations de fer (section IV.4). Cette supposition serait soutenue d'une coté par l'aimantation très faible sous 5,5 T

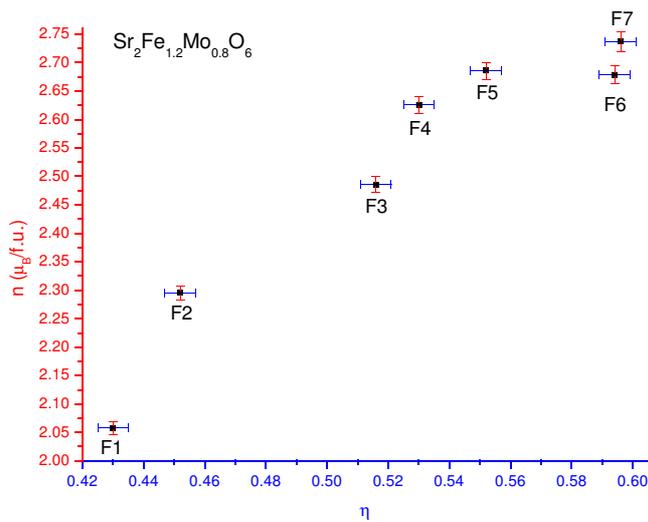


Fig. IV.27: Variation de l'aimantation à saturation en fonction du degré d'ordre pour les échantillons  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$

(indiquant la prépondérance des couplages antiferromagnétiques entre cations de même type) et d'un autre côté par l'existence d'une aimantation rémanente de  $0,0097 \pm 0,0004 \mu_B$  (fig. IV.26) et d'un champ coercitif de  $365 \pm 6$  Oe (l'erreur sur la valeur du champ magnétique appliqué a été discutée dans la section section II.4.b.3). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles des autres échantillons de la série (le champ

coercitif est d'environ  $20 \pm 6$  Oe pour les deux autres échantillons). La présence de l'aimantation rémanente et du champ coercitif pourraient avoir pour origine l'existence de domaines qui gardent une certaine mémoire magnétique et ont besoin d'un champ magnétique pour que leur moment magnétique soit réorienté.

Le deuxième échantillon de la série,  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ –F2, a une aimantation à champ fort plus grande que le troisième ( $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ –F3) qui a subi un traitement thermique de frittage supplémentaire (fig. IV.26) et semble au moins aussi bien ordonné d'après le résultat de l'affinement Rietveld. Une corrélation entre l'aimantation et l'ordre des cations n'est donc pas mise en évidence ici. Ceci montre probablement le fait que le désordre moyen déterminé par les affinements Rietveld peut traduire des désordres locaux variés qui conduisent à des aimantations différentes.

Le désordre des cations sur les sites B et B' apparaît donc comme le principal facteur de variation de l'aimantation à saturation pour une composition donnée de la série  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ , résultat analogue à celui obtenu lors de l'étude de la composition de référence  $Sr_2FeMoO_6$  (section III.6.c).

## IV.6 Propriétés électriques

Nous avons mesuré les résistivités des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  à l'aide de la technique de mesure en quatre points en courant continu (section II.5.a.). Les résultats sont présentés sur les figures IV.28-31. Afin de garder un aspect lisible aux figures, nous avons choisi de ne représenter que pour quelques points les barres d'erreur dues à l'imprécision d'évaluation de la distance entre les contacts de la voie tension (section II.5.b – B.1).

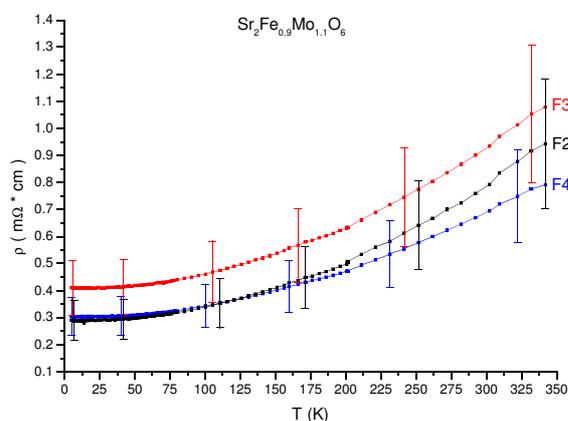


Fig. IV.28 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  en fonction de la température

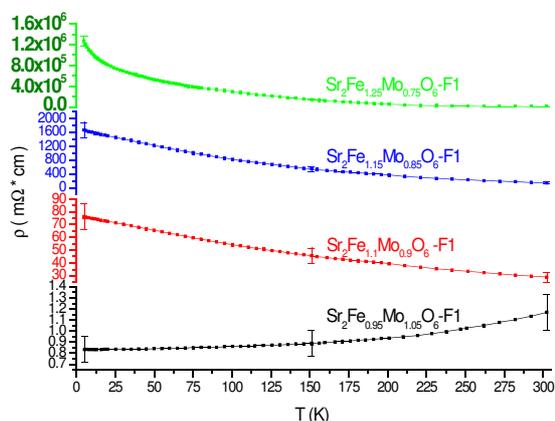


Fig. IV.29 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ( $x=0,95; 1, 1,15$  et  $1,25$ ) en fonction de la température

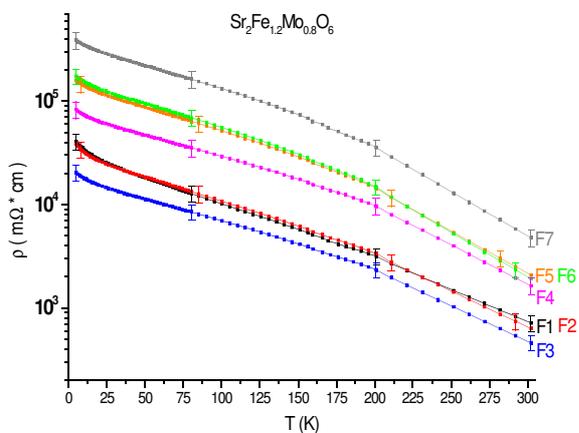


Fig. IV.30 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  en fonction de la température

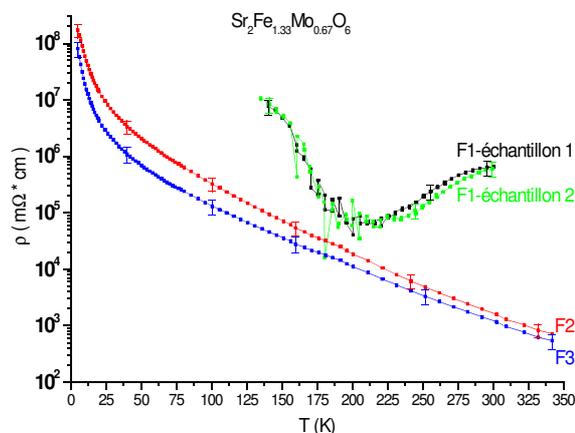


Fig. IV.31 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  en fonction de la température

Comme précédemment l'analyse des données a été effectuée en s'intéressant, d'une part, à l'influence du taux de substitution et, d'autre part, à celle des traitements thermiques successifs.

Avant de discuter l'influence du taux de substitution, rappelons que d'après la structure électronique de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  : (chapitre I, section I.3) les électrons provenant des cations fer sont localisés et ne participent pas à la conduction qui est donc assurée par les électrons délocalisés provenant des cations molybdène. En suivant cette description, on peut envisager, dans une interprétation simpliste qu'un excès de molybdène introduit dans le système des électrons délocalisés qui améliorent la conduction électrique. En revanche, un excès de fer entraîne une diminution du nombre des électrons délocalisés ; par conséquent la conductivité électrique diminue. Pour être plus précis, il faut également tenir compte des modifications de valence résultant de la conservation de la neutralité électrique. En admettant que la stœchiométrie en oxygène reste constante, la substitution d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par un ion  $\text{Mo}^{\text{V}}$  ( $4d^1$ ) s'accompagne formellement de la réduction de deux ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en deux ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (ou de deux ions  $\text{Mo}^{\text{V}}$  en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ), ce qui introduit donc au total trois électrons supplémentaires (par ion molybdène introduit) dont au moins un délocalisé. De façon analogue, la substitution d'un ion  $\text{Mo}^{\text{V}}$  par un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$  s'accompagne formellement de l'oxydation de deux ions  $\text{Mo}^{\text{V}}$  en deux ions  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ce qui élimine trois électrons délocalisés. On remarque alors que pour  $x = 1,33$ , il ne devrait plus y avoir d'électrons délocalisés et que cette composition devrait être isolante. L'évolution des résistivités des compositions que nous avons étudiées est globalement en accord avec l'approche qui vient d'être décrite. Les échantillons de la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$  présentent la résistivité la plus faible, inférieure à  $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  tandis que ceux de la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,67}\text{O}_6$  ont la résistivité la plus élevée, supérieure à  $1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  à l'ambiante et  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  à 5 K. Les compositions voisines ( $0,9 \leq x \leq 1,1$ ) de celle du composé de référence  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ont des résistivités qui restent voisines de celles déterminées pour celui-ci (de 3 à  $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  pour les échantillons F3 à F7, section III.7), en revanche les compositions plus riches en fer présentent des résistivités nettement plus élevées dont l'augmentation ne peut probablement pas être seulement attribuée à la diminution du nombre de porteurs. A cet égard, les évolutions des résistivités en fonction de la température sont également significatives.

Les résultats expérimentaux peuvent être séparés en deux domaines s'étendant de part et d'autre de la composition de référence. La résistivité des échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  que nous avons préparés varie peu avec la température (section III.7), en revanche quand on s'écarte de cette

composition, la dépendance en température apparaît plus marquée.

➤ Dans le domaine  $x < 1$  :

Les résistivités des échantillons des deux compositions étudiées augmentent assez lentement avec la température et sont pratiquement constantes en dessous de 100 K. Ces échantillons ont donc un comportement de type métallique.

➤ Dans le domaine  $x > 1$  :

La résistivité des échantillons diminue quand la température augmente, présentant un comportement de type semi-conducteur. Plus la teneur en fer  $x$  devient importante, plus la différence entre la résistivité à basse température et celle à l'ambiante augmente. Cet effet est particulièrement marqué pour les échantillons F2 et F3 de la composition  $x = 1,33$ . Les évolutions observées suggèrent que, dans les échantillons riches en fer, les électrons de conduction sont de moins en moins délocalisés et que l'on passe progressivement à une conduction par saut activée thermiquement.

Dans l'analyse présentée ci-dessus nous avons négligé l'influence des recuits sur les résistivités des échantillons de  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ayant la même composition chimique car on observe que ce facteur semble avoir une contribution moins importante que des variations de composition présentant des écarts  $\Delta x$  d'au moins 0,05. Les traitements thermiques accompagnés de broyages intermédiaires ont deux effets sur les échantillons : l'amélioration de l'ordre fer-molybdène, mais aussi la modification de la microstructure. L'influence des recuits est très variable suivant la composition considérée. Les écarts de résistivité entre les échantillons de la série  $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$  sont pratiquement négligeables compte tenu des incertitudes expérimentales. En revanche, la résistivité des échantillons  $Sr_2Fe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  a tendance à augmenter avec le nombre de frittages. Ce résultat est à première vue surprenant car lors des recuits l'ordre fer-molybdène augmente (d'après les résultats de diffraction de rayons X et d'aimantation à saturation – figure IV.27), ainsi que la masse volumique (fig. IV.1.b) et la taille de grains (figures IV.6.a-f). L'évolution de la microstructure ne paraissant pas justifier l'augmentation de la résistivité, celle-ci peut être due à l'amélioration de l'ordre fer-molybdène qui limiterait ici la délocalisation des électrons de conduction. On ne peut cependant écarter le rôle que pourrait jouer l'existence de défauts d'oxygène en particulier s'ils étaient localisés aux joints de grains.

Comme indiqué précédemment la composition  $Sr_2Fe_{1,33}Mo_{0,67}O_6$  ne devrait pas contenir d'électrons mobiles et devrait avoir un comportement isolant, les résistivités des échantillons

étudiés sont effectivement très élevées. Le premier échantillon de cette série (F1), présente une résistivité dont la dépendance en température a une allure très particulière ce que nous avons pu vérifier sur deux échantillons taillés dans la même pastille (fig. IV.31). Un tel accident marqué sur la courbe de résistivité pourrait correspondre à une transition métal-isolant. Nous n'avons pas pu mesurer la résistivité à plus basse température en raison de la très grande résistance électrique de l'échantillon à mesurer. Il est très probable que le fort désordre fer-molybdène (qui génère aussi le changement de symétrie cristalline) soit responsable du comportement très particulier de cet échantillon et non pas la microstructure qui ne diffère pas de manière sensible de celle du deuxième échantillon de la série (F2). Une fois qu'un certain ordre fer-molybdène est acquis, la microstructure joue de nouveau le rôle dominant sur la variation de la résistivité : l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6$ -F3 est moins résistif que  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6$ -F2, le premier ayant des grains plus gros, bien interconnectés (figures IV.8.b-c) et une masse volumique plus grande (figure IV.1.c). Pour cette composition, on ne peut par ailleurs pas écarter que de faibles écarts à la composition nominale puissent jouer un rôle important. En effet, la composition théorique devant correspondre à un composé isolant, ces faibles écarts peuvent être assimilés à un dopage en porteurs de charge.

En conclusion, la résistivité des compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  est influencée par les facteurs suivants :

- le taux de substitution  $x$  qui s'avère être le facteur le plus important. Les écarts à  $x = 1$  modifient le nombre d'électrons délocalisés qui assurent la conduction, agissant en même temps sur la structure de bandes du matériau : le déplacement du niveau de Fermi entraîne la destruction de l'état de demi-métal pour les valeurs importantes de  $x$ .
- les conditions de préparation qui ont des effets sur la résistivité intrinsèque sensible à l'ordre des cations fer et molybdène et sur la résistivité extrinsèque dépendant de la microstructure et de la composition des joints.

Nos résultats sont en accord avec ceux publiés par Liu et al. [Liu 2003b] au niveau des comportements de la résistivité en fonction de la température : de type métallique pour  $x < 1$  et semi-conducteur pour  $x > 1,2$ . Les valeurs des résistivités annoncées par ces auteurs (fig. IV.32) sont cependant très grandes par rapport à nos résultats (figures IV.28-31) pour  $x = 0,9$  ;  $0,95$  ;  $1$  ;  $1,1$  et comparables pour  $x = 1,2$ . De plus, ces auteurs annoncent l'existence d'une transition métal-semi-conducteur pour  $x = 0,8 - 1,1$  (fig. IV.33) que nous n'avons pas observée pour nos échantillons avec  $x = 0,9-1,1$ . Les différences de comportement entre nos échantillons et ceux de

Liu et al. pourraient avoir pour origine des conditions de synthèse différentes.

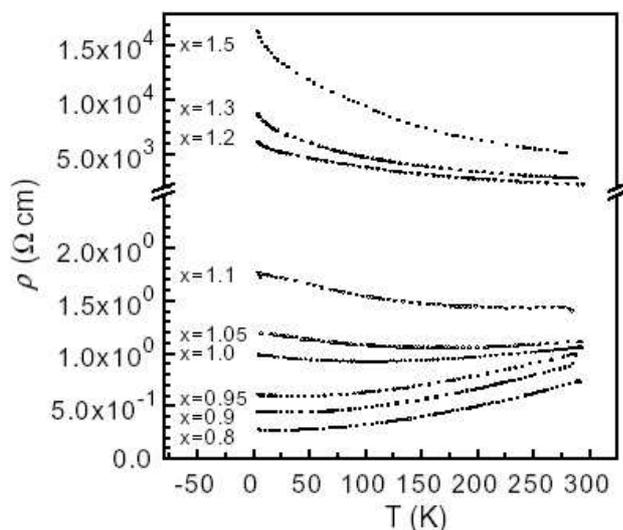


Fig. IV.32 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  en fonction de la température [Liu 2003b]

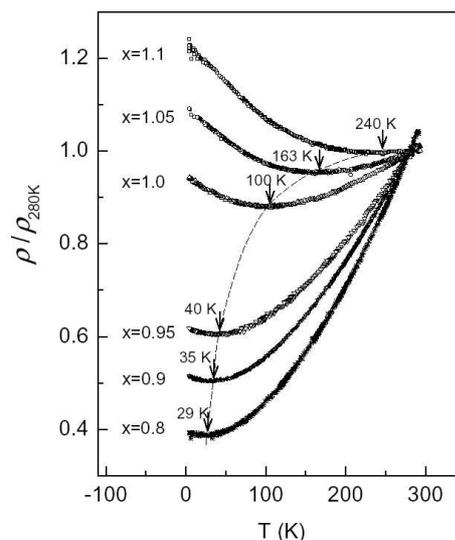


Fig. IV.33 : Variation du rapport  $\rho/\rho_{280K}$  pour les compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  ( $x < 1,2$ ) en fonction de la température. Les flèches indiquent les températures des transitions métal-semi-conducteur [Liu 2003b]

## IV.7 Magnétorésistance

Les compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  présentent une magnétorésistance négative. Nous avons mesuré, à différentes températures, la magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour des champs forts (de  $-5,5$  T à  $+5,5$  T) ou faibles (de  $-1$  T à  $+1$  T). Les courbes obtenues les plus significatives sont présentées sur les figures IV.34-IV.40. On observe une bonne symétrie des courbes pour les deux sens du champ magnétique et l'absence de coercitivité.

La composition  $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$  ne présente pas de fortes variations de la magnétorésistance à la suite des traitements thermiques effectués. L'échantillon  $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$ -F4 présente la plus faible magnétorésistance dans la plupart des conditions représentées sur la figure IV.41. Il faut noter un aspect particulier de ces échantillons : les valeurs de la magnétorésistance à 250 et 300 K sont très proches sous champ fort (5,5 T - fig. IV.34.b). Malheureusement, une telle particularité ne peut pas être exploitée pour des applications pratiques en raison de l'intensité du champ magnétique nécessaire.

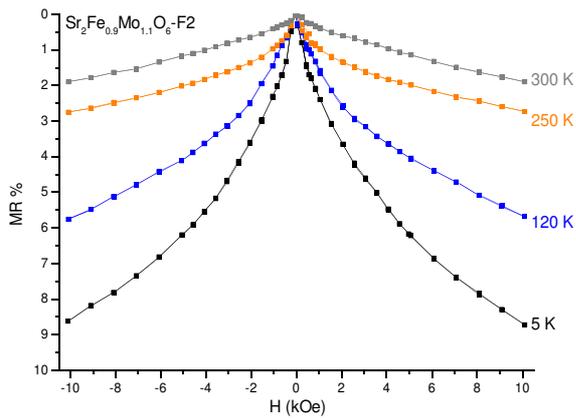


Fig. IV.34.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6\text{-F2}$  sous champ faible

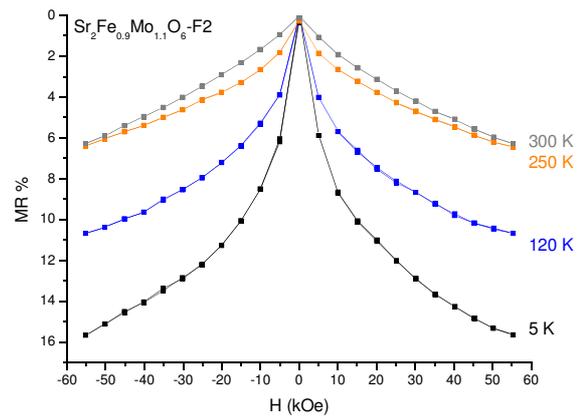


Fig. IV.34.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6\text{-F2}$  sous champ fort

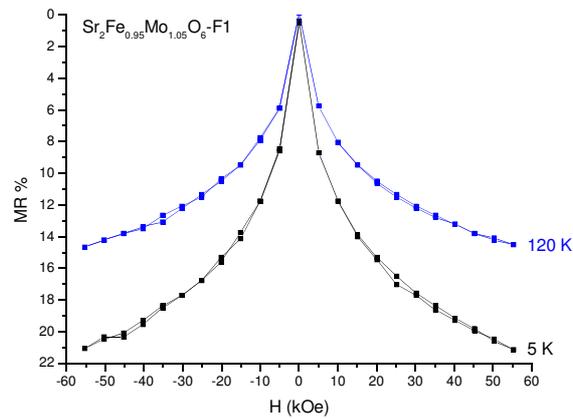


Fig. IV.35 : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{1.05}\text{O}_6\text{-F1}$  sous champ fort

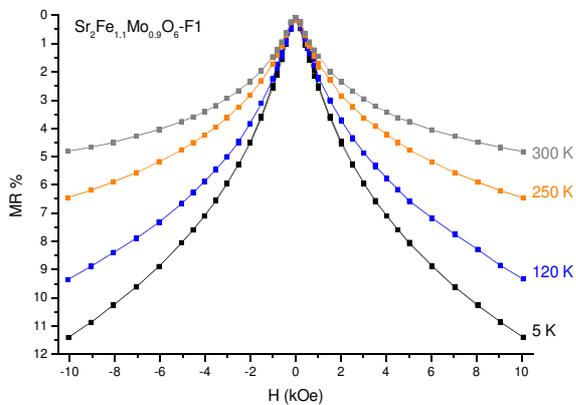


Fig. IV.36.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6\text{-F1}$  sous champ faible

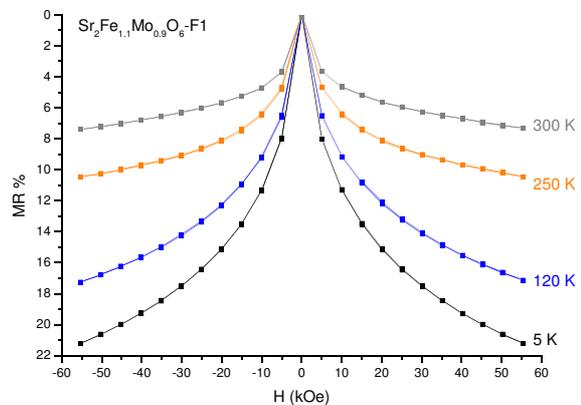


Fig. IV.36.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6\text{-F1}$  sous champ fort

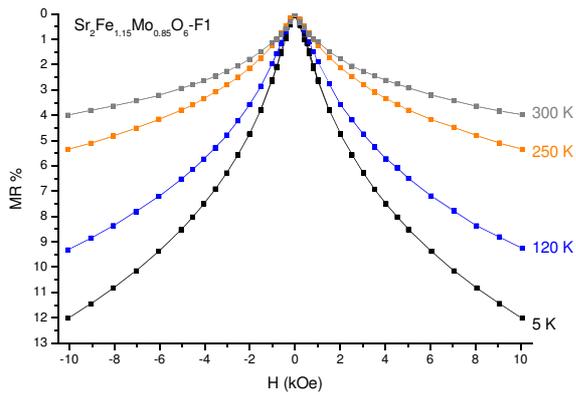


Fig. IV.37.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.15}Mo_{0.85}O_6$ -F1 sous champ faible

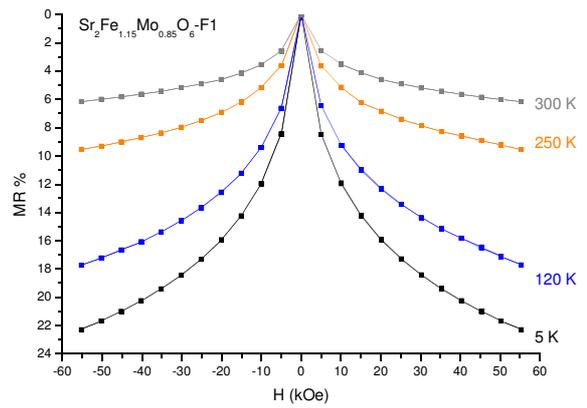


Fig. IV.37.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.15}Mo_{0.85}O_6$ -F1 sous champ fort

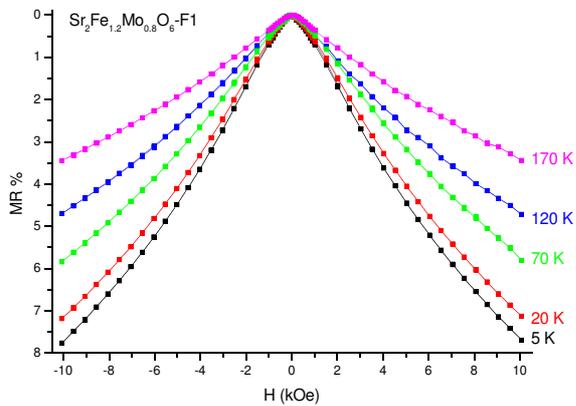


Fig. IV.38.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F1 sous champ faible

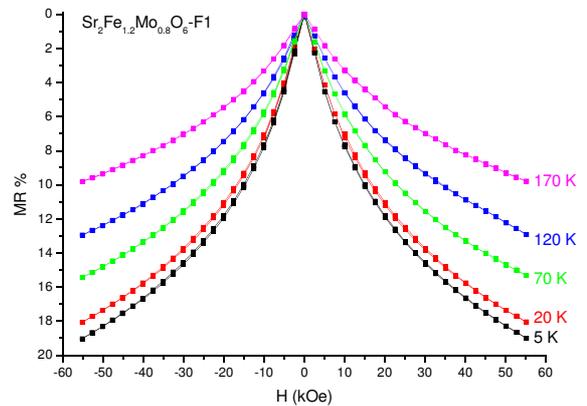


Fig. IV.38.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F1 sous champ fort

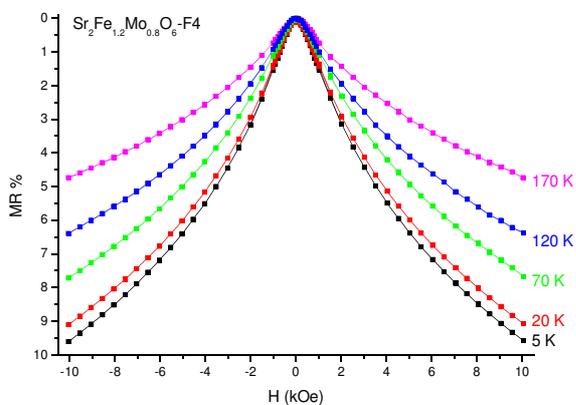


Fig. IV.38.c : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F4 sous champ faible

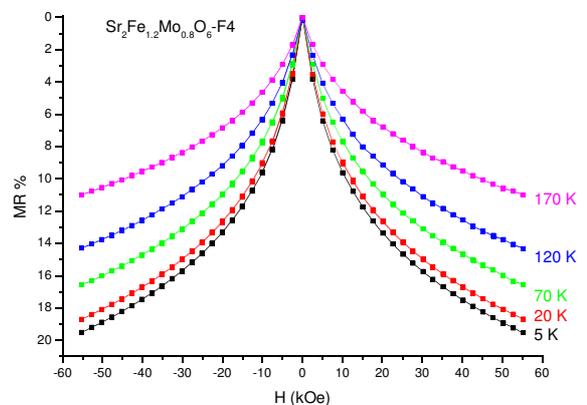


Fig. IV.38.d : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ -F4 sous champ fort

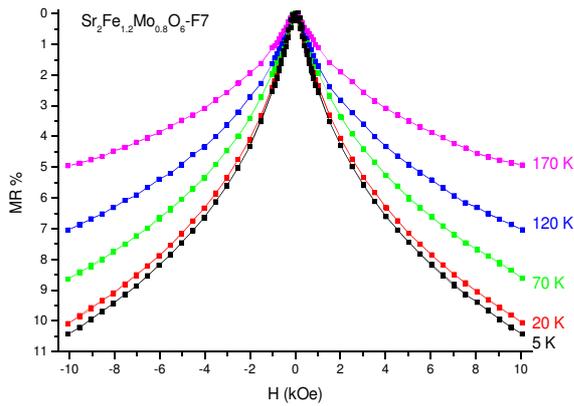


Fig. IV.38.e : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6\text{-F7}$  sous champ faible

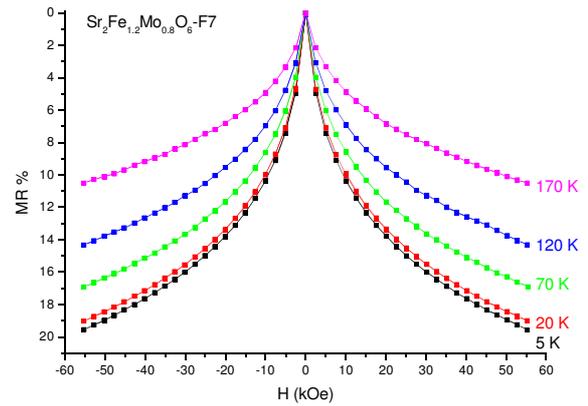


Fig. IV.38.f : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6\text{-F7}$  sous champ fort

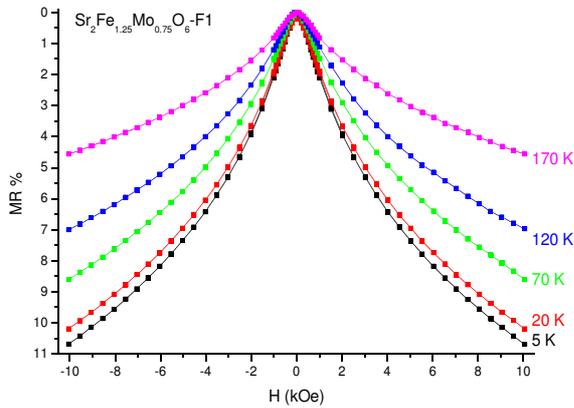


Fig. IV.39.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6\text{-F1}$  sous champ faible

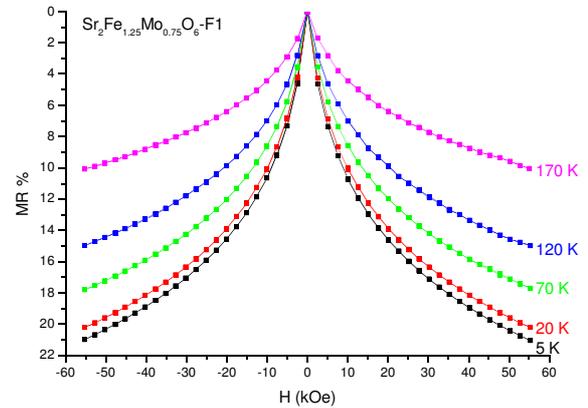


Fig. IV.39.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6\text{-F1}$  sous champ fort

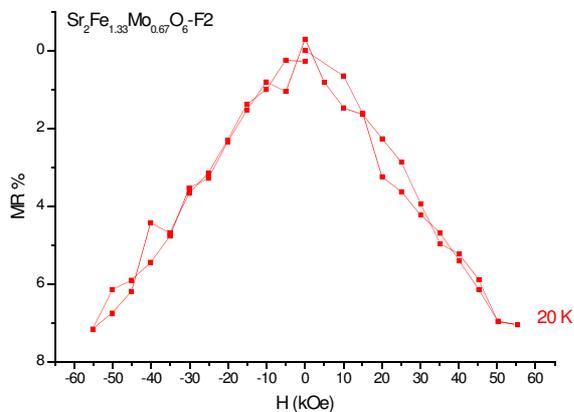


Fig. IV.40.a : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6\text{-F2}$  sous champ fort

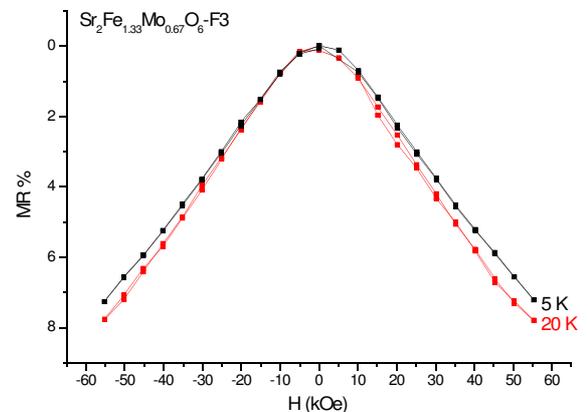


Fig. IV.40.b : Courbes de magnétorésistance pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6\text{-F3}$  sous champ fort

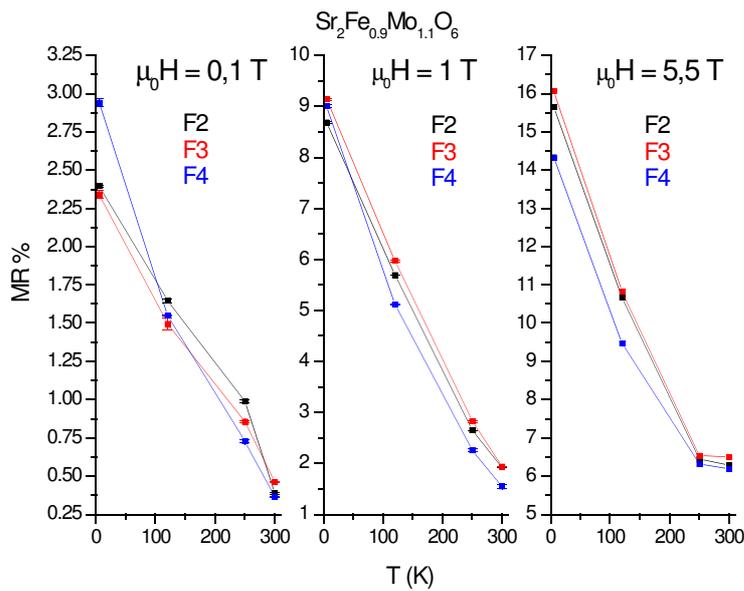


Fig. IV.41 : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la température ( $T=5, 120, 250$  et  $300$  K) sous différents champs magnétiques pour les échantillons de  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  (F2-F4). L'origine des barres d'erreur représentées a été discutée dans le chapitre III, section III.8.

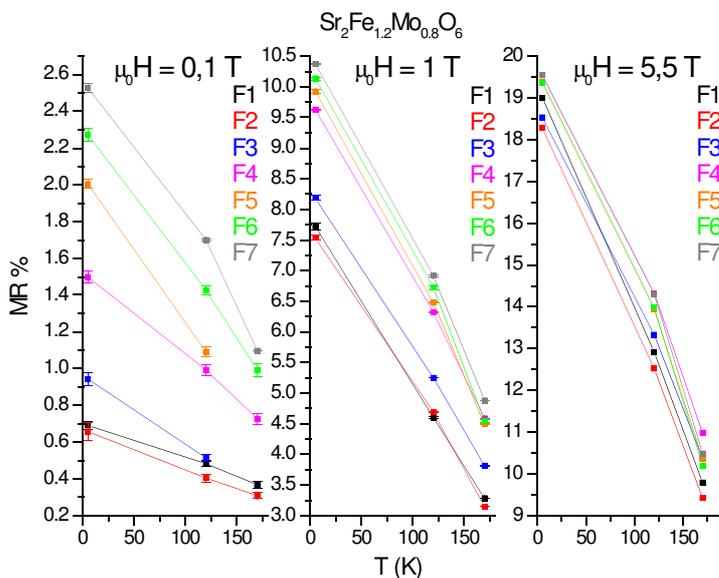


Fig. IV.42 : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la température ( $T=5, 120,$  et  $170$  K) sous différents champs magnétiques pour les échantillons de  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (F1-F7). L'origine des barres d'erreur représentées a été discutée dans le chapitre III, section III.8.

Les courbes de magnétorésistance obtenues à 250 et 300 K pour la composition  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  sont très bruyantes et ne sont pas exploitables. A plus basse température, on remarque que les traitements thermiques de frittage effectués sur cette composition améliorent la magnétorésistance, surtout sous champ faible (fig. IV.42). La corrélation entre la magnétorésistance et l'aimantation des échantillons de cette série sous champ faible (0,1 T) et à basse température (5K) (fig. IV.43) rend compte de l'influence de l'ordre Fe/Mo sur la valeur de la magnétorésistance obtenue [Hernandez 2001, Feng 2004], la microstructure des échantillons  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  n'étant pas très différente d'un échantillon à l'autre. Pour les échantillons de  $Sr_2FeMoO_6$  nous n'avons pas pu mettre en évidence cette corrélation à cause des

différences significatives de microstructure au sein de la série d'échantillons étudiés.

Les échantillons de la série  $Sr_2Fe_{1.33}Mo_{0.67}O_6$  qui ont une résistivité très élevée ne présentent pas de magnétorésistance mesurable au voisinage de la température ambiante. A basse température

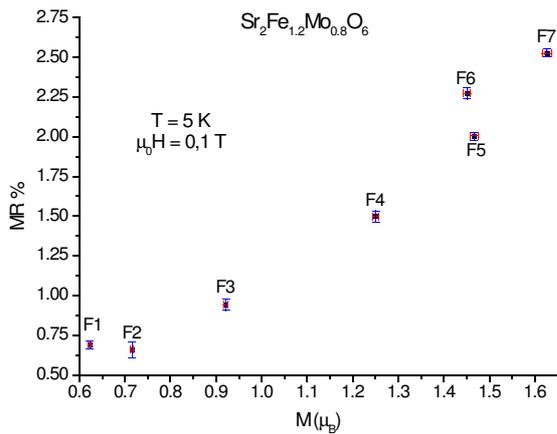


Fig. IV.43 : Corrélation entre la magnétorésistance et l'aimantation des échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$  (F1-F7) à 5 K sous un champ de 0,1T. Les barres d'erreur des valeurs de l'aimantation proviennent de l'imprécision de pesée (chapitre II, section II.4.b.1)

(fig. IV.40.a-b), les échantillons F2 et F3 présentent cependant une magnétorésistance non négligeable en champ fort. Un résultat particulier à signaler: la valeur de la magnétorésistance de l'échantillon F3 à 5 K est inférieure à celle à 20 K, phénomène inhabituel pour les pérovskites doubles  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ . Il ne semble pas possible de corrélérer cela avec les autres caractéristiques de cet échantillon.

Le deuxième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est le taux de

substitution  $x$  dans la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ . Nous avons choisi de représenter sur les figures IV.44.a-b les valeurs de la magnétorésistance à 5 K et 120 K (disponibles pour la plupart des échantillons) sous un champ magnétique d'intensité moyenne (1 T) en fonction du taux de substitution  $x$ .

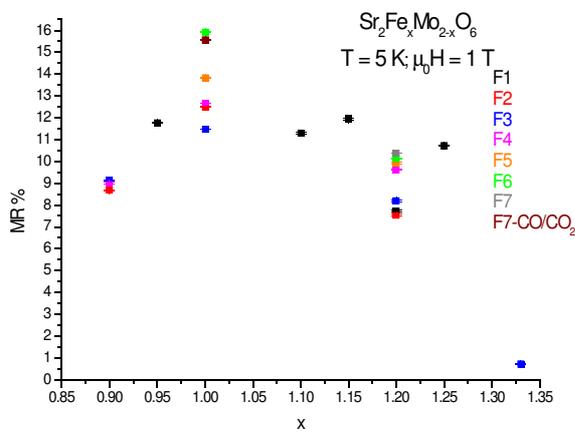


Fig. IV.44.a : Évolution de la magnétorésistance en fonction du taux de substitution  $x$ , à 5 K sous un champ magnétique de 1 T

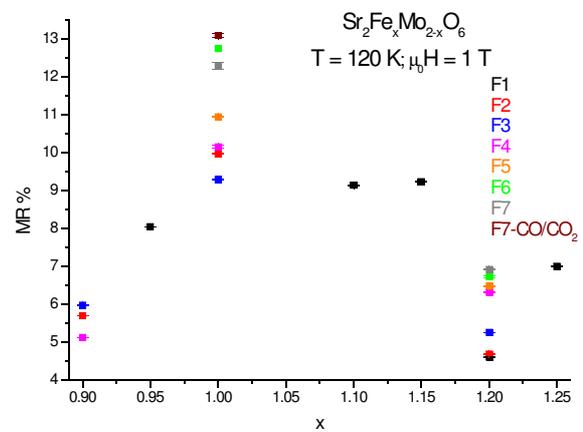


Fig. IV.44.b : Évolution de la magnétorésistance en fonction du taux de substitution  $x$ , à 120 K sous un champ magnétique de 1 T

On constate que le maximum de magnétorésistance est obtenu pour la composition de référence,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $x = 1$ ), pour laquelle le paramètre d'ordre  $\eta$  est maximal ; chaque écart par rapport à  $x = 1$  produit une diminution de l'ordre fer-molybdène et par conséquent une diminution de magnétorésistance.

Cette observation est en accord avec l'hypothèse de Sarma et al. : le désordre d'antisites

affecte la densité d'états au niveau de Fermi, détruisant la nature demi-métallique du matériau, nature nécessaire pour obtenir une magnéto-résistance élevée [Sarma 2000b, Sarma 2001].

## IV.8 Conclusions

La synthèse des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  montre que le réseau pérovskite double de  $Sr_2FeMoO_6$  est assez adaptable du point de vue des substitutions fer-molybdène, surtout vers les compositions les plus riches en fer ( $x > 1$ ). Dans les conditions de synthèse utilisées ici, le domaine d'existence de la phase pérovskite double est moins étendu pour les compositions riches en molybdène ( $x < 1$ ). Si la stœchiométrie en oxygène n'est pas modifiée, la substitution du molybdène par le fer entraîne une augmentation de la valence moyenne du fer ou de celle du molybdène. A l'inverse, la substitution du molybdène par le fer entraîne une diminution de la valence moyenne du fer ou de celle du molybdène. Les évolutions peuvent être atténuées par une modification de la stœchiométrie en oxygène se traduisant par la formation de lacunes anioniques dans le premier cas et de lacunes cationiques dans le second.

Les phases  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  avec des valeurs de  $x$  proches de 1 sont difficilement discernables par diffraction de rayons X car elles présentent des variations de paramètres de maille très faibles. Pour les valeurs de  $x$  les plus élevées, des différences plus marquées apparaissent : atténuation ou même disparition de la raie de surstructure et changement de symétrie cristalline (de quadratique en cubique) pour  $x \geq 1,25$ .

La température de Curie des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  augmente faiblement avec le taux de substitution du molybdène par le fer ( $x$ ) en raison d'un renforcement des interactions antiferromagnétiques de résultante non-nulle. Malheureusement, cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la magnéto-résistance attribuable à la diminution de l'aimantation.

Les propriétés électriques des phases  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  sont fortement influencées par la composition fer-molybdène : un excès de molybdène ( $x < 1$ ) augmente le nombre d'électrons délocalisés et la phase présente alors un comportement de type métallique. En revanche, un excès de fer ( $x > 1$ ) augmente le nombre d'électrons localisés et le comportement devient de type semi-conducteur.

Le taux de substitution du molybdène par le fer ( $x$ ) est également le facteur le plus important pour le phénomène de magnétorésistance. Plus la valeur de  $x$  s'écarte de 1, plus la magnétorésistance diminue. La magnétorésistance des échantillons d'une même composition est plus influencée par la variation du degré d'ordre fer-molybdène que par les variations de microstructure lors des recuits successifs.



## V Étude des compositions

### **Sr<sub>2</sub>FeCr<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>**

#### V.1 Généralités

Nous avons montré au chapitre précédent que le réseau pérovskite double de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> accepte un important taux de substitution du molybdène par le fer, malgré la forte différence de charges de ces cations. Nous nous sommes alors proposé d'analyser les effets de la substitution du molybdène par un autre cation trivalent, Cr<sup>III</sup>. Le chrome appartient au même groupe du tableau périodique que le molybdène, de plus, la différence entre les rayons ioniques de Cr<sup>III</sup> et Mo<sup>V</sup> est particulièrement faible ( $r_{Mo^V}=0,61 \text{ \AA}$  et  $r_{Cr^{III}}=0,615 \text{ \AA}$  [Shannon 1976]). Les principales différences entre la substitution du molybdène par le fer et par le chrome proviennent de la différence des configurations électroniques de ces cations (Cr<sup>III</sup>: 3d<sup>3</sup> et Fe<sup>III</sup>: 3d<sup>5</sup>).

Nous présentons ici les conditions de synthèse et l'analyse des propriétés physico-chimiques des solutions solides Sr<sub>2</sub>FeCr<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> ( $0,1 \leq x \leq 0,25$ ).

#### V.2 Synthèse

Nous avons utilisé la procédure de synthèse à l'état solide. Comme précurseurs nous avons utilisé des mélanges stœchiométriques de SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub> qui ont été décarbonatés par un traitement thermique sous balayage de gaz réducteur (Ar+H<sub>2</sub>), suivi de traitements de frittage (tableau V.a).

L'équation chimique décrivant le processus de synthèse est la suivante:



Tableau V.a : Conditions des traitements thermiques pour la synthèse des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$ 

<b>Décarbonatation</b>	<b>Premier frittage - F1</b>	<b>Deuxième frittage - F2</b>
Palier: 16h à 1200°C 110 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	Palier: 16h à 1200°C 110 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	Palier: 16h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar
<b>Troisième frittage - F3</b>	<b>Quatrième frittage - F4</b>	<b>Cinquième frittage - F5</b>
Palier: 16h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	Palier: 24h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar	Palier: 24h à 1200°C 330 mL/h H <sub>2</sub> 5% dans Ar

Toutes les compositions ( $x = 0,1 ; 0,15 ; 0,2$  et  $0,25$ ) ont été préparées simultanément (nous avons en effet travaillé avec des quantités relativement faibles :  $\sim 2,5$  g pour chaque composition).

La décarbonatation et les trois premiers frittages (avec des broyages et pastillages intermédiaires) ne s'avèrent pas suffisants pour éliminer la phase parasite  $SrMoO_4$ . Après un quatrième traitement de frittage plus long, nous avons obtenu un matériau exempt d'impuretés. Les échantillons ainsi obtenus, conservés environ une semaine à l'air ambiant, présentaient des traces de  $SrMoO_4$ . Un cinquième traitement de frittage s'est avéré nécessaire pour éliminer complètement cette phase parasite. Les échantillons obtenus après le cinquième frittage ont pu être conservés longtemps dans un dessiccateur sous vide sans aucun signe d'oxydation. Ces observations montrent que les compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  sont très sensibles à l'humidité atmosphérique et que la tendance à l'oxydation de ces phases est encore plus forte que pour  $Sr_2FeMoO_6$ .

### V.3 Microstructure

Les micrographies électroniques (fig. V.1.a-h) montrent une tendance à la densification des échantillons avec l'augmentation de la teneur en chrome. Ce phénomène ne comporte pas nécessairement une variation de taille des grains, mais plutôt une amélioration de l'empilement de ceux-ci. Par exemple, l'échantillon  $Sr_2FeCr_{0,2}Mo_{0,8}O_6$ -F5 a une taille de grains comparable à  $Sr_2FeCr_{0,25}Mo_{0,75}O_6$ -F5 (figures V.1.f et V.1.h, respectivement) mais l'empilement des grains pour  $Sr_2FeCr_{0,25}Mo_{0,75}O_6$ -F5 est meilleur que pour le premier (figures V.1.e et V.1.f, respectivement).

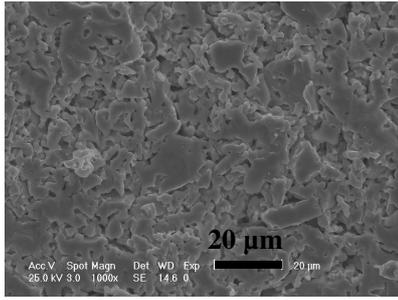


Fig. V.1.a :  $Sr_2FeCr_{0.1}Mo_{0.9}O_6 - F5 - X1000$

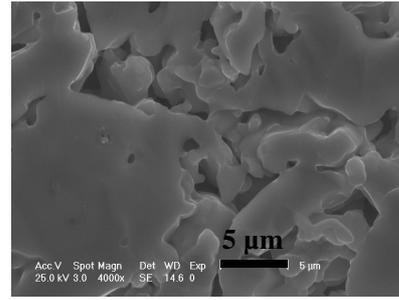


Fig. V.1.b :  $Sr_2FeCr_{0.1}Mo_{0.9}O_6 - F5 - X4000$

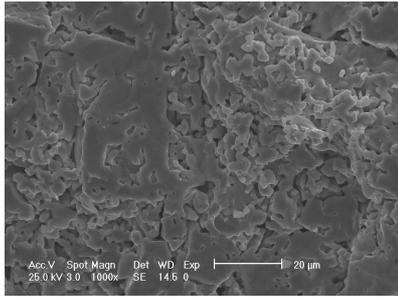


Fig. V.1.c :  $Sr_2FeCr_{0.15}Mo_{0.85}O_6 - F5 - X1000$

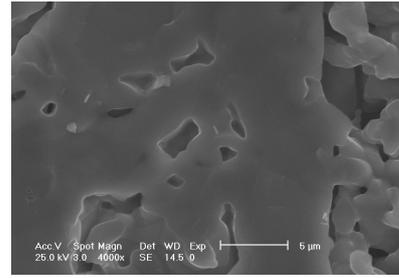


Fig. V.1.d :  $Sr_2FeCr_{0.15}Mo_{0.85}O_6 - F5 - X4000$

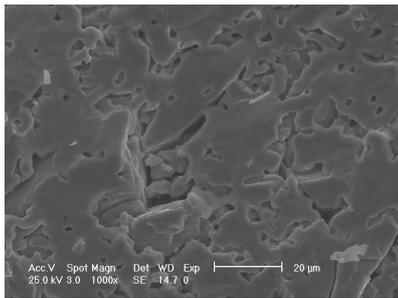


Fig. V.1.e :  $Sr_2FeCr_{0.2}Mo_{0.8}O_6 - F5 - X1000$

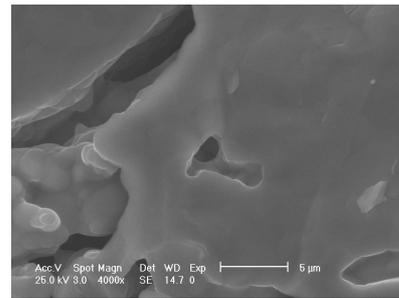


Fig. V.1.f :  $Sr_2FeCr_{0.2}Mo_{0.8}O_6 - F5 - X4000$

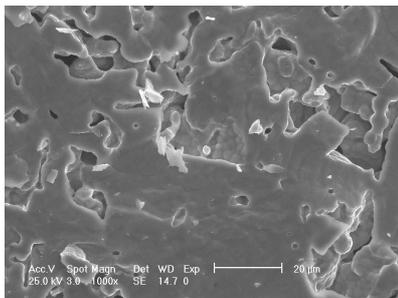


Fig. V.1.g :  $Sr_2FeCr_{0.25}Mo_{0.75}O_6 - F5 - X1000$

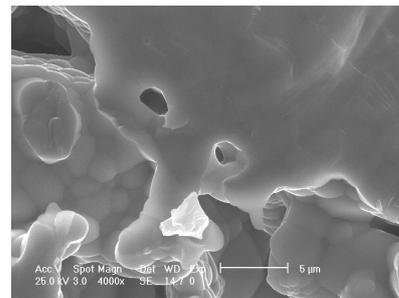


Fig. V.1.h :  $Sr_2FeCr_{0.25}Mo_{0.75}O_6 - F5 - X4000$

Lors des opérations de sciage des pastilles (à l'aide d'une lame diamantée) pour la préparation des échantillons destinés aux mesures électriques nous avons observé une augmentation de la dureté de ces échantillons avec le taux de substitution du molybdène par le chrome. Cette constatation est en accord avec les observations sur l'évolution de la densification évoquées ci-dessus.

## V.4 Structure cristalline

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction de rayons X à la température ambiante. Comme dans le cas des substitutions par le fer, les diffractogrammes sont caractérisés par une disparition progressive des pics caractéristiques de la surstructure des pérovskites doubles ordonnées (fig. V.2.a-d). De plus, l'analyse des diffractogrammes de rayons X obtenus montre que les échantillons ne contiennent pas d'impuretés ( $SrMoO_4$  ou de fer métallique) en quantité détectable par cette technique. L'affinement de Rietveld des diffractogrammes de haute résolution a été effectué en utilisant le groupe d'espace quadratique I 4/mmm. Les positions atomiques utilisées pour le groupe d'espace I 4/mmm ont été présentées dans le chapitre III, section III.5 (tableau III.b).

La différence très faible entre les facteurs de structure du chrome et du fer ne permet pas de faire la distinction entre ces cations par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X. Par conséquent, nous n'avons pas affiné le taux d'occupation du chrome. Nous avons considéré pour les affinements de Rietveld que le chrome est distribué de manière égale entre les sites du fer et du molybdène et nous avons affiné le taux d'occupation pour le molybdène et le fer. Les résultats obtenus (tableau V.b) seront interprétés de la manière suivante : le taux d'occupation du molybdène sur chaque site B est un paramètre significatif car le contraste entre celui-ci et le fer ou le chrome est suffisamment grand (différence significative entre les facteurs de structure). En revanche, pour le fer et le chrome ce n'est que la somme de leur taux d'occupation sur chaque site B qui est significative. Par conséquent, l'affinement de Rietveld des diffractogrammes de rayons X nous fournit pour chaque site B les taux d'occupation (Fe+Cr) et Mo. Une démarche similaire a été effectuée par Blasco et al. [Blasco 2002] et Feng et al. [Feng 2004] qui ont étudié des solutions solides  $Sr_2Fe_{1-x}Cr_xMoO_6$ .

Les positions atomiques et les taux d'occupation pour les atomes d'oxygène n'ont pas été affinés (voir commentaire du chapitre III, section III.5).

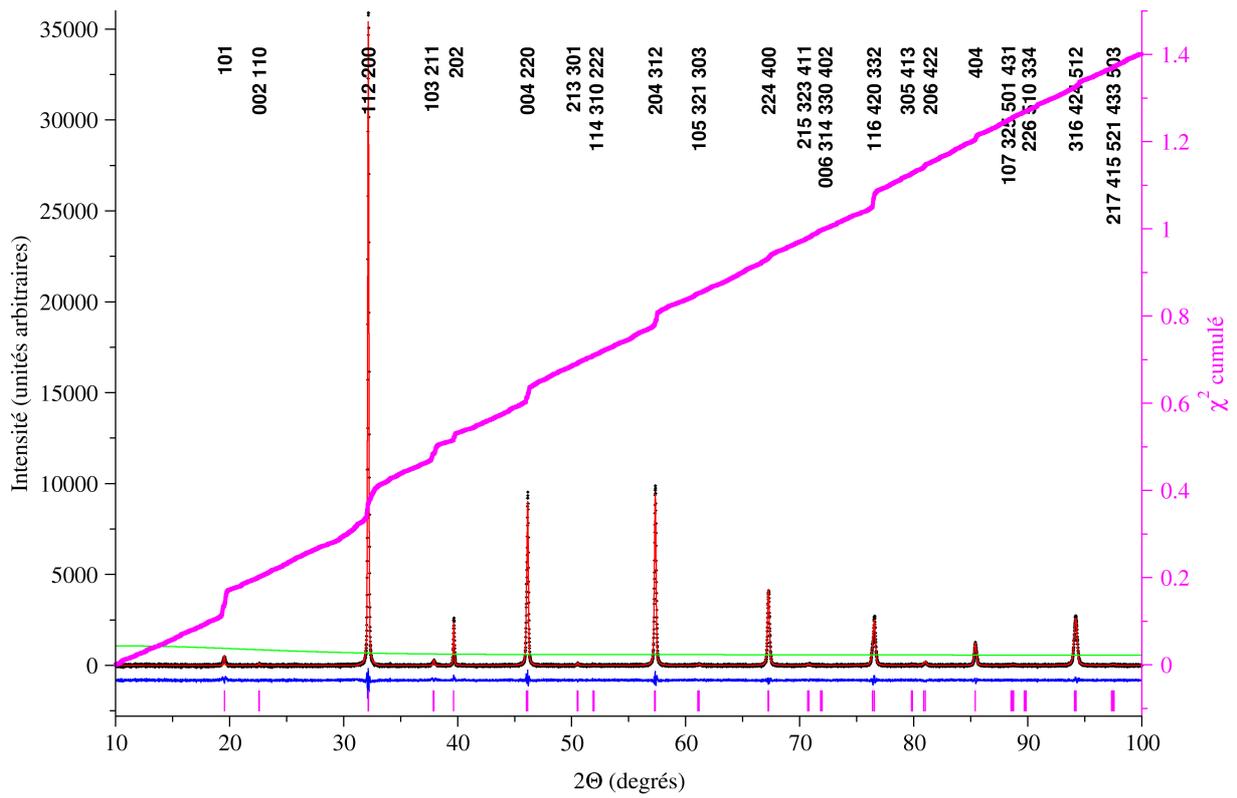


Fig. V.2.a : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$  - F5

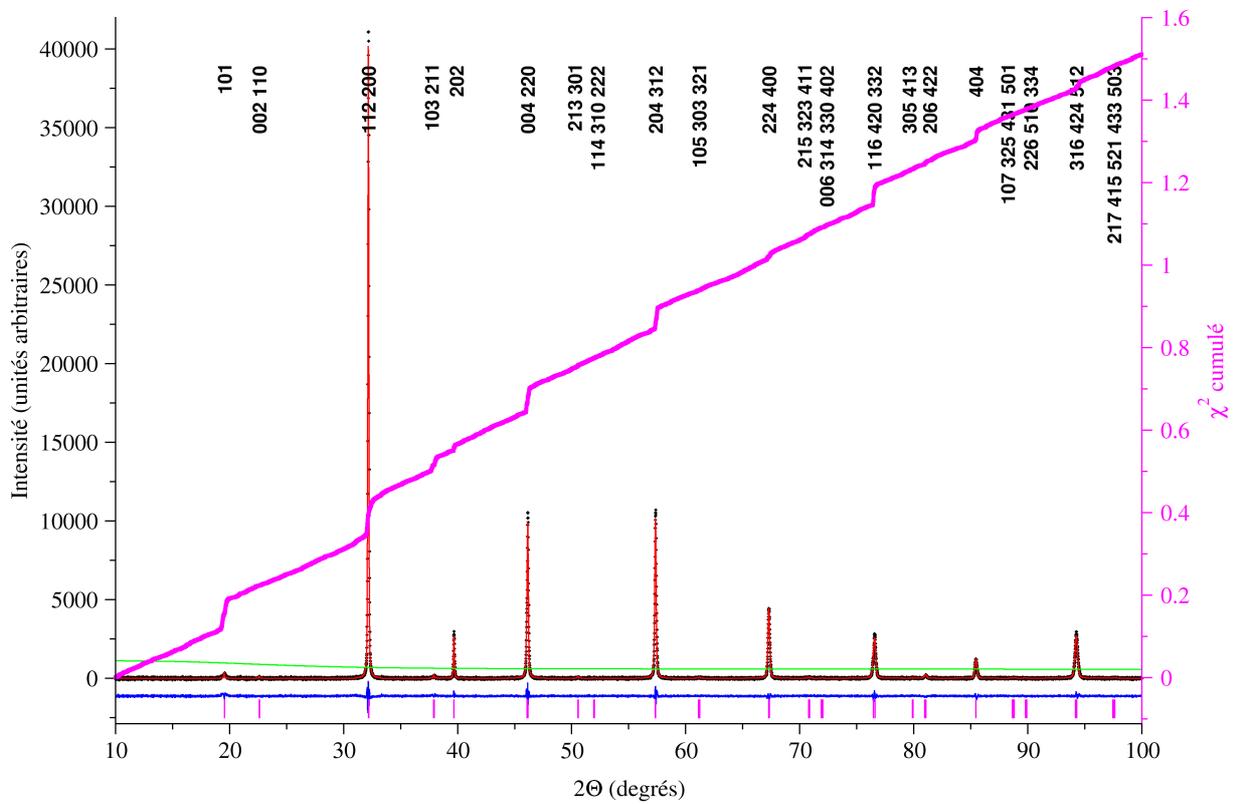


Fig. V.2.b : Affinement de Rietveld ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0.15}\text{Mo}_{0.85}\text{O}_6$  - F5

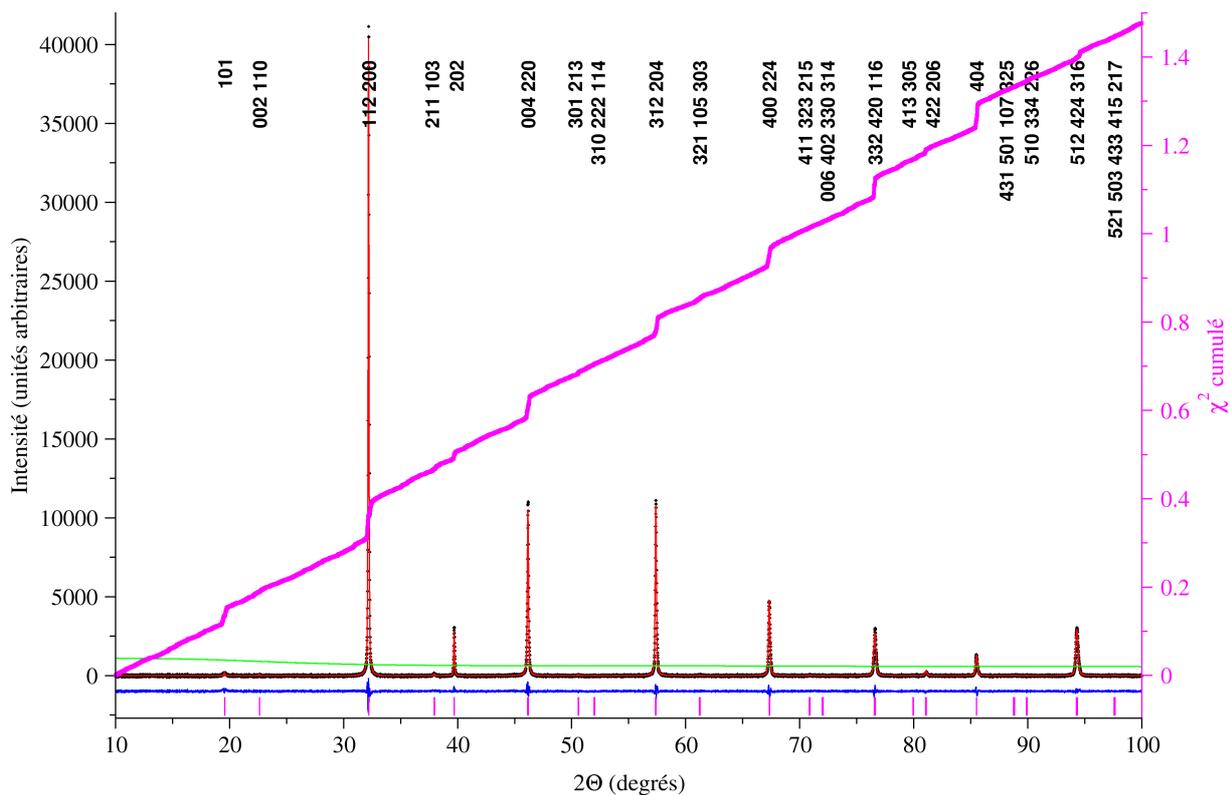


Fig. V.2.c : Affinement de Rietveld ( $CuK\alpha_1$ ) pour l'échantillon  $Sr_2FeCr_{0.2}Mo_{0.8}O_6 - F5$

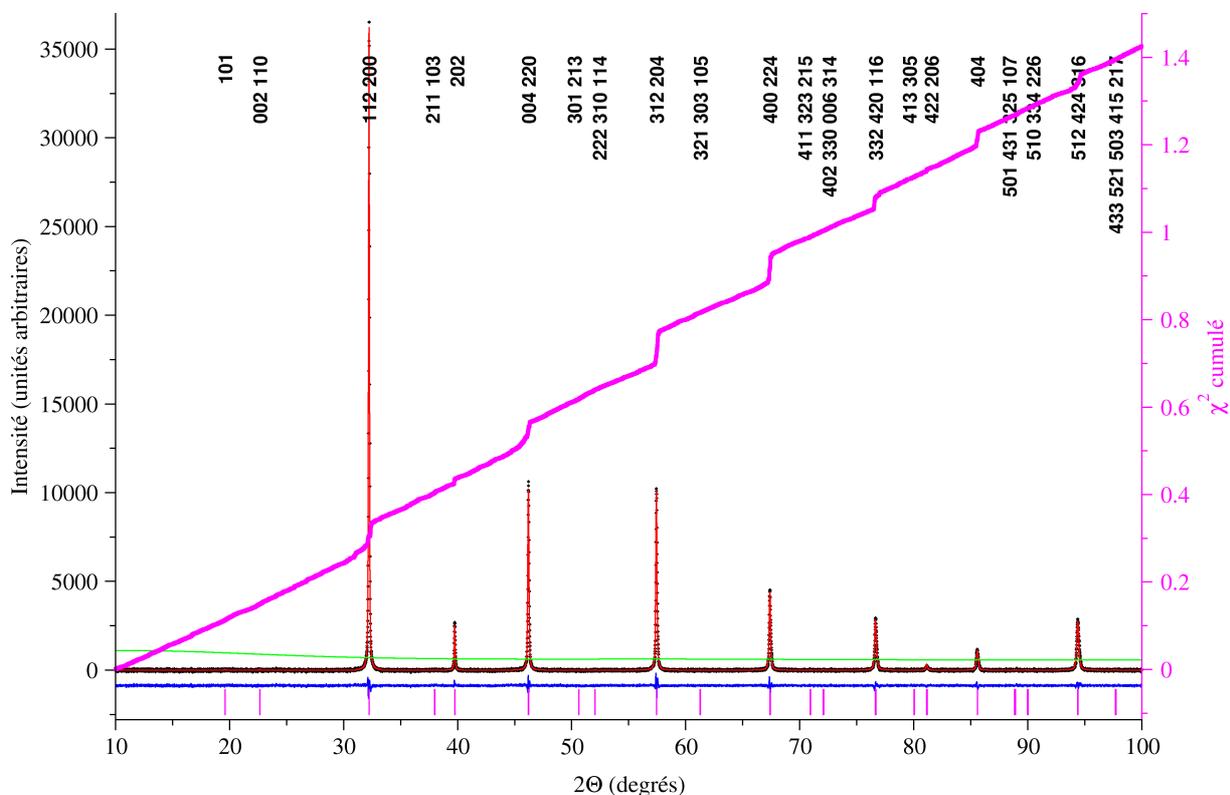


Fig. V.2.d : Affinement de Rietveld ( $CuK\alpha_1$ ) pour l'échantillon  $Sr_2FeCr_{0.25}Mo_{0.75}O_6 - F5$

Tableau V.b : Résultats des affinements de Rietveld pour les échantillons  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  - F5

Composition (x)	Atome / Position Wyckoff (I 4/mmm)							a = b (Å)	c (Å)	$V_{cellule\ elem.}$ (Å <sup>3</sup> )	Facteurs de reliabilité			
	Sr (4d)	O1 (4e)	O2 (8h)	Mo (2a)	Mo (2b)	Fe	Fe				$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$D_{dw}$	$\chi^2$
						[Cr]*	[Cr]*							
	$100U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )										± 0.0001	± 0.0002	± 0.016	3.28
Taux d'occupation														
0,1	0.95±0.06	0.50±0.42	2.50±0.26	0.65±0.08	1.21±0.10	1.21±0.10	0.65±0.08	5.5636	7.8839	244.033	3.28	4.18	1.580	1.406
	1	1	1	0.734±0.004	0.166±0.004	0.784±0.004	0.216±0.004							
						0.05	0.05							
0,15	1.25±0.06	0.81±0.51	2.63±0.30	0.61±0.09	1.68±0.11	1.68±0.11	0.61±0.09	5.5611	7.8768	243.600	3.37	4.33	1.424	1.516
	1	1	1	0.583±0.005	0.267±0.005	0.633±0.005	0.367±0.005							
						0.075	0.075							
0,2	1.31±0.07	0.65±0.64	2.58±0.37	0.60±0.10	1.75±0.12	1.75±0.12	0.60±0.10	5.5599	7.8703	243.293	3.30	4.24	1.487	1.482
	1	1	1	0.466±0.006	0.334±0.006	0.516±0.006	0.484±0.006							
						0.1	0.1							
0,25	1.60±0.07	1.33±0.60	3.00±0.32	0.34±0.14	2.48±0.17	2.48±0.17	0.34±0.14	5.5579	7.8654	242.961	3.26	4.20	1.470	1.430
	1	1	1	0.408±0.012	0.342±0.012	0.488±0.012	0.512±0.012							
						0.125	0.125							

\* - les taux d'occupation pour le chrome n'ont pas été affinés (voir texte)

Pour chaque composition et chaque ion, la première ligne donne la valeur de  $100U_{iso}$  (Å<sup>2</sup>) et la seconde le taux d'occupation du site considéré.

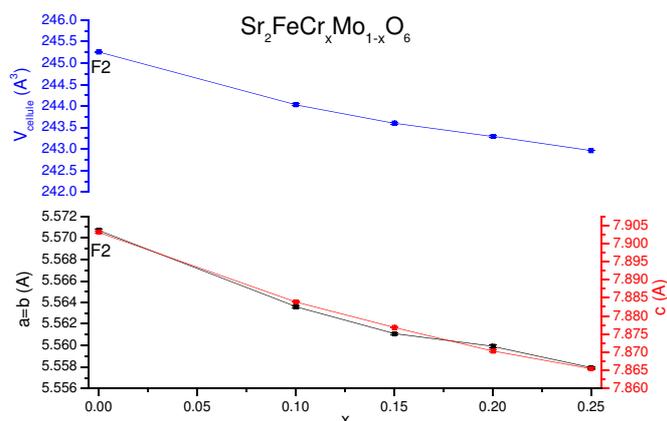


Fig. V.3 : Évolution des paramètres et du volume de la maille élémentaire pour les compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$ -F5. Pour la composition de référence ( $x=0$ ) les données proviennent de l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F2

Nous avons étudié la variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution  $x$  pour les compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  (figure V.3). Nous avons choisi de comparer les paramètres des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$ -F5 ( $x > 0$ ) avec l'échantillon  $Sr_2FeMoO_6$ -F2 ( $x = 0$ ) ; chacune de ces compositions étant synthétisée sans impuretés ( $SrMoO_4$ ) après le nombre de frittages indiqué.

Les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille quadratique diminuent légèrement avec la quantité de chrome présente dans la phase pérovskite double (fig. V.3.). Le volume de la maille élémentaire varie dans le même sens. Ces diminutions pourraient être causées par l'augmentation de la valence moyenne du fer et du molybdène nécessaire pour assurer la neutralité électrique en l'absence de lacunes d'oxygène.

L'évolution des paramètres de maille des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  présentée ci-dessus doit être observée avec précaution car ces paramètres peuvent également être affectés par le degré d'ordre sur les sites B et B'. Cependant, étant donnés les résultats obtenus sur les phases  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$  présentés dans les chapitres précédents, la composition est le paramètre principal qui permet de rendre compte du sens de variation (l'influence de la composition chimique est plus importante que celle des antisites) mais une étude sur l'évolution de l'ordre de chaque composition  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  lors des frittages serait nécessaire pour connaître l'influence de ce facteur sur les valeurs des paramètres de maille.

Un autre aspect de la caractérisation structurale de ces phases est représenté par l'évolution de l'ordre des cations sur les sites B et B' en fonction de la composition chimique de chaque phase  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  synthétisée. Un premier critère qui rend compte de l'évolution de l'ordre est le rapport des intensités intégrées (surfaces) de la raie de surstructure (101) et de la raie la plus intense [(112) + (200)] (fig. V.5). L'inaccessibilité des valeurs du taux d'occupation du fer et du

chrome ne nous permet pas une caractérisation complète de l'ordre. Cependant, nous avons effectué une évaluation partielle à l'aide des valeurs du taux d'occupation des sites B et B' par le molybdène (tableaux V.b) pour le calcul du paramètre d'ordre  $\eta$  (section IV.4).

L'examen de la figure V.4 montre une diminution importante de l'ordre quand le molybdène est remplacé par le chrome ce que suggérait déjà la diminution de l'intensité de la raie de surstructure (fig. V.5). Pour la composition  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$ -F5 l'ordre disparaît presque

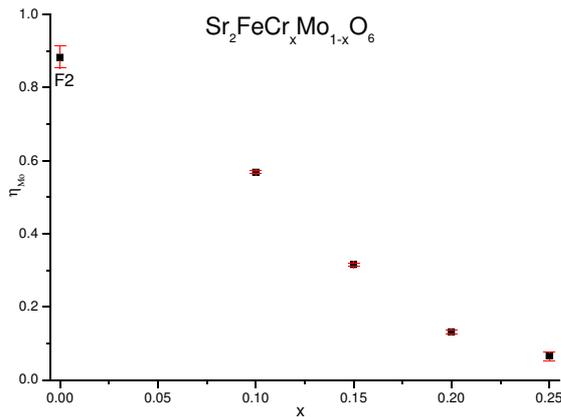


Fig. V.4 : Variation du degré d'ordre  $\eta$  (calculé pour le molybdène) avec le taux de substitution  $x$ . Pour la composition de référence ( $x=0$ ) les données proviennent de l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -F2

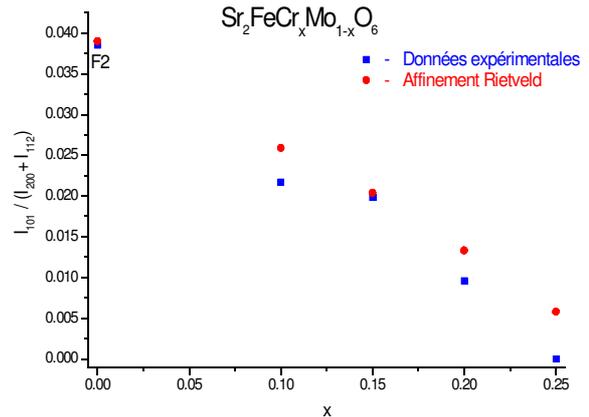


Fig. V.5 : Variation des intensités intégrées relatives de la raie de surstructure (chapitre III, section III.5) avec le taux de substitution  $x$ . Pour la composition de référence ( $x=0$ ) les données proviennent de l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -F2

complètement. La diminution de l'ordre lors des substitutions du molybdène par le chrome est très proche de celle observée lors des substitutions par le fer présentées au chapitre précédent.

## V.5 Propriétés magnétiques

### V.5.a Température de Curie. Transition magnétique

Les valeurs des températures de Curie, déterminées à partir du point d'inflexion pour chaque échantillon sous un champ de 1000 Oe, sont indiquées sur la figure V.6. Elles sont toujours supérieures à la température ambiante.

Les températures de Curie pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  diminuent avec le taux

de substitution du molybdène par le chrome. Cet effet pourrait être lié aux différences de couplage magnétique (intégrales d'échange) Fe-O-Cr / Fe-O-Fe, Cr-O-Mo / Fe-O-Mo résultant du décalage du niveau 3d dédoublé ( $t_{2g} - e_g$ ) du chrome par rapport à celui du fer ainsi qu'à l'absence d'électrons  $e_g$  pour le cation  $Cr^{III}$ .

Ce phénomène de diminution de la température de Curie avec le contenu en chrome a également été observé pour les compositions  $Sr_2Fe_{1-x}Cr_xMoO_6$  [Blasco 2002, Feng 2004]. Comme dans le cas des substitutions du molybdène par le fer, on peut s'attendre à ce que la composition ne soit pas le seul paramètre déterminant la température de Curie et que celle-ci dépende également du degré d'ordre sur les sites B et B' de la pérovskite double.

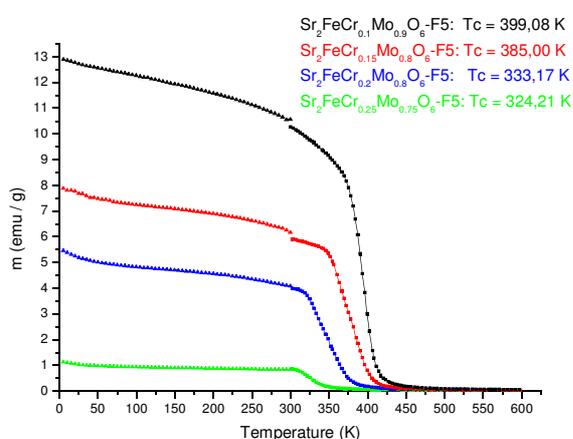


Fig. V.6 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  sous un champ magnétique de 1000 Oe. Les discontinuités ont pour origine des enregistrements séparés à basse et haute température

L'allure des courbes  $m(T)$  (fig.V.6) montre que la transition magnétique à  $T_C$  est abrupte pour  $x = 0,1$  et devient de plus en plus large pour  $x > 0,1$ . Un phénomène similaire a été rapporté par Feng et al. [Feng 2004] pour les compositions  $Sr_2Fe_{1-x}Cr_xMoO_6$ . Ces auteurs attribuent cette tendance à la formation de domaines antiferromagnétiques contenus dans un milieu ferromagnétique, citant le travail de Garcia-Hernandez et al. [Garcia-Hernandez 2001].

### V.5.b Aimantation en champ fort

Les cycles d'hystérésis (tracés à basse température sous champ magnétique fort) pour les compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  présentent un champ coercitif faible (inférieur à 50 Oe).

L'allure des courbes obtenues (fig. V.7) montre que la saturation magnétique n'est pas atteinte même pour un champ magnétique de 5,5 T. Ce résultat suggère un mauvais couplage magnétique des ions chrome avec le réseau fer-molybdène.

La valeur de l'aimantation à 5,5 T diminue avec l'augmentation du contenu en chrome des phases. Ce phénomène peut avoir plusieurs facteurs pour origine :

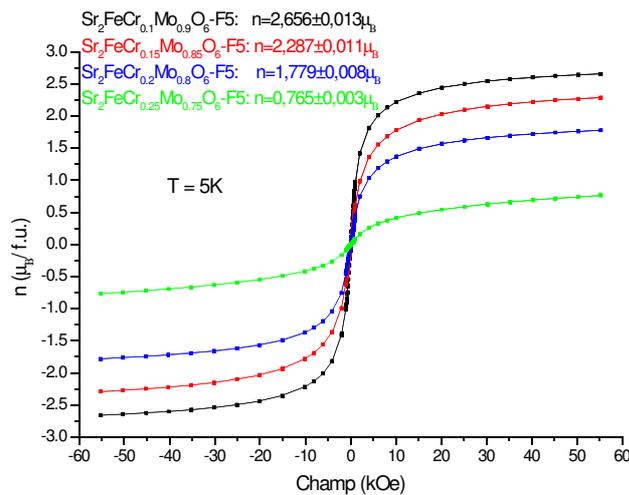


Fig. V.7 : Courbes d'aimantation (cycles d'hystérésis) et valeurs des aimantations à 5,5 T pour les compositions  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$

cations) ou par le désordre (aléatoire ou lié à la présence de domaines antiferromagnétiques riches en chrome).

- En présence de lacunes d'oxygène, la substitution d'un cation  $\text{Mo}^{\text{V}}$  par  $\text{Cr}^{\text{III}}$  entraîne une augmentation du nombre d'électrons d ; en l'absence de désordre l'aimantation à saturation est donnée par  $m_{\text{sat}} = 4-2x$ . On attendrait donc des valeurs à saturation comprises entre 3 et 4 pour tous les échantillons ; très supérieures aux valeurs mesurées à 5,5 T. Si on admet que la saturation n'est plus très loin, c'est de nouveau le désordre qui paraît l'explication la plus raisonnable. L'existence de lacunes d'oxygène peut, dans ce cas, expliquer la difficulté à saturer les échantillons.

La complexité du problème et l'inaccessibilité d'une caractérisation complète de l'ordre des cations de fer et de chrome (par diffraction de rayons X) ne nous permettent pas de déceler la contribution de celui-ci à l'aimantation en champ fort de nos échantillons.

- En l'absence de lacunes d'oxygène on remplace formellement 3 cations  $\text{Mo}^{\text{V}}$  par un cation  $\text{Cr}^{\text{III}}$  et 2  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ; comme le nombre total d'électrons d provenant de Mo et Cr est indépendant du taux de substitution ( $x$ ) alors l'aimantation à saturation ne devrait pas changer. La baisse observée ne peut s'expliquer alors que par le fait que l'on soit loin de la saturation (mauvais couplage magnétique du chrome avec les autres

## V.6 Propriétés électriques

Les courbes de résistivité mesurées entre 5 et 300 K sont présentées sur la figure V.8. Chaque échantillon présente une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température. Cette diminution caractérise un comportement plus complexe que celui d'un semi-conducteur ordinaire. Les valeurs élevées de la résistivité montrent un comportement de plus en plus isolant avec la substitution du molybdène par le chrome.

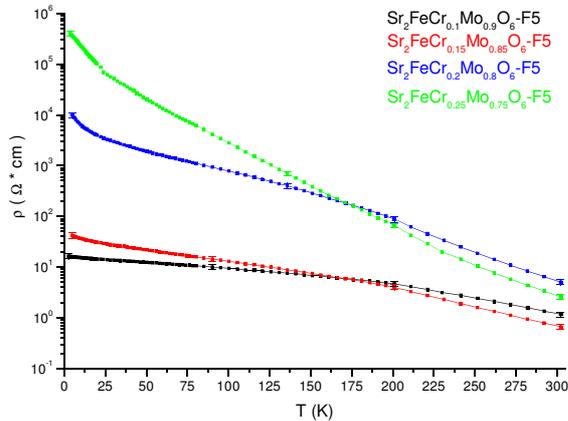


Fig. V.8 : Variation de la résistivité des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  en fonction de la température

la conductivité avec le taux de substitution  $x$ .

- Le désordre complique la description du phénomène, car un cation  $Cr^{III}$  ( $3d^3$ ) sur le site du fer ( $3d^5$  ou  $3d^6$ ) crée des trous dans la bande  $e_g$  des cations de fer, d'où une conduction dans la bande ayant la mauvaise polarisation (bande "spin up"). Ces échantillons substitués au chrome pourront avoir une conductivité mettant en évidence une contribution métallique pour les "spins down" et une contribution de type  $p$  pour les "spins up". La forme des courbes  $\rho = \rho(T)$  (fig. V.8) est compatible avec cette hypothèse : à haute température la conductivité par trous augmente plus rapidement que ne diminue la conductivité métallique; à très basse température l'aspect semi-conducteur redevient visible, car la conductivité métallique est indépendante de la température. Le croisement des courbes  $\rho = \rho(T)$  (fig. V.8) peut être dû à la concentration en

La substitution du molybdène par le chrome a plusieurs effets :

- En l'absence de lacunes d'oxygène et sans désordre, le remplacement de chaque cation  $Mo^V$  par un cation  $Cr^{III}$  diminue le nombre d'électrons délocalisés car simultanément  $2Mo^V \rightarrow 2Mo^{VI}$  ( $4d^1 \rightarrow 4d^0$ ) et les trois électrons  $t_{2g}$  du chrome sont plus localisés ( $3d$ ) que celui du molybdène ( $4d$ ), ce qui entraîne par conséquent une diminution de

chrome sur le site du fer qui régit la compétition entre la conduction de type  $p$  dans la bande "spin up" et la conduction électronique dans la bande "spin down".

- La présence de lacunes d'oxygène complique la description effectuée ci-dessus ; en particulier du fait que l'absence de certains ions oxygène peut couper les chemins de conduction.

## V.7 Magnétorésistance

Tous les échantillons  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x = 0,1-0,25$ ) présentent une magnétorésistance négative sous champs forts (de  $-5,5$  T à  $+5,5$  T) ou faibles (de  $-1$  T à  $+1$  T). Les résultats sont présentés sur les figures IV.9.a-h. Les courbes ont une bonne symétrie pour les deux sens du champ magnétique et l'allure de celles-ci au voisinage du champ nul montre l'absence de coercitivité.

L'échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ -F5 a la magnétorésistance la plus élevée de toutes nos compositions  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ . Nous n'avons pas représenté les courbes obtenues à 250 et 300 K qui sont très bruyantes, donc inexploitable.

La magnétorésistance (sous champ faible et sous champ fort) diminue avec l'augmentation du contenu en chrome, cette évolution est visible pour les échantillons  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0,15}\text{Mo}_{0,85}\text{O}_6$ -F5 et  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ -F5. La température pour laquelle nous avons obtenu des courbes exploitables (sans un bruit important) diminue de la même manière (figures V.9.c-d et V.9.e-f, respectivement).

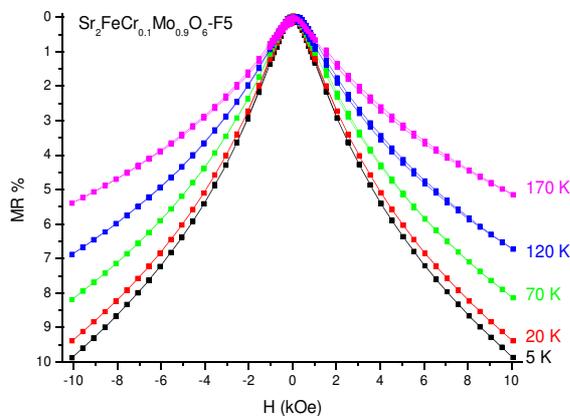


Fig. V.9.a : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ -F5 sous champ faible

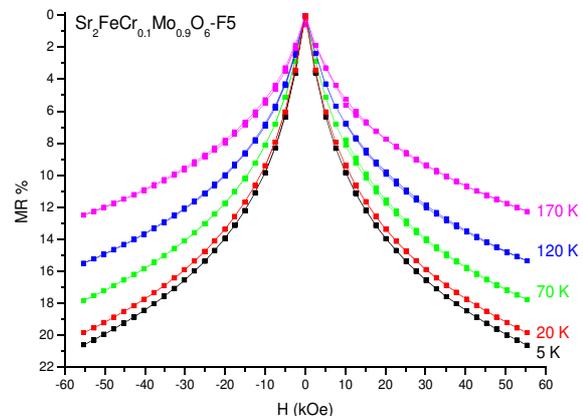


Fig. V.9.b : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ -F5 sous champ fort

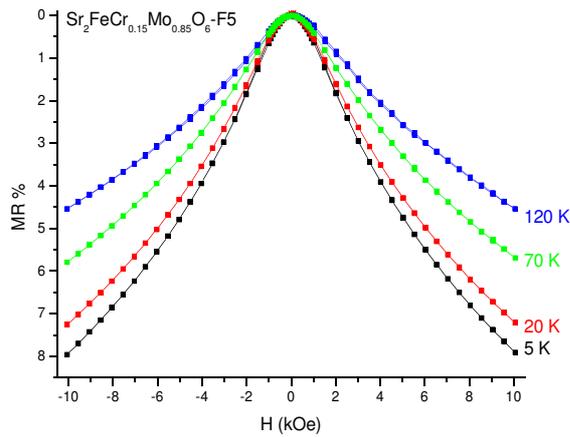


Fig. V.9.c : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.15}Mo_{0.85}O_6-F5$  sous champ faible

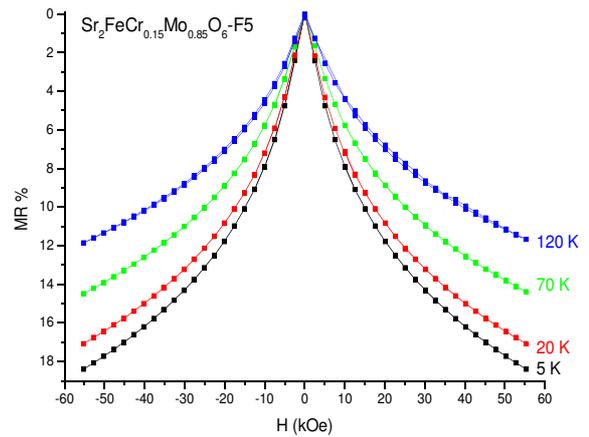


Fig. V.9.d : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.15}Mo_{0.85}O_6-F5$  sous champ fort

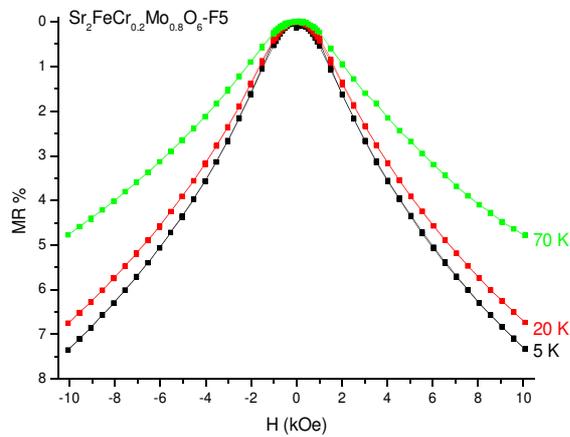


Fig. V.9.e : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.2}Mo_{0.8}O_6-F5$  sous champ faible

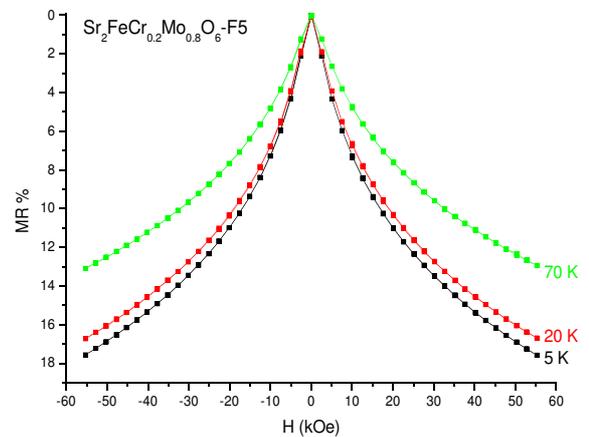


Fig. V.9.f : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.2}Mo_{0.8}O_6-F5$  sous champ fort

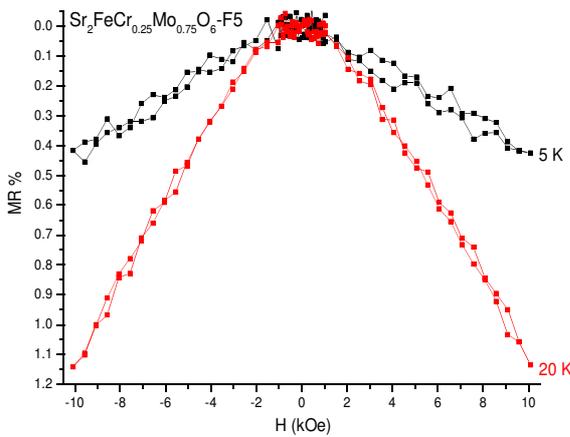


Fig. V.9.g : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.25}Mo_{0.75}O_6-F5$  sous champ faible

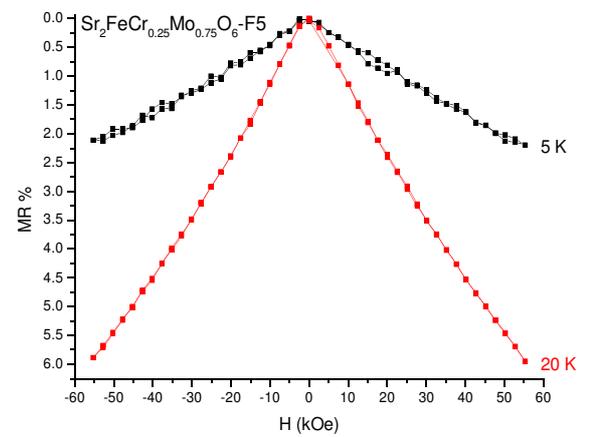


Fig. V.9.h : Courbes de magnétorésistance pour la composition  $Sr_2FeCr_{0.25}Mo_{0.75}O_6-F5$  sous champ fort

La composition  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$ -F5 présente un comportement très particulier par rapport aux autres échantillons de la série (fig. V.9.g-h) : le bruit rend inexploitable les courbes obtenues pour  $T > 20$  K; la magnétorésistance à 20 K est supérieure à celle à 5 K (un effet similaire a été mis en évidence pour l'échantillon  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.67}\text{O}_6$ -F3 – section IV.7 – fig. IV.40.b) et la magnétorésistance dépend de façon linéaire du champ magnétique appliqué.

La diminution de la magnétorésistance des compositions  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  lorsque  $x$  augmente pourrait être liée à plusieurs facteurs :

- Le désordre des cations fer, chrome et molybdène (visible dans l'évolution de l'aimantation sous champ fort – fig. V.7). Comme nous l'avons indiqué à propos de la résistivité, la présence du chrome sur le site du fer peut entraîner une conduction par trous dans la bande  $e_g$  "spin up" et donc une diminution de la polarisation des porteurs de charge avec l'augmentation de la concentration en chrome. Cette polarisation peut alors être plus facilement détruite par l'agitation thermique. Ceci contribue, avec la diminution de la température de Curie, à la disparition de la magnétorésistance aux températures les plus élevées. Dans le cas particulier de la composition  $x = 0,25$  l'évolution anormale de la magnétorésistance à basse température pourrait provenir d'une transition de type isolant-métal dans la bande "spin up". La localisation des électrons à basse température pourrait alors réduire la magnétorésistance.
- Les différences de microstructure. Cependant, ce facteur ne semble pas jouer un rôle important pour ces compositions car les tailles de grains des échantillons sont comparables (section V.3).

La magnétorésistance des échantillons de la série  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  est plus faible que celle des échantillons  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  (section IV.7) pour un même taux de substitution  $x$ . Malgré les différences de microstructure entre ces deux séries d'échantillons, les principaux facteurs restent : la différence entre la valence du fer (mixte : II, III) et du chrome (fixe : III, pour ces compositions) ainsi que la différence de configuration électronique : bande  $e_g$  vide pour  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .

Une dépendance linéaire de la magnétorésistance avec le champ magnétique (observée pour notre échantillon  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$ -F5) a été rapportée dans la littérature pour :

- Des compositions  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ayant un désordre important, qui détermine la disparition de l'état demi-métallique [Sarma 2000b]
- Les compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  avec  $x = 0,5 ; 0,75$  et 1 [Blasco 2002]. Les auteurs expliquent cette dépendance en citant le travail de Sarma et al. mais évoquent aussi le fait qu'une telle linéarité est souvent observée pour des systèmes ferromagnétiques où les

fluctuations des spins sont supprimées par l'application d'un champ magnétique externe.

La mise en évidence d'une magnéto-résistance plus faible à 5 K qu'à 20 K (fig. V.9.g-h) montre que l'explication tenant compte des fluctuations des spins n'est plus applicable car ces fluctuations (d'origine thermique) diminuent à basse température et pour la même valeur du champ magnétique appliqué la magnéto-résistance devrait être plus grande à basse température.

## V.8 Conclusions

L'étude des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  révèle des changements de propriétés importantes par rapport à la composition de référence  $Sr_2FeMoO_6$  dus au remplacement du molybdène par du chrome dans le réseau pérovskite double. De plus, pour les mêmes valeurs de  $x$ , les propriétés des compositions  $Sr_2FeCr_xMo_{1-x}O_6$  ( $T_C$ , aimantation à champ fort, résistivité, magnéto-résistance) sont différentes de celles des compositions  $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ , en raison des différences entre le fer et le chrome en ce qui concerne les valences dans ces compositions : mixte (II et III) pour le fer et fixe (III) pour le chrome et en ce qui concerne les configurations électroniques ( $3d^5$  ou  $3d^6$  et respectivement  $3d^3$ ) entraînant l'absence des électrons  $e_g$  pour le chrome.

En premier lieu, l'ajout du chrome modifie la microstructure des échantillons pour l'empilement des grains, la taille de ceux-ci n'étant pas influencée de manière significative. Ce phénomène se traduit par l'augmentation de la dureté des échantillons.

La taille de la maille élémentaire diminue avec la substitution du molybdène par le chrome, conséquence de l'augmentation de la valence moyenne du fer et du molybdène. Malgré l'impossibilité de différencier le chrome et le fer par diffraction des rayons X, les informations sur le molybdène permettent une évaluation partielle de l'ordre dans ces compositions, ordre qui diminue pour un taux de substitution plus important.

De la même manière, les températures de Curie baissent avec l'augmentation du désordre. L'aimantation à champ fort diminue aussi en raison des couplages antiferromagnétiques entre le fer et le chrome. Pour aucune de ces compositions la saturation magnétique n'est atteinte à 5,5 T.

La résistivité des échantillons augmente avec le taux de substitution  $x$ , conséquence de la

diminution du nombre d'électrons délocalisés. Le fort désordre des cations sur les sites B et B' avec l'augmentation de  $x$  joue un rôle négatif sur la demi-métallicité du matériau. Par conséquent, la magnéto-résistance diminue avec le contenu en chrome croissant et pour  $x = 0,25$  la composition cesse d'être un demi-métal.



## VI Conclusions générales

Le travail de cette thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques des pérovskites doubles de type  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . L'intérêt porté à ce composé provient de son caractère de demi-métal, c'est à dire de la polarisation en spin totale de sa bande de conduction. Ce caractère, associé à une température de Curie élevée ( $T_c > 400$  K) fait de ce composé un candidat de choix pour l'électronique de spin dans des dispositifs exploitant la magnétorésistance par effet tunnel (TMR). Notre objectif a été de contribuer à la maîtrise des conditions de synthèse de ce composé tant d'un point de vue stœchiométrique et structural que d'un point de vue microstructural. Ce travail est structuré en trois parties : l'étude de la composition de référence ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ), l'étude des phases dérivées excédentaires soit en fer, soit en molybdène ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ ) et finalement l'étude d'une substitution du molybdène par le chrome ( $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ).

L'affinement de Rietveld des diffractogrammes de rayons X enregistrés à la température ambiante montre que la symétrie de la plupart des compositions synthétisées est quadratique - I 4/mmm ou cubique - F m3m (pour  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  avec  $x > 1,2$  sauf  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,66}\text{O}_6$ -F1). L'ordre des cations des métaux de transition sur les sites B et B' de la pérovskite double est maximum pour la composition de référence et diminue pour les phases excédentaires en molybdène ou en fer. Cette diminution est plus forte pour la substitution du molybdène par le chrome. Cependant, cet ordre est amélioré (et tend vers une valeur constante) par des traitements de frittage successifs. L'influence de ce paramètre sur les propriétés des échantillons synthétisés est très importante : nous avons même observé un changement de symétrie cristalline (de I 4/mmm à F m3m) pour  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,66}\text{O}_6$ .

Les valeurs de l'aimantation sous champ fort et à basse température ( $T = 5$  K,  $H = 5,5$  T) sont maximum pour la composition de référence ( $3,6-3,8 \mu_B$ ) et présentent la même variation que l'ordre des cations des métaux de transition sur les sites B et B'. La plupart des échantillons sont en état de saturation magnétique à cette valeur du champ appliqué, à l'exception de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,66}\text{O}_6$  et  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ . Les phénomènes évoqués ci-dessus témoignent alors de la forte corrélation

entre les valeurs de l'aimantation sous champ fort (saturation là où le cas) et l'ordre des cations B et B'.

Les températures de Curie (déterminées à partir du point d'inflexion de la courbe  $m(T)$  à  $H = 1000$  Oe) augmentent avec la teneur en fer des échantillons synthétisés ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  -  $T_{c_{\max}} = 403$  K ;  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.66}\text{O}_6$  -  $T_{c_{\max}} = 435$  K) et diminuent rapidement avec le taux de substitution du molybdène par le chrome (dans la série  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ). Les traitements de frittage successifs déterminent globalement une amélioration de  $T_c$ , mais la variation de celle-ci dans les séries de recuits ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$  sauf  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Mo}_{0.66}\text{O}_6$ ) est assez irrégulière, ce qui nous a fait penser à une influence d'origine microstructurale. La température de Curie augmente avec le taux de substitution du molybdène par le fer en raison de couplages fer-fer plus forts que les couplages fer-molybdène. La diminution de celle-ci dans la série  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  serait liée aux différences de couplage magnétique (intégrales d'échange) Cr-O-Fe / Fe-O-Fe, Cr-O-Mo / Fe-O-Mo et à l'augmentation du désordre d'antisites. Nous avons aussi mis en évidence par diffraction de rayons X une transition structurale (quadratique  $\rightarrow$  cubique) au voisinage de la température de Curie de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Les valeurs des moments magnétiques effectifs pour les échantillons (F2-F7) de cette composition, déterminés à partir de l'évolution de l'aimantation au dessus de la température de Curie montre l'existence de valences du fer et du molybdène intermédiaires entre  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ , en accord avec les résultats de la littérature obtenus par spectroscopie Mössbauer.

La conductivité électrique est beaucoup influencée par le rapport Fe/Mo dans la série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  : les cations molybdène fournissent les électrons délocalisés qui assurent la conduction. Pour  $x < 1$  les échantillons ont une résistivité très faible et un comportement de type métallique ; pour  $x > 1$  la résistivité augmente de plus en plus avec la croissance de  $x$  et le comportement devient de type isolant. L'ajout du chrome joue un rôle négatif sur la conductivité électrique des compositions  $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ , conséquence de la forte diminution du nombre d'électrons délocalisés provenant du molybdène. Les échantillons de la composition de référence ( $x = 1$ ) présentent des comportements à caractère métallique ou semi-conducteur mais avec une résistivité qui varie peu en fonction de la température entre 5 et 340 K ; pour  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -F4 la résistivité est quasi-constante (oscillations d'environ 5 %). La conductivité électrique de ces échantillons est environ dix fois plus faible que celle des monocristaux, elle dépend donc fortement de facteurs intergranulaires : taille de grains et connexions entre ceux-ci, piégeage

réversible d'oxygène au niveau des joints de grains.

La magnétorésistance est maximum pour les échantillons de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , ayant pour origine un transfert des électrons polarisés en spin par effet tunnel à travers les joints de grain. Par conséquent, la microstructure joue un rôle essentiel. Les frittages répétés améliorent la magnétorésistance à champ faible (LFMR) de  $1,58 \pm 0,14 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F2}$ ) à  $2,74 \pm 0,01 \%$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6\text{-F7}$ ) pour  $T = 300 \text{ K}$  et  $H = 1000 \text{ Oe}$  en raison des modifications microstructurales. Malgré des températures de Curie supérieures, la magnétorésistance des compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  diminue par rapport à  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  : plus la composition s'écarte de celle de la composition de référence, plus la magnétorésistance baisse. Un cas extrême est la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}_{0,66}\text{O}_6$  pour laquelle l'excès important de fer détermine la perte des propriétés demi-métalliques. L'augmentation de l'ordre fer-molybdène lors des recuits successifs améliore la magnétorésistance : nous avons mis en évidence cet effet sur la composition  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ . La microstructure de ces échantillons joue un rôle secondaire sur la magnétorésistance par rapport à la composition chimique de l'échantillon. La magnétorésistance diminue avec l'augmentation du taux de substitution du molybdène par le chrome (dans le même sens que l'aimantation) et pour  $x = 0,25$  l'état de demi-métal (nécessaire pour une magnétorésistance élevée) est détruit.

Parmi les compositions étudiées,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  s'avère être la plus adaptée aux applications pratiques. Nous avons mis en évidence que les propriétés physiques (en particulier la magnétorésistance) de la composition  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ne sont pas déterminées que par l'ordre des cations B/B' : la microstructure et la stœchiométrie d'oxygène, mais aussi de faibles écarts du rapport  $\text{Fe}/\text{Mo} = 1$  ont des effets importants. Par conséquent, de nombreuses études censées décrire  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  décrivent en fait une composition différente présentant des propriétés qui ne sont pas celles du véritable  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . La substitution du molybdène par le fer (compositions  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ,  $x > 1$ ) entraîne une augmentation de la température de Curie, mais le prix à payer est une diminution importante de la magnétorésistance, ce qui réduit l'intérêt de ces compositions. Pour les compositions substituées au chrome ( $\text{Sr}_2\text{FeCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ), la situation est encore plus dramatique : tous les paramètres ( $T_C$ , MR) sont inférieurs à la composition de référence.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous conduisent à envisager certaines directions permettant de le prolonger :

➤ Comme nous l'avons vu, les propriétés de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dépendent souvent simultanément de

caractéristiques structurales (ordre fer-molybdène, défauts d'oxygène, etc...), d'une part, et microstructurales, d'autre part. Pour séparer ces deux types de contributions, on peut envisager d'étudier l'effet de recuits successifs sur des échantillons de granulométrie bien contrôlée (poudre compactée obtenue par broyage de monocristaux).

- L'étude de la résistivité en fonction de la pression partielle d'oxygène (sous mélange tampon CO/CO<sub>2</sub>), permettrait de mettre en évidence l'influence de la stœchiométrie en oxygène.
- L'étude des valences du fer et du molybdène dans les solutions solides Sr<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> pourrait être réalisée par spectroscopie Mössbauer pour le fer, RMN pour le molybdène (noyau <sup>95</sup>Mo et <sup>97</sup>Mo) et par spectroscopie d'absorption X (XANES).
- Enfin, l'une des motivations de la plupart des travaux portant sur Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> est l'optimisation de la magnéto-résistance en champ faible (LFMR). Celle-ci passe vraisemblablement par une oxydation de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> et l'apparition d'une faible quantité de phase parasite SrMoO<sub>4</sub> aux joints de grains. La phase pérovskite double ainsi obtenue est une phase plus riche en fer, ayant alors une magnéto-résistance plus faible que Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. Cette étude pourrait porter sur le contrôle de l'oxydation (sous CO/CO<sub>2</sub>) d'une phase Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mo<sub>1+x</sub>O<sub>6</sub> faiblement excédentaire en molybdène afin d'obtenir comme produits  $x\text{SrMoO}_4 + \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

## VII Bibliographie

- [Aligia 2001] A. A. Aligia, P. Petrone, J. O. Sofo et A. Alascio,  
*Phys. Rev. B*, **64**, 092414 (2001)
- [Allub 2002] R. Allub, O. Navarro, M. Avignon et B. Alsacio,  
*Physica B*, **320**, 13 (2002)
- [Alonso 2000] J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez,  
P. Velasco, A. Muñoz et M. T. Fernandez-Diaz,  
*Chem. Mater.*, **12**, 161 (2000)
- [Asano 1999] H. Asano, S. B. Ogale, J. Garrison, A. Orozco, Y. H. Li,  
V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh  
et T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3696 (1999)
- [Baibich 1988] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff,  
P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas,  
*Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988)
- [Balcells 2001] L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez et J. Fontcuberta,  
*Appl. Phys. Lett.*, **78**, 781 (2001)
- [Besse 2002] M. Besse, V. Cros, A. Barthélémy, H. Jaffrès, J. Vogel, F. Petroff,  
A. Mirone, A. Tagliaferri, P. Bencok, P. Decorse, P. Berthet,  
Z. Szotek, W. M. Temmerman, S. S. Dhesi, N. B. Brookes,  
A. Rogalev et A. Fert, *Europhys. Lett.*, **60**, 608 (2002)
- [Blasco 2002] J. Blasco, C. Ritter, L. Morellon, P. A. Algarabel, J. M. De Teresa,  
D. Serrate, J. Garcia et M. R. Ibarra, *Solid State Sci.*, **4**, 651 (2002)
- [Borges 1999] R. P. Borges, R. M. Thomas, C. Cullinan, J. M. D. Coey, R. Suryanarayanan,  
L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart et A. Revcolevschi,  
*J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, 445 (1999)

- [Chattopadhyay 2004] B. Chattopadhyay, A. Poddar, S. Das, C. Majumder et R. Ranganathan, *J. Alloys Comp.*, **366**, 28 (2004)
- [Chmaissem 2000] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen et W. Kimball, *Phys. Rev. B*, **62**, 14197 (2000)
- [Cyrot 1999] M. Cyrot et al., *Magnétisme – I. Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble (1999)
- [Dai 2001] M. X. Dai, C. Su, R. Wang et Z. L. Wang, *Solid State Commun.*, **119**, 377 (2001)
- [Douvalis 2003] A. P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C. B. Fitzgerald et J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8071 (2003)
- [Eberhart 1991] J. P. Eberhart, *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley and Sons, (1991)
- [Fang 2001] Z. Fang, K. Terakura et J. Kanamori, *Phys. Rev. B*, **63**, R180407 (2001)
- [Feng 2004] X. M. Feng, G. H. Rao, G. Y. Liu, H. F. Yang, W. F. Liu, Z. W. Ouyang et J. K. Liang, *Physica B*, **344**, 21 (2004)
- [Flores 2003a] A. G. Flores, M. Zazo, V. Raposo, J. Iniguez, C. de Francisco et P. Hernandez-Gomez, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8068 (2003)
- [Flores 2003b] A. G. Flores, M. Zazo, J. Iniguez, V. Raposo, C. de Francisco, J. Munoz et W. J. Padilla, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254-255**, 583 (2003)
- [Fontcuberta 2002] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M. J. Casanove, *J Magn. Magn. Mater*, **242-245**, 98 (2002)
- [Galasso 1966] F. S. Galasso, F. C. Douglas et R. J. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1672 (1966)
- [Garcia 1999] B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran et J. Garcia, *Solid State Commun.*, **110**, 435 (1999)

- [Garcia-Hernandez 2001] M. Garcia-Hernández, J. L. Martinez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais et J. A. Alonso, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2443, (2001)
- [Goodenough 2000] J. B. Goodenough, R. I. Dass, *Internat. J. Inorg. Mat.*, **2**, 3 (2000)
- [de Groot 1983] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen et K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024 (1983)
- [Gupta 1999] A. Gupta et J. Z. Sun, *J Magn. Magn. Mater.*, **200**, 24 (1999)
- [Hernandez 2001] M. Garcia-Hernandez, J. L. Martinez, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais et J. A. Alonso, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2443 (2001)
- [Itoh 1996] M. Itoh, I. Ohta et Y. Inaguma, *Mater. Sci. Engineer. B*, **41**, 55 (1996)
- [Izumi 1985] F. Izumi, *Nippon Kessho Gakkai Shi*, **27**, 23 (1985)
- [Izumi 1989] F. Izumi, *Rigaku J.*, **6**, No. 1, 10 (1989)
- [Jackeli 2003] G. Jackeli, *Phys. Rev. B*, **68**, 092401 (2003)
- [Jeng 2003] H. T. Jeng et G. Y. Guo, *Phys. Rev. B*, **67**, 094438 (2003)
- [Karppinen 2003] M. Karppinen, H. Yamauchi, Y. Yasukawa, J. Linden, T. S. Chan, R. S. Liu et M. Chen, *Chem. Mater.*, **15(21)**, 4118 (2003)
- [Kim 2002] S. B. Kim, B. W. Lee, C. S. Kim, *J Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, 747 (2002)
- [Klug 1974] H. P. Klug et L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons (1974)
- [Kobayashi 1998] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura et I. Tokura, *Nature*, **395**, 677 (1998)
- [Kobayashi 2000] K. I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura et Y. Tokura, *J Magn. Magn. Mater*, **218**, 17 (2000)
- [Landa 1999] B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran et J. Garcia, *Solid. Stat. Commun.*, **110**, 435 (1999)
- [Larson 1987] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, *GSAS (General Structure Analysis System) Program*, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748

- [Larson 2000] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (2000)
- [Linden 2000] J. Linden, T. Yamamoto, M. Karppinen et Y. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2925 (2000)
- [Linden 2004] J. Linden, T. Shimada, T. Motohashi, H. Yamauchi et M. Karppinen, *Solid State Commun.*, **129**, 129 (2004)
- [Liu 2003a] G. Y. Liu, G. H. Rao, X. M. Feng, Z. W. Ouyang, W. F. Liu et J. K. Liang, *J. Alloys Comp.*, **353**, 42 (2003)
- [Liu 2003b] G. Y. Liu, G. H. Rao, X. M. Feng, Z. W. Ouyang, W. F. Liu et J. K. Liang, *Physica B*, **334**, 229 (2003)
- [Lufaso 2001] M. W. Lufaso et P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. B*, **57**, 725 (2001)
- [Maignan 1999] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin et M. Hervieu, *J. Solid State Chem.*, **144**, 224 (1999)
- [Maignan 2000] A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu et B. Raveau, *J. of Mag. Magn. Mater.*, **211**, 173 (2000)
- [Manako 1999] T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K.-I. Kobayashi, M. Kawasaki et Y. Yokura, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2215 (1999)
- [McElfresh 1994] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Purdue University, San Diego (1994)
- [Moreno 2001] M. S. Moreno, J. E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez, A. de Siervo, R. Landers et G. Zampieri, *Solid State Commun.*, **120**, 161 (2001)
- [Moritomo 2000] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata et M. Sakata, *Phys. Rev. B*, **61**, R7827 (2000)
- [Nakagawa 1968] T. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 806 (1968)
- [Navarro 2001a] J. Navarro, Ll. Balcells, B. Martinez et J. Fontcuberta, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7684 (2001)
- [Navarro 2001b] J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez et J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 8481 (2001)

- [Navarro 2003a] J. Navarro, J. Nogues, J. S. Munoz et J. Fontcuberta,  
*Phys. Rev. B*, **67**, 174416 (2003)
- [Navarro 2003b] J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres et J. Fontcuberta,  
*Mat. Res. Bull.*, **38**, 1477 (2003)
- [Niebieskikwiat 2000] D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez, A. Caneiro, L. Morales, M.  
Vasquez-Mansilla, F. Rivadulla et L. E. Hueso,  
*Phys. Rev. B*, **62**, 3340 (2000)
- [Niebieskikwiat 2001] D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R. D. Sanchez et J. Fontcuberta,  
*Phys. Rev. B*, **64**, 180406 (2001)
- [Niebieskikwiat 2002] D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R. D. Sanchez et J. Fontcuberta,  
*Physica B*, **320**, 107 (2002)
- [Ogale 1999] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh et T. Venkatesan,  
*Appl. Phys. Lett.*, **75**, 537 (1999)
- [Okuda 2003] T. Okuda, K. I. Kobayashi, Y. Tomioka et Y. Tokura,  
*Phys. Rev. B*, **68**, 144407 (2003)
- [Patterson 1963] F. K. Patterson, C. W. Moeler et R. Ward,  
*Inorg. Chem.*, **2**, 196 (1963)
- [Petronne 2002] P. Petronne et A. A. Aligia, *Phys. Rev. B*, **66**, 104418 (2002)
- [Philipp 2003] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross,  
*Phys. Rev. B*, **68**, 144431 (2003)
- [Philipp 2004] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel,  
A. Erb, L. Alff et R. Gross, *Acta Phys. Polonica*, **A 105**, 7 (2004)
- [Phillips 2003] K. Phillips, A. Chattopadhyay et A. J. Millis,  
*Phys. Rev. B*, **67**, 125119 (2003)
- [Rietveld 1967] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967)
- [Rietveld 1969] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)
- [Ritter 2000] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia et  
J. M. de Teresa, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12(38)**, 8295 (2000)
- [Rodriguez 1990] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstract of Powder Diffraction  
Meeting*, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990)

- [Saha-Dasgupta 2001] T. Saha-Dasgupta, D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **64**, 064408 (2001)
- [Sakuma 2003] H. Sakuma, T. Taniyama, Y. Kitamoto et Y. Yamazaki, *J. Appl. Phys.* **93**, 2816 (2003)
- [Sanchez 2001] R. D. Sanchez, D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, L. Morales, M. Vasquez-Mansilla, F. Rivadulla et L. E. Hueso, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230**, 895 (2001)
- [Sanchez 2002a] D. Sanchez, J. A. Alonso, M. Garcia-Hernandez, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez et A. Mellergard, *Phys. Rev. B*, **65**, 104426 (2002)
- [Sanchez 2002b] D. Sanchez, M. Garcia-Hernandez, J. L. Martinez, J. A. Alonso, M. J. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais et A. Mellergard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, 729 (2002)
- [Sarma 2000a] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray et A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2549 (2000)
- [Sarma 2000b] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajam, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini et T. N. Guru-Row, *Solid State Commun.*, **114**, 465 (2000)
- [Sarma 2001] D. D. Sarma, *Curr. Op. Sol. St. Mat. Sci.*, **5**, 261 (2001)
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976)
- [Sharma 2003] A. Sharma, A. Berenov, J. Rager, W. Branford, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen et J. L. Mac-Manus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.*, **83** 2384 (2003)
- [Shimada 2003] T. Shimada, J. Nakamura, T. Motohashi, H. Yamauchi et M. Karppinen, *Chem. Mater.*, **15(23)**, 4494 (2003)
- [Shinde 2003] S. R. Shinde, S. B. Ogale, R. L. Greene, T. Venkatesan, K. Tsoi, S. -W. Cheong et A. J. Millis, *Thin Solid Films*, **93**, 1605 (2003)
- [Solovyev 2002] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B*, **65**, 144446 (2002)
- [Son 2001] L. H. Son, N. X. Phuc, P. V. Phuc, N. M. Hong et L. V. Hong, *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 817 (2001)

- [Song 2001] W. H. Song, J. M. Dai, S. L. Ye, K. Y. Wang, J. J. Du et Y. P. Sun, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7678 (2001)
- [Sriti 2001] F. Sriti, A. Maignan, C. Martin et B. Raveau, *Chem. Mater.*, **13**, 1746 (2001)
- [Szotek 2003] Z. Szotek, W. M. Temmerman, A. Svane, L. Petit et H. Winter, *Phys. Rev. B*, **68**, 104411 (2003)
- [Terakura 2002] K. Terakura, Z. Fang et J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 907 (2002)
- [Toby 2001] B. H Toby, *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 210 (2001)
- [Tomioka 2000] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi et Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **61**, 422 (2000)
- [Tovar 2002] M. Tovar, M. T. Causa, A. Butera, J. Navarro, B. Martinez, J. Fontcuberta et M. C. G. Passeggi, *Phys. Rev. B*, **66**, 024409 (2002)
- [Venkatesan 2002a] M. Venkatesan, U. V. Varadaju, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, F. M. F. Rhen et J. M. D. Coey, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2184 (2002)
- [Venkatesan 2002b] M. Venkatesan, M. Grafoute, A. P. Douvalis, J. -M. Greneche, R. Suryanarayanan et J. M. D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, 744 (2002)
- [Wang 1998] R. Wang et M. Itoh, *Solid State Ionics*, **108**, 269 (1998)
- [Wang 2004a] K. Wang, Y. Sui, *Solid State Commun.*, **129**, 135 (2004)
- [Wang 2004b] K. Wang, Y. Sui, *Physica B*, **344**, 423 (2004)
- [Ward 1966] R. Ward, *Mixed Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1966)
- [Wels 1962] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962)
- [Wu 2001] H. Wu, *Phys. Rev. B*, **64**, 125126 (2001)
- [Yamamoto 2000] T. Yamamoto, J. Liimatainen, J. Linden, M. Karpinnen et H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2342 (2000)
- [Yanagihara 2001] H. Yanagihara, M. B. Salamon, Y. Lyanda-Geller, Sh. Xu et Y. Morimoto, *Phys. Rev. B*, **64**, 214407 (2001)
- [Yin 1999] H. Q. Yin, J. -S. Zhou, J. -P. Zhou, R. Dass, J. T. McDevitt et J. B. Goodenough, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2812 (1999)
- [Young 1996] R. A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr-Oxford University Press, (R. A. Young ed.) (1996)

- [Yuan 1999] C. L. Yuan, S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye et Y. P. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3853 (1999)
- [Yuan 2002] C. L. Yuan, Y. Zhu et P. P. Ong, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4421 (2002)
- [Yuan 2003] C. L. Yuan, Y. Zhu, P. P. Ong, C. K. Ong, T. Yu et Z. X. Shen, *Physica B*, **334**, 408 (2003)