



HAL
open science

Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn₂O_{6-d} (où d=0 et 0.5)

Cristian Perca

► **To cite this version:**

Cristian Perca. Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn₂O_{6-d} (où d=0 et 0.5). Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT : . tel-00076575v1

HAL Id: tel-00076575

<https://theses.hal.science/tel-00076575v1>

Submitted on 25 May 2006 (v1), last revised 18 Apr 2007 (v2)

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.

UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

Présentée par

Cristian PERCA

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Spécialité: CHIMIE

Sujet:

**Structure cristalline et magnétique de
perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et $0,5$)**

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide
Université Paris XI, Orsay, France

Soutenance devant le jury composé de:

| | |
|--|---------------------|
| M ^{me} . Catherine Bougerol | Rapporteur |
| M. Zdenek Jirak | Rapporteur |
| M. Rudi Cloots | Examineur |
| M. Juan Rodriguez-Carvajal | Examineur |
| M. Alexandre Revcolevschi | Examineur |
| M ^{me} . Loreynne Pinsard-Gaudart | Directrice de Thèse |

Remerciements

La thèse présentée ici est le résultat du travail effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie l'État Solide - Orsay. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur le Professeur Alexandre Revcolevschi, pour m'avoir accueilli dans son unité afin que je puisse y effectuer ce travail, et qui de plus m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie Madame Bougerol Catherine, Directeur de Recherche dans l'Équipe Nanophysique et Semiconducteurs DRFMC/SP2M - Grenoble, et Monsieur Jirak Zdenek, Directeur de L'Institut de Physique - Prague, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes leurs remarques constructives et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Mes remerciements vont également à Monsieur Juan Rodríguez-Carvajal, Directeur de Recherche au CEA Saclay, qui a participé à mon jury de thèse avec intérêt et a assumé la fonction d'examineur. Je le remercie aussi pour la fructueuse collaboration que nous avons eue tout au long de cette thèse, notamment en ce qui concerne les expériences de diffraction des neutrons qui ont conduit aux résultats présentés ici.

Je tiens à remercier Monsieur Rudi Cloots, Chargé de Recherche et d'Enseignement au Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale – Liège, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de thèse en qualité d'examineur.

Cette thèse a été dirigée par Madame Loreynne Pinsard - Gaudart, Chargée de Recherche au CNRS, dans Laboratoire de Physico-Chimie l'État Solide, à Orsay. Je tiens à la remercier tout spécialement pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche. Je la remercie également pour m'avoir initié, dès mon DEA, aux techniques de diffraction des rayons X et des neutrons ainsi qu'à l'utilisation de la méthode d'affinement Rietveld. Pour ses compétences dans ces différents domaines, ses précieux conseils et les discussions toujours intéressantes, je suis heureux de lui exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à chaque membre du Laboratoire de Physico-Chimie l'État Solide. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Patrick Berthet et Monsieur Ramathanan Suryanarayanan, Chargé de Recherche au CNRS, pour leurs conseils et leurs compétences en ce qui concerne les mesures de transport électronique et les études sur le magnétisme. Je remercie Monsieur le Directeur de Recherche Guy Dhalenne pour son expertise et ses précieux conseils en matière de croissance cristalline et Monsieur Jacques Berthon, Maître de Conférences, pour ses conseils et ses compétences dans le domaine de la diffraction, notamment en ce qui concerne la technique de Laüe, qui m'ont été très utiles pour analyser les monocristaux synthétisés. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Nita Dragoë qui a toujours été là pour me faire bénéficier de ses larges connaissances et de ses précieux conseils spécialement dans le domaine de la diffraction et de la cristallographie. Je voudrais remercier Monsieur Sylvain Franger pour son aide précieuse dans les différents tests d'électrochimie que nous avons effectués. Je tiens à remercier Monsieur Christian Haut, Ingénieur de Recherche, pour son savoir-faire et ses remarques pertinentes dans le domaine de la microscopie électronique à balayage.

Mes remerciements s'adressent également à Dr. Daoud-Aziz Aladine pour ses conseils et nos discussions toujours instructives. Je le remercie également pour les mesures de diffraction de neutrons effectuées à PSI (Zurich), qui se sont avérées très utiles pour les résultats présentés ici.

Je remercie également Madame Maria-Teresa Fernandez-Díaz (ILL-Grenoble), pour son aide inconditionnelle lors des différentes expériences réalisées à l'ILL.

Je tiens également à saluer tous mes collègues thésards, stagiaires et post-docs rencontrés au cours de ces années passées au laboratoire et qui ont contribué à sa bonne ambiance. En particulier, je remercie Bogdan Jurca pour ses conseils en informatique et pour m'avoir fait découvrir le merveilleux monde de Linux.

Enfin, et surtout, j'aimerais remercier les membres de ma famille: mes parents, mes frères et ma sœur et bien sur ma femme, pour leur soutien tout au long de ces années.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | |
| Introduction..... | 1 |
| I - Synthèse bibliographique sur la problématique de l'ordre de charges..... | 5 |
| I.1 - Généralités sur la structure perovskite..... | 5 |
| I.1.a - Description de la structure perovskite..... | 5 |
| I.1.b - Distorsions de la structure idéale: les effets stériques..... | 6 |
| I.2 - L'ion manganèse en champ cristallin | 9 |
| I.2.a - Levée de la dégénérescence des orbitales 3d en champ cristallin octaédrique..... | 9 |
| I.2.b - Cas peu fréquent : manganèse en coordination pyramidale..... | 10 |
| I.2.c - Effet de la composante covalente des liaisons Mn-O..... | 11 |
| I.2.d - Dégénérescence des orbitales et Effet Jahn-Teller..... | 12 |
| I.3 - Interactions d'échange..... | 13 |
| I.3.a - Double échange et corrélation ferromagnétisme-transport électronique..... | 13 |
| I.3.b - Super échange: les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson..... | 14 |
| I.4 - Ordre de charges ou ordre des polarons de Zener dans les manganites..... | 16 |
| I.4.a - Résultats expérimentaux..... | 16 |
| I.4.b - Modèles: Interprétation des résultats expérimentaux..... | 19 |
| I.5 - Diagrammes de phases..... | 23 |
| I.5.a - $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$: Cas des systèmes classiques, désordonnés sur le site A..... | 23 |
| I.5.b - $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ / $RBaMn_2O_6$: Influence du désordre..... | 26 |
| I.5.c - Diagramme de phases des perovskites ordonnées sur le site A..... | 27 |
| I.6 - Détermination de structures cristallines par diffraction et techniques apparentées..... | 30 |
| I.6.a - Technique de diffraction et affinements Rietveld..... | 30 |
| I.6.b - États de valence du manganèse: "Bond Valence Sums Model" (BVS)..... | 32 |
| I.6.c - De la théorie des groupes de symétrie à la structure magnétique..... | 34 |
| I.6.d - Chercher l'aiguille dans une botte de foin : "Simulated Annealings"..... | 36 |

| | |
|---|-----|
| II - Synthèse et caractérisation chimique des échantillons | 39 |
| II.1 - Synthèse des échantillons | 40 |
| II.1.a - Réaction à l'état solide..... | 40 |
| II.1.b - Réaction en solution..... | 40 |
| II.1.c - Synthèse des perovskites RBaMn_2O_5 | 41 |
| II.2 - Analyse de la microstructure..... | 44 |
| II.3 - Analyse thermogravimétrique..... | 46 |
| II.3.a - Étude des composés RBaMn_2O_5 dans des conditions oxydantes..... | 46 |
| II.3.b - Synthèse des phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ | 49 |
| II.3.c - Stabilité de la phase YBaMn_2O_6 sous air..... | 54 |
| III - Étude des propriétés physiques et structurales du composé YBaMn_2O_6 | 57 |
| III.1 - Étude des propriétés macroscopiques..... | 58 |
| III.1.a - Étude du composé YBaMn_2O_6 par calorimétrie différentielle DSC..... | 58 |
| III.1.b - Étude des propriétés magnétiques..... | 60 |
| III.2 - Étude des propriétés structurales..... | 63 |
| III.2.a - Étude par diffraction de neutrons..... | 63 |
| III.2.b - Structure cristalline de YBaMn_2O_6 à haute température..... | 65 |
| III.2.c - Structure cristalline de la phase intermédiaire..... | 72 |
| III.2.d - Structure cristalline de la phase "d'ordre de charges" | 77 |
| III.2.e - Première hypothèse: Localisation des charges au niveau atomique..... | 94 |
| III.2.f - Formation des polarons de Zener..... | 97 |
| III.3 - Structure magnétique..... | 101 |
| III.3.a - Structure magnétique dans l'image ionique de l'ordre de charges..... | 102 |
| III.3.b - Structure magnétique et ordre des polarons de Zener..... | 104 |
| IV - Structures cristalline et magnétique du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ | 111 |
| IV.1 - Propriétés macroscopiques..... | 112 |
| IV.1.a - Propriétés magnétiques..... | 112 |
| IV.1.b - Propriétés de transport électronique..... | 114 |
| IV.2 - Structure cristalline à la température ambiante..... | 116 |
| IV.2.a - Description de la structure cristalline du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ | 121 |
| IV.2.b - Effets stériques: comparaison $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ / $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ | 122 |

| | |
|---|-----|
| IV.2.c - Transition structurale induite par la terre rare..... | 126 |
| IV.2.d - Configuration électronique et ordre orbital de $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ | 129 |
| IV.3 - Structure magnétique..... | 132 |
| IV.3.a - Évolution en température des diffractogrammes de neutrons..... | 132 |
| IV.3.b - Analyse des symétries et modes magnétiques..... | 133 |
| IV.3.c - Affinement de la structure magnétique..... | 136 |
| V - Influence de la terre rare sur les propriétés des composés RBaMn_2O_6 | 145 |
| V.1 - Étude par calorimétrie différentielle | 146 |
| V.2 - Évolution de la structure cristalline en fonction de la terre rare..... | 147 |
| V.2.a - Étude cristallographique du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ | |
| V.2.b - Effet de la taille des terres rares sur la structure cristalline des composés RBaMn_2O_6 | |
| V.3 - Propriétés magnétiques..... | 161 |
| V.3.a - Polarons de Zener pour les composés avec $R=\text{Y}$, Dy , Tb et Gd | 161 |
| V.3.b - Étude des composés avec $R = \text{Eu}$ et Sm | 165 |
| V.3.c - $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$: forte compétition entre double échange – et super échange..... | 166 |
| V.3.d - $R = \text{Pr}$ et La : vers l'ordre ferromagnétique..... | 169 |
| Conclusions générales..... | 173 |
| Annexe A : Calcul des moments magnétiques effectifs..... | 177 |
| Bibliographie..... | 179 |

Introduction

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours, ont révélé que les manganites de structure perovskite présentaient une grande diversité de propriétés physiques et structurales. Mais sans doute la raison qui a déterminé l'intensification des études sur ces composés, est la découverte, ces dernières années, pour certains d'entre eux d'un effet de magnétorésistance géante. Vu l'intérêt pratique que ces composés pourraient présenter, ainsi que la complexité du phénomène de la magnétorésistance, des études en vue de la compréhension et de l'amélioration de cette propriété sont menées partout dans le monde.

Les perovskites sont des oxydes mixtes, de formule générale ABO_3 , où A est une terre rare et B est un métal de transition qui, dans le cas des manganites, est donc le manganèse. Les premières études de ces manganites ont été faites par Jonker et Van Santen [Jonker50], [Van Santen50], et par Wollan et Koehler [Wollan55], dans les systèmes $La_{1-x}(Ca/Sr/Ba)_xMnO_3$. Ces auteurs ont découvert qu'en substituant le lanthane par un cation divalent, il était possible de faire varier les propriétés physiques de ces matériaux. Et, en effet, en fonction du taux de substitution, ces matériaux peuvent être isolants, semi-conducteurs ou même métalliques. Toujours en fonction du taux de substitution, ils peuvent être soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques, et dans ce dernier cas, ils peuvent être décrits par différents modes (A, G, CE...). La même richesse de propriétés physiques est rencontrée dans d'autres systèmes, et l'un des facteurs majeurs qui déterminent leurs propriétés, est la taille moyenne des cations sur la site A, $\langle r_A \rangle$. Ainsi, on peut avoir des systèmes présentant un $\langle r_A \rangle$ faible, pour lesquels le caractère isolant antiferromagnétique est prédominant (cas par exemple des composés $Y/CaMnO_3$), ou des systèmes présentant un $\langle r_A \rangle$ grand (cas des composés $La/BaMnO_3$), dans lesquels prédomine un caractère conducteur ferromagnétique.

Il existe une forte corrélation entre les propriétés de transport électronique, les propriétés magnétiques et la structure cristalline de ces composés. L'une des caractéristiques les plus marquantes, est la valeur des angles Mn-O-Mn, qui peut favoriser ou empêcher les interactions ferromagnétiques par l'intermédiaire du mécanisme de double-échange [deGennes60].

Dans la majorité des diagrammes de phases électroniques des composés $R_{1-x}D_xMnO_3$, dans

un certain domaine de taux de substitution, l'ordre de charges est stabilisé. Ceci est surtout vrai pour de faibles valeurs de $\langle r_A \rangle$, lorsque la largeur de la bande de conduction est faible et empêche la délocalisation des électrons par double-échange. Par contre, lorsque $\langle r_A \rangle$ est grand, comme par exemple dans le cas du système La/BaMnO₃, il n'y a pas d'ordre de charges. Dans les années cinquante, Goodenough [Goodenough55b] a proposé un modèle, qui est utilisé jusqu'à aujourd'hui pour expliquer ce phénomène. Par exemple, pour un taux de substitution de $x=50\%$, la moitié des cations manganèse sont dans l'état de valence 3+, présentant donc une distorsion Jahn-Teller, et l'autre moitié dans l'état 4+. Ces deux types de cations ont des tailles différentes, et de plus, le cation Mn³⁺ présente un environnement anisotrope, et ils vont s'ordonner dans la structure afin de diminuer l'énergie élastique et électrostatique. L'ordre de charges est accompagné par un ordre orbital. La confirmation expérimentale de ce modèle, par analyse structurale, n'est venue que dans les années quatre-vingt dix. Radaelli et al. [Radaelli97] suivis par d'autres équipes, ont affiné la structure cristalline des composés à ordre de charges, sur des diagrammes de diffraction de neutrons ou rayons X. Le point commun de tous ces travaux, qui soulève certaines questions sur les résultats obtenus, est le fait que les affinements étaient contraints car le nombre de réflexions de surstructure observées dans les diffractogrammes sur poudre, est limité et ne permettait pas un affinement structural complet.

Ce n'est que très récemment qu'un nouveau modèle a été proposé [Daoud02], qui permet une nouvelle interprétation de l'ordre de charges. Ce modèle est issu d'un affinement complet des données de diffraction neutronique, obtenues sur un échantillon monocristallin de formule Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃. Ces auteurs ont constaté que les électrons e_g ne se localisaient pas au niveau atomique, mais plutôt au niveau de paires formées de deux cations Mn⁴⁺, couplés ferromagnétiquement. Ceci a aussi été confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique, qui ont montré que, dans le domaine $T_{CO} < T < T_N$, il fallait prendre en compte la formation des unités paramagnétiques Mn-Mn qui ont un spin électronique 7/2.

Les composés présentés jusqu'ici ont tous en commun une distribution aléatoire de deux cations sur le site A. Ceci fait que le champ électrostatique ressenti par les électrons sera non-uniforme, avec des conséquences sur la stabilité de l'ordre de charges. Dans les composés désordonnés sur le site A, d'autres phénomènes ont été rencontrés, liés plus ou moins au désordre chimique; parmi eux on peut citer, par exemple, la séparation de phases électronique.

Des manganites ne présentant plus de désordre chimique ont été synthétisées, le premier étant le composé YBaMn₂O₅ [Chapman96]. De tels composés sont obtenus pour des taux de substitution de 50% lorsque l'on utilise un gros cation divalent, tel que le baryum. Dans ces

conditions, les deux cations sur le site A vont se séparer dans des couches différentes, orientées suivant la direction [001] de la perovskite. La phase déficitaire en oxygène, qui est obtenue dans la première étape de la synthèse des manganites, présente de plus, un ordre des lacunes d'oxygène. Pour ces phases, il a été montré [Millange99] qu'il existait un ordre de charges entre les cations Mn^{2+} et Mn^{3+} , qui, dans cette phase, est très robuste. La phase stœchiométrique, $YBaMn_2O_6$, présente elle aussi un ordre de charges fortement stabilisé [Nakajima02] par rapport aux manganites désordonnées. La structure cristalline des composés avec R petit, s'est révélée être très complexe, comme l'ont montré les études de Williams et Attfield [Williams02] pour le composé au terbium, et Nakajima et al. [Nakajima04] pour le composé à l'yttrium.

Compte tenu de cet ensemble de données, nous nous sommes fixé comme but principal de notre travail d'étudier l'ordre de charges dans des perovskites ordonnées sur le site A, étude focalisée surtout sur le composé $YBaMn_2O_6$. Pour réaliser ce projet, nous avons utilisé les techniques de diffraction de neutrons et de rayons X sur poudres, en les complétant par des mesures de susceptibilité magnétique.

Le premier chapitre de notre mémoire sera consacré à une brève description des idées fondamentales utilisées pour décrire et interpréter les propriétés physiques et structurales des perovskites. Après la description de la structure perovskite, nous allons introduire les principaux mécanismes suivant lesquels se produisent les processus de localisation ou de délocalisation électronique, intimement liés à la configuration électronique de chaque type de cation présent dans le réseau. Une brève explication de la technique d'affinement structural par la méthode de Rietveld sera aussi présentée.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse des composés de formule générale $RBaMn_2O_6$, (où $R = Y$ ou une autre terre rare), ainsi que leur caractérisation chimique. Une étude par analyse thermique effectuée sous différentes atmosphères nous conduira aux conditions de synthèse optimales de la phase de stœchiométrie en oxygène 5.5.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement au composé $YBaMn_2O_6$. Tout d'abord, les deux phases cristallines observées au dessus de la T_{CO} sont analysées par diffraction. Afin d'obtenir les informations les plus précises, la structure cristalline de la phase d'ordre de charges est affinée en combinant un diffractogramme de neutrons et un diffractogramme X. Les résultats obtenus ne nous ont pas permis une identification univoque du modèle qui décrit l'ordre de charges, mais l'affinement de la structure magnétique en relation avec les mesures de

susceptibilité magnétique nous conduisent à une nouvelle interprétation.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. L'affinement de la structure cristalline montre les ressemblances, mais aussi les différences par rapport au composé iso-stœchiométrique $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ [Caignaert99], intimement liées à la différence de taille entre l'yttrium et le lanthane. Sur la base de la structure cristalline ainsi obtenue, un ordre orbital est proposé et ensuite utilisé pour interpréter la structure magnétique obtenue par affinement des diffractogrammes de neutrons, à basse température.

Le dernier chapitre présente enfin, une étude comparative des propriétés physiques et structurales de tous les composés RBaMn_2O_6 synthétisés lors de cette thèse. Les résultats obtenus sont réunis dans un diagramme de phases qui tente de présenter la variation des propriétés électroniques et structurales en fonction de la température et de la taille de la terre rare.

I - Synthèse bibliographique sur la problématique de l'ordre de charges

I.1 - Généralités sur la structure perovskite

I.1.a - Description de la structure perovskite

De nombreux composés adoptent la structure type perovskite, cette appellation provenant de celle du minéral CaTiO_3 . En 1830, le géologue Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von **Perovski**, célèbre minéralogiste russe.

La perovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

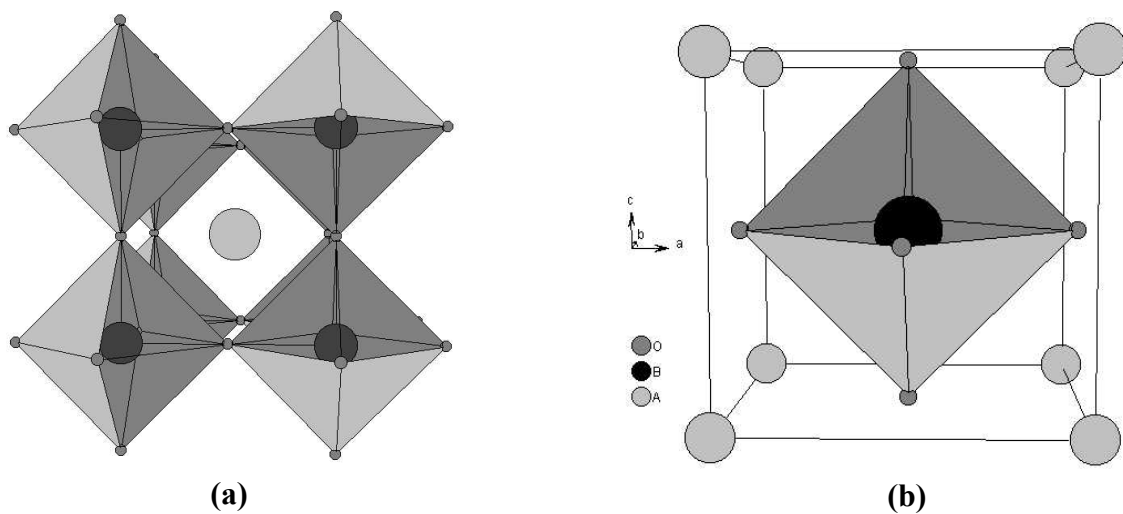


Figure 1.1 - Deux façons de représenter la structure perovskite idéale.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. 1.1(a)) A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** (½, ½, ½), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3d** (0, 0, ½). Dans la deuxième façon (Figure. 1.1(b)), l'origine est déplacée d'un vecteur (½, ½, ½), ce qui amène A à occuper la position **1b** (½, ½, ½), B la position **1a** (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position **3c** (0, ½, ½).

I.1.b - Distorsions de la structure idéale: les effets stériques

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO₆, comme c'est le cas dans le composé GdFeO₃ [Goodenough70], dont la symétrie est décrite par le groupe d'espace **Pbnm**. La rotation GdFeO₃, comme on l'appelle dans la littérature, est due à la faible taille moyenne, <r_A>, des cations placés sur le site A, conduisant à la rotation des octaèdres BO₆ pour combler l'espace laissé libre.

En plus de ces distorsions de nature stérique, des distorsions de nature électronique peuvent aussi exister. Celles-ci peuvent être dues à l'effet Jahn-Teller de certains ions présents dans la structure, et il sera détaillé plus loin dans ce chapitre. L'exemple typique, pour ce type de distorsion, dans les manganites, est celui du composé LaMnO₃, qui cristallise dans le groupe d'espace **Pbnm** [Elemans71].

Influence de la taille des cations A et B

Goldschmidt [Goldschmidt27] a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure perovskite:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}}$$

où r_A, r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, relevés dans les tables de Shanon et Prewitt [Shanon76], et

d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour *t* très proche de 1, les limites de stabilité de la phase perovskite (plus ou moins distordue) étant définies par *t* compris entre 0.75 et 1.05 [Landolt70]. Lorsque la valeur de *t* diminue, la structure idéale subit des distorsions qui peuvent conduire à une symétrie rhomboédrique pour *t* plus petit mais proche de 1, et une symétrie

orthorhombique pour t plus petit que 1.

Glazer [Glazer72a], [Glazer75] a proposé une nomenclature pour visualiser la rotation des octaèdres en considérant la structure résultante comme une combinaison linéaire des rotations autour des axes des octaèdres. Ainsi pour les rotations autour des axes quaternaires **[100]**, **[010]**, **[001]** de la maille cubique, il utilise la notation "abc". Les rotations autour de deux axes différents avec le même angle sont décrites par la même lettre. En raison des contraintes de connectivité (connexion par les sommets), dans un même plan, la moitié des octaèdres tournent dans un sens et l'autre moitié tourne dans le sens opposé. Pour les octaèdres situés dans des plans parallèles, la rotation des octaèdres peut être en phase (notée +) ou en anti-phase (notée -). En combinant les différentes rotations et en se basant sur des considérations géométriques et de symétrie, Glazer a obtenu un ensemble de 23 groupes d'espace possibles. Ainsi, par exemple, pour t faiblement inférieur à 1 et une rotation $a^+a^+a^+$, il résulte le groupe d'espace ***R-3c***, alors que t encore plus petit que 1 et une rotation $a^+b^-a^+$ conduisent au groupe d'espace ***Pbnm*** avec une structure iso-structurale de GdFeO₃.

Plus tard, Stokes et Hatch [Stokes84] ont développé une méthode basée sur l'analyse des représentations des groupes d'espace pour déduire les sous-groupes qui peuvent résulter par l'application des différentes rotations sur les octaèdres. En appliquant cette méthode, ils n'ont trouvé que 15 sous-groupes, expliquant que la différence entre 15 et 23 était due à l'équivalence de certains des groupes trouvés par Glazer.

La stabilité de la structure perovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. Ainsi, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å [Goodenough70] pour une coordinence de 12.

Lorsque t prend une valeur extérieure aux limites de stabilité de la structure perovskite, c'est à dire $t < 0.75$, comme dans le cas du composé YMnO₃ [Aken01] ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus petit que 0.9 Å) ou $t > 1.05$, comme dans le cas du composé BaMnO₃ [Parras93] ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus grand que 0.9 Å), on obtient des structures de symétrie hexagonale.

Désaccord de taille entre les ions sur le site A - Manganites ordonnées sur le site A

La grande diversité des propriétés structurales et physiques des perovskites est due à leur capacité de permettre différents dopages, notamment sur le site A, sans changement majeur dans l'empilement des octaèdres. Si par exemple, l'on considère une manganite de formule générale

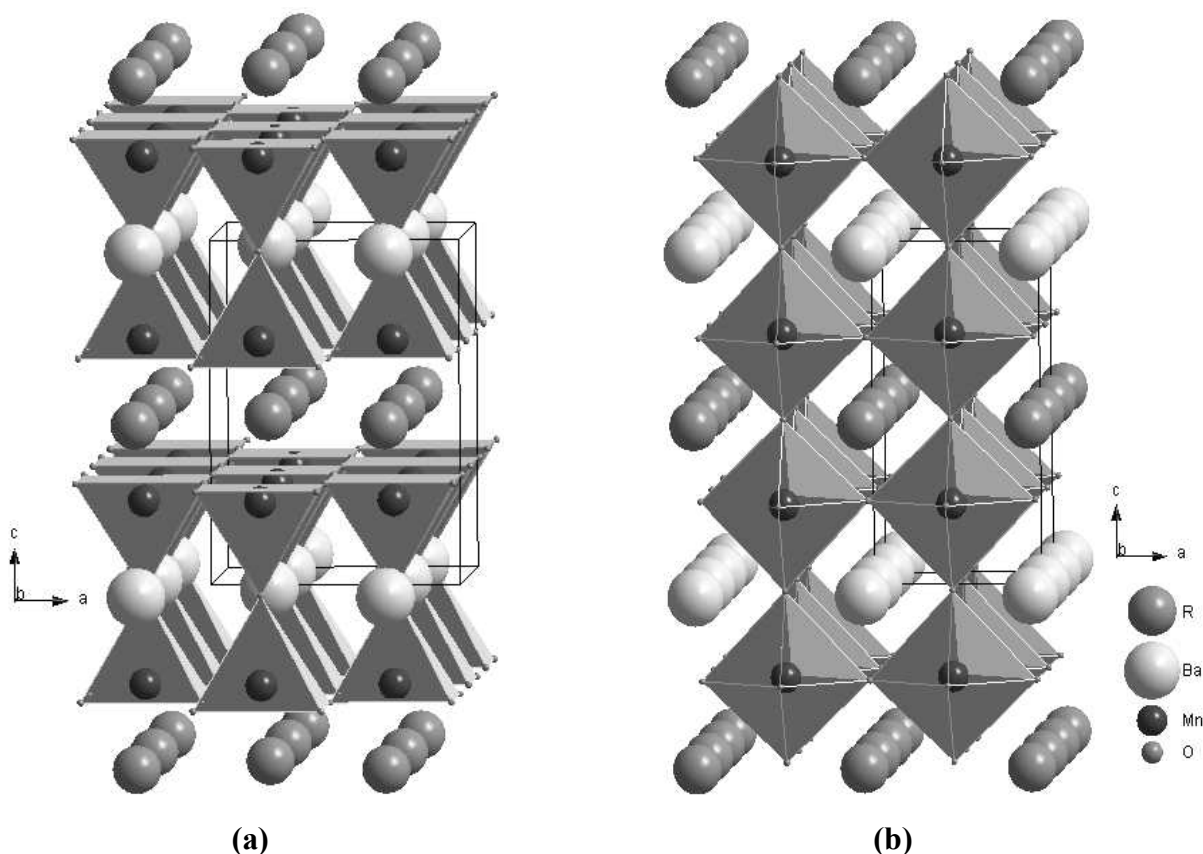


Figure 1.2 - Projection tridimensionnelle des perovskites, mettant en évidence la mise en ordre, sur le site A, des cations de terre rare R et de baryum. Forme réduite (a) $RBaMn_2O_5$ et forme oxygénée (b) $RBaMn_2O_6$.

$LnMnO_3$, la substitution sur le site de la terre rare, Ln, par des ions divalents, comme par exemple des ions alcalino-terreux, induit un changement de la taille moyenne du cation sur le site A, $\langle r_A \rangle$, et peut entraîner un désaccord de taille entre les deux cations. Pour un cation de substitution ayant une taille comparable à celle du cation "hôte", la structure ne souffre pas de grands changements structuraux car les deux cations vont se distribuer de façon aléatoire sur le site A de la maille perovskite.

Si, par contre, il y a un grand désaccord de taille entre les deux cations, la nouvelle structure peut être différente. Cette situation se rencontre, par exemple, lorsque le taux de substitution est de 50%. Dans ce cas les deux ions sur le site A vont se séparer dans des couches différentes, perpendiculaires à la direction $[001]$ de la maille perovskite, conduisant à un doublement du paramètre c de la maille élémentaire (comme on le voit dans la Figure 1.2). En fait, ce type de structures n'a été observé que lorsque la terre rare était substituée par le plus gros cation alcalino-terreux, c'est à dire par le baryum. Des structures de ce type ont été observées pour les manganites

[Beales97a], mais aussi pour des composés au cobalt [Moritomo00] et au fer [Karen99].

Description de la structure des manganites ordonnées sur le site A Lors de la synthèse, qui s'effectue dans des conditions très réductrices, on obtient d'abord la phase réduite RBaMn_2O_5 dans laquelle la couche formée par les cations de terre rare R est dépourvue d'ions d'oxygène (Figure 1.2(a)). La connectivité est la même que dans le composé parent, sauf qu'ici elle ne se fait plus entre des octaèdres mais entre des pyramides MnO_5 et, qu'en raison de l'absence des ions d'oxygène dans la couche de terre rare, suivant la direction **[001]**, il y a des paires de pyramides reliées par un sommet. D'importants changements interviennent aussi dans la coordinence des cations occupant le site A. Ainsi, la coordinence des cations de baryum reste égale à 12 comme dans le composé désordonné, mais la connexion des polyèdres ne se produit que dans le plan **ab**. La terre rare ne se trouve alors entourée que par huit oxygènes formant des prismes quadrilatères, reliés entre eux par des arrêtes, et la connectivité est toujours limitée au plan ab.

Par oxydation, à basse température, de cette phase, on obtient le composé stœchiométrique RBaMn_2O_6 (Figure 1.2(b)). La modification structurale la plus importante, induite par la mise en ordre des deux cations de rayons ioniques très différents sur le site A, est le décentrage des cations manganèse dans les octaèdres. Dans ce cas, la coordinence des cations sur le site A reste égale à 12.

I.2 - L'ion manganèse en champ cristallin

I.2.a - Levée de la dégénérescence des orbitales 3d en champ cristallin octaédrique

A l'état libre, les ions manganèse possèdent une configuration électronique $3d^n$, avec $n = 5, 4, 3$ correspondant respectivement aux degrés d'oxydation des ions manganèse Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , (les cinq orbitales d seront dégénérées). Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la première règle de Hund : afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les électrons vont adopter l'état donnant le spin maximal.

Lorsque l'ion métallique se trouve dans un environnement anionique de symétrie octaédrique, les orbitales 3d vont subir le champ anisotrope de ligands et leurs énergies seront différentes. Pour traiter ce problème, la théorie du champ de ligands, [Van39] essentiellement de nature ionique, considère que tous les électrons sont localisés et que le comportement de l'ion

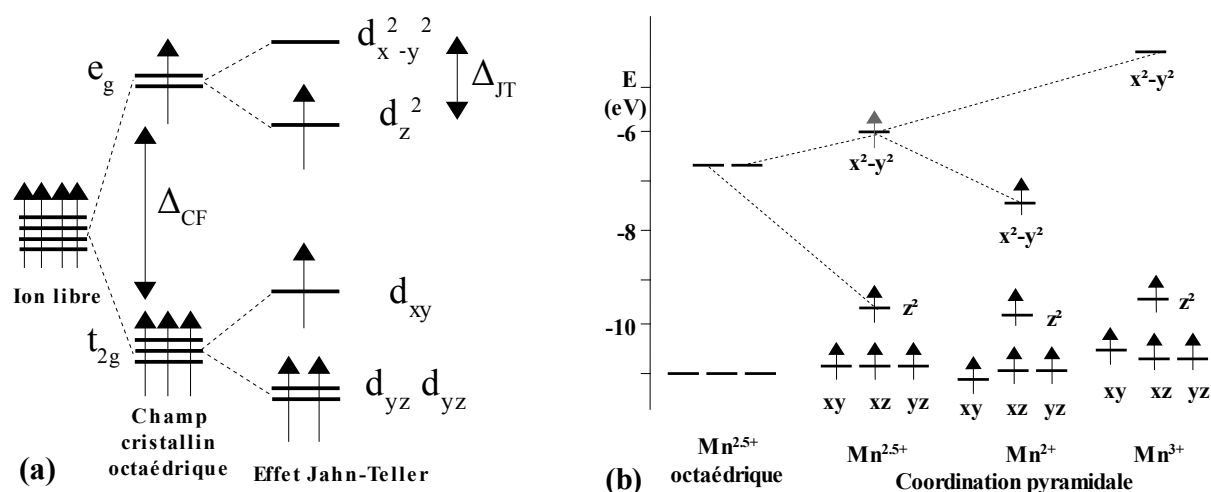


Figure 1.3 – Levée de la dégénérescence des orbitales 3d des cations manganèse sous l'action du champ cristallin de symétrie octaédrique et de l'effet Jahn-Teller (a), et sous l'action du champ cristallin de symétrie pyramidale plan carré ([Woodward03]) (b).

central dépend de l'influence du champ électrostatique (ou champ de ligands) créé par les ligands entourant le cation. Il en résulte une levée de la dégénérescence des orbitales d du cation central de la manière suivante (Figure 1.3(a)):

- les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, formant le niveau e_g , dont les lobes pointent dans la direction des ions d'oxygène, vont subir une plus grande répulsion Coulombienne de la part de ceux-ci et leur énergie sera élevée
- les orbitales d_{xz} , d_{xy} et d_{yz} , formant le niveau t_{2g} , dont les lobes pointent entre les ions oxygène sentiront une répulsion Coulombienne plus faible et donc leur énergie sera abaissée par rapport à celle des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. La différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g est notée $10D_q$ (ou Δ) et représente le "splitting" du champ cristallin.

I.2.b - Cas du manganèse en coordination pyramidale

Lors de la description de la structure cristalline nous avons vu que ces composés pouvaient former des phases dans lesquelles le manganèse est en coordination pyramidale à base carrée, comme par exemple dans les composés $RBaMn_2O_5$ et $RBaMn_2O_{5.5}$. La configuration électronique des cations manganèse en coordination pyramidale présente certaines particularités qui la distinguent de celle du manganèse en coordination octaédrique. Ainsi, en enlevant un des oxygènes axiaux, la répulsion électrostatique ressentie par l'orbitale d_{z^2} est moindre, conduisant à sa forte

stabilisation. Ceci a été montré par Woodward et Karen [Woodward03] par des calculs numériques, utilisant la méthode de Hückel étendue, sur des polyèdres MnO_5 isolés. Le résultat obtenu, reporté sur la *Figure 1.3(b)*, indique, dans le cas de l'ion Mn^{3+} , une faible stabilisation des orbitales d_{xz} et d_{yz} , qui pointent aussi dans une direction proche de celle du ligand parti. La stabilisation de l'orbitale d_z^2 , par rapport à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, a comme conséquence l'occupation préférentielle de cette première orbitale, dans le cas du cation Mn^{3+} en coordination pyramidale, et conduit donc à l'élongation de la liaison Mn-O associée à cette orbitale, par rapport aux autres quatre liaisons .

1.2.c - Effet de la composante covalente des liaisons Mn-O

On a observé par ailleurs, un ensemble de phénomènes, affectant par exemple l'intensité absolue et le facteur de forme observés en diffraction de neutrons des composés magnétiquement ordonnés [Alperin61], qui ne pouvait être expliquée dans le cadre du modèle ionique. Pour les expliquer, Hubbard et Marshall [Hubbard65] ont proposé une théorie qui tient compte du caractère partiellement covalent des liaisons métal-ligand [Mulliken33]. Ainsi, à côté de la distribution des charges ponctuelles, décrite auparavant, il existerait une autre contribution, due à l'hybridation des orbitales 3d de l'ion manganèse avec les orbitales 2p de l'ion oxygène. Le recouvrement non nul et assez important des orbitales e_g du cation et des orbitales 2p des ions oxygène pointant vers l'ion manganèse conduit à la formation d'orbitales moléculaires σ (*Figure 1.4(a)*). Le recouvrement des orbitales t_{2g} avec les orbitales p de l'oxygène ayant la bonne symétrie, conduit à la formation d'orbitales moléculaires de type π , comme on le voit sur la *Figure 1.4(b)*. Le résultat de la prise en compte du caractère covalent est une augmentation, non-négligeable, du gap entre les niveaux t_{2g} et e_g du cation, *Figure 1.4(c)*. Ces interactions supposent un transfert électronique des orbitales 2p pleines de l'oxygène vers les orbitales d du cation. Lorsque l'orbitale d du cation est à moitié remplie, l'électron transféré depuis l'oxygène aura un spin opposé à celui de l'électron local, conduisant ainsi à la réduction du spin total du cation, en expliquant ainsi les non-concordances mentionnées plus haut, vis à vis d'un modèle purement ionique.

Dans le cas de l'ion manganèse, en raison du fort couplage de Hund entre les électrons t_{2g} et e_g ($J_H = 2-3$ eV par paire de spins électroniques), par rapport au "splitting" entre ces niveaux du au champ cristallin ($\Delta_{CF} = 1,5$ eV), la configuration électronique préférée sera celle de haut spin. Ainsi, dans le cas des ions $Mn^{3+}(d^4)$ et $Mn^{2+}(d^5)$ on va avoir respectivement un et deux électrons dans la bande e_g , avec le spin électronique orienté parallèlement aux spins des électrons de la bande t_{2g} .

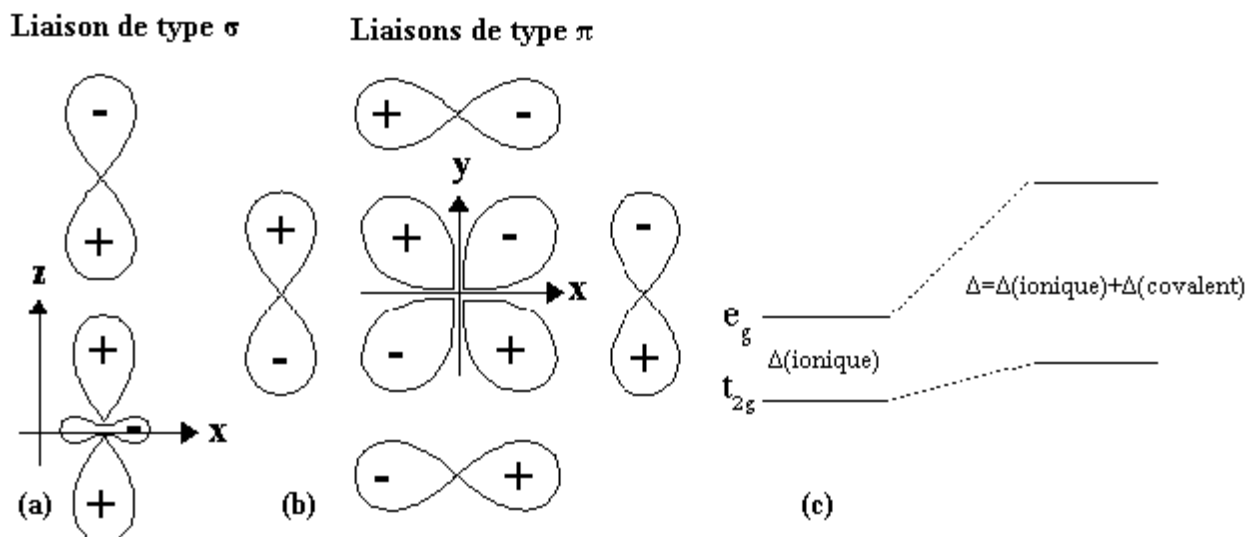


Figure 1.4 - Recouvrement des orbitales p de l'oxygène avec les orbitales e_g et t_{2g} du cation, avec formation de liaisons σ (a) et π (b). (c) Montre la variation de l'énergie entre les niveaux e_g et t_{2g} si on prend en compte les effets de covalence.

1.2.d - Dégénérescence des orbitales et Effet Jahn-Teller

Lorsqu'il y a occupation asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Ainsi, dans le cas de l'ion Mn^{3+} , de configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$, les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau t_{2g} , et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau e_g . Cette situation est traitée par le théorème de Jahn-Teller [Jahn37] qui dit que les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, et ainsi leur dégénérescence sera levée (voir Figure 1.3).

Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres $Mn^{3+}O_6$, qui est généralement, de deux types. Le premier type de distorsion est une élongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale dz^2 , et le deuxième est la compression de l'octaèdre lorsque c'est l'orbitale dx^2-y^2 qui est occupée. Les distorsions interagissent entre elles afin de minimiser l'énergie élastique du réseau, résultant en un ordre orbital, qui conduit à des modifications majeures de la structure cristalline ainsi que des propriétés physiques des manganites. Ceci est appelé une distorsion Jahn-Teller coopérative. Parmi les différents types d'ordre orbital impliquant par exemple l'orbitale dz^2 , on peut avoir un ordre "ferro-orbital" lorsque tous les octaèdres sont allongés dans la même direction, comme dans le cas

de Mn_3O_4 [Alain99]. Par contre, le composé $LaMnO_3$ non-dopé présente un ordre appelé "antiferro-orbital", constitué d'une alternance d'orbitales dz^2 , orientées à 90° les unes des autres.

I.3 - Interactions d'échange

I.3.a - Double échange et corrélation ferromagnétisme-transport électronique

Jonker et van Santen [Jonker50] [Santen50] ont observé, dans les manganites substituées, $La_{1-x}D_xMnO_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [Zener51a] et [Zener51b], a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges $3+$ et $4+$, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: Mn^{3+}O^2-Mn^{4+}$ et $\psi_2: Mn^{4+}O^2-Mn^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes: $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons. Pour compléter cette image, il faut aussi ajouter le fait que, dans le cas des manganites, la constante de Hund est grande, conduisant donc à un spin maximal par couplage ferromagnétique entre les électrons de cœur t_{2g} et ceux situés sur les orbitales e_g , ces derniers étant ceux qui assurent le transport électronique. Ce modèle a été ensuite étendu par Anderson et Hasegawa [Anderson55] et de Gennes [de Gennes60].

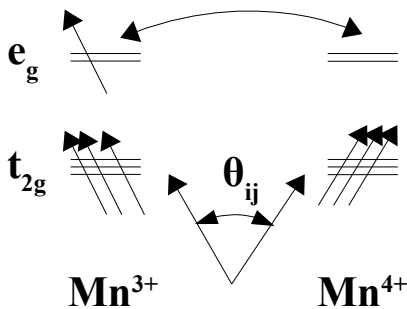


Figure 1.5 - Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux

$$t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$$

b_{ij} est la valeur maximale que la constante de couplage peut avoir, et correspond à des spins S_i et S_j , parallèles.

On a constaté, par exemple, que le dopage de LaMnO_3 par un cation divalent induisait d'abord un "canting" (inclinaison) des spins par rapport à l'orientation idéale dans la structure antiferromagnétique, qui augmente avec le taux de dopage, et qu'au-delà d'une certaine limite, l'ordre antiferromagnétique était complètement détruit, laissant la place à une structure ferromagnétique métallique. Il faut cependant noter qu'il existe des résultats [Matsumoto70] [Hauback96] qui indiquent la présence d'un "canting" même dans le composé stœchiométrique non-dopé, attribué aux interactions anti-symétriques de Dzialoshinsky [Dzialoshinsky58].

De Gennes a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} entre les spins électroniques S_i et S_j , et la constante de couplage t_{ij} (voir *Figure 1.5*). Cette relation met en évidence l'influence de la structure cristalline sur les propriétés de transport. Pour des structures distordues, les angles Mn-O-Mn sont en général inférieurs à 180° , empêchant donc la délocalisation des électrons par double-échange, et favorisent ainsi des états fondamentaux isolants.

Les résultats observés expérimentalement sont généralement bien expliqués par ce mécanisme, mais il existe aussi des cas où le double échange seul ne suffit pas à l'explication. C'est par exemple le cas de la magnétorésistance géante [Helmolt93] [Urushibara95] (qui est la diminution de la résistance électrique lorsqu'un champ magnétique est appliqué), qui était généralement expliquée dans le cadre du phénomène de double-échange. Millis et al. [Millis95] ont montré que le double échange était incompatible avec certains aspects expérimentaux, et ont mis en évidence le rôle important joué par les fortes interactions électron-phonon issues de la distorsion Jahn-Teller des cations Mn^{3+} .

1.3.b - Super échange: les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson

Le mécanisme de "super-échange" a été proposé pour la première fois par Kramers [Kramers34] et rediscuté par la suite par Anderson [Anderson50]. L'une des conditions de ce mécanisme est le caractère ionique des composés, c'est à dire, dans le cas des manganites, l'existence de cations Mn^{4+} et Mn^{3+} (le dernier présentant une distorsion du type Jahn-Teller) et d'anions O^{2-} . L'idée fondamentale de ce mécanisme, est le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion. Les états excités sont obtenus en transférant un électron depuis l'une des orbitales 2p de l'oxygène vers une orbitale vide ou demi-remplie des cations. Avec ce modèle on peut prévoir, en fonction du remplissage des orbitales d cationiques, situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre ces cations.

Des études ultérieures, effectuées par Wollan et Koehler [Wollan55] dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ont montré que le modèle de super-échange proposé par Kramers et Anderson ne permettait pas d'expliquer tous les résultats obtenus expérimentalement, notamment la diversité des structures magnétiques observées par diffraction des neutrons. Goodenough a observé que si l'on introduit une composante due au caractère covalent des liaisons, il est possible d'expliquer certaines propriétés observées dans les spinelles [Goodenough55a], comme par exemple la distorsion quadratique que certaines d'entre elles subissent, ou encore leurs propriétés magnétiques, qui ne pouvaient être expliquées en considérant une image purement ionique. Il a ensuite appliqué cette idée au cas des composés de structure perovskite, notamment à celui des manganites [Goodenough55b], en faisant une distinction entre les différents types de liaisons susceptibles d'être rencontrées dans ces composés. Ainsi, une liaison ionique se forme lorsque le cation a ses orbitales e_g vides dirigées en dehors de la direction de l'anion. Des liaisons métalliques se forment si l'anion O^{2-} se trouve placé entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} dans un réseau désordonné, conduisant à la délocalisation des électrons par double échange. La différence importante par rapport au modèle ionique est l'existence d'une liaison semi-covalente, qui se forme par recouvrement entre une orbitale pleine de l'anion avec une orbitale vide du cation. Dans une liaison covalente normale, les deux électrons de l'anion, de spins opposés, ont une égale probabilité d'appartenir à l'anion ou au cation. Par contre, lorsque le cation possède un moment magnétique orienté, l'électron possédant un spin ayant une orientation identique à celle du cation, en raison des forces de couplage (règle de Hund), aura une probabilité plus grande de se trouver sur le cation que l'autre électron. Cette liaison sera stabilisée par partage d'un seul électron, et c'est pour cela qu'elle a été appelée "semi-covalente". Cette liaison est la plus forte et donc la plus courte, et elle existe seulement en dessous de la température de mise en ordre magnétique. La liaison ionique est la plus faible et donc la plus longue.

En fonction du taux de substitution et de la nature des cations sur le site A, plusieurs types de liaisons peuvent exister simultanément. On peut même avoir des situations dans lesquelles un cation manganèse forme différents types de liaisons avec les oxygène voisins. Goodenough a montré qu'on pouvait expliquer ainsi la multitude de structures magnétiques observées expérimentalement dans le cas des manganites.

Kanamori [Kanamori59] a analysé les interactions entre les différentes symétries possibles et les a comparées avec les résultats trouvés expérimentalement dans le cas de plusieurs types d'oxydes de métaux de transition. Le résultat est une série de règles d'échange magnétique, dites règles de "super - échange" de Goodenough-Kanamori-Anderson, schématisées sur la *Figure 1.6*.

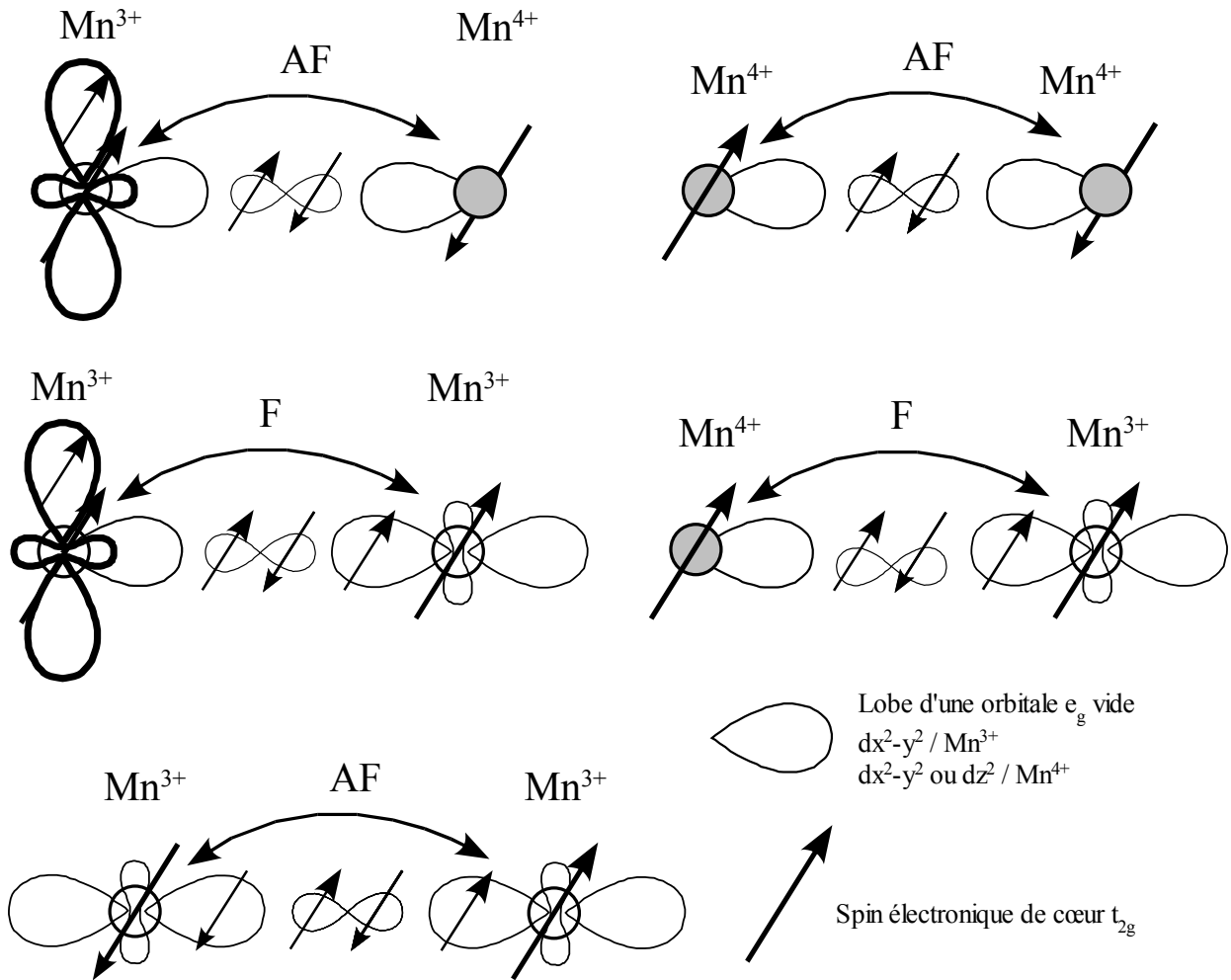


Figure 1.6 - Interaction entre différents types d'orbitales et règles de super-échange correspondantes

Ces règles peuvent se comprendre si on prend en compte le principe de Hund qui dit que l'ajout d'un électron dans une orbitale libre d'un système ayant un spin non nul se fait de manière à obtenir une multiplicité de spin maximale.

1.4 - Ordre de charges ou ordre des polarons de Zener dans les manganites

1.4.a - Résultats expérimentaux

Un ordre de charges est observé expérimentalement, lorsque l'on diminue la température, par

une brusque augmentation de la résistivité à la température d'ordre de charges (T_{CO}). Sur la *Figure 1.7* deux exemples de composés présentant une transition d'ordre de charges sont représentés. Le composé $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [Kuwahara95] présente d'abord un état ferromagnétique et passe ensuite dans le domaine d'ordre de charges, tandis que le composé $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [Tomioka97] passe directement de la phase paramagnétique dans la phase d'ordre de charges.

Une autre observation expérimentale qui met en évidence l'ordre de charges est l'apparition, en dessous de T_{CO} , de raies de surstructure dans les clichés de diffraction de neutrons et de rayons X, ou d'électrons, qui correspondent, par exemple dans le cas du système $Pr/CaMnO_3$, à un vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0 \ 1/2 \ 0)$ par rapport à la maille orthorhombique de symétrie *Pbnm*. Ce vecteur de propagation a été trouvé pour des taux de dopage de $x = 0.5$ mais aussi pour d'autres taux de dopage: pour $x > 0.5$ dans le système $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [Chen97] et pour $0.4 < x < 0.75$ dans le système $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ [Barnabé98].

Différentes études ont permis de montrer que l'ordre de charges était sensible à l'application d'un champ magnétique. L'effet du champ magnétique est d'aligner les spins t_{2g} des ions manganèse favorisant ainsi la délocalisation des électrons par double - échange, et modifiant ainsi l'ordre des

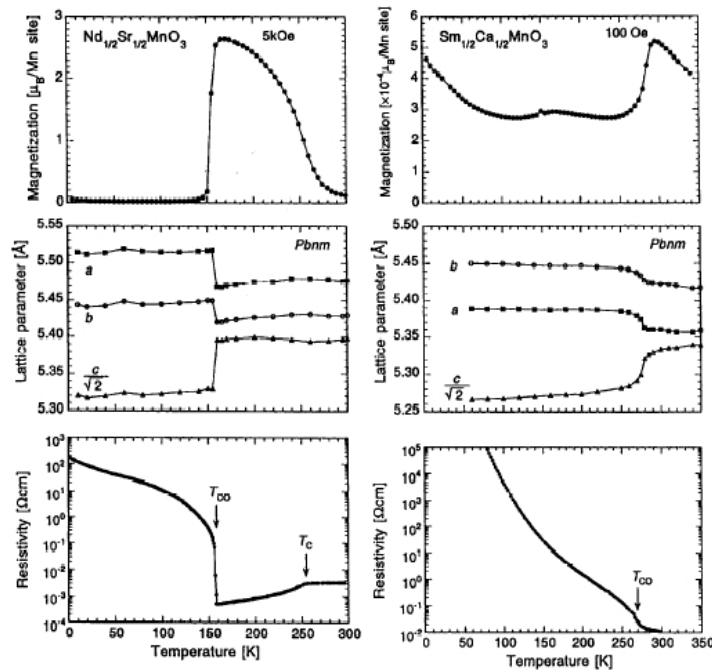


Figure 1.7 - Mesures d'aimantation et de résistivité électrique et évolution des paramètres de maille, en fonction de la température, pour le composé $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (à gauche) [Kuwahara95] et pour $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (à droite) [Tomioka97].

charges. Ainsi, par exemple, dans le cas du système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Tomioka96] (Figure 1.8), la T_{CO} diminue lorsque le champ magnétique appliqué augmente et, quand il atteint une valeur suffisamment grande, l'ordre de charges disparaît, laissant place à un état ferromagnétique métallique. Plus l'ordre de charges est stable (largeur W de la bande de conduction faible), plus le champ magnétique nécessaire pour réaliser cette transition sera élevé. On voit sur la Figure 1.8 que, dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, un champ de 12T détruit l'ordre de charges pour $x = 0.4$, mais est insuffisant pour le faire pour $x = 0.5$. En fait, Tokunaga et al. [Tokunaga98] ont montré qu'un champ de 40T était nécessaire pour détruire complètement l'ordre de charges pour cette composition. Mais, lorsque la largeur de la bande est encore plus faible, comme dans le cas du composé $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, aucun champ (jusqu'à présent) n'arrive à détruire l'ordre de charges.

Un autre facteur qui agit sur la stabilité de l'ordre de charges est l'application d'une pression externe ou interne (due au dopage par un gros cation sur le site A). Son effet est d'augmenter la largeur de la bande de conduction et de déstabiliser ainsi l'ordre des charges. Moritomo et al. [Moritomo97] (Figure 1.8), ont montré que l'augmentation de la pression externe exercée sur des composés de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, diminuait la T_{CO} et les rendait métalliques à plus basse température.

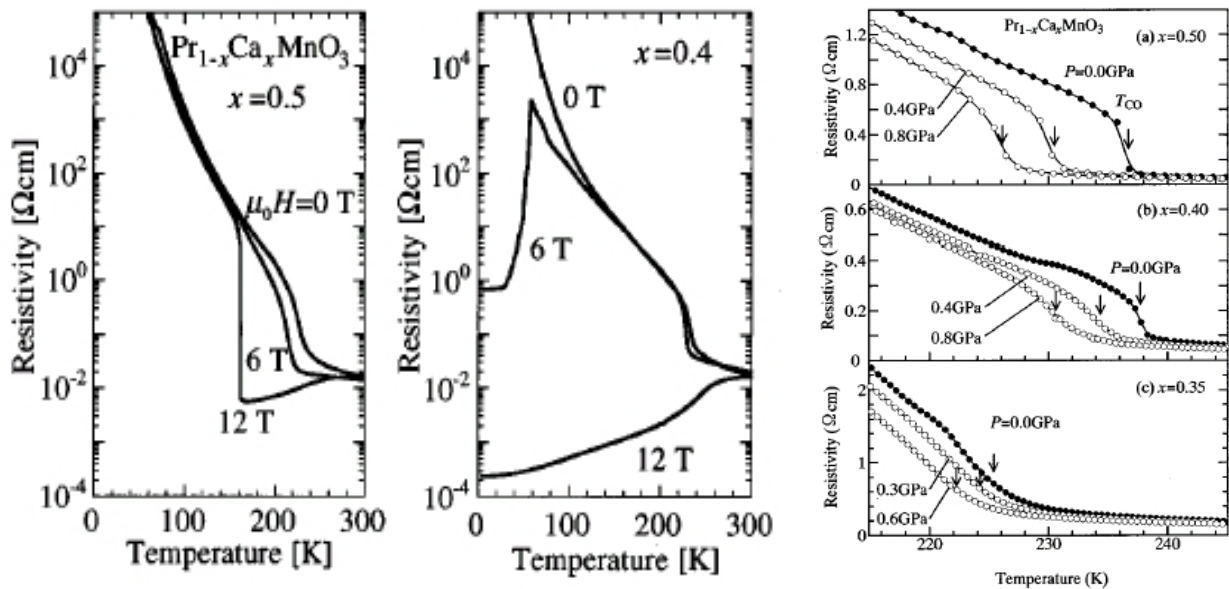
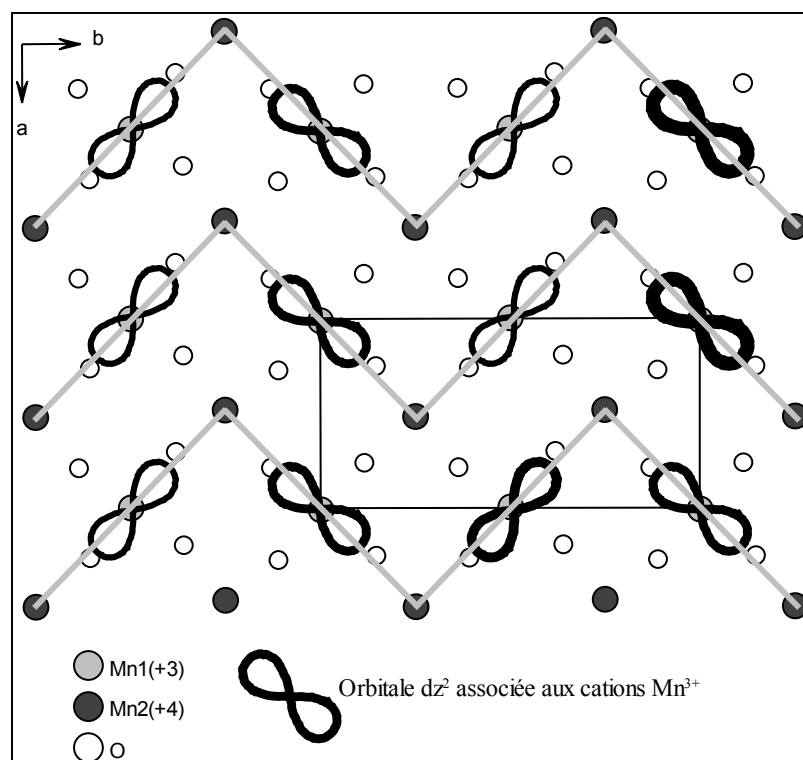


Figure 1.8 - Influence du champ magnétique ([Tomioka96]) et de la pression hydrostatique([Moritomo97]), sur les propriétés de transport dans la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

I.4.b - Modèles: Interprétation des résultats expérimentaux

Ordre cationique Mn^{3+} - Mn^{4+} Le premier modèle donnant une explication de l'ordre de charges a été proposé par Goodenough [Goodenough55b], qui suppose la localisation des électrons au niveau atomique, en dessous de T_{CO} , conduisant à l'apparition de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} ordonnés d'une certaine manière dans la structure. Ceci expliquerait l'augmentation de la résistivité électronique et aussi la brisure de la symétrie de la phase de haute température, en dessous de T_{CO} . Ce modèle implique l'existence, dans la structure, d'octaèdres $Mn^{4+}O_6$ quasi non-distordus et des octaèdres $Mn^{3+}O_6$ fortement distordus via le mécanisme Jahn-Teller. Ces octaèdres vont s'ordonner de manière à réduire l'énergie élastique, conduisant à un ordre orbital spécifique. Ainsi, par exemple, dans les systèmes $Pr/CaMnO_3$ et $La/CaMnO_3$, pour un taux de dopage de 50%, l'ordre orbital et magnétique (en dessous de T_N) prévu par Goodenough, est le même que celui observé expérimentalement par Wollan et Koehler [Wollan55], c'est à dire de type CE. Cet ordre peut être décrit comme étant constitué de plans **ab**, tel que celui représenté sur la *Figure 1.9*, empilés de manière parallèle suivant l'axe **c**. Chaque plan est constitué de chaînes en zigzag, dans lesquelles les cations Mn^{3+} ont leurs orbitales dz^2 à moitié remplies situées le long des chaînes, tandis que les cations Mn^{4+} sont situés



*Figure 1.9 - Représentation schématique, dans le plan **ab**, de l'ordre orbital obtenu pour des composés de type $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$. Les lignes grises mettent en évidence les chaînes en zigzag.*

aux sommets des chaînes. A l'intérieur des chaînes, les règles GKA indiquent des couplages ferromagnétiques, tandis qu'entre les chaînes, dans le plan **ab** et suivant **c**, les interactions sont antiferromagnétiques. Cet arrangement conduit à une structure globale antiferromagnétique.

La caractéristique la plus importante de ce modèle est la présence de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} , avec des environnements différents, ce qui fait que les techniques les plus appropriées pour l'étude de ce phénomène sont les techniques microscopiques, c'est à dire celles de diffraction. Parmi ces techniques, de bons résultats sont donnés par diffraction sur monocristal, mais cette démarche n'est pas toujours possible car, d'une part il est souvent difficile d'obtenir des échantillons sous forme monocristalline et, d'autre part, même si de tels échantillons sont disponibles, ils sont le plus souvent maclés, rendant la résolution structurale très difficile. L'autre alternative est la diffraction sur poudres. Elle a pu être appliquée avec succès à des systèmes pour lesquels la phase d'ordre de charges est caractérisée par un nombre important de réflexions de surstructure qui permettent l'extraction de paramètres structuraux avec une bonne précision. Parmi ces systèmes, on peut citer, par exemple le spinelle $LiMn_2O_4$ [Rousse04], ou les perovskites ordonnées sur le site A, déficitaires en oxygène $RBaM_2O_5$, à base de fer [Karen99], [Karen01], [Karen03], ou à base de manganèse [Millange98] et [Millange99], dont la structure a pu être affinée sur des diffractogrammes de neutrons sur poudres, sans aucune contrainte.

La première tentative d'affinement structural sur des clichés de diffraction sur poudre, dans le cas des manganites (de structure perovskite) a été faite par Radaelli et al. [Radaelli97], pour le composé $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. La brisure de la symétrie de la phase de haute température (de groupe d'espace ***Pbnm***), fait que la phase d'ordre de charges a une symétrie très basse (de groupe d'espace ***P2₁/m***), les quatre positions atomiques se transformant en quinze, et donnant au total 31 coordonnées atomiques à affiner. Les réflexions de surstructure, décrites par le vecteur de propagation $q = (0\frac{1}{2}0)$, sont en nombre trop petit et peu intenses pour permettre la réalisation d'un affinement non-contraint. Les auteurs ont imposé des contraintes afin que la modulation des ions suive le modèle de Goodenough, c'est à dire en imposant que dans la structure il y ait des cations " Mn^{4+} " avec un environnement plus ou moins isotrope, et des cations " Mn^{3+} " avec un environnement fortement distordu. Le résultat de cet affinement est porté sur la *Figure 1.10(a)*. Le même type d'affinement a été réalisé par d'autres auteurs sur d'autres composés, avec des résultats semblables: $Pr/CaMnO_3$ ([Jirak85], [Jirak00]), $Tb/CaMnO_3$ ([Blasco97], [Blasco00]).

Polarons de Zener Afin de pouvoir réaliser des affinements structuraux non-contraints, Daoud-Aladine et al. [Daoud01], [Daoud02], ont étudié, à l'aide de la diffraction des neutrons, un

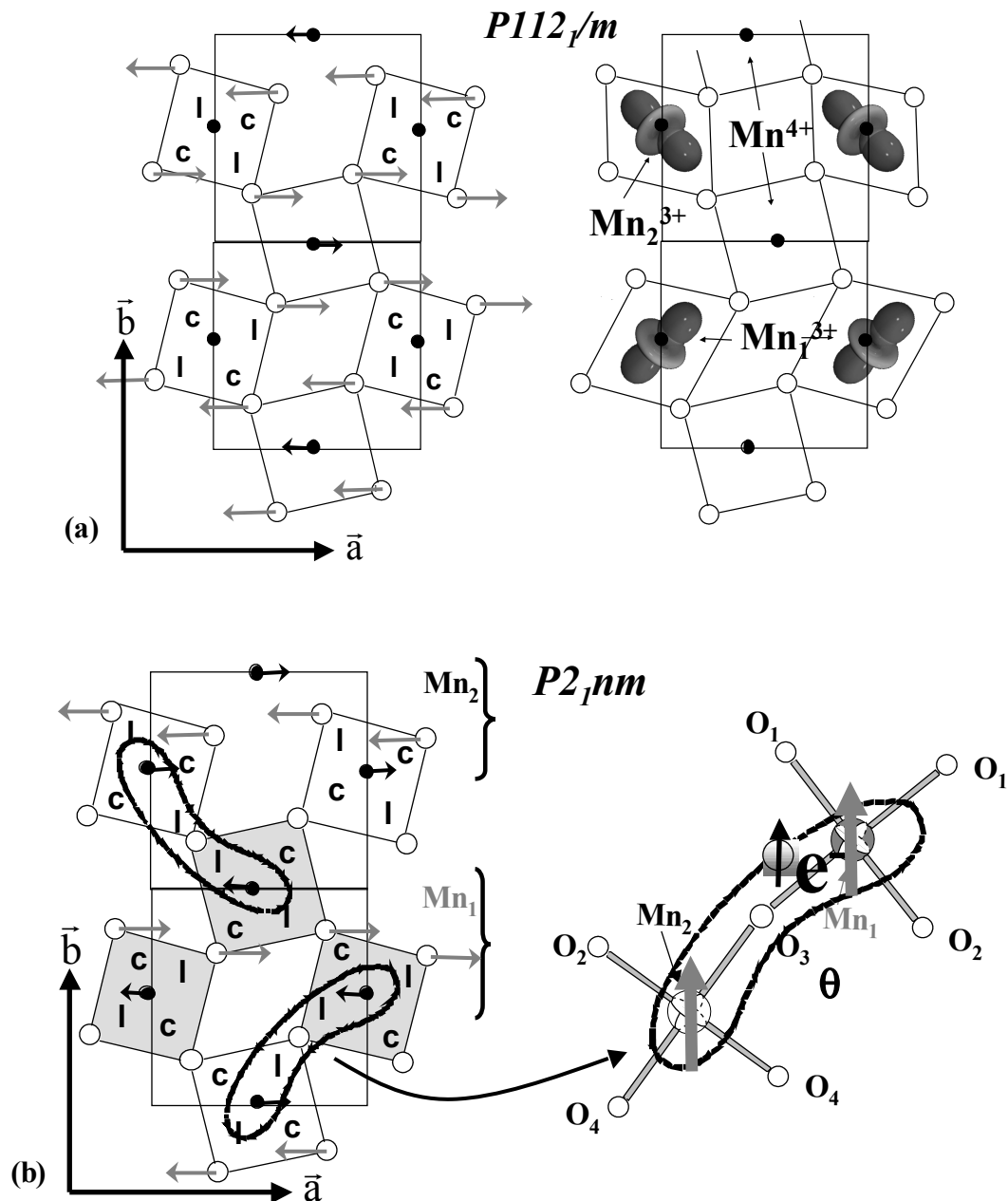


Figure 1.10 - (a) Ordre de charges et ordre orbital dans le cas du modèle de Goodenough et (b) Formation des polarons de Zener dans le cas du modèle Daoud et al. [Daoud01]

échantillon monocristallin de composition $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, avec x proche de 0.5 ($x=0.40$). Ils ont essayé le modèle proposé par Radaelli et al. [Radaelli97], et ont constaté que, dans le groupe d'espace $P2_1/m$, il était impossible de prendre en compte les 722 réflexions de surstructure observées. L'affinement des données de diffraction de neutrons sur monocristal donne les meilleurs résultats avec les groupes d'espace $P2_1nm$ et $P11m$. Les diffractogrammes de rayons X haute

résolution indiquent que la maille est monoclinique, et que donc la symétrie de la phase est décrite par le groupe $P11m$. Mais puisque la symétrie $P2_1nm$ décrit aussi bien les modulations atomiques, ils l'ont choisie pour affiner la structure cristalline de la phase d'ordre de charges car l'affinement nécessite moins de paramètres. Le résultat de l'affinement structural avec le groupe d'espace $P2_1nm$ est présenté sur la *Figure 1.10(b)*.

Deux remarques importantes ont été faites: (a) l'angle Mn_1-O-Mn_2 est le plus ouvert (les indices 1 et 2 correspondent aux deux positions des ions manganèse dans la structure) (b) les octaèdres Mn_1O_6 et Mn_2O_6 , sont allongés dans la même direction. Ces constatations ont amené les auteurs à conclure qu'un électron ayant un fort caractère d_z^2 est partagé entre les deux manganèse par le mécanisme de double échange. La localisation des électrons en dessous de T_{CO} ne se produit pas sur un seul site mais plutôt sur des paires Mn-O-Mn, que les auteurs appellent polarons de Zener (*Figure 1.10 (b)*). Cette représentation avec des polarons a été proposée pour la première fois par Zhou et Goodenough [Zhou00] lors d'une étude sous pression d'un cristal de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, pour $x=0.14$. Ces résultats ne sont pas compatibles avec l'ordre cationique Mn^{3+}/Mn^{4+} , mais plutôt avec l'existence d'un seul manganèse avec un degré d'oxydation intermédiaire. Ce modèle peut expliquer aussi l'anomalie observée, à T_{CO} , dans les mesures de susceptibilité magnétique. Au dessus de T_{CO} , les entités paramagnétiques sont les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} distribués de manière aléatoire dans la structure par la délocalisation de l'électron e_g , donnant un état d'oxydation moyen de 3.5+ pour le manganèse. Entre T_{CO} et T_N , les nouvelles entités paramagnétiques sont les paires $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ couplées ferromagnétiquement par le partage de l'électron e_g , par le mécanisme de double échange. Ceci fait que le moment magnétique calculé pour un tel polaron est plus grand que celui attendu pour une paire $Mn^{3+} - Mn^{4+}$, comme il a été observé dans les mesures de susceptibilité. Ce phénomène peut être mis en évidence dans des composés pour lesquels le domaine compris entre T_{CO} et T_N est suffisamment large pour pouvoir extraire le moment magnétique effectif, et éventuellement pour des composés où il n'y a pas de contribution paramagnétique de la part des cations de la terre rare qui puisse gêner la mesure du moment magnétique des cations manganèse, comme par exemple $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [Daoud02], $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [Garcia01].

C'est aussi le cas du composé $YBaMn_2O_6$, que nous avons étudié au cours de cette thèse; il possède une T_{CO} très élevée ($T_{CO} = 500K$) et une T_N suffisamment basse ($T_N = 200K$) ce qui fait que le domaine T_N-T_{CO} est assez grand pour permettre l'extraction du moment magnétique. Avant que ce modèle soit proposé, Garcia et al. [Garcia01a] [Garcia01b], ainsi que d'autres équipes, avaient observé par des mesures de XANES qu'il n'existait pas une réelle séparation de charges



Figure 1.11 Mise en ordre des polarons de Zener.
En pointillé sont représentées les chaînes en zigzag de la structure CE.

Mn^{4+}/Mn^{3+} . Ceci ne confirme pas directement le modèle des polarons, mais il met en évidence qu'il existe des désaccords avec le modèle de Goodenough. D'autres résultats expérimentaux qui confirment le modèle des polarons de Zener sont ceux apportés par des mesures de susceptibilité magnétique, qui indiquent, par exemple, pour les composés $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [Garcia01], entre T_{CO} et T_N , une valeur du moment magnétique effectif proche de celle attendue pour un polaron de Zener.

I.5 - Diagrammes de phases

I.5.a - $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$: Cas des systèmes classiques, désordonnés sur le site A

Comme on l'a déjà mentionné, la structure perovskite possède une flexibilité remarquable et permet différentes substitutions sur les sites **A** ou/et **B** sans changement majeur de la structure. En raison du fort couplage entre les propriétés électroniques, magnétiques et structurales, les diagrammes de phases présentent une grande richesse de propriétés physiques et structurales en fonction du taux de substitution ainsi que de la nature des cations sur le site A. Sur la Figure 1.12, deux exemples de diagrammes de phases obtenus expérimentalement, pour les systèmes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, sont représentés.

Les composés non substitués, $LnMnO_3$, sont isolants antiferromagnétiques. La structure magnétique des composés avec $Ln = La$ est du type A [Vollan55]; elle est constituée de feuillets ferromagnétiques **ab**, couplés antiferromagnétiquement suivant la direction **c** (dans le repère de la maille orthorhombique **Pbmn**).

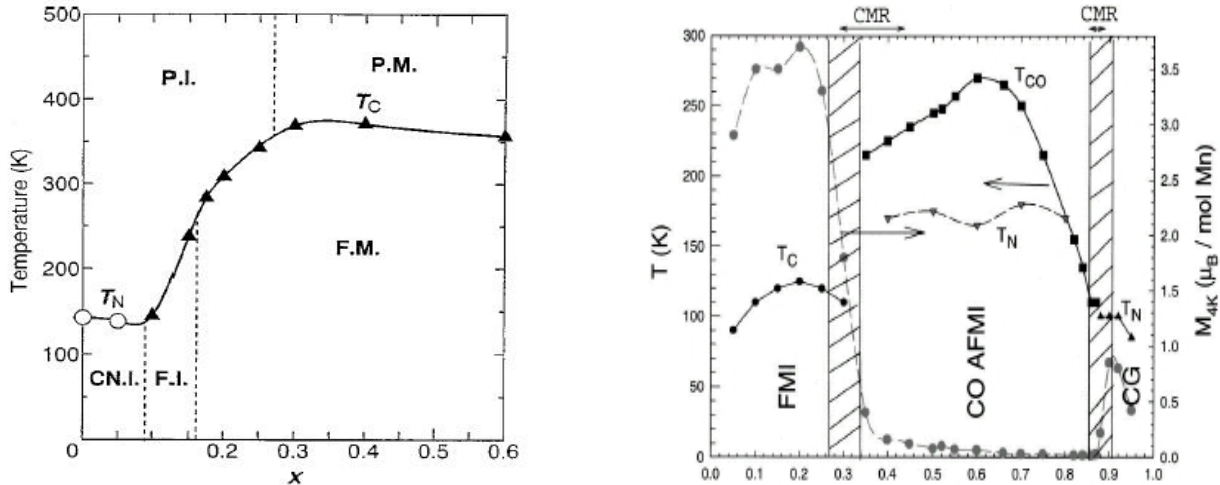


Figure 1.12 - Diagrammes de phases électronique (x, T) des systèmes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ([Tokura95] et [Urushibara 95]) et $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ([Martin99])

Lorsqu'on commence à substituer la terre rare par un cation divalent, on introduit dans la structure des ions Mn^{4+} et la distorsion orthorhombique diminue. L'existence d'ions Mn^{4+} et Mn^{3+} conduit à l'apparition d'interactions de double échange qui entrent en compétition avec celles de super-échange caractéristiques du composé parent. Pour les faibles dopages, cette compétition conduit à des structures antiferromagnétiques de type A distordues par inclinaison des spins électroniques hors du plan **ab**. Si le taux de substitution dépasse une certaine limite, les interactions de double-échange deviennent plus fortes que celles de super échange et le composé prend un comportement ferromagnétique. En tenant compte du fait que le double échange dépend de l'angle Mn-O-Mn, la valeur minimum du dopage au-delà de laquelle on passe dans le domaine ferromagnétique, dépend fortement de la taille moyenne des cations sur le site A, $\langle r_A \rangle$. Ainsi, par exemple, dans le cas du composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, le domaine ferromagnétique commence pour $x > 0.10$, tandis que pour des composés ayant un $\langle r_A \rangle$ plus faible, un taux de substitution plus élevé ($x > 0.15$ pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$) est nécessaire.

Pour $0.10 < x < 0.15$, dans le cas du composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, et $0.15 < x < 0.30$ dans le cas du composé $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, on se trouve dans un domaine ferromagnétique isolant (FI). Pour ce type de matériaux, le ferromagnétisme est habituellement associé à un comportement métallique, bien expliqué par le double échange. La seule possibilité d'apparition d'un état ferromagnétique isolant serait l'établissement d'un ordre orbital favorisant cet état [Khomskii97].

Pour des taux de dopages plus élevés, la taille moyenne des cations sur le site A joue un rôle encore plus important. Pour un $\langle r_A \rangle$ élevé, comme dans le cas du composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, la bande

de conduction est large permettant la délocalisation des électrons via le double échange, qui est l'interaction dominante dans cette phase. Cette situation conduit à un état fondamental ferromagnétique métallique (pour $x > 0.15$), avec une température de transition T_c depuis la phase paramagnétique (de haute température) vers la phase ferromagnétique, comprise entre 300K et 400K. La structure cristalline de cette phase est caractérisée par la diminution de la distorsion des octaèdres en comparaison avec les autres phases [Garcia97], [Huang98], mais dès que $\langle r_A \rangle$ diminue, le diagramme peut changer radicalement. Pour x compris entre 0.30 et 0.80 dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, l'état fondamental devient antiferromagnétique et, de plus, dans le domaine paramagnétique, avant la T_N , il y a une transition d'ordre de charges. Tandis que dans ce système, l'ordre de charges est présent pour un domaine de compositions assez grand, dans d'autres systèmes, il est plus limité. Ainsi, par exemple, dans $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, l'ordre de charges apparaît seulement pour x proche de 0.50.

L'ordre de charges pour les composés à $x = 0,50$ a un état fondamental AFM de type CE. Ce type d'ordre est stable, même pour x différent de 0.50, si $\langle r_A \rangle$ est suffisamment petit. Ainsi, par exemple, dans le cas du composé $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, x peut aller jusqu'à 1/3 sans changement important: l'ordre AFM-CE du dopage à $x = 0.50$ devient pseudo CE (les spins sont orientés en dehors des plans **ab**) lorsque x s'éloigne de cette valeur.

Kumar et al. [Kumar97] ont proposé un diagramme qualitatif pour montrer l'influence du rayon moyen des cations sur le site A, $\langle r_A \rangle$, pour les systèmes $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Figure 1.13). La phase de haute température est toujours un isolant paramagnétique. On voit que pour un $\langle r_A \rangle$ grand, comme c'est le cas dans la région I (par exemple $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$), l'état paramagnétique évolue vers un état ferromagnétique qui reste stable jusqu'à basse température. En diminuant faiblement $\langle r_A \rangle$ on passe dans la région II, où l'état ferromagnétique est déstabilisé et transite, à basse température, vers un état antiferromagnétique à ordre de charges, comme c'est le cas du $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.236\text{\AA}$). Si $\langle r_A \rangle$ est très faible, comme c'est le cas dans $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.17\text{\AA}$), il n'y a plus de ferromagnétisme, et l'état paramagnétique passe directement dans un état AFM à ordre de charges.

En ce qui concerne les régions dopées en électrons ($x > 0.50$), pour les systèmes qui présentent un ordre de charges, il n'y a pas d'ordre ferromagnétique, l'état fondamental est toujours antiferromagnétique avec un ordre de type pseudo CE. A l'autre extrême des diagrammes de phases ($x=1$), lorsque la terre rare est complètement substituée par un cation divalent, dans la structure il n'y a que des ions Mn^{4+} et donc le seul mécanisme d'échange possible sera le super-échange. L'état fondamental est antiferromagnétique isolant, avec un ordre de type G.

Un autre facteur qui a une influence très importante sur les propriétés électroniques des manganites, et plus particulièrement sur la stabilité de l'ordre de charges, est le dopage sur le site du manganèse. Maignan et al. [Maignan97] ont montré que la substitution du manganèse par des cations divalents ou trivalents non-magnétiques, tels que Mg, Al, Ga et In dans le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, diminuait le domaine de stabilité de la phase ferromagnétique et, au dessus d'un certain taux de dopage (8% dans le cas de l'aluminium), seule la phase d'ordre de charges était observée. Le dopage par des cations tétravalents non-magnétiques (Ti et Sn) a l'effet contraire, puisqu'il stabilise la phase ferromagnétique. Le dopage avec Cr, Co et Ni, dans le cas du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, [Raveau97], [Maignan97a] induit la disparition de l'ordre de charges. Ceci se produit aussi dans le cas du dopage avec d'autres cations, magnétiques ou non, mais ce n'est que dans le cas de ces trois cations, que l'on observe une transition métal-isolant, tandis que les autres restent isolants. Damay et al. [Damay96] ont observé une amélioration des propriétés de magnétorésistance par substitution du manganèse.

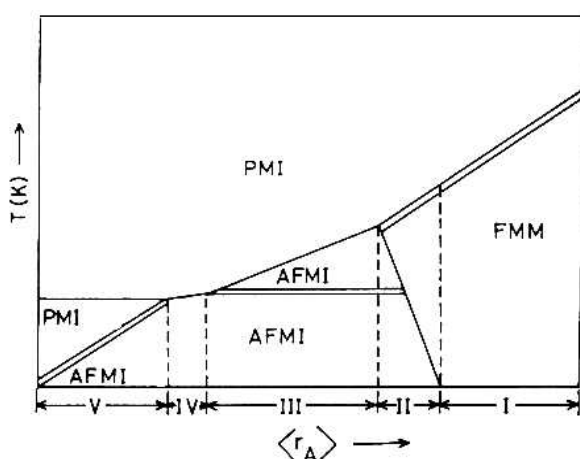


Figure 1.13 - Diagrammes de phases ($T-\langle r_A \rangle$) schématique, montrant les différents comportements pour les systèmes $Ln_{0.5}M_{0.5}MnO_3$. Les lignes simples et doubles représentent respectivement des transitions du premier et du deuxième ordre,.

1.5.b - $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3 / RBaMn_2O_6$: Influence du désordre

Le désordre des cations sur le site A de la perovskite a une très grande influence sur les propriétés physiques et structurales. Pour quantifier cet effet, Rodriguez-Martinez et Attfield [Rodriguez96] ont utilisé la variance de la distribution du rayon des cations occupant le site A, σ^2 . Ils ont montré que lorsqu'on augmentait la variance tout en gardant constant le rayon moyen des cations occupant le site A, ainsi que le taux de dopage, l'état fondamental ferromagnétique était déstabilisé et la valeur de la magnétorésistance diminuait. Damay et al. [Damay97] et Saundersen et

al. [Saundersen97] ont trouvé que le désordre détruisait l'ordre de charges et conduisait à un ferromagnétique faible. Dans les perovskites désordonnées, on a aussi observé des phénomènes complexes, tels qu'une séparation de phases électroniques, conduisant à la coexistence de domaines FM et CO, faisant apparaître des complexités supplémentaires dans les diagrammes des phases. A ce jour, la majorité des études faites sur les perovskites ont été réalisées sur des systèmes désordonnés. Pour éviter des problèmes, tels que ceux mentionnés plus haut, nous avons entrepris de travailler sur des composés où les cations sur le site A sont **ordonnés**, conduisant à des structures comme celles décrites au début de ce chapitre.

I.5.c - Diagramme de phases des perovskites ordonnées sur le site A

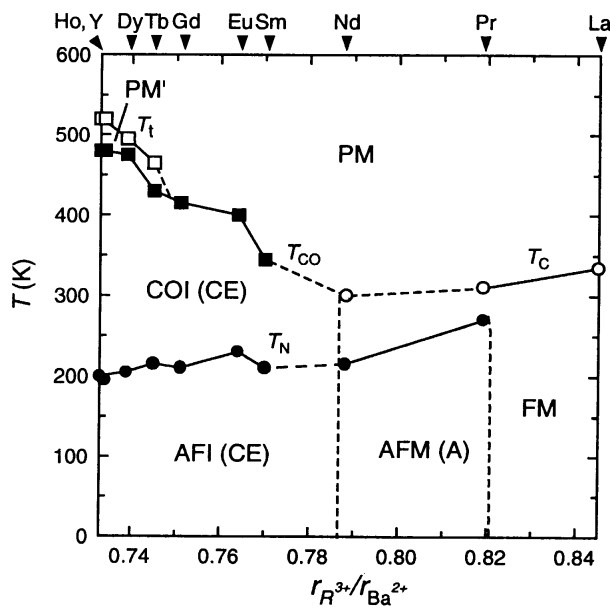
On va tout d'abord traiter le cas des composés réduits, RBaMn_2O_5 , pour lesquels la situation est relativement simple. Les études de [Millange99] et [Millange98], sur les composés comportant une petite (yttrium) et une grosse (lanthane) terre rare respectivement, ont montré l'existence d'un ordre de charges, qui est proche d'une séparation de charges idéale, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, surtout lorsqu'il s'agit du composé YBaMn_2O_5 . Les cations Mn^{2+} , qui ont une configuration électronique $3d^5$ haut spin, ont donc leurs orbitales d à moitié pleines, ce qui les rend particulièrement stables vis-à-vis d'un éventuel transfert d'électrons. Un autre facteur, encore plus important, qui contribue à la stabilisation de l'ordre de charges dans ces phases, est la structure électronique des cations Mn^{2+} et Mn^{3+} en coordination pyramidale. Si l'on regarde la *Figure 1.3(b)* on constate que la délocalisation électronique dans ces composés devrait être assurée par le transfert de l'électron situé sur l'orbitale à moitié remplie, dx^2-y^2 , du cation Mn^{2+} vers l'orbitale vide, dx^2-y^2 , du cation Mn^{3+} . Or, les calculs de Woodward et Karen [Woodward03] (voir *Figure 1.3(b)*) indiquent une différence d'énergie entre les deux orbitales, de plus de 2eV, barrière énergétique qui ne peut être surmontée que très difficilement. Ces deux facteurs déterminent une forte stabilisation de l'ordre de charges dans ces composés, dont la température de transition ordre-désordre (si elle existe) n'est pas encore connue. L'ordre de charges trouvé dans ces composés est de type "**NaCl**", chaque cation Mn^{3+} ayant comme premier voisin un cation Mn^{2+} et réciproquement. La structure magnétique est de type **G**, ce qui fait qu'en dessous de la température de Néel, qui varie de 100K à 160K lorsque l'on passe du lanthane à l'yttrium, ces composés ont un comportement ferrimagnétique avec un moment effectif d'environ $1 \mu_B$ correspondant à un couplage antiferromagnétique entre les cations Mn^{2+} et Mn^{3+} de spins $5/2$ et 2 , respectivement.

Pour les composés RBaMn_2O_6 , le diagramme est plus complexe, et traduit une forte dépendance vis à vis de la nature de la terre rare. Le premier composé oxydé à avoir été étudié est $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ [Millange98]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$. Sa structure est caractérisée par un angle moyen Mn-O-Mn très proche de 180° , favorisant donc les interactions de double échange et conduisant à un état fondamental ferromagnétique, avec une température de Curie de 335K (plus élevée que celle du composé désordonné correspondant qui est de 270K). En diminuant la taille de la terre rare, on constate que, dans le cas des composés au Pr et Nd, les interactions ferromagnétiques sont déstabilisées, ce qui fait qu'à basse température ces composés deviennent antiferromagnétiques. Pour les composés au Sm, Eu et Gd, le domaine ferromagnétique disparaît complètement. Ces composés sont caractérisés par un ordre de charges et, à plus basse température, par un ordre antiferromagnétique. Pour les petites terres rares (Tb, Dy, Y et Ho), on constate que l'ordre de charges est encore plus stable. En dehors des deux transitions déjà mentionnées (T_{CO} et T_{N}), Nakajima et al. [Nakajima02a] ont observé, dans leurs mesures DSC, au dessus de la T_{CO} , un pic endothermique, dont ils ont attribué l'origine à une nouvelle transition structurale [Nakajima04]. Ces auteurs ont rassemblé tous ces résultats dans un diagramme représenté sur la *Figure 1.13(a)* [Nakajima02b].

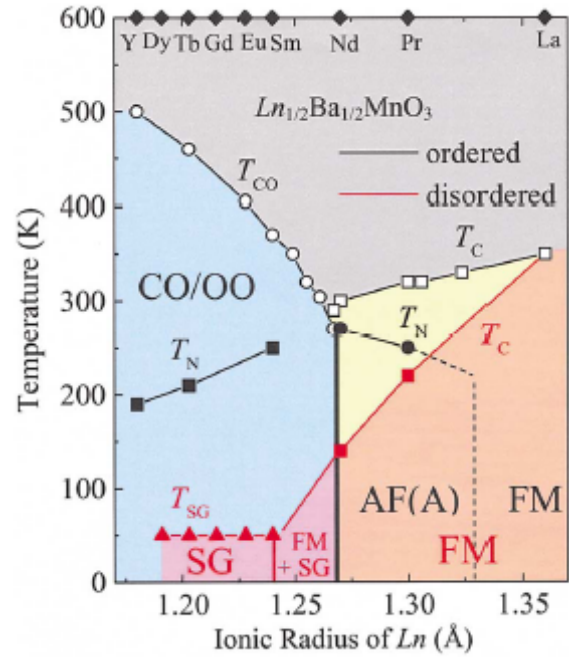
Un point important à préciser, est que l'ordre de charges, dans ces composés, est fortement stabilisé, la T_{CO} atteignant des valeurs de $\sim 500\text{K}$, tandis que dans le cas des composés désordonnés, elle ne dépasse pas la température de 300K (excepté pour le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dont la T_{CO} est de $\sim 500\text{K}$), confirmant donc l'influence majeure du désordre cationique sur les propriétés physiques et structurales.

Comme on peut le constater sur la *Figure 1.13*, la complexité du comportement de ces composés augmente au fur et à mesure que l'on diminue la taille de la terre rare, surtout dans les composés présentant un ordre de charges. En fait, pour cette partie du diagramme, à l'heure actuelle, il existe deux modèles structuraux proposés par Williams et Attfield [Williams02], pour $R = \text{Tb}$, et par Nakajima et al. [Nakajima04] pour $R = \text{Y}$. Un comportement complexe, et pas encore suffisamment expliqué [Akahoshi04], est également observé dans le composé au néodyme qui se trouve dans une position charnière pour laquelle les interactions de double échange et de super échange sont en compétition.

Millange et al. [Millange98] ont fait une étude comparative des états ordonnés et désordonnés dans le système $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. Dans les deux cas ils observent un état fondamental ferromagnétique, avec une température de Curie différente (T_{C} étant plus grande dans le cas du système ordonné). Akahoshi et al. [Akahoshi03] ont fait une étude systématique pour toutes les



(a)



(b)

Figure 1.13 - (a) Diagramme de phases pour les systèmes ordonnés $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ [Nakajima02b]. (b) Diagramme établi par Akahoshi et al. [Akahoshi03], contenant aussi les systèmes désordonnés $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$.

terres rares, et les résultats sont aussi rapportés sur la Figure 1.13. Pour les grosses terres rares (Nd, Pr et La), l'état fondamental est ferromagnétique, mais avec des T_C inférieures à celles trouvées pour les composés ordonnés correspondants. Pour les autres terres rares, les composés ordonnés présentent une phase d'ordre de charges et une phase antiferromagnétique, alors que les composés désordonnés ne possèdent qu'un état de verre de spin. Mathieu et al. [Mathieu04] ont montré, pour ces composés, l'existence d'un état de verre de spin et d'un ordre orbital, homogène jusqu'au niveau nanométrique, excluant l'hypothèse d'une séparation de phases.

I.6 - Détermination de structures cristallines par diffraction et techniques apparentées

I.6.a - Techniques de diffraction et affinements Rietveld

Les techniques de diffraction sur poudres sont parmi les plus utilisées pour déterminer des structures cristallines. Elles ont un grand désavantage par rapport aux techniques axées sur des monocristaux, puisqu'un cliché de diffraction de poudre représente une projection en une seule dimension du réseau réciproque qui, lui, est tridimensionnel. Ceci se traduit par le fait que, dans le cas de structures de basse symétrie et avec de grandes mailles, il y aura un fort degré de recouvrement des réflexions, rendant difficile, voire impossible, l'extraction des facteurs de structure correspondants, nécessaires dans le processus de résolution ou affinement structural.

Malgré les problèmes mentionnés, cette technique reste parmi les plus utilisées, surtout depuis que Rietveld [Rietveld67], [Rietveld69] a développé une méthode analytique, basée sur l'utilisation de l'ordinateur, qui a été ensuite appelée la méthode de Rietveld. Dans cette méthode, des affinements de moindres carrés sont effectués jusqu'au moment où la meilleure concordance est obtenue entre le cliché de diffraction et le modèle structural. La quantité minimisée dans la méthode des moindres carrés est le résidu:

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

où $w_i = 1/y_i$, y_i est l'intensité observée au pas i , et y_{ci} est l'intensité calculée au pas i . Habituellement plusieurs réflexions contribuent à l'observation y_i mesurée à un certain pas i dans le cliché, et donc l'intensité calculée, y_{ci} , contiendra la contribution des facteurs de structure de toutes ces réflexions $|F_k|^2$, valeurs calculées à partir du modèle structural:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi}$$

où s est le facteur d'échelle, K représente les indices de Miller h, k, l des réflexions, L_K contient les facteurs de polarisation de Lorentz et de multiplicité, Φ est la fonction de profil des réflexions, P_K est la fonction décrivant l'orientation préférentielle, A est le facteur d'absorption, y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au pas i et $(2\theta_i - 2\theta_k)$ représente l'intervalle dans lequel on considère la contribution des réflexions. Le facteur de structure se calcule avec la formule:

$$F(hkl) = \sum_i f_i (\text{ou } b_i) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_i) \exp(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

f_i est le facteur de forme atomique (pour la diffraction des rayons X), b_i est longueur de diffusion atomique (pour la diffraction de neutrons), H = vecteur de diffusion, r_i = vecteur de position de l'atome i et B_i = facteur de température.

Pour notre travail, nous avons utilisé le logiciel FullProf [Rodriguez-Fullprof], écrit par Juan-Rodriguez Carvajal. Parmi les différentes fonctions de profil implémentées dans FullProf, nous avons choisi la fonction pseudo-Voigt [TCH87], dans laquelle le profil instrumental et celui intrinsèque à l'échantillon, sont décrits approximativement par une convolution d'une composante Lorentzienne et d'une composante Gaussienne. Cette fonction permet aussi de séparer la contribution due aux microdéformations de celle due à la taille des domaines de cohérence.

Pour estimer la qualité de l'affinement on utilise une série de facteurs de reliabilité:

- facteur du profil

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

- facteur du profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

- facteur du profil pondéré attendu

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

- chi carré réduit

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

- facteur de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h}' - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}'|}$$

- facteur R cristallographique

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h}' - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}'|}$$

où (n-p) est le nombre de degrés de liberté, n est le nombre de points utilisés dans l'affinement et p

est le nombre de variables. Pour les affinements des structures magnétiques on utilise le facteur R_B^{Mag} , défini de la même manière que le facteur R_B nucléaire, mais appliqué aux réflexions magnétiques.

L'un des avantages du logiciel FullProf est la possibilité de réaliser des affinements en combinant des clichés de diffraction de rayons X avec celui de neutrons ("multi pattern refinement"). Ceci est très utile, surtout lorsqu'il s'agit de structures complexes, car ainsi on bénéficie du contraste différent des deux techniques et on augmente l'apport d'informations disponibles dans l'affinement. La diffraction des rayons X, par sa haute résolution, donne des informations plus précises sur la métrique de la maille, mais aussi sur la position des gros atomes, tandis que la diffraction des neutrons est très utile dans la "localisation" des ions plus légers, et plus particulièrement de l'oxygène, dans notre cas. Ceci sera exploité au maximum dans ce travail, car la transition d'ordre de charges et aussi les autres transitions structurales que les composés étudiés subissent, consistent essentiellement en des modulations des ions oxygène.

Les clichés de diffraction de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre haute résolution X'Pert Pro MPD (Panalytical-Philips), équipé d'un détecteur Philips X'Celerator pourvu d'une matrice de 128 détecteurs couvrant simultanément un domaine $2\theta = 2^\circ$, permettant ainsi l'obtention des diffractogrammes avec une bonne statistique. Ce diffractomètre est aussi équipé d'un monochromateur avant, du type Johansson, constitué d'un monocristal de Ge coupé suivant la direction [111], et orienté de manière à ne laisser passer que la raie $k_{\alpha 1}$ du cuivre. Le diffractomètre peut aussi être équipé d'un four Paar Physica HTK 1200, avec lequel on peut réaliser des mesures de diffraction en fonction de la température, sous différentes atmosphères.

Les clichés de diffraction des neutrons ont été réalisés sur différents instruments du LLB, à l'ILL (France) et à PSI (Suisse), avec des longueurs d'onde différentes en fonction des études envisagées. L'un des grands avantages de la diffraction des neutrons est sa sensibilité au spin électronique des atomes, ce qui fait qu'elle pourra être utilisée pour la détermination des structures magnétiques. Les réflexions magnétiques sont plus intenses aux petits angles, et donc les clichés utilisés pour ces déterminations seront réalisés avec de grandes longueurs d'onde.

1.6.b - États de valence du manganèse: "Bond Valence Sums Model" (BVS)

Les méthodes couramment utilisées pour déterminer l'état de valence des cations sont généralement les méthodes spectroscopiques. Avec des rayonnements de différentes énergies, on

sonde la structure électronique des cations et, en analysant les énergies des transitions électroniques induites, on peut ainsi, indirectement remonter à leurs états d'oxydation.

Brown [Brown92] a développé une méthode empirique qui permet la prédiction de la valence des cations dans les composés inorganiques. Les structures sont considérées comme des graphes bi-partie, dans lesquels les nœuds sont constitués d'ions positifs et négatifs, et les arrêtes du graphe sont constituées de liaisons. Les équations décrivant ce système sont similaires à celles utilisées par Kirchhoff pour les réseaux électriques. L'un des principes du BVS, qui rend possible son utilisation dans l'estimation des valences des cations, est que la somme des valences des liaisons (s_{ij}) autour d'un atome i , est égale à sa valence (V_i) :

$$\sum_j s_{ij} = V_i$$

La valence de la liaison (s_{ij}), ayant le même sens que la dureté de la liaison ou l'ordre de la liaison, peut être définie comme le nombre de paires d'électrons associées à une liaison. La puissance de ce modèle vient de la relation qui existe entre la longueur d'une liaison (R_{ij}), et la valence associée (s_{ij}), qui est donnée par plusieurs relations empiriques, dont la plus utilisée a la forme suivante:

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

où R_0 et B sont des constantes caractéristiques pour chaque liaison. Brown et Altermatt [Brown85] et Brese et O'Keeffe [Brese91] ont rapporté des valeurs de R_0 pour la majorité des liaisons connues; les premiers ont aussi montré que $B = 0.37 \text{ \AA}$. Par ailleurs, Preiser et al. [Preiser99] ont proposé une explication théorique pour le modèle BVS.

Ce modèle a été appliqué aux manganites, et généralement il donne des résultats en accord avec les valeurs attendues. Par exemple, les valeurs obtenues pour le manganèse, dans les composés PrMnO_3 [Jirak97] et CaMnO_3 [Poeppelmeier82] sont respectivement de 3.09 et 4.04. Dans le cas des manganites dopées, on a observé un écart assez important entre les valeurs calculées et celles attendues. Une remarque importante à faire est que, dans le cas des cations présentant un état de valence intermédiaire, la valeur calculée avec le BVS ne représente pas la charge réelle associée au cation, mais donne plutôt une idée de l'écart par rapport à la valeur attendue. Ainsi, par exemple, les valeurs obtenues par Radaelli et al. [Radaelli97] pour les trois cations manganèse présents dans la structure, qui décrivent l'état d'ordre de charges dans les manganites désordonnées, sont de 3.45, 3.51 et 3.87, valeurs qui sont assez éloignées de celles attendues pour un ordre de charges idéal. D'un autre côté, dans le modèle des polarons de Zener, dans lequel l'état de valence des cations de manganèse est intermédiaire, Daoud-Aladine et al. [Daoud02] ont en effet établi que tous les cations manganèse avaient une valence de 3.5+.

I.6.c - De la théorie des groupes de symétrie à la structure magnétique

De la même manière que le groupe de symétrie cristalline est défini comme étant constitué des opérateurs de symétrie laissant invariante la position de chaque atome dans la maille élémentaire, on peut définir les groupes magnétiques (ou groupes de Shubnikov) comme étant constitués d'opérateurs de symétrie laissant invariante, en même temps, la partie nucléaire et la configuration de spin. Par la suite on verra qu'en utilisant la théorie des groupes on peut aboutir à la structure magnétique.

Dans le domaine paramagnétique il n'y a pas d'ordre magnétique à longue distance, mais il existe cependant, une certaine tendance à l'ordre à courte distance: ce sont les fluctuations magnétiques. Ces fluctuations peuvent être classées selon des modes compatibles avec les symétries du cristal. En refroidissant le cristal, la portée des fluctuations augmente en se transformant en ordre à longue distance, en dessous d'une certaine température critique, conduisant à la stabilisation de certains modes et la disparition d'autres. C'est ici que la théorie des groupes intervient, pour montrer qu'à chaque mode correspond une représentation irréductible du groupe de symétrie cristalline.

Une notion très pratique dans la description de la structure magnétique est celle du vecteur de propagation \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{a}^* + k_y \mathbf{b}^* + k_z \mathbf{c}^*$$

En effet, au lieu de construire toute la maille magnétique, qui dans certains cas pourrait être très grande, on utilise la maille nucléaire et le vecteur de propagation \mathbf{k} qui fixe la relation entre l'orientation des moments magnétiques des atomes équivalents, dans les différentes mailles nucléaires. Ainsi, la distribution du moment magnétique \vec{m}_{jt} de l'atome j dans la maille t , s'écrit en développement de Fourier:

$$\vec{m}_{jt} = \sum_{\mathbf{k}} \{ \vec{S}_j^{\mathbf{k}} * \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \vec{R}_t) \}$$

où \mathbf{k} et \vec{R}_t sont des vecteurs définis respectivement par rapport au réseau réciproque et direct (\mathbf{t} est le vecteur de translation du réseau direct, $\mathbf{t} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$, avec n_1, n_2, n_3 entiers). Les vecteurs

$\vec{S}_j^{\mathbf{k}}$ sont les composantes de Fourier des moments magnétiques \vec{m}_{jt} . En général, les vecteurs

$\vec{S}_j^{\mathbf{k}}$ s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire :

$$\vec{S}_j^{\mathbf{k}} = \sum_{a,m} \{ C_{a,m} \Psi_{a,m}(\mathbf{k}, \nu | j) \}$$

où $C_{a,m}$ sont les coefficients de la combinaison linéaire, $\Psi_{a,m}(\mathbf{k}, \nu | j)$ sont des vecteurs définis par

rapport au réseau direct, et sont appelés vecteurs (ou fonctions) de base. L'indice a de la somme varie entre 1 et la dimension de la représentation irréductible (Γ_v), et l'indice m varie entre 1 et le nombre de fois que la représentation irréductible Γ_v est comprise dans la représentation magnétique (Γ_{mag} – voir plus bas).

Les opérateurs de symétrie du groupe de symétrie cristalline, \mathbf{G}_0 , qui laissent invariant le vecteur de propagation \mathbf{k} , forment le "petit groupe" ("little group") \mathbf{G}_k (un sous-groupe de \mathbf{G}_0), qui est un concept fondamental dans l'analyse de symétrie de la structure magnétique. Afin qu'une structure magnétique s'établisse, il faut qu'elle soit compatible avec tous les opérateurs de symétrie du petit groupe \mathbf{G}_k .

Pour obtenir la structure magnétique, à partir des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres, on va suivre une démarche constituée d'une série d'étapes, décrites dans la littérature [Bertaut68], [Schweizer01], [Rossat87], [Izumov91]:

- (1) Tout d'abord on va chercher le/les vecteurs de propagation \mathbf{k} de la structure. Pour ceci on utilise soit la méthode intuitive, dans le cas de vecteurs simples, soit, dans le cas de vecteurs incommensurables, on utilise un logiciel (comme, par exemple SuperCell, implémenté dans FullProf_Suite).
- (2) Parmi les opérateurs de symétrie du groupe d'espace \mathbf{G}_0 , on choisit ceux qui laissent invariant le vecteur \mathbf{k} , formant ainsi le "petit groupe" \mathbf{G}_k .
- (3) On récupère dans les tables de Kovalev [Kovalev65] ou dans celles de Bradley et Cracknell [Bradley72], les représentations irréductibles Γ_v du groupe \mathbf{G}_k
- (4) Ensuite, il faut trouver la représentation réductible magnétique Γ_{mag} . Celle-ci est composée de la représentation permutationnelle Γ_{perm} et de la représentation vectorielle axiale Γ_v , qui sont obtenues par l'application des opérateurs de symétrie sur la position de l'atome magnétique r_i , et sur les composantes du moment magnétique, respectivement. Vu que ces deux effets sont indépendants, la représentation magnétique est donnée par le produit direct:

$$\Gamma_{mag} = \Gamma_v \times \Gamma_{perm}$$

La dimension de cette représentation est $3n$, où n est le nombre d'atomes magnétiques dans la maille.

- (5) La représentation réductible magnétique Γ_{mag} d'un site quelconque peut être décomposée en représentations irréductibles Γ_v du petit groupe

$$\Gamma_{mag} = \sum_v n_v \Gamma_v$$

où n_v est le nombre de fois où la représentation irréductible Γ_v est comprise dans la représentation magnétique réductible Γ_{mag}

$$n_v = \frac{1}{g} \sum_{G_i} \chi_{\Gamma_{mag}}(G_i) \chi_{\Gamma_v}^*(G_i)$$

χ_{Γ} étant le caractère de la représentation magnétique, χ_{Γ_v} le caractère de la représentation irréductible Γ_v , et g le nombre d'opérateurs du groupe (ordre du groupe).

(6) L'étape suivante consiste à trouver les μ vecteurs de base $\Psi_v^1, \Psi_v^2, \dots, \Psi_v^\mu$ qui sous-tendent l'espace de chaque représentation irréductible Γ_v de dimension μ . Pour cela, on utilise l'opérateur de projection P^v :

$$P^v = \sum_{G_{ki}} \Gamma_v^*(G_{ki}) \cdot G_{ki}$$

que l'on applique ensuite successivement à chaque composante du moment magnétique.

(7) L'utilisation de la théorie des groupes de symétrie dans la résolution des structures magnétiques est fortement liée à la théorie de Landau pour les transitions du deuxième ordre. Lors d'une transition magnétique du deuxième ordre, les fluctuations magnétiques qui persistent ont la symétrie d'une seule représentation irréductible, et donc, la structure magnétique résultante peut être décrite seulement par les vecteurs de base associés à cette seule représentation irréductible. Souvent, les structures magnétiques issues de transitions de premier ordre peuvent être calculées comme s'il s'agissait de transitions de deuxième ordre.

(8) La dernière étape consiste à essayer les différents modèles obtenus par l'analyse, à partir des intensités des raies magnétiques, pour trouver quelle (ou quelles) structure(s) magnétique(s) possible(s) concorde(nt) avec l'expérience.

En pratique, une fois le vecteur de propagation trouvé, les autres étapes, jusqu'à la sixième, peuvent être menées par des logiciels, comme par exemple BasIreps, implémenté dans FullProf_Suite [Rodriguez93], écrit par Juan Rodriguez-Carvajal (basé sur la procédure de ZAK, utilisée dans le programme KAREP [Hovestreydt92]).

1.6.d - Chercher l'aiguille dans une botte de foin : "Simulated Annealings"

Dans le cas de systèmes beaucoup trop complexes pour être résolus par des méthodes analytiques, on utilise des méthodes statistiques. Parmi celles-ci, la première technique qui a été utilisée est la méthode Monte Carlo. Une simulation Monte Carlo calcule plusieurs scénarios possibles pour un système, à partir de variables aléatoires choisies dans un domaine connu, jusqu'au moment où il trouve la valeur qui décrit le mieux le système.

Metropolis [Metropolis53] a proposé une variante légèrement modifiée, appelée Metropolis Monte Carlo, dans laquelle on utilise la statistique de Boltzmann, en choisissant la température initiale d'un *système thermodynamique* (T). En gardant la température constante, on perturbe la configuration initiale et on calcule l'énergie correspondante. Si la variation de l'énergie ΔE est négative, la configuration est acceptée, si elle est positive, elle est acceptée avec une probabilité donnée par la statistique de Boltzmann $\exp(-\Delta E/T)$. La température est ensuite diminuée et le processus est répété, jusqu'à ce que $T = 0$ soit atteint.

Kirkpatrick [Kirkpatrick83] et Cerny [Cerny85] ont généralisé cette méthode pour des problèmes *d'analyse combinatoire*, la fonction d'énergie étant remplacée par la fonction décrivant le modèle physique en cause, et l'état fondamental ($T = 0$) par le minimum global. La méthode a été appelée "Simulated Annealing" (Recuit Simulé), par analogie avec le refroidissement d'un métal et la cristallisation dans la structure cristalline la plus stable thermodynamiquement. Une simulation SA commence avec une température Metropolis Monte Carlo suffisamment grande afin que le système soit à l'état "liquide" et, après un certain nombre de pas de calcul Monte Carlo, la température est diminuée et la simulation continue avec un autre cycle Metropolis Monte Carlo. Ainsi, si la température initiale est T_0 , et qu'elle diminue après chaque cycle avec un coefficient α ($T_{k+1} = \alpha T_k$) avec $0 < \alpha < 1$, la simulation s'arrête si une température minimale T_f a été atteinte ou lorsqu'un certain critère de fin est rencontré. Plusieurs essais doivent être faits, en donnant des valeurs différentes pour les paramètres α , T_0 et T_f , jusqu'à ce qu'un minimum global soit atteint.

Nous allons utiliser cette technique par l'intermédiaire d'un logiciel qui a été intégré dans FullProf. Vu que nous allons utiliser cette technique pour résoudre des structures magnétiques, la première étape sera l'extraction des intensités intégrées correspondant aux réflexions magnétiques, en utilisant le programme FullProf en mode "Full Pattern Matching". Ensuite, on introduit ces réflexions dans la simulation, en prenant comme variables les moments magnétiques et leurs orientations par rapport au système référentiel de la maille cristalline, et on essaie différentes valeurs pour les paramètres α , T_0 et T_f .

II - Synthèse et caractérisation chimique des échantillons

L'examen des différentes études que l'on trouve dans la littérature sur les manganites, montre qu'il existe des corrélations, parfois assez marquantes, entre les propriétés physiques et structurales des manganites, et la manière dont ils ont été synthétisés. La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon, caractéristiques dont il faut tenir compte lors de l'étude et de l'interprétation des propriétés physiques et structurales. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention reproductible d'échantillons de bonne qualité. Ces échantillons, bien caractérisés du point de vue chimique, nous permettront par la suite de poursuivre des études physiques et structurales, qui pourront être corrélées et interprétées, en fonction des caractéristiques chimiques, comme par exemple le taux d'oxygène ou la pureté.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons passer en revue les principales méthodes utilisées pour la synthèse des manganites, en décrivant de façon détaillée les particularités spécifiques des perovskites ordonnées sur le site A. Des études conduites, en variant différents paramètres, tels que les précurseurs ou l'atmosphère de synthèse, nous ont conduit aux conditions optimales d'élaboration des perovskites ordonnées sur le site A. Une brève étude de la microstructure par MEB et diffraction des rayons X est présentée dans la deuxième partie du chapitre.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons la caractérisation des composés $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, (où R est une terre rare et $\delta = 0$ et 1) à l'aide d'analyses thermogravimétriques, effectuées sous différentes atmosphères. Le but de cette étude est de déterminer la stœchiométrie en oxygène des échantillons, la stabilité des différentes phases en fonction de la pression partielle d'oxygène, ainsi que les conditions optimales de synthèse des composés de stœchiométrie intermédiaire en oxygène, $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$.

II.1 - Synthèse des échantillons

II.1.a - Réaction à l'état solide

Les précurseurs, sous forme d'oxydes et/ou carbonates, sont mélangés et finement broyés afin d'obtenir un mélange homogène de particules de faible taille, qui faciliteront la cinétique de la réaction. La poudre compactée est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. En général, la température retenue pour les frittages correspond aux trois quarts de la température de fusion (quand celle-ci est connue) L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant plusieurs frittages successifs avec des broyages intermédiaires.

Afin d'avoir un contrôle plus précis de la quantité d'oxygène présente dans le milieu réactionnel on utilise la technique des ampoules scellées. Le mélange des précurseurs est introduit dans un tube en quartz, de volume limité, dans lequel on fait le vide avant de le sceller. Ce tube est chauffé à des températures qui peuvent aller jusqu'à 1000°C. De cette manière on peut, soit faire une synthèse, soit fixer le contenu d'oxygène d'un composé déjà formé, en le chauffant avec une certaine quantité d'un matériau qui fixe irréversiblement l'oxygène dans les conditions de réaction. Les matériaux les plus utilisés sont le titane métallique et l'alliage Ti-Zr.

II.1.b - Réaction en solution

a) Afin d'obtenir des composés chimiquement homogènes, il est souhaitable d'utiliser un mélange initial le plus homogène possible. Ceci peut être réalisé en dissolvant les précurseurs dans une solution aqueuse acide, et le plus souvent on utilise de l'acide nitrique car la température de décomposition des nitrates est relativement basse. Cette solution est agitée pendant un certain temps puis le solvant et l'excès d'acide nitrique sont évaporés. Il précipite alors un mélange de nitrates qui seront ensuite décomposés thermiquement pour former une poudre très homogène d'oxydes métalliques.

b) En 1967 Pechini [Pechini67] a proposé une méthode de préparation de niobates et titanates dans laquelle les cations, en général sous forme de nitrates, préparés comme indiqué au point a), sont dispersés dans une solution contenant un agent chélatant (acide citrique) et un agent polymérisant (éthylène glycol). L'acide citrique forme des complexes stables avec les cations et ensuite, par polyestérification entre les groupements hydroxyle et carboxyle, l'éthylène glycol, par chauffage et agitation continue, forme un sol polymérique et homogène qui maintient les cations en suspension et empêche leur précipitation. Par chauffage ultérieur du sol ainsi obtenu, destiné à éliminer l'excès de solvant, on obtient un gel intermédiaire, qui par traitement à 400°C perd la charpente organique et conduit à une poudre très fine et très homogène.

L'avantage de la technique b) par rapport à a) est que la charpente organique maintient les cations en solution par des liaisons chimiques et les amène à précipiter tous en même temps, alors que pour a), la précipitation des cations dépend du produit de solubilité des nitrates, et qu'ainsi le mélange obtenu n'est pas aussi homogène que pour b). Par rapport à la méthode 1), ces deux méthodes donnent des mélanges précurseurs plus homogènes, même si le temps de préparation est plus long.

Cette méthode a par la suite également été aussi utilisée pour synthétiser des manganites, soit dans sa variante originale [Gaudon02] soit avec des modifications consistant à utiliser d'autres agents chélatants et polymérisants [Dezanneau02], [Bilger92].

II.1.c - Synthèse des perovskites $R\text{BaMn}_2\text{O}_5$

Choix des précurseurs et des conditions de synthèse En 1996, en essayant de synthétiser l'analogue au manganèse du composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Chapman et al. [Chapman96] ont observé, en fait la formation d'une autre phase perovskite, le composé YBaMn_2O_5 . Par la suite, ces auteurs ont synthétisé ce composé à partir d'un mélange YMnO_3 , BaO et MnO chauffé à 1000°C dans une ampoule scellée pendant 12 jours. En raison de la température de synthèse, relativement basse, des traces importantes de phases secondaires, YMnO_3 et MnO , ont été trouvées.

Par la suite, plusieurs autres équipes ont fait la synthèse de ce composé à partir d'autres précurseurs en utilisant d'autres conditions réactionnelles. Beales et al. [Beales97a] [Beales97b] sont partis des composés BaMnO_3 et YMnO_3 (préparés à partir de Y_2O_3 , BaCO_3 et MnCO_3), chauffés sous Ar statique (avec $p_{\text{O}_2} < 2\text{ppm}$) à 1000°C en présence de copeaux de zirconium. Cette méthode s'avère être moins efficace puisque le taux d'impuretés trouvé était plus important. Plus tard, Millange et al. ont synthétisé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+x}$ [Millange99] et $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+x}$ [Millange98], en chauffant

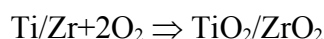
Y_2O_3 ou La_2O_3 avec Mn_2O_3 et $BaCO_3$, sous Ar à $1500^\circ C$. Les échantillons ont été ensuite réduits afin d'obtenir les phases $RBaMn_2O_5$ grâce à un traitement thermique à $600^\circ C$, en ampoule scellée, en présence d'un alliage Ti-Zr.

Les échantillons utilisés dans ce travail ont été synthétisés par réaction à l'état solide, en partant de précurseurs oxydes (du type R_2O_3 où $R = Y, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La$, excepté MnO_2 , Tb_4O_7 et Pr_6O_{11}) et carbonates ($BaCO_3$, $MnCO_3$). Une partie des oxydes des terres rares ont été d'abord chauffés à $900^\circ C$ pour éliminer l'eau d'hydratation et les carbonates formés avec le CO_2 atmosphérique. Les oxydes et les carbonates, en proportions stœchiométriques, ont été broyés et intimement mélangés à l'aide d'une mélangeuse mécanique, pendant plusieurs heures. Le mélange ainsi obtenu, a été compacté sous forme de pastilles cylindriques et chauffé à $1250^\circ C$ pendant 20 heures. Après chaque traitement thermique, la pureté des produits obtenus est vérifiée par diffraction X.

Le degré d'oxydation du manganèse dans les composés $RBaMn_2O_5$, synthétisés dans un premier temps, est de +2,5, ce qui est une valeur inférieure à celle habituellement rencontrée dans les manganites, qui est de +3 et +4. La nature des précurseurs est donc importante, et particulièrement le degré d'oxydation dans lequel s'y trouve le manganèse. Dans un premier temps, des essais ont été réalisés en partant, soit de MnO_2 , soit de $MnCO_3$. La *Figure 2.1* représente les diffractogrammes des deux composés $YBaMn_2O_5$ obtenus en partant de ces deux précurseurs. Dans les deux cas le composé $YBaMn_2O_5$ a bien été obtenu; on constate cependant que celui synthétisé à partir d'un précurseur contenant du manganèse à un degré d'oxydation plus élevé, MnO_2 , contient une quantité d'impuretés plus importante que celle obtenue à partir du carbonate de manganèse, dans lequel le degré d'oxydation du manganèse est plus bas. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans $MnCO_3$, le degré d'oxydation du manganèse est plus proche de celui du composé $YBaMn_2O_5$, et aussi que la poudre utilisée est plus fine dans le cas du carbonate. Nous avons donc, choisi de travailler avec le carbonate de manganèse.

Un autre facteur qui joue un rôle très important lors de la synthèse est l'atmosphère autour de l'échantillon. Toujours en tenant compte du fait que le manganèse se trouve à un degré d'oxydation relativement bas, l'atmosphère choisie doit permettre, soit une oxydation légère, dans le cas de l'utilisation du précurseur $MnCO_3$, soit une réduction dans le cas de l'utilisation du précurseur MnO_2 . Les premiers tests ont été réalisés avec une atmosphère inerte, constituée d'Argon Arcal (correspondant à une pression partielle d'oxygène $P_{O_2} \sim 5 \times 10^{-5}$ atm); mais celle-ci s'est avérée ne pas être assez réductrice, dans les conditions de température utilisées ($T=1250^\circ C$), le produit final

contenant des proportions importantes de YMnO_3 et BaMnO_3 . Par la suite, nous avons essayé une atmosphère plus réductrice, constituée d'un mélange Ar- H_2 en différentes proportions (99:1 et 9:1, rapports molaires). Cette fois, les quantités importantes de MnO trouvées dans le produit final indiquent que les conditions sont trop réductrices. On en conclut que l'atmosphère la plus appropriée devrait avoir un caractère oxydo-réducteur intermédiaire. Nous avons réalisé de telles conditions en purifiant l'Argon Arcal, par un passage sur un "oxygen-getter" formé d'un alliage Ti-Zr qui, chauffé à $\sim 800\text{-}850^\circ\text{C}$, forme des oxydes très stables, en conformité avec les réactions:



fixant une grande partie de l'oxygène présent dans le gaz. Ces conditions de synthèse ont permis l'obtention du composé YBaMn_2O_5 , avec un très faible taux d'impuretés, ainsi que d'autres composés de la série RBaMn_2O_5 , avec R= Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr et La.

Comme on l'a vu précédemment, d'autres équipes ont réalisé la synthèse de ce composé, sous argon (sans en préciser exactement la pureté) mais à des températures plus élevées. Le fait que la synthèse ait été réussie avec cette atmosphère est dû à ce que, typiquement, dans les diagrammes de phases de ce type de composés, pour une même pression partielle d'oxygène, plus on élève la température, plus on favorise la formation des phases dans lesquelles le manganèse a un faible degré

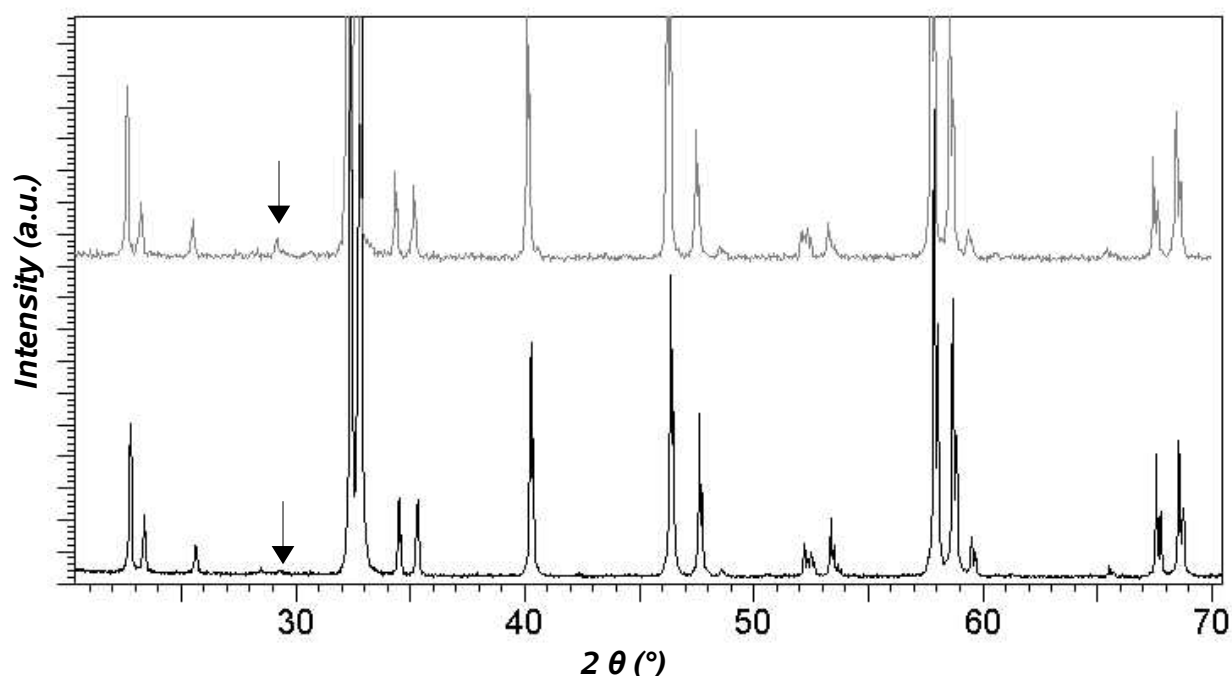


Figure 2.1 - Diffractogrames X du composé YBaMn_2O_5 , synthétisé à partir des précurseurs MnO_2 (haut), et MnCO_3 (bas).

d'oxydation. Dans notre cas l'équipement disponible nous limitait en température (1250°C était le maximum disponible), et alors la seule possibilité pour nous a consisté à varier la pression partielle d'oxygène.

Cependant, malgré tous nos efforts et malgré le choix approprié des précurseurs et des conditions de synthèse, il nous a été impossible d'éliminer complètement les traces d'impuretés. Ainsi, dans les clichés de diffraction un seul pic caractéristique de l'impureté est visible (d'autres pics éventuels sont probablement cachés par les réflexions de la phase principale), et il est donc difficile d'en faire l'identification.

II.2 - Analyse de la microstructure

Il est bien connu que la microstructure des échantillons, caractérisée par la taille moyenne des grains et par leur polydispersité, a une grande influence sur certaines propriétés physiques [Sudheendra02] et structurales. Les caractéristiques microstructurales sont également importantes dans le processus de résolution et/ou affinement structural, surtout lorsqu'il s'agit de structures cristallines complexes présentant de grandes mailles et donc, un recouvrement important des réflexions, car des cristallites ayant une taille moyenne inférieure à 5-10 μm induisent un élargissement des raies de diffraction.

Sur la *Figure 2.2* sont présentées des images de microscopie électronique à balayage réalisées sur une partie des composés étudiés pendant cette thèse. Dans le cas du composé à l'yttrium, *Figure 2.2 (a)*, après un seul traitement thermique de 20 heures à 1250°C, la majorité des particules ont une taille moyenne de 10-20 μm ; il existe également une proportion réduite de particules de taille sous-micrométrique. Pour les trois autres composés présentés sur la figure, qui ont subi deux traitements thermiques avec broyage intermédiaire, on observe que la proportion des particules ayant une taille sous-micrométrique augmente. Il est aussi possible que cette évolution soit due au changement du cation de terre rare dans les composés. Une analyse des clichés de diffraction X montre (*Figure 2.3 (a)*) que si l'on augmente le nombre des traitements thermiques (et de broyages), la largeur des raies de diffraction, exprimée par la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies, augmente de manière considérable. Ainsi par exemple, dans le cas du composé $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ (*Figure 2.3 (b)*), après 3 frittages, la FWHM augmente de plus de 50%. On conclut donc que la taille moyenne des particules diminue avec le nombre de frittages. En fait, la vraie cause est le

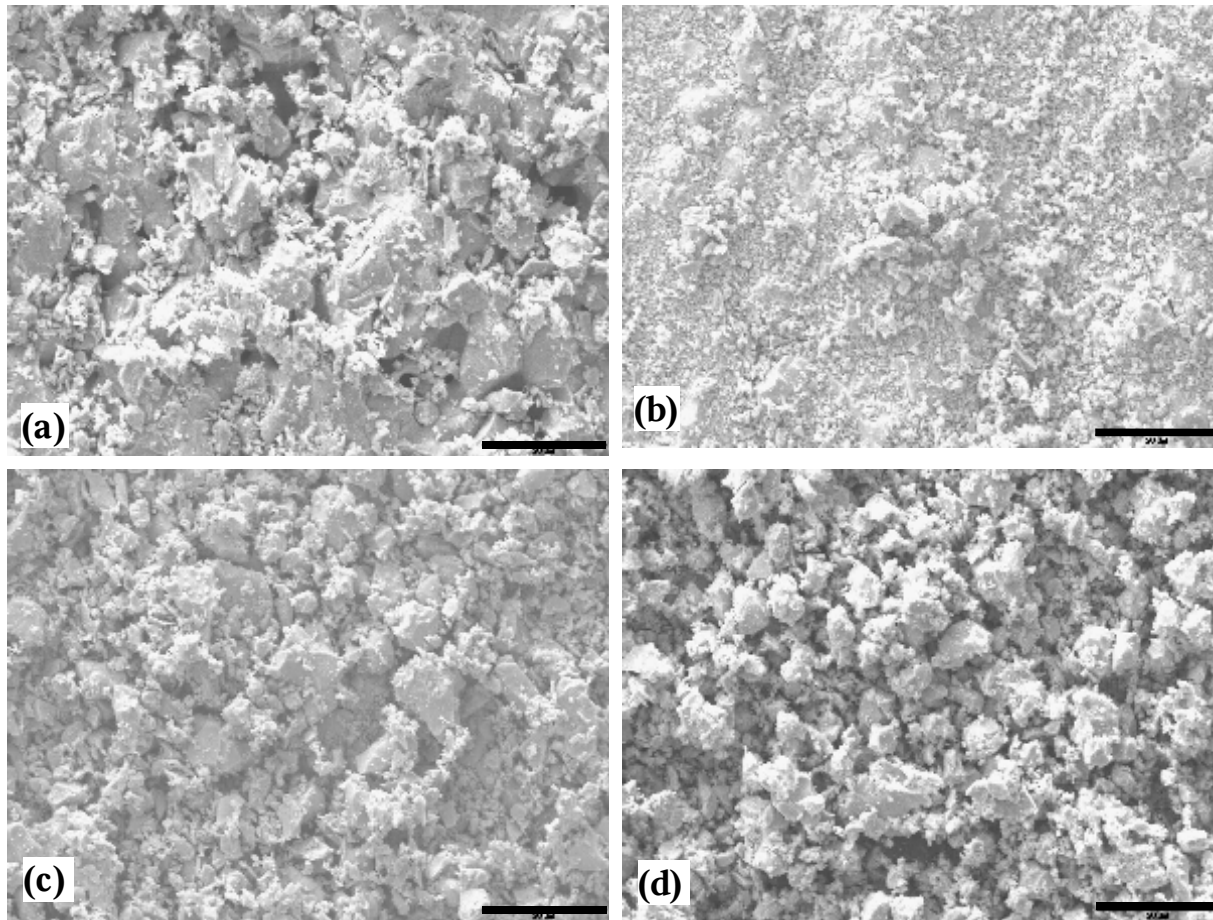


Figure 2.2 - Images de microscopie électronique à balayage des composés $RBaMn_2O_5$ où $R=$ Y (a), Gd (b), Sm (c) Pr (d). La ligne noire représente l'échelle, et sa valeur est de $20\mu m$.

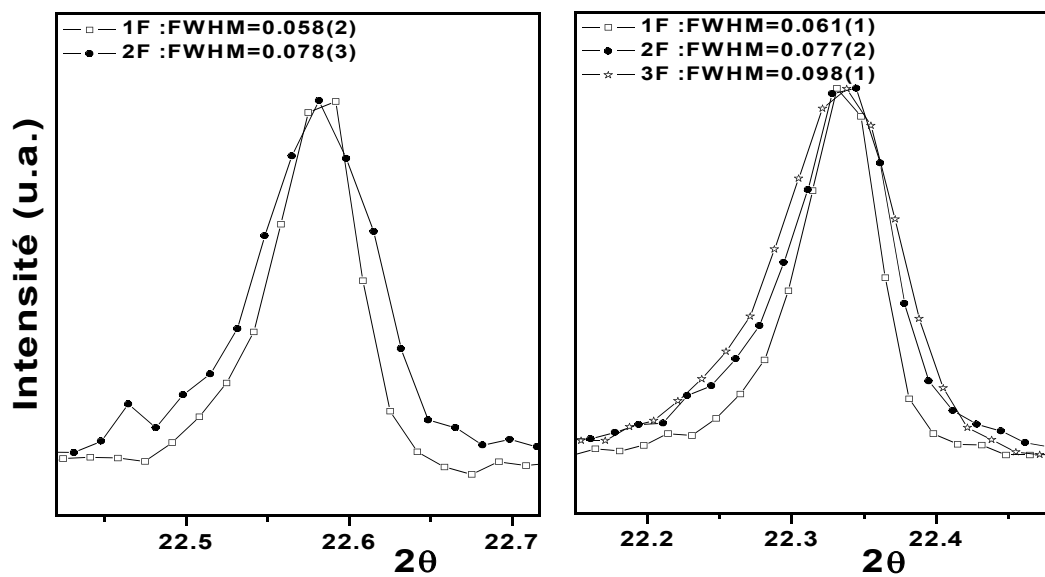


Figure 2.3 - Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie (110) des composés $TbBaMn_2O_5$ (a) et $PrBaMn_2O_5$ (b), en fonction du nombre de frittages (F).

broyage et la température à laquelle sont effectués les traitements qui n'est pas suffisamment élevée pour assurer la diffusion des ions, et qui pourrait conduire à l'augmentation de la taille des grains.

Compte tenu de toutes ces observations, les échantillons étudiés pendant ce travail ont été synthétisés avec un nombre minimum de frittages, voire un seul, surtout ceux destinés à des analyses cristallographiques par diffraction X ou neutrons. Les autres informations accessibles par microscopie électronique concernent la pureté et la composition chimique des échantillons. Lors de la synthèse, nous avons vu que des très faibles traces d'impuretés sont aussi présentes mais, par diffraction X, un seul pic a été observé, rendant l'identification impossible. A l'aide de la microscopie électronique, on peut ajuster les différents paramètres de manière à obtenir une image en contraste de numéro atomique, permettant ainsi de mettre en évidence la présence de différentes phases chimiques. La quantité d'impuretés dans nos échantillons étant trop faible, nous n'avons pas pu les observer, et déterminer leur nature. Les analyses effectuées par EDX (Energy Dispersive X-rays) sur nos échantillons ont montré que le rapport cationique correspond à la stœchiométrie désirée.

II.3 - Analyse thermogravimétrique

Comme on le verra dans ce paragraphe, nos composés présentent une flexibilité remarquable en ce qui concerne leur stœchiométrie en oxygène. Dans le but d'étudier la stœchiométrie en oxygène des échantillons ainsi que la formation et la stabilité des phases présentant différentes stœchiométries en oxygène, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique. Nous avons entrepris cette étude en faisant varier différents paramètres, le plus important étant l'atmosphère.

II.3.a - Étude des composés $R\text{BaMn}_2\text{O}_5$ dans des conditions oxydantes

Nous avons commencé nos mesures sous une atmosphère oxydante (air). Les courbes enregistrées à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sont reportées sur la *Figure 2.4*. On peut constater que, dans ces conditions, tous les composés $R\text{BaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ont un comportement similaire : il y a tout d'abord un domaine de température dans lequel les phases réduites, $R\text{BaMn}_2\text{O}_5$, sont stables, suivi d'un autre domaine dans lequel la masse des échantillons augmente rapidement, pour arriver finalement à un dernier domaine dans lequel il n'y a plus de variation de masse. Comme on peut le constater sur la

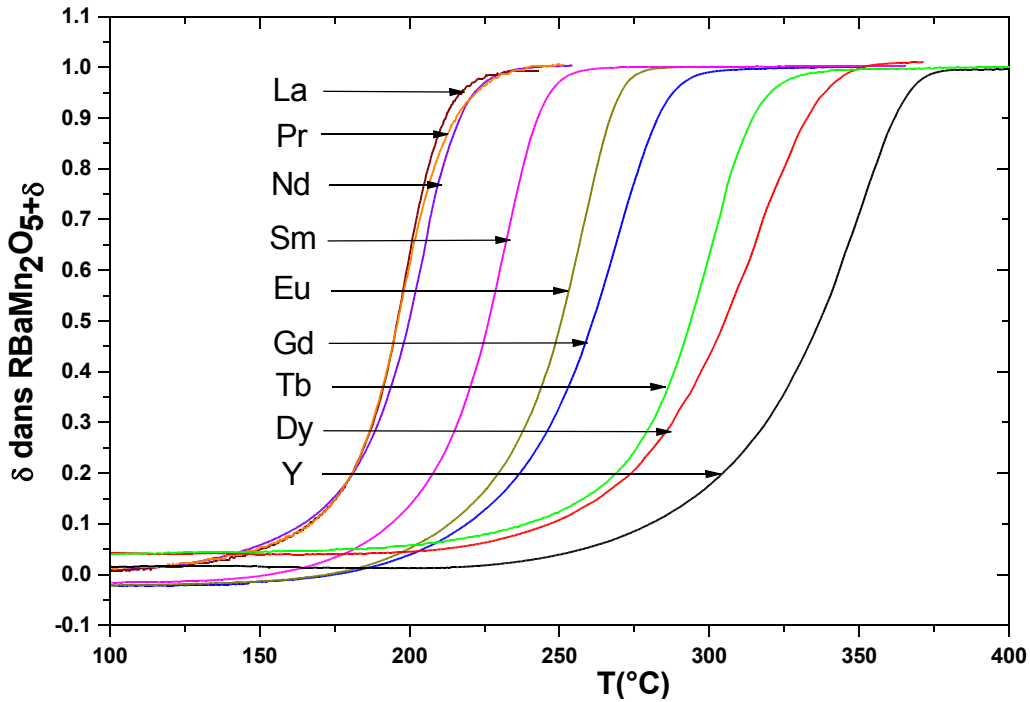


Figure 2.4 - Courbes expérimentales d'oxydation thermogravimétrique des composés RBaMn_2O_5 , sous air, à un vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

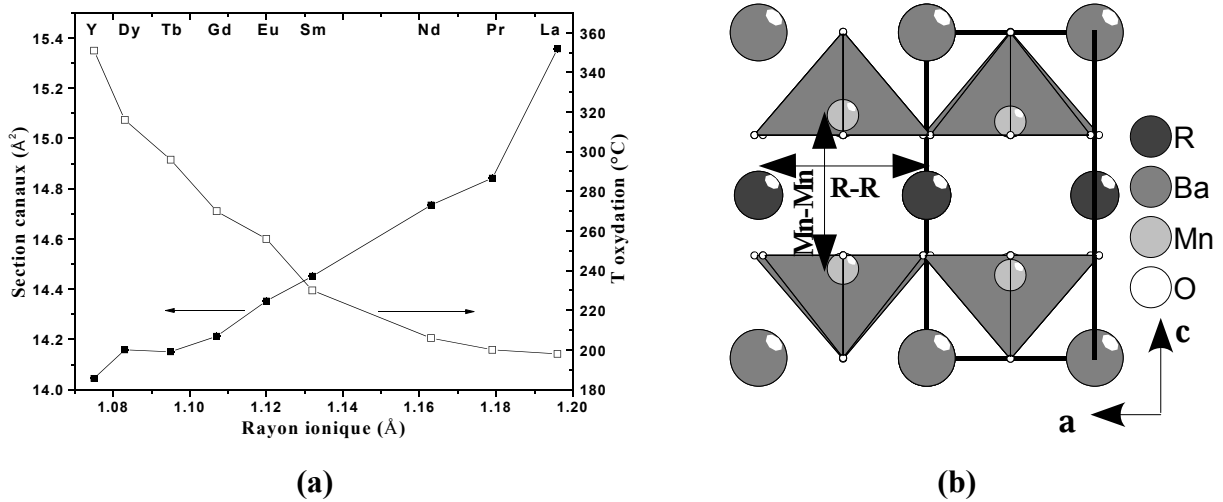


Figure 2.5 - **(a)** Variation de la section transversale des canaux de diffusion des ions oxygène dans la structure des composés RBaMn_2O_5 , et de la température d'oxydation, en fonction de la taille de la terre rare R, et **(b)** représentation de la structure cristalline des composés RBaMn_2O_5 mettant en évidence, à l'aide des deux flèches la section des canaux.

Figure 2.4, le gain de masse correspond au passage aux phases oxydées RBaMn_2O_6 , en conformité avec la réaction:



On remarque que la température à laquelle se produit l'oxydation est comprise entre ~ 175 et $\sim 300^\circ\text{C}$; elle diminue à mesure que croît la taille de la terre rare. Sur cette figure on constate que plus l'ion terre rare est grand, plus la température d'oxydation du composé (prise au maximum de la première dérivée des courbes) est faible. Ceci peut s'expliquer si l'on prend en considération le volume dont disposent les ions oxygène pour diffuser à l'intérieur de la structure.

En effet, la particularité des composés RBaMn_2O_5 est, dans la structure, l'absence totale d'oxygène dans la couche de la terre rare, ce qui fait que dans le plan *ab* de la structure, suivant les directions **[100]** et **[010]**, il existe des canaux dont les parois horizontales sont formées par les ions oxygène formant la base des pyramides MnO_5 , et dont les parois verticales sont formées par les ions terre rare (*Figure 2.5(b)*). Pour définir la section transversale de ces canaux nous avons considéré le produit des distances Y-Y et Mn-Mn. Nous avons préféré retenir la distance Mn-Mn à la place de celle entre ions oxygène, qui forment en réalité les parois horizontales, car ces distances ont été obtenues par affinement structural des données de diffraction X, qui donnent des résultats plus précis dans le cas des atomes plus lourds. La surface ainsi obtenue ne représente pas la vraie valeur de la section transversale des canaux, mais elle est une bonne approximation de celle-ci. La variation de cette section en fonction du rayon ionique de la terre rare est représentée sur la *Figure 2.5(a)*. On peut constater que l'augmentation de la terre rare induit une augmentation de la section transversale des canaux, favorisant ainsi la diffusion des ions oxygène à l'intérieur de la structure. L'apport énergétique, et donc la température nécessaire pour introduire les ions oxygène à l'intérieur de la structure, sera plus faible au fur et au mesure que la section des canaux augmente, et donc au fur et au mesure que la taille de la terre rare augmente.

Sur cette même figure on remarque que les phases réduites sont caractérisées par un léger écart ($< 0,05$) par rapport à la stœchiométrie idéale RBaMn_2O_5 . En fait, ces composés ont été obtenus par réduction des composés résultant de la synthèse (voir plus loin) qui contenaient un taux d'oxygène supérieur. Dans le cas de tous les composés, nous avons constaté qu'après oxydation, il existait un palier, sans variation de masse, attribué aux phases oxydées RBaMn_2O_6 . Nous avons essayé de confirmer cette hypothèse par des dosages redox du degré d'oxydation moyen du manganèse. La méthode utilisée consiste en la dissolution du composé dans un excès de solution de Fe^{2+} en milieu d'acide sulfurique afin de réduire le manganèse à l'état de Mn II. L'excès de Fe^{2+} est ensuite dosé en retour avec une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nous avons constaté que les échantillons

étudiés dans ce travail sont très difficiles à dissoudre à la température ambiante. En augmentant la température, et après des temps d'agitation assez longs, nous sommes finalement arrivés à dissoudre les composés mais, dans les conditions retenues, nous avons constaté que les résultats n'étaient pas reproductibles. Ceci est dû à l'instabilité de la solution de Fe^{2+} , qui réagit facilement à des traces d'oxygène. Pour éviter ceci nous avons essayé de travailler sous atmosphère protectrice (balayage de N_2), mais cela n'a pas été très efficace car les résultats obtenus n'étaient toujours pas reproductibles.

II.3.b - Synthèse des phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$

Dans le cas des composés au cobalt [Moritomo00] et au fer [Karen98], en variant les conditions de travail et notamment l'atmosphère réactionnelle, nous avons pu synthétiser des composés de stœchiométrie intermédiaire en oxygène, $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, dans lesquels on garde le même squelette cationique que celui des phases réduites ou oxydées. Dans le but de synthétiser ces phases, dans le cas des composés au manganèse, nous avons entrepris une étude d'oxydation/réduction par analyse thermique des phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_5/\text{RBaMn}_2\text{O}_6$. Comme on l'a vu précédemment, l'oxydation des composés RbMn_2O_5 , en utilisant des atmosphères à fort caractère oxydant, est très rapide et difficile à contrôler, et conduit directement au composé complètement oxydé RBaMn_2O_6 . Si on arrête la réaction avant d'atteindre le palier final, ou même avant d'arriver à un taux d'oxygène correspondant à la composition $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, on trouve dans le produit résultant un mélange de phases RBaMn_2O_5 et RBaMn_2O_6 . Il est donc impossible dans de telles conditions d'obtenir cette phase.

Caignaert et al. [Caignaert99] ont synthétisé pour la première fois un composé de la série $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, celui au lanthane, par réduction topotactique du composé oxydé RBaMn_2O_6 . Pour cela, ils ont chauffé à 600°C le composé de départ, en présence d'une certaine quantité de titane métallique placée dans une ampoule scellée.

Dans le but de synthétiser les autres composés $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, et aussi de trouver d'autres conditions de synthèse pour ces composés (car la méthode des ampoules scellées est difficile à mettre en œuvre), nous avons fait des études thermogravimétriques sous des atmosphères correspondant à différents taux d'oxygène. Pour cela il est envisageable, soit d'oxyder les composés RBaMn_2O_5 soit de réduire les composés RBaMn_2O_6 , et tout cela dans des conditions "modérées" afin d'éviter l'oxydation ou la réduction totale, ou même la destruction de l'ordre cationique R/Ba. Le premier gaz essayé a été l'Argon Arcal. Dans un premier temps nous présentons en détail, le cas du composé à l'yttrium, et ensuite une étude comparative des composés comportant les autres terres

rare est exposée.

Une quantité d'échantillon YBaMn_2O_6 d'environ 40 - 50 mg a donc été chauffée sous Argon Arcal dans la thermobalance et les courbes TG enregistrées à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 20°C et 1100°C (*Figure 2.6*). On distingue, sur la figure, plusieurs domaines de température, notés:

"A" $\Rightarrow 20^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$: domaine de stabilité du composé de départ, sans changement de masse.

"B" $\Rightarrow 400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$: un premier domaine de perte de masse, à cinétique lente.

"C" $\Rightarrow 700^\circ\text{C} - 760^\circ\text{C}$: un deuxième domaine de perte de masse, avec augmentation de la cinétique.

"D" $\Rightarrow 760^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$: domaine sans perte de masse.

"E" $\Rightarrow 950^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$: domaine avec, à nouveau, gain de masse.

Interprétation des résultats On va d'abord analyser le domaine "D" qui est caractérisé par l'existence d'un palier de composition, qui, vu la stœchiométrie en oxygène où il est situé, semble indiquer un domaine de stabilité d'une nouvelle phase chimique. En supposant que la variation de la masse est due seulement aux fluctuations de la stœchiométrie en oxygène, hypothèse justifiée vu la température relativement basse des traitements thermiques, les calculs montrent que ce palier peut-être attribué à la composition $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Pour vérifier cette hypothèse de formation d'une nouvelle phase, avec probablement une nouvelle structure cristalline, nous avons entrepris une étude par diffraction X. La *Figure 2.7* représente les clichés de diffraction pour les composés $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ avec $\delta = 0, 0.5$ et 1 . On constate qu'il y a des changements importants par rapport aux composés de départ. Ces changements dans les clichés de diffraction peuvent s'expliquer, soit par une décomposition des produits de départ, soit par la formation d'un nouveau composé ayant une nouvelle structure cristalline. Des recherches dans les bases de données JCPDF, pour trouver d'éventuels produits de décomposition correspondant au manganèse à un degré d'oxydation +3 (Mn_2O_3 , YMnO_3 , $\text{BaMnO}_{2.5}$, BaO , Y_2O_3 ...), n'ont donné aucun résultat, et nous avons donc conclu qu'il s'agissait en fait, d'un nouveau composé, de formule $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ (ou $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Mn}_4\text{O}_{11}$), qui sera étudié dans le *Chapitre IV*.

En faisant un palier à une température comprise dans le domaine "B", on obtient un mélange contenant les composés $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ et YBaMn_2O_6 , tandis que si on traite directement le composé à une température comprise dans le domaine "C", la perte de masse continue jusqu'à la réaction totale et obtention de la phase $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$.

Une analyse par diffraction X du produit obtenu après un traitement correspondant au domaine "E", indique la décomposition du produit en $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ et $\text{YMnO}_{3-\delta}$. Le composé $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ accepte des stœchiométries en oxygène qui peuvent aller jusqu'à des valeurs de δ très proche de 0.5

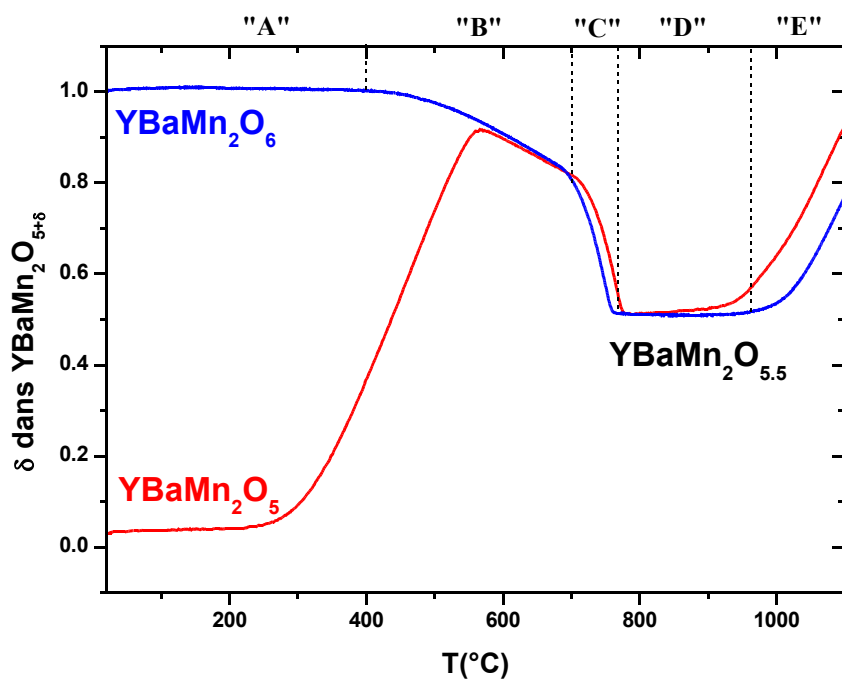


Figure 2.6 - Variation de la stœchiométrie en oxygène des composés YBaMn_2O_5 et YBaMn_2O_6 , chauffés à un vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous balayage d'Argon Arcal avec un débit de $10 \text{ l}/\text{min}$

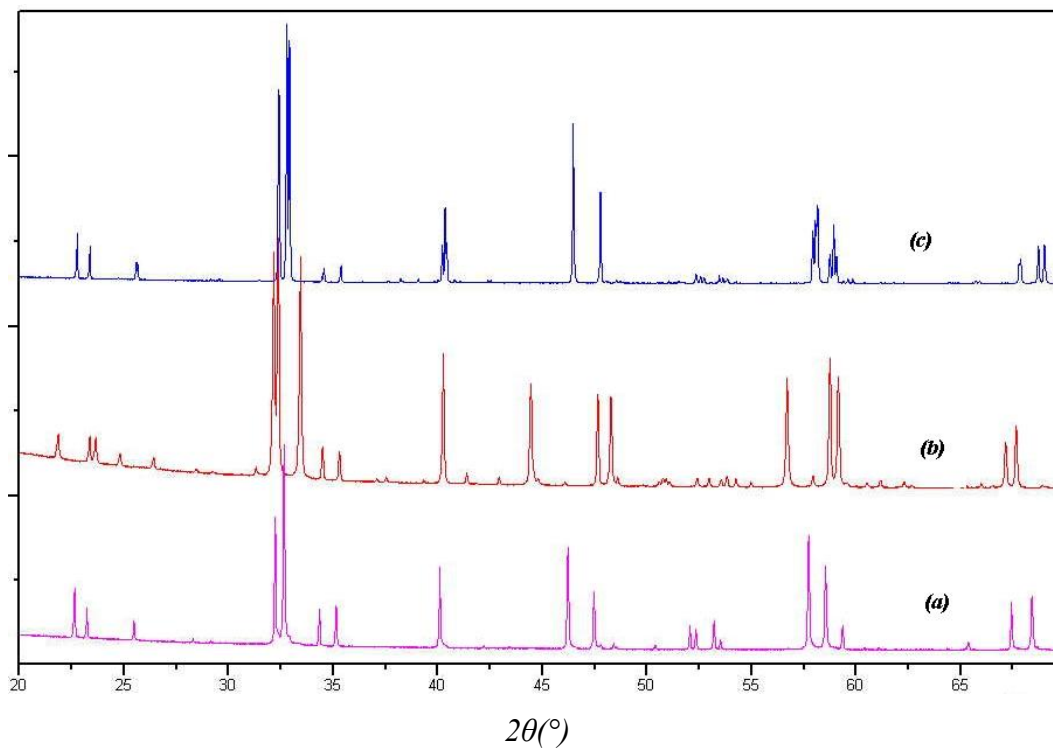


Figure 2.7 - Clichés de diffraction X de (a) YBaMn_2O_5 (b) $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ et (c) YBaMn_2O_6 .

[Parras95], et donc on peut supposer que, lors de la décomposition, on a formation de $\text{BaMnO}_{2.5}$ et de YMnO_3 dans lesquels, il y a des ions Mn^{3+} , comme dans $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Le gain de masse observé dans le domaine E serait du alors à la prise d'oxygène par $\text{BaMnO}_{2.5}$.

Si on prend en compte la deuxième possibilité, c'est à dire l'oxydation du composé YBaMn_2O_5 , dont la courbe TG, enregistrée dans les mêmes conditions, est présentée sur la *Figure 2.6*, on constate d'abord un domaine de stabilité du composé de départ, qui s'étend jusqu'à 250°C . En augmentant encore la température, le composé commence à s'oxyder sans aucun palier, jusqu'à 565°C lorsqu'il rejoint la courbe relative au composé YBaMn_2O_6 , et suit ensuite la même évolution que ce dernier. On mentionnera aussi que le cliché de diffraction obtenu sur le produit correspondant au palier $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ est le même, quel que soit le composé de départ, YBaMn_2O_5 ou YBaMn_2O_6 .

Influence de la terre rare Sur la *Figure 2.8*, on voit que lorsqu'on remplace l'yttrium par le dysprosium, la perte de masse commence à plus haute température. Un autre changement important est la diminution du domaine de stabilité, "D", de la phase $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, passant de 200°C dans le composé à l'yttrium à seulement 50°C dans le cas du composé au dysprosium. En augmentant encore la taille de la terre rare, par substitution du terbium au dysprosium, le changement est encore plus spectaculaire; le domaine "C" a complètement disparu et l'on passe directement du deuxième domaine de perte de masse au domaine de décomposition. En essayant de synthétiser le composé $\text{TbBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, nous avons fait un palier de température dans le domaine "C", à la température de 920°C , mais le produit résultant contenait, en plus du composé désiré, des traces de la phase non-réduite. Dans ces conditions il n'a été possible de synthétiser les composés $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, que pour $\text{R} = \text{Y}$ et Dy .

Réduction sous Ar- H_2 (10%) Toujours dans le but de synthétiser les composés $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, nous avons étudié le comportement des composés RBaMn_2O_6 dans une atmosphère encore plus réductrice, constituée d'un mélange $\text{Ar}:\text{H}_2$ dans un rapport molaire 9:1. Les courbes enregistrées sous cette atmosphère, à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (*Figure 2.9*), montrent que la réduction des composés RbaMn_2O_6 , avec $\text{R} = \text{Y}$, Dy et Tb se déroule en une seule étape et conduit directement au composé RbaMn_2O_5 (*Figure 2.9(b)*). La température de réduction diminue à mesure que croît la taille de la terre rare. Au fur et à mesure qu'on augmente la taille de la terre rare, on constate d'abord, dans le cas du composé au gadolinium, l'apparition d'une inflexion dans la courbe,

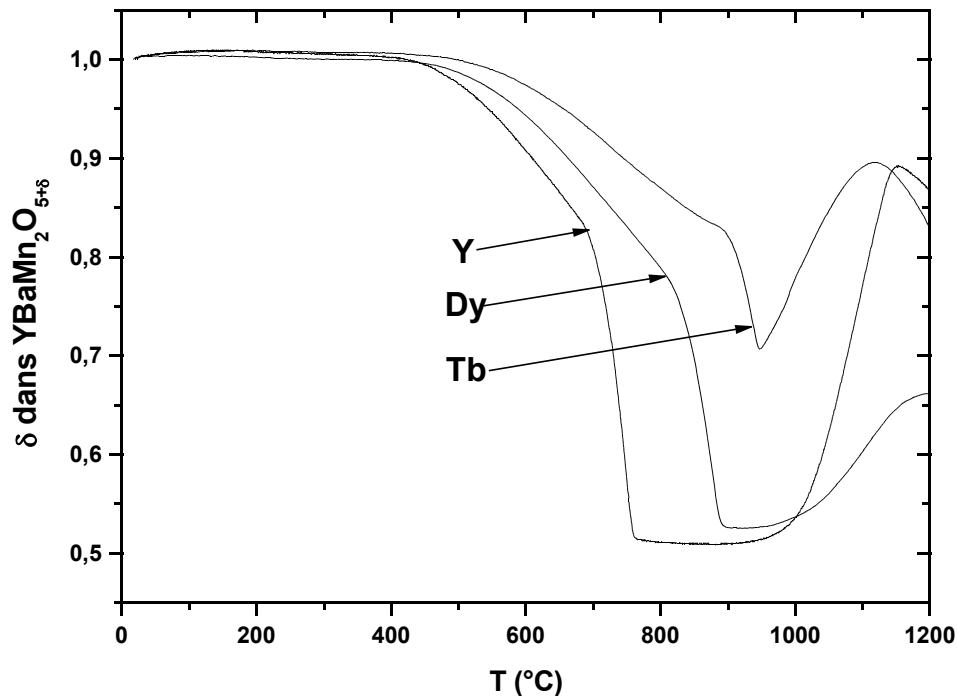


Figure 2.8 - Analyse thermogravimétrique des composés $RBaMn_2O_6$ (où $R = Y, Dy$ et Tb) sous Ar-Arcal, à une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

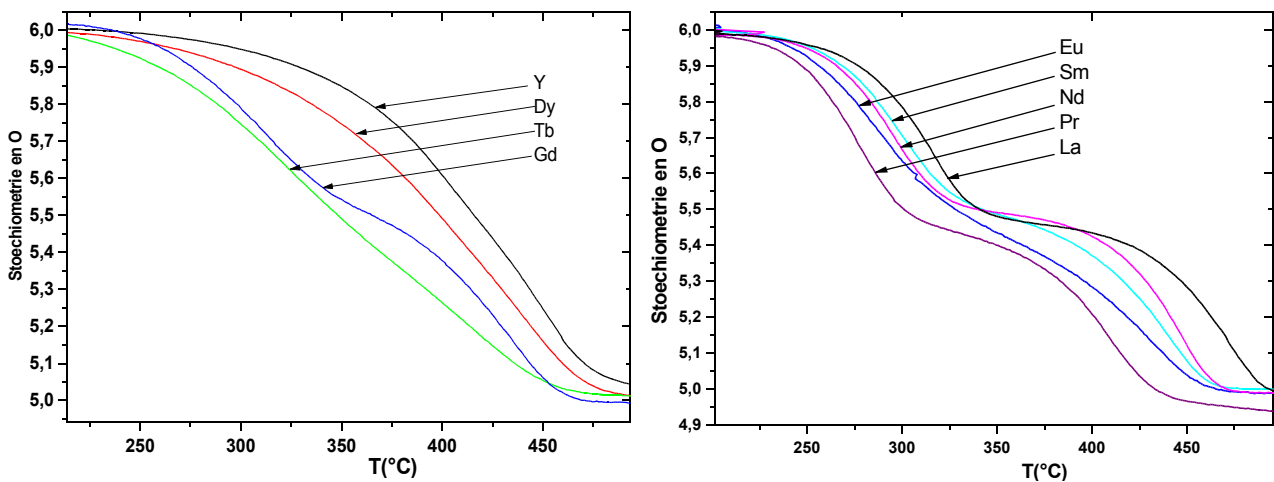


Figure 2.9 - Mesures thermogravimétriques sur les composés $RBaMn_2O_6$, effectuées sous une atmosphère constituée d'un mélange $\text{Ar}:\text{H}_2$ dans le rapport molaire 9:1, à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

correspondant à un taux en oxygène autour de la composition $RBaMn_2O_{5.5}$, et celle-ci devient de plus en plus accentuée pour se transformer ensuite en un quasi-palier, dans le cas du composé au

lanthane. On ne peut pas comparer la variation des températures de réduction des trois premiers composés de la série (Y, Dy et Tb) à celle des suivants (Gd, Eu, Sm, Nd et Pr), car, pour ces derniers, la réaction se déroule en deux étapes, donc à deux températures distinctes.

Vers 500°C, tous les composés sont caractérisés par un palier correspondant aux composés complètement réduits RBaMn_2O_5 . Vu que la synthèse, dans les conditions décrites au début de ce chapitre, conduit à des composés $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, avec un excédent en oxygène, δ , par rapport à la stœchiométrie idéale, en O_5 , qui peut aller jusqu'à 0.2, nous avons utilisé cette méthode pour synthétiser des composés avec δ très proche de zéro, et ce sont ces composés qui ont été ensuite oxydés pour obtenir les résultats présentés dans la *Figure 2.4*.

Pour les composés présentant dans les mesures ATG (*Figure 2.9*) une inflexion ou un palier correspondant à la stœchiométrie $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, nous avons fait des mesures en fixant la température à l'intérieur d'une fourchette (entre 300°C et 350°C) comprise dans le palier de composition respectif, afin de trouver les conditions de synthèse des phases de stœchiométrie intermédiaire en oxygène. Nous avons, en fait, constaté que la perte d'oxygène pouvait continuer bien après la stœchiométrie désirée, les composés obtenus contenant des phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ légèrement réduites, si l'écart par rapport à la stœchiométrie idéale n'était pas trop important, sinon un mélange des phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ et RBaMn_2O_5 . Ceci contraste avec le cas du composé YBaMn_2O_6 qui, lorsqu'il est chauffé sous Ar à une température se situant à l'intérieur du domaine "D" (voir *Figure 2.6*), après avoir perdu du poids pour arriver à la stœchiométrie $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, pouvait être laissé indéfiniment à cette température, sans qu'il y ait variation de masse. Pour synthétiser les phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ nous avons alors procédé à des mesures ATG, de la même manière que celles décrites plus haut, mais en les arrêtant lorsque la perte de masse correspondait à la stœchiométrie recherchée. De cette manière ont été obtenues les phases $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, pour toutes les terres rares étudiées dans cette thèse.

Si l'on compare les mesures effectuées sous Ar à celles effectuées sous Ar-H_2 (voir *Figure 2.8 et Figure 2.9*), on constate que la température de réduction, à mesure que le numéro atomique de la terre rare croît, varie dans la direction opposée. Ceci est probablement dû à une différence des mécanismes suivant lesquels se produisent les deux réactions.

II.3.c - Stabilité de la phase YBaMn_2O_6 sous air

Les études ultérieures ont montré que ces composés présentent plusieurs transitions structurales à haute température. La diffraction X et neutronique à haute température a montré que, jusqu'à 550°C, il n'y a pas de décomposition, car au refroidissement, on obtient les mêmes clichés

de diffraction que ceux obtenus avant de chauffer l'échantillon. Un autre problème, qui peut cependant apparaître, et qui pourrait interférer avec l'étude des transitions structurales, est la variation de la stœchiométrie en oxygène des composés, avec la température. Ainsi, la mesure thermogravimétrique du composé YBaMn_2O_6 , réalisée sous air, à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, est représentée sur la *Figure 2.10*.

On constate d'abord un domaine de stabilité, sans perte de masse, qui s'étend jusqu'à $500\text{-}550^\circ\text{C}$. A la température de 550°C (température maximale jusqu'à laquelle nous sommes montés pour nos études de diffraction), la perte de masse est non-significative, correspondant à une stœchiométrie en oxygène $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.98}$, ce qui nous autorise à dire que les changements observés par diffraction n'ont, pour origine, que des transitions structurales.

Entre $550\text{-}1000^\circ\text{C}$, on observe par ATG un domaine de perte de masse. En effectuant une autre mesure, représentée dans l'encadré de la *Figure 2.10*, où l'on voit un palier à une température comprise dans ce domaine, nous avons constaté que, dès que la température restait constante, la masse le restait aussi, et que par contre lorsque la température diminuait, la masse de l'échantillon augmentait, avec une cinétique rapide, pour revenir à la valeur de départ. Le diffractogramme réalisé sur le produit obtenu à la fin du traitement thermique indique la présence du composé de départ,

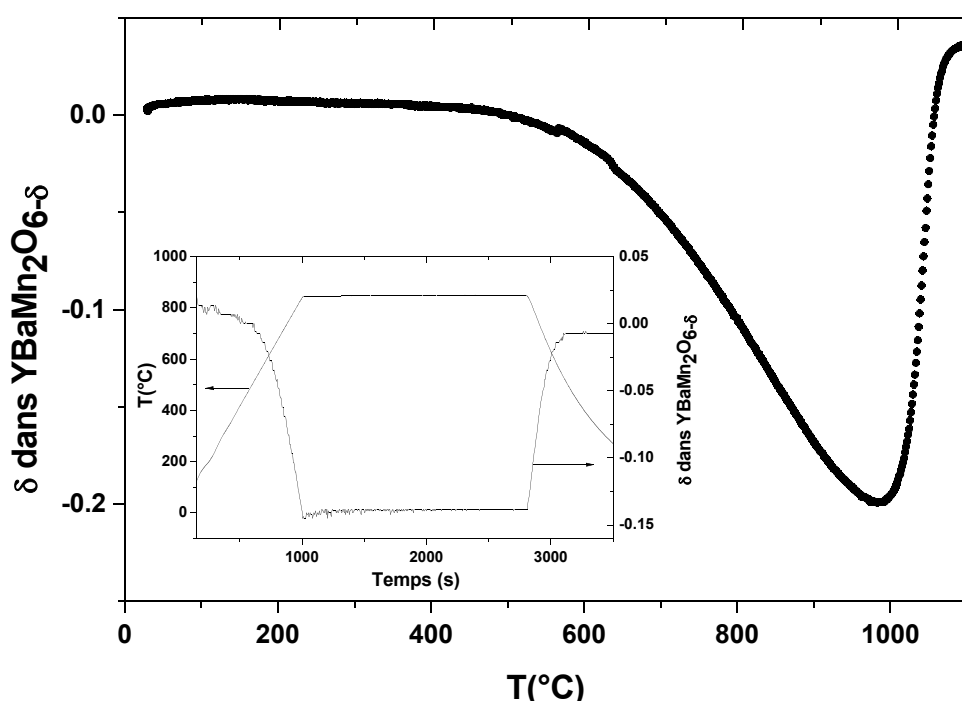


Figure 2.10 - Analyse thermogravimétrique du composé YBaMn_2O_6 , effectuée sous air, à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans l'inset est représentée une mesure effectuée en faisant un palier à 850°C

YBaMn₂O₆ seul.

Au dessus de 1000°C, la courbe indique un domaine de gain de masse avec une cinétique très rapide. Les phases déterminées par diffraction X en fin d'expérience, sont YMnO_{3±δ} et BaMnO_{3±δ}, indiquant la décomposition totale du composé de départ.

Nous avons essayé d'autres méthodes pour synthétiser les composés RBaMn₂O_{5.5}. Une méthode, semblable à celles décrites auparavant, a consisté à chauffer les composés sous des atmosphères correspondant à des pressions d'oxygène variées à l'aide de mélanges tampon CO-CO₂. Cette méthode s'est avérée être inutilisable car le CO₂ du mélange réagit avec le composé, formant des carbonates et des oxydes, et conduit à la décomposition totale du composé initial. La deuxième méthode, a consisté à réduire ou à oxyder les composés RBaMn₂O₆ ou RBaMn₂O₅ respectivement, par voie électrochimique. Le problème associé à cette méthode est d'une part, la cinétique très lente de diffusion des ions oxygène à l'intérieur de la structure et, d'autre part, le fait que ces composés ont une résistivité électrique très élevée, rendant plus difficile la mise en œuvre de cette méthode.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse des perovskites ordonnées sur le site A, RBaMn₂O_{5+δ} (où R = Y ou une autre terre rare et δ = 0, 0.5 et 1), ainsi que leur caractérisation chimique. Une étude, en fonction de l'atmosphère, nous a conduit aux conditions optimales dans lesquelles ces composés peuvent être synthétisés. Ainsi, nous avons montré qu'en utilisant une atmosphère ayant une faible pression partielle d'oxygène, obtenue par le passage de l'argon sur un alliage Ti-Zr chauffé à 800-850°C, il est possible d'obtenir des phases RBaMn₂O_{5+δ} avec un δ proche de 0, à une température relativement basse ~ 1250°C (accessible avec les fours utilisés lors des travaux effectués pendant ce travail). Par oxydation ultérieure de ces phases, sous air, à de températures inférieures à 500°C, les phases RBaMn₂O₆ ont été obtenues. Une étude par ATG, sous différentes atmosphères, nous a conduit aux conditions optimales dans lesquelles les phases RBaMn₂O₆ / RBaMn₂O₅ pouvaient être réduites / oxydées, de manière contrôlée, afin d'obtenir les phases de stœchiométrie intermédiaire en oxygène, RBaMn₂O_{5.5}.

III - Étude des propriétés physiques et structurales du composé YBaMn_2O_6

Nous avons vu dans le premier chapitre de ce mémoire, que les composés réduits, RBaMn_2O_5 , cristallisaient dans une structure cristalline relativement symétrique, dans laquelle nous avons identifié, à l'aide de la diffraction de neutrons sur poudres, un ordre de charges entre les cations $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, bien établi et très stable. Nous avons aussi vu, que dans les phases oxydées, lorsque la terre rare est suffisamment volumineuse, comme par exemple dans le cas du lanthane, l'ordre de charges disparaît, laissant place à un comportement métallique ferromagnétique. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au composé dans lequel le lanthane est remplacé par un cation plus petit, l'ion yttrium, pour lequel des études indiquent l'existence d'une phase d'ordre de charges.

L'absence d'un potentiel non-uniforme, causée dans les manganites "classiques" par le désordre des cations sur le site A, détermine dans ces composés une forte stabilisation de l'ordre de charges [Nakajima02]. Bien que l'ordre cationique nous permette de nous affranchir de problèmes tels que la séparation de phases électroniques, rencontrée dans les manganites "classiques", la phase d'ordre de charges est caractérisée dans ces composés par un haut degré de complexité structurale ([Williams02], [Nakajima04]). Le but principal de ce chapitre, et d'ailleurs de tout ce travail, est d'apporter de nouveaux éléments, notamment à l'aide des techniques de diffraction de rayons X et de neutrons sur poudres, permettant une meilleure compréhension de l'ordre de charges qui s'établit dans ces composés.

Dans une première partie de l'étude rapportée dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés macroscopiques du composé YBaMn_2O_6 . Pour ceci, nous avons utilisé l'analyse DSC, pour identifier les transitions structurales, notamment la transition d'ordre de charges. Des études antérieures [Nakajima02] ont montré que ce composé présentait deux transitions autour de 500K. Les mesures que nous avons effectuées, à plus haute température, indiquent la présence d'un autre pic vers 800K, qui n'a pas encore été rapporté dans la littérature. Puis nous avons étudié les propriétés magnétiques à l'aide de mesures de susceptibilité magnétiques. L'anomalie observée dans la mesure de susceptibilité, à T_{CO} , sera interprétée en tenant compte de l'image polaronique de

l'ordre de charges [Daoud02].

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés structurales du composé. Les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons seront utilisées. Le premier résultat de ces mesures a été la confirmation de la nouvelle transition observée par DSC à 800K. Ensuite, les structures cristallines des deux phases observées au dessus de T_{CO} seront analysées, en se servant des résultats de l'analyse de symétrie des perovskites ordonnées sur le site A, qui présentent des transitions impliquant la rotation des octaèdres [Howard03]. Afin d'obtenir les résultats les plus précis possibles, nous avons fait des études par affinements combinés des diffractogrammes X et neutroniques à haute résolution.

Enfin, dans la troisième et dernière partie, nous essayerons d'affiner la structure magnétique, en nous servant d'un outil complémentaire qui est la méthode de "Simulated Annealing" (SA), et d'interpréter la structure magnétique du composé, en corrélation avec les différents modèles pour l'ordre des charges, issus de l'affinement de la structure cristalline.

III.1 - Étude des propriétés macroscopiques

III.1.a - Étude du composé YBaMn₂O₆ par calorimétrie différentielle DSC

Cette technique est très appropriée à l'étude des transitions que les différents matériaux peuvent subir. Quoiqu'elle permette la détermination des différents paramètres thermodynamiques ou cinétiques associés aux transitions impliquées, dans le cas présent nous nous sommes seulement intéressés à l'aspect qualitatif, c'est à dire à l'observation des transitions et des températures auxquelles elles se produisent.

Des études récentes [Nakajima02] ont montré que ce composé présentait deux transitions structurales à haute température. Pour le confirmer dans nos échantillons, nous avons entrepris une étude par DSC. Dans ce but, une quantité d'échantillon, d'environ 100 mg, a été hermétiquement fermée, sous air, dans un creuset en aluminium, et la courbe enregistrée à une vitesse de 20°C/min e (*Figure 3.1 (haut)*).

Sur cette figure, on constate l'existence des deux transitions, notées T_1 et T_2 . Celles-ci ont été attribuées par Nakajima et al. [Nakajima04], respectivement à la transition d'ordre de charges et à un changement structural, suite à une étude par diffraction de neutrons sur poudres. Nous verrons

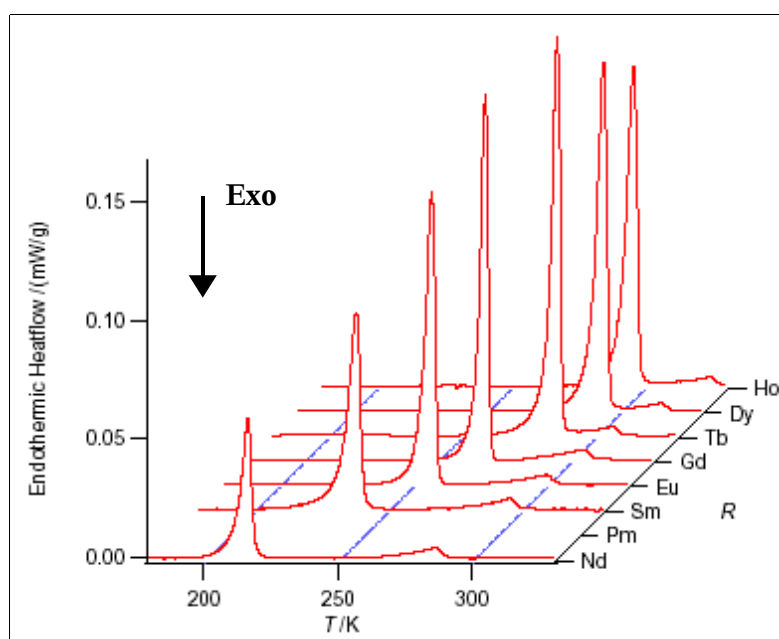
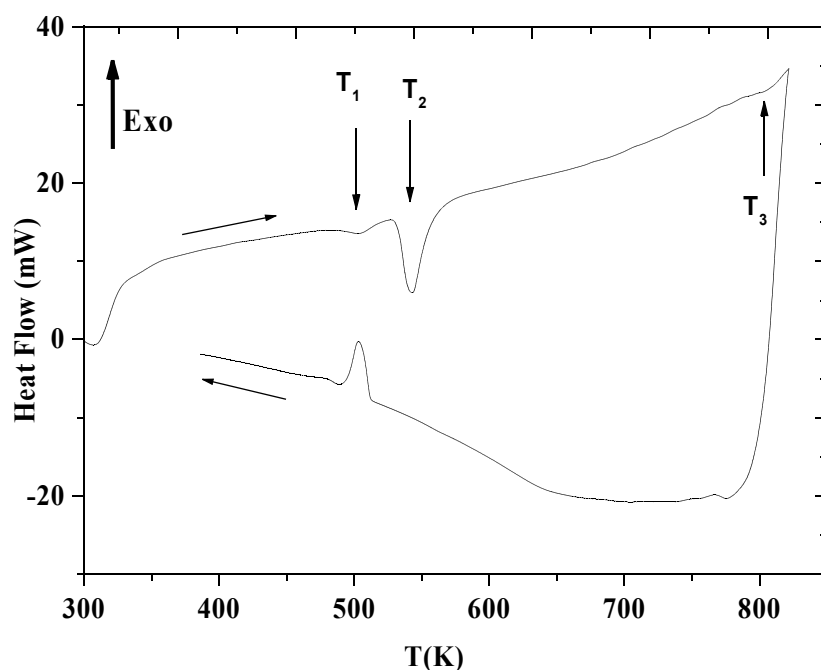


Figure 3.1 - Mesure DSC réalisée sur le composé YBaMn_2O_6 à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (haut).
Mesures DSC sur les composés RBaFe_2O_5 , prises dans la référence [Karen04] (bas).

plus loin dans ce chapitre que les mesures de diffraction des rayons X et de neutrons, effectuées sur nos échantillons, ne détectent pas deux changements structuraux distincts, mais plutôt un seul, qui correspond à la transition d'ordre de charges. Une situation similaire a été rencontrée par P. Karen et

al. [Karen01], [Karen03], Woodward et al. [Woodward03] et Karen [Karen04], dans le cas des perovskites ordonnées sur le site A, du type RBaFe_2O_5 . Comme on peut le constater sur la *Figure 3.1 (bas)*, dans le cas de ces composés, le pic endothermique attribué par ces auteurs à la transition d'ordre de charges (située vers les basses températures), est plus intense que le pic qui l'accompagne. Les auteurs ont qualifié ce pic de "prémonitoire" car aucune transition structurale ne lui a été associée. En fait, les seuls changements observés le sont dans les mesures Mössbauer ainsi que dans une légère irrégularité observée dans la variation des paramètres de maille. Les auteurs ont conclu que ce pic correspondait à l'établissement d'un ordre orbital spontané qui se manifeste par la distorsion des plans de base des pyramides FeO_5 , conduisant à une distribution aléatoire des espèces $\text{Fe}^{2.5+\delta}$ et $\text{Fe}^{2.5-\delta}$.

Sur la *Figure 3.1 (haut)*, on remarque aussi qu'à plus haute température (800K) il existe une discontinuité dans la courbe, à peine perceptible. Aucune transition à cette température ($T \approx 800\text{K}$) n'a été rapportée dans la littérature. La température maximale accessible avec l'appareil DSC utilisé est légèrement supérieure à la température de transition, ce qui fait que le bruit de fond généré au changement de régime rend le pic observé au refroidissement encore moins visible.

On remarque, sur la figure, que les trois pics obtenus au chauffage sont également présents au refroidissement, indiquant le caractère réversible des transitions. La forme des pics exothermiques, obtenus au refroidissement est différente de celle des pics obtenus en chauffant parce que l'appareil ne comporte pas de circuit de refroidissement, et donc ne peut suivre le programme de température imposé, ce qui fait qu'en dessous d'une certaine température la vitesse est inférieure à $20^\circ\text{C}/\text{min}$. L'existence de pics au refroidissement indique que le composé est stable dans ce domaine de température, comme on l'a déjà vu par l'analyse thermogravimétrique. Afin d'étudier les deux premières transitions et aussi pour vérifier si l'accident observé dans la mesure DSC à haute température correspondait à une transition structurale, nous avons entrepris une étude par diffraction X et neutronique. Ces deux études seront présentées dans la suite de ce chapitre.

III.1.b - Étude des propriétés magnétiques

Les mesures de magnétisme ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre QUANTUM DESIGN MPMS-5, pourvu d'un détecteur à haute sensibilité, SQUID, dans le domaine de températures 5K-600K. Entre 5K et 300K, les mesures ont été effectuées par les techniques ZFC "Zero Field Cooling" (l'échantillon est refroidi sous un champ nul et les mesures sont effectuées en chauffant, sous champ magnétique) et FC "Field Cooling" (l'échantillon est refroidi sous champ,

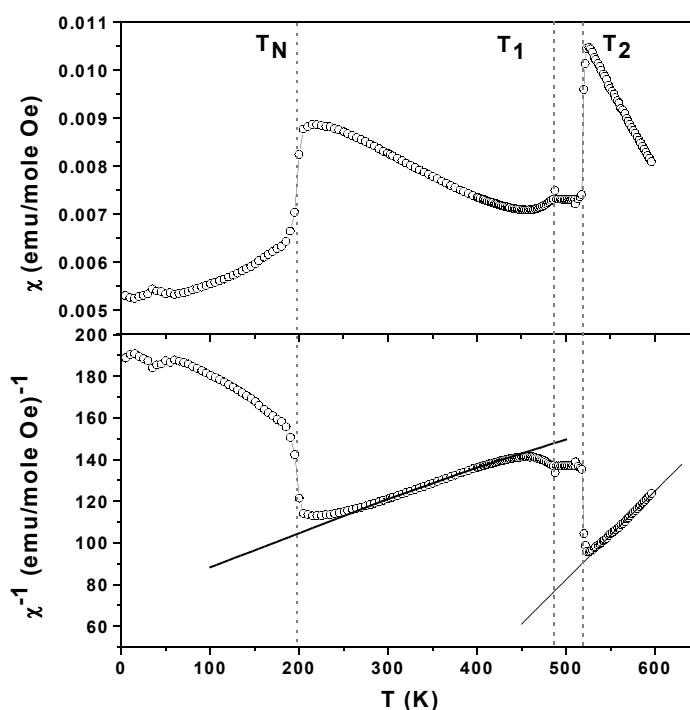


Figure 3.2 - Mesure de susceptibilité magnétique réalisée sous un champ de 1000 Oe (en haut), et inverse de la susceptibilité (en bas). Les lignes droites continues représentent le fit linéaire avec la loi de Curie-Weiss dans les deux domaines paramagnétiques différents: entre T_N et T_1 , et au dessus de T_2

| Unité | moment expérimental ($\mu_B/u.f.$) | | moment calculé ($\mu_B/u.f.$) | |
|---|--------------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | BT | HT | BT | HT |
| $\frac{1}{2} Mn^{3+} + \frac{1}{2} Mn^{4+}$ | 7.26 | 4.33 | 4.41 | 4.41 |
| polaron_2Mn | 10.26 | | 7.94 | 6.24 |
| polaron_4Mn | 14.50 | | 14.96 | |

Tableau 3.1 - Valeurs des moments magnétiques obtenus expérimentalement dans les deux domaines paramagnétiques, comparées à celles calculées, en prenant en compte différentes hypothèses pour l'unité paramagnétique existante dans les domaines respectifs. Le calcul des moments magnétiques, ainsi que le traitement des données expérimentales, dans les deux domaines, ont été réalisés en prenant des formules moléculaires correspondant aux unités paramagnétiques correspondantes, indiquées dans le tableau.

habituellement le même champ que celui sous lequel est conduite l'expérience, et ensuite on mesure l'aimantation, toujours en chauffant). Les mesures entre 300K et 600K ont été effectuées dans un four spécialement conçu, introduit dans le cryostat de l'appareil, (pratiquement ce sont des mesures ZFC, car les échantillons ont été refroidis sous champ nul lors des traitements thermiques antérieurs). Afin de limiter le plus possible les erreurs, nous avons fait les mesures sur des quantités importantes de composé, à la limite de la place disponible dans l'appareil. Ainsi, pour les mesures effectuées à basse et à haute température, nous avons utilisé des quantités de composé respectivement égales à ~ 160 mg et de ~ 50 mg (celle-ci plus petite en raison des contraintes dues au volume du four). Comme la sensibilité du SQUID est très grande, l'erreur sur les mesures est d'environ $\pm 10^{-8}$ emu, l'erreur finale des mesures étant donnée par celle de la balance, qui dans ce cas est de ± 0.1 mg, ce qui fait que l'erreur maximale sur les résultats obtenus est de $\pm 0,1/50 = \pm 2 \cdot 10^{-3}$.

La mesure de la susceptibilité magnétique, réalisée sous un champ de 1000 Oe, ainsi que celle de l'inverse de la susceptibilité sont présentées sur la *Figure 3.2*. On remarque sur ces courbes, plusieurs transitions, délimitant différents domaines. Ainsi, à 520 K il y a une transition notée T_2 , attribuée par Nakajima et al. [Nakajima04] à un changement structural. La transition observée à 480K a été attribuée à celle d'ordre de charges, T_1 , et à 200 K c'est la transition de mise en ordre antiferromagnétique, T_N . Vers 40 K, on observe encore une petite discontinuité dans la courbe, due probablement à une impureté antiferromagnétique. Ces courbes mettent en évidence une particularité intéressante: le fit des domaines compris entre T_N et la T_1 , et celui au dessus de T_2 , avec la loi de Curie-Weiss, montre que ces domaines ont des comportements paramagnétiques, mais avec des pentes différentes, comme le montre la *Figure 3.2*. Ceci peut s'expliquer par une éventuelle différence de la nature des espèces paramagnétiques dans ces deux domaines. Ce comportement a été également observé dans les perovskites non-ordonnées sur le site A, qui présentent un domaine $T_N < T < T_1$ suffisamment grand pour pouvoir extraire la valeur du moment magnétique, comme par exemple dans le cas du composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Hejtmanek03].

On remarque que les transitions T_1 et T_2 sont décalées (d'environ 20K) vers les hautes températures, comparativement aux transitions observées dans la mesure DSC, mais l'écart entre elles est le même. Ceci est probablement dû au fait que les mesures sont effectuées dans des conditions différentes. En effet, tandis que les mesures DSC sont faites de manière dynamique, celles de susceptibilité sont effectuées en conditions quasi-statiques.

Dans le domaine haute température (HT), au dessus de T_{CO} , où les unités paramagnétiques sont les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} , on constate une bonne concordance entre le moment magnétique calculé ($4.41\mu_B$) et celui observé expérimentalement ($4.32\mu_B$) (*Tableau 3.1*). Par contre, à basse

température (BT), entre T_1 et T_N , la valeur du moment magnétique observé expérimentalement est beaucoup plus élevée ($7.26\mu_B$) que celle attendue dans le cas du modèle ionique pour l'ordre de charges ($4.41\mu_B$), qui suppose donc l'existence des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} . Une manière d'obtenir des moments magnétiques calculés plus élevées (voir Annexe A pour les détails concernant la modalité de calcul de moments magnétiques), consiste à considérer la formation des polarons de Zener. Ainsi, par appariement de deux cations manganèse par double-échange, le moment magnétique calculé est de $7.94 \mu_B/u.f.$, valeur qui est encore trop faible par rapport à celle observée expérimentalement, qui est de $10.26 \mu_B/u.f.$ ($YBaMn_2O_6$).

Afin d'obtenir des moments magnétiques encore plus importants, on peut aussi imaginer la formation des polarons contenant quatre cations manganèse, $2Mn^{3+}$ et $2Mn^{4+}$, couplés ferromagnétiquement, avec un spin total $S=7$. En retenant cette hypothèse, on constate que le moment magnétique attendu dans ce cas ($14.96\mu_B/u.f.$) est très proche de la valeur obtenue expérimentalement ($14.50\mu_B/u.f.$) en considérant une formule moléculaire contenant quatre cations manganèse. L'hypothèse la plus plausible du point de vue des mesures de susceptibilité est donc la formation des polarons de Zener contenant quatre cations manganèse, partageant les deux électrons e_g .

III.2 - Étude des propriétés structurales

III.2.a - Étude par diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction de neutrons à haute température ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin, Grenoble - France, sur l'instrument à haut flux et haute résolution D20. Habituellement les mesures de diffraction à haute température s'effectuent sous vide. Cependant, nous avons vu dans le deuxième chapitre, que dans des atmosphères à faible teneur d'oxygène et à des températures relativement basses, ce composé subissait une réduction vers des phases de différentes stœchiométries en oxygène. Pour prévenir ce phénomène nous avons utilisé un environnement spécial, constitué d'un four pourvu d'un tube en quartz, permettant d'effectuer des expériences à haute température, sous air. Les mesures ont été réalisées à deux longueurs d'onde, 1.88\AA et 1.37\AA , dans le domaine angulaire $5^\circ < 2\theta < 140^\circ$, avec un pas de 0.05° . Sur les *Figures 3.3(a)* et *3.3(b)* est représentée l'évolution, avec la température, des diffractogrammes réalisés avec $\lambda=1.88\text{\AA}$.

On remarque une première discontinuité à 500K, correspondant à la transition notée T_1 dans

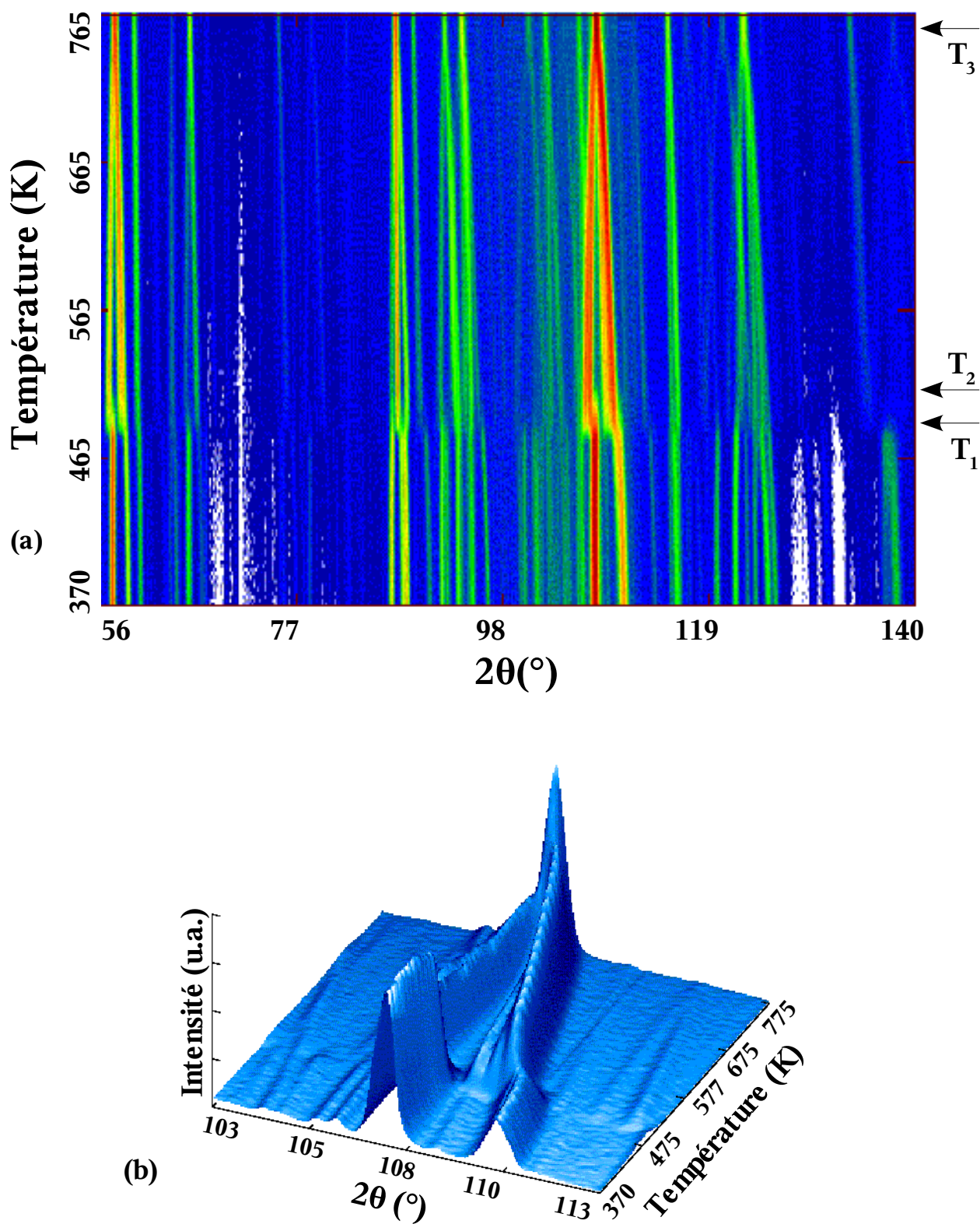


Figure 3.3 - (a) Évolution des diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 1.88\text{\AA}$) avec la température (b) Détail montrant l'évolution d'un groupe de réflexions à travers les transitions structurales.

la courbe DSC, et une deuxième, à très haute température, confirmant le fait que l'accident dans la courbe DSC, à T_3 correspond bien à une transition structurale. En même temps, on note qu'il n'y a pas de changement dans l'évolution des diffractogrammes à une température proche de celle notée T_2 dans la mesure DSC. En utilisant la diffraction des rayons X, avec une meilleure résolution, et en faisant des mesures avec des grands temps de comptage, afin de s'assurer d'une très bonne statistique, nous avons aussi trouvé qu'il n'y avait pas de changement structural associé au pic intense, T_2 , dans la mesure DSC. Ces transitions ainsi que la position du pic T_2 seront discutées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

III.2.b - Structure cristalline de $YBaMn_2O_6$ à haute température

La plus grande partie des perovskites ont des structures dérivant de celle de la perovskite idéale cubique, à laquelle on applique différents types de rotation des octaèdres BO_6 . Il en résulte une série de structures distordues, qui ont été répertoriées, en fonction du type de "tilt", par Glazer [Glazer72a] [Glazer72b] et ensuite par Howard [Howard98], comme on l'a déjà vu dans le premier chapitre. Des observations expérimentales ont montré que ces composés, plus ou moins distordus, subissaient des transitions structurales à haute température, vers des symétries plus proches de la symétrie "mère" cubique. Ces transitions se produisent par rotation des octaèdres pour revenir à la configuration de la perovskite idéale, avec des angles de tilt nuls.

Comme nous le verrons par la suite, la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ est caractérisée à la température ambiante par un système de "tilt" $a^-b^-c^-$, contenant donc des octaèdres qui ont subi des rotations suivant les trois directions principales de la pérovskite simple. On s'attend à ce que ce composé puisse subir plusieurs transitions à haute température.

Les mesures de DSC à haute température, présentées au début de ce chapitre ont en effet montré que ce composé subissait plusieurs transitions structurales lorsque la température augmentait entre l'ambiante et $\sim 800K$. Nous allons donc, dans un premier temps, nous intéresser à la phase de plus haute température.

Structure cristalline de la phase de plus haute température

Structures cristallines possibles. En utilisant des méthodes de la théorie des groupes en corrélation avec la théorie de Landau, Howard et Zhang [Howard03] ont analysé les différentes structures cristallines qui peuvent être obtenues par rotation des octaèdres BO_6 dans le cas des

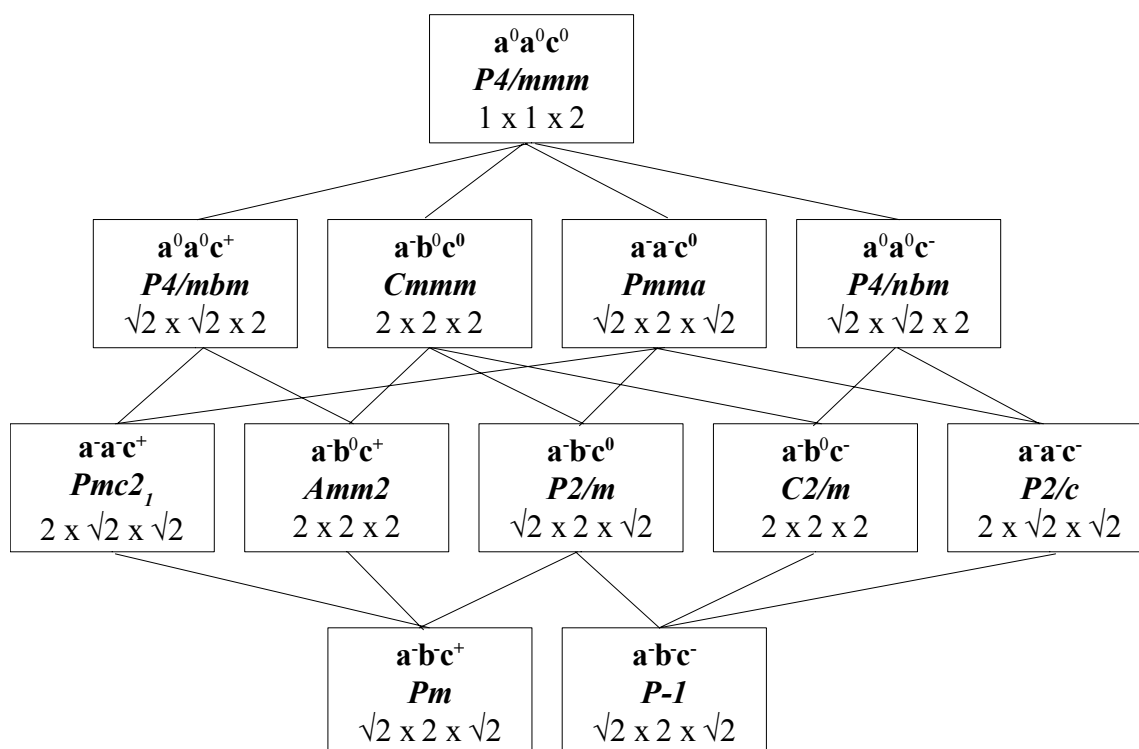


Figure 3.4 - Structures cristallines possibles, obtenues suite à la rotation des octaédres BO_6 , dans le cas des perovskites ordonnées sur le site A. La notation des rotations est celle proposée par Glazer. Les paramètres de maille sont indiqués par rapport à celui de la perovskite idéale. Figure prise dans la référence [Howard03].

perovskites ordonnées sur le site A. Le résultat de cette analyse, sous la forme d'un diagramme montrant toutes les relations groupes-sous-groupes compatibles avec les distorsions mentionnées, est reporté sur la Figure 3.4. On constate que le groupe cristallin de plus haute symétrie possible pour ces composés est le groupe $P4/mmm$. Ce groupe est caractérisé par une absence de "tilt" des octaédres. L'abaissement de la symétrie par rapport au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ de la perovskite idéale, est dû à l'ordre des cations sur le site A qui induit un doublement du paramètre c , conduisant à une maille $a_p \times a_p \times 2a_p$. Ce groupe d'espace a été en effet observé dans le cas du composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ [Millange98].

Indexation des clichés de diffraction et détermination du groupe d'espace. Dans un premier temps, nous avons essayé d'affiner les clichés de diffraction de la phase de haute température avec le modèle structural du composé au lanthane, c'est à dire dans le groupe d'espace $P4/mmm$ et avec la maille $a_p \times a_p \times 2a_p$. Nous sommes donc partis de l'hypothèse que cette phase était celle de plus

haute symétrie. La *Figure 3.5* présente une région agrandie du diffractogramme de neutrons affiné avec la maille quadratique $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. En dehors des réflexions fondamentales de la maille $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, on constate aussi la présence d'un nombre important de réflexions non indexées avec cette maille, surtout dans les clichés de diffraction de neutrons. Il est donc évident que ce groupe d'espace et cette maille ne sont pas correctes, ce composé ayant une structure distordue par rapport à celle du composé au lanthane.

En faisant une recherche de maille avec les logiciels Dicvol04 [Boultif04], Treor [Werner85], Ito [Visser69], nous avons trouvé que la maille qui prenait en compte toutes ces réflexions, est une maille quadratique du type $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. En effet, un fit du cliché de diffraction en utilisant cette maille, avec le groupe d'espace $P4/mmm$, en mode "full pattern matching", a donné un bon accord. A partir de ce fit, nous avons aussi obtenu les règles d'extinctions. Ainsi, pour les réflexions de type hkl , aucune extinction n'a été observée, et il s'agit donc d'une maille primitive P . La condition $h + k = 2n$ sur les réflexions de type $hk0$ indique la présence d'un plan de glissement n suivant la direction $[001]$. La condition $k = 2n$ sur les réflexions du type $0kl$ indique la présence d'un plan de glissement b suivant les directions $[010]$ et $[100]$. Sur les réflexions $0k0$, la condition $k = 2n$ indique la présence d'un axe de rotation hélicoïdal 2_1 suivant les directions $[100]$ et $[010]$. L'ensemble de toutes ces conditions conduit au groupe d'espace $P4/nbm$. Ce groupe d'espace se retrouve dans le diagramme proposé par Howard et Zhang, et correspond à un "tilt" des octaédres du type $a^0b^0c^{\cdot}$.

Entre les groupes $P4/mmm$ et $P4/nbm$, il y a une relation groupe/sous-groupe, avec un index 2. En tenant compte de cette relation, et du fait que l'on connaît la structure cristalline du composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ (cristallisant dans le groupe d'espace $P4/mmm$), on va utiliser le programme WYCKSPLIT, accessible sur le Serveur Cristallographique de Bilbao [WYCKSPLIT], pour obtenir les positions atomiques dans le groupe d'espace $P4/nbm$, issues de celles du groupe d'espace $P4/mmm$. Ainsi, en appliquant le changement d'origine $[0 \frac{1}{2} 0]$ et la matrice suivante de transformation :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} a_p \\ a_p \\ 2a_p \end{bmatrix}$$

on obtient les relations entre les positions de Wyckoff des deux groupes d'espace, qui sont données dans le *Tableau 3.2*.

On constate que dans le nouveau groupe d'espace, le nombre d'atomes reste équivalent, même si la maille est doublée; de même la symétrie locale des sites diminue, les ions O_2 et O_3

n'étant plus situés dans des sites centro-symétriques.

| Atomes | $P4/mmm$ | | $P4/nbm$ | |
|--------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | Positions de Wyckoff | Symétrie du site | Positions de Wyckoff | Symétrie du site |
| La/Y | 1b | 4/m m m | 2d | $\bar{4}2 m$ |
| Ba | 1a | 4/m m m | 2c | $\bar{4}2 m$ |
| Mn | 2h | 4 m m | 4g | 4 . . |
| O1 | 4i | 2 m m | 8m | . . m |
| O2 | 1c | 4/m m m | 2a | 4 2 2 |
| O3 | 1d | 4/m m m | 2b | 4 2 2 |

Tableau 3.2 - Relation entre les positions de Wyckoff des groupes d'espace $P4/mmm$ et $P4/nbm$

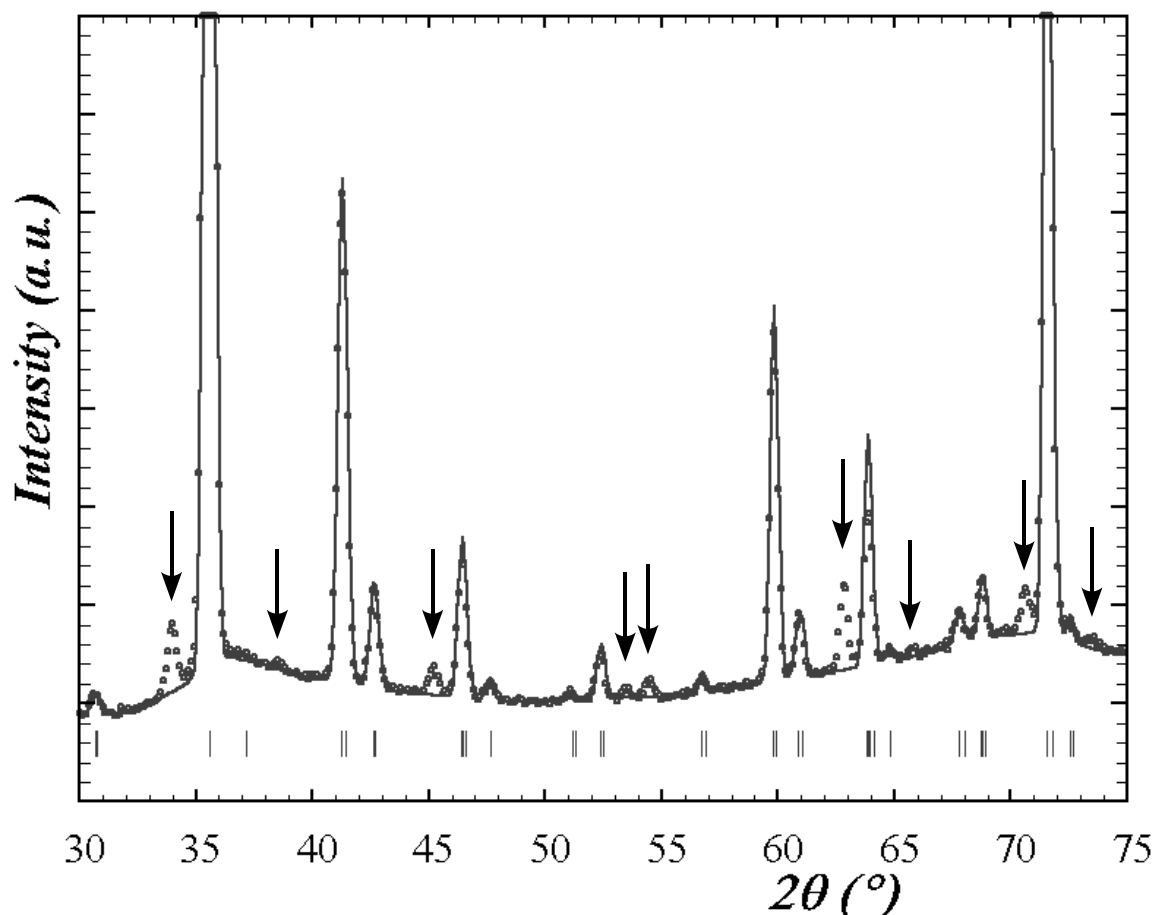


Figure 3.5 – Résultat de l'affinement du cliché de diffraction de neutrons réalisé à 810K sur l'instrument D20 ($\lambda=1,37\text{\AA}$) en mode "full pattern matching", avec le groupe d'espace $P4/mmm$ dans la maille $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Les réflexions non-indexées sont indiquées par des flèches.

Détermination de la structure cristalline L'affinement de la phase de haute température avec le groupe d'espace $P4/nbm$ converge rapidement, et le résultat de l'affinement est présenté sur la Figure 3.6. On voit qu'il y a un bon accord entre le modèle proposé et le diffractogramme et, en particulier, on voit dans l'encadré que les réflexions de surstructure sont bien prises en compte. Les coordonnées atomiques obtenues et les facteurs d'agitation thermique anisotropes, sont reportés dans le Tableau 3.3.

La projection de la structure cristalline suivant la direction $[001]$, présentée sur la Figure 3.7 (b), montre l'existence d'un tilt des octaèdres MnO_6 suivant cette direction, avec une succession du type $+ - + -$, conduisant à un "tilt" du type $a^0b^0c^-$, suivant la notation de Glazer. La valeur de

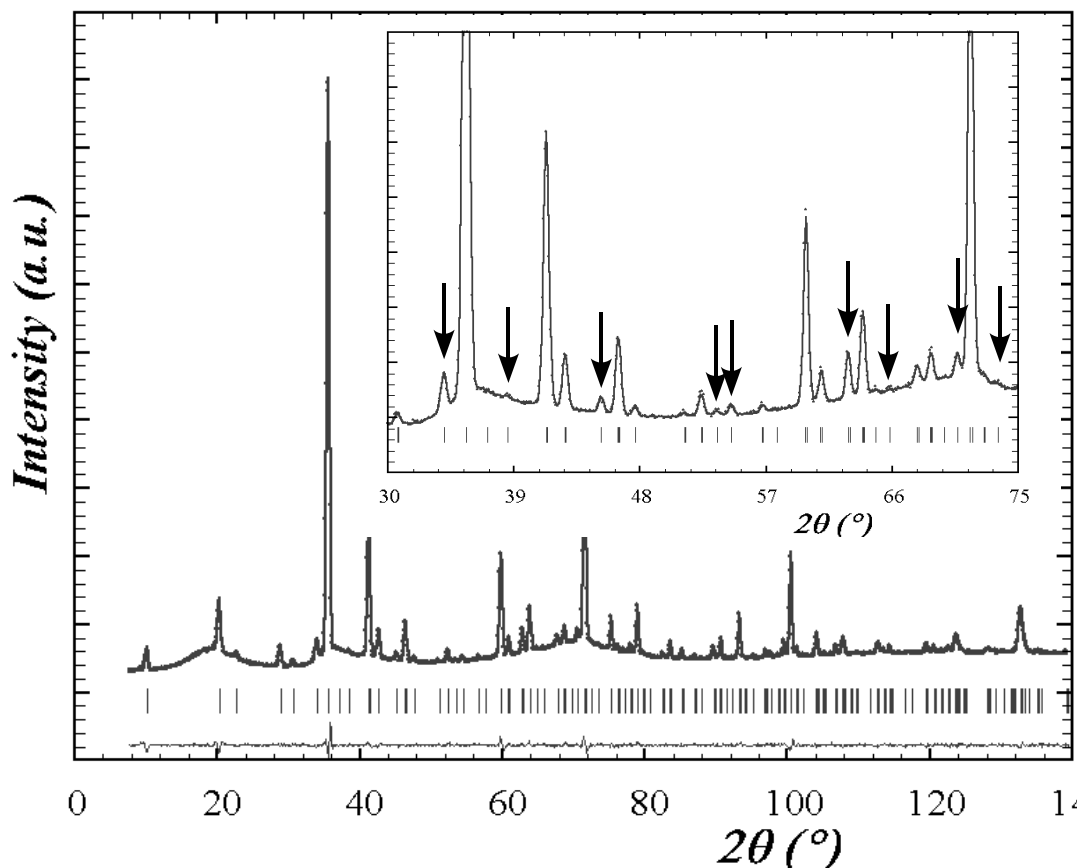


Figure 3.6 - Résultat de l'affinement de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ à 810K, dans le groupe d'espace $P4/nbm$ dans la maille $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ ($a=5.5118(1)$ $c = 7.7762(2)$). Dans l'inset est présentée une région agrandie de l'affinement, mettant en évidence le fit des réflexions de surstructure, indexées par rapport à cette maille. Le diffractogramme a été réalisé sur l'instrument D20 ($\lambda = 1.37\text{\AA}$) à l'ILL Grenoble.

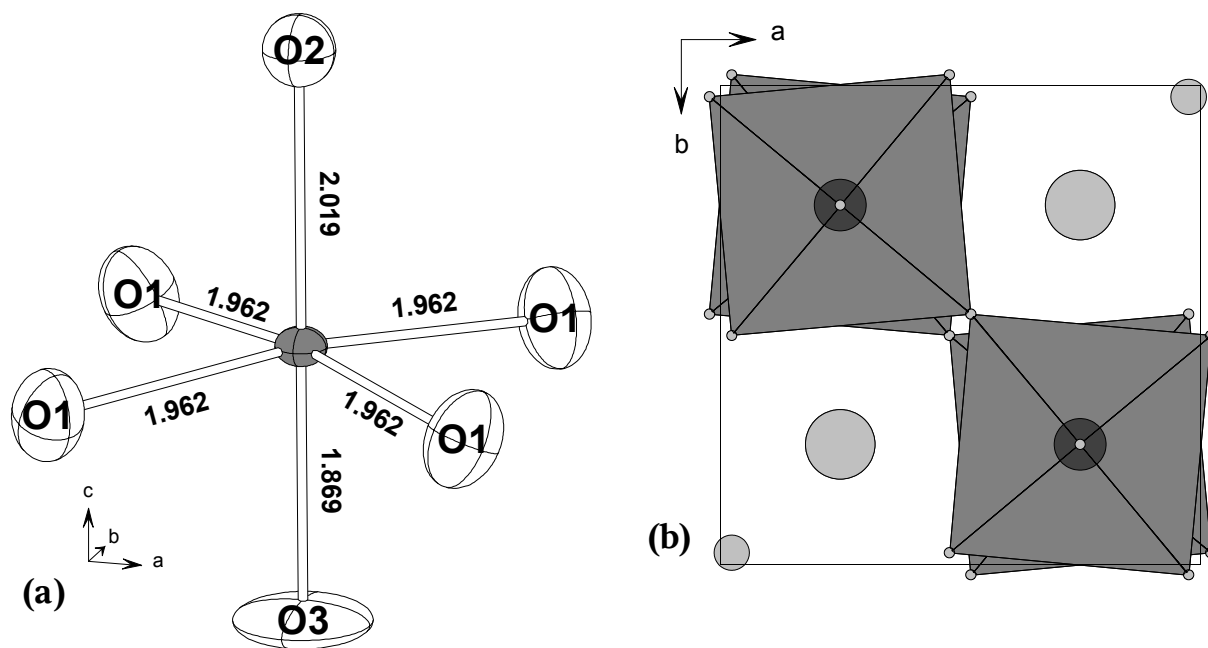


Figure 3.7 - (a) Un octaèdre de la structure du composé $YBaMn_2O_6$ dans la phase $P4/nbm$, dont les atomes sont représentés avec les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope. (b) Projection suivant la direction $[001]$, montrant le "tilt" en antiphase des octaèdres MnO_6 .

| Atome | Coordonnées atomiques | | | B_{ij} anisotropes ($\times 10^{-4}$) | | | | | |
|-------|-----------------------|------------|-----------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
| Y | 3/4 | 1/4 | 1/2 | 216 (9) | 216(9) | 62(7) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Ba | 3/4 | 1/4 | 0 | 102(9) | 102(9) | 30(8) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Mn | 1/4 | 1/4 | 0.2597(6) | 80(6) | 80(6) | 23(6) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O1 | 0.5229(3) | -0.5229(3) | 0.2774(3) | 173(5) | 173(5) | 145(5) | -43(7) | -20(4) | 20(4) |
| O2 | 1/4 | 1/4 | 0 | 156(10) | 156(10) | 79(9) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O3 | 1/4 | 1/4 | 1/2 | 573(27) | 573(27) | 26(10) | 0.0 | 0.0 | 0. |

Tableau 3.3 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes obtenus par affinement du diffractogramme de neutrons enregistré à 810°C .

l'angle de "tilt" est de $\sim 5.3^\circ$. Celui-ci induit la distorsion des polyèdres de coordination des cations sur le site A, yttrium et baryum, qui à son tour, a comme conséquence l'écart de la valence obtenue pour ces cations, par rapport à la valeur attendue (Tableau 3.4).

Le décentrage axial du manganèse dans l'octaèdre MnO₆ induit une légère distorsion de celui-ci. Ceci induit l'élongation de la liaison Mn-O₂, vers l'oxygène de la couche de baryum, et le raccourcissement de la liaison Mn-O₃, vers l'oxygène de la couche d'yttrium. Les distances Mn-O₁, dans le plan équatorial sont équivalentes, avec une valeur intermédiaire à celles des liaisons axiales. La valence calculée des cations de manganèse est de ~3.5.

On remarque sur la *Figure 3.7(a)* ainsi que dans le *Tableau 3.2* que l'ion O₃ est caractérisé par un ellipsoïde d'agitation thermique très anisotrope, le rapport β_{11}/β_{33} étant supérieur à 22. Cette grande anisotropie de l'oxygène O₃ est due au fait qu'il est situé dans la couche d'ions yttrium. Ceux-ci étant très petits, cela permet aux ions oxygène, situés dans le même plan, de vibrer avec des amplitudes importantes. Ceci explique aussi la facilité des réactions d'insertion et de désinsertion des ions oxygène, à des températures relativement basses, et avec des vitesses assez importantes, comme nous l'avons vu dans le *Chapitre II*.

| Liaison | Distance M-O (Å) | Multiplicité | "Bond Valence Sums" | Distorsion (x10 ⁻⁴) |
|---------|------------------|--------------|---------------------|---------------------------------|
| <Y-O1> | 2.609(2) | 8 | 2.20(1) | 23.68 |
| <Y-O3> | 2.7559 | 4 | | |
| <Ba-O1> | 2.910(2) | 8 | 2.71(3) | 18.21 |
| <Ba-O2> | 2.7559 | 4 | | |
| Mn-O1 | 1.962(2) | 4 | 3.49(1) | 5.09 |
| Mn-O2 | 2.019(5) | 1 | | |
| Mn-O3 | 1.869(5) | 1 | | |

| Angle Mn-O-Mn (degré) | "Bond Valence Sums" oxygène |
|-----------------------|-----------------------------|
| Mn-O1-Mn | O1 1.98(1) |
| Mn-O2-Mn | O2 2.13(1) |
| Mn-O3-Mn | O3 2.03(1) |

Tableau 3.4 - Sélection de distances interatomiques et d'angles, les plus significatifs, issus de l'affinement structural du composé YBaMn₂O₆ à 810K dans le groupe d'espace **P4/nbm**.

La distorsion des octaèdres est donnée par la relation :

$$\left(\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_{M-O} - \langle d_{M-O} \rangle}{\langle d_{M-O} \rangle} \right)^2 \right)$$

III.2.c - Structure cristalline de la phase intermédiaire

En diminuant la température en dessous de 750K, on constate des changements importants dans les diffractogrammes de neutrons et de rayons X. La structure cristalline de cette nouvelle phase reste stable jusqu'à 480K, température à laquelle une nouvelle transition est observée dans les diffractogrammes de neutrons et de rayons X. En fait, les mesures de DSC et de susceptibilité magnétique indiquent la présence de deux transitions autour de 500K : l'une à 520K et la deuxième à 480K. La diffraction de neutrons et de rayons X semble indiquer quant à elle un seul changement, correspondant plutôt à la transition observée à 480K dans les mesures de DSC et de susceptibilité. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'étude de la phase observée par les techniques de diffraction entre 750K et 480K et, à la fin de ce sous-chapitre, nous reviendrons sur la deuxième transition, à 520K.

Observation des changements à la transition Si on compare les diffractogrammes correspondant à la phase quadratique et à la phase observée en dessous de 750K, on remarque les changements suivants. Les réflexions de type (hkl) (voir *Figure 3.8(a)*) de la forme quadratique se dédoublent dans la phase de basse température en des réflexions de type (hkl) et (khl) . Les réflexions de type

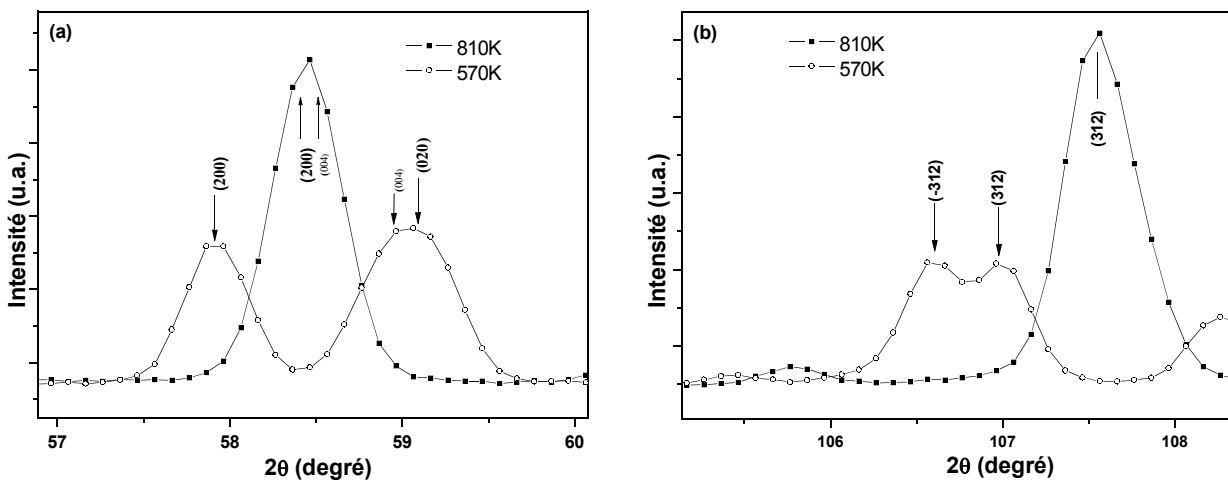


Figure 3.8 - Abaissement de la symétrie de la phase intermédiaire, par rapport à la phase de haute température, mis en évidence par le "splitting" orthorhombique des réflexions (200) et (020) (a) et par le "splitting" monoclinique des réflexions (-312) et (312) (b), indexées par rapport à la maille $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Les clichés de diffraction de neutrons ont été réalisés sur l'instrument D20 avec une longueur d'onde $\lambda=1.88\text{\AA}$.

(hkl) (voir *Figure 3.8(b)*) de la forme quadratique se dédoublent dans la phase de basse température en des réflexions de type ($-hkl$) et (hkl). Le premier type de dédoublement indique une distorsion orthorhombique, tandis que le deuxième implique l'existence d'un angle (β) différent de 90° , et donc d'une distorsion monoclinique.

L'origine de cette distorsion est probablement l'ajout d'un "tilt" supplémentaire des octaèdres par rapport à la structure de la phase quadratique. En effet, Glazer [Glazer72] a montré que le "tilt" des octaèdres avec des exposants négatifs (dans la notation symbolique de Glazer) suivant deux directions, implique un angle entre ces deux directions, différent de 90° , tandis que le même type de "tilt", avec des valeurs différentes pour chaque direction, suivant les trois directions ($a^*b^*c^*$), conduit à une maille dans laquelle $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Dans notre cas, un seul angle a été trouvé différent de 90° , et on suppose donc l'ajout d'un seul "tilt" par rapport à la phase quadratique.

La symétrie et la maille de la phase La première approche pour trouver la maille de la phase intermédiaire a consisté à se reporter au diagramme de Howard et Zhang [Howard03] (*Figure 3.4*) et de tester les sous-groupes du groupe $P4/nbm$. On voit sur la *Figure 3.4* que le groupe $P4/nbm$ a deux sous-groupes : le groupe $C2/m$, avec une maille $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, et le groupe $P2/c$, avec une maille $2a_p \times \sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$. En affinant les clichés de diffraction de rayons X et de neutrons, en mode "full pattern matching", avec les deux mailles, nous avons constaté que seule la première maille prenait en compte toutes les réflexions observées. Nous avons donc choisi d'utiliser le groupe d'espace $C2/m$, avec une maille $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, pour affiner la structure cristalline de la phase de température intermédiaire.

Remarque Nous avons cependant observé, dans le cas du cliché de diffraction de rayons X une anomalie. Dans le domaine des grandes valeurs de 2θ , il y a un décalage, pas très important mais quand même observable, entre la position calculée et celle observée expérimentalement dans le cas de certains pics. Dans l'hypothèse d'une autre maille, nous avons cherché, à l'aide des différents logiciels tels que Dicvol04 [Boultif04], Treor [Werner85], Ito [Visser69], McMaille [Le Bail04], Crysfire [Shirley02] en changeant les divers paramètres accessibles par les logiciels. Toutes les recherches ont conduit à la maille trouvée ci-dessus. Nous avons aussi essayé d'introduire dans l'affinement une distorsion triclinique, en gardant la même maille, mais aucune amélioration n'a été observée. Comme les diffractogrammes de neutrons ne présentent apparemment pas les problèmes de ce type, nous avons décidé de continuer l'étude cristallographique, en ne considérant que les données obtenues par diffraction des neutrons.

| Atomes | Position de Wyckoff | |
|--------|---------------------|-------------------|
| | <i>P4/nbm</i> | <i>C2/m</i> |
| Y | 2d | 4i |
| Ba | 2c | 4i |
| Mn | 4g | 8j |
| O1 | 8m | 4i, 4i; 8j |
| O2 | 2a | 4g |
| O3 | 2b | 4h |

Tableau 3.5 - "Splitting" des positions atomiques lors de la transition structurale quadratique-monoclinique dans le composé $YBaMn_2O_6$. On remarque, dans le cas du groupe *C2/m*, l'existence de deux sites cristallographique différents, (deux sites **4i**) pour deux des ions oxygène équatoriaux. Les deux autres sont équivalents et occupent le site **8j**.

Affinement de la structure cristalline dans la phase intermédiaire. L'affinement de la structure cristalline a été fait sur les deux diffractogrammes de neutrons réalisés à Grenoble, sur l'instrument D20, avec deux longueurs d'onde différentes : $\lambda=1.88\text{\AA}$ et $\lambda=1.37\text{\AA}$.

Le résultat de l'affinement est présenté dans la *Figure 3.9*. Les coordonnées atomiques obtenues et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont présentés dans le *Tableau 3.6*. On remarque que la distorsion des polyèdres de coordination des cations yttrium et baryum (*Tableau 3.7*) augmente. La raison de cette variation est le "tilt" supplémentaire des octaèdres dans la phase monoclinique. Ces distorsions induisent à leur tour, des écarts de la valence de ces cations, calculée avec le modèle BVS, par rapport aux valeurs attendues. Quant à la distorsion des octaèdres MnO_6 , elle ne varie que très légèrement. Ceci confirme un fait bien connu: la rotation des octaèdres se produit pour diminuer l'espace laissé libre par une petite terre rare, augmentant la distorsion de sa sphère de coordination, tandis que la distorsion des octaèdres MnO_6 reste inchangée ou varie légèrement. L'état de valence du cation manganèse calculée avec le modèle BVS, est de 3,5, correspondant à la valeur attendue pour un cation manganèse à l'état de valence intermédiaire, au dessus de T_{CO} .

Comme on peut le voir sur la *Figure 3.10*, cette structure est caractérisée par la rotation des octaèdres en opposition de phase, suivant les directions **[001]** et **[100]**, identifiée par $a^*b^*c^*$ dans la

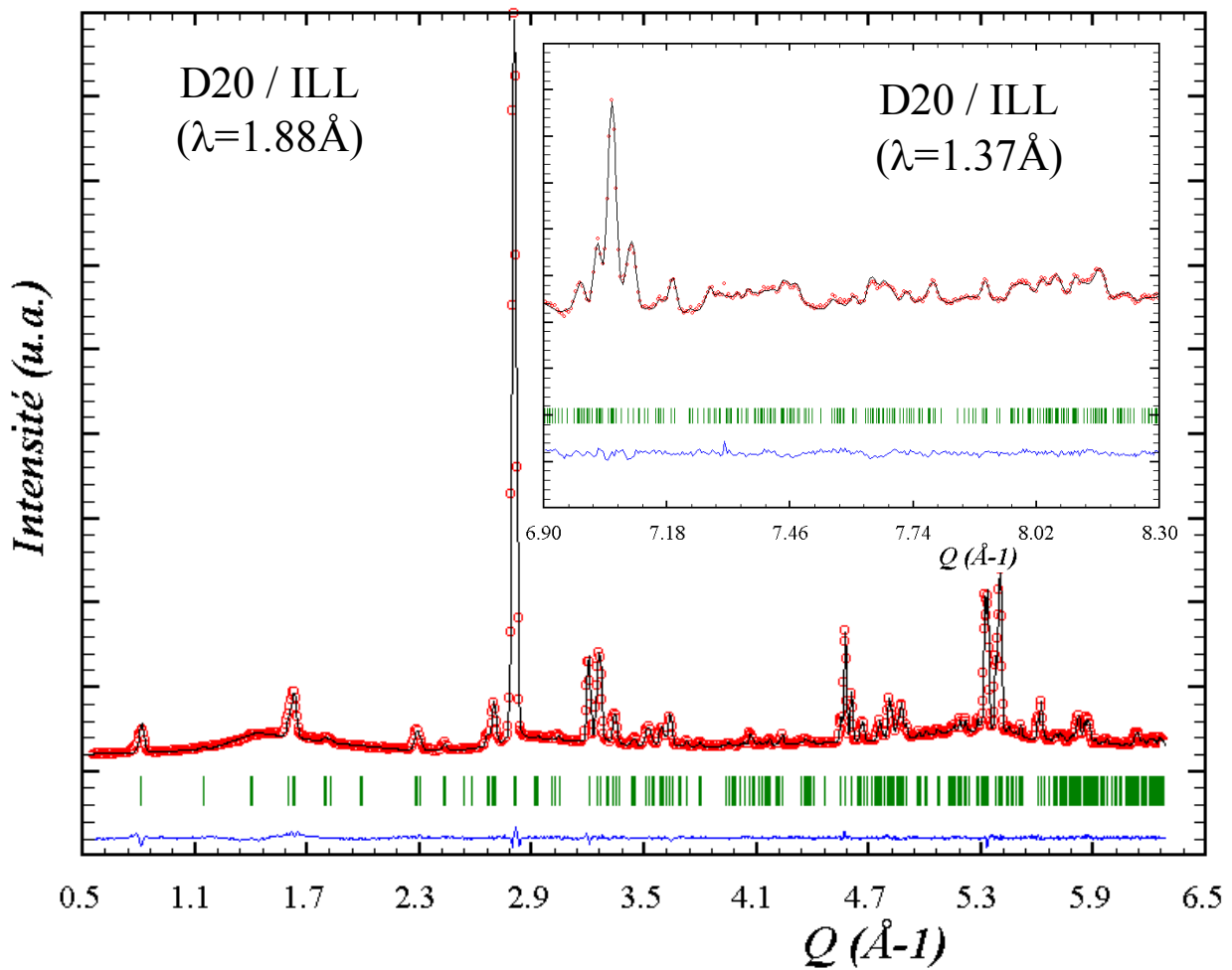


Figure 3.9 - Résultat de l'affinement de deux diffractogrammes de neutrons du composé YBaMn_2O_6 dans la phase intermédiaire ($T = 570\text{K}$), avec le groupe d'espace $\mathbf{C2/m}$. Le résultat correspondant au cliché réalisé avec $\lambda=1.88\text{\AA}$ est représenté en entier, tandis que pour le diffractogramme réalisé avec $\lambda=1.37\text{\AA}$ seule une région agrandie, correspondant aux grandes valeurs de Q , est présentée.

$$\mathbf{a} = 90.2955(9), \mathbf{b} = 7.7308(1), \mathbf{c} = 7.6937(1), \beta = 7.8466(1)$$

$$R_{\text{wp}} = 6.84, R_{\text{B}} = 3.45, R_{\text{F}} = 3.06, \chi^2 = 2.67 \text{ (pour } \lambda=1.37\text{\AA)}$$

notation de Glazer, confirmant donc l'hypothèse de départ. L'angle de rotation des octaèdres sera calculé en prenant en compte le fait que la modulation des ions oxygène n'a pas la même valeur pour tous les ions du plan perpendiculaire à la direction de rotation. Pour cela nous avons mesuré les angles dièdres O-Mn-Mn-O, représentatifs pour ce type de rotation, entre deux octaèdres consécutifs, et leur moyenne divisée par deux sera considérée comme l'angle de "tilt". Ainsi, pour la rotation des octaèdres suivant la direction $[100]$, les angles dièdres varient entre 6.07° et 21.63° ,

| Atome | Position | Coordonnées atomiques | | | Biso |
|-------|----------|-----------------------|------------|------------|---------|
| | Wyckoff | x | y | z | |
| Y1 | 4i | 0.2399(6) | 0 | 0.4973(6) | 1.37(4) |
| Ba1 | 4i | 0.2449(8) | 0 | -0.0042(9) | 0.73(7) |
| Mn1 | 8j | -0.0027(7) | -0.2507(9) | 0.2593(4) | 0.57(4) |
| O1a | 8j | 0.2494(6) | 0.2709(4) | 0.2805(4) | 1.69(4) |
| O1b | 4i | 0.9745(4) | 0 | 0.7553(6) | 1.46(8) |
| O1c | 4i | 0.4797(7) | 0 | 0.2998(6) | 1.27(7) |
| O2 | 4g | 0 | -0.2645(7) | 0 | 1.07(7) |
| O3 | 4h | 0 | 0.2045(6) | ½ | 2.00(9) |

Tableau 3.6 – Positions atomiques obtenues lors de l'affinement de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ dans la phase intermédiaire (groupe d'espace $C2/m$).

| Liaison | Distance M-O | multiplicité | Distorsion $\times 10^{-4}$ | BVS |
|---------|--------------|--------------|-----------------------------|---------|
| <Y-O> | 2,542(2) | 12 | 17,3 | 2,28(1) |
| <Ba1-O> | 2,844(8) | 12 | 31,5 | 2,84(2) |
| Mn-O1a | 1,992(7) | 1 | | |
| Mn-O1a | 1,959(7) | 1 | | |
| Mn-O1b | 1,944(7) | 1 | | |
| Mn-O1c | 1,947(7) | 1 | 3,5 | 3,53(2) |
| Mn-O2 | 2,007(3) | 1 | | |
| Mn-O3 | 1,894(3) | 1 | | |

| Angle Mn-O-Mn (degré) | | "Bond Valence Sums" oxygène | |
|-----------------------|----------|-----------------------------|--------|
| Mn-O1a-Mn | 166,7(5) | O1a | 2,0(1) |
| Mn-O1b-Mn | 165,2(6) | O1b | 1,9(1) |
| Mn-O1c-Mn | 159,7(6) | O1c | 2,2(1) |
| Mn-O2-Mn | 173,9(3) | O1d | 1,9(1) |
| Mn-O3-Mn | 158,4(3) | O1e | 2,2(1) |

Tableau 3.7 - Les distances cation - anion et les angles Mn-O-Mn représentatifs de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ dans la phase intermédiaire

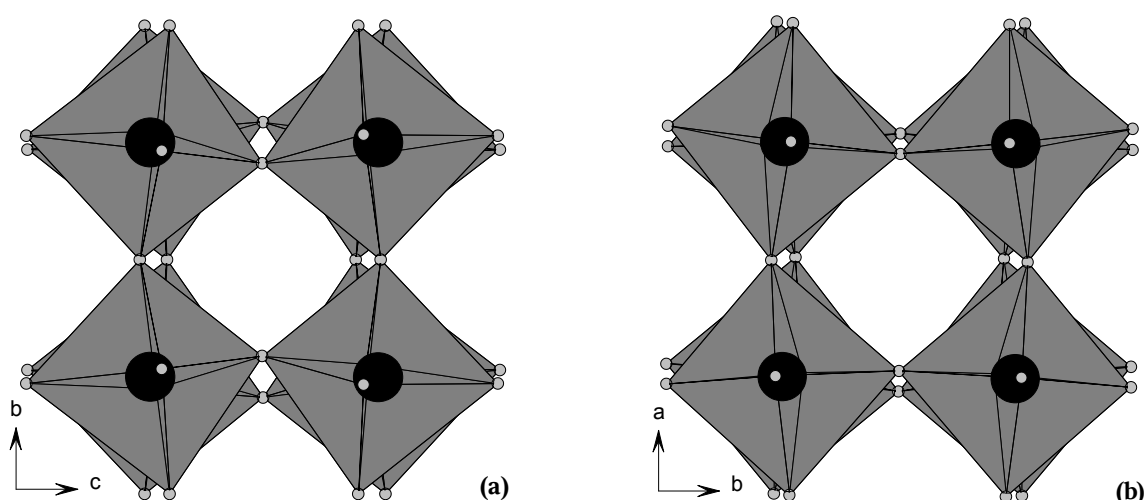


Figure 3.10 - Projection d'une partie de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ dans la phase monoclinique, suivant les directions $[100]$ (a) et $[001]$ (b), mettant en évidence le "tilt" des octaèdres suivant ces directions.

conséquence de la modulation inégale des ions oxygène se déplaçant vers la couche des ions de baryum ou yttrium, conduisant à un angle de "tilt" de $\sim 6,6^\circ$.

Les angles Mn-O-Mn sont fortement influencés par la rotation des octaèdres. A haute température, dans le plan **ab**, ils étaient déjà différents de 180° , en raison du "tilt" suivant la direction $[001]$ ($Mn-O^{eq}-Mn = 166^\circ$). Dans la phase monoclinique la valeur moyenne des angles Mn-O-Mn dans le plan **ab** diminue ($Mn-O^{eq}-Mn \sim 163,8^\circ$). Dans cette phase, ce sont surtout les angles Mn-O-Mn suivant la direction $[100]$ qui sont affectés. L'angle Mn-O3-Mn subit une déviation plus importante par rapport à la valeur idéale de 180° obtenue dans la phase quadratique, en comparaison avec l'angle Mn-O2-Mn, car le premier est défini par l'oxygène (O3) contenu dans le plan des ions yttrium qui a une modulation plus importante que l'ion oxygène contenu dans le plan des ions baryum (O2).

III.2.d - Structure cristalline de la phase "d'ordre de charges"

Le tour de la littérature. Les résultats structuraux publiés à ce jour dans la littérature, concernant la structure des composés $RBaMn_2O_6$ dans le cas de terres rares de petite taille (Y et Tb), convergent essentiellement vers deux modèles. Ceux-ci ont été proposés suite à des affinements structuraux de diagrammes de diffraction de neutrons, corroborés avec des analyses de diagrammes de diffraction d'électrons ou diffraction résonante des rayons X.

Le premier modèle a été proposé par Williams et Atfield [Williams02] dans le cas du composé au terbium, $TbBaMn_2O_6$. Ces auteurs ont d'abord observé que les distorsions structurales abaissaient la symétrie de $P4/nmm$ (du composé $TbBaMn_2O_5$) à $P2_1/m$, dans la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. La présence de réflexions de surstructure du type $(h\ k/2\ l)$ avec $k = 2n + 1$, a été attribué à l'ordre de charges et à l'ordre orbital. Ces surstructures ont conduit les auteurs à considérer un groupe moins symétrique que le groupe $P2_1/m$. La solution finale, qui prend en compte toutes les réflexions, est le groupe d'espace $P-1$, dans la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Vu le nombre important de paramètres à affiner (20 atomes dans la position générale) et le petit nombre de réflexions de surstructure observées dans le cliché de diffraction, les auteurs ont été obligés d'imposer des contraintes. Celles-ci ont été imposées de manière à réduire les contraintes dans le plan TbO et de manière à obtenir un ordre orbital dans le plan MnO_2 . Le résultat final de l'affinement est en accord avec le modèle ionique de l'ordre de charges: les quatre cations manganèse peuvent être groupés en deux paires, avec des valences de 3,45 et de 3,67, soit un écart de $\sim 20\%$ par rapport à un ordre de charges idéal Mn^{3+}/Mn^{4+} . Le type d'ordre de charges et orbital observé est différent de celui obtenu dans les composés désordonnés, $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$. Dans le composé $TbBaMn_2O_6$, les plans ab , constitués de chaînes en zig-zag, seront empilés de telle manière que le résultat est un ordre de charges tridimensionnel de type "NaCl", dans lequel chaque cation " Mn^{4+} " a comme premier voisin des cations " Mn^{3+} " et vice-versa.

Le deuxième modèle a été proposé par Nakajima et al. [Nakajima04], cette fois pour le composé à l'yttrium, $YBaMn_2O_6$. Ces auteurs ont indexé les clichés de diffraction de rayons X et de neutrons dans la maille monoclinique non-doublée suivant \mathbf{b} , $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, et dans le groupe d'espace $P2$. En affinant la structure cristalline avec ce modèle, ils ont trouvé que les manganèse occupent deux sites cristallographiques, et sont caractérisés par des distances moyennes $\langle Mn-O \rangle$ de $1,96(2)\text{Å}$ et de $1,93(2)\text{Å}$, auxquelles correspondent respectivement les valences 3,56 et 3,80. Ces auteurs ont aussi entrepris une étude par diffraction d'électrons, qui a mis en évidence une maille plus grande que celle obtenue par diffraction de rayons X et de neutrons. Les réflexions observées par la diffraction d'électrons, ont pu être indexées avec une maille doublée suivant \mathbf{b} et \mathbf{c} , $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$. En corroborant ceci avec les résultats de l'affinement, ils ont construit un modèle similaire à celui obtenu pour les manganites désordonnées, mais dans lequel les plans ab , formés de chaînes en zigzag, sont empilés suivant \mathbf{c} dans la succession $\alpha\alpha\beta\beta$, la différence entre les deux types de plans étant une rotation de 90° des orbitales dz^2 .

La maille de la phase d'ordre de charges : Réflexions de surstructure. La diffraction des électrons nous renseigne sur deux points importants en ce qui concerne la maille de l'ordre de charges. Premièrement, grâce à cette technique on a pu observer le vecteur de propagation $q = (00\frac{1}{2})$ par rapport à la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, qui indique donc un paramètre de maille $c = 4\mathbf{a}_p$, alors que les techniques de diffraction de neutrons et de rayons X n'ont observé qu'un paramètre $c = 2\mathbf{a}_p$. Ceci a aussi été observé dans le cas des composés d'autres terres rares : R = Y par Uchida et al. [Uchida02] et Nakajima et al. [Nakajima04], R = Tb par Uchida et al. [Uchida02] et Arima et al. [Arima02] et pour R = Eu et Sm par Uchida et al. [Uchida02]. Il est donc très probable que ce vecteur de propagation soit caractéristique de la maille d'ordre de charges de toutes les manganites ordonnées sur le site A. Le deuxième point concerne le vecteur $q = (0 \frac{1}{2} 0)$, qui a aussi été observé dans toutes les études par diffraction d'électrons mentionnées auparavant. Comme nous l'avons déjà vu, Williams et Attfield [Williams02] ont observé ce vecteur de propagation avec la diffraction de neutrons dans le composé avec R = Tb, et ils l'ont attribué à la mise en ordre de charges. Dans le cas du composé à l'yttrium, Nakajima et al. [Nakajima04] n'ont observé aucune réflexion de surstructure correspondant au vecteur de propagation $q = (0 \frac{1}{2} 0)$, quoique la diffraction d'électrons ait indiqué le contraire. Ils ont expliqué ceci par le fait que l'intensité de ces réflexions était trop faible pour pouvoir être observée par diffraction de neutrons et de rayons X.

Cas de notre composé L'analyse du cliché de diffraction des rayons X, réalisé sur le composé YBaMn_2O_6 synthétisé pendant ce travail, montre la présence d'un nombre important de réflexions de surstructure qui ont pu être indexées avec un vecteur de propagation $q=(0, \frac{1}{2}, 0)$ par rapport à la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, avec des intensités non-négligeables et bien séparées. Le même type de réflexions a aussi été observé dans le cliché de diffraction de neutrons mais, en raison de la résolution instrumentale, le degré de recouvrement des réflexions est plus important et les pics sont moins bien séparés. Le fait que ces réflexions soient visibles par diffraction des rayons X, implique que leur origine est à la fois l'ordre de charges, mais aussi la modulation de gros cations, auxquels les rayons X sont particulièrement sensibles. La modulation de la position des cations a déjà été observée dans la phase monoclinique, induite par l'ajout du "tilt" supplémentaire des octaèdres suivant la direction [100]. Dans le *Tableau 3.8*, nous avons dressé la liste d'une partie des réflexions les plus intenses observées par diffraction de rayons X.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la terre rare sur l'intensité de ces réflexions. Tandis que dans les cas des petites terres rares ces réflexions sont relativement intenses, lorsqu'on augmente la taille de la terre rare, elles deviennent de plus en plus faibles. Afin de pouvoir

les observer, nous avons été obligés de réaliser des mesures avec des temps de comptage très grands, en limitant le domaine enregistré à un intervalle de quelques degrés autour des réflexions attendues. Sur le *Figure 3.11* est présentée l'évolution des réflexions de surstructure, $(2\ 3/2\ 0)$ et $(1\ 1/2\ 3)$ (indexées par rapport à la maille non-doublée suivant **b**), en fonction de la terre rare, mesurées à la température ambiante. Le composé au néodyme n'est pas représenté car, à la température ambiante, on observe un mélange de phases : la phase d'ordre de charges et la phase intermédiaire, comme on le verra dans le *Chapitre V*. Remarquons que la seule manière de normaliser l'intensité des réflexions est de se reporter au bruit de fond, ce qui ne nous permet pas d'obtenir une variation absolue. Nous pensons cependant que la variation obtenue est une bonne approximation de la variation réelle, mais ce qu'il faut surtout remarquer, c'est la présence des réflexions de surstructure pour tous les composés présentés sur la figure. Nous avons ainsi montré que l'observation, ou l'absence de réflexions de surstructure correspondant au vecteur de propagation $q=(0, 1/2, 0)$ est plutôt un problème expérimental, qui peut être surmonté par des mesures réalisées avec des temps de comptage suffisamment élevés.

Les mesures réalisées sur nos échantillons ont cependant indiqué l'absence de réflexions correspondant à l'autre vecteur de propagation, $q=(0, 0, 1/2)$, observées dans les clichés de diffraction d'électrons. Ceci est probablement dû au fait que leur intensité est beaucoup trop faible. Compte tenu de toutes ces observations, la maille qui décrit le mieux les diffractogrammes réalisés sur le

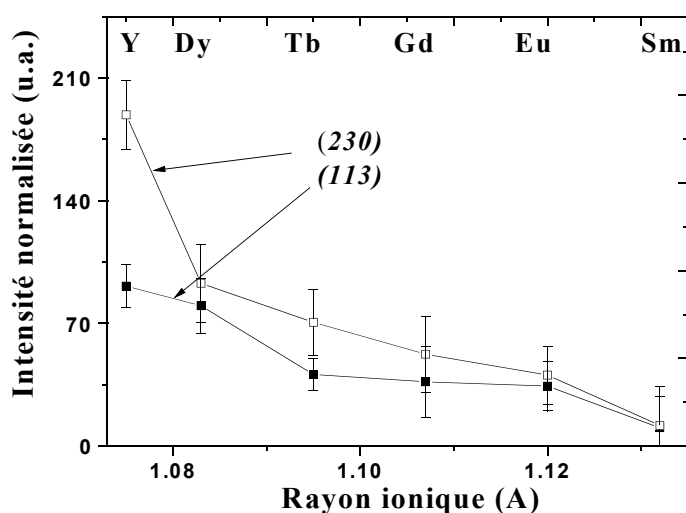


Figure 3.11 - Variation de l'intensité de deux réflexions de surstructure en fonction de la taille de la terre rare

| hkl | $Q(\text{Å}^{-1})$ | hkl | $Q(\text{Å}^{-1})$ |
|--------------|--------------------|--------------|--------------------|
| $0\ 1/2\ 2$ | 1.746 | $2\ 3/2\ 0$ | 2.843 |
| $1\ 3/2\ 0$ | 2.051 | $0\ 5/2\ 0$ | 2.845 |
| $1\ 3/2\ 1$ | 2.213 | $-2\ 1/2\ 2$ | 2.860 |
| $2\ 1/2\ 0$ | 2.344 | $2\ 1/2\ 2$ | 2.874 |
| $0\ 3/2\ 2$ | 2.375 | $1\ 5/2\ 0$ | 3.064 |
| $-1\ 3/2\ 2$ | 2.629 | $-1\ 5/2\ 1$ | 3.174 |
| $-1\ 1/2\ 3$ | 2.779 | $1\ 5/2\ 1$ | 3.175 |
| $1\ 1/2\ 3$ | 2.789 | $0\ 1/4\ 4$ | 3.350 |

Tableau 3.8 - Une partie des réflexions de surstructure observées dans le cliché de diffraction de rayons X du composé YBaMn_2O_6 .

composé YBaMn_2O_6 est: $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$ ($5 \times 11 \times 7$), dans le groupe d'espace triclinique $P-1$. En effet, un affinement en mode "Full Pattern Matching" donne un bon accord, prenant en compte toutes les réflexions. Mais avant d'étudier la phase d'ordre de charges, nous allons faire quelques remarques concernant l'évolution de la maille en fonction de la température ainsi que de la nature de la transition d'ordre de charges.

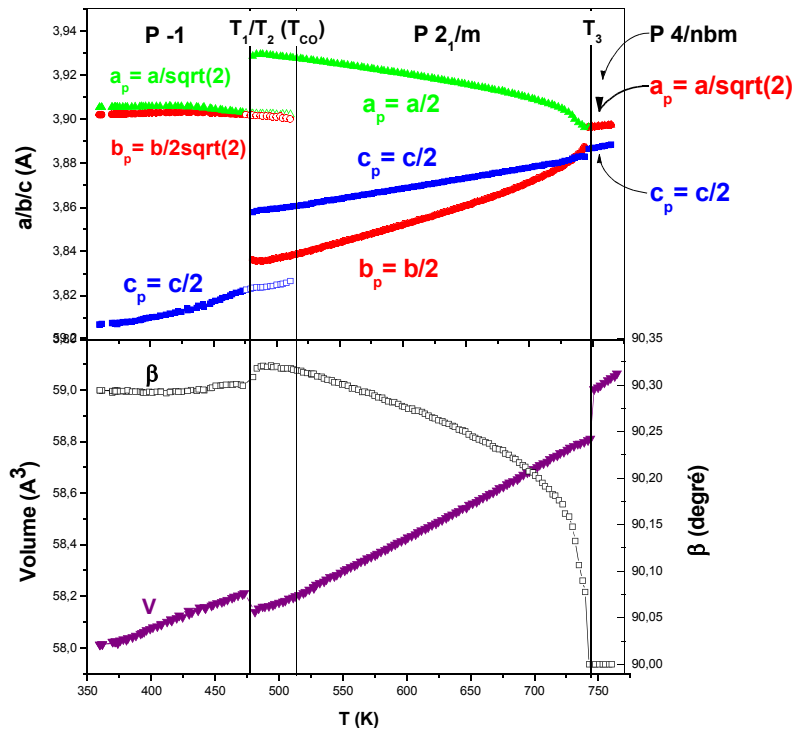


Figure 3.12 - Évolution de la maille du composé YBaMn_2O_6 dans ses trois phases cristallines. Les paramètres de maille sont donnés par rapport à la maille de la perovskite simple $a_p \times a_p \times a_p$. Les symboles vides dans la figure du haut, dans le domaine de température 470K-525K représentent la variation des paramètres de la phase triclinique dans le domaine biphasé.

Évolution de la maille en fonction de la température. En introduisant les données des diffractogrammes de neutrons dans un affinement cyclique, nous avons obtenu l'évolution des paramètres de maille dans les trois phases cristallines à mesure que la température croît. Le résultat ainsi obtenu est reporté sur la Figure 3.12. Les paramètres de maille représentés sont donnés par rapport à la maille $a_p \times a_p \times a_p$. De 300K jusqu'à T_{CO} , le paramètre c_p augmente légèrement, tandis que a_p et b_p restent pratiquement constants. A T_{CO} , a_p et c_p augmentent brusquement, alors que b_p diminue brusquement aussi. La distorsion orthorhombique ($a_p > b_p$), qui est très importante à T_{CO} ,

diminue au fur et à mesure que la température augmente, par diminution de a_p et augmentation de b_p . Au dessus de 750K, dans la phase quadratique, les deux paramètres prennent la même valeur. Le paramètre c_p augmente de manière linéaire dans la phase monoclinique, le passage dans la phase quadratique se faisant avec une petite remontée. L'angle β reste pratiquement constant dans la phase triclinique, mais lorsque l'on passe dans la phase monoclinique, il augmente légèrement et ensuite diminue rapidement, tendant vers la valeur de 90° de la phase quadratique. Le volume de la maille augmente linéairement à travers les trois phases. Le passage de la phase triclinique à la phase monoclinique se fait avec diminution du volume, du à la délocalisation des électrons.

Au début de ce chapitre, nous avons vu dans nos mesures DSC que la transition d'ordre de charges présentait une hystérèse de $\sim 20\text{K}$, indiquant une transition du premier ordre. Nakajima et al.. [Nakajima04] ont observé, lors de mesures DSC effectuées à la même vitesse que nous, c'est à dire à $20\text{K}/\text{min}$, une hystérésis de seulement quelques degrés, et ils ont conclu qu'il s'agissait d'une transition de quasi deuxième ordre. Sur la *Figure 3.13*, nous avons reporté une série de clichés de diffraction des neutrons enregistrés dans ce domaine de température. On constate que lorsque la température augmente, des réflexions de la phase monoclinique apparaissent, tandis que celles de la phase triclinique disparaissent. On a simultanément la présence des deux phases, indiquant donc une transition du premier ordre.

Nous avons affiné les clichés de diffraction de neutrons réalisés dans ce domaine de température en utilisant les deux phases afin d'observer l'évolution du rapport entre celles-ci. Vu le grand nombre de paramètres à affiner, les coordonnées atomiques ont été fixées respectivement à celles obtenues à la température ambiante et à 570K, pour les deux phases, et seuls les paramètres de maille et les facteurs d'échelle ont été affinés. Le résultat, obtenu à partir des mesures de diffraction de neutrons, est présenté sur la *Figure 3.14*, et il confirme encore une fois qu'il s'agit bien d'une transition du premier ordre, pour laquelle l'étendue du domaine biphasé est d'environ 40K.

Nature de la transition T_2 . Les mesures de DSC et de susceptibilité magnétique indiquent la présence d'une autre transition (observée à 520K dans les mesures de susceptibilité, et à 540K dans les mesures DSC) notée T_2 , en plus des deux transitions trouvées par diffraction de neutrons et de rayons X. Pour cette transition, les mesures de diffraction des rayons X et des neutrons ne présentent apparemment, aucun changement. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce n'est pas une transition structurale, ou bien que s'il s'agit seulement d'une transition structurale, elle implique des changements mineurs, détectables seulement si l'on travaille dans des conditions de très haute résolution. D'un autre côté, nous avons vu, lors de l'affinement des diffractogrammes de neutrons

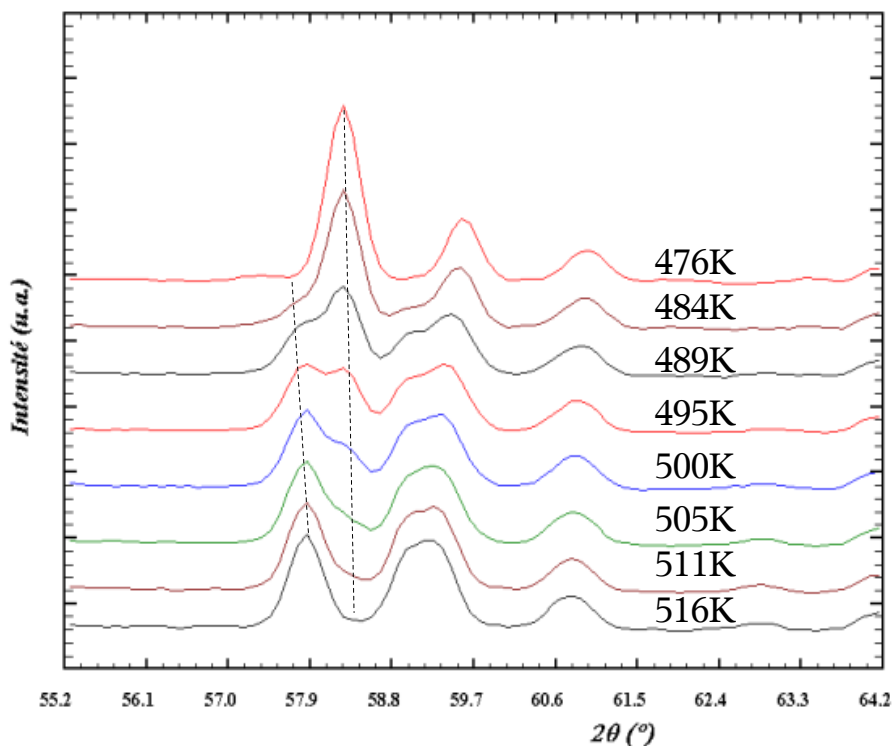


Figure 3.13 - Évolution d'un groupe de réflexions à travers la transition d'ordre des charges. Les lignes pointillées indiquent l'augmentation et la diminution de l'intensité de deux réflexions, en fonction de la température, pour les deux phases dans le domaine biphasé. ($D20$, $\lambda = 1.88\text{\AA}$)

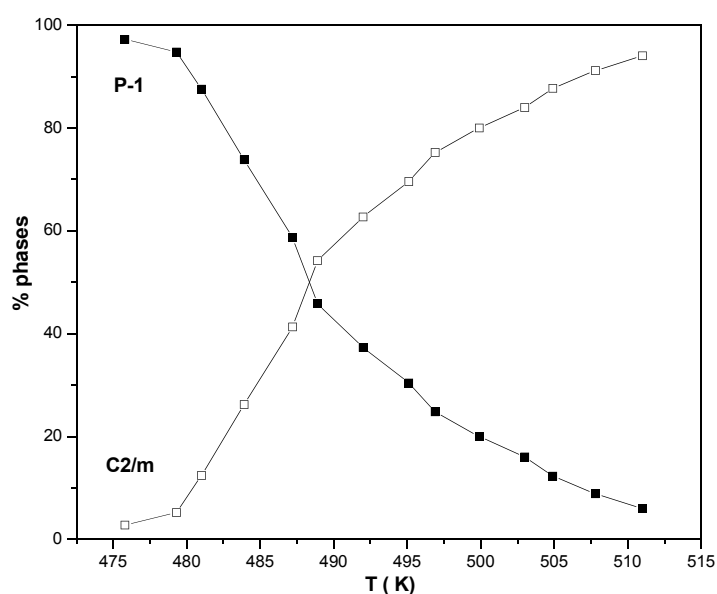


Figure 3.14 - Variation du pourcentage de la phase triclinique (**P-1**) et monoclinique (**C2/m**) dans le domaine biphasé, issue de l'affinement de diffractogrammes des neutrons ($D20$, $\lambda = 1.88\text{\AA}$).

(voir *Figure 3.12*), que le domaine biphasé, correspondait à peu près à l'intervalle compris entre les transitions T_1 et T_2 . Nous pouvons alors faire l'hypothèse qu'en fait, les deux transitions observées dans les mesures de DSC et de susceptibilité, correspondent au début et à la fin d'une seule transition structurale : celle d'ordre de charges.

Affinement combiné rayons X-neutrons de la structure cristalline du composé YBaMn_2O_6 dans la phase d'ordre de charges à température ambiante. Les deux modèles structuraux déjà publiés, révèlent que ces composés ont des structures assez complexes. En tenant compte de ceci, et surtout de la présence, dans les diffractogrammes réalisés sur poudres, de réflexions de surstructure de faible intensité, mais ayant cependant un poids important dans la détermination exacte de la structure, il nous a paru impératif d'utiliser des données de bonne qualité afin de rassembler un nombre important de réflexions de surstructure qui permettront de réaliser un affinement non-contraint. Le cas idéal serait d'affiner la structure à partir de données de diffraction obtenues sur un échantillon monocristallin, mais comme à ce jour nous n'avons pu encore synthétiser de monocristaux de cette composition, la meilleure solution a été de combiner diffraction de neutrons et de rayons X dans un affinement unique. De cette manière, on profite à la fois de la bonne précision dans la détermination de la maille et des positions atomiques des gros cations par la diffraction des rayons X, et de la sensibilité de la diffraction des neutrons en ce qui concerne la position des ions oxygène et des paramètres d'agitation thermique. Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur l'instrument de haute résolution 3T2 au LLB de Saclay, avec une longueur d'onde $\lambda=1.225\text{\AA}$, dans le domaine $7^\circ < 2\theta < 125^\circ$, avec un pas de 0.05° . La mesure de diffraction de rayons X a été réalisée avec un diffractomètre haute résolution Philips X'Pert, équipé d'un monochromateur avant ($\text{Cu K}_{\alpha 1}$, avec une longueur d'onde $\lambda = 1.54056\text{\AA}$), et d'un détecteur X-Celerator (muni d'un grand nombre de cellules de détection), avec un pas de 0.016° .

Nous avons d'abord testé le modèle contraint, proposé par Williams et Atfield [Williams02]. Ces contraintes sont évidentes dans le *Tableau 3.9* où sont présentées les positions atomiques ainsi qu'une sélection des distances interatomiques obtenues par l'affinement contraint.

Sur la *Figure 3.15(a)*, on voit le résultat de l'affinement combiné (seul l'affinement des rayons X est représenté), avec un zoom de la région où les réflexions de surstructure sont les plus intenses, montrant que les contraintes imposées ne donnent pas un affinement satisfaisant pour ces réflexions. Dans le cas du diffractogramme de neutrons, la situation est semblable.

Nous avons aussi fait un test avec le composé $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$, mais comme nous ne disposons que de données de diffraction X, ce qui rend impossible un affinement complet de la structure,

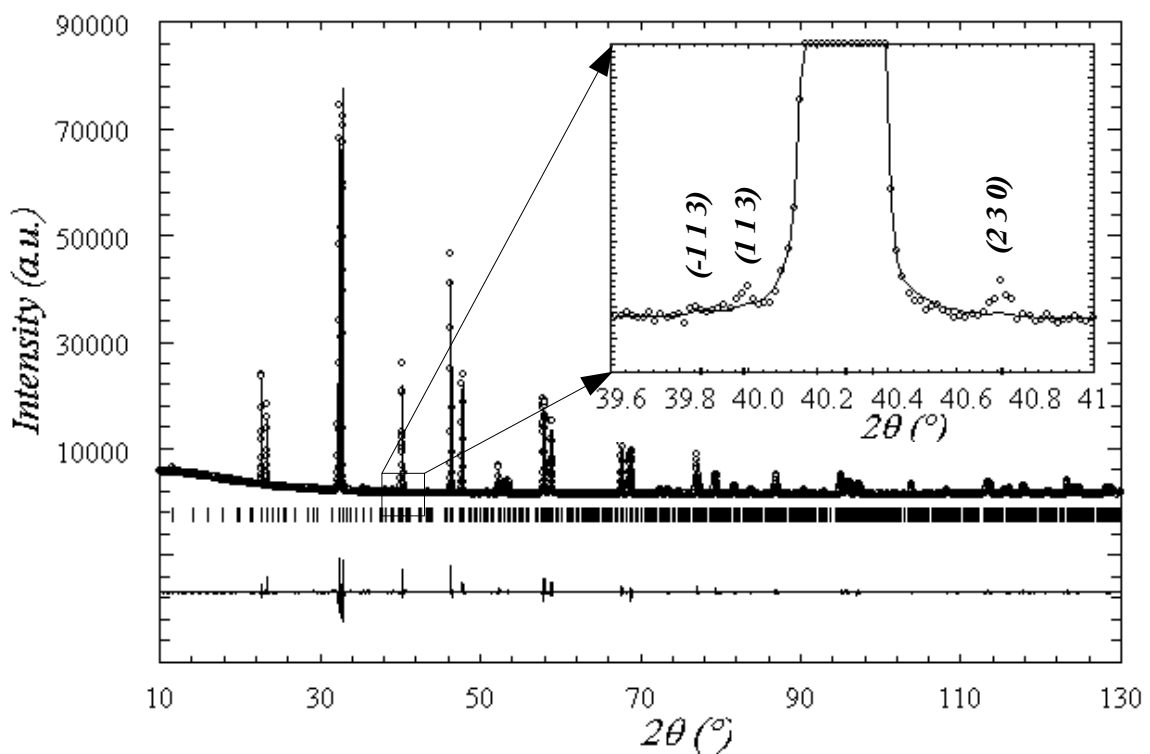
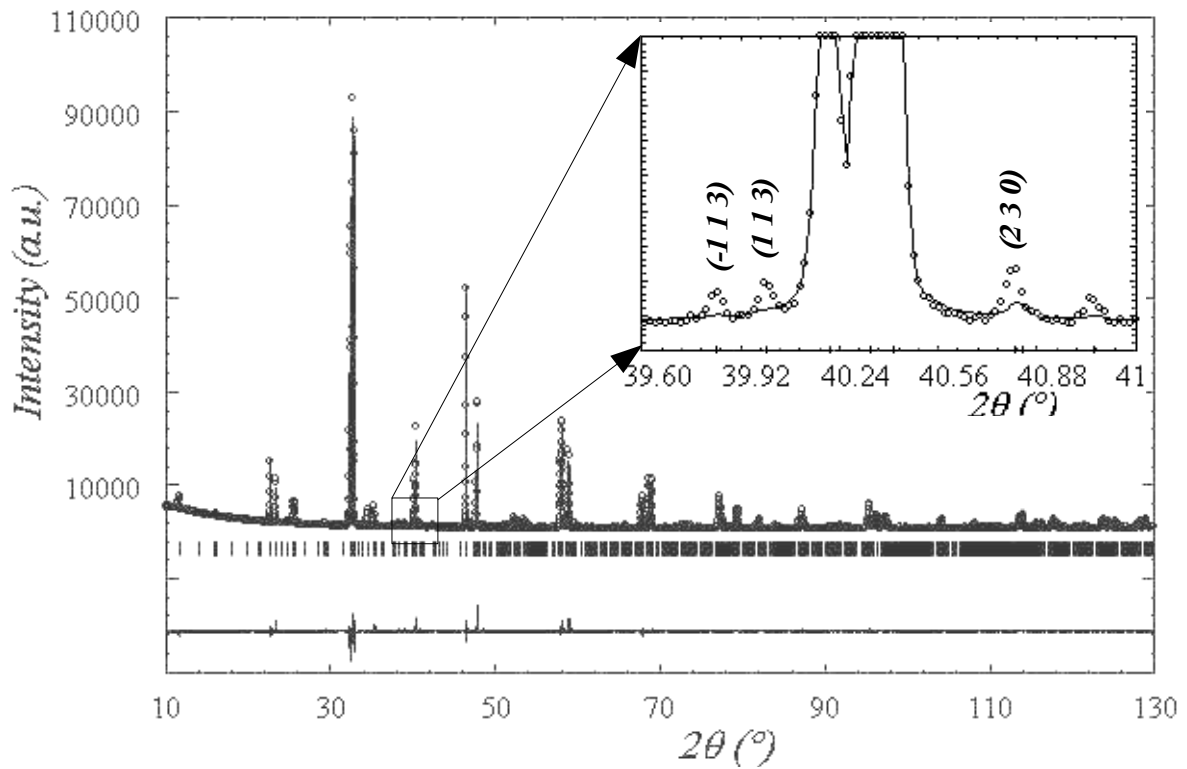


Figure 3.15 - (a) Affinements combinés rayons X - neutrons, de la structure cristalline du composé YBaMn_2O_6 , réalisé avec le modèle contraint (seul le résultat sur les données de diffraction des rayons X est représenté). (b) Affinement du diffractogramme de rayons X du composé $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$. Dans les encadrés on voit le mauvais fit des réflexions de surstructure par ce modèle.

| Atome | x | y | z | Biso | | | |
|--|-----------|------------------------|-----------|---------------------------------------|---------|-----------------------|---------|
| Y1 | 0.752(2) | 0.118(1) | 0.499(1) | 0.54(7) | | | |
| Y2 | 0.771(2) | 0.632(1) | 0.499(1) | 0.54(7) | | | |
| Ba1 | 0.744(1) | 0.125(0) | 0.001(1) | 0.12(4) | | | |
| Ba2 | 0.745(1) | 0.625(0) | 0.001(1) | 0.12(4) | | | |
| Mn1a | 0.260(1) | 0.125(0) | 0.259(1) | 0.09(5) | | | |
| Mn1b | 0.260(1) | 0.625(0) | 0.259(1) | 0.09(5) | | | |
| Mn2a | 0.265(1) | 0.125(0) | -0.257(1) | 0.09(5) | | | |
| Mn2b | 0.265(1) | 0.625(0) | -0.257(1) | 0.09(5) | | | |
| O1a | 0.495(2) | 0.271(2) | 0.297(1) | 0.55(8) | | | |
| O1b | 0.468(2) | 0.768(2) | 0.297(1) | 0.55(8) | | | |
| O1c | 0.495(2) | 0.013(2) | 0.297(1) | 0.55(8) | | | |
| O1d | 0.468(2) | 0.508(2) | 0.297(1) | 0.55(8) | | | |
| O2a | 0.243(2) | 0.125(0) | 0.001(2) | 0.99(9) | | | |
| O2b | 0.243(2) | 0.625(0) | 0.001(2) | 0.99(9) | | | |
| O3a | 0.304(3) | 0.105(0) | 0.497(2) | 0.30(14) | | | |
| O3b | 0.161(3) | 0.645(1) | 0.497(2) | 0.30(14) | | | |
| O4a | 0.034(3) | -0.024(2) | 0.259(1) | 1.74(11) | | | |
| O4b | -0.006(3) | 0.481(2) | 0.259(1) | 1.74(11) | | | |
| O4c | 0.034(3) | 0.244(2) | 0.259(1) | 1.74(11) | | | |
| O4d | -0.006(3) | 0.731(2) | 0.259(1) | 1.74(11) | | | |
| <Mn1a-O>=1.93(8) Δ =36.3 xE-04 | | | | <Mn1b-O>=1.94(8) Δ =41.2 xE-04 | | | |
| {BVS=3.89(8)} | | | | {BVS=3.82(9)} | | | |
| O1a | 2.09(2) | O4a | 2.06(2) | O1b | 1.97(2) | O4b | 2.16(2) |
| O1c | 1.81(2) | O4c | 1.81(2) | O1d | 1.75(2) | O4d | 1.88(2) |
| O2a | 1.97(2) | O3a | 1.84(2) | O2b | 1.97(2) | O3b | 1.91(2) |
| <Mn2a-O>=1.99(8) Δ = 16.7 xE-04 | | | | <Mn2b-O>=1.98(8) Δ =51.5 xE-04 | | | |
| BVS=3.27(7) | | | | BVS=3.58(8) | | | |
| O1b | 1.92(2) | O4a | 1.99(2) | O1a | 1.78(2) | O4b | 2.10(2) |
| O1c | 2.04(2) | O4d | 2.14(2) | O1d | 1.85(2) | O4c | 2.19(2) |
| O2a | 1.97(2) | O3a | 1.89(2) | O2b | 1.97(2) | O3b | 1.96(2) |
| <Y1-O>= 2.63(5) | | <Y2-O>=2.68(5) | | <Ba1-O>= 2.86(4) | | <Ba2-O>= 2.84(4) | |
| Δ = 66.6 xE-04 | | Δ = 133.6 xE-04 | | Δ = 23.8 xE-04 | | Δ = 22.7 xE-04 | |
| BVS=2.67(4) | | BVS=2.65(4) | | BVS=2.78(3) | | BVS=2.91(3) | |

Tableau 3.9 - Positions atomiques et distances Mn-O les plus significatives, obtenues par affinement contraint, en combinant diffractogrammes X et de neutrons.

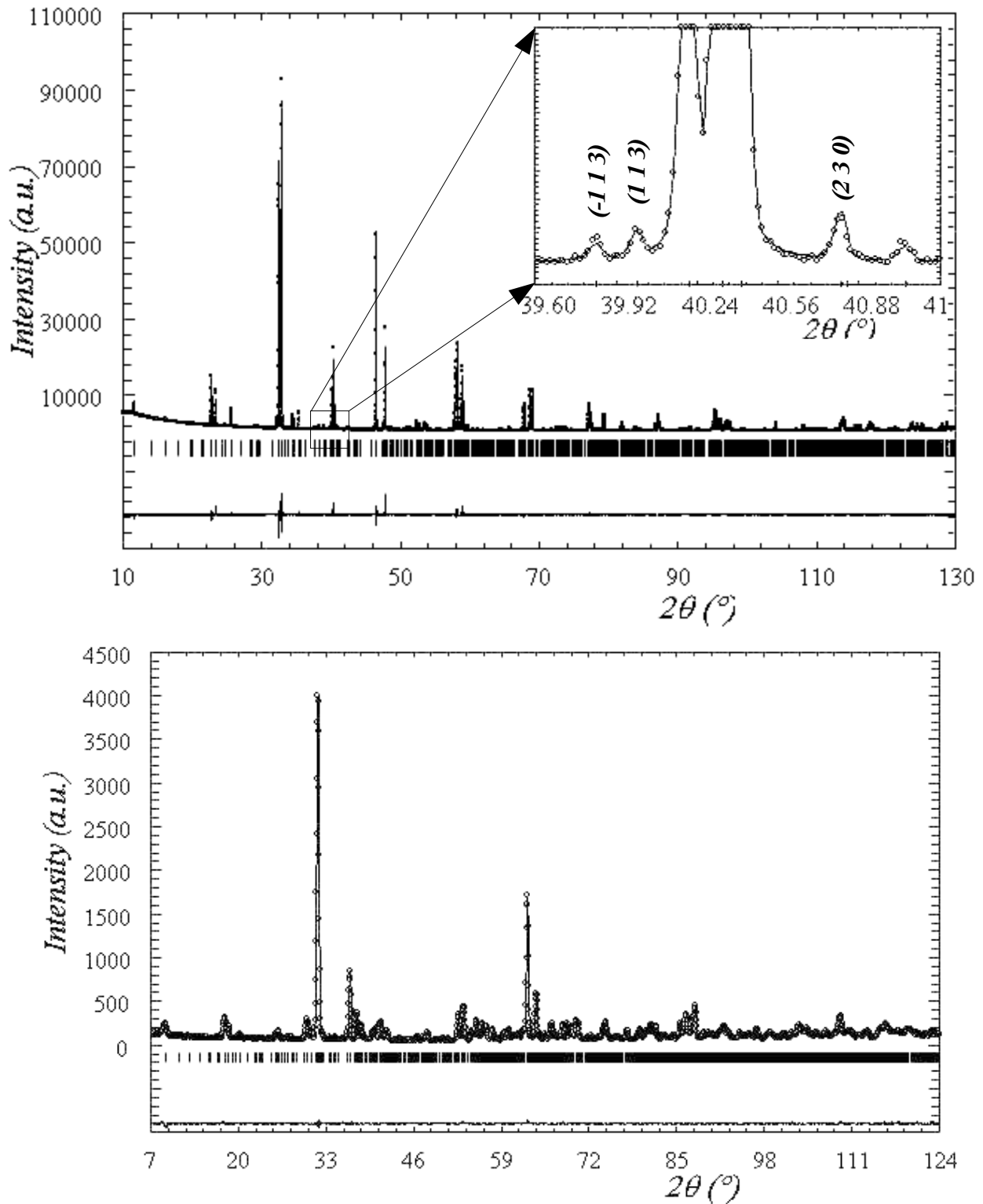


Figure 3.16 - Affinement sans contrainte, combinant diffraction de rayons X (a) et de neutrons (b), de la structure cristalline du composé YBaMn_2O_6 à la température ambiante. La région agrandie, sur la première figure, met en évidence le bon accord entre les points expérimentaux et ceux calculés par le modèle non-contraint

| Atome | x | y | z | Biso | | | |
|---|-----------|-----------------------|-----------|--|---------|----------------------|---------|
| Y1 | 0.746(1) | 0.114(0) | 0.490(1) | 0.61(3) | | | |
| Y2 | 0.756(1) | 0.622(1) | 0.508(1) | 0.61(3) | | | |
| Ba1 | 0.766(1) | 0.122(1) | -0.004(1) | 0.27(3) | | | |
| Ba2 | 0.746(1) | 0.626(1) | 0.005(1) | 0.27(3) | | | |
| Mn1a | 0.256(0) | 0.124(0) | 0.258(0) | 0.32(2) | | | |
| Mn1b | 0.243(0) | 0.624(0) | 0.258(0) | 0.32(2) | | | |
| Mn2a | 0.269(0) | 0.127(0) | -0.258(0) | 0.32(2) | | | |
| Mn2b | 0.234(0) | 0.626(0) | -0.258(0) | 0.32(2) | | | |
| O1a | 0.498(1) | 0.269(1) | 0.295(1) | 0.59(9) | | | |
| O1b | 0.439(1) | 0.762(1) | 0.290(1) | 0.59(9) | | | |
| O1c | 0.520(1) | 0.012(1) | 0.237(1) | 0.59(9) | | | |
| O1d | 0.507(1) | 0.515(1) | 0.293(1) | 0.59(9) | | | |
| O2a | 0.252(2) | 0.137(1) | -0.001(0) | 0.51(5) | | | |
| O2b | 0.258(2) | 0.634(1) | -0.001(0) | 0.51(5) | | | |
| O3a | 0.301(1) | 0.093(1) | 0.499(0) | 0.71(7) | | | |
| O3b | 0.183(1) | 0.600(1) | 0.499(0) | 0.71(7) | | | |
| O4a | 0.034(1) | -0.007(0) | 0.274(1) | 0.99(10) | | | |
| O4b | 0.032(1) | 0.486(1) | 0.241(1) | 0.99(10) | | | |
| O4c | 0.009(1) | 0.238(1) | 0.298(1) | 0.99(10) | | | |
| O4d | -0.051(1) | 0.743(1) | 0.299(1) | 0.99(10) | | | |
| <Mn1a-O>=1.948(2) Δ =16.7 xE-04 | | | | <Mn1b-O>=1.949(2) Δ =16.8 xE-04 | | | |
| BVS=3.62(2) | | | | BVS=3.61(2) | | | |
| O1a | 2.11(7) | O4a | 1.91(5) | O1b | 1.89(6) | O4b | 1.92(6) |
| O1c | 1.92(6) | O4c | 1.88(8) | O1d | 1.91(5) | O4d | 2.11(8) |
| O2a | 1.98(1) | O3a | 1.88(3) | O2b | 1.98(1) | O3b | 1.88(2) |
| <Mn2a-O> = 1.974(2) Δ = 19.9 xE-04 | | | | <Mn2b-O> = 1.974(2) Δ =20.0 xE-04 | | | |
| BVS = 3.45(2) | | | | BVS=3.45(2) | | | |
| O1b | 2.03(6) | O4a | 2.14(5) | O1a | 1.89(7) | O4b | 1.93(6) |
| O1c | 1.94(6) | O4d | 1.89(8) | O1d | 2.14(6) | O4c | 2.03(8) |
| O2a | 1.96(1) | O3a | 1.89(2) | O2b | 1.96(1) | O3b | 1.89(2) |
| <Y1-O>=2.660(3) | | <Y2-O>=2.647(3) | | <Ba1-O>=2.841(3) | | <Ba2-O>=2.856(3) | |
| Δ =98.4 xE-04 | | Δ =122.9 xE-04 | | Δ =38.0 xE-04 | | Δ =36.1 xE-04 | |
| BVS=2.59(3) | | BVS=2.78(3) | | BVS=2.99(3) | | BVS=2.89(3) | |

Tableau 3.10 - Positions atomiques et distances Mn-O les plus significatives, obtenues par affinement "Soft-constraints", en combinant les diffractogrammes X et de neutrons.

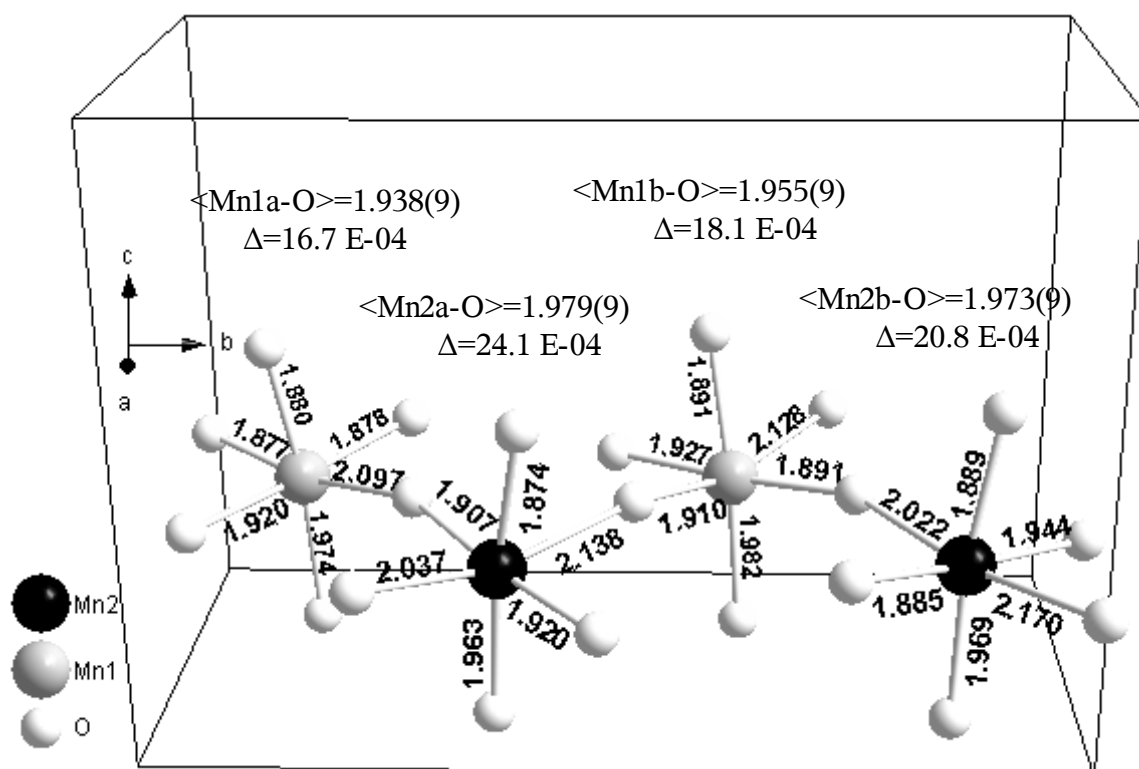


Figure 3.17 - Projection tridimensionnelle d'une partie de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ résultant de l'affinement non-contraint.

| | Paramètres de reliabilité | modèle contraint | modèle libre | modèle "Soft-constrains" | |
|---|------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------|------|
| Groupe d'espace <i>P-1</i> | $R_p(\%)$ | 14.1 | 12.1 | 11.7 | |
| | $R_{wp}(\%)$ | 13.2 | 11.5 | 11.4 | |
| Paramètres de maille: a = 5.5255(1)Å | Rayons X $R_B(\%)$ | 6.23 | 4.98 | 4.95 | |
| b = 11.0398(1)Å | $R_F(\%)$ | 7.28 | 3.73 | 3.71 | |
| c = 7.6090(1)Å | χ^2 | 7.04 | 5.45 | 5.66 | |
| α $\approx 90.0^\circ$ | Neutrons | $R_p(\%)$ | 13.7 | 5.64 | 5.66 |
| β = 90.301(1)° | | $R_{wp}(\%)$ | 17.3 | 5.94 | 6.00 |
| γ $\approx 90.0^\circ$ | | $R_B(\%)$ | 8.55 | 2.94 | 2.96 |
| | | $R_F(\%)$ | 6.28 | 2.16 | 2.22 |
| | | χ^2 | 26.3 | 3.07 | 3.13 |

Tableau 3.11 - Paramètres de maille et facteurs de concordance pour les deux diffractogrammes, dans le cas des trois affinements.

seules les positions des cations ont été affinées, tandis que celles des oxygène ont été fixées à celles publiées par Williams et Attfield. Le résultat est reporté dans la *Figure 3.15(b)* : on constate que, même si globalement il y a une bonne concordance entre les points expérimentaux et ceux calculés, le fit des réflexions de surstructure est semblable à ce que nous avons obtenu dans le cas du composé à l'yttrium.

Ayant la possibilité de faire un affinement combiné rayons X-neutrons, et nos données ayant été obtenues avec une bonne résolution, nous avons décidé de partir du modèle de Williams et Attfield, et de relâcher toutes les contraintes. Compte tenu du grand nombre de paramètres, nous avons été obligés d'imposer des petits pas dans la procédure de moindres carrés, afin d'arriver à la convergence. Le modèle non-contraint donne un meilleur fit de l'ensemble des deux diffractogrammes, et plus particulièrement pour les réflexions de surstructure, comme on peut le voir sur la *Figure 3.16(a)*. Ceci est aussi mis en évidence par l'amélioration des facteurs de fiabilité (*Tableau 3.11*) par rapport à l'affinement contraint.

Nous avons cependant constaté que si le modèle de départ est modifié, on obtient des résultats légèrement différents, mais sans que les structures cristallines correspondantes, soient très différentes entre elles. Ceci est dû à la grande complexité de la structure, reflété par le nombre important de paramètres à affiner. Nous avons ensuite recherché, dans la structure obtenue après affinement, d'éventuelles caractéristiques structurales permettant d'imposer des contraintes, de manière à réduire le nombre de variables à affiner.

Dans la structure cristalline de ce composé, il y a quatre sites pour les cations manganèse. Sur la *Figure 3.17*, on constate que les quatre cations manganèse peuvent être groupés en deux paires, puisqu'ils ont des distances moyennes $\langle Mn-O \rangle$ et des distorsions Δ proches. Ainsi, on peut imaginer un modèle dans lequel on impose cette configuration de deux paires de manganèse, mais sans imposer de fortes contraintes comme dans le modèle de Williams et Attfield, mentionné plus haut. On peut réaliser ceci en mettant des "soft-constraints" sur les distances Mn-O. Ainsi, nous avons recherché, pour chaque paire de manganèse équivalent, des paires de distances Mn-O proches en valeur (voir *Tableau 3.12* et *Figure 3.18*), appartenant à chaque manganèse respectivement, et nous avons donné aux deux distances Mn-O de la même paire une valeur intermédiaire par rapport à leurs valeurs initiales. Lors de l'affinement, cette valeur a été laissée varier dans un certain intervalle. Comme on peut le voir dans le *Tableau 3.11*, la qualité du fit, exprimée par les paramètres de concordance, n'a pas été affectée, par rapport à l'affinement libre. Les réflexions de surstructure sont aussi bien prises en compte que dans le cas de l'affinement libre. Comme les paramètres de maille α et γ obtenus initialement sont très proches de 90° , l'affinement de la structure

| Mn-O | Distance Mn-O (Å) | | Mn-O | Distance Mn-O (Å) | |
|----------|-------------------|------------|----------|-------------------|------------|
| | Aff. libre | Aff. "S-C" | | Aff. libre | Aff. "S-C" |
| Mn1a-O1a | 2.096(2) | 2.110(7) | Mn1a-O1c | 1.919(2) | 1.920(6) |
| Mn1b-O4d | 2.129(2) | 2.111(8) | Mn1b-O4b | 1.927(2) | 1.919(6) |
| Mn1a-O4a | 1.877(2) | 1.907(5) | Mn1a-O4c | 1.879(2) | 1.886(8) |
| Mn1b-O1d | 1.911(2) | 1.908(5) | Mn1b-O1b | 1.891(2) | 1.886(6) |
| Mn1a-O2a | 1.972(3) | 1.982(1) | Mn1a-O3a | 1.878(3) | 1.883(2) |
| Mn1b-O2b | 1.982(3) | 1.983(1) | Mn1b-O3b | 1.892(3) | 1.884(2) |
| Mn2a-O1b | 2.022(2) | 2.029(6) | Mn2a-O1c | 1.945(2) | 1.935(6) |
| Mn2b-O4c | 2.037(2) | 2.029(8) | Mn2b-O4b | 1.919(2) | 1.935(6) |
| Mn2a-O4a | 2.171(2) | 2.141(6) | Mn2a-O4d | 1.884(2) | 1.895(8) |
| Mn2b-O1d | 2.137(2) | 2.141(6) | Mn2b-O1a | 1.907(2) | 1.894(7) |
| Mn2a-O2a | 1.970(2) | 1.961(1) | Mn2a-O3a | 1.888(3) | 1.885(2) |
| Mn2b-O2b | 1.963(3) | 1.961(1) | Mn2b-O3b | 1.875(3) | 1.885(2) |

Tableau 3.12 – Distances Mn-O obtenues suite à l'affinement libre (Aff. Libre) et à l'affinement "Soft-Constraints" (Aff. "S-C"), mettant en évidence les distances Mn-O équivalentes.

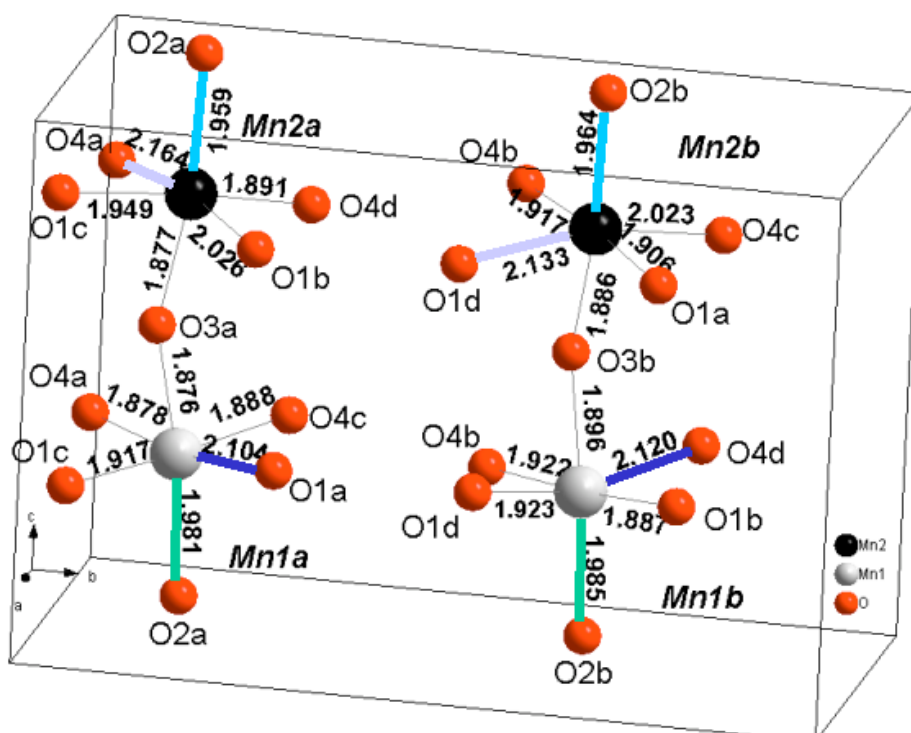


Figure 3.18 - Structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$, mettant en évidence une partie des paires de distances Mn-O représentées avec la même couleur sur les cations de la même paire.

a été fait dans une symétrie pseudo-monoclinique (en fixant α et γ à 90°), qui, d'ailleurs, n'engendre pas de changements significatifs dans les résultats et dans la qualité du fit.

Interprétation des résultats obtenus

Une des distorsions qui abaisse la symétrie de cette phase, par rapport à celle de haute température, est le "tilt" des octaèdres MnO_6 pour diminuer le volume de la sphère de coordination des cations d'yttrium. Comme on peut le voir sur dans la *Figure 3.19*, la rotation des octaèdres a lieu autour des trois axes de la perovskite simple, et est en opposition de phase pour les octaèdres contenus dans des plans consécutifs, suivant les trois directions simples, conduisant à un "tilt" du type $a^+b^-c^-$ dans la notation de Glazer. Ceci a une très grande importance, surtout en ce qui concerne les éventuelles contraintes compatibles avec ce type de "tilt", et qui pourront être utilisées pour modéliser cette structure. La rotation des octaèdres suivant les directions $[100]$ et $[010]$, induit un déplacement des ions oxygène du plan équatorial des octaèdres MnO_6 , dans la direction $\pm z$. On va avoir ainsi, à l'intérieur de chaque octaèdre, et pour chaque paire de liaisons opposées Mn-O, un oxygène déplacé dans la direction $+z$ et l'autre, dans la direction opposée, $-z$, conduisant à la modulation des coordonnées atomiques z , avec des amplitudes δz comprises entre $0.007(1)\text{\AA}$ et $0.063(1)\text{\AA}$, comme on peut le voir dans le *Tableau 3.13*. Cette palette d'amplitudes, si variée, est principalement due au fait que la valeur du "tilting" dans les directions $[100]$ et $[010]$ est différente,

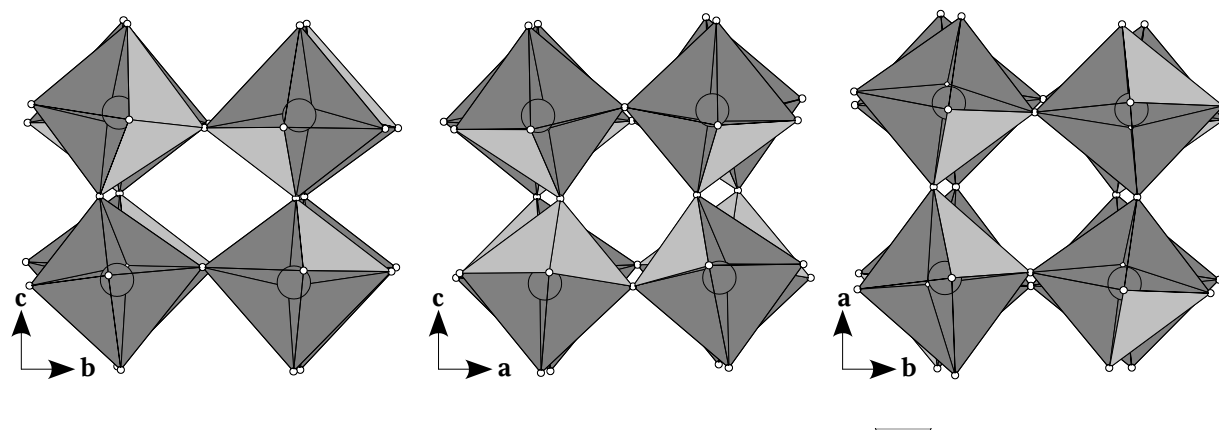


Figure 3.19 - Projection de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_6$ suivant les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ de la perovskite simple, mettant en évidence le "tilt" des octaèdres

| | Mn1a | | Mn1b | | Mn2a | | Mn2b | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Oi-Oj | O1a-O4a | O1c-O4c | O1b-O4b | O1d-O4d | O1b-O4a | O1c-O4d | O1a-O4b | O1d-O4c |
| δz (Å) | 0.021(1) | 0.061(1) | 0.049(1) | 0.007(1) | 0.016(1) | 0.063(1) | 0.054(1) | 0.063(1) |

Tableau 3.13 - Déplacement des ions oxygène dans la direction $\pm z$, dû à la rotation des octaèdres suivant les directions $[100]$ et $[010]$.

avec une valeur plus grande dans le cas de la deuxième direction. Lors de l'affinement avec le première modèle discuté, les coordonnées atomiques z des ions oxygène en cause (O1 et O4), ont été contraintes à deux valeurs uniques correspondant aux déplacements $\pm z$. Ce type de contraintes empêche la libre rotation des octaèdres en les forçant à avoir la même valeur pour le "tilt" dans les deux directions.

Comme on peut le voir dans le *Tableau 3.10*, les sphères de coordination des cations yttrium sont fortement distordues, avec un Δ moyen d'environ 110×10^{-4} . Les environnements des cations baryum sont moins distordus, $\Delta = 37 \times 10^{-4}$, en raison de leur plus grande taille, ce qui fait qu'il y a une meilleure compatibilité avec le volume des "cages" d'oxygène, et les déplacements à l'intérieur de ceux-ci sont moins importants. Les cations yttrium et baryum donnent des distances moyennes $\langle R-O \rangle$ supérieures et inférieures aux valeurs idéales de 2.527Å et 2.953Å , respectivement, pour une coordination de 12 ions oxygènes.

La distorsion des polyèdres de coordination des cations manganèse, deux causes essentielles. La première, de nature stérique, due à la grande différence de taille entre les cations sur le site A, Y et Ba, induit une distorsion acentrique des octaèdres. Ceci est évident si l'on regarde dans le *Tableau 3.10* où l'on constate que la distance moyenne $\langle Mn-O2 \rangle$ de 1.97Å , en direction de l'oxygène dans le plan BaO, est plus grande que la distance $\langle Mn-O3 \rangle$ de 1.88Å , de l'ion manganèse à l'oxygène dans le plan YO.

La deuxième cause à l'origine de la distorsion des octaèdres MnO_6 est de nature électronique. Les électrons e_g , délocalisés dans la phase intermédiaire, vont cristalliser en dessous de T_{CO} , soit au niveau atomique, sur des sites cristallographiques distincts, comme dans le cas du modèle ionique proposé par Goodenough, soit au niveau moléculaire, comme dans le modèle proposé récemment par Daoud-Aladine et al.. [Daoud02]. Chacun de ces deux types de localisation porte une signature cristallographique spécifique qui peut-être mise en évidence par un affinement structural précis. Le première modèle se caractérise par la présence, dans la structure, d'octaèdres $Mn^{4+}O_6$ quasi non-distordus et d'octaèdres $Mn^{3+}O_6$ distordus par l'effet Jahn-Teller. La localisation des électrons e_g , par

double échange, au niveau des "molécules" Mn-O-Mn, est favorisée par un angle Mn-O-Mn ouvert, et induit l'élongation des liaisons Mn-O le long de l'axe moléculaire. Dans ce qui suit, nous allons vérifier si l'un de deux modèles est compatible avec les résultats des affinements obtenus à température ambiante.

III.2.e - Première hypothèse: Localisation des charges au niveau atomique

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le modèle de Goodenough s'appuie sur le fait qu'en dessous de T_{CO} il y aura une localisation des électrons sur des sites cristallographiques distincts. Ceci induit la formation de cations Mn^{4+} et Mn^{3+} , les derniers présentant une distorsion Jahn-Teller, et conduisant à la distorsion des octaèdres correspondants. Celle-ci interagit avec les distorsions des cations voisins et avec le milieu environnant et, afin de diminuer l'énergie élastique, il résulte un ordre tridimensionnel caractéristique, qui peut-être identifié en analysant les distances Mn-O autour de chaque ion manganèse. Le résultat de l'affinement a montré en effet, que dans la structure il y a deux types de cations manganèse, avec des distances moyennes $\langle Mn-O \rangle$ légèrement différentes, $\langle Mn1-O \rangle = 1.948(2)\text{Å}$ et $\langle Mn2-O \rangle = 1.974(2)\text{Å}$. Ceci pourrait être dû à la localisation des porteurs des charges, conduisant ainsi à l'apparition de cations $Mn^{(4-\delta)+}$ et $Mn^{(3+\delta)+}$ respectivement. Les valeurs des degrés d'oxydation des cations manganèse, calculées avec le modèle BVS, ne correspondent pas à une séparation totale des charges, elle n'est que de $\sim 16\%$. Dans le cas du composé au terbium, en utilisant le modèle contraint, Williams et Attfield [Williams02] ont trouvé une séparation de $\sim 20\%$, valeur semblable à celles trouvées dans d'autres composés, comme par exemple pour le composé Fe_3O_4 dans lequel on a mis en évidence, pour la première fois, ce type de transition.

Pour comprendre la nature des distorsions induites par l'ordre de charges, et l'ordre orbital associé, on va analyser les distances Mn-O autour de chaque cation manganèse. Ainsi, suivant la direction **[001]** nous avons vu qu'il y avait une forte corrélation avec les distorsions stériques, due à la grande différence de taille entre les cations Y et Ba, induisant des liaisons courtes vers les oxygène O3 du plan des cations yttrium, et des liaisons plus longues vers les oxygène O2 du plan des cations baryum. Comme les distances $\langle Mn-O_2 \rangle$ et $\langle Mn-O_3 \rangle$ ont des valeurs comparables pour les deux types d'ions manganèse, il en résulte que la différence de comportement entre ces deux cations, due à la localisation des charges, se manifeste surtout dans le plan **ab**. Nous allons donc nous concentrer sur les liaisons Mn-O1 et Mn-O4. Les cations Mn2a et Mn2b donnent deux distances opposées Mn-O longues et deux autres plus courtes, signe d'une distorsion Jahn-Teller, et on peut donc leur associer une charge $^{+(3+\delta)}$. Dans le cas des cations Mn1a et Mn1b, la distance

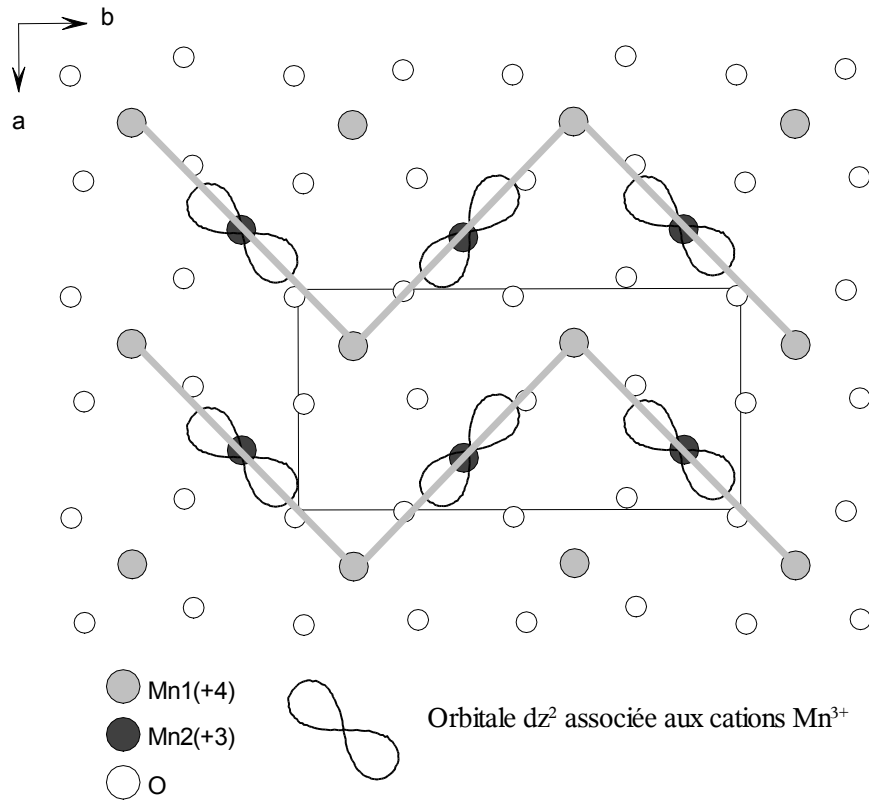


Figure 3.20 – Schéma du plan **ab** de la maille d'ordre de charges dans l'image ionique. Les lignes grises représentent les chaînes en zigzag.

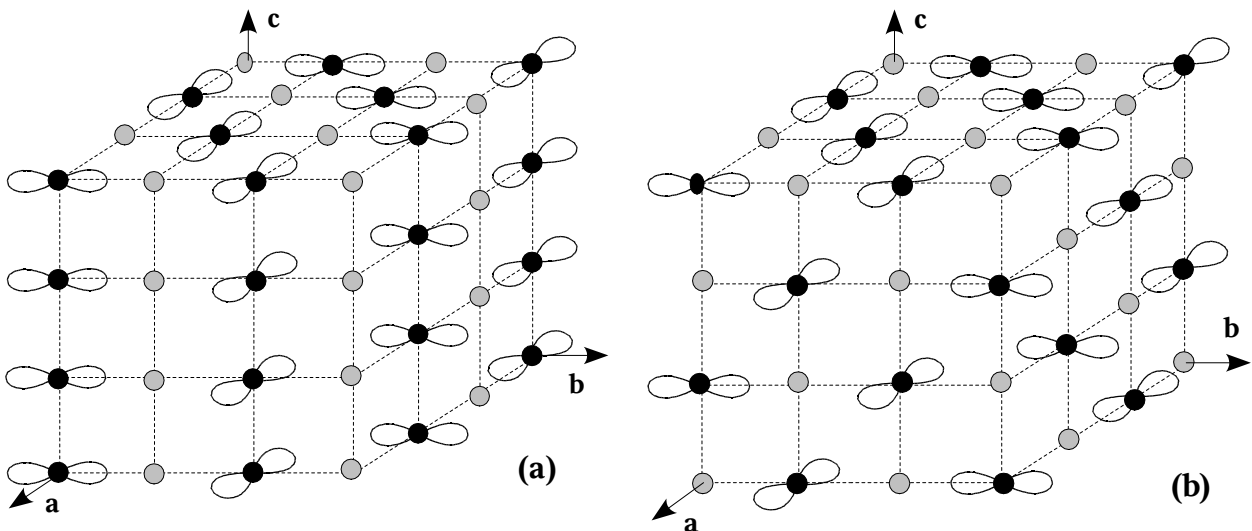


Figure 3.21 - Représentation tridimensionnelle de l'ordre orbital observé dans les perovskites désordonnées (a) et ordonnées (b). Les cercles gris représentent les cations Mn1 (+4) et les cercles noirs représentent les cations Mn2 (+3), avec les orbitales dz^2 associées aux liaisons Mn-O les plus longues. Les axes sont définis par rapport à la maille de la perovskite simple

moyenne $\langle \text{Mn-O} \rangle$ est plus courte, et on peut donc leur associer la charge " $+(4-\delta)$ ". Dans le cas idéal, on s'attend pour un tel cation, à un environnement non distordu, ce qui n'est pas vrai dans le cas présent, car il correspond à une distance Mn-O longue, une autre moyenne et deux courtes. Ceci pourrait être expliqué aussi par le fait qu'il s'agit d'un ordre de charges partiel, le cation Mn^{4+} ayant une certaine densité électronique, δ , sur le niveau e_g , qui induit les distorsions observées.

L'ordre orbital obtenu en associant l'orbitale dz^2 à chaque paire de distances longues O-Mn1-O, est représenté sur la *Figure 3.20*. L'ordre orbital, dans le plan **ab**, est du même type que celui rencontré dans les composés désordonnés, du type, $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ - [Jirak85], $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ - [Radaelli97], $\text{Tb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ - [Blasco00]...), c'est à dire, formé des chaînes en zigzag, orientées suivant la direction **[010]**, où les cations Mn^{3+} sont situés sur les arêtes des chaînes, les lobes des orbitales dz^2 étant situés le long des chaînes, et les cations Mn^{4+} sur les sommets. Il y a cependant une différence importante entre ces deux types de composés, en ce qui concerne l'empilement de ces plans suivant **c**. Dans le cas des composés désordonnés (*Figure 3.21(a)*) l'empilement se fait sans aucun décalage, de manière que, suivant **z**, chaque manganèse ait comme voisin un manganèse de même type. Dans le cas des composés ordonnés (*Figure 3.21(b)*), les plans s'empilent avec un décalage $\pm \mathbf{a}_p$, ce qui fait que chaque manganèse a, suivant **z**, des voisins différents, conduisant à un ordre de charges tridimensionnel de type NaCl.

Comparaison avec les résultats de microscopie électronique. Nakajima et al. [Nakajima04] ont observé sur des clichés de diffraction d'électrons, réalisés à la température ambiante sur le composé YBaMn_2O_6 , des taches de diffraction indiquant un doublement de la maille suivant la direction **[001]**. Sur la base de cette observation, ils ont proposé un modèle d'ordre de charges semblable à celui accepté pour les perovskites désordonnées sur le site A. Cependant, le modèle d'ordre de charges classique, n'implique pas le doublement du paramètre de maille **c**, comme il a été observé dans le cas des perovskites ordonnées sur le site A, et pour expliquer ceci, ils proposent une alternance **$\alpha\alpha\beta\beta$** des plans **ab** tel que celui représenté sur la *Figure 3.20*, où la différence entre les plans **α** et **β** , est une rotation de 90° des orbitales dz^2 dans le plan **ab**. La même situation a été observée pour des composés avec d'autres terres rares, comme par exemple avec le terbium, pour lequel Arima et al. [Arima02] proposent un modèle constitué du même type de plans **ab**, avec une succession **AABB**, avec un décalage de $\pm \mathbf{a}_p$ entre les deux types de plans. Même si ces auteurs expliquent le doublement du paramètre de maille **c**, ces deux modèles sont en contradiction avec les résultats des affinements structuraux, car ils supposent l'existence d'une succession **$-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$** suivant **c**. On verra par la suite, qu'il y a d'autres modèles compatibles avec les résultats

obtenus par les affinements structuraux et qui sont aussi compatibles avec le doublement du paramètre de maille c .

III.2.f - Formation des polarons de Zener

La séparation de charges, obtenue avec les affinements, est de seulement 16%. On peut donc considérer que cette séparation est insuffisante pour conclure à un ordre de charges dans l'image ionique décrite auparavant. Nous allons analyser maintenant nos résultats dans l'approche du modèle des polarons de Zener. Comme on l'a vu auparavant, ce modèle implique l'existence d'angles Mn-O-Mn ouverts, de distances Mn-O longues le long de l'axe du polaron, et le décentrage des cations manganèse à l'intérieur des octaèdres, de manière à se rapprocher l'un de l'autre. Daoud-Aladine et al. [Daoud02] ont observé ces trois effets simultanément sur chaque polaron. Dans le cas du composé YBaMn_2O_6 , en plus des distorsions de nature électronique, il faut ajouter celles dues aux effets stériques. L'une des conséquences de ceci est que, contrairement aux composés non-ordonnés, les distances Mn-O les plus longues et les angles Mn-O-Mn les plus ouverts ne se trouvent dans le même plan. Ainsi nous allons d'abord analyser la situation dans laquelle la localisation de l'électron au niveau d'une paire d'ions manganèse induit l'élongation des liaisons Mn-O le long de l'axe du polaron, et ensuite le cas correspondant à un angle Mn-O-Mn ouvert à l'intérieur du polaron.

i) Formation de polarons de Zener dans le plan ab

La localisation de l'électron entre deux cations manganèse formant un polaron, induit l'élongation des distances Mn-O orientées le long de l'axe du polaron. On a déjà vu que les cations Mn_2 donnent, dans le plan équatorial, deux distances Mn-O longues et deux courtes, tandis que les cations Mn_1 participent à une distance Mn-O longue, l'une moyenne et deux courtes. Il semble donc évident que l'interprétation de ces distorsions en terme de polarons de Zener n'est pas aussi immédiate que dans le cas du composé désordonné, mais on remarque cependant certaines caractéristiques qui nous aident à adapter le modèle à la situation présente. On remarque sur la *Figure 3.22* que la distance longue associée à l'ion Mn_1 a la même orientation que les deux distances longues propres au cation Mn_2 , et qu'en plus, la moyenne des distances Mn-O du cation Mn_1 (2.01Å), orientées le long du polaron, est plus grande que la moyenne des deux autres distances (1.90Å) situées dans le plan équatorial. D'autre part, cette valeur (2.01Å) est proche de la moyenne des distances longues du cation Mn_2 (2.08Å). L'analyse des angles Mn-O-Mn dans le plan ab (voir *Figure 3.22*) montre qu'ils sont plus grands entre les cations ayant des distances Mn-O allongées dans la même direction. Ces deux observations sont en accord avec l'idée d'une dimerisation de ces

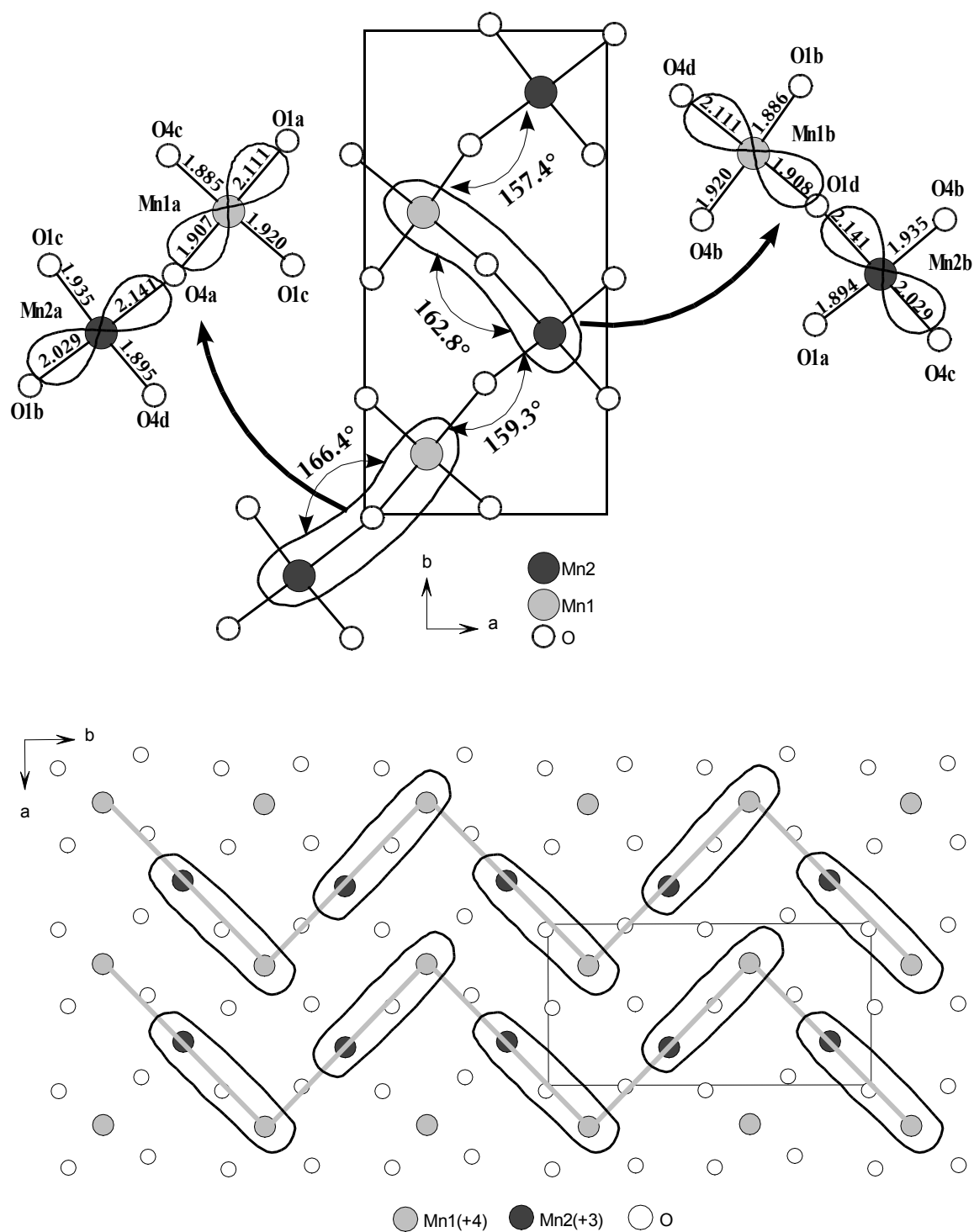


Figure 3.22 Formation des polarons de Zener dans le composé $YBaMn_2O_6$ (haut), et leur mise en ordre avec formation de chaînes en zigzag représentées par les lignes grises (bas).

deux cations, par délocalisation du porteur de charges excédentaire entre les deux cations, par un mécanisme de double échange local. Ainsi on va avoir, dans la structure, des cations Mn^{4+} appariés, partageant un électron au niveau de chaque paire. L'agencement des dimères se fait de manière à ce que, dans le plan **ab**, l'on obtienne la même structure de chaînes en zigzag (*Figure 3.22*) que dans le cas de l'ordre de charges (*Figure 3.20*).

L'affinement de la structure cristalline a montré qu'en fait le degré d'oxydation des cations manganèse n'est pas de 3.5, mais légèrement différente, d'environ 16%. On peut penser que ceci est dû au fait que les mesures de diffraction sur poudres ne sont pas suffisamment précises, surtout vu la complexité de la structure du composé $YBaMn_2O_6$ reflétée par le grand nombre de paramètres à affiner.

ii) Formation de polarons de Zener suivant z

Maintenant nous allons analyser la situation suivant la direction **z** de la structure, puisque c'est dans cette direction que l'on observe les angles Mn-O-Mn les plus ouverts. Un facteur important qui détermine les caractéristiques structurales suivant cette direction est la structure en couches que l'yttrium et le baryum adoptent dans ces composés. Ainsi, le baryum, avec sa grande taille repousse les couches de manganèse voisines, et est à l'origine de distances Mn-O longues vers les oxygène de la couche d'ions baryum. De la même manière, les cations yttrium, avec leur petite tailles, déterminent des distances Mn-O plus courtes vers les oxygène de la couche d'yttrium. Les angles Mn-O-Mn entre les cations manganèse entourant la couche de baryum, sont très ouverts, comme on peut le voir dans la *Figure 3.23*, avec des valeurs supérieures ou comparables à celles trouvées dans le cas de certains composés ferromagnétiques comme, par exemple $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ $\langle Mn-O-Mn \rangle \cong 165^\circ$ [Caignaert96] et $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ $\langle Mn-O-Mn \rangle \cong 172.5^\circ$ [Llobet99]. Cette situation est très favorable aux interactions de double échange, et donc à la délocalisation des électrons entre les cations manganèse. Si l'on ajoute le fait que les angles Mn-O-Mn entre les cations manganèse "sandwichant" la couche d'yttrium, sont plus petits, on arrive à la conclusion que la situation la plus favorable serait celle de la formation des dimères entre les cations de manganèse réunis par l'angle le plus ouvert.

Confrontation avec l'expérience. Au début de ce chapitre, nous avons vu que les mesures de susceptibilité magnétique indiquaient un changement de pente important à T_{CO} . Les calculs ont montré qu'au dessus de T_{CO} , le moment magnétique effectif obtenu correspondait à celui attendu si l'on prend en compte la contribution des spins électroniques des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} isolés, tandis

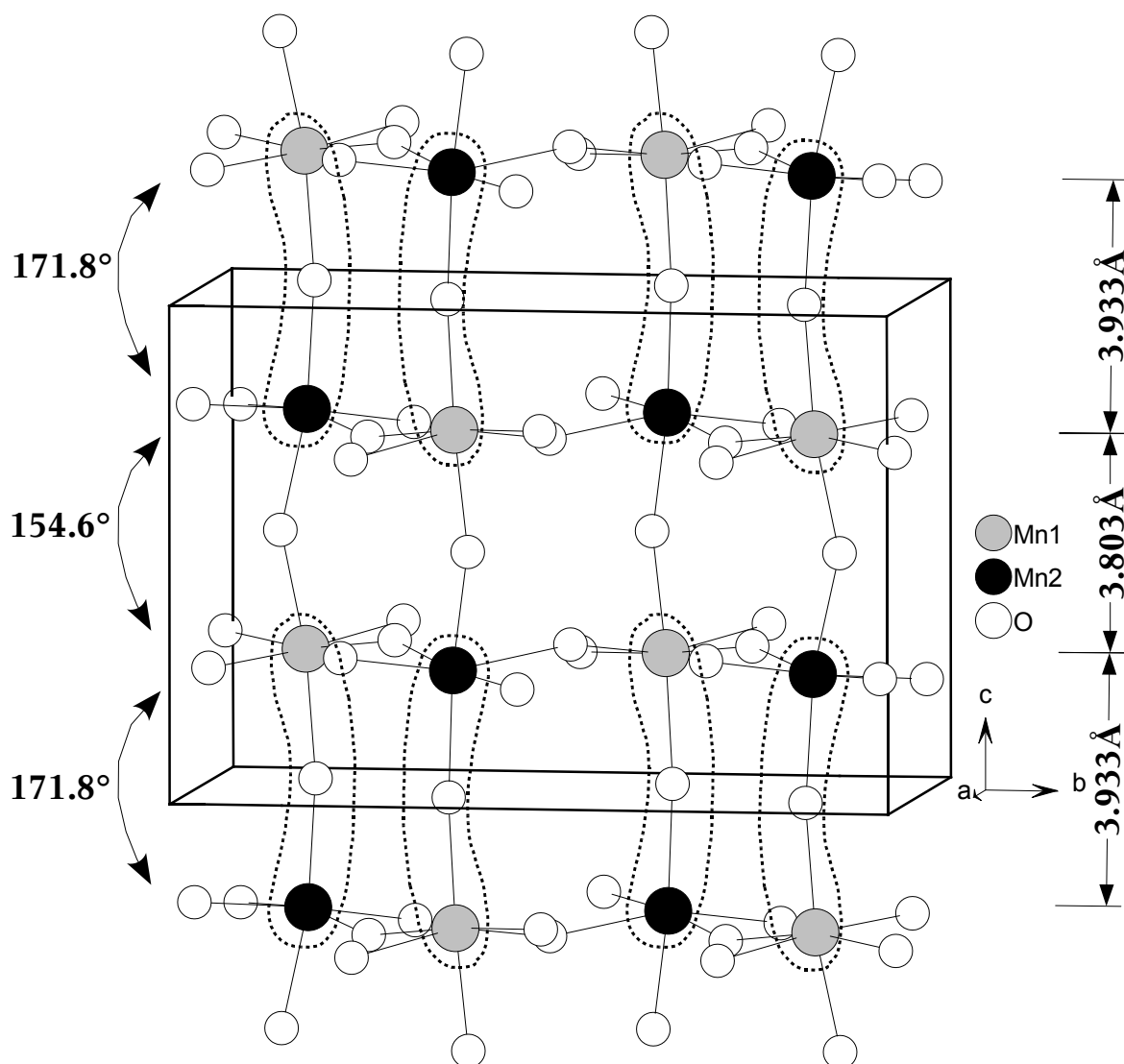


Figure 3.23 - Formation des paires Mn-O-Mn suivant l'axe z . Par souci de clarté, les cations baryum (situés en $z \cong 0$) et yttrium (situés en $z \approx 1/2$) ne sont pas représentés.

que la valeur obtenue en dessous de T_{CO} était beaucoup plus grande. La valeur du moment magnétique dans ce domaine peut être expliquée si l'on considère la formation de polarons formés de quatre cations manganèse (2Mn^{3+} et 2Mn^{4+}), couplés ferromagnétiquement et partageant entre eux par double échange, deux électrons e_g , constituant ainsi un seul spin électronique de $S = 7$. Entre T_{CO} et T_{N} ces spins sont désordonnés, avec un comportement paramagnétique.

Pour construire les modèles que nous avons proposés auparavant nous avons pris en considération la formation de polarons formés de deux cations manganèse. En fait, à partir des données structurales, telles que celles que nous avons obtenues par diffraction sur poudres, il est

difficile de faire des hypothèses concernant la forme et la disposition spatiale des éventuels polarons à quatre cations manganèse. Afin d'apporter des éléments supplémentaires, nous avons entrepris des mesures de diffraction de neutrons à basse température, afin de déterminer la structure magnétique du composé YBaMn_2O_6 .

III.3 - Structure magnétique

L'orientation des spins électroniques donne une information très précieuse qui pourrait éclairer certains points concernant les différents modèles d'ordre de charges, car chaque modèle a des particularités distinctes. Par exemple, dans le cas de l'ordre de charges, on s'attend à une structure formée de plans du type CE, empilés d'une certaine manière, et dans lesquelles les deux types de manganèse auraient des moments magnétiques différents. En ce qui concerne le modèle de polarons de Zener, formés de deux cations, et orientés dans le plan **ab**, la structure magnétique reste inchangée, à ceci près que tous les cations manganèse ont le même moment magnétique. Dans le cas des polarons de Zener orientés suivant **z**, la structure magnétique change radicalement. Dans ce qui suit nous allons donc analyser la structure magnétique de ce composé, utilisant l'un après l'autre, les différents modèles proposés suite à notre structure et aux mesures de susceptibilité.

Le cliché de diffraction de neutrons réalisé sur l'instrument DMC à PSI-Villigen en Suisse, avec une longueur d'onde de 2.59\AA , présente, en plus des réflexions nucléaires, un certain nombre de réflexions magnétiques, qui ont pu être indexées avec un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ par rapport à la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. La largeur de ces réflexions est semblable à celle des réflexions nucléaires, ce qui indique que l'ordre magnétique s'établit à longue portée, contrairement au cas des composés désordonnés, pour lesquels les réflexions magnétiques sont plus larges, signe que les domaines magnétiques sont moins étendus [Radaelli97].

Généralement, on fait appel à l'analyse de symétrie pour résoudre les structures magnétiques, mais la symétrie de ce composé étant basse, il est évident que l'analyse de symétrie ne peut pas nous aider à trouver la structure magnétique. Si on ajoute à ceci le grand nombre de paramètres à affiner, au nombre de douze, correspondant aux quatre moments magnétiques dont l'orientation est donnée pour chacun d'entre eux par une paire d'angles θ et φ (ou autrement dit, trois composantes m_x , m_y et m_z pour chaque moment magnétique), on se rend compte qu'un affinement de la structure

magnétique, sans modèle initial préalable, même approximatif, serait impossible. Nous allons donc, dans un premier temps utiliser la technique du "Simulated Annealing" (SA), dans laquelle on va imposer des contraintes spécifiques aux différents modèles d'ordre de charges, discutés antérieurement. Nous allons analyser tout d'abord la structure magnétique dans l'hypothèse du modèle ionique de l'ordre des charges.

III.3.a - Structure magnétique dans l'image ionique de l'ordre de charges

Les contraintes requises par le modèle ionique d'ordre de charges, réduisent le nombre de variable de 12 à seulement 3. Ainsi, la condition d'avoir deux types de manganèse conduit à $\mu_{Mn1a} = \mu_{Mn1b} = \mu_1$ ("Mn³⁺") et $\mu_{Mn2a} = \mu_{Mn2b} = \mu_2$ ("Mn⁴⁺"). Afin d'avoir des chaînes ferromagnétiques, couplées antiferromagnétiquement entre elles dans le plan **ab**, des conditions sur les angles sphériques φ , décrivant la rotation des spins dans le plan **ab** sont obtenues par : $\varphi_{1a} = \varphi_{2a} = \varphi_{2b} = \varphi$ et $\varphi_{1b} = \varphi + 180^\circ$. Les atomes reliés par inversion peuvent être orientés parallèlement ou anti-parallèlement, de manière à construire le modèle envisagé. L'angle θ , décrivant la rotation des spins dans le plan **zOx**, est fixé à 90° afin de bloquer les spins dans le plan **ab**.

Généralement, dans un affinement de structure cristalline ou magnétique, nous avons besoin d'un modèle et de valeurs approximatives des paramètres qui décrivent le modèle. Ainsi, pour les moments magnétiques des cations, on peut estimer leurs valeurs à celles auxquelles il faut s'attendre pour des spins électroniques associés, mais l'angle φ peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0° et 360° et il serait donc difficile de réaliser un affinement sans connaître une valeur plus ou moins proche de la valeur réelle. Pour cela, nous allons faire une simulation SA, en imposant les contraintes que nous venons de mentionner, les seules variables étant les moments magnétiques et l'angle φ . Ainsi, après quelques minutes de calcul, en essayant différentes valeurs pour les paramètres ajustables, spécifiques à cette technique, on obtient pour les moments magnétiques les valeurs de $2,54\mu_B$ et $2,80\mu_B$, et pour l'angle φ une valeur de $\sim 4^\circ$, mais celle-ci est affectée d'une erreur importante.

Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous avons ensuite injecté ces valeurs dans un affinement Rietveld. Lorsqu'on laisse l'angle φ varier, on constate une certaine instabilité de l'affinement. Nous avons donc contraint cette valeur à être égale à zéro, en tenant compte du fait que la valeur obtenue par SA était très proche de 0° et que de plus elle était affectée d'une erreur importante. Les spins seront donc orientés suivant **a**. Le résultat de l'affinement est présenté sur la Figure 3.24 et dans le Tableau 3.13. On remarque, sur la figure, un bon accord entre les points

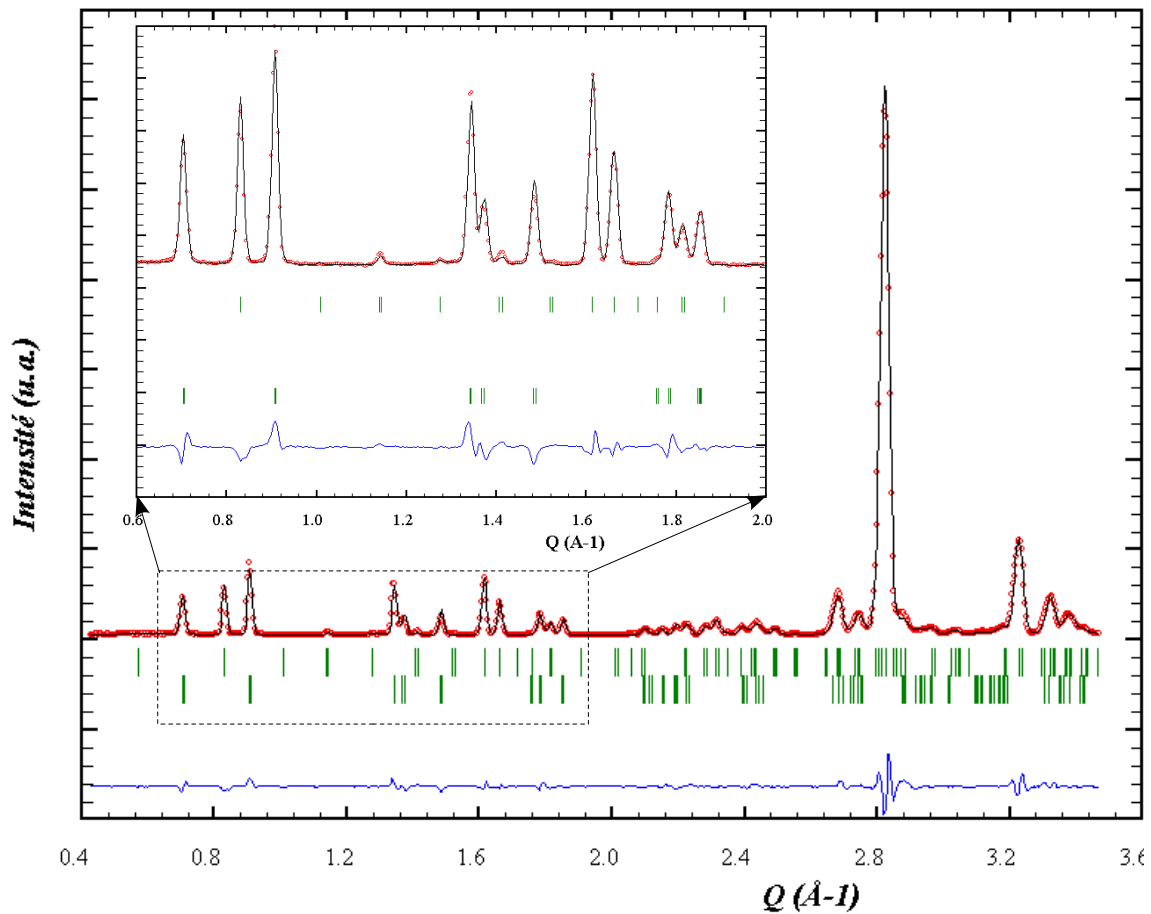


Figure 3.24 - Résultat de l'affinement de la structure magnétique du composé YBaMn_2O_6 , en utilisant le modèle ionique d'ordre de charges, sur un diffractogramme de neutrons réalisé avec une longueur d'onde $\lambda = 2,59 \text{ \AA}$ à 1.5K . La première et la deuxième série de traits verticaux représentent respectivement les positions de Bragg de la structure nucléaire et magnétique.

expérimentaux et ceux calculés avec ce modèle. Sur la Figure 3.25 est représenté l'agencement des chaînes en zigzag de l'ordre de type CE, ainsi que l'orientation des spins. Tandis que les interactions entre les chaînes dans le plan **ab** sont antiferromagnétiques, comme dans l'ordre CE, les interactions entre les chaînes suivant **c** présentent un certain degré de frustration, car une partie des interactions suivant **z** sont ferromagnétiques, alors qu'elles devraient être toutes antiferromagnétiques.

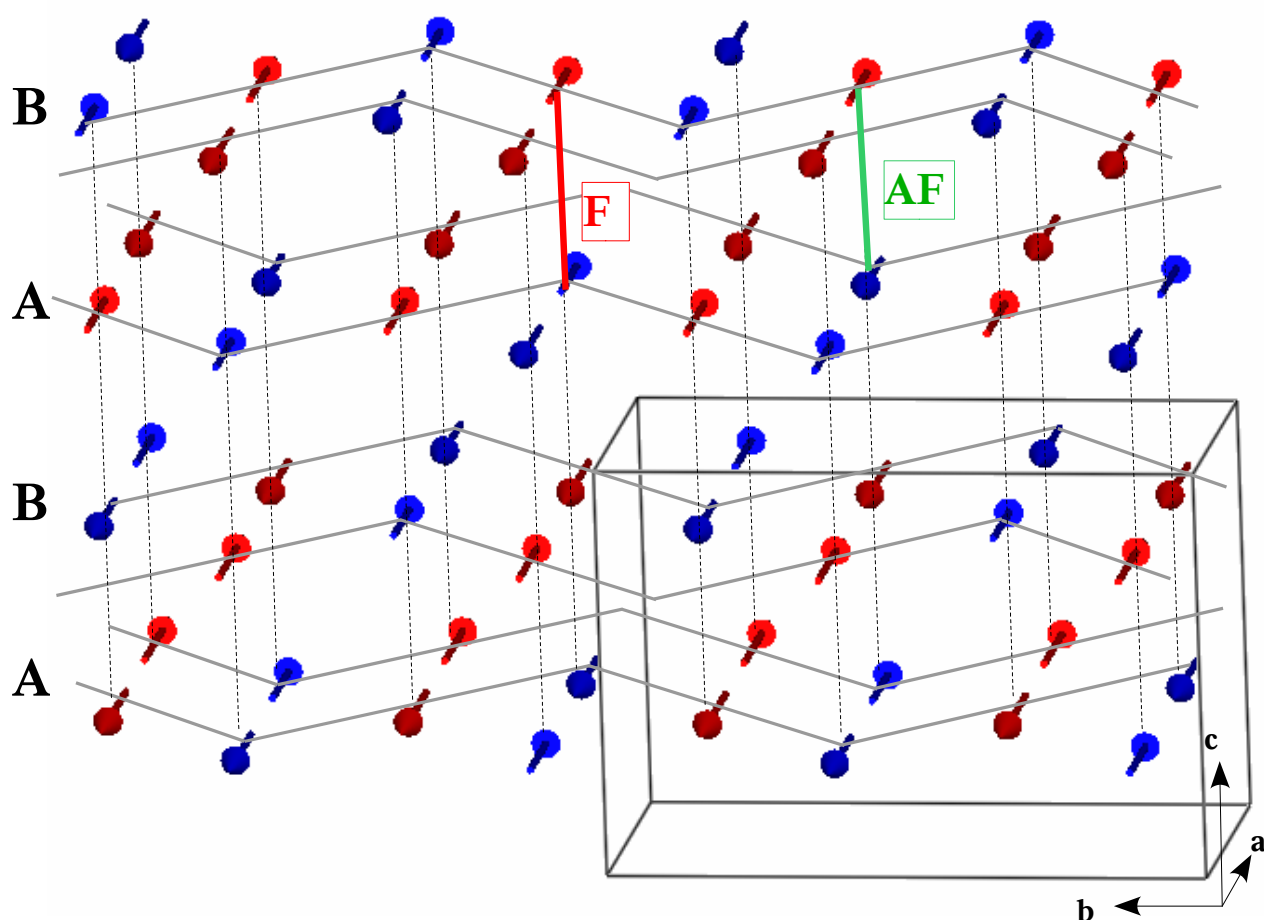


Figure 3.25 - Empilement de type ABAB des plans ab à ordre des charges, donnant l'ordre de charges tridimensionnel "NaCl" (Akahoshi et al. [Akahoshi04] et Arima et al. [Arima02]). Les couleurs bleue et rouge des spins correspondent respectivement aux cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . Les lignes grises en gras indiquent les chaînes ferromagnétiques en zigzag. Les lobes représentent les orbitales d_{z^2} associées aux cations Mn^{3+} .

III.3.b - Structure magnétique et ordre des polarons de Zener

Lors de la résolution structurale nous avons vu qu'avec les résultats de l'affinement structural, sur poudres, il était difficile de construire un modèle qui pourrait décrire, sans aucune ambiguïté, les propriétés du système. Dans ce paragraphe, nous allons essayer de corréler les résultats structuraux, interprétés dans l'image du modèle des polarons de Zener, avec la structure magnétique, qui sera affinée, tenant compte des contraintes introduites par les différents modèles.

Polarons à deux cations de manganèse dans le plan ab . Ce modèle d'image polaronique suppose un état de valence identique pour tous les cations manganèse, et égal à $+3,5$. Ainsi, la structure magnétique dans le cas d'une structure constituée de polarons formés de deux cations manganèse, situés dans le plan ab , est semblable à celle décrite auparavant, avec une condition supplémentaire imposant l'égalité des moments magnétiques. L'affinement avec cette contrainte supplémentaire donne des résultats moins bons que ceux obtenus pour le modèle ionique d'ordre de charges, si on regarde les facteurs de concordance, qui sont reportés dans le *Tableau 3.14* (Modèle noté PZ-2Mn_ ab). La différence est également visible si l'on compare le diffractogramme calculé à celui observé expérimentalement.

Polarons à deux cations manganèse, orientés suivant c . Lors de la résolution de la structure cristalline à la température ambiante nous avons vu que l'une des hypothèses était celle de polarons orientés suivant c , formés de deux cations de manganèse entourant en "sandwich" la couche de cations baryum. En effet l'affinement structural avait montré que l'ouverture de l'angle Mn-O-Mn entre ces deux cations du polaron était la plus grande.

En couplant ferromagnétiquement, suivant z , deux par deux, les huit atomes de manganèse de la maille élémentaire, nous avons construit quatre polarons. L'orientation des moments magnétiques de ces polarons a été obtenue par des calculs SA, en laissant libre la valeur des quatre angles φ . Nous avons fait de tels calculs pour les deux types de polarons: ceux formés à travers la couche des cations baryum et ceux formés à travers la couche des cations yttrium. Dans les deux cas, le résultat obtenu est à la fois surprenant et suggestif (voir *Figure 3.25*). Nous avons constaté que, deux par deux, les polarons se couplent ferromagnétiquement suivant les directions (120) et (-120) , avec cependant, entre eux, un désalignement de quelques degrés (qui n'a pas été représenté sur la figure), valeur non-significative pour cette technique. Des calculs faits dans les mêmes conditions pour les deux modèles, indiquent une meilleure concordance lorsqu'on introduit dans le calcul des polarons formés à travers la couche des cations yttrium. Une telle orientation des

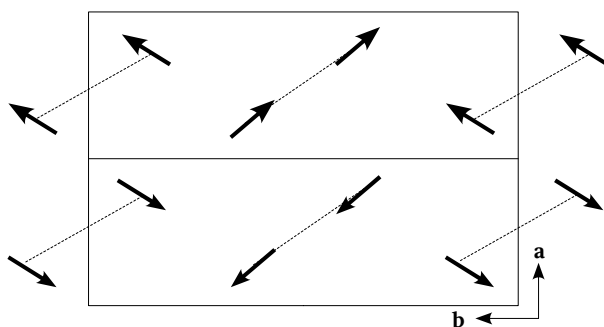


Figure 3.25 - Représentation schématique, en projection suivant z , de la configuration des spins, obtenue avec les simulations SA. Chaque flèche représente en fait deux spins (un polaron), orienté suivant z (perpendiculaire au plan du dessin).

moments magnétiques de polarons suggère la formation des polarons de manière naturelle, contenant quatre cations manganèse.

Nécessité et réalité expérimentale de l'hypothèse de polarons formés de quatre cations manganèse. Au début de ce chapitre, nous avons vu que les mesures de susceptibilité magnétique semblaient infirmer le modèle d'ordre de charges ionique ainsi que le modèle qui implique la formation de polarons de Zener contenant deux cations manganèse. Le moment magnétique observé par les mesures de susceptibilité magnétique semble plutôt indiquer la formation de polarons contenant quatre cations manganèse. Nous allons donc envisager cette possibilité pour tenter d'affiner la structure magnétique de ce composé, en tenant compte des résultats obtenus par les simulation SA dans le cas de polarons à deux cations manganèse.

Ce modèle implique un certain nombre de contraintes: i) les moments magnétiques de tous les cations de la structure sont identiques, ii) le ferromagnétisme des polarons implique le fait que tous les spins d'un même polaron sont parallèles entre eux. Dans le cas du modèle ionique d'ordre de charges, la structure magnétique colinéaire nécessite un seul angle φ définissant l'orientation des spins dans le plan **ab**. La construction et l'orientation des deux polarons ont été prises telles qu'obtenues dans la simulation SA réalisée dans le cas des polarons à deux cations manganèse. Les résultats obtenus avec les simulations SA, en utilisant les contraintes décrites plus haut, indiquent l'orientation des moments magnétiques des deux polarons de quatre cations manganèse, donnée par les angles $\varphi_1 = 142^\circ$ et $\varphi_2 = 222^\circ$; l'angle entre les deux polarons est donc de 80° . La valeur obtenue pour le moment magnétique est de $2.97\mu_B$ par atome manganèse.

Ce polaron contiendra donc, quatre cations manganèse, situés aux sommets d'un carré (*Figure 3.26*), orienté parallèlement à la direction **c** de la maille. Par rapport au polaron formé de deux cations manganèse, qui impliquait les orbitales $3dz^2$ des cations manganèse, dans ce cas, la délocalisation des deux électrons est assurée par recouvrement entre les orbitales 2p des ions oxygène avec les orbitales $3dx^2-y^2$ des cations.

Affinement de la structure magnétique du système tetramérique. En introduisant les valeurs obtenues avec la SA dans un affinement Rietveld, nous avons constaté une bonne concordance des points expérimentaux avec ceux calculés. En fait, si on regarde les paramètres de concordance (modèle noté PZ-4Mn_ **c_v** dans le Tableau 3.14), on observe qu'ils sont légèrement meilleurs dans ce cas, en comparaison de l'affinement réalisé en utilisant le modèle ionique.

Les valeurs des moments magnétiques ($\mu_1 = 2.80(3)\mu_B$ et $\mu_2 = 3.19(3)\mu_B$) obtenues pour le

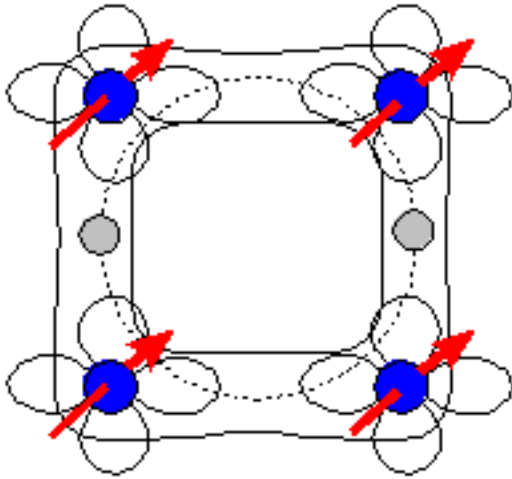


Figure 3.26 - Formation d'un polaron de Zener suivant c contenant quatre cations manganèse. Les deux électrons e_g sont délocalisés par double échange local, les cations manganèse participant avec leurs orbitales dx^2-y^2

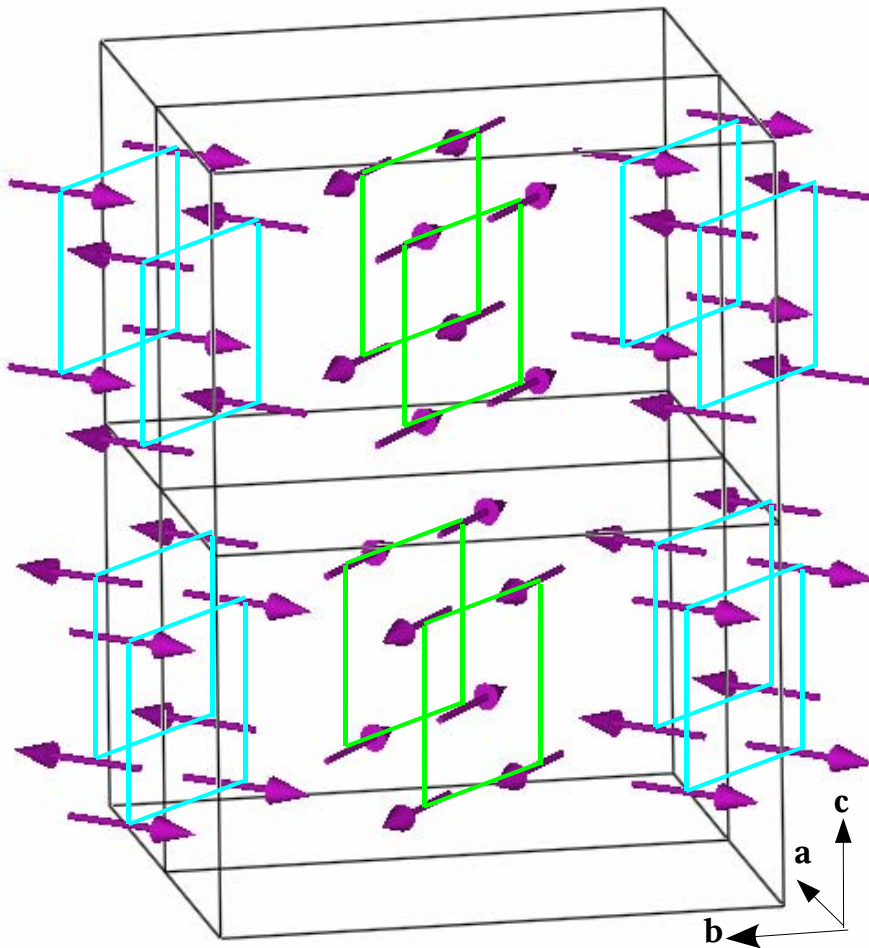


Figure 3.27 - Structure magnétique, obtenue par affinement, en considérant le modèle des polarons à quatre cations manganèse.

modèle ionique, sont inférieures aux valeurs attendues ($3\mu_B$ et $4\mu_B$). La valeur obtenue pour le modèle polaronique ($2.97(2)\mu_B$) est en très bon accord avec l'existence de cations Mn^{4+} , auxquels correspond un moment magnétique attendu de $3\mu_B$, les électrons e_g étant délocalisés à l'intérieur du polaron et ne contribuent donc aux moments magnétiques des cations. Une explication possible pour l'écart observé dans le cas du modèle ionique, est le caractère covalent ([Hubbard65] [Owen66]) des interactions Mn-O. Ceci est surtout vrai pour le modèle polaronique qui, en soi suppose un degré d'hybridation des niveaux 2p des ions oxygène avec les orbitales magnétiques des cations. Une différence similaire a été observée dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, ou dans le cas d'autres composés, ordonnés ([Caignaert99], [Millange98]) ou désordonnés.

Sur la *Figure 3.27* est représentée la structure magnétique ainsi obtenue. L'angle entre les spins des deux types de polarons est d'environ 83° , et leurs spins sont orientés approximativement suivant les directions **[100]** et **[010]** de la perovskite simple. Les deux types de polarons forment des couches, empilées de manière parallèle entre elles, et perpendiculairement à la direction **[010]** de la maille d'ordre des charges. À l'intérieur de chaque couche, les interactions entre les polarons-premiers voisins sont antiferromagnétiques, conduisant ainsi à une structure globalement

| Modèle | μ (μ_B) | φ (degré) | Facteurs de concordance |
|---------------------------------|-------------------|----------------------|---|
| $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ | $\mu_1 = 2.80(3)$ | $\varphi = 0$ | $\chi^2 = 102$ |
| | $\mu_2 = 3.19(3)$ | | $R_B^{\text{Nucl}} = 2.04$ $R_B^{\text{Mag}} = 8.57$ |
| PZ-2Mn_**ab | $\mu = 2.97(2)$ | $\varphi = 0$ | $\chi^2 = 118$ $R_B^{\text{Nucl}} = 2.16$ $R_B^{\text{Mag}} = 11.7$ |
| PZ-4Mn_**c _{Ba} | $\mu = 2.89(3)$ | $\varphi_1 = 229(1)$ | $\chi^2 = 133$ |
| | | $\varphi_2 = 149(2)$ | $R_B^{\text{Nucl}} = 2.51$ $R_B^{\text{Mag}} = 15$ |
| PZ-4Mn_**c _Y | $\mu = 2.97(2)$ | $\varphi_1 = 225(1)$ | $\chi^2 = 96.6$ |
| | | $\varphi_2 = 143(1)$ | $R_B^{\text{Nucl}} = 2.12$ $R_B^{\text{Mag}} = 7.95$ |

Tableau 3.14 – Résultats obtenus par affinement de la structure magnétique sur le diffractogramme de neutrons réalisé à 1.5K, prenant en compte les différents modèles pour l'ordre de charges.

antiferromagnétique. Dans le *Tableau 3.14*, nous avons aussi reporté les résultats de l'affinement de la structure magnétique en utilisant le modèle des polarons de Zener contenant quatre cations manganèse, formés à travers la couche des cations baryum. En regardant les facteurs de concordance on constate qu'ils sont moins bons que ceux obtenus pour les autres modèles.

Conclusion et comparaison critique des modèles

Suite aux affinements structuraux nous avons montré que plusieurs modèles pouvaient décrire la structure cristalline obtenue. L'image ionique est soutenue seulement par une faible différence entre les valences des deux types de cations manganèse obtenues par affinement structural mixte des clichés de diffraction de neutrons et rayons X, séparation qui est de seulement 16%. Une autre hypothèse est celle concernant la formation des polarons de Zener, proposée par Daoud-Aladine et al. dans le cas des composés désordonnés, c'est à dire de polarons constitués de deux cations manganèse couplés ferromagnétiquement. Le moment magnétique calculé pour cette configuration est plus proche de celui trouvé par les mesures de susceptibilité, par rapport au cas mentionné plus haut, mais il est encore trop faible. Une hypothèse qui conduit à un moment magnétique plus proche de celui observé dans les mesures de susceptibilité consiste à considérer la formation de polarons contenant quatre cations manganèse. L'affinement de la structure magnétique en considérant, soit le modèle ionique pour l'ordre des charges, soit la formation des polarons à quatre manganèse, donne des meilleurs résultats pour ce dernier. En considérant les mesures de susceptibilité et l'affinement de la structure magnétique, on peut donc conclure que l'hypothèse la plus plausible est la formation des polarons de Zener constitués de quatre cations manganèse.

Avec les données dont nous disposons dans ce travail, il est difficile, voire impossible, de trancher entre les différents modèles proposés pour décrire la structure cristalline et magnétique. L'affinement structural combinant diffraction des rayons X et de neutrons, bénéficiant du contraste différent des deux techniques, apporte un plus considérable à la stabilité de l'affinement ainsi qu'à la précision de paramètres obtenus. La complexité de la structure cristalline de ces composés, induite par les "tilt" des octaèdres MnO_6 , par l'existence de l'ordre des cations sur le site A, et par l'ordre de charges, pousse la résolution de la structure à la limite de la technique d'affinement des diffractogrammes sur poudre. Probablement, la solution la plus sûre pour obtenir de meilleurs résultats consisterait à affiner la structure sur des échantillons sous forme monocristalline, lorsque le nombre des réflexions de surstructure serait beaucoup plus important, et la structure pourrait être

obtenue sans aucune ambiguïté. Une autre solution envisageable, moins bonne que celle évoquée auparavant, toujours dans le domaine des poudres, serait de réaliser des diffractions de neutrons à des résolutions et intensités comparables à celle des rayons X - synchrotron "ultra-haute" résolution, et de réaliser ainsi un affinement combiné.

IV - Structures cristalline et magnétique du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$

L'étude par analyse thermique des composés réduits, RBaMn_2O_5 , ou oxydés, RBaMn_2O_6 , a montré, dans le deuxième chapitre que, dans certaines conditions ils pouvaient subir une oxydation ou réduction et aboutir à une phase caractérisée par une stœchiométrie intermédiaire en oxygène, $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Le composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ a déjà été synthétisé par Caignaert et al. [Caignaert99] en utilisant une technique en ampoules scellées. L'étude de la structure cristalline de ce composé a montré que les lacunes d'oxygène s'ordonnaient, conduisant à une nouvelle structure cristalline. Des situations similaires ont également été observées dans le cas de composés iso-stœchiométriques à base de fer [Karen98], ou de cobalt [Moritomo00] [Respaud01].

Dans le composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, le manganèse est à l'état de valence 3+, c'est à dire le même que celui du manganèse dans le composé non-dopé LaMnO_3 . Ce dernier présente un ordre orbital particulier, de type antiferrodistorsif. Il nous a paru intéressant d'examiner l'établissement de l'ordre orbital dans des composés contenant du manganèse au même état d'oxydation, mais qui ont une structure cristalline particulière dans laquelle l'absence d'un certain nombre d'ions oxygène perturbe les chemins d'échange.

Dans la première partie de ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, qui seront étudiées à l'aide de mesures de susceptibilité. Ses propriétés de transport électronique seront également étudiées, par des mesures de résistivité. La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à l'étude de sa structure cristalline. A l'aide des diffractogrammes des rayons X et de neutrons haute résolution obtenus, nous allons proposer deux modèles structuraux possibles, qui seront ensuite vérifiés par affinement Rietveld, en combinant les deux types de diffractogrammes. La structure cristalline et l'ordre orbital obtenus seront comparés à ceux du composé iso-stœchiométrique $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à la structure magnétique de ce composé. Pour cela nous utiliserons la théorie des représentations, en se basant sur la structure cristalline trouvée antérieurement et sur les mesures de diffraction de neutrons enregistrées entre 2K et 300K. La structure magnétique ainsi trouvée, sera

interprétée en prenant en compte l'ordre orbital mis en évidence lors de la résolution de la structure cristalline.

IV.1 - Propriétés macroscopiques

IV.1.a - Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre SQUID, dans le domaine de températures $4,15\text{K} < T < 350\text{K}$, selon les protocoles ZFC-FC, et les courbes obtenues sont présentées sur la *Figure 4.1(a)*. En analysant les courbes ZFC-FC réalisées sous un champ magnétique de 1000G, on constate deux caractéristiques majeures. Au refroidissement, la courbe ZFC indique à 140K une augmentation suivie d'une diminution de la susceptibilité magnétique, tandis que la courbe FC présente une transition quasi ferro/ferrimagnétique à la même température, imitant la saturation du moment magnétique. Le pic dans la mesure ZFC est caractéristique d'un composé antiferromagnétique. La deuxième caractéristique, située à $\sim 43\text{K}$, est semblable à la première, indiquant donc à nouveau une transition

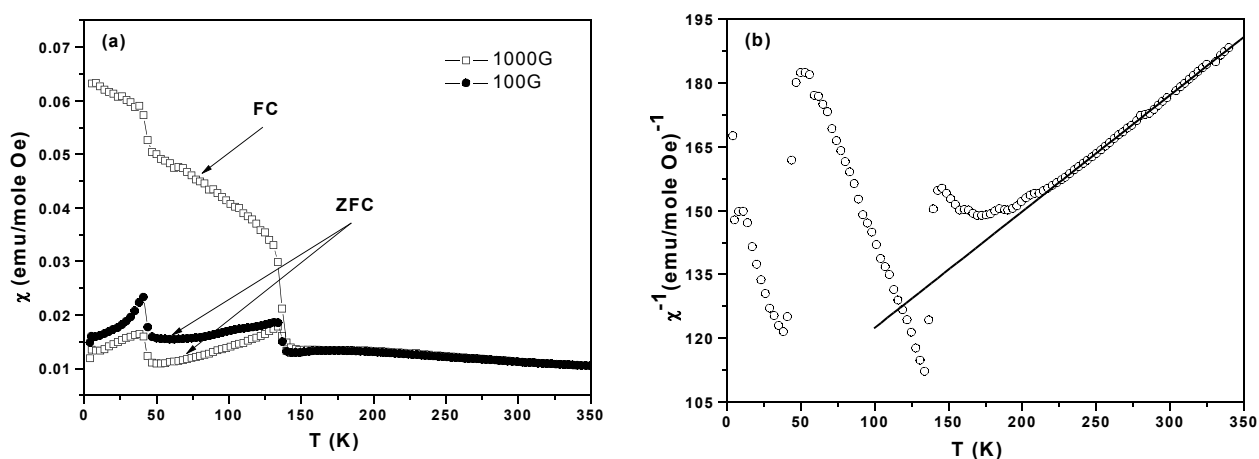


Figure 4.1 - (a) Susceptibilité magnétique du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, mesurée sous deux champs magnétiques, 100G et 1000G. (b) Inverse de la susceptibilité magnétique (ZFC) mesurée sous un champ magnétique de 1000G. Le trait continu représente un fit linéaire avec la loi de Curie-Weiss, dans le domaine $225\text{K} < T < 340\text{K}$.

antiferromagnétique. Celle-ci a aussi été observée, à la même température, dans le composé YBaMn_2O_6 , et il est donc très probable qu'il s'agisse d'une impureté. Celle-ci semble introduire une contribution ferromagnétique qui fait remonter la mesure FC en dessous de la T_N de l'impureté.

Calcul du moment magnétique effectif. Le fit de la courbe χ^1 en fonction de la température, présenté sur la *Figure 4.1(b)*, dans le domaine paramagnétique, conduit à un moment magnétique effectif de $5,42\mu_B$ par atome de manganèse. Cette valeur est supérieure à celle calculée ($4,9\mu_B$) pour un cation d^4 si on ne prend en compte que la contribution des spins électroniques. Cette différence peut être due à la présence d'impuretés introduisant une contribution paramagnétique importante. Une autre cause pourrait être l'écart à la stœchiométrie en oxygène vis à vis de celle idéale. En effet, l'analyse thermique ainsi que l'introduction, dans l'affinement, de l'oxygène correspondant au composé YBaMn_2O_6 , a montré que la stœchiométrie en oxygène était de 5.54, impliquant l'oxydation d'une partie des cations Mn^{3+} en Mn^{4+} . L'existence de cations Mn^{4+} dans une matrice de cations Mn^{3+} conduit à l'apparition de corrélations de double échange ferromagnétiques et éventuellement à la formation de polarons de Zener localisés [Zhou00], [Daoud02], au dessus de T_N , perturbant ainsi le domaine paramagnétique de Curie-Weiss. Une situation semblable a également été rencontrée par Töpfer et Goodenough [Töpfer97] dans le cas du composé LaMnO_3 . Ces auteurs ont constaté qu'une faible sur-stœchiométrie en oxygène dans $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta=0.05$), induisait une augmentation du moment magnétique jusqu'à $6.19 \mu_B$, à comparer à la valeur théorique de $4.81 \mu_B$; et lorsque $\delta > 0.14$, on constate une généralisation du phénomène de double échange (le composé devient alors complètement ferromagnétique).

La remontée de la susceptibilité dans la mesure FC à la température de Néel (T_N), indique la présence d'une faible contribution ferromagnétique intrinsèque à l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures d'aimantation (des cycles d'hystérèse complets) avec des champs magnétiques compris entre $-5,5\text{KG}$ et $5,5\text{KG}$, à des températures situées au dessus et en dessous de la T_N . Les courbes ainsi obtenues, sont présentées sur la *Figure 4.2*. Les mesures effectuées au dessus de T_N (150K et 250K) suivent des lignes droites, sans la moindre trace d'aimantation rémanente, tandis que celles effectuées en dessous de T_N (120K et 4.15K) présentent des faibles magnétisations rémanentes. L'apparition d'une faible composante ferromagnétique, concomitante au passage dans la phase antiferromagnétique, indique donc une origine intrinsèque à l'échantillon.

Cette observation est en accord avec le résultat de l'analyse de symétrie (voir plus loin) qui a

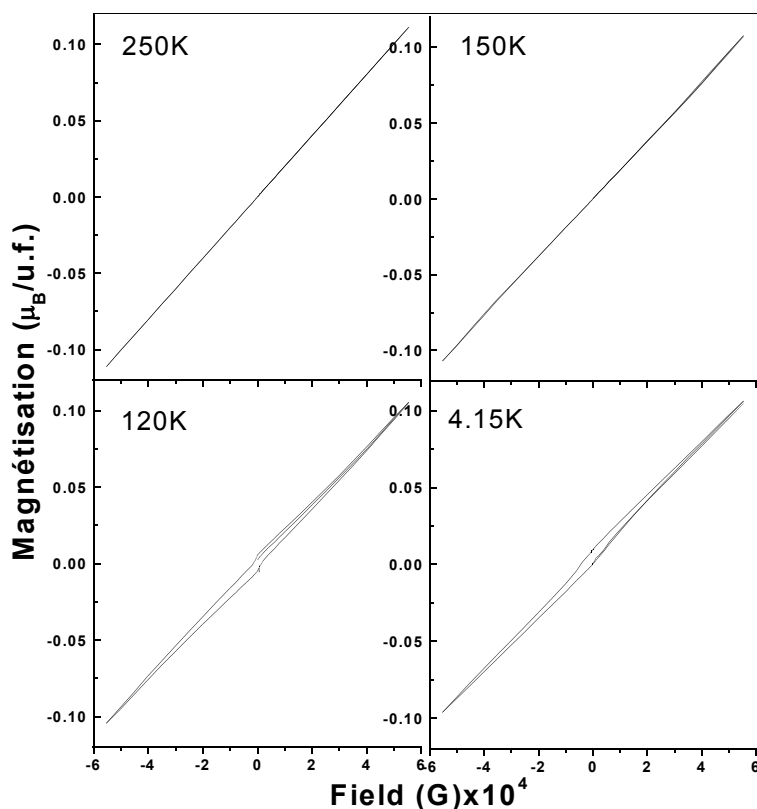


Figure 4.2 - Mesures d'aimantation réalisées à différentes températures au dessus et en dessous de la température de mise en ordre antiferromagnétique ($T_N = 140\text{K}$).

montré la possibilité d'un mode ferromagnétique. Matsumoto [Matsumoto70] a observé que dans le cas du composé LaMnO_3 , il y avait une faible composante ferromagnétique, plus importante que celle observée dans le cas du composé étudié ici, induisant dans le domaine d'ordre antiferromagnétique, une faible inclinaison des spins en dehors du plan ab de la structure antiferromagnétique de type A, expliqué par les interactions d'échange antisymétriques [Dzialoshinsky58]. On peut s'attendre, également dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, à la manifestation d'un tel phénomène, qui serait dû, soit intrinsèquement au composé stœchiométrique, soit à la faible sur-stœchiométrie en oxygène, soit aux deux.

IV.1.b - Propriétés de transport électronique

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur des frittés de taille $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ dans le domaine de températures $250\text{K} < T < 450\text{K}$, la température maximale ayant été limitée par l'oxydation du composé, sous air. La courbe résultante ainsi que la variation de $\ln \rho$ en fonction de

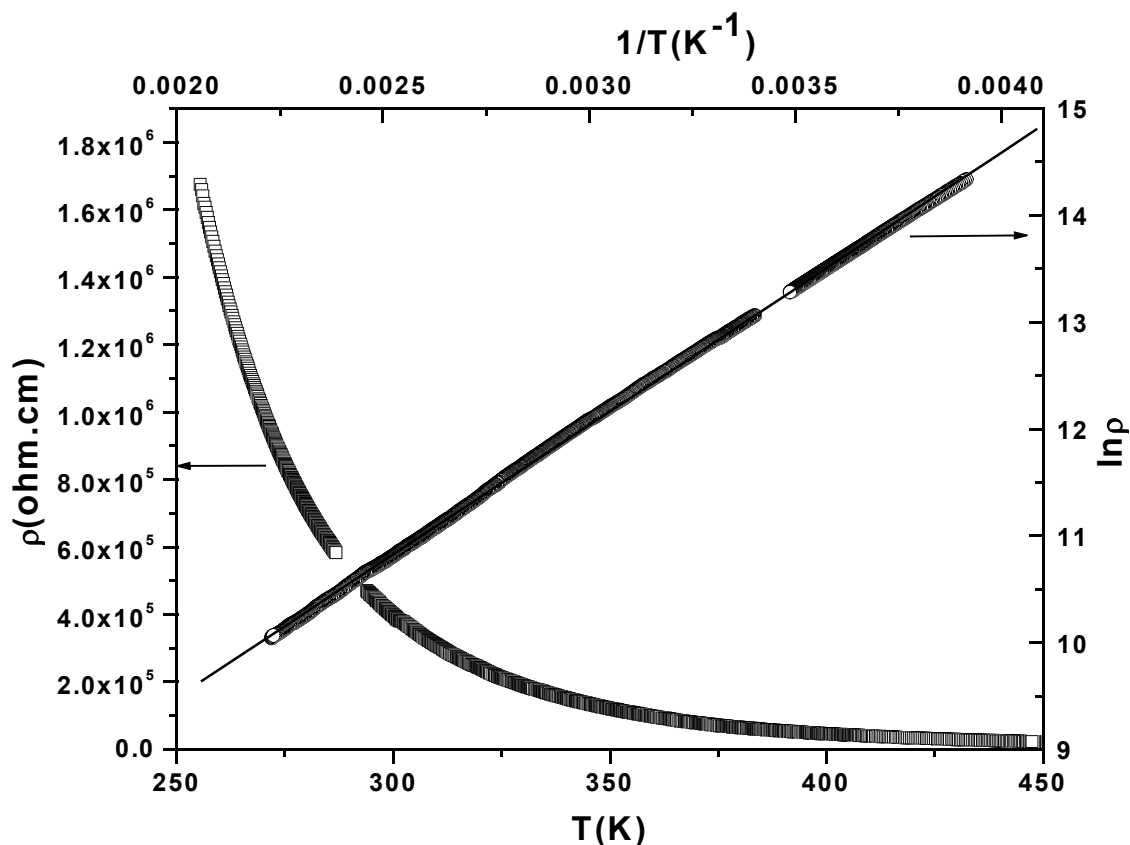


Figure 4.3 - Variation de la résistivité électrique du composé $YBaMn_2O_{5.5}$ en fonction de la température et variation du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. La ligne continue représente le fit linéaire de cette dernière courbe.

T^{-1} sont présentées sur la Figure 4.3. La résistivité à 300K est très élevée, $\sim 400K\Omega.cm$, et augmente exponentiellement au refroidissement. A 250K, elle devient trop élevée et dépasse la limite de mesure des appareils utilisés. La variation de la résistivité en fonction de la température, caractérisée par la linéarité de la représentation $\ln \rho = f(T^{-1})$, indique un comportement de type isolant avec un transport électronique activé par excitations thermiques, suivant une loi de type Arrhenius:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T)$$

où ρ est la résistivité mesurée, ρ_0 est la résistivité résiduelle, à 0K, E_a est l'énergie d'activation thermique et k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,617342 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$). L'énergie d'activation ainsi trouvée est de 0.22eV, valeur semblable à celles trouvées dans le cas d'autres composés iso-électroniques, comme par exemple $La_{1-\delta}Mn_{1-\delta}O_3$ où, pour $\delta=0.02$, Mahendiran et al. [Mahendiran96] ont obtenu une valeur de 0.24eV.

IV.2 - Structure cristalline à la température ambiante

En comparant les clichés de diffraction des trois composés $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ avec $\delta=0, 0.5$ et 1 , (*Figure 2.7 Chapitre II*) on observe que la variation de la stœchiométrie en oxygène induit des différences structurales importantes. Le composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ a déjà été étudié par Caignaert et al. [Caignaert99]. Ce composé, ayant la même stœchiométrie en oxygène que notre composé, nous avons, dans un premier temps, tenté d'affiner la structure cristalline de $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ en utilisant le même modèle structural, c'est à dire dans le groupe d'espace orthorhombique ***Ammm***, avec une maille $\mathbf{a}=3.856 \text{ \AA}$, $\mathbf{b}=8.188 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=15.473 \text{ \AA}$. Les résultats de l'affinement (*Figure 4.4*) ont montré une mauvaise concordance entre les points expérimentaux et ceux calculés; de plus nous avons également remarqué, pour notre composé, la présence de quelques réflexions supplémentaires, ayant une intensité non-négligeable, qui n'étaient pas prises en compte avec cette maille. La même situation a été rencontrée pour les clichés de diffraction de rayons X et de neutrons. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux obtenus par Karppinen et al. [Karppinen04] qui ont affiné la structure de $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ avec le groupe d'espace et la maille du composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5.5}$.

Nous avons ensuite fait une recherche de maille avec les logiciels DICVOL, ITO et TREOR implémentés dans FullProf. Le résultat de cette recherche est le doublement du paramètre \mathbf{a} de la maille. Dans le *Tableau 4.1* nous reportons une partie des réflexions de surstructure les plus intenses, indexées par rapport à la maille non-doublée suivant \mathbf{a} . Un affinement en mode "full pattern matching" dans le groupe d'espace ***Pmmm*** (ne présentant donc aucune extinction systématique) avec la maille $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$, donne un bon résultat, en prenant en compte toutes les réflexions.

L'étape suivante a consisté à déterminer la structure cristalline. Pour ceci, nous avons comparé les intensités intégrées extraites par le fit des clichés de diffraction, afin d'obtenir les conditions d'existence des réflexions qui nous conduiront ensuite aux groupes d'espace possibles. Les conditions d'existence des réflexions trouvées sont les suivantes:

| hkl | $0kl$ | $h0l$ | $hk0$ | $h00$ | $0k0$ | $00l$ |
|--------------|----------|-------------|-------------|--------|--------|--------|
| $h+k+l = 2n$ | $k+l=2n$ | $h, l = 2n$ | $h, k = 2n$ | $h=2n$ | $k=2n$ | $l=2n$ |

La condition $h+k+l = 2n$ sur les réflexions de type hkl correspond à une maille centrée interne, ***I***. Les autres conditions mènent à deux possibilités: un groupe ***I2cb***, numéro 46 dans les Tables Internationales de Cristallographie, et un autre groupe, de plus haute symétrie, ***Icma***, numéro 72 dans les Tables Internationales de Cristallographie (***Ibam*** dans le setting standard). On notera la

permutation des paramètres **a** et **b** dans ce setting, par rapport à celui du groupe d'espace dans lequel a été affiné le composé au lanthane, *Ammm*, ou par rapport au groupe *Imcb*.

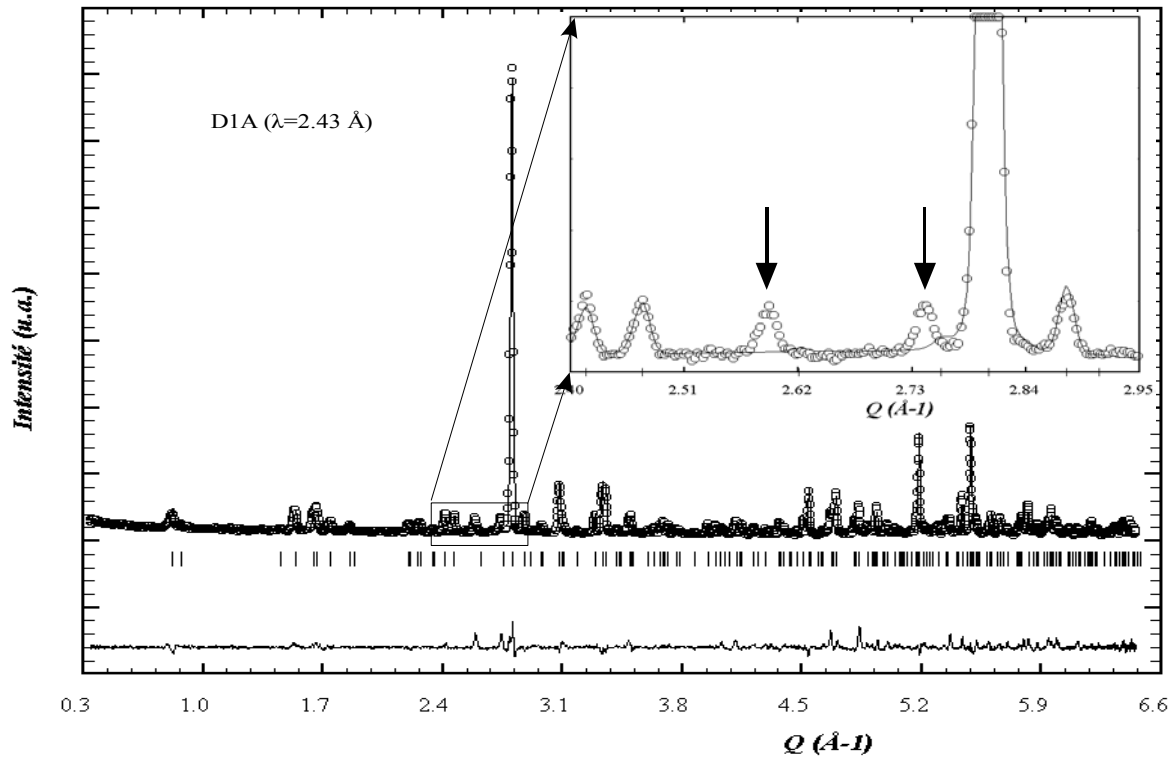


Figure 4.4 - Résultat de l'affinement de la structure cristalline de $YBaMn_2O_{5.5}$ avec le modèle structural du composé $LaBaMn_2O_{5.5}$. Les réflexions marquées par des flèches ne sont pas prises en compte par ce modèle.

| h | k | l | $2\theta(^{\circ})$ | $I_{\text{obs}}(\text{u.a.})$ | $I_{\text{hkl}}/I_{\text{max}}(\%)$ |
|---------------|-----|-----|---------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 4 | 28.35 | 88.7 | 0.6 |
| $\frac{1}{2}$ | 3 | 2 | 37.01 | 104.4 | 0.7 |
| $\frac{3}{2}$ | 1 | 2 | 39.25 | 109.8 | 0.8 |
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 8 | 50.50 | 107.9 | 0.7 |
| $\frac{1}{2}$ | 3 | 6 | 50.52 | 75.3 | 0.5 |
| $\frac{1}{2}$ | 3 | 8 | 60.43 | 141.4 | 1 |
| $\frac{5}{2}$ | 1 | 8 | 82.19 | 49.3 | 0.3 |
| $\frac{3}{2}$ | 1 | 12 | 86.40 | 128.7 | 0.9 |

Tableau 4.1 - Réflexions de surstructure qui apparaissent dans les clichés de diffraction du composé $YBaMn_2O_{5.5}$. Les positions des pics et les intensités sont celles relatives au cliché de diffraction de rayons X. Les réflexions sont indexées par rapport à la maille $a_p, 2a_p, 4a_p$ (groupe d'espace *Ammm*).

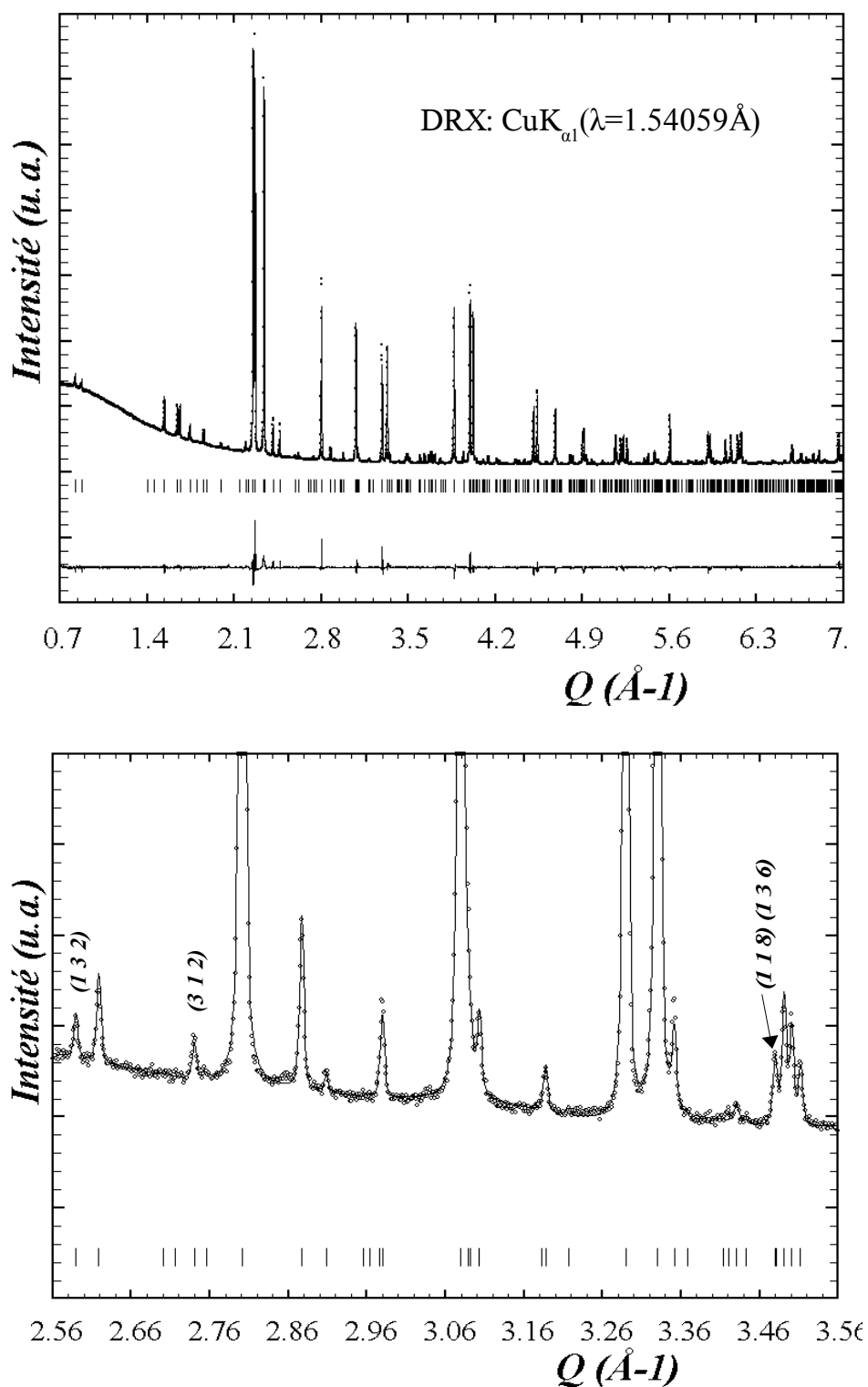


Figure 4.5 - Résultat de l'affinement structural combiné rayons X – neutrons, du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ à la température ambiante, avec le groupe d'espace *Icma*. En haut, l'affinement complet du cliché de **diffraction de rayons X** et, en bas, une région agrandie présentant quelques réflexions de surstructure.

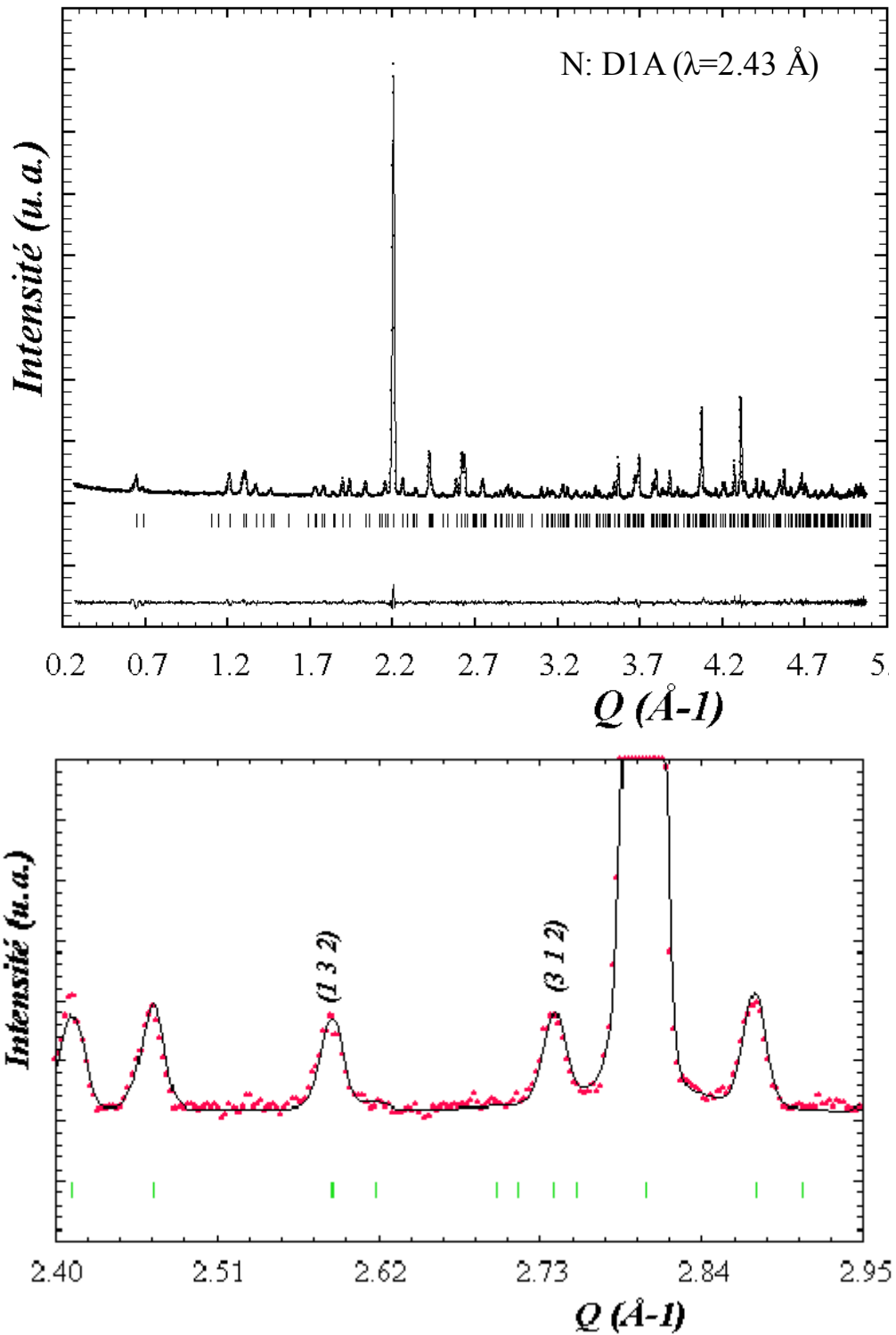


Figure 4.6 - Résultat de l'affinement structural combiné rayons X – neutrons, du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, à la température ambiante, avec le groupe d'espace $Icma$. En haut l'affinement complet du cliché de **diffraction de neutrons** et, en bas, une région agrandie présentant quelques réflexions de surstructure.

| Atom | Position de Wyckoff | x | y | z | Occ | B_{iso} |
|------|---------------------|------------|-----------|-----------|---------|-----------|
| Y | 8j | 0.2729(4) | 0 | 0.0047(1) | 1 | 0.68(3) |
| Ba | 8j | 0.2535(3) | 0 | 0.2531(4) | 1 | 0.50(2) |
| Mn1 | 8f | 0 | ¼ | 0.1144(5) | 1 | 0.67(5) |
| Mn2 | 8f | 0 | ¼ | 0.3767(2) | 1 | 0.61(5) |
| O1 | 16k | 0.2306(4) | 0.2792(3) | 0.0984(4) | 1 | 0.78(5) |
| O2 | 8f | 0 | ¼ | 0.2518(3) | 1 | 0.58(6) |
| O3 | 8j | 0.0343(6) | 0 | 0.0932(3) | 1 | 0.78(9) |
| O4 | 8j | -0.0291(6) | 0 | 0.3844(3) | 1 | 1.49(1) |
| O5 | 4b | 0 | ¼ | ½ | 1 | 2.27(2) |
| O6 | 4a | 0 | ¼ | 0 | 0.05(1) | 2.07(99) |

| Instrument | R_{wp} | R_B | R_F | χ^2 |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|----------|
| DRX ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) | 10.5 | 4.69 | 3.70 | 10.2 |
| 3T2 ($\lambda=1.2254(7)\text{\AA}$) | 10.2 | 5.73 | 4.77 | 3.79 |
| D1A ($\lambda=1.9112(9)\text{\AA}$) | 14.2 | 4.77 | 3.88 | 1.57 |

Tableau 4.2 - Résultats de l'affinement structural du composé $YBaMn_2O_{5.5}$, à la température ambiante, dans le groupe d'espace **Icma** ($a=8.16121$ (4), $b=7.54638$ (4) $c=15.27942$ (7))

Nous avons construit des modèles structuraux compatibles avec ces deux groupes d'espace, en tenant compte du fait que, la synthèse du composé se faisant à une température relativement basse, l'ordre cationique Y/Ba a été préservé. Nous avons ensuite affiné les deux structures afin d'obtenir les positions exactes des atomes dans la maille.

Concernant le groupe **I2cb**, nous avons remarqué que l'affinement était instable, certains des paramètres affinés présentant des erreurs importantes. L'affinement de la structure dans le groupe de plus haute symétrie, **Icma**, est satisfaisant et converge sans aucune difficulté. Nous avons donc sélectionné ce groupe d'espace pour décrire la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_{5.5}$. Pour s'assurer d'une bonne précision des paramètres de maille et surtout des positions atomiques des ions oxygène, la structure cristalline a été affinée en combinant deux diffractogrammes de neutrons et un de rayons X haute résolution, afin de bénéficier du contraste différent de ces deux types de mesures. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope ainsi obtenus, sont présentés dans le *Tableau 4.2*. Deux des histogrammes issus de l'affinement sont présentés sur les *Figure*

4.5. et Figure 4.6.

La longueur d'onde des neutrons n'est pas connue avec précision, et peut être obtenue en affinant un diffractogramme réalisé sur un composé standard, comme par exemple $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, qui a des paramètres de maille connus avec précision. Dans le cas d'un affinement combiné rayons X-neutrons, on bénéficie du fait que la longueur d'onde des rayons X est connue avec précision (pour un instrument proprement aligné), et elle sera donc fixée lors des affinements, tandis que la longueur d'onde des neutrons sera affinée (Tableau 4.2).

IV.2.a - Description de la structure cristalline du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$

Dans la structure cristalline de ce composé (Figure 4.7), il existe deux sites cristallographiques distincts pour les cations manganèse, l'un en coordinence octaédrique, l'autre en coordinence pyramidale. C'est donc, une situation intermédiaire entre celle du composé complètement oxydé YBaMn_2O_6 et celle du composé complètement réduit YBaMn_2O_5 , dans lesquels, les manganèse se trouvent tous respectivement en coordinence octaédrique ou pyramidale. La couche contenant les ions yttrium, qui est complètement remplie en oxygène pour le composé YBaMn_2O_6 ou complètement vide pour le composé YBaMn_2O_5 , devient à moitié pleine dans le cas de notre composé.

La structure de notre composé peut être décrite comme faite d'un empilement de chaînes de manganèse dans lesquelles les pyramides et les octaèdres se succèdent de différentes façons. Ainsi, suivant la direction **[100]**, les chaînes sont constituées de pyramides et d'octaèdres en alternance 1/1, suivant la direction **[010]** les chaînes sont constituées seulement d'octaèdres ou de pyramides, et suivant la direction **[001]** l'alternance est de type 2/2: -Mn1-Mn1-Mn2-Mn2-Mn1-Mn1-Mn2-Mn2-... les chaînes étant interrompues par une lacune d'oxygène après quatre manganèse successifs ...-Mn₁-Mn₂-Mn₂-Mn₁-.... Le décalage de la lacune d'oxygène d'une chaîne à l'autre se fait de telle manière qu'il se forme, dans la structure, des canaux suivant la direction **[010]**. Suivant la direction **[001]**, on peut aussi décrire la structure comme en empilement de couches MO_x , avec la séquence: -YO_{0.5}-MnO₂-BaO-MnO₂-YO_{0.5}-... .

Dans le Tableau 4.3 est portée une sélection de distances interatomiques M-O, et d'angles Mn-O-Mn. Nous avons aussi reporté les "bond valence sums" pour les cations, calculés avec les paramètres de Brown [Brown85]. Les valeurs obtenues pour les cations manganèse sont assez proches de la valeur attendue (3), celle du manganèse en coordinence octaédrique étant légèrement supérieure.

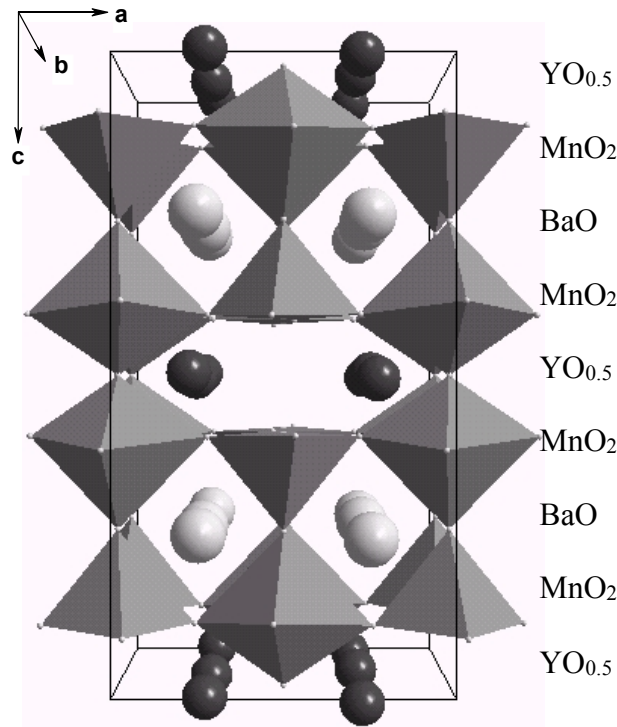


Figure 4.7 - Vue en perspective de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_{5.5}$, mettant en évidence la mise en ordre des octaèdres et des pyramides

IV.2.b - Effets stériques: comparaison $YBaMn_2O_{5.5}$ / $LaBaMn_2O_{5.5}$

La structure cristalline de $YBaMn_2O_{5.5}$, telle que nous l'avons décrite ci dessus, est semblable à celle du composé au lanthane. Il existe pourtant une différence importante, qui a comme principale conséquence le doublement de la maille suivant **a**, dans le cas du composé à l'yttrium. En effet, si l'on regarde la projection des angles Mn-O-Mn dans le plan **ab**, on constate que, dans le cas du composé $LaBaMn_2O_{5.5}$ (Figure 4.8(a1)), leur valeur est de 180° , indiquant l'absence de "tilt" des polyèdres. Les seules distorsions présentes sont le décentrage axial du manganèse dans les octaèdres, vers le plan des ions de baryum (en raison de la différence de taille, importante, entre les ions yttrium et baryum), et la distorsion Jahn-Teller des cations Mn^{3+} . Dans le cas du composé $YBaMn_2O_{5.5}$, aux distorsions mentionnées auparavant, il faut aussi ajouter le fait que la valeur moyenne de la projection de l'angle Mn-O-Mn dans le plan **ab** est d'environ 165° (Figure 4.8(b1)). En corroborant ceci avec le fait que les liaisons Mn-O axiales sont parallèles à l'axe **c**, on constate que dans notre structure les polyèdres subissent une rotation d'environ 15° autour de l'axe **[001]**. Comme on peut le voir, sur la (Figure 4.9), pour deux couches consécutives, la rotation des

polyèdres est en anti-phase, conduisant ainsi à un "tilt" du type $\mathbf{a^0b^0c^-}$ selon la notation de Glazer.

Le "tilt" des octaèdres est un phénomène très courant dans le cas des composés cristallisant dans des structures dérivant de celle de la perovskite. Comme on l'a déjà vu dans le premier chapitre de ce mémoire, il est dû à une taille moyenne trop faible des cations du site A, et il se produit pour combler l'espace laissé vide par ceux-ci. Dans le cas des perovskites classiques, cette situation s'exprime mieux par l'intermédiaire du facteur de tolérance, t , qui, lorsqu'il est plus petit que 1, indique une situation favorable à un tel "tilt", plus ou moins complexe, en fonction de l'écart à la valeur idéale. Pour les composés étudiés ici, ce paramètre n'est plus utilisable directement car la structure cristalline est différente, d'abord par l'existence de deux sites cristallographiques A, mais

| liaison | distance (Å) | multiplicité | bond valence sum |
|----------------------|--------------|--------------|------------------|
| <Y-O> | 2.5487(13) | 10 | 2.69(1) |
| <Ba-O> | 2.9345(11) | 12 | 2.35(7) |
| Mn1-O1 | 1.9101(33) | 2 | |
| Mn1-O2 | 2.0991(57) | 1 | 2.98(1) |
| Mn1-O3 | 1.9345(12) | 2 | |
| Mn2-O1 | 2.2426(34) | 2 | |
| Mn2-O2 | 1.9084(59) | 1 | 3.28(1) |
| Mn2-O4 | 1.9051(7) | 2 | |
| Mn2-O5 | 1.8846(33) | 1 | |
| Angles Mn-O-Mn (deg) | | | |
| | Mn1-O1-Mn2 | 158.9(1) | |
| | Mn1-O2-Mn2 | 180 | |
| | Mn1-O3-Mn1 | 154.4(5) | |
| | Mn2-O4-Mn2 | 164.0(3) | |
| | Mn2-O5-Mn2 | 180 | |

Tableau 4.3 - Distances interatomiques et angles Mn-O-Mn dans la structure du composé $YBaMn_2O_{5.5}$, obtenus par affinement

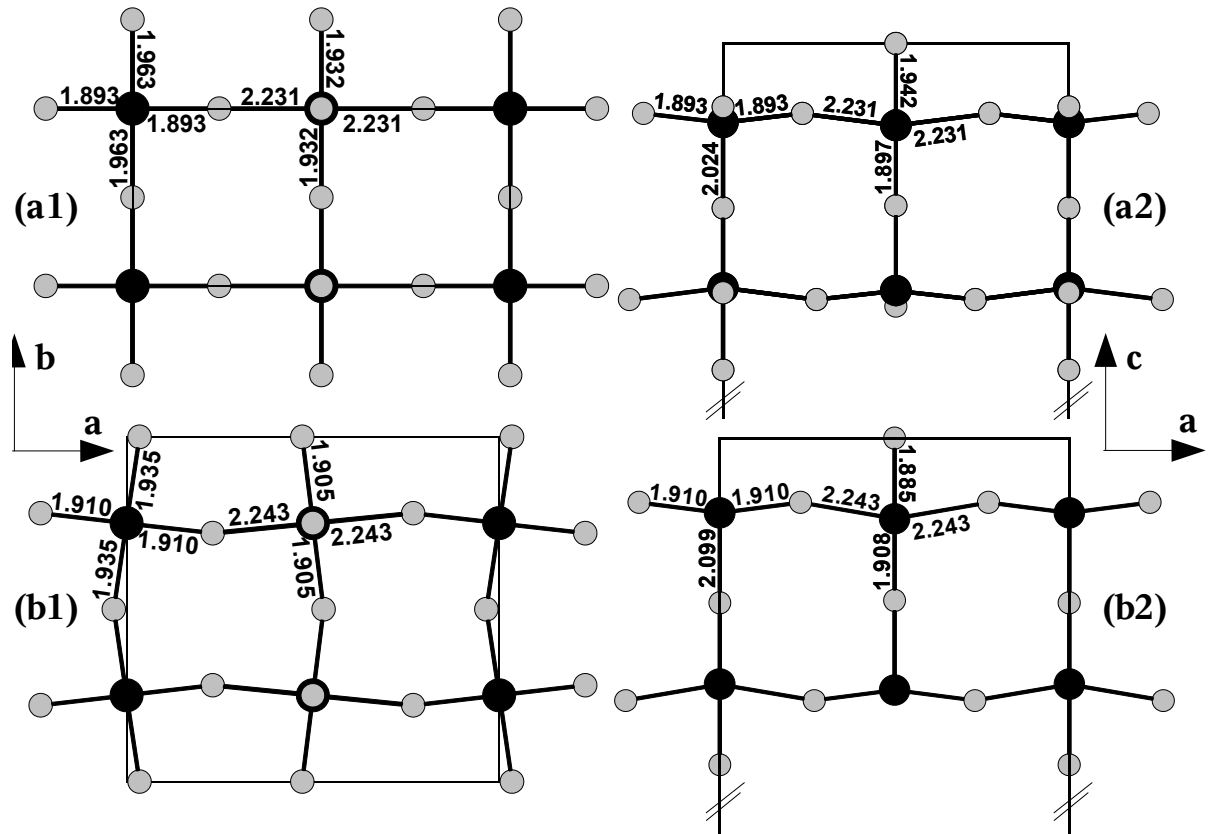


Figure 4.8 - Projection de la structure cristalline du composé $LaBaMn_2O_{5.5}$ suivant la direction $[001]$ -(a1) et $[010]$ -(a2) et du composé $YBaMn_2O_{5.5}$ (b1) et (b2) suivant les mêmes directions. Par souci de clartés, les cations Y et Ba ont été omis.

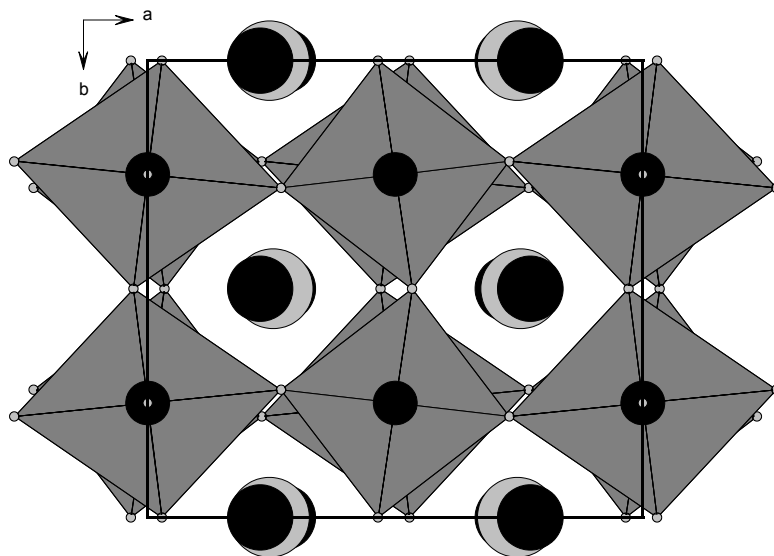


Figure 4.9 - Vue en perspective de la structure cristalline du composé $YBaMn_2O_{5.5}$ suivant la direction $[001]$, montrant la rotation en antiphase des polyèdres

| $LaBaMn_2O_{5.5}$ | $YBaMn_2O_{5.5}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\Delta_{La-O}=6.3 \times 10^{-4}$ | $\Delta_{Y-O}=60.4 \times 10^{-4}$ |
| $\Delta_{Ba-O}=13.8 \times 10^{-4}$ | $\Delta_{Ba-O}=40.2 \times 10^{-4}$ |
| $\Delta_{Mn-O5}=4.5 \times 10^{-4}$ | $\Delta_{Mn-O5}=13.3 \times 10^{-4}$ |
| $\Delta_{Mn-O6}=60.8 \times 10^{-4}$ | $\Delta_{Mn-O6}=64.1 \times 10^{-4}$ |

Tableau 4.4 - Distorsion des polyèdres de coordination des cations dans les structures des composés La/YBaMn₂O_{5.5}

aussi en raison de la stœchiométrie en oxygène. Ce dernier paramètre joue un rôle très important car, par exemple le composé réduit, YBaMn₂O₅, pour lequel la couche d'yttrium est complètement dépourvue d'ions oxygène, et dans lequel on retrouve les mêmes cations, ne présente aucun "tilt". L'absence d'ions oxygène dans la couche d'yttrium fait qu'une éventuelle rotation des pyramides n'engendrerait pas de gros changements du volume des polyèdres de coordination des cations yttrium. A l'extrême opposé se situent les composés YBaMn₂O_{5.5} et YBaMn₂O₆, dont la couche d'yttrium est respectivement à moitié remplie et complètement remplie, présentant des systèmes de "tilt" qui deviennent de plus en plus compliqués au fur et à mesure qu'on ajoute des ions oxygène dans la couche d'yttrium, comme on l'a vu pour le composé YBaMn₂O₆, dans le *Chapitre III*.

Le "tilt" des polyèdres entraîne la distorsion des polyèdres de coordination des cations, surtout ceux de l'yttrium et du baryum, dans la structure de YBaMn₂O_{5.5} en comparaison avec la structure du composé LaBaMn₂O_{5.5} (Tableau 4.4).

Influence de la différence de taille entre les cations sur le site A. Lorsque l'on remplace La par Y, la différence de taille entre les deux cations sur le site A augmente, induisant des contraintes plus fortes dans la structure car la pression "chimique" exercée par les deux cations est très différente. Ceci se traduit par un décentrage axial des ions manganèse plus prononcé dans le cas du composé YBaMn₂O_{5.5}, mis en évidence par l'écartement de l'angle O-Mn-O de la valeur idéale de 180°: 165.9° pour le composé au lanthane et 164.8° pour celui à l'yttrium.

Comme on peut le voir dans le *Tableau 4.4*, la distorsion de l'environnement du manganèse augmente beaucoup moins que celle de l'environnement des cations sur le site A. Ceci s'explique par le fait que les polyèdres MnO_{5/6} se comportent comme des objets quasi-rigides (les liaisons Mn-O sont plus fortes que les liaisons Y-O ou Ba-O), et donc leurs rotations vont surtout influencer l'environnement des cations yttrium et baryum.

IV.2.c - Transition structurale induite par la terre rare

Comparaison avec des résultats déjà publiés. Au cours de notre étude sur le composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, Karppinen et al. [Karppinen04] ont publié des résultats structuraux qui sont en contradiction avec ceux que nous avons présentés auparavant. Suite à une étude par diffraction de rayons X à haute résolution (Instruments SPRING-8 au Japon), ces auteurs proposent, pour la structure cristalline du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, la même maille et le même groupe d'espace que ceux du composé au lanthane (*Ammm* - $\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$ - [Caignaert99]). On rappellera que les mesures de diffraction de rayons X et neutrons que nous avons effectuées, ont indiqué un doublement du paramètre de maille \mathbf{a} . Nous allons donc faire une comparaison des deux modèles, en se basant sur le cliché de diffraction publié par Karppinen et al. [Karppinen04].

La *Figure 4.10(a)* représente le cliché de diffraction publié par ces auteurs et la *Figure 4.10 (b)* le cliché simulé à partir de la structure affinée par Karppinen et al. [Karppinen04]. On observe la présence de plusieurs réflexions (au total quatre, dans le domaine 2θ présenté dans le domaine angulaire retenu), non indexées dans cette maille, et qui ont été considérées par les auteurs comme étant dues à la présence d'impuretés. La simulation du cliché de diffraction, utilisant le modèle que nous avons obtenu *Figure 4.10(c)*, indique que toutes les réflexions, excepté l'une d'entre elles, sont prises en compte. Dans le domaine 2θ que nous avons étudié, un nombre plus grand de réflexions de ce type a été observé (*Tableau 4.1*) et a pu être indexé dans cette maille. La réflexion non indexée, est également présente dans les composés complètement réduits, YBaMn_2O_5 , et oxydés, YBaMn_2O_6 , et aussi dans les composés obtenus avec d'autres terres rares, et nous avons donc conclu qu'il s'agissait d'une réflexion due à une impureté. Comme on peut le voir sur la *Figure 4.11*, cette réflexion a été également observée par Karppinen et al., mais son intensité est moins grande dans le cas de notre composé. Vu que celle-ci est la seule réflexion non indexée, il est possible que les autres appartenant à l'impureté se recouvrent avec celles de la structure, et il est donc difficile de déterminer la nature de cette impureté.

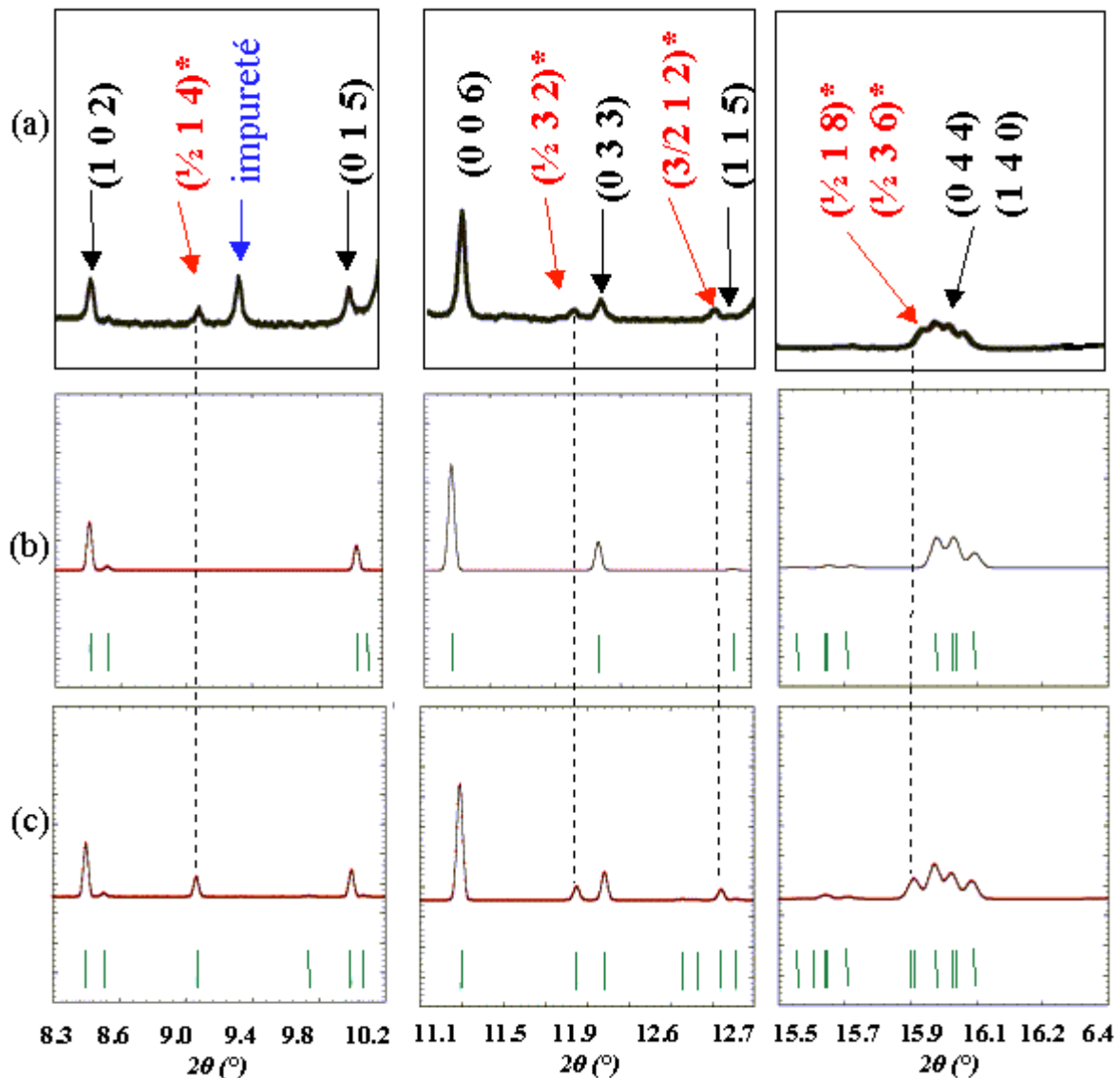


Figure 4.10 - Comparaison des deux modèles proposés pour la description de la structure cristalline du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. (a) Zoom sur quelques régions du diffractogramme publié dans la référence [Karppinen04]. (b) et (c) représentent respectivement des simulations du cliché de diffraction, en utilisant le modèle proposé dans la même référence et le nôtre, correspondant aux régions de la partie (a) de la figure (la longueur d'onde utilisée pour réaliser les simulations est de 0.5\AA , pour pouvoir effectuer la comparaison avec les résultats de la référence [Karppinen04]). Les lignes en pointillé indiquent la correspondance des pics. Les réflexions sont indexées par rapport à la maille non – doublée, $a_p \times 2a_p \times 4a_p$; les réflexions de surstructure sont indiquées par des étoiles.

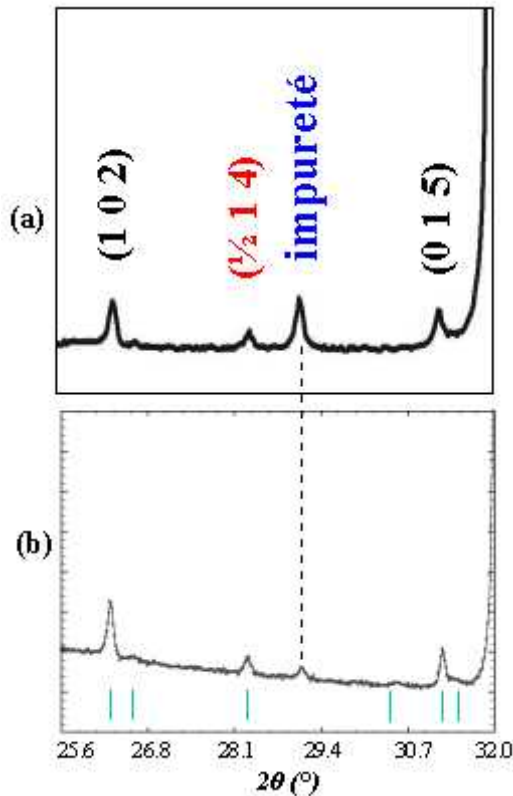


Figure 4.11 - Comparaison de la réflexion due à l'impureté observée dans [Karppinen04] (a) et dans le cliché de diffraction réalisé sur notre composé (b). On notera le rapport entre les intensités de cette réflexion et celle de surstructure dans les deux cas.

Influence de la terre rare. Comme nous l'avons vu plus haut, la différence principale entre les composés à l'yttrium et au lanthane, est le "tilt" des polyèdres MnO_6 et MnO_5 qui, dans le cas du premier composé, conduit au doublement d'un des paramètres de la maille. Afin d'étudier l'influence de la terre rare, et plus précisément déterminer quelle est la "terre rare critique", à la frontière entre les deux types de structures, nous avons suivi l'évolution de certaines réflexions de surstructure, les plus intenses, et celle des paramètres de maille en fonction de la terre rare. Afin de s'assurer de la présence ou de l'absence des réflexions de surstructure, qui ont généralement des intensités faibles, nous avons réalisé des mesures de diffraction dans les régions où l'on s'attendait à voir des réflexions, avec des temps de comptage très grands. Dans ces conditions, la seule manière pour normaliser l'intensité des réflexions a été de se rapporter au bruit de fond. Cette manière de normaliser les intensités ne donne pas la vraie évolution, mais elle donne une idée sur celle-ci. Nous avons observé que l'intensité des réflexions de surstructure diminuait à mesure qu'augmentait la taille de la terre rare et, qu'à partir du néodyme, celles-ci disparaissent complètement (Figure 4.12 (a)). On peut expliquer ceci par la diminution de l'angle de tilt des polyèdres de coordination des cations Mn^{3+} lorsqu'on augmente la taille de la terre rare, mais la diffraction des rayons X ne nous permet pas d'affiner avec précision la position des ions oxygène afin de confirmer cette hypothèse. Cependant, en reprenant les résultats de Caignaert et al. [Caignaert99], qui par une étude de

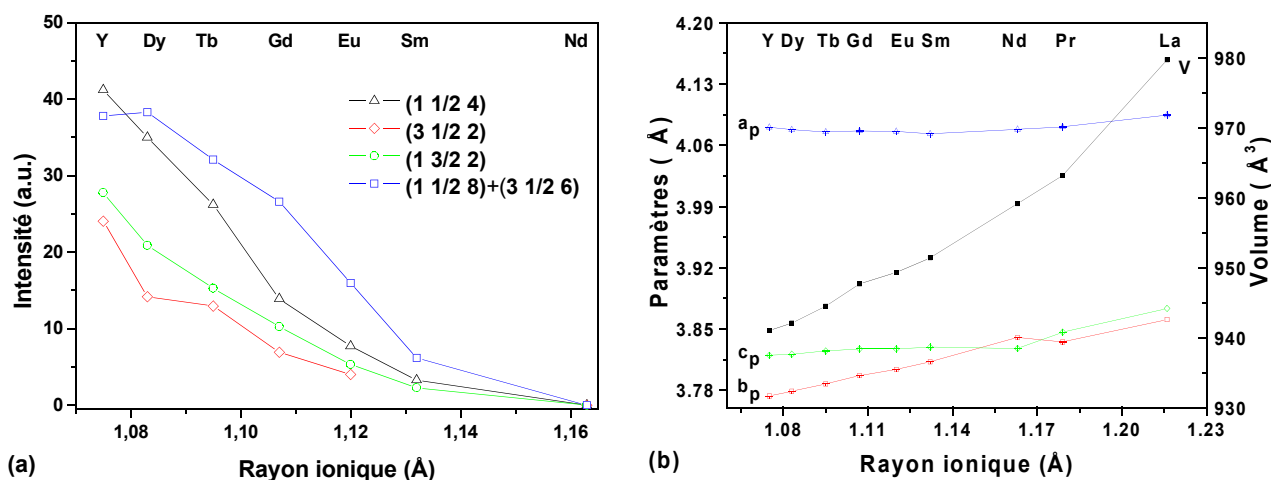


Figure 4.12 - (a) Évolution de l'intensité de quelques réflexions de surstructure (indexées par rapport à la maille $8 \times 3 \times 15$) et (b) des paramètres de maille et du volume de la maille, en fonction de la terre rare.

diffraction de neutrons ont montré que l'angle de tilt dans le cas du composé au lanthane était nul, et que la maille était non-doublée, on peut penser que cette hypothèse est justifiée.

Les paramètres de maille Figure 4.12(b), augmentent au fur et à mesure qu'on se déplace vers les grandes terres rares, à l'exception du paramètre **a**, qui reste pratiquement constant pour toute les terres rares. L'augmentation du volume avec la taille de la terre rare est compatible avec l'insertion, dans la structure, de cations de plus en plus gros.

IV.2.d - Configuration électronique et ordre orbital de $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$

Ordre orbital Pour comprendre la structure cristalline du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ et l'ordre orbital qui l'accompagne, il faut aussi tenir compte du fait que les distorsions des octaèdres et des pyramides ont des origines différentes. Dans le cas des octaèdres, la configuration électronique de Mn^{3+} : $t_{2g}(3) e_g(1)$, avec une occupation dissymétrique des niveaux e_g , conduit à la distorsion des octaèdres via un mécanisme Jahn-Teller, qui est de nature électronique. La corrélation des distorsions des octaèdres voisins qui a lieu pour minimiser le coût de l'énergie élastique, fait que l'orbitale dz^2 prend différentes orientations, comme c'est, par exemple, le cas du composé LaMnO_3 , pour lequel il y a une configuration antiferrodistorsive des orbitales dz^2 .

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, dans le cas du manganèse en coordination pyramidale, la stabilisation de l'orbitale dz^2 est la conséquence de l'absence d'un des oxygène axiaux (voir *Figure 1.3(b)*). Lors de l'affinement de la structure cristalline, nous avons vu que les lacunes d'oxygène se sont ordonnées de manière à ce que toutes les pyramides plan carré aient l'axe quaternaire orienté suivant la direction $[001]$. L'affinement de la structure cristalline a aussi montré que la liaison $Mn-O^{ax}$ était plus grande que les quatre liaisons $Mn-O^{eq}$, dans le cas du manganèse en coordination pyramidale, indiquant que l'orbitale dz^2 est orientée suivant z . Ceci nous conduit à la première caractéristique de l'ordre orbital décrivant cette structure cristalline: *les orbitales dz^2 des cations manganèse en coordination pyramidale sont orientées suivant la direction $[001]$.*

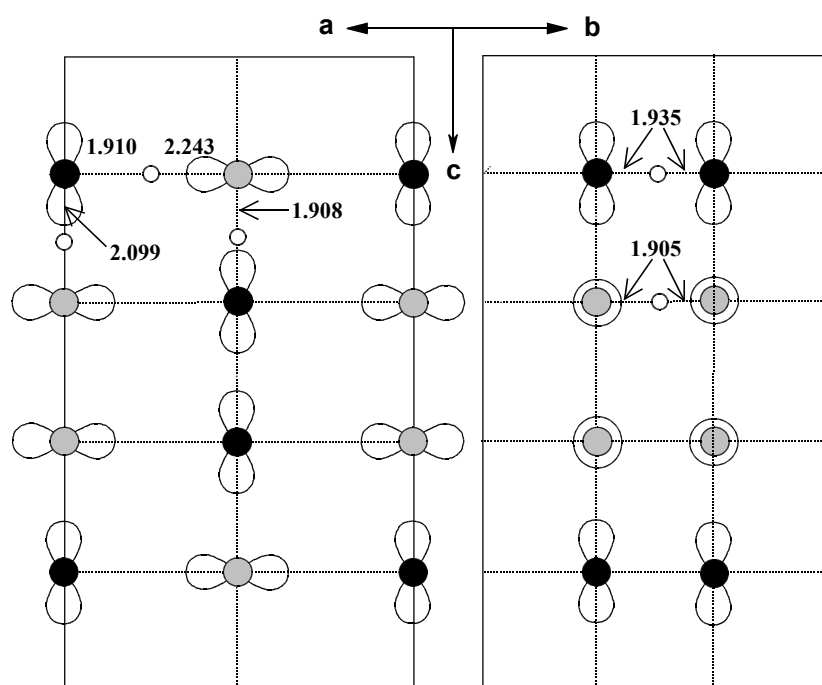
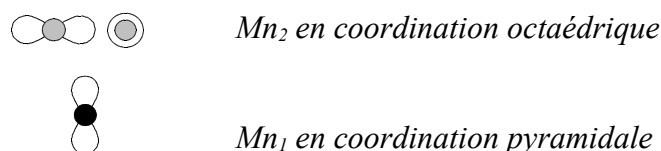


Figure 4.14 - Vue de l'ordre orbital en projection suivant les directions $[010]$ et $[100]$ (gauche et droite respectivement).



En ce qui concerne les cations manganèse en coordination octaédrique, l'affinement structural a montré l'existence de deux liaisons opposées, Mn_2-O_1 de 2.243\AA , plus longues que les

autres, dont les longueurs sont comprises entre 1.885Å et 1.905Å. Ce type de distorsion indique que ce sont les orbitales dz^2 qui sont occupées dans le cas du manganèse en coordination octaédrique aussi, et qu'elles ont la même orientation que les deux liaisons les plus longues, c'est à dire **[100]**. Tenant compte de ces considérations structurales, on peut schématiser le type d'ordre orbital qui s'établit dans ce composé (*Figure 4.14*).

Transitions structurales Jahn Teller statique-dynamique. Le composé LaMnO_3 , qui contient des cations Mn^{3+} qui présentent tous une distorsion Jahn Teller, possède une structure caractérisée par un ordre orbital antiferrodistorsif. L'énergie impliquée par la distorsion Jahn - Teller est d'un ordre de grandeur plus faible que celle due au champ cristallin (environ 2-3eV). Cette barrière énergétique a pu être surmontée par voie thermique ($T=750\text{K}$) [Rodríguez97], lorsque l'ordre orbital statique disparaît. Dans le cas de cations Mn^{3+} en coordination pyramidale, les calculs ont montré que la distorsion, quasi Jahn-Teller, de nature stérique, impliquait des énergies beaucoup plus importantes que celles dues aux distorsions Jahn - Teller classiques, sa valeur étant dans ce cas du même ordre de grandeur que celle due au champ cristallin. Quoique ces calculs soient faits à partir de modèles simples, ils donnent quand même une bonne approximation de la situation réelle, ou du moins conduisent à un ordre de grandeur. Une barrière énergétique aussi élevée serait donc difficile à surmonter, rendant peu envisageable l'observation d'une telle transition dans le cas de notre composé.

Ordre orbital et variation des paramètres de maille. Lors de l'étude des propriétés magnétiques, qui sera présentée plus loin dans ce chapitre, une série de clichés de diffraction de neutrons, à basse température, a été enregistrée. Le domaine angulaire étudié correspond aux faibles valeurs de Q , où les réflexions magnétiques sont les plus intenses, rendant ainsi impossible l'affinement structural. Ceci nous a cependant permis de suivre l'évolution des paramètres de maille, grâce à des affinements dans lesquels les paramètres structuraux ont été fixés à ceux trouvés à la température ambiante. Les valeurs ainsi obtenues ont été reportées sur la *Figure 4.15*. A mesure que la température décroît jusqu'à T_N , on constate une diminution des paramètres de maille et du volume. En continuant de refroidir en dessous de T_N , à l'exception du paramètre **a**, les autres paramètres continuent à décroître, mais avec une augmentation de la pente. L'évolution "anormale" du paramètre **a**, c'est à dire une augmentation à mesure que la température décroît, peut être expliquée par un renforcement de l'ordre orbital à T_N .

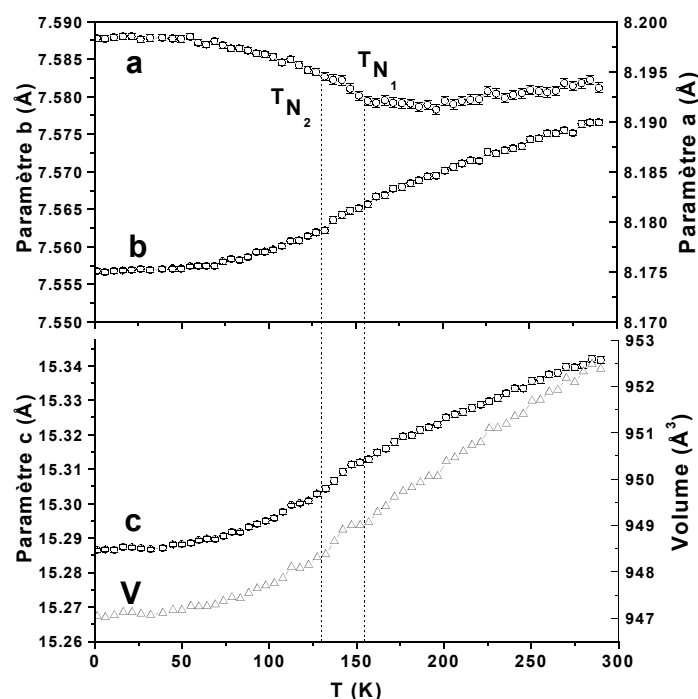


Figure 4.15 - Évolution des paramètres et du volume de la maille du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, en fonction de la température

IV.3 - Structure magnétique

IV.3.a - Évolution en température des diffractogrammes de neutrons

Les mesures de susceptibilité magnétique, présentées au début de ce chapitre, ont montré que le composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ présentait une transition antiferromagnétique à $T_N \sim 140\text{K}$. Nous verrons plus loin que l'état fondamental antiferromagnétique pourrait être compris en se basant sur le schéma de superéchange conçu sur l'ordre orbital antérieurement proposé. Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la structure magnétique, nous avons entrepris une étude par diffraction de neutrons, à basse température, sur l'instrument G41 du LLB-Saclay, France. Si l'on compare les diffractogrammes réalisés entre 1.5K et 290K (Figure 4.16), on constate l'apparition de réflexions supplémentaires à basse température, qui ont pu être indexées avec le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, ce qui signifie que la maille magnétique est identique à la maille chimique.

IV.3.b - Analyse de symétrie et modes magnétiques

Le groupe d'espace *Icma* a 8 éléments de symétrie (notés en utilisant les symboles de Kovalev [Kovalev65] dans les *Tableau 4.5* et *4.6*) qui laissent le vecteur de propagation $\mathbf{k}=(0,0,0)$ invariant, et forment ainsi le petit groupe $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, du groupe de symétrie cristalline *Icma*. Dans le *Tableau 4.5* sont rapportées les huit représentations irréductibles (RI) monodimensionnelles du petit groupe. Elles peuvent être trouvées dans les tables de Kovalev [Kovalev65] ou de Bradley et Cracknell [Bradley72]; dans notre cas, nous avons utilisé les RI données par le programme BasIreps implémenté dans FullProf_Suite.

Dans la maille nucléaire les cations manganèse occupent deux sites cristallographiques distincts correspondant à la position de Wyckoff 8f:

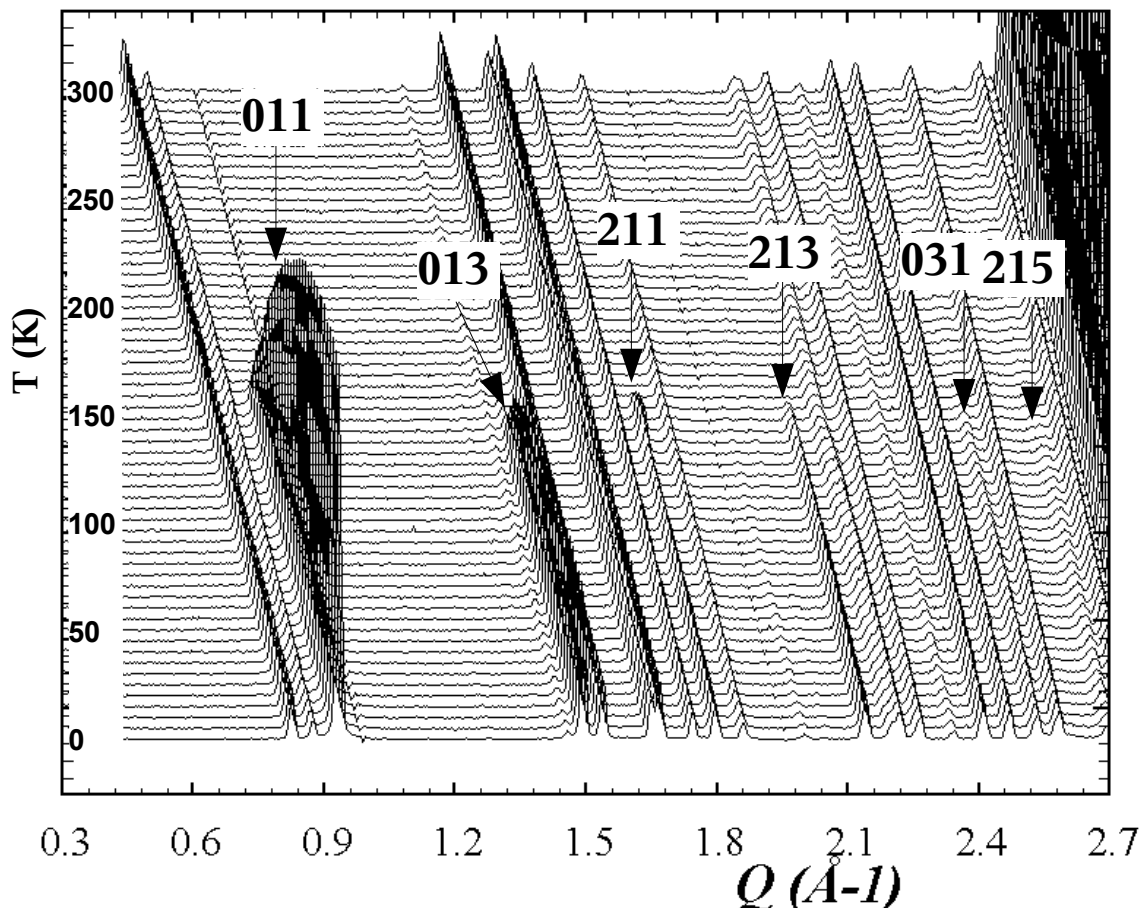


Figure 4.16 – Évolution, avec la température, des diffractogrammes de neutrons, dans le domaine 1.5K-290K, du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, enregistrés sur l'instrument G4.1 du LLB Saclay, avec une longueur d'onde $\lambda=2.43 \text{ \AA}$.

$$\text{Mn1: } 0 \frac{1}{4} x_1 \text{ (} x_1 = 0.114 \text{)}$$

$$\text{Mn2: } 0 \frac{1}{4} x_2 \text{ (} x_2 = 0.376 \text{)}$$

et pour chaque site il y a 4 sous-réseaux de Bravais notés:

$$\mathbf{1} = (0 \frac{1}{4} x), \mathbf{2} = (0 \frac{1}{4} -x), \mathbf{3} = (0 \frac{3}{4} -x) \text{ et } \mathbf{4} = (0 \frac{3}{4} x)$$

En appliquant les opérations de symétrie du petit groupe G_k sur la position des atomes magnétiques et sur les composantes axiales du moment magnétique (Tableau 4.6), on obtient les représentations permutationnelles Γ_{perm} , et vectorielle axiale Γ_V , respectivement.

| | h1 | h4 | h3 | h2 | h25 | h28 | h27 | h26 |
|-------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| $\Gamma(1)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma(2)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| $\Gamma(3)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $\Gamma(4)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| $\Gamma(5)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma(6)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| $\Gamma(7)$ | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| $\Gamma(8)$ | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |

Tableau 4.5 - Les huit représentations irréductibles du groupe G_k , pour le vecteur de propagation $\mathbf{k}=(0,0,0)$

| Opérateurs de symétrie | Atomes | | | | χ_{perm} | Composantes du vecteur axial | | | χ_V | χ_{ma}^g |
|------------------------|--------|---|---|---|---------------|------------------------------|--------|--------|----------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | m_x | m_y | m_z | | |
| h1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | m_x | m_y | m_z | 3 | 12 |
| h4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | $-m_x$ | $-m_y$ | m_z | -1 | -4 |
| h2 | 2 | 1 | 4 | 3 | 0 | m_x | $-m_y$ | $-m_z$ | -1 | 0 |
| h3 | 2 | 1 | 4 | 3 | 0 | $-m_x$ | m_y | $-m_z$ | -1 | 0 |
| h25 | 3 | 4 | 1 | 2 | 0 | m_x | m_y | m_z | 3 | 0 |
| h28 | 3 | 4 | 1 | 2 | 0 | $-m_x$ | $-m_y$ | m_z | -1 | 0 |
| h26 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | m_x | $-m_y$ | $-m_z$ | -1 | 0 |
| h27 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | $-m_x$ | m_y | $-m_z$ | -1 | 0 |

Tableau 4.6 - Action des opérateurs de symétrie du petit groupe sur la position des atomes magnétiques et sur les composantes axiales du moment magnétique

$$\Gamma_{\text{perm}} = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Gamma_7 = 3 & -1 & -1 & -1 & 3 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Par le produit direct de ces deux représentations on obtient la représentation magnétique Γ_{mag} .

$$\Gamma_{\text{mag}} = 12 \quad -4 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

qui sera ensuite réduite, en plusieurs représentations irréductibles du petit groupe, en utilisant la formule de décomposition :

$$\Gamma_{\text{mag}} = 1\Gamma_1 + 1\Gamma_2 + 1\Gamma_3 + 1\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

En conformité avec la théorie de Landau, dans une transition du deuxième ordre, une seule représentation irréductible peut être impliquée, ce qui conduit, dans notre cas, à huit structures magnétiques possibles. Pour trouver les fonctions de base sous - tendant l'espace de chaque RI, on construit les huit opérateurs de projection correspondant aux huit RI, à l'aide de l'opérateur de projection P^0 (*Chapitre I.6.c*), et du *Tableau 4.6*. Ainsi, par exemple, l'opérateur correspondant à Γ_1 est:

$$P^1 = \sum_{G_{ki}} I_1^*(G_{ki}) \cdot G_{ki}$$

$$P^1 = h1 + h4 + h2 + h3 + h25 + h28 + h26 + h27$$

et si on l'applique, par exemple à m_1 , on obtient:

$$m_{1x}: \Psi = m_{1x} - m_{1x} + m_{2x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{3x} + m_{4x} - m_{4x} = 0$$

$$m_{1y}: \Psi = m_{1y} - m_{1y} - m_{2y} + m_{2x} + m_{3y} - m_{3y} - m_{4y} + m_{4y} = 0$$

$$m_{1z}: \Psi = m_{1z} + m_{1z} - m_{2z} - m_{2z} + m_{3z} + m_{3z} - m_{4z} - m_{4z} =$$

$$2(m_{1z} - m_{2z} + m_{3z} - m_{4z}) = G_z$$

qui correspond au mode $G_z(+ - + -)$ dans la notation de Bertaut [Bertaut68]. En continuant ainsi pour les trois composantes du moment magnétique, m_x , m_y et m_z , et pour toutes les RI, on obtient les fonctions de base présentées dans le *Tableau 4.7*. Il faut noter que dans les calculs présentés au dessus nous tenons compte du vecteur de propagation trouvé dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, c'est à dire $\mathbf{k}=(0,0,0)$.

Comme les représentations irréductibles sont mono-dimensionnelles, les structures magnétiques correspondantes sont simples, avec les moments magnétiques orientés suivant des axes cristallins particuliers. En raison du fait que les représentations irréductibles Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 sont comprises une seule fois dans la représentation magnétique, pour chacune d'entre elles on n'a qu'un seul vecteur (ou fonction) de base, tandis que pour les autres représentations, qui sont comprises chacune, deux fois dans la représentation magnétique, on a deux fonctions de base.

Dans le cas des vecteurs $\Psi_1 - \Psi_4$, les seules configurations possibles sont celles dans lesquelles les moments magnétiques sont orientés suivant l'axe z . Par contre, dans le cas des

| RI | V-B | Mn1_1 | | | Mn1_2 | | | Mn1_3 | | | Mn1_4 | | | Notations de Bertaut |
|------------|------------|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|-------------------------|
| | | mx | my | mz | mx | my | mz | mx | my | mz | mx | my | mz | |
| Γ_1 | $\Psi(1)$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | $G_z(+ - - +)$ |
| Γ_2 | $\Psi(2)$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | $A_z(+ - - +)$ |
| Γ_3 | $\Psi(3)$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | $F_z(+ + + +)$ |
| Γ_4 | $\Psi(4)$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | $C_z(+ - - +)$ |
| Γ_5 | $\Psi(5)$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | $F_x(+ + + +)G_y$ |
| | $\Psi(6)$ | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | $(+ - - -)$ |
| Γ_6 | $\Psi(7)$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | $C_x(+ + - -)A_z$ |
| | $\Psi(8)$ | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | $(+ - - +)$ |
| Γ_7 | $\Psi(9)$ | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | $G_x(+ - - -)$ |
| | $\Psi(10)$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | $F_y(+ + + +)$ |
| Γ_8 | $\Psi(11)$ | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | $A_x(+ - - -)$ |
| | $\Psi(12)$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | $C_y(+ + - -)$ |

Tableau 4.7 - Vecteurs de base (V-B) sous - tendant les représentations irréductibles (RI) du petit groupe, et les notations de Bertaut correspondantes

vecteurs Ψ_5 - Ψ_{12} , il n'y a pas de composante suivant l'axe z , mais, comme à chaque représentation irréductible correspondent deux fonctions de base, le moment magnétique sur un certain atome m_j (indiqué par ses composantes de Fourier) est donné par une combinaison linéaire des deux fonctions de base, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre I.6.c* :

$$\vec{S}_j^k = \sum_{a,m} \{ C_{a,m} \Psi_{a,m}(k, \nu | j) \}$$

Lors de l'affinement de l'orientation des moments magnétiques, on affine en fait les coefficients de mélange des fonctions de base d'une certaine représentation irréductible.

Il faut noter que le même raisonnement est valable pour Mn_2 , car il est situé dans la même position de Wyckoff, 4f; la seule différence sera la valeur du module du moment magnétique.

IV.3.c - Affinement de la structure magnétique

Les différents modes magnétiques ainsi obtenus sont ensuite testés dans des affinements Rietveld afin de trouver celui qui décrit le mieux la structure magnétique du composé, caractérisée par les clichés de diffraction. Pour cela nous avons affiné le diffractogramme obtenu à 1.5K, dans lequel les réflexions magnétiques sont les plus intenses. Compte tenu du domaine angulaire

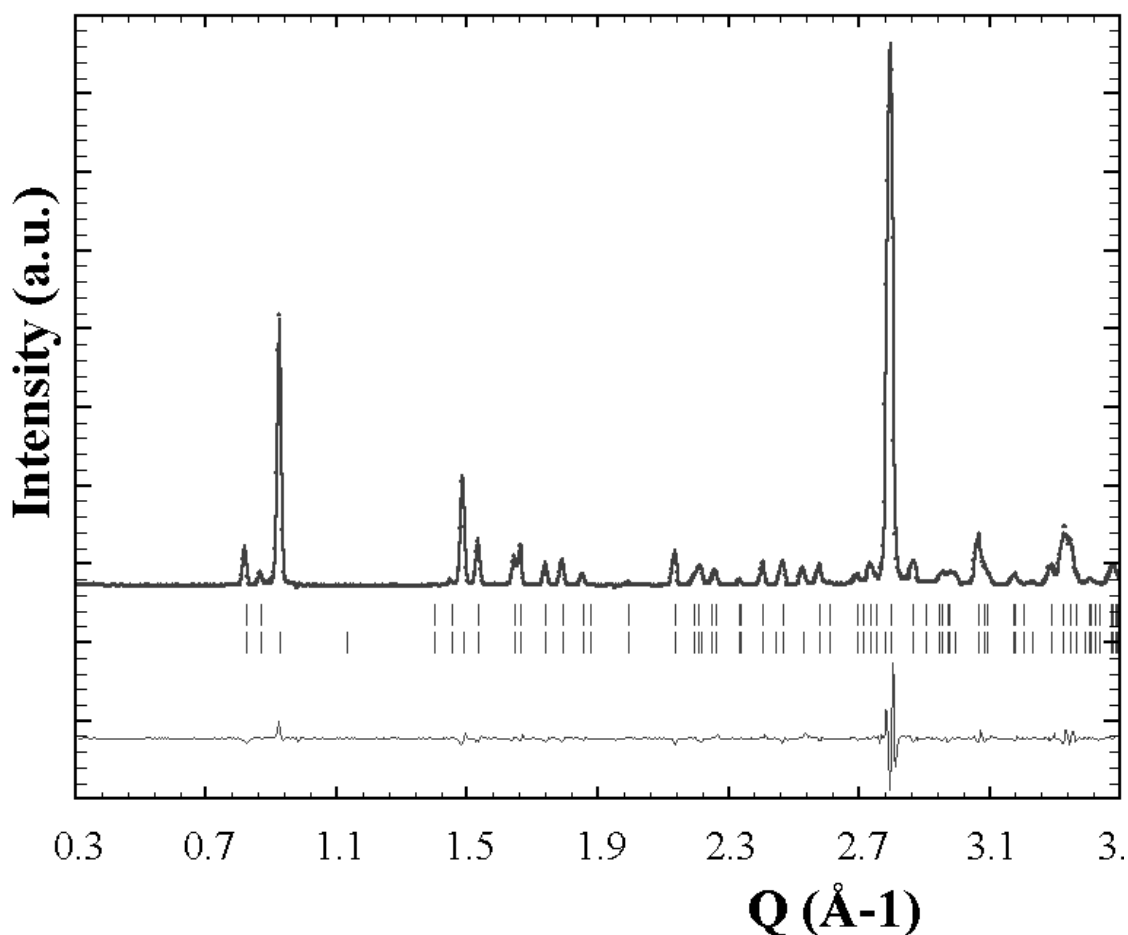


Figure 4.17 - Résultat de l'affinement de la structure magnétique du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ à 1.5K. La première série de traits verticaux indique les réflexions de Bragg nucléaires et la deuxième série, les réflexions magnétiques.

accessible sur G4.1, l'affinement de la structure nucléaire n'est pas envisageable; nous avons donc fixé celle-ci à celle obtenue à l'ambiante. Lors de l'affinement, seuls le module du moment magnétique et le profil ont été affinés. La Figure 4.17 montre le résultat de l'affinement de la structure magnétique avec le mode $\Psi(9) = G_x(+ - + -)$, mode qui a donné le meilleur résultat, et qui correspond à la représentation irréductible Γ_7 .

L'affinement a convergé avec les facteurs de concordance suivants: $R_B=3.3\%$, $R_F=2.42\%$, $R_m=4.84\%$: les moments magnétiques obtenus sont $3.30(7) \mu_B$ et $3.68(7) \mu_B$ pour les ions Mn_1 et Mn_2 respectivement. Une explication possible de la faible valeur du moment magnétique, par rapport à la valeur de $4 \mu_B$ attendue pour un cation Mn^{3+} (d^4), peut être l'effet de la covalence

[Hubbard65] [Owen66] qui implique le mélange des orbitales du ligand avec celles du cation. Ceci s'accompagne d'un transfert de charges vers les orbitales d du cation, conduisant à des états excités dans lesquels une fraction des électrons magnétiques du cation sont appariés avec ceux appartenant à l'oxygène, et donc le moment magnétique effectif est plus faible.

On remarque qu'à la représentation irréductible Γ_7 correspond le mode $\Psi(9) = G_x(+ - + -)$, conduisant à une structure antiferromagnétique, mais aussi le mode $\Psi(10) = F_y(+ + + +)$ qui lui conduit à une structure ferromagnétique. Lors de l'étude des propriétés magnétiques par des mesures de susceptibilité, nous avons observé la présence d'une faible composante ferromagnétique. L'analyse des représentations donne donc, une interprétation possible pour cette observation.

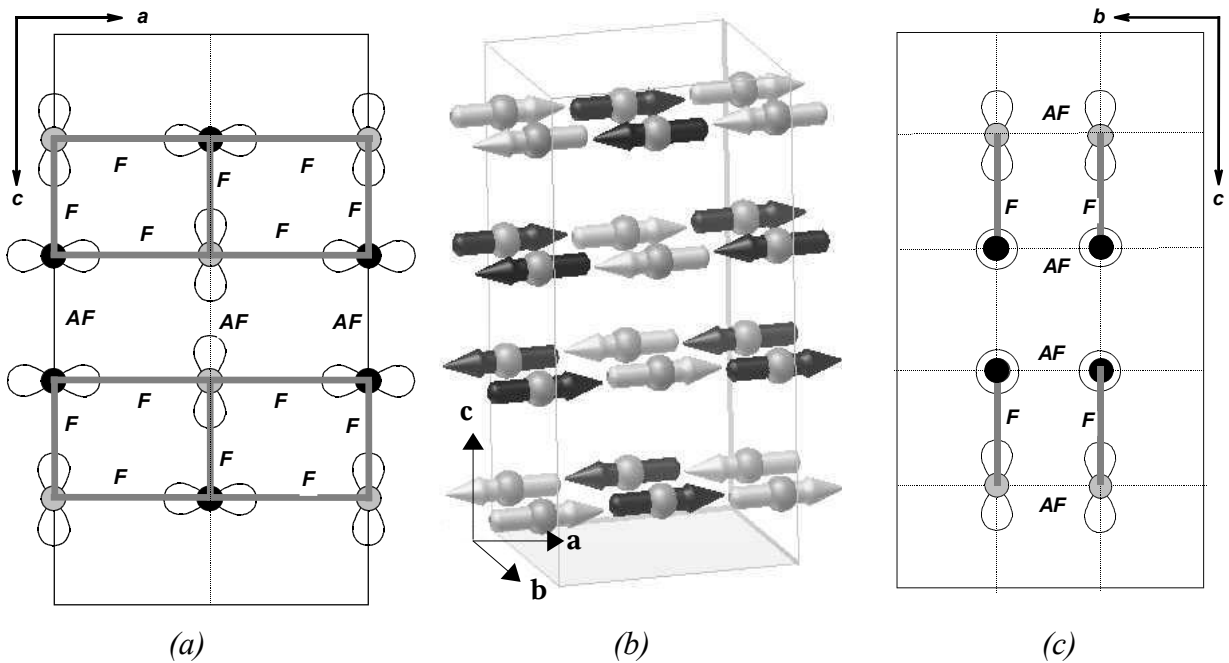


Figure 4.18 – (b) Structure magnétique du composé $YBaMn_2O_{5.5}$, obtenue par affinement du diffractogramme de neutrons réalisé à 1.5K, décrite dans le setting *Icma*. Les figures (a) et (c) représentent l'ordre orbital. Les traits gras indiquent les chemins des interactions de super-échange ferromagnétiques, conduisant à la formation des échelles ferromagnétiques .

Ordre orbital et interactions magnétiques. Avant de passer à la description de la structure magnétique obtenue, nous allons mentionner quelques considérations concernant l'ordre orbital obtenu lors de l'affinement de la structure cristalline. Ainsi, en appliquant les règles de super-échange de Goodenough-Kanamori-Anderson [GKA] et l'ordre orbital proposé (voir Figure 4.14), on peut prévoir les interactions magnétiques entre les cations manganèse.

- suivant **b**, les orbitales d_z^2 sont parallèles entre elles, et les interactions de super - échange seront donc antiferromagnétiques
- suivant **a**, les chaînes sont formées d'orbitales d_z^2 perpendiculaires entre elles, en alternance 1/1, conduisant à des interactions de super - échange ferromagnétiques
- suivant **c**, il y a une alternance d'interaction ferromagnétiques et antiferromagnétiques; les interactions ferromagnétiques étant dues à l'existence de deux orbitales d_z^2 perpendiculaires et celles antiferromagnétiques étant due à l'existence de deux orbitales d_z^2 parallèles

La structure magnétique obtenue est représentée sur la *Figure 4.18 (b)*. Deux représentations de l'ordre orbital, mettant en évidence les différentes corrélations magnétiques qui conduisent à cette structure ont aussi été représentées. En effet, on constate que la structure magnétique trouvée par diffraction de neutrons, est en bon accord avec celle qui peut être construite en considérant les interactions de super - échange sur l'ordre orbital issu de l'affinement de la structure nucléaire. De plus, l'analyse de symétrie et l'affinement de la structure magnétique, nous ont permis également de mettre en évidence que les spins étaient orientés suivant la direction **[100]**.

Réorientation de spins. L'analyse des réflexions magnétiques montre une évolution atypique du pic **(213)** et surtout du pic **(211)**, à une température proche de la température de mise en ordre des spins, dans le domaine de température 110K-150K. En diminuant la température, à partir de $T_{N1} = 155K$, (*Figure 4.19*) l'intensité de ces deux pics augmente jusqu'à $T_{N2} = 130K$. En dessous de T_{N2} , l'intensité de ces deux pics diminue pour remonter à nouveau comme celle des autres pics magnétiques. Dans le domaine de température compris entre T_{N1} et T_{N2} , l'intensité de ces pics n'est pas bien prise en compte par l'affinement, indiquant la nécessité d'introduire un autre mode magnétique. Un examen des autres modes magnétiques possibles a montré que celui qui prend en compte le mieux l'intensité de ces pics est le mode $\Psi(1)=G_z(+ - + -)$ correspondant à la représentation Γ_1 . Le mélange des modes magnétiques G_x et G_z implique l'orientation des moments magnétiques dans le plan **ac**. L'affinement des diffractogrammes, dans le domaine de température considéré, prenant en compte les deux modes, conduit aux résultats suivants.

Entre 155K et 135K, le mode G_z a la contribution la plus importante dans la description de la structure magnétique, fait indiqué par le fait que la composante du moment magnétique suivant l'axe **x** (*Figure 4.19*) est presque nulle, ou par la valeur faible de l'angle θ (angle entre le moment magnétique et l'axe **z**) dans le même domaine (*Figure 4.20 (a)*). Un affinement de la structure magnétique réalisé en utilisant seulement le mode G_z donne une bonne concordance, mais lorsque l'affinement est réalisé en mélangeant les deux modes, la concordance est meilleure. Nous avons

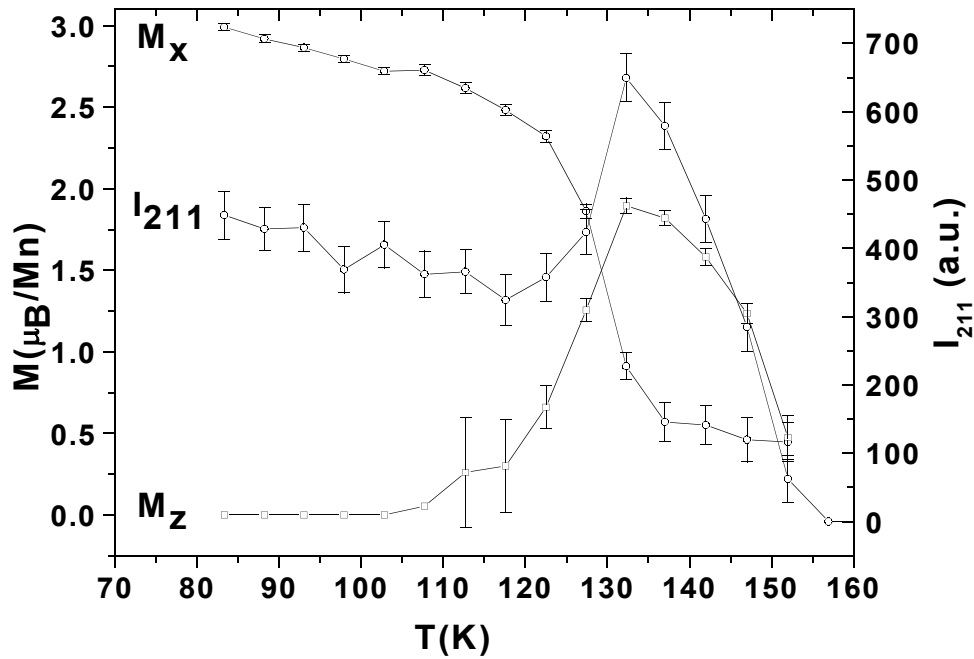


Figure 4.19 – Variation, avec la température, de l'intensité du pic magnétique (211) et des composantes M_x et M_z du moment magnétique

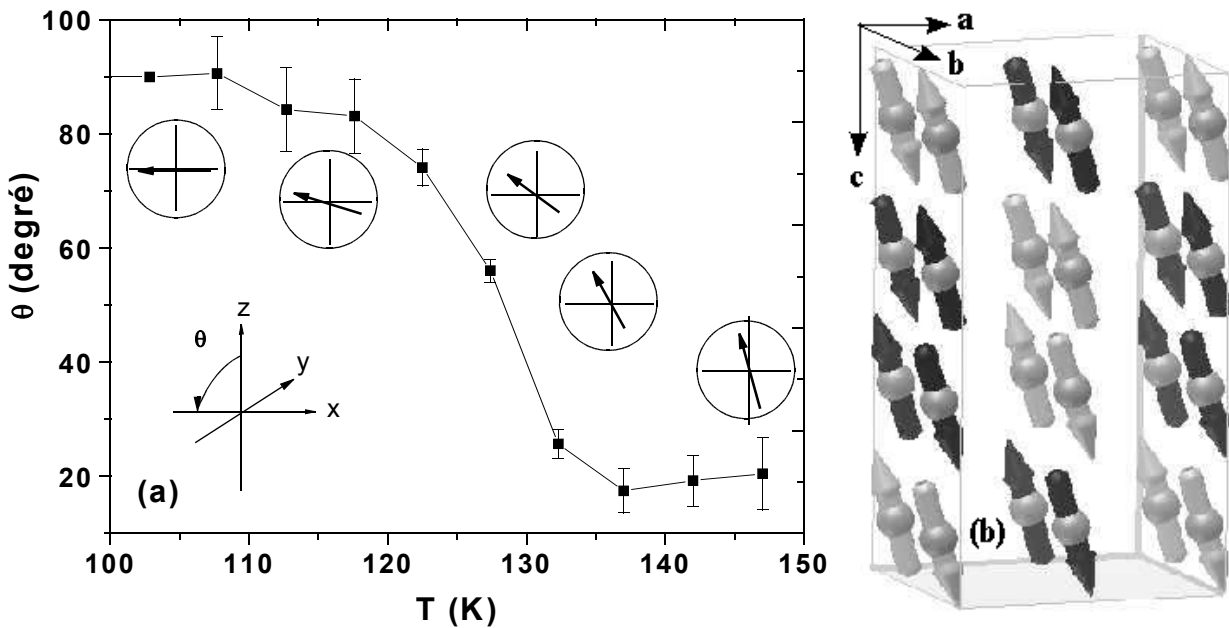


Figure 4.20 - (a) Orientation du moment magnétique dans le plan [010], décrite par la variation de l'angle θ par rapport à l'axe z, (b) Structure magnétique à 140K, affinée avec les deux modes magnétiques G_x et G_z .

donc choisi d'affiner la structure magnétique dans ce domaine, en mélangeant les modes G_x et G_z . Il faut cependant noter que lorsqu'on diminue la température en dessous de 155K, la composante du moment magnétique suivant l'axe z , augmente continuellement jusqu'à 135K, en suivant la même allure que celle de l'intensité du pic magnétique (211), indiquant donc une contribution plus importante du mode G_z au moment magnétique total.

En dessous de 135K, on observe une augmentation de la composante du moment magnétique suivant x et une diminution de celle suivant z , et cela jusqu'à 110K, température à laquelle la composante suivant z s'annule. Le mode G_x seul est alors suffisant pour décrire la structure magnétique dans ce domaine (1.5K-110K).

Pour décrire la structure magnétique dans le domaine de températures 155-110K, il a été nécessaire de mélanger deux modes magnétiques appartenant à deux représentations irréductibles différentes ce qui, en apparence, est en contradiction avec la théorie de Landau qui dit que seulement une représentation irréductible peut-être impliquée dans une transition du deuxième ordre.

Pour expliquer ceci, il faut élargir la notion de groupe de symétrie cristallin et tenir compte de la symétrie de l'Hamiltonien des interactions d'échange [Izyumov91] qui a la forme:

$$(\bullet) \quad H = - \sum_{ij} \sum_{mn} J_{ij}(t_m - t_n) S_{mi} S_{nj}$$

où $J_{ij}(t_m - t_n)$ représente l'intégrale d'échange entre les atomes i et j situés dans les $n^{\text{ème}}$ et $m^{\text{ème}}$ mailles primitives du cristal. Il résulte de l'équation (\bullet), que l'Hamiltonien d'échange est invariant par rapport à la rotation simultanée de tous les spins du cristal, avec un angle ϕ autour d'un certain axe défini par les vecteurs unitaires. Ainsi donc la symétrie de l'Hamiltonien d'échange est plus élevée que la symétrie cristalline, et ceci peut causer une dégénérescence additionnelle des états magnétiques dans le cas du groupe de symétrie de l'Hamiltonien d'échange par rapport au groupe de symétrie cristalline. Un tel ensemble d'états, appartenant à des représentations irréductibles différentes du groupe d'espace, mais ayant la même énergie d'échange, forment un *multiplet d'échange* ("exchange multiplet"), qui doit appartenir à une seule représentation irréductible du groupe de symétrie de l'Hamiltonien d'échange. Ainsi, le concept d'une seule représentation irréductible est confirmé: une transition vers un état ordonné magnétiquement se produit via une seule représentation irréductible du groupe de symétrie de l'Hamiltonien d'échange.

D'autres facteurs dont il faut tenir compte, sont les interactions anisotropes (causées par la distribution anisotrope de la densité électronique dans les atomes, suite à un moment orbital non-nul). Ainsi, si ces interactions sont plus fortes que les interactions d'échange, la dégénérescence des multiplets d'échange est levée, et les transitions se produisent via une seule représentation

irréductible du groupe cristallographique - c'est le cas de la majorité des composés. Il existe cependant un certain nombre de composés, dont le comportement est dit "anormal", pour lesquels les interactions anisotropes sont plus faibles que celles d'échange, et pour lesquels les transitions magnétiques se produisent via un multiplet d'échange, c'est à dire plusieurs représentations irréductibles du groupe d'espace.

Dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ on peut supposer que les interactions anisotropes sont plus faibles que celles d'échange et que la transition magnétique implique un multiplet d'échange composé des représentations irréductibles Γ_1 et Γ_7 . Ceci expliquerait ainsi leur mélange lors de la transition. De plus, en conformité avec la théorie mentionnée, seuls les modes magnétiques de même type peuvent être mélangés, ce qui est notre cas, avec les modes G_x et G_z .

Évolution du moment magnétique avec la température. Le traitement de tous les diffractogrammes de neutrons réalisés entre 1,5K et 290K, à l'aide d'une séquence cyclique d'affinement, nous a permis d'obtenir la variation du moment magnétique en fonction de la température. Cette variation est représentée sur la *Figure 4.21*. Lors de l'affinement, les moments magnétiques de deux cations manganèse ont été contraints à avoir la même valeur.

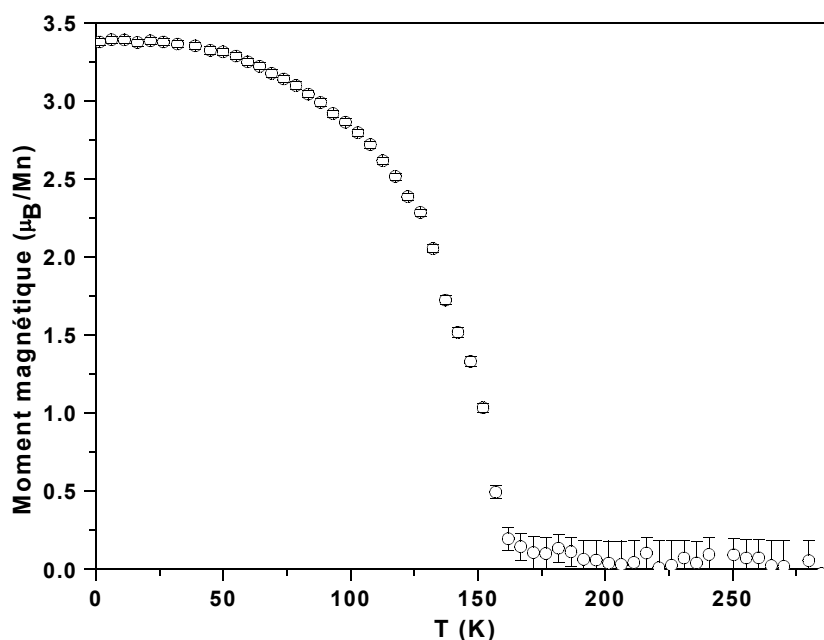


Figure 4.20 - Évolution du moment magnétique effectif du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ en fonction de la température, obtenue lors de l'affinement des diffractogrammes de neutrons enregistrés sur l'instrument G4.1 avec une longueur d'onde $\lambda = 2.43 \text{ \AA}$.

Conclusions - L'étude du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ s'inscrit dans la série d'études poursuivies dans la littérature sur les manganites ou d'autres matériaux, en général, qui montrent les corrélations qui existent entre la stœchiométrie en oxygène et les propriétés physiques et structurales. Ces corrélations sont encore plus fortes dans les cas des cations qui, par changement de leur état d'oxydation, basculent vers des états électroniques caractérisés par des couplages différents, avec le réseau. Dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$, étudié dans ce chapitre, on peut faire plusieurs remarques. La première concerne la structure électronique des cations Mn^{3+} . Par rapport aux composés réduits ou oxydés, contenant des cations manganèse à des états d'oxydation mixtes: 2.5+ et 3.5+ respectivement, dans ce composé il n'y a que du manganèse à l'état d'oxydation 3+. L'une des caractéristiques de ce cation est la distorsion de type Jahn-Teller lorsqu'il se trouve en coordination octaédrique, conduisant à la distorsion de la sphère de coordination de celui-ci. Dans ce composé, seule la moitié des cations est en coordination octaédrique, l'autre moitié étant en coordination pyramidale plan carré. L'étude structurale a montré que ces cations présentaient aussi une distorsion, semblable à celle causé par l'effet Jahn-Teller et due à la stabilisation de l'orbitale d_{z^2} par la symétrie de l'environnement. Un autre point important est la présence de lacunes d'oxygène, par rapport au composé YBaMn_2O_6 , et leur distribution dans la structure. L'affinement de la structure cristalline a montré que ces lacunes s'ordonnaient et conduisaient à l'apparition des surstructures, par rapport à une maille élémentaire constituée de perovskites ordonnées sur le site A, de la forme $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Si on ne tient compte que des deux effets décrits jusqu'ici, c'est à dire de la distorsion Jahn-Teller et l'ordre des lacunes d'oxygène, la maille obtenue est du type $\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$. Ceci est, par exemple, le cas du composé $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$. Dans le cas du composé étudié dans ce chapitre, il faut tenir compte d'un troisième facteur : la petite taille de l'yttrium. Celle-ci conduit à une rotation des octaèdres dans la structure et explique le doublement de la maille (la nouvelle maille ayant les paramètres $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$) observé dans le cas du composé $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$.

La structure magnétique de ce composé a été étudié par la diffraction de neutrons, à basse température. Les modes magnétiques possibles ont été déterminés suite à une étude par analyse des symétries. La structure obtenue est constituée d'échelles ferromagnétiques, orientées suivant la direction $[100]$, et couplées de manière antiferromagnétique entre elles, conduisant à un comportement macroscopique antiferromagnétique, comme l'ont montré les mesures de susceptibilité magnétique. Cette structure est en accord avec celle obtenue en appliquant les règles GKA sur l'ordre orbital proposé suite à l'affinement de la structure cristalline.

V - Influence de la terre rare sur les propriétés des composés RBaMn_2O_6

De nombreuses études, effectuées sur les manganites et sur les composés présentant une structure de type perovskite en général, indiquent que la taille moyenne des cations sur le site A a une influence importante sur les propriétés physiques et structurales des perovskites désordonnées. Les diagrammes de phases électroniques en fonction de la taille moyenne des cations sur le site A, $\langle r_A \rangle$, présentent une grande variété de propriétés physiques, mettant en évidence la forte corrélation structure cristalline-propriétés physiques. Cette corrélation existe aussi dans le cas des composés ordonnés sur le site A, comme le montreront les résultats présentés dans cette dernière partie de ce travail.

Dans ce chapitre, nous allons donc nous intéresser à la variation des propriétés physiques et structurales des composés RBaMn_2O_6 , en fonction de la terre rare R. Dans un premier temps, nous décrirons les mesures obtenues par calorimétrie différentielle (DSC).

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude cristallographique de tous les composés synthétisés au cours de notre travail, à l'aide de mesures de diffraction de rayons X et de neutrons, en fonction de la température. Tout d'abord, nous nous intéresserons au composé avec $R = \text{Nd}$, en examinant plus en détail son comportement structural en fonction de la température et en proposant des modèles probables, issus de l'analyse des clichés de diffraction, corroborés par l'analyse de symétrie. Ensuite nous proposerons un diagramme de phases général pour la structure cristalline de ces composés en fonction de la température et de la terre rare.

La dernière partie enfin sera consacrée à l'étude des propriétés magnétiques, par analyse des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température et des mesures d'aimantation. Les résultats concernant l'ordre de charges observé pour nos composés, seront interprétés à l'aide de l'image du modèle des polarons de Zener.

V.1 - Étude par calorimétrie différentielle

Afin de suivre, en température, les différentes transitions observées dans ces composés, des courbes DSC ont été enregistrées. Ces mesures sont présentées sur la *Figure 5.1*. On remarque deux caractéristiques principales dans cette série de mesures. L'augmentation de la taille de la terre rare induit le déplacement de tous les pics vers des températures plus basses. Ainsi par exemple, la température de la transition T_2 , qui se produit à 550K dans le cas du composé à l'yttrium, diminue fortement, jusqu'à la température ambiante lorsqu'on passe au composé au néodyme. La deuxième caractéristique que l'on observe est la disparition du pic d'ordre de charges pour les composés contenant des terres rares de taille supérieure à celle du terbium. En fait, si l'on regarde l'évolution de la différence de température entre les pics T_2 et T_1 , $\Delta T = T_2 - T_1$ (portée dans l'encadré de la *Figure 5.1*), on constate que lorsque la taille de la terre rare augmente, ΔT diminue : alors que dans le cas de l'yttrium elle est de 40K, dans le cas du terbium elle n'est que de seulement 20K. Cette variation présente une dépendance linéaire vis à vis de la taille de la terre rare et, en faisant un fit linéaire et en extrapolant à la taille du cation suivant, c'est à dire le gadolinium, on obtient une estimation du ΔT auquel on s'attendrait pour ce cation. La valeur ainsi obtenue est inférieure à 10K, ce qui veut dire que si l'on tient compte du fait que le pic le plus fin a une largeur de 20K, il est difficile de voir la séparation entre les deux transitions. Nous pensons donc qu'à partir du composé au gadolinium, ces deux transitions deviennent confondues. Il est aussi possible que la transition T_1 disparaisse à partir du composé au gadolinium, mais vu la variation de ΔT , la première hypothèse semble plus probable.

La transition structurale à très haute température, vers la phase quadratique, notée T_3 , n'est observable que dans le cas du composé à l'yttrium, même si elle est presque confondue avec le bruit de fond. Pour le dysprosium, le bruit de fond est trop important et ne permet pas l'observation de cette transition. Pour les autres terres rares, la température à laquelle se produit cette transition diminue, et on s'attend donc à pouvoir l'observer lors des mesures DSC. Mais, comme on le verra plus loin dans ce chapitre, l'amplitude de la modulation de la position des ions oxygène associée à cette transition diminue (les réflexions de surstructure sont de moins en moins intenses) avec la taille de la terre rare, conduisant probablement à des effets thermiques de moins en moins importants. On remarque cependant que les courbes relatives aux composés au Nd et Eu présentent

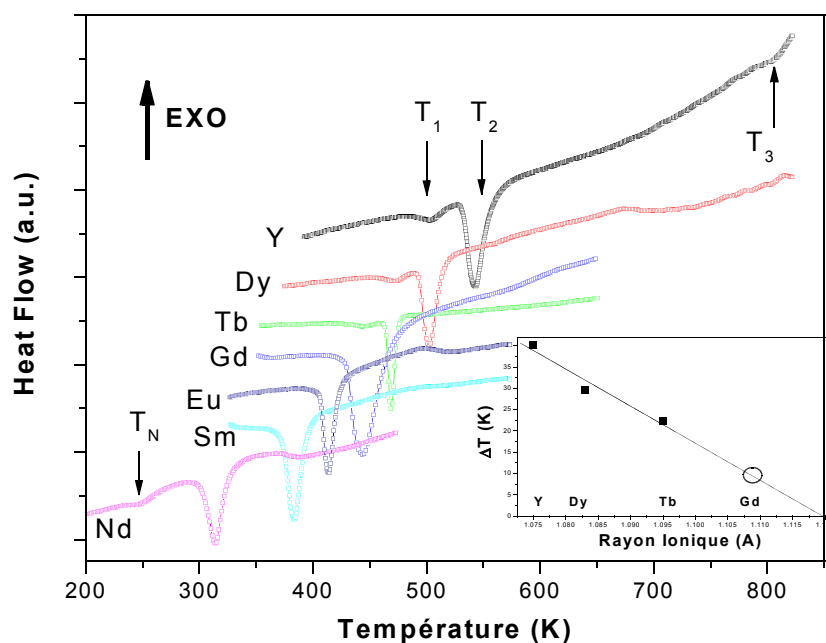


Figure 5.1 – Courbes de DSC des composés RBaMn_2O_6 où $R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ et Nd , mesurées au chauffage. Dans l'encadré est représentée la variation de la différence de température entre les pics T_2 et T_1 ($\Delta T = T_2 - T_1$), en fonction de la terre rare.

deux accidents à 380K et 500K respectivement, mais seul celui obtenu pour le composé au néodyme semble coïncider avec la transition observée dans les diffractogrammes X.

Pour le néodyme, les deux transitions (confondues) sont situées autour de la température ambiante. Il a donc été nécessaire d'effectuer les mesures en utilisant un agent de refroidissement (l'azote liquide) afin de pouvoir diminuer la température en dessous de l'ambiante. Nous avons ainsi enregistré le pic correspondant aux deux transitions, mais aussi celui correspondant à T_N .

V.2 - Évolution de la structure cristalline en fonction de la terre rare

Compte tenu des études présentées jusqu'ici, et de celles trouvées dans la littérature, nous pouvons rassembler des informations concernant la structure cristalline et son comportement en fonction de la température, pour les composés avec $R = \text{Y}$ et La . Afin de pouvoir tracer un diagramme de phases cristallines pour tous les composés étudiés lors de ce travail, nous allons tout

d'abord présenter quelques résultats plus détaillés relatifs à la structure du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, et aux transitions structurales qu'il subit en fonction de la température.

V.2.a - Étude cristallographique du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$

Sur la *Figure 5.2* est reportée une région agrandie des mesures de diffraction de rayons X réalisées entre la température ambiante et 457K, dans un domaine angulaire 2θ où les changements sont les plus significatifs. Il y a deux transitions structurales : l'une vers 370K, et une deuxième autour de la température ambiante. La transformation structurale associée à cette deuxième transition n'a pu être suivie en totalité avec le diffractomètre utilisé pour réaliser cette étude car nous ne sommes pas équipés pour descendre en dessous de l'ambiante. Nous avons aussi réalisé une étude par diffraction de neutrons en température, mais lorsque cette étude a été effectuée, nous ne soupçonnions pas la transition à 370K, et seules des mesures correspondant aux phases de haute et

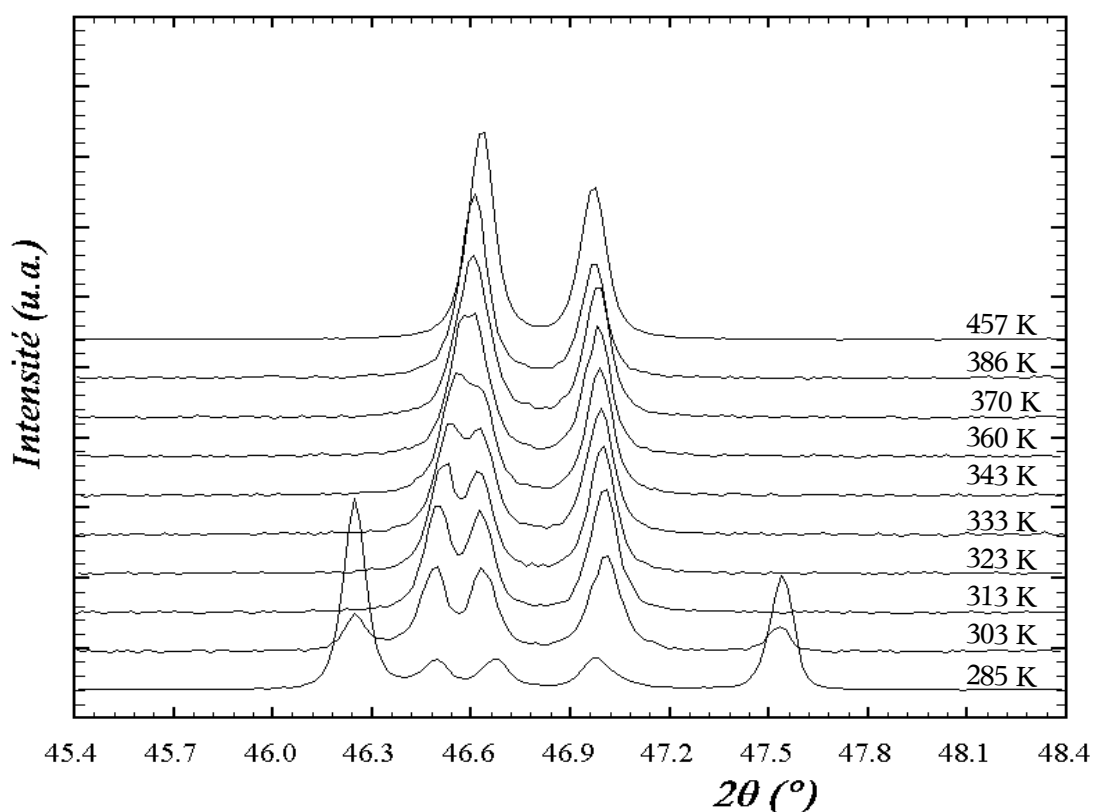


Figure 5.2 - Évolution des clichés de diffraction de rayons X en fonction de la température pour le composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$. Les mesures ont été réalisées en montée en température, après avoir préalablement refroidi l'échantillon (dans un congélateur) à $\sim 250\text{K}$.

de basse température ont été faites (respectivement à 390K et 280K).

Structure cristalline de la phase de haute température de $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$

Nous savons que les composés $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ et YBaMn_2O_6 , dans la phase de plus haute température, cristallisent dans des symétries quadratiques, avec respectivement des mailles de $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$ et $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, le doublement de la maille observé dans le cas du dernier composé étant dû à la faible taille de l'yttrium qui induit l'apparition du "tilt" des octaèdres. Dans le cas du néodyme, avec une taille plutôt proche de celle du lanthane, on s'attend à ce que le composé correspondant soit isostructural à celui-ci. Dans les diffractogrammes de rayons X et de neutrons réalisés dans le domaine de stabilité de cette phase, aucune réflexion de surstructure n'a été observée, et donc, les clichés ont pu être indexés avec la maille quadratique non-doublée, confirmant notre hypothèse de départ. Aucune condition d'extinction systématique n'a été observée,

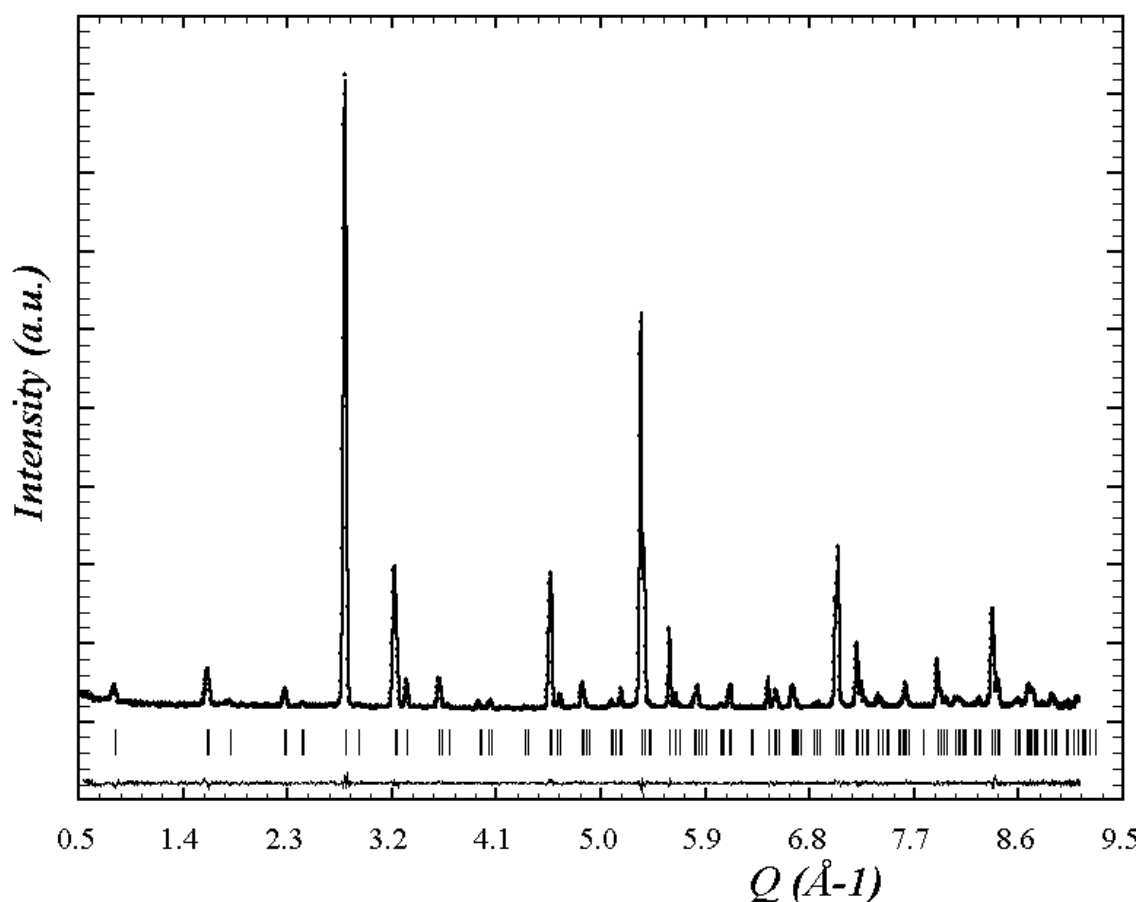


Figure 5.3 - Affinement du cliché de diffraction de neutrons de la phase de haute température du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$.

| Atome | Position | Coordonnées atomiques | | | B_{ij} anisotropes ($\times 10^{-4}$) | | | | | |
|-------|----------|-----------------------|---------------|---------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Wyckoff | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
| Nd | 1c | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 106(6) | 106(6) | 14(3) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Ba | 1d | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 36(8) | 36(8) | 18(3) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Mn | 2g | 0 | 0 | 0.2461(2) | 50(4) | 50(4) | 12(2) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O1 | 4i | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0.2279(1) | 102(6) | 171(9) | 52(1) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O2 | 1b | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 145(9) | 145(9) | 26(3) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O3 | 1a | 0 | 0 | 0 | 325(16) | 325(16) | 17(5) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

Groupe d'espace ***P4/mmm***

$R_p = 8.33\%$

Paramètres de maille:

$R_{wp} = 6.81\%$

$a=3.9003(0)\text{Å}$

$R_B = 1.55\%$

$c=7.7423(1)\text{Å}$

$\chi^2=1.26\%$

Tableau 5.1 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes obtenus par affinement du diffractogramme de neutrons mesuré à 390K. ($3T2$, $\lambda = 1.22\text{Å}$)

| Liaison | Distance M-O(Å) | Multiplicité | "Bond Valence Sums" | Distorsion ($\times 10^{-4}$) |
|---------|-----------------|--------------|---------------------|---------------------------------|
| <Nd-O1> | 2.6297(5) | 8 | 2.675(1) | 5.12 xE-04 |
| <Nd-O3> | 2.7579(0) | 4 | | |
| <Ba-O1> | 2.8710(5) | 8 | 2.793(1) | 3.54 xE-04 |
| <Ba-O2> | 2.7579(0) | 4 | | |
| Mn-O1 | 1.9553(1) | 4 | 3.576(4) | 1.03 xE-04 |
| Mn-O2 | 1.9659(18) | 1 | | |
| Mn-O3 | 1.9053(18) | 1 | | |

| Angle Mn-O-Mn (en degré) | "Bond Valence Sums" oxygène |
|--------------------------|-----------------------------|
| Mn-O1-Mn | O1 2.096(1) |
| Mn-O2-Mn | O2 2.276(4) |
| Mn-O3-Mn | O3 2.058(5) |

Tableau 5.2 - Sélection de distances inter-atomiques et angles les plus significatifs issus de l'affinement structural du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ à 390K dans le groupe d'espace ***P4/mmm***.

ce qui laisse penser que le groupe d'espace de départ qui décrit la symétrie de ce composé est $P4/mmm$, dans la maille $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$.

Nous avons donc utilisé ce groupe d'espace pour affiner la structure cristalline de cette phase en utilisant le cliché de diffraction de neutrons enregistré à 390K avec une longueur d'onde $\lambda=1.22\text{\AA}$, sur l'instrument 3T2. L'affinement de la structure cristalline dans les conditions mentionnées plus haut se déroule aisément et la convergence est rapidement atteinte. Le résultat de l'affinement est présenté sur la *Figure 5.3*. Les coordonnées atomiques obtenues lors de l'affinement, ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropes sont présentés dans le *Tableau 5.1*.

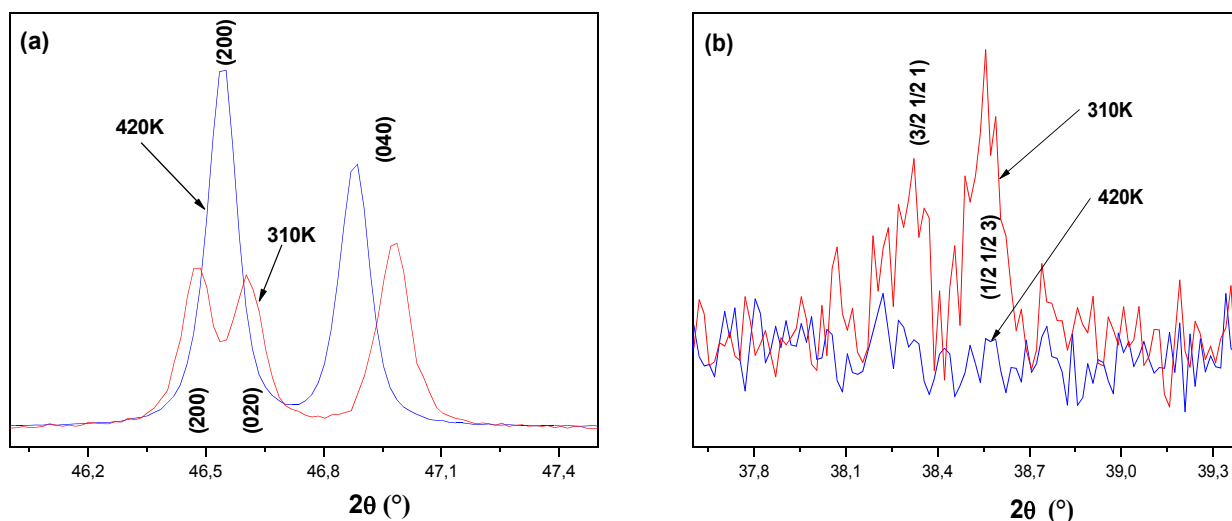
L'absence de "tilt" des octaèdres dans cette structure se manifeste par de faibles distorsions des polyèdres de coordination des cations néodyme et baryum, comme on peut le voir dans le *Tableau 5.2*. Le manganèse occupe un seul site cristallographique, et il se trouve dans un environnement symétrique: quatre distances Mn-O₁ moyennes, mettant en jeu les ions oxygène dans le plan équatorial, une distance axiale longue Mn-O₂ et une autre courte, Mn-O₃, en direction des ions oxygène situés respectivement dans le plan des ions baryum et néodyme. Le seul angle Mn-O-Mn différent de 180° est celui dans le plan **ab**, et est causé par le décentrage axial des ions manganèse à l'intérieur des octaèdres en raison de l'ordre cationique Nd/Ba.

L'agitation thermique des ions oxygène situés dans la couche des ions néodyme (O₃) présente une anisotropie importante. La valeur obtenue pour β_{11} est la plus importante et le rapport β_{11}/β_{33} est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le composé YBaMn₂O₆ dans la phase quadratique.

Structure cristalline de la phase intermédiaire

Les mesures de diffraction de rayons X en fonction de la température (*Figure 5.2*) ont montré que ce composé subissait un changement structural en dessous de 370 K. Le changement le plus évident est le dédoublement de certaines réflexions fondamentales (voir *Figure 5.4 (a)*), qui ont pu être indexées dans une maille orthorhombique $\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Sur le diagramme de Howard et Zhang [Howard03] (*Figure 3.4*), qui indique les groupes d'espaces possibles pouvant être obtenus suite à un "tilt" des octaèdres MnO₆, on trouve deux groupes orthorhombiques, dérivant du groupe d'espace $P4/mmm$. Le premier est le groupe $Cmmm$ avec une maille $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, obtenue suite à un "tilt" du type $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^0\mathbf{c}^0$, et le deuxième est le groupe $Pmma$ avec une maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p$ qui implique la rotation des octaèdres suivant deux directions ($\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^0$). Le fit du diffractogramme de rayons X indique l'incompatibilité avec la deuxième maille, tandis que dans le cas du premier modèle, la concordance est très bonne. Ce modèle implique le doublement des paramètres de maille **a** et **b**, induisant donc l'apparition de nouvelles réflexions. Rappelons que la même maille avait été trouvée

dans le cas du composé à l'yttrium, pour la phase intermédiaire. Nous avons alors recherché dans le cliché de diffraction de ce composé, les régions où les réflexions de surstructure sont les plus intenses, et nous avons fait des mesures avec des temps de comptage très longs dans les mêmes domaines angulaires, dans le cas du composé au néodyme. Les mesures ont été faites avec des temps de comptage très élevés afin d'augmenter la probabilité d'observer ces réflexions, pour lesquelles les rayons X sont peu sensibles, car elles sont principalement dues à la modulation des ions oxygène. Cette modulation de la position des ions oxygène est suggérée par le diagramme de Howard et Zhang qui indique comme cause de la transition, la rotation des octaèdres MnO_6 autour de la direction $[100]$. Comme on peut le voir dans la *Figure 5.4 (b)*, de telles réflexions ont pu être observées, quoique si leurs intensités soient très faibles, confirmant l'hypothèse de cette maille. Pour la validation du groupe d'espace, il faut identifier les conditions d'extinction systématique. Par rapport à la maille doublée, les réflexions de surstructure auront des indices de Miller impairs correspondant aux paramètres de maille doublés. Dans notre cas, le doublement des paramètres **a** et **b** conduira donc, à l'apparition de réflexions hkl , avec h et k impairs, c'est à dire avec $h+k=2n$. Ces conditions sont donc compatibles avec un centrage de type **C**. L'analyse des réflexions fondamentales conduit à la même conclusion en ce qui concerne le centrage de type **C**.



*Figure 5.4 - Diffractogrammes de rayons X du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ réalisés à deux températures différentes, 310K et 420K, correspondant respectivement à la phase orthorhombique et quadratique. (a) - régions agrandies des diffractogrammes, montrant le "splitting" orthorhombique de certaines réflexions fondamentales par rapport à la structure quadratique. (b) - apparition de réflexions de sur-structure indiquant le doublement des paramètres de maille **a** et **b**. Les réflexions ont été indexées par rapport à la maille non-doublée.*

Comme aucune autre condition d'extinction systématique n'a été observée, on peut conclure que le groupe d'espace qui décrit cette phase est le groupe **Cmmm** dans la maille $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$.

Puisque la structure cristalline de cette phase est essentiellement déterminée par la modulation des positions des ions oxygène, un affinement n'est pas envisageable car nous ne disposons pas d'une mesure par diffraction de neutrons. En effet au moment de nos mesures neutroniques nous n'avions pas encore connaissance de l'existence de cette phase pour l'étudier.

Structure cristalline de la phase d'ordre de charges

La diffraction des rayons X en fonction de la température (*Figure 5.2*) révèle une transition structurale autour de 300K. La présence simultanée de deux phases cristallines indique le fait qu'il s'agit d'une transition de premier ordre.

Les réflexions apparues en dessous de cette température de transition ont pu être indexées par une maille du type $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Apparemment il n'y a pas de dédoublement monoclinique, la maille la plus probable est orthorhombique, mais avec une très faible distorsion ($\mathbf{a}_p \approx \mathbf{b}_p$). Dans les mesures de diffraction de neutrons (*Figure 5.5*), on observe la présence de trois réflexions de type $(h \ k/2 \ l)$, indexées par rapport à la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, indiquant donc le doublement du paramètre de maille **b**. La maille du composé NdBaMn₂O₆ dans cette phase, est donc la même que celles des composés comportant des terres rares plus petites, dans le domaine d'ordre de charges. En conclusion, la diffraction de neutrons indique une maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, mais en ce qui concerne un éventuel angle β différent de 90°, nous ne possédons pas de données suffisantes pour différencier entre un système orthorhombique et monoclinique. Des affinements en mode "Full Pattern Matching" avec les groupes d'espace **Pmmm** et **P2/m** nous conduisent, dans les deux cas, aux paramètres de maille $\mathbf{a} = 5.547\text{Å}$, $\mathbf{b} = 11.101\text{Å}$ et $\mathbf{c} = 7.646\text{Å}$, et dans le cas du groupe monoclinique l'angle β obtenu est de 90.08°. La résolution du diffractogramme de neutrons n'est pas suffisante pour affiner une distorsion monoclinique ne présentant qu'un très léger écart à la valeur de 90°.

Afin d'étudier la structure magnétique de ce composé, nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons à basse température sur l'instrument G4.1 à Saclay. A ce jour nous n'avons pas encore résolu la structure cristalline de la phase d'ordre de charges, et il nous est donc impossible d'affiner la structure magnétique. A partir de ces mesures nous avons pu cependant suivre la variation de la maille (*Figure 5.6*). Dans le domaine d'ordre de charges, présentant une distorsion orthorhombique quasi quadratique ($\mathbf{a}_p \approx \mathbf{b}_p$), à mesure que la température croît, **c** augmente légèrement et **a** et **b** restent pratiquement constants, jusqu'à T_{CO} , température à partir de laquelle **c** continue à augmenter tandis que **a** et **b** diminuent brusquement. Au dessus de T_{CO} la

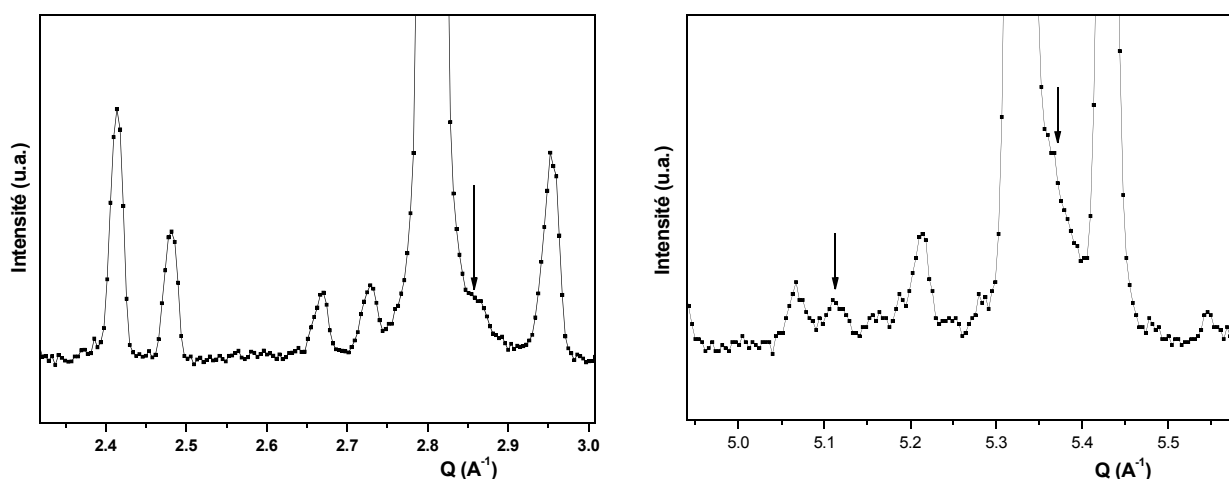


Figure 5.5 - Régions agrandies des diffractogrammes de neutrons enregistrés à 280K. Les flèches indiquent les réflexions de surstructure qui conduisent au doublement du paramètre b .

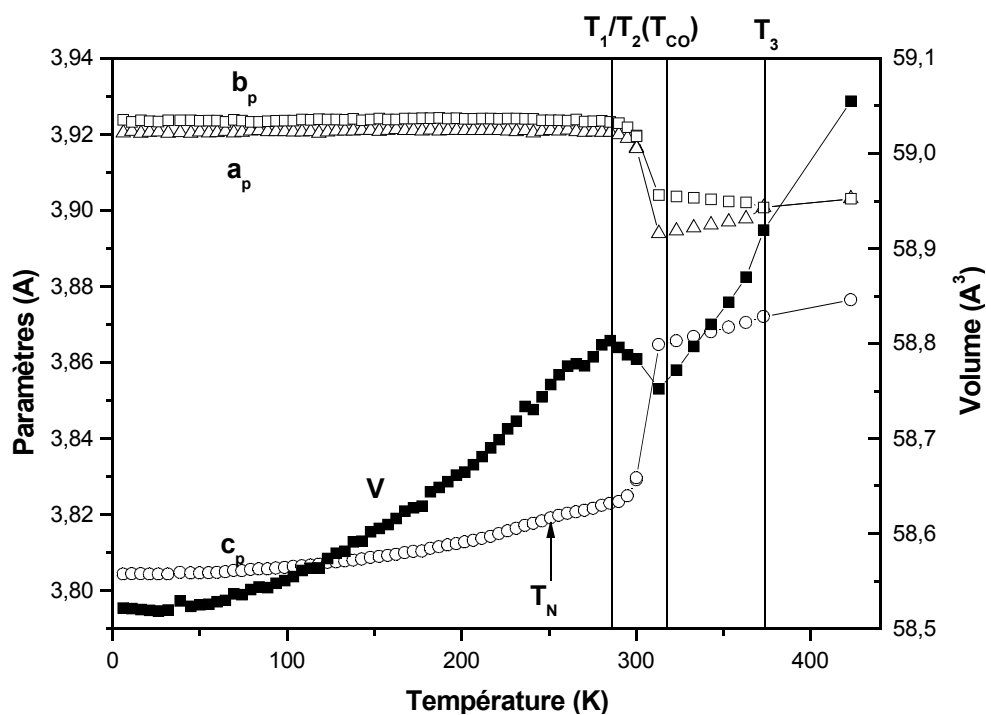


Figure 5.6 - Variation de la maille du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, déterminée par diffraction de neutrons en dessous de 300K et par diffraction des rayons X au dessus de 300K. Le domaine autour de 300K est caractérisé par la présence simultanée de la phase d'ordre de charges et de la phase de température intermédiaire.

distorsion orthorhombique est plus prononcée, mais elle diminue avec l'augmentation de la température et, au dessus de T_2 , on passe dans le domaine quadratique.

V.2.b - Effet de la taille des terres rares sur la structure cristalline des composés $RBaMn_2O_6$

L'analyse par diffraction des rayons X et de neutrons, nous a donné jusqu'ici, une idée plus ou moins précise du comportement structural des composés avec $R = Y$ et Nd. Afin d'obtenir un diagramme de phases cristallines pour tous les composés, qui décrit les transitions structurales que ces composés subissent, nous avons fait des mesures par diffraction des rayons X en fonction de la température, et les avons comparées aux résultats obtenus pour les composés à l'yttrium, au néodyme et au lanthane, ainsi qu'au diagramme de Howard et Zhang [Howard03] (*Figure 3.4*). Les points obtenus sont reportés sur le diagramme de la *Figure 5.12*.

Phase de haute température. Nous savons que la structure du composé $YBaMn_2O_6$, dans la phase de plus haute température, est quadratique et présente un "tilt" des octaèdres suivant la direction **[001]** (a^0b^0c). L'analyse de symétrie [Howard03] (*Figure 3.4*), ainsi que les règles d'extinctions systématiques extraites à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons, ont indiqué que le groupe d'espace compatible était le groupe $P4/nbm$. A l'autre extrême, lorsque l'yttrium est remplacé par le lanthane, Millange et al. [Millange98] ont constaté que le composé cristallisait dans le groupe d'espace $P4/mmm$. La présence d'un "tilt" dans le premier cas est à l'origine du doublement de la maille. Les réflexions de surstructure, observées sur les diffractogrammes de neutrons, indiquant le doublement de maille, sont très fortes pour $R = Y$ et disparaissent pour $R = Nd$. Nous avons fait une étude par diffraction des rayons X, avec des temps de comptage très longs, dans la région de l'une de ces réflexions de surstructure, **(211)**, et le résultat est reporté sur la *Figure 5.7*. On constate que l'intensité de ce pic est forte dans le cas du composé avec $R = Y$, mais elle diminue rapidement pour le composé avec $R = Dy$ et Tb, et disparaît complètement pour $R = Gd$. Il faut cependant noter que cette réflexion est due à la modulation de la position des ions oxygène, à laquelle la diffraction des rayons X n'est pas suffisamment sensible, et il est donc possible que cette réflexion soit présente au delà du composé avec $R = Tb$, en dépit des temps de comptage très longs.

L'effet de la taille de la terre rare est donc similaire à celui observé dans le cas des perovskites désordonnées : lorsque la taille moyenne des cations sur le site A diminue, il y a une rotation des octaèdres, et donc un abaissement de la symétrie.

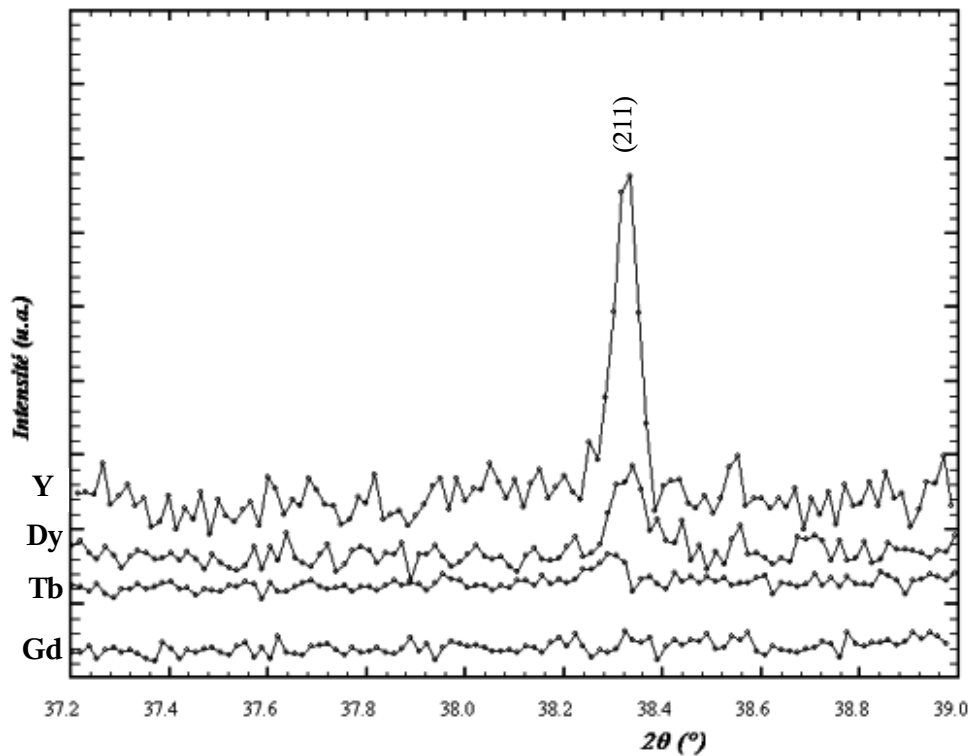


Figure 5.7 - Évolution de l'intensité de la réflexion de surstructure (211) de la phase quadratique, indexée par rapport à la maille doublée $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, pour les composés $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ où $R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tb}$ et Gd .

Phase de température intermédiaire. En diminuant la température, la symétrie du composé YBaMn_2O_6 diminue par l'ajout d'un "tilt" supplémentaire ($\mathbf{a}^*\mathbf{b}^0\mathbf{c}^*$): la nouvelle structure est alors décrite par le groupe d'espace $C2/m$. En dehors du dédoublement monoclinique de certaines réflexions, il y a aussi apparition de réflexions de surstructure qui peuvent être indexées avec une maille doublée suivant \mathbf{a} et \mathbf{b} , conduisant ainsi à une maille $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Lorsqu'on augmente la taille de la terre rare, on constate que la distorsion monoclinique (Figure 5.8) diminue lorsqu'on passe de l'yttrium au dysprosium. Dans le cas du composé avec $R = \text{Tb}$, on n'observe plus qu'une seule réflexion, mais dont la largeur est assez importante, signe que le dédoublement n'a pas complètement disparu. Pour les autres terres rares, la réflexion est moins large, indiquant une disparition possible du dédoublement monoclinique. En ce qui concerne les réflexions de surstructure dues au doublement de \mathbf{a} et \mathbf{b} , on a vu sur la Figure 5.5 qu'elles sont encore présentes dans le cas du composé au néodyme. On peut donc supposer qu'elles le sont aussi dans le cas des composés avec les terres rares, de taille inférieure à celle du néodyme; la maille de ces composés est donc la même que celle du composé à l'yttrium, $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. En corroborant ces résultats avec

l'analyse de symétrie, nous avons conclu plus haut, dans le cas du composé au néodyme, qu'il est fort probable que ce changement soit dû à la disparition du tilt des octaèdres suivant la direction **[001]** lorsqu'on augmente la taille de la terre rare, la nouvelle structure étant donc décrite par la notation $(a\bar{b}^0c^0)$, dans le groupe d'espace **Cmmm**. En augmentant encore la taille de la terre rare, pour R = Pr et La, le dédoublement orthorhombique disparaît aussi, ainsi que les réflexions de surstructure, signe de la disparition complète des "tilt" des octaèdres. Ces deux derniers composés cristallisent dans le groupe d'espace quadratique **P4/mmm** [Millange98], la plus haute symétrie possible pour les composés ordonnés sur le site A. En fait, cette symétrie est la seule que le composé avec R = La présente dans tout le domaine de températures.

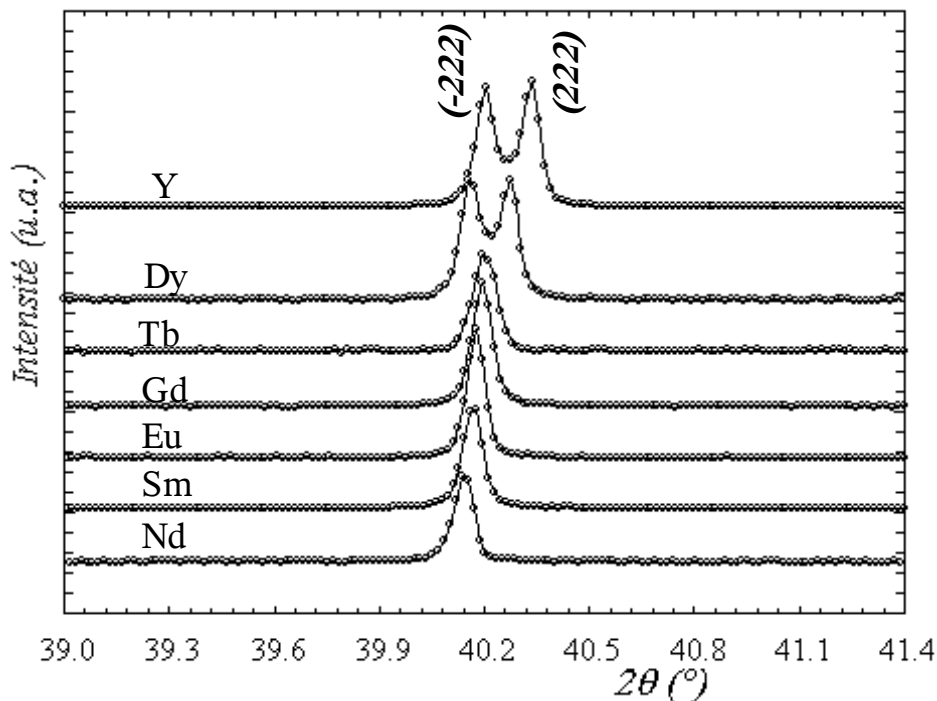


Figure 5.8 - Évolution de la distorsion monoclinique (dédoublement de la réflexion (222) en deux réflexions: (-222) et (222)) dans le domaine de température intermédiaire (entre T_2 et T_3). Les réflexions sont indexées par rapport à la maille doublée $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, pour les composés $RBaMn_2O_6$ où R = Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm et Nd.

Phase de basse température. En diminuant encore la température, la symétrie des composés continue de diminuer. Dans le cas du composé $YBaMn_2O_6$, l'abaissement de symétrie est dû à l'ajout d'un nouveau "tilt", conduisant à un système $(a\bar{b}\bar{c})$. Toutes les distorsions présentées jusqu'ici et

qui abaissent la symétrie des composés ont une origine purement stérique, dépendant de la taille de la terre rare, et se produisant pour combler l'espace laissé vide par les petites terres rares.

Dans ce domaine, il faut tenir compte d'un phénomène supplémentaire qui rend la situation plus complexe puisqu'il a une origine électronique : l'ordre de charges. L'effet conjugué de toutes ces distorsions conduit à la symétrie triclinique de groupe d'espace $P-1$ et à une maille du type $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, observée par diffraction de rayons X et de neutrons. La diffraction des électrons indique elle aussi le doublement du paramètre de maille c , conduisant donc à une maille du type $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 4\mathbf{a}_p$. Nous avons également observé une modulation importante dans la position des cations sur le site A, ce qui fait que les réflexions de surstructure sont intenses dans les diffractogrammes des rayons X. La distorsion triclinique est trop faible et lors des affinements, les angles α et γ ont été fixés à 90° . L'augmentation de la taille de la terre rare, de l'yttrium au terbium, induit tout d'abord une légère diminution de la distorsion monoclinique, mise en évidence par les raies (-202) et (202) sur la *Figure 5.9*. Dans le cas du composé au gadolinium, la diminution de la distorsion monoclinique est plus importante, et quoique les deux réflexions soient presque confondues avec la réflexion (042) , elles peuvent toutefois être mises en évidence par la largeur importante du groupe de réflexions obtenu. Pour les composés avec $R = \text{Eu}, \text{Sm}$ et Nd , la distorsion semble avoir complètement disparu, la largeur du groupe de réflexions étant moins importante et apparemment constante pour les trois composés. En affinant les diffractogrammes de rayons X, nous avons pu suivre la variation de l'angle β en fonction de la terre rare. On constate sur la *Figure 5.10* que, par exemple, dans le cas du samarium, la valeur obtenue est différente de 90° , mais l'écart est très faible ($\beta = 90.006(4)$). En fait, même aux grands angles, il n'y a pas de distorsion monoclinique visible, cette valeur étant affinée sur la largeur des réflexions, et elle est donc en forte corrélation avec le profil des raies. Par exemple, les réflexions (-623) et (623) , situées à $2\theta = 127^\circ$, ne sont séparées que par 0.013° rendant impossible leur identification. La symétrie de ces composés est donc, soit monoclinique avec un angle β proche de 90° , soit orthorhombique.

Dans le *Chapitre III*, nous avons vu que l'intensité des réflexions de surstructure, caractéristiques de l'ordre de charges, diminuait lorsque augmente la taille de la terre rare, de l'yttrium au samarium, mais sans devenir nulle. L'étude du composé avec $R = \text{Nd}$, par diffraction de neutrons, a montré (*Figure 5.5*) que ces réflexions étaient toujours présentes. On peut donc conclure que la phase d'ordre de charges dans les composés RBaMn_2O_6 est caractérisée par une maille du type $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, mais que l'augmentation de la taille de la terre rare induit une augmentation possible de leur symétrie: triclinique pour les plus petites et orthorhombique pour les plus grosses.

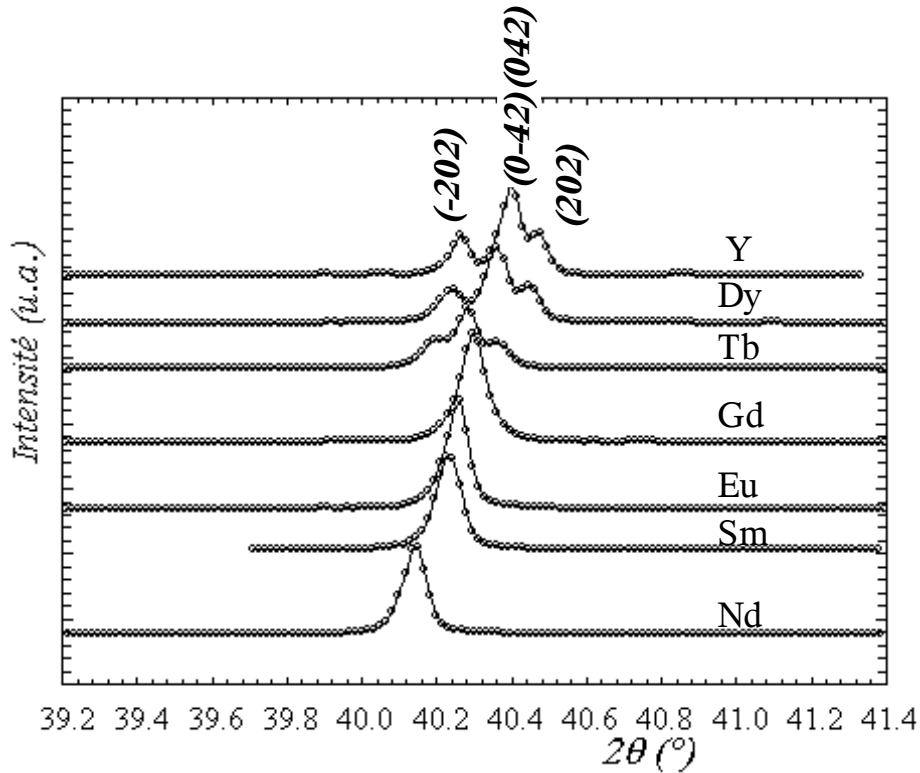


Figure 5.9 - Domaine des diffractogrammes de rayons X des composés $RBaMn_2O_6$ pour $R = Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm$ et Nd , mettant en évidence le dédoublement monoclinique de la réflexion (202) en fonction de la terre rare.

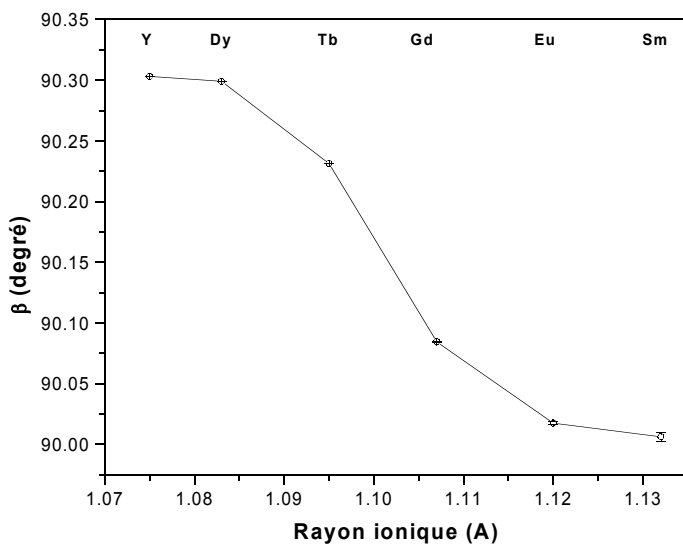


Figure 5.10 - Variation de la distorsion monoclinique en fonction de la taille de la terre rare pour les composés $RBaMn_2O_6$ où $R = Y, Dy, Tb, Gd, Eu$ et Sm .

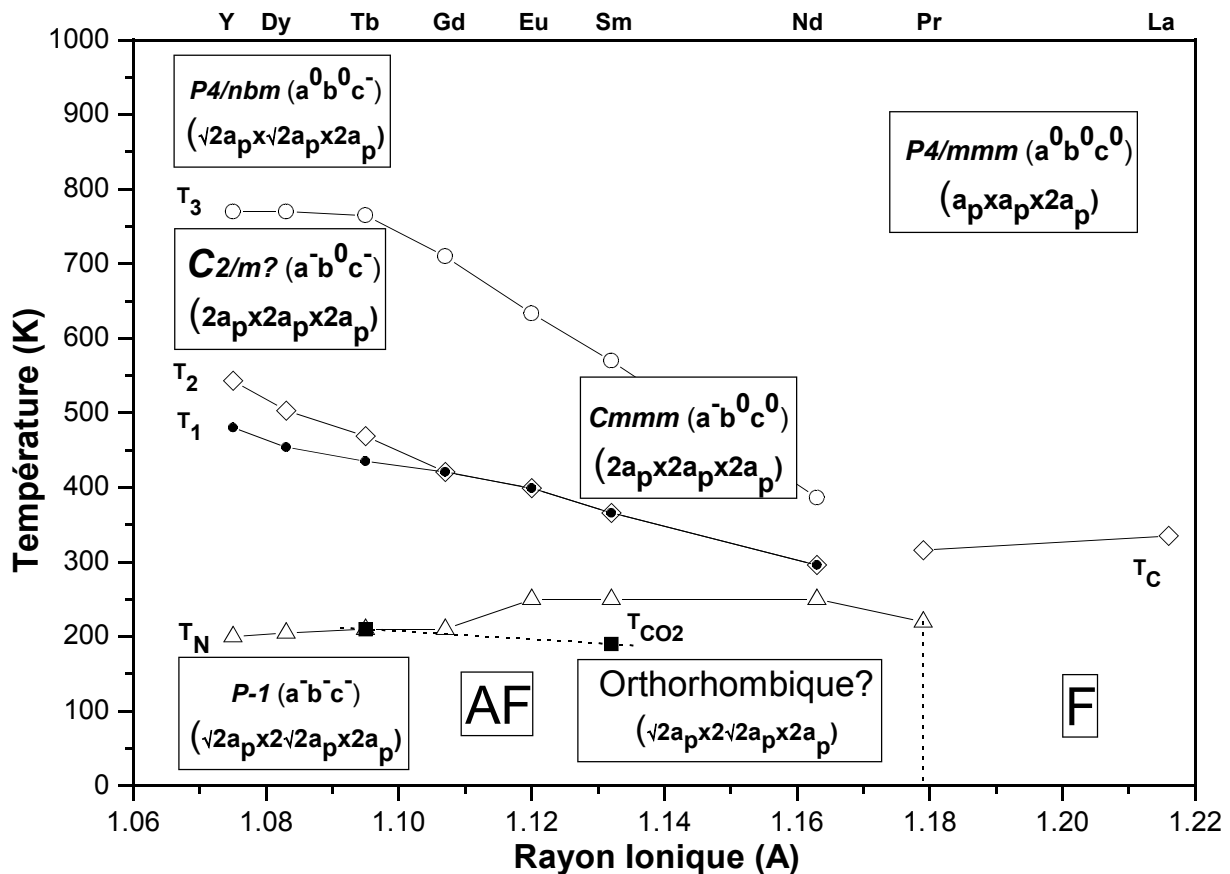


Figure 5.11 - Diagramme de phases des composés $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$, représentant la variation de la structure cristalline en fonction de la température et de la terre rare. T_C = température de Curie, T_N = température de Néel, T_1/T_2 (T_{CO}) = transition d'ordre de charges, T_3 = transition quadratique, T_{CO2} = transition correspondant à la disparition des réflexions de surstructure caractérisées par le vecteur $q = (0 \ 0 \ 1/2)$ par rapport à la maille $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ ([Arima02] [Akahoshi04]). Les transitions T_3 ont été obtenues par diffraction de rayons X, les transitions T_1/T_2 à l'aide de mesures DSC et les transitions T_C/T_N par des mesures de susceptibilité magnétique.

Discussions Le diagramme de la Figure 5.11 donne une vue d'ensemble des propriétés structurales des composés $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$. Construit à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons, et corrélié à l'analyse de symétrie, quand il a été possible de le faire, il indique dans « les grandes lignes », les changements structuraux que ces composés peuvent subir, en fonction de la température et de la taille de la terre rare. Cependant deux remarques importantes s'imposent. La plus grande partie des changements structuraux a été suivie par diffraction des rayons X, qui est limitée en ce qui concerne l'observation de la modulation de la position des ions oxygène. Même si ces mesures

ont été effectuées avec des temps de comptage très longs, il est possible que certaines réflexions n'aient pas été observées, surtout si elles correspondent à des modulations très faibles. La deuxième remarque concerne l'observation de la distorsion monoclinique de certaines réflexions. Alors qu'elle est très évident dans le cas des composés avec $R = Y, Dy$ et Tb , pour les terres rares plus volumineuses, elle semble avoir complètement disparu. L'observation de cette distorsion est dépendante de la résolution de l'instrument utilisé car, par exemple, si les deux réflexions issues de ce dédoublement sont très proches, il est très difficile de les distinguer sans avoir des mesures de très haute résolution ou des mesures obtenues à partir d'un monocristal.

Il y a aussi d'autres points d'interrogation concernant le diagramme proposé. L'un d'entre eux concerne la structure cristalline du composé avec $R = Y$ dans le domaine de température intermédiaire (entre T_2 et T_3), pour lequel, les diffractogrammes de neutrons ont pu être affinés avec la maille $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ dans le groupe d'espace $C2/m$, alors que les diffractogrammes X présentent des décalages/discordances aux grands angles.

V.3 - Propriétés magnétiques

Nous avons vu dans le *Chapitre III* que les mesures de susceptibilité du composé $YBaMn_2O_6$ indiquaient deux domaines paramagnétiques, caractérisés par des moments magnétiques effectifs différents. Dans le domaine d'ordre de charges, les mesures ont pu être interprétées en considérant la formation de polarons de Zener contenant quatre cations manganèse. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'influence de la terre rare sur les propriétés magnétiques des composés $RBaMn_2O_6$, et l'étude par des mesures de susceptibilité magnétique ou des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

V.3.a - Polarons de Zener pour les composés avec $R=Y, Dy, Tb$ et Gd

Sur la figure *Figure 5.12* est reportée la variation de la susceptibilité magnétique des quatre premiers termes de la série (Y, Dy, Tb et Gd), pour lesquels nous avons effectué des mesures jusqu'à 600K, au delà donc de T_{CO} (T_1/T_2), mais à des températures trop faibles pour observer la transition structurale à haute température. La susceptibilité des composés au Dy, Tb et Gd est plus élevée que celle du composé à l'yttrium, car les terres rares ont aussi une contribution magnétique, qui provoque la remontée de la susceptibilité en dessous T_N . La T_N obtenue pour les quatre

composés est pratiquement identique, et se situe autour de 200K. Les transitions notées T_2 sont accompagnées par une chute de la susceptibilité magnétique, tandis que les transitions T_1 sont à peine visibles. Dans le cas du composé $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$, on observe aussi à $\sim 15\text{K}$ une transition antiferromagnétique, due à la mise en ordre des moments magnétiques des cations Tb^{3+} .

Dans les courbes $\chi^1(T)$, on observe l'existence de deux domaines paramagnétiques: l'un au dessus de T_{CO} , l'autre entre T_{CO} et T_{N} . Ces deux domaines sont caractérisés par des pentes différentes, signe que les moments magnétiques effectifs ne sont pas les mêmes de part et d'autre de la température de mise en ordre de charges. En effet, dans le *Chapitre III*, nous avons vu que le domaine situé au dessus de T_{CO} , était décrit en considérant l'existence de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . Pour expliquer le moment magnétique effectif, dans le domaine compris entre T_{CO} et T_{N} , nous avons utilisé le modèle des polarons de Zener proposé par Daoud-Aladine et al. [Daoud02]. Mais, par rapport au modèle original, nous avons été obligés de considérer la formation de polarons contenant quatre cations manganèse, afin d'obtenir une meilleure concordance avec le moment magnétique

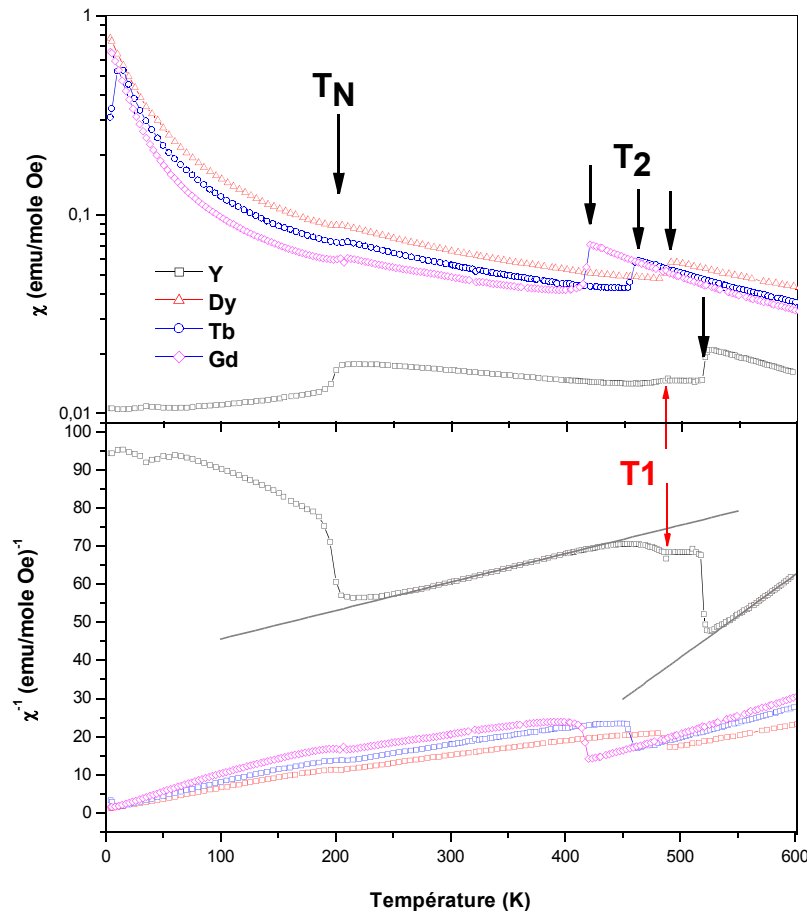


Figure 5.12 - Variation de la susceptibilité magnétique directe et inverse des composés au Y, Dy, Tb et Gd, mesurée selon la procédure ZFC.

trouvé expérimentalement.

Dans le *Tableau 5.3*, nous avons reporté les valeurs des moments magnétiques calculés pour les différents domaines des divers composés étudiés. Au dessus de T_{CO} , les moments magnétiques observés expérimentalement sont proches des valeurs des moments calculées en tenant compte de la contribution des spins électroniques des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} isolés. Pour le domaine, entre T_{CO} et T_N , les valeurs des moments magnétiques sont supérieures à celles calculées avec le même modèle. Nous avons ensuite calculé les moments magnétiques en tenant compte de l'hypothèse de formation de polarons de Zener, contenant deux ou quatre cations de manganèse. On constate que la valeur des moments magnétiques obtenus, et particulièrement le type de polaron qui concorde le mieux, présente une forte dépendance vis à vis de la terre rare.

Dans le cas des composés au dysprosium et au terbium, le moment magnétique observé expérimentalement est proche de la valeur attendue pour des polarons à deux cations manganèse,

| RBaMn ₂ O ₆ | Modèle | $\Delta T(K)$ | R | $\mu_{exp}(\mu_B)$ | $\mu_{calc}(\mu_B)$ | $\theta(K)$ |
|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|--------|--------------------|---------------------|-------------|
| Y($\mu_{eff}=0$) | Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ | 550-600 | 0.9988 | 4.33 | 4.41 | 304 |
| | | 300-400 | 0.9999 | 7.26 | 4.41 | -502 |
| | 2Mn | 300-400 | 0.9999 | 10.26 | 7.94 | -503 |
| | 4Mn | 300-400 | 0.9999 | 14.51 | 14.96 | -501 |
| Dy($\mu_{eff}=10.63$) | Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ | 500-600 | 0.9997 | 8.40 | 8.71 | 188 |
| | | 230-350 | 0.9996 | 9.91 | 8.71 | -75 |
| | 2Mn | 230-350 | 0.9996 | 14.17 | 13.26 | -75 |
| | 4Mn | 230-350 | 0.9992 | 19.82 | 21.20 | -75 |
| Tb($\mu_{eff}=9.72$) | Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ | 500-600 | 0.9999 | 7.04 | 7.12 | 254 |
| | | 240-390 | 0.9997 | 9.34 | 7.12 | -94 |
| | 2Mn | 240-390 | 0.9991 | 13.21 | 12.55 | -95 |
| | 4Mn | 240-390 | 0.9993 | 18.62 | 20.32 | -92 |
| Gd($\mu_{eff}=7.94$) | Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ | 480-600 | 0.9997 | 6.43 | 7.13 | 284 |
| | | 240-350 | 0.9990 | 9.47 | 7.13 | -165 |
| | 2Mn | 240-350 | 0.9989 | 13.39 | 11.22 | -165 |
| | 4Mn | 240-350 | 0.999 | 18.94 | 18.70 | -166 |
| Nd($\mu_{eff}=3.62$) | Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ | 400-600 | 0.9995 | 4.92 | 5.10 | 325 |

Tableau 5.3 - Moments magnétiques d'une partie des composés étudiés dans les deux domaines paramagnétiques, calculés en considérant soit l'existence de cations Mn^{3+}/Mn^{4+} ou bien la formation de polarons de Zener contenant deux ou quatre cations manganèse.

mais il existe cependant un certain écart. Pour $R = \text{Gd}$ par contre, la valeur trouvée expérimentalement concorde avec l'hypothèse de polarons formés de quatre cations manganèse. Si l'on ne tient pas compte de l'yttrium, qui en fait n'est pas une terre rare, on peut faire l'hypothèse que lorsque augmente la taille de la terre rare, on passe d'un domaine de formation de polarons à deux cations manganèse, à un domaine favorable à la formation de polarons à quatre cations manganèse. Toujours à mesure que croît la taille de la terre rare, on constate que la constante de Weiss augmente de 188K, dans le cas du dysprosium, à 288K pour le gadolinium. Cette évolution indique une augmentation des corrélations ferromagnétiques au sein des polarons, à mesure que croît la taille de la terre rare. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques relatives aux perovskites désordonnées, pour lesquelles, l'augmentation de la taille moyenne des cations du site A conduit à la réduction des distorsions structurales et donc à l'augmentation des angles d'échange Mn-O-Mn vers la valeur idéale de 180° . Ceci induit l'élargissement de la bande de conduction, et donc le renforcement du caractère ferromagnétique. On peut penser que dans notre cas, l'augmentation de la taille de la terre rare induit la délocalisation des électrons dans des volumes de plus en plus grands. Ainsi, dans le cas des composés au dysprosium et au terbium nous avons une situation favorable aux polarons à deux cations de manganèse, l'écart des moments magnétiques observés par rapport aux valeurs attendues étant probablement dû à un mélange de polarons à deux et quatre cations manganèse. Puis, dans le cas des composés au gadolinium, nous n'avons que des polarons à quatre cations, et enfin, dans le cas du composé au lanthane, le double-échange se généralise au niveau macroscopique et cette fois, la délocalisation est totale (le composé devient ferromagnétique métallique).

Si l'on tient compte uniquement de la taille de la terre rare, le composé à l'yttrium devrait, lui aussi, être constitué de polarons à deux cations, ce qui n'est pas le cas. Apparemment le rayon ionique de la terre rare n'est pas le seul facteur à intervenir, et il faudrait aussi tenir compte d'autres paramètres, comme par exemple la structure électronique de ces cations. Pour avoir une image plus complète des corrélations existant entre la nature de la terre rare et les propriétés magnétiques de ces composés, il faudra étudier des composés contenant des terres rares de taille plus petite que celle du dysprosium et supérieure à celle du gadolinium, afin de voir si la susceptibilité magnétique relative à ce domaine (entre T_{CO} et T_{N}) peut être interprétée en terme de polarons à deux ou quatre cations manganèse. Un composé qui pourrait répondre à cette interrogation est celui avec $R = \text{Ho}$. De plus, l'holmium ayant un rayon ionique presque identique à celui de l'yttrium, nous pourrions vérifier si la taille de la terre rare est le seul facteur influençant les propriétés physiques liées à l'ordre de charges dans ces composés.

En dessous de T_{CO} , il existe des corrélations antiferromagnétiques entre les polarons, mises en évidence par la chute de la susceptibilité magnétique à T_N , et aussi par les valeurs négatives des constantes de Weiss. En dessous de T_N , les polarons vont s'ordonner de manière antiferromagnétique. Le module des constantes de Weiss augmente lorsqu'on augmente la taille de la terre rare de Dy à Gd, indiquant donc des corrélations antiferromagnétiques, de plus en plus fortes entre les polarons. Nous avons vu plus haut que l'augmentation de la taille de la terre rare induisait une augmentation de la symétrie des composés. Ceci implique une augmentation des angles Mn-O-Mn entre des cations manganèse appartenant à des polarons différents, et l'on peut faire l'hypothèse que ceci conduit, dans ce cas, à des interactions de super-échange antiferromagnétiques de plus en plus fortes.

V.3.b - Étude des composés avec $R = Eu$ et Sm

Les mesures de susceptibilité magnétique conduites sur les composés à l'euprimum et au samarium (voir *Figure 5.13*), présentent autour de T_N des pics larges. Akahoshi et al. [Akahoshi04] ont trouvé pour le composé $SmBaMn_2O_6$, que les réflexions de surstructure, dues au doublement du paramètre de maille c , qui apparaissent à T_{CO} , disparaissent à une température inférieure à T_N . Ils ont attribué cette transition (notée T_{CO2}) à une modification de l'empilement des plans ab de l'ordre CE.

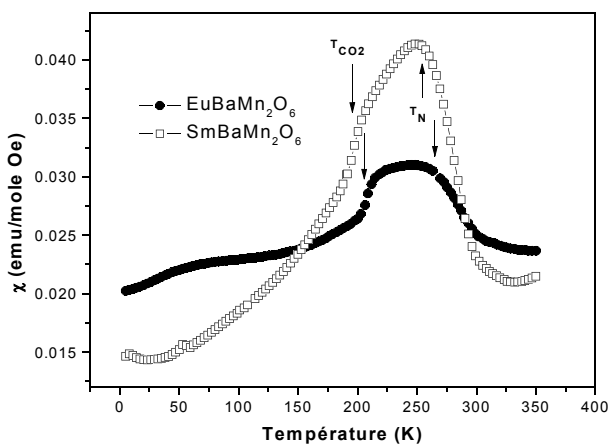


Figure 5.13 - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, enregistrée selon la procédure ZFC sous un champ de 1000Oe, pour les composés $RBaMn_2O_6$, où $R=Eu$ et Sm . T_{CO2} marque la disparition des réflexions de surstructure indiquant le doublement du paramètre c ([Akahoshi04]).

V.3.c - $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$: forte compétition entre double échange – et super échange

Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique, effectuées sous un champ de 1000 Oe, selon la technique ZFC, entre 4K et 600K, pour le composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ sont présentés sur la *Figure 5.14*. La caractéristique principale de la courbe obtenue est la remontée de la susceptibilité, suivie d'une descente brusque, avec formation d'un pic étroit à $\sim 300\text{K}$. Cette transition a déjà été rapportée par Akahoshi et al. [Akahoshi04] (sa position étant décalée à 275K) et Nakajima et al. [Nakajima02]. Ces derniers l'ont attribuée à l'ordre de charges, tandis que les premiers à la mise en ordre antiferromagnétique. L'étude par diffraction de neutrons, en fonction de la température, présentée dans le paragraphe précédent, a montré que pour notre échantillon, la transition à 300K coïncidait avec un changement brutal des paramètres de maille, et correspondait à la transition d'ordre de charges. Sur la *Figure 5.15* est présentée l'évolution de l'intensité de deux des réflexions magnétiques, observées par la diffraction de neutrons à basse température. Sur cette figure on peut constater que la contribution magnétique commence à apparaître en dessous de 250K, température correspondant à la mise en ordre antiferromagnétique. Le vecteur de propagation de la maille magnétique est $q = (0\ 0\ 0)$; la maille magnétique est donc identique à la maille cristalline.

Afin d'obtenir le moment magnétique effectif, nous avons représenté l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. On voit sur la *Figure 5.15* que cette

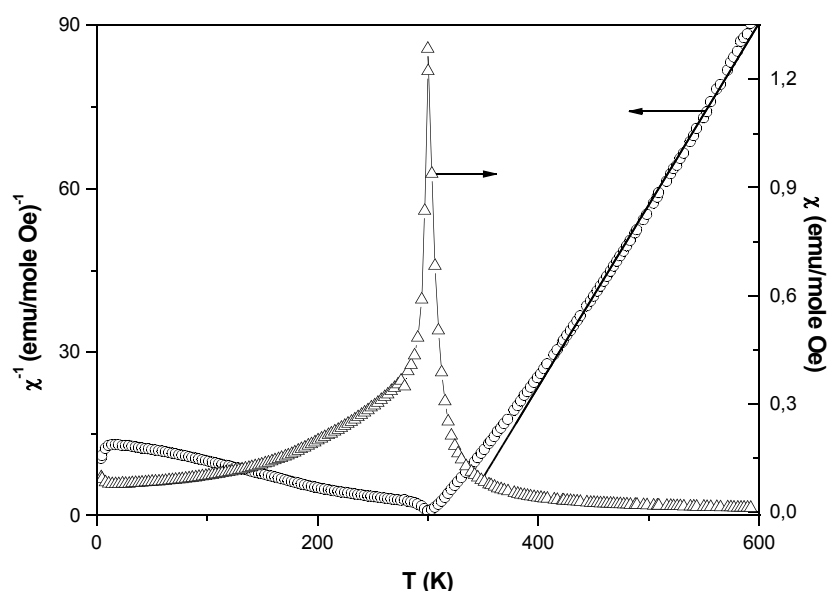


Figure 5.14 - Variation de la susceptibilité magnétique du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, mesurée selon la technique ZFC, sous un champ magnétique de 1000 Oe. La représentation de l'inverse de la susceptibilité est aussi présentée.

variation n'est pas linéaire sur tout le domaine étudié, et présente une très légère courbure. Nous avons cependant essayé d'appliquer de la loi de Curie-Weiss dans le domaine 400K-600K. La valeur du moment magnétique ainsi obtenue est de $4.92\mu_B$ par unité formulaire $\text{Nd}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$. Celle-ci est proche de la valeur calculée en tenant compte de la présence dans le système de cations Mn^{3+} , Mn^{4+} et Nd^{3+} ($\mu_{\text{calc}} = 5.10\mu_B$). La constante de Weiss obtenue dans ce domaine est positive, avec une valeur de 325K, indiquant donc la présence de corrélations ferromagnétiques. La non-linéarité de la mesure $\chi^{-1}(T)$ pourrait être expliquée par la transition observée à 370K dans les mesures de diffraction. En effet, nous avons vu que cette transition s'accompagnait de l'apparition d'un "tilt" des octaèdres en dessous de cette température, conduisant à une modification de certains angles Mn-O-Mn, et donc à des perturbations dans les chemins d'échange magnétique.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature des interactions magnétiques, et plus spécialement de celles qui caractérisent la région autour du pic observé dans la mesure de susceptibilité magnétique à 300K, nous avons entrepris une étude de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, pour quelques températures dans les différents domaines considérés. L'ensemble des courbes ainsi obtenues est reporté sur la *Figure 5.16*. La mesure d'hystérèse effectuée à 300K présente un comportement quasi ferromagnétique, avec une magnétisation rémanente presque nulle. L'aimantation à « saturation » ne représente que la moitié de la valeur attendue pour un couplage ferromagnétique entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . La mesure effectuée à 15K, dans le domaine antiferromagnétique, montre la présence d'une faible composante ferromagnétique qui se manifeste par l'existence d'une faible hystérèse à bas champ. Cette composante peut être due à une impureté ferromagnétique, mais elle peut aussi être intrinsèque à l'échantillon, causée par un "canting" des spins électroniques dans le réseau antiferromagnétique. La même mesure effectuée à 350K, dans le domaine paramagnétique, indique l'absence d'une composante ferromagnétique.

La courbe d'aimantation effectuée à 310K (*Figure 5.16(b)*), juste au dessus de T_{CO} ($\sim 300\text{K}$), présente une allure similaire à celle effectuée à 300K; le moment magnétique effectif à la « saturation » a donc la même valeur. Les mesures effectuées en dessous de T_{CO} ($\sim 300\text{K}$) par contre, révèlent un comportement différent. Il y a d'abord une remontée brusque de l'aimantation, à faible champ magnétique, suivie d'une remontée moins abrupte, la courbe n'ayant plus l'allure d'une mesure typique d'aimantation. Le moment magnétique à "saturation" diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de T_{CO} , la courbe mesurée à 260K étant presque similaire à celle effectuée à 15K. L'absence d'une magnétisation rémanente dans la mesure d'hystérèse effectuée à 300K indique que

la remontée brusque observée dans la mesure de susceptibilité magnétique est en fait due aux fortes corrélations ferromagnétiques qui se développent dans cette région, et dont la présence a été confirmée par une constante de Weiss positive et aussi par l'allure de la courbe d'aimantation, et non à l'établissement d'un ordre ferromagnétique à longue distance. Comme on l'a vu au début de ce chapitre, dans ce domaine de températures, il y a aussi une transition structurale, la transition d'ordre de charges. On peut alors penser, que cette transition structurale, accompagnée par la distorsion de certains paramètres géométriques, tels que les angles d'échange magnétiques Mn-O-Mn et les distances Mn-O, perturbe les corrélations ferromagnétiques empêchant ainsi l'établissement d'un ordre ferromagnétique à longue distance, et conduit à la chute de la susceptibilité en dessous de T_{CO} . Nous avons aussi vu que dans le cas des composés comportant de petites terres rares, la transition T_2 est accompagnée d'une chute de la susceptibilité magnétique. Dans le cas du composé $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, T_{CO} coïncide avec T_2 et aussi avec la chute de la susceptibilité, ce qui pourrait être une explication.

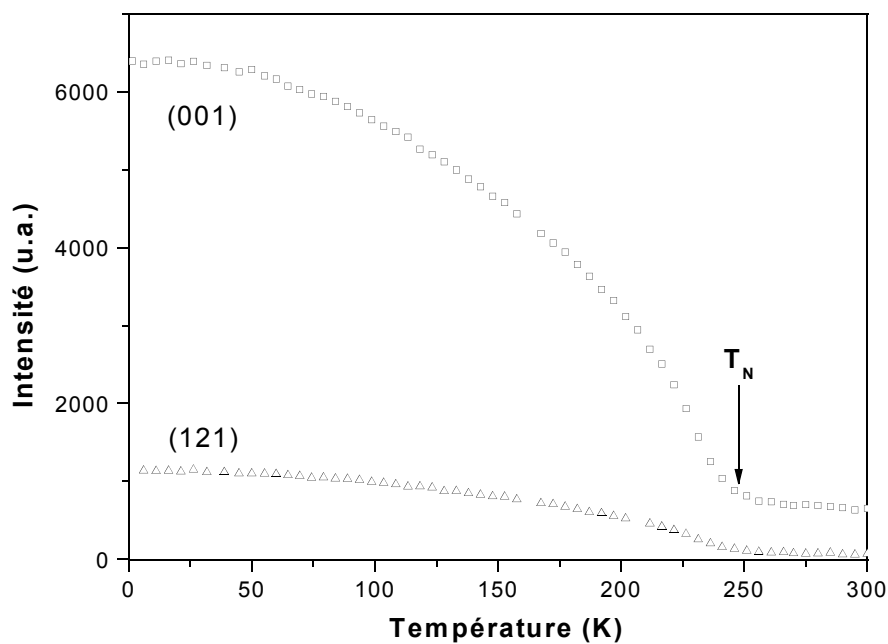


Figure 5.15 - Variation de l'intensité des réflexions avec contribution magnétique (001) et (121)

Les mesures d'aimantation effectuées en dessous de T_{CO} , présentant une aimantation à saturation de plus en plus faible lorsqu'on s'éloigne de cette transition, indiquent aussi la disparition des couplages ferromagnétiques en faveur d'un ordre antiferromagnétique à longue portée.

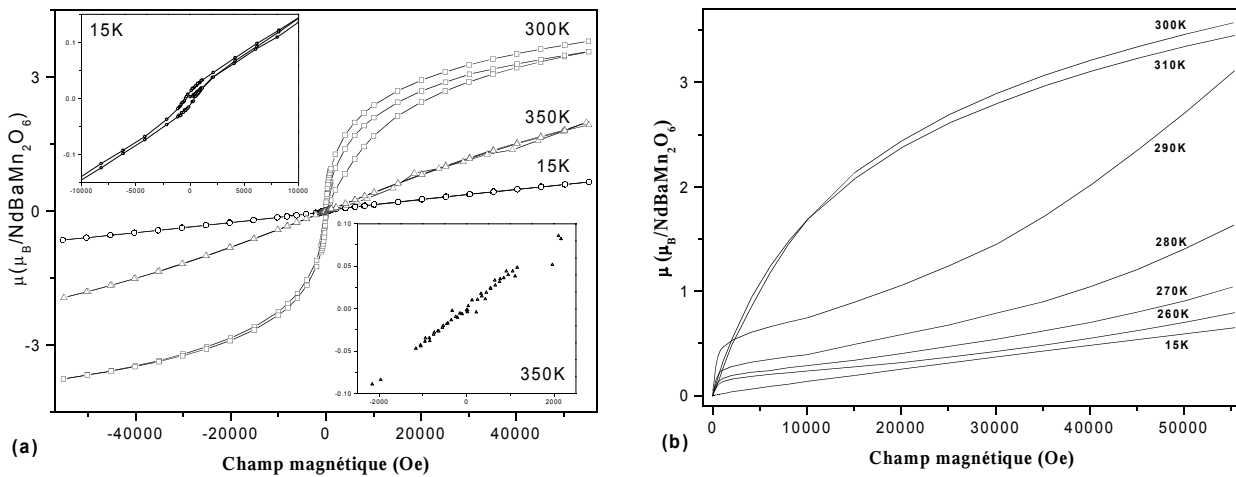


Figure 5.16 - Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique. Sur la figure (a) sont reportées les hystérèses complètes et en (b) les mesures de première aimantation, pour quelques températures dans les différents domaines. Les encadrés dans la figure (a) représentent des mesures effectuées à 15K et 350K, mettant respectivement en évidence la présence ou l'absence de composantes ferromagnétiques.

V.3.d - R = Pr et La: vers l'ordre ferromagnétique

A mesure que croît la taille de la terre rare on constate, dans le cas du composé au praséodyme, l'apparition d'un domaine ferromagnétique (voir Figure 5.17(a)), suivi à basse température par un domaine antiferromagnétique. La courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, présentée sur la Figure 5.17(b), a une allure typique d'un composé ferromagnétique, à l'exception du fait que l'aimantation à saturation obtenue ($5\mu_B$ /formule $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$) présente un écart non-négligeable par rapport à la valeur attendue pour un couplage ferromagnétique entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} , qui est de $7\mu_B$ /formule. En ce qui concerne le composé au lanthane, l'état fondamental est ferromagnétique, le domaine antiferromagnétique ayant complètement disparu. L'aimantation à saturation, avec une valeur de $\sim 6\mu_B$ /formule, est plus proche de la valeur attendue ($7\mu_B$ /formule) que dans le cas précédent.

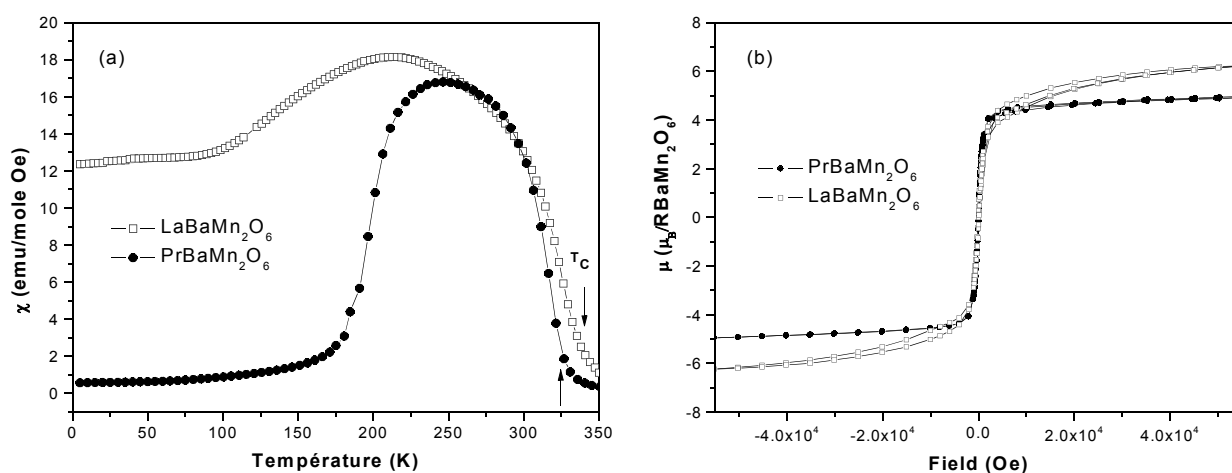


Figure 5.17 - (a) Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, enregistrée selon la procédure ZFC sous un champ de 1000Oe, pour les composés RBaMn_2O_6 , où $R=\text{Pr}$ et La . (b) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, enregistrées à 250K pour $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, et à 4K pour $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$.

Conclusions Nous avons tenté de présenter dans ce chapitre, une image d'ensemble de la variation des propriétés magnétiques et structurales des composés RBaMn_2O_6 , en fonction de la terre rare R. L'étude par calorimétrie différentielle (DSC) a montré la diminution de la température d'ordre de charges à mesure qu'augmente la taille de la terre rare. A l'aide de la diffraction de rayons X et de neutrons, nous avons ensuite étudié et proposé des solutions pour les différentes phases cristallines des composés RBaMn_2O_6 en fonction de la température et de la terre rare. La diminution de la température a pour effet d'abaisser la symétrie de ces composés, d'abord par ajout de "tilts" successifs des octaèdres MnO_6 , et ensuite par apparition de l'ordre de charges. Pour une même température, l'augmentation de la taille de la terre rare induit une diminution du nombre de "tilt", jusqu'à ce que, dans le cas du composé avec $R = \text{La}$ et probablement Pr , l'on obtienne une structure caractérisée par l'absence de "tilt".

Dans le cas du composé YBaMn_2O_6 , nous avons vu dans le *Chapitre III*, que les mesures de susceptibilité magnétique ainsi que l'affinement de la structure magnétique à partir des diffractogrammes de neutrons à basse température, indiquaient que le modèle le plus plausible était celui des polarons de Zener contenant quatre cations manganèse. Les mesures de susceptibilité ont montré que pour $R = \text{Dy}$, Tb et Gd l'image polaronique restait valable, mais la taille des polarons présente une dépendance vis à vis de la taille de la terre rare. Ainsi, pour Dy et Tb le moment

magnétique est légèrement supérieur à la valeur attendue pour un polaron à deux cations, tandis que, pour Gd, le moment magnétique obtenu est très proche de la valeur attendue pour un polaron à quatre cations manganèse.

Pour les composés avec $R = \text{Eu}$ et Sm la transition d'ordre de charges se produit à des températures de plus en plus basses et la T_N est large, ce qui fait que le domaine qui pourrait correspondre à l'existence de polarons de Zener n'est pas suffisamment large pour permettre d'extraire les moments magnétiques. Lorsque $R = \text{Nd}$, ce domaine est encore plus restreint. Dans le cas du composé au praséodyme, et surtout dans le cas de celui au lanthane, on constate que la délocalisation des électrons est généralisée à l'échelle macroscopique, ce dernier devenant métallique.

Conclusions générales

Les perovskites ordonnées sur le site A, RBaMn_2O_6 , se sont révélées être très intéressantes; à la fois par leur riche comportement structural en fonction de la température, de la terre rare et de la stœchiométrie en oxygène, et plus particulièrement par le type d'ordre de charges et magnétique qu'elles présentent.

Un soin particulier a été porté à la synthèse des échantillons polycristallins des composés RBaMn_2O_6 où $R = \text{Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr}$ et La . Les échantillons obtenus ont ensuite été caractérisés du point de vue chimique, par la diffraction des rayons X pour vérifier leur pureté, et ensuite par l'analyse ATG. L'analyse thermo-gravimétrique sous différentes atmosphères, nous a aussi permis de trouver les conditions de synthèse et de stabilité pour les phases de stœchiométrie intermédiaire en oxygène, dont seulement le composé avec $R = \text{Y}$ a été étudié.

Une étude antérieure de Nakajima et al [Nakajima02] a montré que le composé YBaMn_2O_6 présente un ordre de charges très stable, la T_{CO} étant autour de 500K. Ils ont aussi observé dans les mesures DSC, que la transition d'ordre de charges est accompagnée par un autre pic, à qui ils ont attribué une transition structurale. L'analyse par calorimétrie différentielle que nous avons effectué, complétée par l'analyse structurale avec la technique de diffraction, ont montré que le composé YBaMn_2O_6 subit une transition structurale supplémentaire, à haute température, par rapport à celles rapportées par Nakajima et al [Nakajima02]. Les diffractogrammes des rayons X et des neutrons, réalisés au dessus de cette transition, ont été indexés dans la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$, et les conditions d'extinctions systématiques conduisent au groupe d'espace $P4/nbm$. L'affinement du diffractogramme de neutrons a montré la présence d'une distorsion structurale due au "tilt" des octaèdres, du type $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^0\mathbf{c}$.

Les diffractogrammes réalisés dans la phase de température intermédiaire ont été indexés dans la maille $2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$ et l'affinement a été réalisé avec le groupe d'espace $P2_1/m$. La baisse de la symétrie est due à l'ajout d'un nouveau "tilt" des octaèdres, la distorsion étant maintenant décrite par la notation $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^0\mathbf{c}$.

Dans la phase de basse température, on ajoute aux distorsions de nature stérique

mentionnées auparavant, celles dues à l'établissement de l'ordre de charges. La superposition de toutes ces distorsions conduit à une structure complexe, qui a pu être affinée avec le groupe d'espace **P-1** et dans la maille $\sqrt{2}\mathbf{a}_p \times \sqrt{2}\mathbf{a}_p \times 2\mathbf{a}_p$. Afin de pouvoir affiner les 60 coordonnées atomiques avec le plus de précision, l'affinement de la structure a été effectué en combinant un diffractogramme des neutrons et un des rayons X. Nous avons montré que les quatre atomes de manganèse présents dans l'unité asymétrique, peuvent être regroupés en deux paires avec des distances $\langle \text{Mn-O} \rangle$ similaires. La séparation de charges entre ces deux types de cations manganèse, calculée avec le modèle BVS, appliqué sur les distances Mn-O issues de l'affinement, est de seulement $\sim 15\%$. Nous avons tenté d'interpréter ces résultats tenant compte des modèles suivantes. Le premier, en concordance avec l'image ionique, conduit à un ordre de charges dans lequel des espèces $\text{Mn}^{3.5\pm\delta}$ sont disposées dans un ordre du type NaCl, similaire à celui proposé par Williams et Attfield [Williams02]. La séparation des charges étant relativement faible, nous avons aussi proposé une interprétation, considérant la formation des polarons de Zener, constitués donc, de cations manganèse de même charge. Vu la complexité de la structure cristalline, surtout à celle induite par différence de taille entre le yttrium et le baryum, il est très difficile d'interpréter les résultats obtenus en terme de distribution spatiale des liaisons Mn-O autour de chaque cation, c'est à dire d'identifier les distorsions Jahn-Teller des cations Mn^{3+} dans l'image ionique, ou élongation des liaisons Mn-O au long des axes des polarons et l'ouverture des angles Mn-O-Mn dans le cas du modèle polaronique.

L'affinement de la structure magnétique apporte des nouveaux éléments pour trancher entre les deux hypothèses. La meilleure concordance est obtenue lorsque le modèle des polarons de Zener est pris en compte, mais, par rapport aux composés désordonnés, dans ces cas il est construit à partir de quatre cations de manganèse situés aux sommets d'un carré. Cette image est en effet compatible avec les résultats des mesures de susceptibilité magnétique, qui indiquent que dans le domaine $T_N < T < T_{CO}$, le moment magnétique effectif est plus grand que celui attendu dans le cas d'un polaron formé de deux cations manganèse.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré que l'image polaronique est aussi valable dans le cas des composés avec $R = \text{Dy}, \text{Tb}$ et Gd , mais dans le cas du premier la meilleure concordance est obtenue avec un polaron formé de deux cations manganèse. Pour les autres composés, soit le domaine $T_N < T < T_{CO}$ est trop petit pour obtenir le moment magnétique (Eu, Sm et Nd), soit l'ordre de charges n'existe plus (Pr et La).

Les études par diffraction de tous les composés RBaMn_2O_6 synthétisés ont conduit à l'obtention d'un diagramme de phases qui suit l'évolution de la structure cristalline en fonction de la température de la taille de la terre rare. L'augmentation de la taille de la terre rare induit la

diminution des distorsions. La diminution de la température a comme effet de baisser la symétrie, d'abord par l'ajout des "tilt" des octaèdres et ensuite par l'apparition de l'ordre de charges. Exception font le lanthane et probablement le praséodyme, qui sont quadratiques sur tout le domaine de température.

Une autre partie importante de cette thèse a été l'étude du composé de stœchiométrie intermédiaire en oxygène, $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5.5}$. Par rapport à la structure du composé homologue avec $R = \text{La}$ [Caignaert99], nous avons montré que la faible taille de l'yttrium induit le "tilt" des octaèdres suivant la direction **[001]** conduisant au doublement de la maille. La structure antiferromagnétique obtenue par l'affinement des diffractogrammes de neutrons à basse température est compatible avec celle attendue en appliquant les règles de super-échange sur l'ordre orbital obtenu de l'affinement de la structure cristalline.

Un des buts de cette thèse était d'étudier l'ordre de charges dans des perovskites ordonnées sur le site A. Dans un contexte où le désordre cationique déstabilise l'ordre de charges et en plus apporte des difficultés supplémentaires, comme par exemple la séparation de phases électroniques, on pensait que les perovskites ne présentant pas du désordre cationique pourrait donner une image plus claire de l'ordre de charges. Or, nous avons constaté que, bien que l'ordre de charges est plus stable que dans les perovskites désordonnées et que des problèmes tels que ceux évoqués, ne sont plus présents, d'autres complexités s'ajoutent et rendent les résultats obtenus au moins aussi durs à interpréter que dans le cas des perovskites désordonnées. Une alternative qui pourrait conduire à des résultats plus précis, serait l'étude d'un monocristal. Cependant cette solution n'est peut être pas la meilleure, car il est très probable que les cristaux synthétisés soit maclés, comme c'était par exemple le cas du cristal $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ utilisé par Daoud-Aladine et al. [Daoud02]. Les macles de transformation, caractéristiques pour ces composés, sont dues à la perte de symétrie de la phase de basse symétrie (basse température) par rapport à la phase de haute symétrie (haute température), lors des transitions structurales. Dans le cas du composé YBaMn_2O_6 cristallisant à basse température, dans le groupe d'espace triclinique ***P-1***, par rapport au groupe de symétrie maximal des composés ordonnés sur le site A (***P4/mmm***), le nombre de domaines possibles est de huit.

Un autre aspect, pour compléter l'image polaronique dans le cas des perovskites ordonnées sur le site A, et plus particulièrement la taille du polaron en fonction de la nature de la terre rare, serait d'étudier un composé avec une terre rare plus petite que le dysprosium. Le candidat idéal est l'holmium, qui en plus a la même taille que l'yttrium, et on pourrait ainsi vérifier s'il y a d'autres facteurs, en dehors de la taille de la terre rare, qui influence la taille des polarons de Zener.

Le diagramme de phases cristallines, proposé dans le dernier chapitre, nécessite encore des "affinements". Dans le cas du composé avec $R = Y$, des études sont nécessaires dans le domaine de températures intermédiaires, affinée par nous dans le groupe d'espace $P2_1/m$, afin d'établir l'origine de la discordance/décalage observé dans les diffractogrammes des rayons X. Des études par diffraction des rayons X (et/ou des neutrons où possible) haute résolution ou sur monocristal, sont nécessaires pour les composés avec $R = Gd, Eu, Sm$ et Nd , afin d'établir avec précision l'évolution des distorsions, et de pouvoir caractériser leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés physiques.

Annexe A

Calcul des moments magnétiques effectifs

La susceptibilité magnétique des composés présentés dans ce mémoire suit, au dessus de T_N , une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{A.1}$$

où C est la constante de Curie et θ est la constante de Weiss. Cette dernière constante peut avoir des valeurs soit positives soit négatives, indiquant respectivement des corrélations ferromagnétiques ou antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des cations.

Dans le cas général, le moment magnétique est constitué d'une contribution due au spin électronique et une autre due au moment orbital, et se calcule de la manière suivante:

$$\mu_{eff} = g_j \sqrt{J(J+1)} \quad \text{A.2}$$

où g_j est le facteur de Landé et J ($S + L$) est le moment angulaire total (S = moment angulaire de spin et L = moment angulaire orbital). Pour les éléments de transition de la première série, la contribution orbitale est nulle dans la plus grande partie des cas, et le moment effectif est donné seulement par la contribution du spin électronique, et se calcule ainsi:

$$\mu_{eff} = g \sqrt{S(S+1)} \quad \text{A.3}$$

où $g \cong 2$ lorsque $L = 0$. Ainsi pour les cations Mn^{2+} ($S=5/2$), Mn^{3+} ($S=2$) et Mn^{4+} ($S=3/2$) on obtient respectivement des moments magnétiques de $5.92\mu_B$, $4.90\mu_B$ et $3.87\mu_B$ (μ_B étant le magnéton de Bohr).

Lorsqu'une seule espèce magnétique est présente dans la structure, la susceptibilité magnétique est donnée par la relation:

$$\chi = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k_B T} \mu_B^2 \quad \text{A.4}$$

et lorsque dans la structure il y a plusieurs (i) espèces magnétiques, possédant chacune un moment magnétique $\mu_{eff}(i)$, la susceptibilité magnétique est donnée par la relation:

$$\chi = \frac{n_1 \mu_{eff}^2(1) + n_2 \mu_{eff}^2(2) + \dots + n_i \mu_{eff}^2(i)}{3 k_B T} \mu_B^2 \quad \text{A.5}$$

d'où le moment magnétique moyen μ_{eff} est calculé avec la relation :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\sum_i n_i (\mu_{eff}(i))^2} \quad A.6$$

Par la suite, nous présenterons les modes de calcul des moments magnétiques, correspondant aux différents modèles proposés dans cette thèse.

a) Modèle ionique de l'ordre de charges (Mn^{3+} et Mn^{4+})

En tenant compte de la relation A.6, et du fait qu'à coté de cations de manganèse, la terre rare peut elle aussi avoir une contribution magnétique, le moment magnétique se calcule avec la relation:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{eff}^2(R^{+3}) + \frac{1}{2} \mu_{eff}^2(Mn^{+3}) + \frac{1}{2} \mu_{eff}^2(Mn^{+4})} \quad A.7$$

Dans cette relation nous avons considéré une unité formulaire du type $R_{1/2}Ba_{1/2}Mn_{1/2}^{3+}Mn_{1/2}^{4+}O_3$.

b) Formation de polarons

Par couplage ferromagnétique de deux ou quatre cations de manganèse, on obtient des " molécules " possédant des spins uniques de $S_{2Mn} = 7/2$ et $S_{4Mn} = 7$, qui constituent les nouvelles unités paramagnétiques. En appliquant la formule A.6 et en considérant les spins des polarons présentés ci-dessus, on obtient les valeurs des moments magnétiques associées aux deux polarons :

$$\mu_{eff(2Mn)} = 7.94\mu_B$$

$$\mu_{eff(4Mn)} = 14.96\mu_B$$

$$R_2BaMn_2O_6 : \quad \mu_{eff}(PZ - 2Mn) = \sqrt{\mu_{eff}^2(R^{+3}) + \mu_{eff}^2(2Mn)} \quad A.8$$

$$R_2Ba_2Mn_4O_{12} : \quad \mu_{eff}(PZ - 4Mn) = \sqrt{2 \mu_{eff}^2(R^{+3}) + \mu_{eff}^2(4Mn)} \quad A.9$$

Les unités formulaires ont été écrites de manière à contenir le nombre de cations de manganèse qui forme un polaron de Zener à deux et respectivement quatre cations.

Bibliographie

- [Akahoshi03] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui et Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2004)
- [Akahoshi04] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka et Y. Tokura, Phys. Rev. B, **70**, 064418 (2004)
- [Aken01] B. B. Van Aken, A. Meetsma and T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **57**, 230 (2001)
- [Alperin61] H. A. Alperin, Phys. Rev. Lett., **6**, 55 (1961)
- [Anderson50] P. W. Anderson, Phys. Rev, **79**, 350(1950)
- [Anderson55] P. W. Anderson et H. Hasegawa, Phys. Rev, **100**, 675 (1955)
- [Arima93] T. Arima, Y. Tokura et J. B. Torrance, Phys. Rev. B, **48**, 17006 (1993)
- [Arima02] T. Arima, D. Akahoshi, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui et Y. Tokura, Phys. Rev. B, **66**, 140408 (2002)
- [Barnabé98] A. Barnabé, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan et B. Raveau, J. Mater. Chem., **8**, 1405 (1998).
- [Beales97a] T. P. Beales, M. Molgg et J. Juston, J. Mat. Sci. Lett., **16**, 663-664 (1997)
- [Beales97a] T. P. Beales, M. Molgg, J. Juston et C. M. Friend, Phys. Stat. Sol. (a) **161** 271 (1997).
- [Bertaut68] E. F. Bertaut, Acta. Cryst. A **24**, 217 (1968).
- [Bilger92] S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis et H. Nickel, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 964-70 (1992).
- [Blasco97] J. Blasco, J. Garcia, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Pérez, P. A. Algarabel, C. Marquina et C. Ritter, J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 10321-10331 (1997)
- [Blasco00] J. Blasco, C. Ritter, J. Garcia, J. M. de Teresa, J. Pérez Cacho et M. R. Ibarra, Phys. Rev. B., **62**, 5609 (2000)
- [Boultif04] A. Boultif et D. Louer, J. Appl. Cryst, **37**, 724-731 (2004)
- [Bradley72] Bradley et Cracknell, *"The Mathematical Theory of Symmetry in Solids"* Claredon Press, 1972

- [Brese91] N. E. Brese et M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B*, **47**, 192-197 (1991).
- [Brown85] I. D. Brown et D. Altermatt, *Acta Cryst. B*, **41**, 244 (1985)
- [Brown92] I. Brown, *Acta Crystallogr.*, **B48**, 553 (1992).
- [Caignaert96] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard et B. Raveau, *Sol. State. Com.*, **99**, 173 (1996)
- [Caignaert99] V. Caignaert, F. Millange, B. Domenges, B. Raveau et E. Suard, *Chem. Mater.* **11**, 930-938 (1999).
- [Cerny85] V. Cerny, *J. Opt. Theory Appl.*, **45**, 1, 41-51 (1985)
- [Cha93] A. Chainani, M. Mathew et D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **47**(23), 15397-15403, 1993.
- [Chapman96] J. P. Chapman, J. P. Attfield, M. Molgg, C. M. Friend et T. P. Beales, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 108 (1996).
- [Chen96] C. H. Chen et S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042-4045 (1996)
- [Chen97] C. H. Chen, S. W. Cheong et H. Y. Hwang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4326 (1997).
- [Daoud01] A. Daoud-Aladine, Thèse
- [Daoud02] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz et A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Letter*, **89**, 97205 (2002)
- [Damay96] F. Damay, A. Maignan, N. Nguyen et B. Raveau, *J. Solid. State. Chem.*, **124**, 385 (1996)
- [Damay97] F. Damay, C. Martin, A. Maignan et B. Raveau, *J. Appl. Phys.*, **82**(12), 6181 (1997)
- [de Gennes60] P. -G. de Gennes, *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1960)
- [Dezanneau02] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent et M. Audier, *Sol. Stat. Comm.*, **121**, 133-137 (2002).
- [Dzialoshinsky58] I. Dzialoshinsky, *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 241 (1958)
- [Elemens71] J. B. A. A. Elemens, B. van Laar, K. R. Van der Veen and B. O. Lopstra, *J. Solid State Chem.* **3**, 238 (1971).
- [ES75] A. L. Efros et B. I. Shklovskii, *J. Phys. C*, **8**, L49 (1975)
- [ES84] A. L. Efros et B. I. Shklovskii, "Electronic Properties of Doped Semiconductors", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1894
- [Garcia97] J. L. Garcia-Munoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta et J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. Rev. B*, **55**, 34 (1997)
- [Garcia01] J. L. Garcia-Munoz, C. Frontera, M. A. G. Aranda, A. Llobet et C. Ritter, *Phys.*

- Rev. B **63**, 064415 (2001)
- [Garcia01a] J. Garcia, M. C. Sánchez, G. Subías et J. Blasco, **13**, 3229 (2001)
- [Garcia01b] J. Garcia, M. C. Sánchez, J. Blasco, G. Subías et M G. Proietti , **13**, 3243 (2001)
- [Gaudon02] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens et A. Rousset, Sol. State. Sci., **4**, 125-133 (2002).
- [Gaston61] G. Charlot, Les Méthodes de la Chimie Analytique, Quatrième Edition, Masson & C^{IE}, 1961
- [Glazer72a] A.M. Glazer, Acta Cryst. B28, 3384 (1972)
- [Glazer72b] A.M. Glazer, Acta Cryst. **A31**, 756 (1975)
- [Goldschmidt27] V.M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element **VII, VIII** (1927/1928)
- [Goodenough55a] G. B. Goodenough, Phys. Rev, **98**, 391 (1955)
- [Goodenough55b] G. B. Goodenough, Phys. Rev, **100**, 564 (1955)
- [Goodenough70] J.B. Goodenough and J. Longo, ‘‘Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds’’, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970)
- [Hauback96] B. Hauback, H. Fjellvag et N. Sakai, J. Solid State Chem., **124**, 43 (1996)
- [Hejtmanek03] J. Hejtmanek, K. Knýek, Z. Jirak, M. Hervieu, C. Martin, M. Nevřiva et P. Beran, J. Appl. Phys., **93**, 7370 (2003),
- [Helmolt93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz et K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331–2333 (1993)
- [Hovestreydt92] E. Hovestreydt, I. Aroyo et al, J.Appl.Cryst. **25**, 544 (1992)
- [Howard98] C. J. Howard and H. T. Stokes, Acta Cryst. **B54**, 782 (1998).
- [Howard03] C. J. Howard et Z. Zhang, J. Phys. Cond. Matter, **15**, 4543-4553 (2003)
- [Huang98] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, K. Ghosh et R. L. Greene, Phys. Rev. B **58**, 2684–2691 (1998)
- [Hubbard63] J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A **276**, 238 (1963).
- [Hubbard65] J. Hubbard et W. Marshall, Proc. Phys. Soc. **86**, 561 (1965)
- [Izyumov91] Yu. A. Izyumov, V. E. Naish et R. P. Ozerov, *Neutron Diffraction of Magnetic Materials* (Consultants Bureau, New York 1991).
- [Jahn37] H.A.Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, **A161**, 220, 1937.
- [Jirák85] Z. Jirák, S. Krupicka and Z. Simsa, M. Dlouhá et S. Vratislav, J. Mag. Mag.

- Mat., **53**, 153 (1985).
- [Jirak97] Z. Jirak, J. Hejtmánek, K. Knížek et R. Sonntag, *J. Solid State Chem.*, **132**, 98 (1997)
- [Jirák00] Z. Jirák, F. Damay, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, G. André et F. Bourée, *Phys. Rev. B*, **61**, 1181–1188 (2000).
- [Jonker50] G. H. Jonker et J. H. van Santen, *Physica*, **16**, 337 (1950)
- [Jonker56] G. H. Jonker, *Physica*, **22**, 707 (1956)
- [Ju97] H. Ju, C. Sohn-H et K. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(17), 3230, 1977.
- [Kamata78] K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi et T. Nakamura, *Mat. Res. Bul.*, **13**, 49 (1978) 247.
- [Kanamori59] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87-98, (1959)
- [Karen99] P. Karen et P. M. Woodward, *J. Mater. Chem.*, **9**, 789 (1999)
- [Karen01] P. Karen, P. M. Woodward, J. Linden, T. Vogt, A. Studer et P. Fischer, *Phys. Rev. B*, **64**, 214405 (2001)
- [Karen03] P. Karen, *J. Sol. State Chem.*, **170**, 9-23 (2003)
- [Karen04] P. Karen, *J. Sol. State. Chem.*, **177**, 281-292 (2004).
- [Karppinen04] M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellvag, T. Motohashi and H. Yamauchi, *J. Sol. State. Chem.*, **177**, 2122-2128 (2004).
- [Khomskii97] D. Khomskii et G. Sawatzky, *Solid State Comm.*, **102**, 87 (1997).
- [Kirkpatrick83] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr. et M. P. Vecchi, *Science*, **220**, 671-680 (1983)
- [Kovalev65] Kovalev, *"Irreducible Representations of Space Groups"*, Gordon and Breach, 1965
- [Kramers34] H. A. Kramers, *Physica*, **1**, 182 (1934)
- [Kumar97] N. Kumar, C. N. R. Rao, *J. of Sol. State. Chem.*, **129**, 363-366 (1997).
- [Kuwahara95] H. Kuwahara et al. *Science*, **270**, 961 (1995)
- [Kuwahara98] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura, A. Asamitsu et Y. Tokura, Phase Diagram and Anisotropic Transport Properties of Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ Crystals, MRS Symposia Proceedings No 494 (Material Research Society, Pittsburg, 1998), p. 83.
- [Landolt70] Landolt-Bornstein, Magnétic oxides and related compounds **III/4a**, Springer Verlag (1970).
- [Le Bail04] A. Le Bail, *Powder Diffraction* **19**, 249-254 (2004).
- [Llobet99] A. Llobet, J. L. Garcia-Munoz, C. Frontera et C. Ritter, *Phys. Rev. B*, **60**,

- R9889 (1999)
- [Mahendiran96] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal et C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B*, **53**, 3348 (1996).
- [Maignan97] A. Maignan, C. Martin et B. Raveau, *Z. Physik B*, **102**, 19 (1997)
- [Maignan97a] A. Maignan, F. Damay, C. Martin et B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **32**, 965 (1997)
- [Maignan99] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen and B. Raveau, *J. Sol. State. Chem.*, **142**, 247-260 (1999).
- [Martin99] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **60**, 12191–1219 (1999)
- [Mathieu04] R. Mathieu, D. Akahoshi, A. Asamitsu, Y. Tomioka et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 227202 (2004)
- [Matsumoto70] G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**, 606 (1970)
- [Metropolis53] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth. A.H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21** 1087-1092 (1953)
- [Millange98] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau et E. Suard, *Chem. Mater.*, **10**, 1974-1983 (1998).
- [Millange99] F. Millange, E. Suard, V. Caignaert et B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1-9 (1999).
- [Millis95] A. J. Millis, P. B. Littlewood et B. Shraiman, *Phys. Rev. Letter*, **74**, 5144 (1995)
- [Millange99] F. Millange, E. Suard, V. Caignaert et B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1-9 (1999).
- [Moritomo97] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka et Y. Tokura, *Phys. Rev. B.*, **55**, 7549 (1997)
- [Moritomo00] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama and A. Nakamura, *Phys. Rev., B* **61**, R13325–R13328 (2000)
- [Mott49] N. Mott, *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A* **62**, 416 (1949).
- [Mott68] N. Mott, *J. Non-Crystal Solids*, **1**, 1 (1968)
- [Mulliken33] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **43**, 279 (1933)
- [Nakajima02] T. Nakajima, H. Kageyama et Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Sol.*, **63**, 913 (2002).

- [Nakajima02] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2843-2846 (2002).
- [Nakajima04] T. Nakajima, H. Kageyama, M. Ichihara, K. Ohoyama, H. Yoshizawa et Y. Ueda, *J. Sol. State. Chem.*, **177**, 987-999 (2004).
- [Owen66] J Owen et J H M Thornley *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 675-728 (1966)
- [Parras93] M. Parras, J. Alonso and J. M. González-Calbet et M. Vallet-Regí *Solid State Ionics*, **63-65**, 614 (1993)
- [Parras95] M. Parras, J. Alonso, J. M. González-Calbet et M. Vallet-Regí, *Journal of Solid State Chemistry*, **117**, 21-29 (1995)
- [Pechini67] Pechini MP. US Pat. No. 3330697, 1967.
- [Poepelmeir82] K. Poepelmeir, M. Leonowicz, J. Scanlon, J. Longo et W. Yelon, *J. Solid State Chem.*, **45**, 71 (1982)
- [Preiser99] C. Preiser, J. Lösel, I. D. Brown, M. Kunz et A. Skowron, *Acta Cryst.*, B **55**, 698 (1999)
- [Quiroga03] C. Quiroga, R. Oentrich, I. Bonalde*, E. Medina D., S.M. Wasim, G. Marin, *Physica E* **18**, 292 – 293 (2003)
- [Radaelli97] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio et S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015–3023 (1997)
- [Raveau97] B. Raveau, A. Maignan et C. Martin, *J. Solid. State. Chem.*, **130**, 162 (1997)
- [Respaud01] Respaud M, Frontera C, Garcia-Munoz JL, Aranda MAG, Raquet B, Broto JM, Rakoto H, Goiran M, Llobet A, Rodriguez-Carvajal *Phys. Rev. B.* **64** (21). 214401 (2001).
- [Rietveld67] H. M. Rietveld, *Acta. Cryst.*, **22**, 151 (1967)
- [Rietveld69] H. M. Rietveld, *Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- [Rodriguez93] *Physica B*, **192**, 55 (1993). Pour une version plus nouvelle voir Rodríguez-Carvajal, *J. Recent Developments of the Program FULLPROF*, in *CPD Newsletter*, **26**, 12 (2001) disponible à <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>. Le logiciel peut être obtenu du site ftp: <ftp://ftp.cea.fr/pub/llb/divers/fullprof.2k>.
- [Rodriguez96] L. M. Rodriguez-Martinez et J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **54**, R15622 (1996)
- [Rodríguez97] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, L. Pinsard et A. Revcolevschi, *Physica B*, **234**, 848 (1997).
- [Rossat87] J. Rossat-Mignod, Chapitre 19: Magnetic Structures, dans "*Methods of*

- Experimental Physics*", Édité par K. Skold and D. L. Price, Vol. **23**, p 69-157, Acad. Press (1987)
- [Rousse04] G. Rousse, Thèse, Univ. Paris XI Orsay, (2004).
- [Sai95] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda et M. Takano, Phys. Rev. B, **51**(20), 13942-13951, 1995.
- [Santen50] J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica, **16**, 599 (1950)
- [Schweizer01] J. Schweizer, J. Phys. IV France **11** (2001).
- [Shafarman86] W.N. Shafarman, T.G. Castner, Phys. Rev. B **33**, 3570 (1986).
- [Shanon76] R. D. Shanon et C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
- [Shirley02] R. Shirley (2002), *The Crysfire 2002 System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*, The Lattice Press, 41 Guildford Park Avenue, Guildford, Surrey GU2 7NL, England.
- [Stokes84] Stokes and Hatch D. M., Phys. Rev. B. **30**, 4962 (1984).
- [Sundaresan97] A. Sundaresan, A. Maignan et B. Raveau, Phys. Rev. B, **56**, 5092 (1977)
- [Sudheendra02] L. Sudheendra, H. D. Chinh, A. R. Raju, A. K. Raychaudhuri et C. N. R. Rao, Sol. State. Com., **122**, 53-57 (2002)
- [TCH87] Thompson, Cox et Hastings, J. Appl. Cryst., **20**, 79 (1987)
- [Tokunaga98] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka et Y. Tokura, Phys. Rev. B., **57**, 5259 (1998)
- [Tokura94]) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido et N.Furukawa, J. Phys. Soc. Jap. **63**, 3931 (1994)
- [Tomioka95] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara et Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **74**, 5108–5111 (1995)
- [Tomioka96] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. MoritomoY et Tokura, Phys. Rev. B **53**, R1689–R1692 (1996).
- [Tomioka97] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, M. Kasai, R. Kumai et Y. Tokura, Physica B: Condensed Matter, **237-238**, 6 (1997).
- [Töpfer97] J. Töpfer et J. B. Goodenough, J. Sol. State. Chem., **130**, 117 (1997)
- [Töpfer97] J. Töpfer et J. B. Goodenough, J. Sol. State. Chem., **130**, 117-128 (1998).
- [Torrance91] J. B. Torrance, P. Lacorro, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, J. of Solid State Chem., **90**(1), 168-72, (1991).
- [Uchida02] M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura et Y.

- Matsui, J. Phys. Soc. Japon, **71**, 2605 (2002).
- [Urushibara95] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido et Y. Tokura, Phys. Rev. B. **51**, 14103 (1995).
- [Van32] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208–215 (1932)
- [Van39] J. H. Van Vleck, J. Chem. Solids **7**, 472 (1939)
- [Van Santen50] J. H. Van Santen and G. H. Jonker, Physica, **16**, 599-600(1950)
- [Vanitha99] P. V. Vanitha, P. N. Santhosh, R. S. Singh, C. N. R. Rao et J. P. Attfield, Phys. Rev. B, **59**, 13539 (1999)
- [Visser69] J. W. Visser, J. Appl. Cryst., **2**, 89-95 (1969).
- [Vogel61] A. I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, Longmans, 1961
- [Watanabe61] H. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 433 (1961)
- [Werner85] P.-E. Werner, L. Eriksson et M. Westdahl, J. Appl.Cystallogr. **18**, 367-370 (1985).
- [Williams02] A.J. Williams et J. A. Attfield, Phys. Rev. B. **66**, 220405(R) (2002).
- [Wollan55] E. O. Wollan et W. C. Koehler, Phys. Rev, **100**, 545 (1955)
- [Woodward03] P. M. Woodward, E. Suard et P. Karen, J. Am. Chem. Soc., **125**, 8889 (2003)
- [Woodward03] P. M. Woodward et P. Karen, Inorg. Chem., **42**, 1121 (2003).
- [Wright01] Jon P. Wright, J. Paul Attfield et Paolo G. Radaelli, Phys. Rev. Lett, **87**, 266401 (2001)
- [Wright02] Jon P. Wright, J. Paul Attfield et Paolo G. Radaelli, Phys. Rev. B, **66**, 214422 (2002)
- [WYCKSPLIT] <http://www.cryst.ehu.es>
- [Zener51a] C. Zener, Phys. Rev, **81**, 440 (1951)
- [Zener51b] C. Zener, Phys. Rev, **82**, 403 (1951)
- [Zhou00] S. Zhou-J et J. Goodenough, Phys. Rev. B, **62**, 3834 (2000)
- [ZSA85] J. Zaanen, G. A. Sawatzky et J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).