



HAL
open science

Etude de la séparation de phase magnétique dans les manganites à effet CMR par diffusion de neutrons aux petits angles

Damien Saurel

► **To cite this version:**

Damien Saurel. Etude de la séparation de phase magnétique dans les manganites à effet CMR par diffusion de neutrons aux petits angles. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2005. Français. NNT: . tel-00086550

HAL Id: tel-00086550

<https://theses.hal.science/tel-00086550>

Submitted on 19 Jul 2006

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

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



UNIVERSITE DE CAEN-BASSE NORMANDIE
U.F.R. de Sciences
Ecole doctorale S.I.M.E.M.

Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN et Laboratoire Léon-Brillouin



THESE

présentée par

Mr. Damien SAUREL

et soutenue

le 07 décembre 2005

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

(Arrêté ministériel du 25 avril 2002)



**Etude de la séparation de phase magnétique dans les manganites à
effet CMR par diffusion de neutrons aux petits angles**

Membres du jury :

Directeur de thèse :

Mr. Charles Simon Directeur de recherches CRISMAT, Caen

Codirecteur de thèse :

Mme. Annie Brûlet Ingénieur de recherches LLB, Saclay

Rapporteurs :

Mme. Agnès Barthélémy Professeur Université d'Orsay/Paris-Sud 11

Mme. Claudine Lacroix Directeur de recherches Louis Néel, Grenoble

Examineurs :

Mr. Paolo Radaelli Directeur de recherches ISIS, Oxford, Angleterre

Mr. Antoine Maignan Directeur de recherches CRISMAT, Caen

Remerciements

Je tiens à remercier le Pr. Bernard Raveau et le Dr. Antoine Maignan de m'avoir accueilli au sein du CRISMAT, le Dr. Pierre Monceau, le Dr. Michel Alba ainsi que le Dr. Philippe Mangin de m'avoir accueilli au sein du LLB. Merci à mon directeur de thèse, le Dr. Charles Simon, d'avoir cru en moi, de m'avoir proposé ce sujet de thèse si passionnant, de m'avoir donné goût à la physique « avec les mains », de m'avoir appris la technique du transfert éclair, pour sa pédagogie et son attention en général. Un grand merci à mon directeur de thèse, le Dr. Annie Brûlet, d'avoir cru en moi, de m'avoir fait confiance, merci pour ton pragmatisme, merci pour tes corrections toujours attentives et détaillées, pour ton attention, tes coups de baguettes, ton humour, merci de m'avoir formé à la diffusion de neutrons, merci d'avoir supporté mon entêtement, merci pour tes conseils. Merci au Dr. Christine Martin, grâce à qui j'ai eu la chance rare d'avoir 3 directeurs de thèse, merci pour ta connaissance inépuisable (pour un pauvre apprenti physicien) des manganites, des structures, des diagrammes de phases, merci pour les bonbons, pour les remontées de moral, les secouages de puces, merci d'avoir toujours été là.

Merci au Dr. Claudine Lacroix, au Pr. Agnès Barthélémy et au Dr. Paolo Radaelli d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci au Dr. Paolo Radaelli pour la discussion fructueuse que nous avons eue au sujet de mon travail de thèse, et sa suggestion qui nous a permis de mettre le dernier morceau du puzzle dans le bon sens : et oui, la majorité du signal de diffusion sous champ avait bien pour origine la phase FI et non la phase AFI comme nous le pensions au départ. Merci au Dr. Antoine Maigan d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Merci au Dr. Frédéric Ott pour le prêt de son cryostat. Merci pour la confiance que tu m'as ainsi donnée, pour m'avoir appris à le refroidir, le remplir, le vider, le déboucher en douceur, et surtout ne pas le casser, m'avoir initié à la diffusion en incidence rasante, merci pour toutes les discussions sur la séparation de phase, et d'avoir toujours été là lorsque j'avais besoin d'aide. Merci au Dr. Michel Viret pour les discussions riches et animées sur la séparation de phase dans les manganites CMR. Merci pour les récurrentes remises en cause qui ont contribué à ce que l'on arrive à mettre toutes les pièces du puzzle à une place qui nous convienne. Merci à tous les deux d'avoir partagé vos déductions, vos objections, vos idées, vos modèles. Merci pour l'intérêt que vous avez toujours porté à mon travail.

Merci au Dr. Martine Hennion pour l'initiation à la diffraction sur monocristal sur 4F2. Merci pour toutes nos discussions sur la séparation de phase, sur les transitions métamagnétiques et isolant-métal, merci encore pour ta gentillesse et ta bonne humeur. Merci au Dr. Grégory Chaboussant pour l'aide sur PAPHYRUS, d'avoir pensé à moi pour l'après thèse. Merci au Dr. José Teixeira pour la discussion sur les fractales, merci d'avoir écrit ces articles si clairs et importants pour ce travail de

thèse il y a quelques années, cela m'a permis de comprendre beaucoup de choses. Merci à Vincent Thévenot et Jean-baptiste Plancher pour leur aide sur PAXY, la préparation du matériel, la fabrication des portes échantillons. Enfin merci à tous les membres du LLB pour leur aide, leur soutien, leur bonne humeur.

Merci à Laurence Hervé pour la synthèse des monocristaux, leur découpage, leur polissage, pour ta gentillesse. Merci à Jean-pierre et Frédérique pour l'Hélium et l'azote. Merci à Jérôme pour le polissage et la découpe des échantillons, pour ton humour, ta bonne humeur permanents, pour les bières partagées ensemble. Merci à Olivier d'avoir toujours été là, pour tes conseils, pour ton soutien. Merci à Wilfrid de m'avoir fait découvrir la recherche il y a déjà quelques années. Merci de m'avoir transmis ta passion, de m'avoir soutenu, d'avoir toujours cru en moi, pour ta complicité, merci tout simplement d'avoir toujours été là. Merci pour tes blagues à deux balles, tes coiffures nü-métal et tes chemises à jabots. Et enfin merci encore de m'avoir permis de poursuivre dans cette voie l'année prochaine. Merci au Dr. P. Murugavel pour la collaboration sur les multicouches multiferroïques. Merci au Dr. Vincent Hardy pour les discussions sur le magnétisme, merci pour ta bonne humeur et ton humour, les quelques bières, viandes grillées et camembert cuit que l'on a partagé. Merci aux membres de l'équipe mesures physiques, et merci à tout le CRISMAT pour leur aide, leur soutien, leur bonne humeur.

Merci au Dr. André Heinemann de m'avoir accueilli sur le spectromètre V4 au laboratoire BNSC-HMI de Berlin. Merci à Emanuelle Suard de m'avoir accueilli sur le spectromètre D2B à l'ILL de Grenoble.

Merci au Pr. Bernard Mercey, sans qui je ne serais sans doute pas là où j'en suis aujourd'hui. Merci de m'avoir proposé ce stage dans ton équipe lorsque j'étais en licence, c'est ce stage qui a été à l'origine de mon goût pour la recherche ! Merci de m'avoir montré que même lorsque l'on s'est vu remettre les palmes académiques (félicitations !!), on peut se permettre de traiter de tous les noms le photocopieur qui ne marche pas. Merci d'avoir su regarder au-delà des apparences, merci d'avoir cru en moi, j'espère que mon travail de thèse a été à la hauteur de la confiance que tu as montrée en moi.

Merci à Arnaud pour les soirées, les discussions sans fin, d'avoir toujours été là, de m'avoir soutenu, pour les soirées déménagements, la collocation, cohabitation, le voisinage, les bières, pour ton amitié, d'avoir toujours été partant, merci pour tout. Merci à Maud pour ta gentillesse, ta cuisine, ton amitié, ton soutien, ton aide, tes conseils, toutes les heures, les jours passés ensemble, les vacances à bcn, pour tout. Merci à Natalia pour ta gentillesse, ton accent chantant, tes sourires, ta bonne humeur, d'avoir été là quand j'en ai eu besoin, de m'avoir soutenu, merci pour tous les moments passés ensemble, pour les tortillas, le curry marocain, les raclettes, les soirées sur la côte. Merci à Silvana

pour tes conseils, ta chaleur, ta bonne humeur, merci d'avoir tenté de me sociabiliser (... il y a encore du boulo...), merci pour les soirées, la cuisine du sud, ton humour, ta gentillesse, ton aide, ton soutien, merci pour tout. Merci à jojo pour m'avoir fait découvrir le jazz en live, merci pour l'émotion que tu laisses passer dans ta musique, merci pour le camembert au vin rouge (ou l'inverse...), pour les heures de discussion par dessus le magma qui couvre mon bureau, merci pour ton amitié, merci pour la chasse au têtard, merci pour la cohabitation honnête et polie. Merci à Julien pour ta bonne humeur, ton air mystérieux, les vacances à bcn, les soirées, pour ton amitié, ton hospitalité, les discussions métaphysiques, les conseils, ton soutien. Merci à Ester pour ton amitié, ton énergie, tes conseils, ton soutien, merci pour ton hospitalité, ton aide, les bières partagées ensemble, le camembert au chorizo, les tapas les meilleurs du monde, et à très bientôt à Zaragoza ! Merci à François « roulant vite vers l'ouest » pour ton amitié, pour les discussions bagnoles, le karting, les conseils. Merci à Ales, Yohann, Mathieu, Nicolas, Sandrine, Delphine, Erwan, Denis, David, Clara, Fanfan (et merci de m'avoir fait découvrir les magnifiques vagues du cotentin), Alain, Benjamin, Sophie, Hervé, Gaétan, Hélène (merci encore pour la microscopie) Cédric, Yannick, Marlène, Gérald, Sandrine, Christophe, Muruga, Mangala, Séverine, Solenne, Sylvain, Nicolas, Antoine, Christopher... Courage aux futurs docteurs.

Merci à Abdes, Jérôme, Jérémie, Sandra pour les bières, les soirées partagées, votre hospitalité, votre gentillesse. Courage ceux qui n'ont pas encore fini !

Merci aux Caennais : Yannick, Nathalie, Arnaud, David, François, Katia, Paulo...

Et merci aux Bretons : Tiphaine, Emilie, Kévin, Hélène, Totix, Nico, Olivier, Thierry, Corentin, Mo et Camille, Maurice, Yoann...

Mes excuses à ceux que j'ai pu oublier, et encore merci à eux et à vous tous.

Un grand merci à tous les membres de ma famille, et à ceux qui ne sont plus.

Et merci à Montse.

Table des matières :

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralités sur les oxydes de manganèse, propriétés de la série Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ et problématique de cette thèse	5
A. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETATS ELECTRONIQUES DES OXYDES DE MANGANESE A STRUCTURE PEROVSKITE	7
A.1. La structure Perovskite.....	7
A.2. Etats électroniques des ions manganèse dans le champ cristallin octaédrique.....	8
A.3. Effet Jahn-Teller.....	9
A.4. Relation entre ordre orbital et ordre magnétique. Règles de super-échange de Goodenough-Kanamory-Anderson.....	10
A.5. Composés à valence mixte du manganèse.....	11
A.5.a. Délocalisation des charges et double échange.....	11
A.5.b. Mise en ordre des charges.....	12
A.5.c. Transition Isolant-Métal : modèle de Hubbard et approche DMFT.....	13
A.5.d. Diagrammes de phases.....	15
B. MAGNETORESISTANCE, CANTING ET SEPARATION DE PHASE	17
B.1. Magnétorésistance.....	17
B.2. Origine de la magnétorésistance.....	20
B.2.a. Introduction.....	20
B.2.b. Une première approche de la magnétorésistance : le double échange généralisé de de Gennes.....	20
B.2.c. GMR à TC dans les FM-M : le rôle des polarons.....	21
B.2.d. CMR à basse température : des polarons vers la séparation de phase.....	22
B.2.d.i. Notion de « canting » et de séparation de phase.....	23
B.2.c.ii. Séparation de phase mésoscopique.....	24
C. POURQUOI CHOISIR LA SERIE Pr_{1-x}Ca_xMnO₃?	28
C.1. Magnétorésistance colossale.....	28
C.2. Séparation de phase et percolation.....	29
C.2.a. Séparation de phase mésoscopique FM-I/AF-I.....	29
C.2.b. Apparition de phase FM-M sous champ et percolation.....	31
C.2.c. Existence d'inhomogénéités nanométriques magnétiques à basse température sans champ magnétique.....	33

D. CONCLUSION.....	34
Chapitre II : Techniques expérimentales et méthode d'analyse des données.....	39
A. Méthodes de synthèse et de caractérisations chimique et structurale.....	43
A.1. Méthodes de synthèse des monocristaux.....	43
A.1.i. Préparation des cylindres polycristallins pour la croissance cristalline..	43
A.1.ii. Monocristaux.....	43
A.2. Méthodes de caractérisations chimiques et structurales.....	44
B. Mesures physiques.....	45
B.1. Mesures d'aimantation.....	45
B.2. Mesures de transport.....	45
B.2.a. Méthode de mesure de résistivité à 4 contacts.....	45
B.2.b. Mesures à l'électromètre Keithley.....	46
C. Diffusion de neutrons aux petits angles.....	46
C.1. Théorie de la diffusion de neutrons aux petits angles.....	46
C.1.a. Introduction.....	46
C.1.b. Intensité diffusée.....	48
C.1.d. Effet d'un champ magnétique sur la diffusion.....	49
C.1.e. Polarisation.....	50
C.2. Dispositifs expérimentaux.....	51
C.2.a. Spectromètres petits angles PAXY et PAPYRUS (LLB-Saclay).....	51
C.2.b. Spectromètre petits angles V4 (BENSC, HMI-Berlin).....	53
C.2.c. Porte-échantillons pour les spectromètres DNPA.....	54
C.3. Traitement des données des spectromètres DNPA.....	54
C.3.a. Calcul de l'intensité absolue en cm^{-1}	54
C.3.b. Regroupement angulaire.....	57
C.3.c. Conclusion.....	57
C.4. Analyse de l'intensité diffusée aux petits angles.....	58
C.4.a. Intensité diffusée.....	58
C.4.b. Facteur de forme.....	64
C.4.b.i. Introduction.....	64
C.4.b.ii. Approximation de Guinier - Rayon de giration.....	64
C.4.b.iii. Bâtonnet.....	64
C.4.b.iv. Disque.....	66
C.4.b.v. Chaînes statistiques.....	67
a. Fil (ou chaîne) flexible à statistique Gaussienne.....	67
b. Chaîne à volume exclu dite « de Kuhn ».....	69
C.4.b.vii. Sphère.....	72
C.4.b.viii. Décomposition d'un facteur de forme.....	72
C.4.c. Diffusion par des interfaces.....	74

C.4.c.i. Loi de Porod.....	74
C.4.c.ii. Déviations positives à la loi de Porod.....	74
a. Diffusion par des surfaces poreuses.....	74
b. Diffusion par des surfaces à rugosités fractales.....	75
C.4.c.ii. Diffusion par des interfaces diffuses.....	76
C.4.d. Facteur de structure.....	78
C.4.d.i. Introduction.....	78
C.4.d.ii. Loi de Debye-Bueche.....	79
C.4.d.iii. Amas fractal d'objets.....	79
C.4.d.iv. Corrélations dérivées d'exponentielles décroissantes.....	80
Chapitre III : Magnétisme à toutes ses échelles.....	85
A. ORDRE MAGNETIQUE A GRANDE DISTANCE.....	87
A.1. Paramagnétisme.....	87
A.2. Ferromagnétisme.....	88
A.2.a. Origine du ferromagnétisme.....	88
A.2.c. Hamiltonien de Heisenberg.....	88
A.2.d. Ferromagnétisme dans l'approximation de champ moyen.....	89
A.2.e. Exposants critiques.....	93
A.2.f. Anisotropie magnéto-cristalline.....	93
A.3. Antiferromagnétisme.....	93
A.4. La transition métamagnétique.....	95
A.5. Diagrammes de phase.....	97
A.6. Ordre magnétique à grande distance et diffraction de neutrons.....	97
B. DOMAINES DE WEISS ET PAROIS DE BLOCH.....	100
B.1. Physique des domaines de Weiss.....	100
B.2. Conséquences sur les courbes d'aimantation.....	101
B.3. Effet sur les pics de diffraction de neutrons.....	102
B.4. Diffusion aux petits angles par les domaines magnétiques.....	103
C. FLUCTUATIONS CRITIQUES.....	104
C.1. Théorie de Ginsburg-Landau.....	104
C.2. Diffusion aux petits angles.....	105
C.3. Modèle de l'amas de particules répondant à une statistique de fluctuations critiques.....	105
D. SEPARATION DE PHASE.....	107
D.1. Séparation de phase macroscopique.....	107
D.1.a. Physique de la séparation de phase macroscopique.....	107
D.1.b. Conséquences sur les courbes d'aimantation.....	109
D.1.c. Observation de la séparation de phase macroscopique en DNPA.....	111
D.2. Séparation de phase mésoscopique.....	112

D.3. Séparation de phase nanométrique.....	113
E. CONCLUSION.....	114

Chapitre IV : Présentation des échantillons étudiés.....117

A. ESTIMATION DES COMPOSITIONS.....	119
A.1. Composés CMR $0.3 < x < 0.4$	119
A.2. Composés monophasés ferromagnétiques isolants $0.15 < x < 0.20$	120
B. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX CMR.....	120
B.1. Transitions métamagnétiques.....	120
B.2. Transitions isolant-métal.....	123
C. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX FI.....	124
C.1. Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique.....	124
C.2. Mesures de transport.....	125
D. CONCLUSION.....	125

Chapitre V : Etude par DNPA du magnétisme à basse température sans champ et sous champ magnétique faible.....129

A. PRESENTATION D'UNE MESURE DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES.....	131
B. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	133
B.1. Monocristal CMR $x=0.30$ à très basse température (2K).....	133
B.2. Comparaison à 30K entre les trois monocristaux CMR.....	135
B.3. Monocristaux FI $x=0.15$ et $x=0.20$	136
C. ETUDE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE $I_B(Q)$ ORIENTEE PAR LE CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	137
C.1. Analyse de la diffusion I_B à 2K sous 2T dans le monocristal $x=0.30$ par différents modèles de séparation de phase nanométrique.....	138
C.2. Diffusion I_B à basse température dans les monocristaux CMR.....	143
D. ETUDE DE LA DIFFUSION ISOTROPE $I_A(Q)$ SOUS CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	147
E. ETUDE DE LA DIFFUSION QUI A DISPARU SOUS L'EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE.....	149
F. ETUDE EN DIFFUSION DE NEUTRONS POLARISES.....	153
G. CONCLUSION.....	154

Chapitre VI : Etude par DNPA de l'évolution sous champ magnétique de la séparation de phase magnétique à basse température.....157

A. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE	
$I_B(Q)$	159
A.1. Diffusion dans les monocristaux à séparation de phase macroscopique F-I/AF-I ($x=0.30$ et $x=0.34$).....	159
A.1.a. Evolution sous champ magnétique de la diffusion magnétique à très basse température par le monocristal $x=0.30$	159
A.1.b. Apparition d'une diffusion de Porod -Plus des clusters de grande taille	165
A.1.c. Conclusion.....	171
A.2. Comparaison avec le monocristal $x=0.37$ sans séparation de phase mésoscopique sans champ.....	172
B. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION $I_A(Q)$ PAR LE MAGNETISME NON ORIENTE.....	174
C. CONCLUSION.....	179

**Chapitre VII : Evolution en fonction de la température de la phase FI dans le
monocristal $x=0.30$183**

A. EVOLUTION DE L' AIMANTATION AVEC LA TEMPERATURE.....	185
B. EVOLUTION DE LA COMPOSANTE MAGNETIQUE I_B SOUS UN CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	185
C. ETUDE DE LA DIFFUSION SANS CHAMP MAGNETIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LE MONOCRITAL $X=0.30$	186
C.1. Réversibilité en température de l'intensité diffusée.....	187
C.2. Etude qualitative de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température.....	188
C.3. Diffusion par les fluctuations critiques à la température de Curie.....	190
C.4. Diffusion par les fluctuations critiques au dessus de la température de Curie...191	
C.5. Diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en dessous de la température de Curie.....	194
C.5.a. Modélisation de la diffusion par les domaines magnétiques et la séparation de phase à basse température.....	194
C.5.b. Etude de l'évolution de la diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en fonction de la température.....	195
E. CONCLUSION.....	198

Conclusions et discussion.....201

Introduction

Depuis plus d'une décennie, les oxydes de manganèse de type $AMnO_3$ sont au cœur d'un intense travail d'investigations. En effet, ces composés présentent une variété de phases et de propriétés électroniques très riche. Notamment, l'effet de magnétorésistance colossale (CMR) que certains de ces composés présentent à basse température est aujourd'hui au cœur d'une intense recherche pour en comprendre le mécanisme. Cet effet très spectaculaire consiste en une chute de plusieurs ordres de grandeur de la résistivité à basse température sous l'effet d'un champ magnétique appliqué. Il se rencontre dans les composés isolants à basse température qui deviennent métalliques sous des champs magnétiques de quelques teslas. Typiquement, ce sont les composés proches de $Pr_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ qui présentent, à basse température, un état antiferromagnétique isolant déstabilisé au profit d'un état ferromagnétique métallique métastable, le champ magnétique permettant de basculer du premier au second. Les mécanismes de cette transformation magnétique ne sont pas encore compris au début de cette thèse, ni les transitions isolant-métal (I-M) très abruptes qui y sont associées. De nombreuses hypothèses et modèles sont proposés et les conclusions des différentes expériences menées dans ce but ne sont pas toujours en accord. Certains pensent que le magnétisme de ces composés est inhomogène à l'échelle microscopique et que le champ magnétique agit par modification de cette microstructure (par exemple par croissance ou nucléation de clusters ferromagnétiques métalliques). D'autres pensent que la transition est due aux propriétés intrinsèques de la structure magnétique de ces échantillons, et transforme la phase isolante dans sa totalité de manière homogène.

Lorsque nous avons choisi le sujet de ce travail de thèse, nous avons comme objectif d'apporter des éléments de réponse à ces questions. Nous avons donc choisi d'étudier le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, pour x proche de $1/3$, et nous sommes partis de l'hypothèse, basée sur les travaux les plus récents, que le magnétisme de ces composés est inhomogène, à plusieurs échelles, et que le champ magnétique agit par modification de cette microstructure. Dans cette vision du problème, les transitions I-M très abruptes peuvent s'expliquer par une géométrie très particulière de ces inhomogénéités ou encore des corrélations particulières entre elles. Pour cette étude, nous avons donc choisi d'utiliser la diffusion de neutrons aux petits angles, technique courante dans la physicochimie des polymères, et qui a déjà été

utilisée avec succès pour étudier les inhomogénéités magnétiques nanométriques dans des composés magnétiques, notamment les manganites. Cette technique permet d'observer la transformée de Fourier des corrélations, magnétiques et nucléaires, d'une échelle de taille s'étendant de 0.5 à 50 nm. C'est donc la technique idéale pour étudier la microstructure de nos composés. Pour éviter toutes les propriétés liées aux joints de grains, ainsi que la diffusion nucléaire très intense que l'on rencontre dans les composés polycristallins, nous avons décidé d'étudier exclusivement des échantillons monocristallins.

Dans ce manuscrit de thèse sera donc présentée l'étude de monocristaux CMR de compositions $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$. Ces échantillons ont été synthétisés au CRISMAT par Laurence Hervé. L'aimantation ainsi que la conduction de ces échantillons ont été mesurées au CRISMAT (Caen), et la diffusion de neutrons aux petits angles au LLB (Saclay). Mon temps s'est donc partagé entre ces deux laboratoires.

Le travail a comporté deux aspects. Premièrement, nous voulions faire une analyse quantitative de la diffusion, comme cela est fait habituellement dans le cas des polymères. Ce type de traitement pour les systèmes magnétiques est très peu courant et il existe peu de bibliographie sur ce sujet. Par contre, dans le cas des polymères, la bibliographie est très riche et complète. Un premier travail a donc été d'adapter ces techniques d'analyse aux systèmes magnétiques que nous projetions d'étudier. En effet le neutron est sensible aux moments magnétiques, notamment à l'orientation de l'aimantation locale. Ceci ajoute une dimension supplémentaire par rapport aux problèmes couramment traités dans le cas des polymères, et rend beaucoup plus complexe l'analyse des données. Le second objectif de cette thèse a été d'étudier par cette technique très puissante les transitions magnétiques associées à l'effet CMR que présentent nos échantillons afin notamment de comprendre les raisons du caractère très abrupt des transitions I-M associées à cet effet. Ceci a nécessité dans un premier temps d'étudier en détail la microstructure de ces composés avant d'appliquer des champs magnétiques suffisants pour induire un changement de cette dernière.

Le plan de ce manuscrit de thèse est donc le suivant : dans un premier chapitre seront résumées les connaissances actuelles de ces composés, de leurs propriétés et de leur structure cristalline et électronique. Dans un second chapitre seront présentées les techniques que nous avons utilisées, ainsi qu'un résumé de la théorie de la diffusion de neutrons aux petits angles appliquée à l'analyse de nos systèmes magnétiques. Puisque nos composés se trouvent être des systèmes magnétiques à multiples échelles, dans un troisième chapitre sera discuté la physique du magnétisme depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique en

passant par la séparation de phase magnétique. Dans les chapitres suivants seront présentés les résultats de nos mesures. Dans un premier temps, on trouvera une présentation des échantillons étudiés et de leurs propriétés physiques (magnétisme et transport). Suivra ensuite l'étude de la microstructure magnétique sans champ et sous faible champ magnétique. Enfin, une étude de l'évolution de cette microstructure en fonction du champ magnétique. La nature de la phase ferromagnétique isolante (FI) que l'on rencontre dans les composés $x=0.30$ et $x=0.34$ apparaît encore assez floue au commencement de cette thèse. Certains auteurs par exemple la décrivent comme une phase de type verre magnétique portant une composante F ordonnée à grande distance, d'autres montrent que la nature de cette phase est plus complexe encore. Nous avons donc voulu, afin d'avoir une vision la plus complète possible de la nature de cette phase, étudier son évolution en température, notamment autour de sa température critique de mise en ordre, ce qui constitue l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Chapitre 1 : Généralités sur les oxydes de manganèse, propriétés de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et problématique de cette thèse

L'objet de ce chapitre est de résumer les connaissances sur les oxydes de manganèse de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ présentant pour $x=0.3$ des effets de magnétorésistance colossale à basse température (CMR). La problématique que l'on s'est proposé de résoudre est la séparation de phase à l'échelle nanométrique et ses liens avec la CMR.

Dans une première partie, seront donc présentés la structure cristalline et les différents états électroniques que l'on rencontre dans les oxydes de manganèse à structure perovskite. Dans une seconde partie, seront reportés ce que l'on sait de la séparation de phase et de la CMR au commencement de cette thèse ainsi que les propriétés particulières de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pour x proche de $1/3$. Cette introduction permettra au lecteur de comprendre pourquoi nous avons choisi la diffusion de neutrons aux petits angles pour étudier la séparation de phase dans les manganites.

A. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETATS ELECTRONIQUES DES OXYDES DE MANGANESE A STRUCTURE PEROVSKITE	7
A.1. La structure Perovskite	7
A.2. Etats électroniques des ions manganèse dans le champ cristallin octaédrique	8
A.3. Effet Jahn-Teller	9
A.4. Relation entre ordre orbital et ordre magnétique. Règles de super-échange de Goodenough-Kanamori-Anderson.....	10
A.5. Composés à valence mixte du manganèse	11
A.5.a. Délocalisation des charges et double échange	11
A.5.b. Mise en ordre des charges.....	12
A.5.c. Transition Isolant-Métal : modèle de Hubbard et approche DMFT	13
A.5.d. Diagrammes de phases.....	15
B. MAGNETORESISTANCE, CANTING ET SEPARATION DE PHASE.....	17
B.1. Magnétorésistance.....	17
B.2. Origine de la magnétorésistance	20
B.2.a. Introduction	20
B.2.b. Une première approche de la magnétorésistance : le double échange généralisé de De Gennes.....	20
B.2.c. GMR à T_C dans les FM-M : le rôle des polarons	21
B.2.d. CMR à basse température : des polarons vers la séparation de phase	22
B.2.d.i. Notion de « canting » et de séparation de phase	23
B.2.d.ii. Séparation de phase mésoscopique	24
C. POURQUOI CHOISIR LA SERIE $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$?	28
C.1. Magnétorésistance colossale	28
C.2. Séparation de phase et percolation.....	29
C.2.a. Séparation de phase mésoscopique FM-I/AF-I.....	29
C.2.b. Apparition de phase FM-M sous champ et percolation	31
C.2.c. Existence d'inhomogénéités nanométriques magnétiques à basse température sans champ magnétique	33
D. CONCLUSION.....	34

A. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETATS ELECTRONIQUES DES OXYDES DE MANGANESE A STRUCTURE PEROVSKITE

A.1. La structure Perovskite

Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent en une structure de type perovskite. Pour cette structure, de formule générique ABO_3 dans le cas des oxydes, le réseau de Bravais des sites B est cubique simple, les ions oxygène occupent les milieux des arêtes et le cation A le centre du cube. Le site B est donc occupé par un ion de coordination octaédrique, le manganèse dans le cas des manganites.

Dans cette structure perovskite, les cations manganèse sont coordonnés par 6 oxygènes, formant ainsi les octaèdres MnO_6 typiques des manganites (Figure 1).

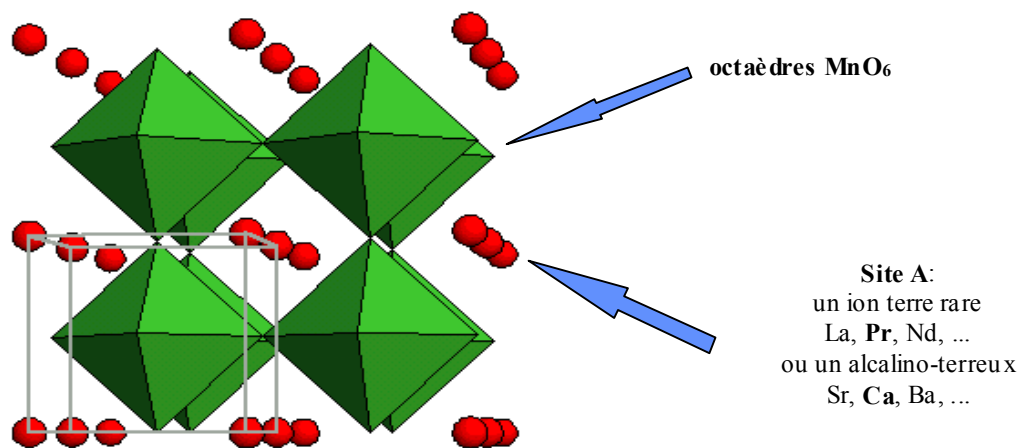


Figure 1

Structure Perovskite AMnO_3 idéale.

Le site A peut être occupé soit par des ions terre rare (La, Pr, Nd...), donc à degré d'oxydation (III), soit par des ions alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba, ...), à degré d'oxydation (II).

Dans ces composés, les liaisons chimiques ont un fort caractère ionique ; on peut donc définir un rayon ionique pour chacune des différentes espèces chimiques. Dans le cadre d'un modèle de sphères dures, la structure perovskite n'est cubique que si les rayons ioniques sont correctement accordés, des distorsions s'observent donc si ce n'est pas le cas. La structure cristalline compense alors en augmentant certaines distances A-O et en réduisant d'autres ce

qui provoque des rotations de l'ensemble des octaèdres MnO_6 ainsi que la réduction du volume du polyèdre de coordination du site A.

A.2. Etats électroniques des ions manganèse dans le champ cristallin octaédrique

Selon le degré d'oxydation du cation occupant le site A (II ou III), le manganèse aura un degré d'oxydation (IV) ou (III), respectivement. L'ion manganèse Mn^{3+} possède une configuration électronique $3d^4$, l'ion Mn^{4+} une configuration $3d^3$. Dans les deux cas, le niveau d présente une dégénérescence 5. En raison d'un fort couplage magnétique de Hund J_H entre les moments de spins portés par les électrons de chaque orbitale ($J_H \approx 2 \sim 3$ eV), les ions manganèse sont dans une configuration de haut spin (Figure 2a).

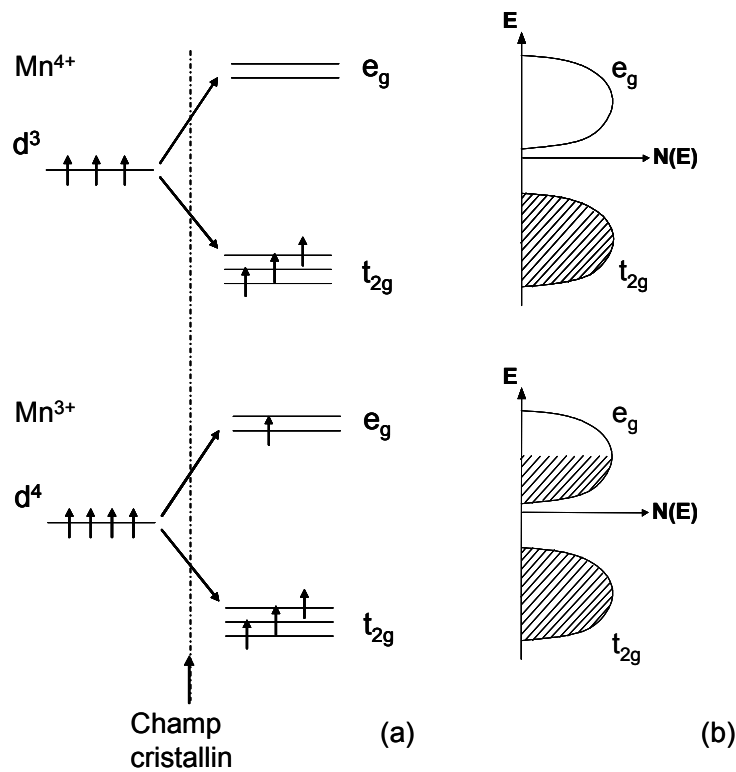


Figure 2

(a) Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} en un niveau de plus basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie e_g . (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion Mn^{3+} présente une bande e_g à demi remplie.

Inséré dans un complexe octaédrique, l'ion Mn subit le champ électrostatique de son environnement d'oxygène local (champ cristallin), de symétrie octaédrique (on s'arrête dans l'évaluation du champ cristallin aux premiers voisins). Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbitale d (Figure 2a) : les niveaux électroniques de l'ion libre sont éclatés en un sous niveau t_{2g} triplement dégénéré (orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un sous niveau e_g doublement dégénéré (orbitales d_{z^2} et $d_{y^2-x^2}$).

D'autre part, les orbitales atomiques sont fortement hybridées avec les niveaux 2p des oxygènes ligands. On doit alors considérer qu'elles forment des bandes liantes et anti-liantes de caractère e_g et t_{2g} séparées par un gap d'énergie légèrement inférieur à la répulsion de Hund J_H . On peut alors considérer que le Mn est dans une configuration de haut spin. Les bandes e_g ou t_{2g} doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin.

La bande t_{2g} est pleine pour les deux types d'ions Mn. Elle constitue la bande de valence des composés $\text{D}^{2+}\text{MnO}_3$ ne contenant formellement que des ions Mn^{4+} , ces derniers sont donc isolants (Figure 2b). Les composés du type $\text{R}^{3+}\text{MnO}_3$ constitués formellement d'ions Mn^{3+} ont au contraire une bande de valence (la bande e_g cette fois-ci) à demi remplie. Nous allons dans le paragraphe suivant discuter leur conduction.

A.3. Effet Jahn-Teller

Comme nous venons de le préciser, les composés du type $\text{R}^{3+}\text{MnO}_3$ ont une orbitale e_g à demi remplie. On s'attendrait donc à un comportement métallique pour ces composés. Or ils sont en général isolants (LaMnO_3 est un exemple). La raison est l'apparition d'une levée de dégénérescence du niveau e_g , ouvrant ainsi un gap au niveau de Fermi conduisant ainsi à une localisation des charges. C'est l'effet Jahn-Teller¹ (Figure 3).

Jahn et Teller ont montré que lorsque l'orbitale e_g d'un ion dans un champ cristallin octaédrique est à demi remplie (orbitale mono électronique), un abaissement de symétrie (autrement dit une distorsion de l'octaèdre MnO_6) lèverait la dégénérescence au niveau de l'orbitale e_g dégénérée. Comme seul le niveau inférieur est occupé, il en résulte un gain en énergie électronique. C'est le coût en énergie élastique de la distorsion cristalline responsable de l'abaissement de symétrie qui limite l'ampleur de la distorsion.

Si cet effet devient coopératif, il s'ensuit un ordre orbital dans tout le cristal, l'orientation spatiale des orbitales étant fixée par l'axe local de la distorsion Jahn-Teller. Un gap s'ouvre au niveau de Fermi et le composé est alors isolant.

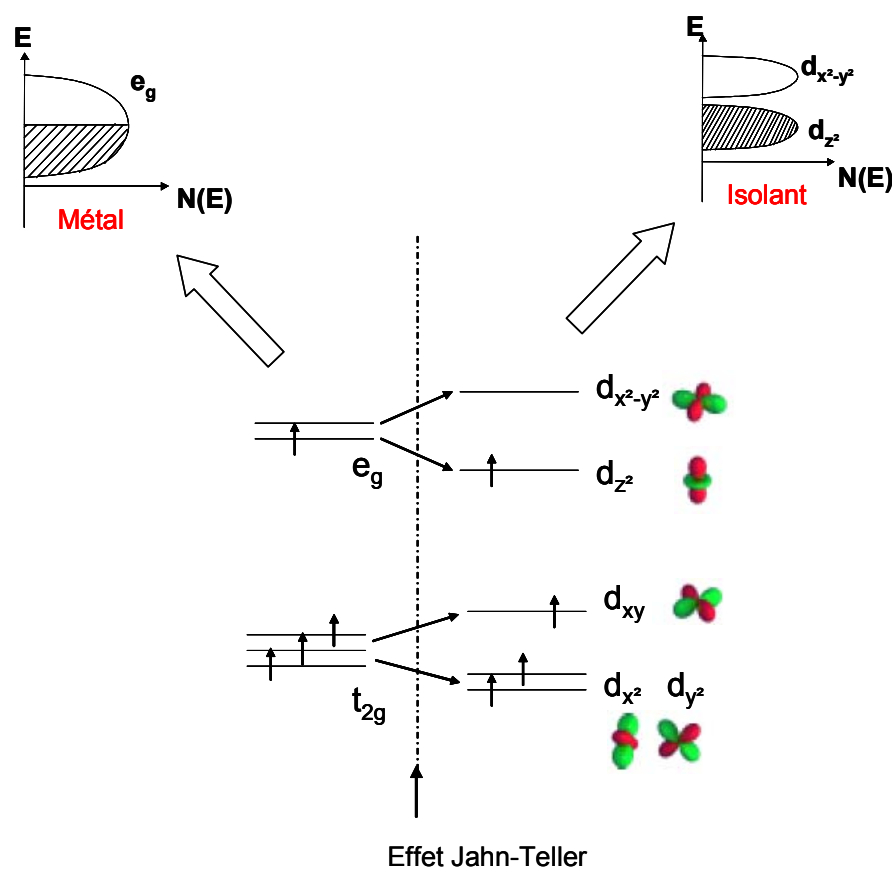


Figure 3

Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Mn^{3+} par effet Jahn-Teller abaissant la symétrie locale de l'octaèdre MnO_6 . Cet effet s'accompagne de l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction e_g .

A.4. Relation entre ordre orbital et ordre magnétique. Règles de super-échange de Goodenough-Kanamori-Anderson

Il a été remarqué très tôt ² qu'à l'ordre orbital généré par un effet Jahn-Teller coopératif est associé un ordre magnétique bien particulier. Le calcul de ce lien passe par la considération de transfert virtuel d'électron entre ions Mn voisins et revient à un calcul de perturbation des états de spin à un degré supérieur à 2. Ce calcul est très complexe et ne correspond pas toujours à l'expérience.

Bien heureusement, un outil empirique puissant existe : les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson ³ (Figure 4), qui déterminent le couplage magnétique du système cation-

anion-cation d'après l'état orbital des cations, permettent ainsi de prévoir la structure magnétique d'un cristal.

CASE NO.	CATIONS		OUTER ELECTRON CONFIGURATIONS	MAGNETIC COUPLING (Relative strength given anion sublattice)
	1	2		
1	A	A		STRONG ANTIFERRO-MAGNETIC
2	B	B		WEAK ANTIFERRO-MAGNETIC
3	A	B		MODERATE FERRO-MAGNETIC

*AN "A" CATION HAS A HALF-FILLED, A "B" CATION AN EMPTY, e_g ORBITAL DIRECTED TOWARDS THE ANION.

IS AN ANION WITH ITS FILLED $p\sigma$ ORBITALS SPIN POLARIZED, AS INDICATED, BY INTER-ACTIONS WITH NEIGHBORING CATION e_g ORBITALS. THE t_{2g} ORBITALS ARE SEEN TO BE ORTHOGONAL TO THE $p\sigma$ ORBITALS.

IS AN "A" CATION WITH OCCUPIED t_{2g} (+ AND -) AND HALF-FILLED e_g ORBITALS.

IS A "B" CATION WITH OCCUPIED t_{2g} (+ AND -) AND EMPTY e_g ORBITALS.

Figure 4

Règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) pour les interactions de super échange à 180° . D'après J. B. Goodenough et ses collaborateurs ³.

A.5. Composés à valence mixte du manganèse

A.5.a. Délocalisation des charges et double échange

En introduisant x ions D^{2+} dans le composé parent RMnO_3 , on introduit autant de trous dans la bande de valence d_z . Dans certains composés, ces trous peuvent sauter d'un manganèse à l'autre, tendant ainsi à délocaliser les charges et à augmenter la conductivité : un état ferromagnétique est alors observé.

Afin d'expliquer ce phénomène, C. Zener ⁴ propose un modèle de couplage d'échange d'un manganèse à l'autre via l'oxygène, le double échange. Ainsi, un électron e_g du Mn^{3+} saute sur le O^{2-} , en même temps qu'un électron du O^{2-} saute sur le Mn^{4+} . La probabilité de saut des électrons est gouvernée par le produit scalaire des spins de cœur des électrons t_{2g} afin de satisfaire à la règle de Hund. Il en résulte que le saut d'un électron e_g sera d'autant

plus facile que les spins des deux ions considérés, Mn^{3+} et Mn^{4+} , seront parallèles. L'électron e_g est alors délocalisé sur les deux sites.

A.5.b. Mise en ordre des charges

Si l'on considère l'interaction de double échange seule, tous les composés $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ avec $x > 0$ devraient être métalliques à basse température. Mais les composés pour x proche de $1/2$ montrent une localisation des charges de manière ordonnée.

Pour $x=0.5$, la bande de valence d_{z^2} est à demi remplie. Comme dans le cas de l'effet Jahn-Teller, le système minimise son énergie en ouvrant un gap au niveau de Fermi ce qui abaisse l'énergie des niveaux peuplés en électrons, abaissant ainsi l'énergie des niveaux occupés et l'énergie de répulsion coulombienne.

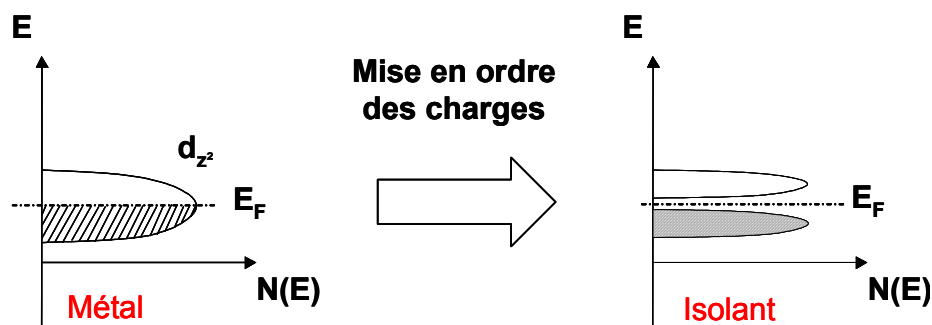


Figure 5

La mise en ordre des charges s'accompagne de l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction d_{z^2} , localisant ainsi les porteurs de charges.

Encore une fois, l'amplitude de la distorsion de maille associée à la perte d'élément de symétrie va être limitée par son coût en énergie élastique. La bande étant à demi remplie, dans l'espace réciproque l'ouverture du gap se produit en milieu de zone : la maille est doublée dans les directions de mise en ordre des charges. Ce phénomène se traduit par l'apparition de pics de surstructure en milieu de zone.

L'existence d'ordre de charge est une manifestation de l'interaction entre phonons et porteurs de charge. En effet, la transition vers l'ordre de charge s'accompagne d'une distorsion coopérative du réseau associée, comme pour l'effet Jahn-Teller, d'un ordre orbital bien particulier. La maille cristalline est alors doublée.

D'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, les interactions magnétiques d'échange entre les ions Mn deviennent anisotropes, en conséquence de l'ordre orbital anisotrope qui s'installe. Des couplages ferromagnétiques apparaissent dans certaines directions, antiferromagnétiques dans d'autres. Cela donne naissance à des ordres magnétiques et cristallins complexes, dont l'antiferromagnétique de type CE est un bon exemple ⁵ (Figure 6).

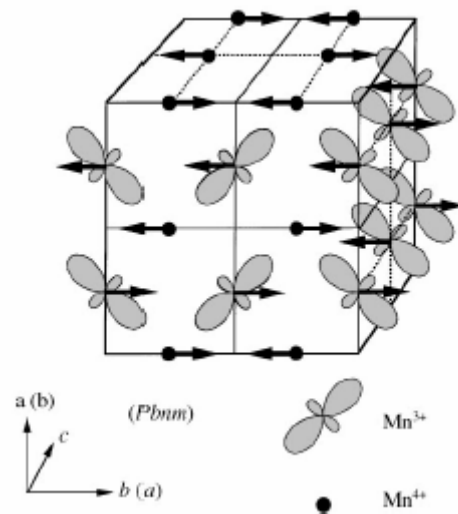


Figure 6

Ordre antiferromagnétique de type CE et ordre orbital associé. D'après Y. Tokura et al. ⁵. La structure de type CE se caractérise par l'existence de chaînes F en zig-zag couplées antiferromagnétiquement.

A.5.c. Transition Isolant-Métal : modèle de Hubbard et approche DMFT

Un modèle très simple a été établi par J. Hubbard ⁶ au début des années 60 pour expliquer qualitativement la transition isolant-métal observée dans plusieurs oxydes de métaux de transition. Il permet d'expliquer avec les mains ce que l'on observe dans les manganites.

Ce modèle est représenté schématiquement Figure 7. Considérons le cas le plus simple d'une orbitale électronique par atome métallique, de symétrie s. Les paramètres du modèle se définissent à partir des niveaux d'énergie atomiques de cette orbitale. Ils sont : l'intégrale de transfert D , qui représente l'énergie cinétique minimale requise, pour que cet électron saute d'un site métallique i à un site voisin j , et l'énergie de répulsion coulombienne, qui exprime que lorsque le site métallique est doublement occupé, l'interaction de coulomb entre les deux

électrons augmente l'énergie du système d'une énergie de corrélation U . Par l'hybridation de ces orbitales, dans le solide, les niveaux d'énergie atomique discrets, correspondant à des états électroniques localisés, vont donner des bandes d'énergie dont la largeur est proportionnelle à D , l'énergie cinétique des électrons.

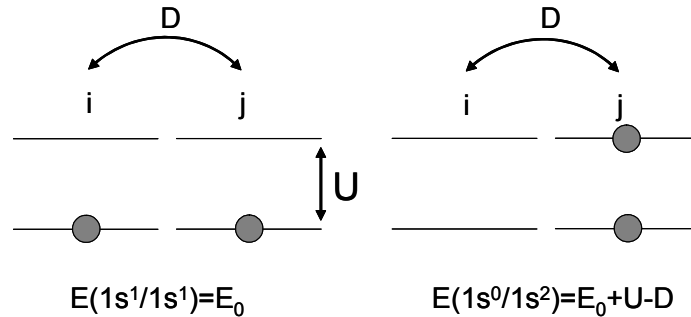


Figure 7

Les deux états du système, avant et après le saut de l'électron s . Les deux niveaux d'énergie sont séparés d'un gap U dû à la répulsion coulombienne. D est l'énergie cinétique nécessaire à l'électron s pour sauter d'un site à l'autre. Ces deux états d'énergie sont séparés d'une énergie $U-D$.

Lorsque la répulsion est faible, $U \ll D$, l'état fondamental est métallique même si on a exactement un électron par site. Si la répulsion est forte, $U \gg D$, un gap s'ouvre dans la bande de conduction, l'état fondamental du système est isolant (Figure 8(a)). Les électrons cristallisent alors sur le réseau en se localisant sur les sites métalliques. Le saut d'un électron d'un site à l'autre coûte alors une énergie $U-D$.

Dans les métaux de transitions, cette version du modèle de Mott-Hubbard montre de sévères limitations. Elle ne prend pas en compte les degrés de liberté orbitaux, inhérents au remplissage de la bande d des métaux de transitions. De plus, les termes d'énergie qui entrent en compétition dans la physique du problème deviennent extrêmement variés : distorsions structurales dues à la taille des ions, champ cristallin, effet Jahn-Teller, couplages d'échanges magnétiques, couplages dipolaires magnétiques, polarons... Enfin, l'Hamiltonien de Hubbard ne présente aucune solution exacte pour $d=2$ ou 3 .

Plus récemment, la théorie de champ moyen dynamique (DMFT) des systèmes à électrons fortement corrélés a permis une nouvelle approche des transitions Isolant-Métal ⁷. Les résultats de cette théorie à température nulle sont résumés Figure 8(c). L'augmentation de l'intégrale de transfert D s'accompagne cette fois par l'apparition d'un pic de quasi-particule au niveau de Fermi très étroit par rapport au gap séparant les deux bandes de

Hubbard. Lorsque D augmente, ce pic s'élargit et pour $U/D=2.5$, les deux bandes de Hubbard se rejoignent pour former un métal fortement corrélé.

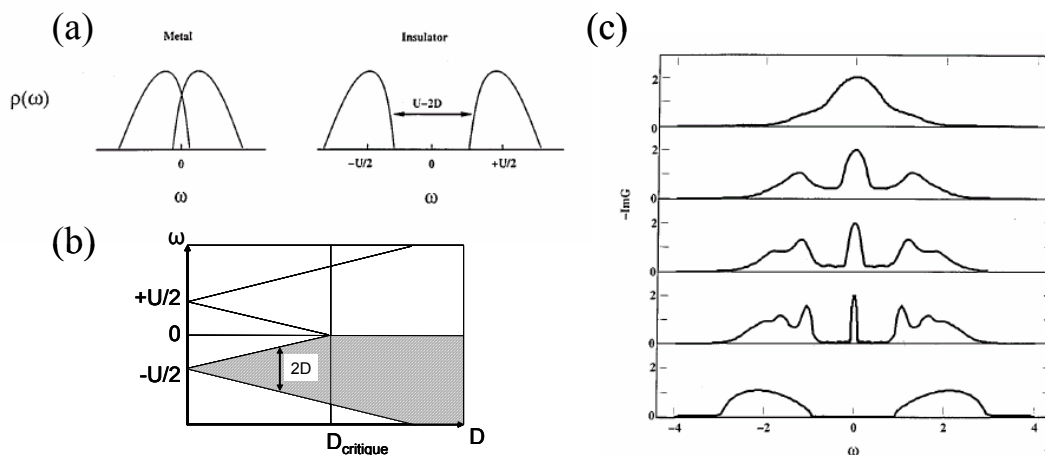


Figure 8

(a) Représentation des densités d'états dans le modèle de Hubbard. Le niveau de Fermi a été choisi comme origine des énergies. Le système devient métallique lorsque l'intégrale de transfert D permet le recouvrement des deux bandes d'énergie. (b) Représentation de la largeur des bandes d'énergie en fonction de l'intégrale d'échange t . Lorsque l'intégrale d'échange t dépasse une valeur critique t_{critique} , le gap entre les bandes d'énergie disparaît et le système devient métallique avec une bande à demi remplie. (c) Représentation des densités d'état à $T=0$, pour différentes valeurs de U (de haut en bas, $U/D=1, 2, 2.5, 3, 4$). La courbe du haut ($U/D=1$) correspond à un métal très fortement corrélé, la courbe du bas ($U/D=4$) correspond à un isolant.

A.5.d. Diagrammes de phases

La présence d'ordre de charge associé à un ordre antiferromagnétisme de type CE est donc une caractéristique générique des manganites de type $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ pour $x=0.5$ et une largeur de bande suffisamment faible. Le diagramme de phases établi par K. Tobe et ses collaborateurs⁸, représenté Figure 9, montre les influences conjointes de la concentration en porteurs de charges, qui correspond directement à la quantité x d'ions D^{2+} (et donc Mn^{4+}), et de la largeur de bande, liée à la distorsion cristalline causée par les rayons des ions présents dans le site A de la perovskite.

Ce diagramme montre un large domaine de stabilité de la phase AFI-CO centré sur $x=0.5$. En s'éloignant de la valeur $x=0.5$, le nombre de porteurs de charges change ainsi que la distorsion de la maille cristalline due au changement de rayon ionique moyen des sites A et B. L'état AF-CO se trouve alors déstabilisé au profit d'autres ordres magnétiques, isolants ou métalliques, tel qu'on peut le voir Figure 9.

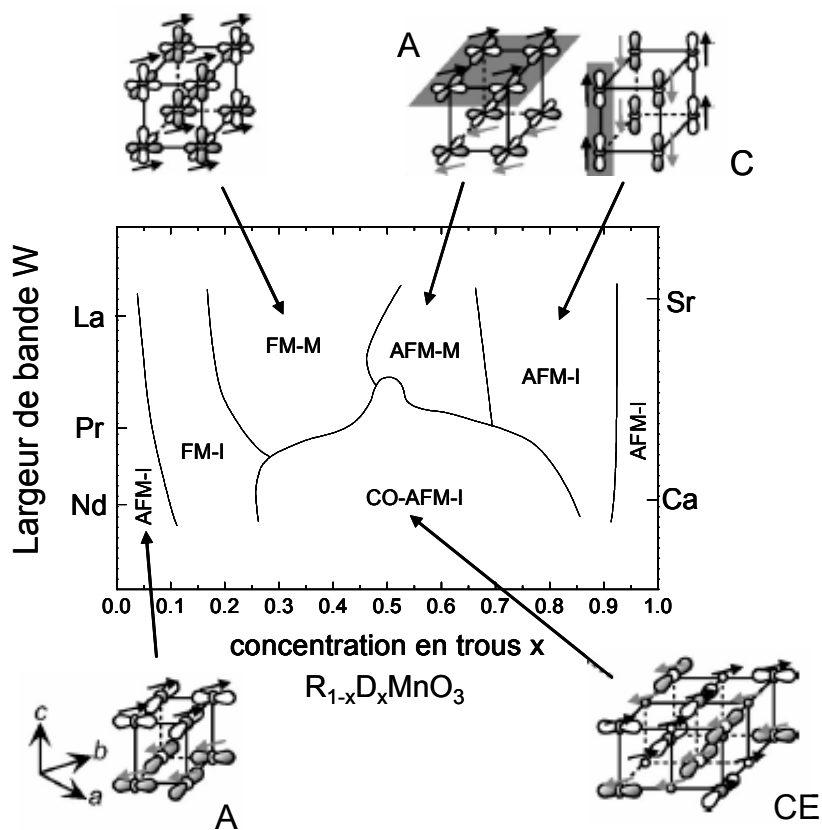


Figure 9

Diagramme de phase en fonction de la largeur de bande W et de la concentration en trous x pour les manganites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. D'après K. Tobe et ses collaborateurs⁸. Les structures des différents ordres magnétiques (FM et AFM) sont représentées en périphérie du diagramme. A, C et CE sont des ordres AF.

Ces autres ordres magnétiques peuvent être FM-M, FM-I, ou encore AFM d'autre type (A, C, G...), I ou M. Cette grande diversité de phases électroniques conduit à des diagrammes de phase très riches, dont deux exemples sont représentés Figure 10. De manière générale, la zone de stabilité de l'ordre AF-CO-I (Figure 9 et Figure 10) est limitée pour $x > 0.5$ par des phases AF cantées, à pour $x < 0.5$ par du ferromagnétisme, isolant ou conducteur.

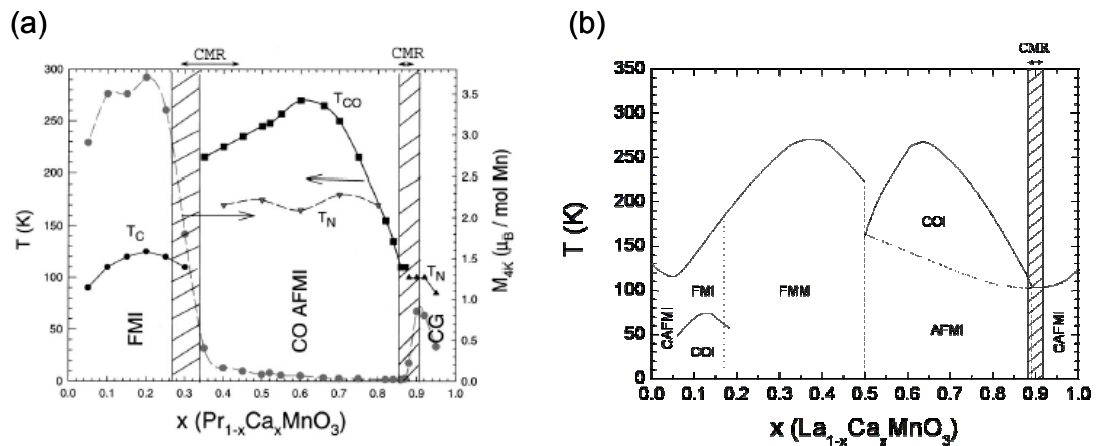


Figure 10

Diagrammes de phase des séries $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (d'après C. Martin et al.⁹) et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (d'après A. J. Millis et al.²¹ et C. Martin et al.⁹).

B. MAGNETORESISTANCE, CANTING ET SEPARATION DE PHASE

B.1. Magnéto-résistance

La découverte de matériaux présentant des propriétés de magnéto-résistance géante (GMR) a marqué le début d'une recherche intense à la fin des années 80. Cette propriété consiste en une chute importante de résistivité sous l'effet d'un champ magnétique. Les applications potentielles sont nombreuses allant de capteurs de champ magnétique aux mémoires magnétiques non volatiles. Au tout début des années 90, des GMR* de 40% avaient été observées dans des multicouches Cu/Co¹⁰, mais dans tous les matériaux étudiés à cette époque les effets sont limités à des températures en dessous de 50K.

Parallèlement à cette dynamique, la découverte des supraconducteurs à haute température critique à la fin des années 80 a renouvelé l'intérêt pour les oxydes perovskites à valence mixte. R. M. Kurters¹¹ et ses collaborateurs ont découvert de la magnéto-résistance autour de la température de mise en ordre ferromagnétique $T_C=170\text{K}$ d'un composé manganite métallique à basse température, et isolant paramagnétique à plus haute température, $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Figure 11). Cette fois la magnéto-résistance est importante même à température ambiante et atteint presque deux ordres de grandeur à 180K. Cette

* La magnéto-résistance MR est couramment définie comme le rapport de la différence $\Delta R = R_F - R_0$ de résistivité sans champ et sous champ avec la résistivité sous champ R_F : $MR = \Delta R/R_F$.

découverte a ouvert la voie à de nombreux travaux de recherche de magnétorésistance géante (GMR) à température ambiante dans les manganites, avec notamment les travaux de R. von Helmolt et ses collaborateurs ¹² qui ont découvert en 1993 une magnétorésistance de 60% à 300K dans un film mince de $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. Cet effet très spectaculaire est à l'origine du regain d'intérêt pour les manganites au début des années 90. Les investigations se sont étendues à la série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, dont les composés $0.25 < x < 0.4$ ¹³ présentent également des T_C proches de la température ambiante, comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la Figure 10(b), et des magnétorésistances de plus de deux ordres de grandeurs ont été découvertes.

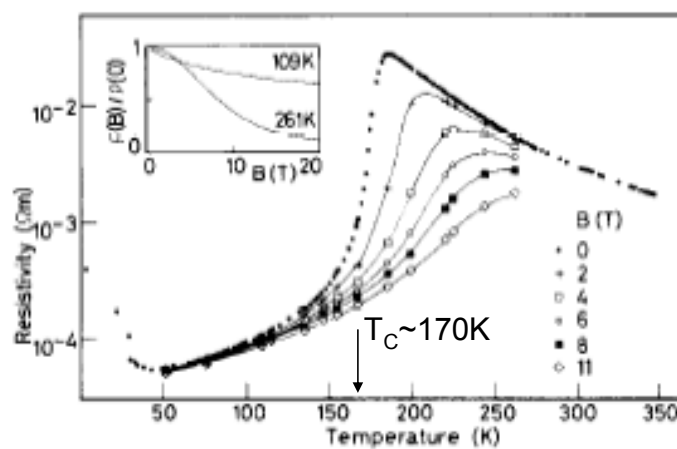


Figure 11

Résistivité d'un cristal de $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ en fonction de la température à différents champs magnétiques. L'insert représente l'évolution de la magnétorésistance au dessus et en dessous de T_C . D'après R. M. Krusters et ses collaborateurs ¹¹.

Les oxydes de manganèse dont nous venons de parler ont en commun de présenter un ordre FM-M à basse température pour $x < 0.5$, la GMR étant observée autour de T_C , liée à l'influence du champ magnétique sur les fluctuations critiques de la phase FM-M. Mais en 1995 au CRISMAT, A. Maignan et ses collaborateurs ¹⁴ ont découvert un composé, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$, isolant à basse température et présentant une magnétorésistance de plus de 11 ordres de grandeur. Cette découverte a été suivie la même année par les travaux de Y. Tomioka et ses collaborateurs ¹⁵, qui ont révélé des magnétorésistances de plus de 8 ordres de grandeur à basse température dans les composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, pour $0.3 < x < 0.5$ (un exemple est donné Figure 12(b) pour $x=0.35$ ¹⁶). Ces magnétorésistances observées à basse température seront par la suite qualifiées de colossales (CMR) par la communauté

scientifique en opposition aux magnétorésistances géantes, plus faibles, observées à T_C dans les composés GMR dont nous avons parlé précédemment.

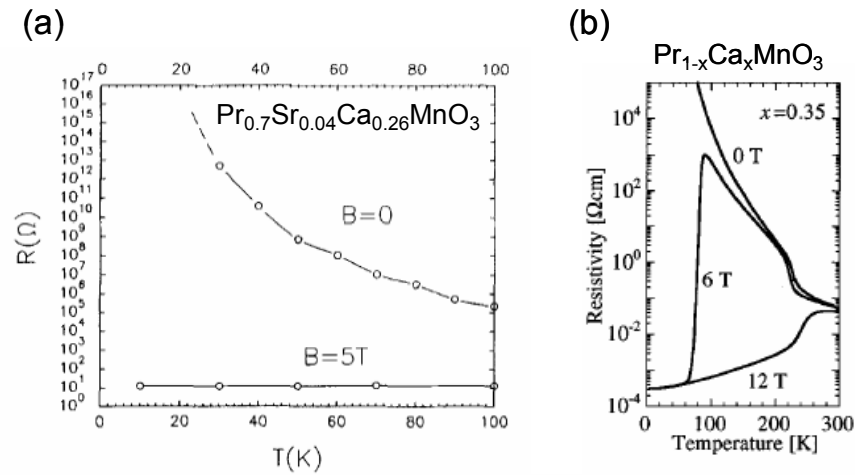


Figure 12

(a) Résistivité d'un cristal de $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$ en fonction de la température, laissant apparaître une chute de résistance de plus de 11 ordres de grandeur à basse température sous 5T. D'après A. Maignan et ses collaborateurs ¹⁴. (b) Résistivité d'un cristal de $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ en fonction de la température à différents champs magnétiques laissant apparaître une chute de résistance de plus de 8 ordres de grandeurs. D'après Y. Tomioka et ses collaborateurs ¹⁶.

Les composés de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ont comme particularité de présenter un ordre de charge stable jusqu'à des compositions x de l'ordre de 0.3, comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la Figure 10(a). Si un champ magnétique de plus de 25T ⁵ est nécessaire pour détruire la phase CO-AF-I du composé $x=0.5$, 3 à 4T sont suffisant dans $x=0.3$ ^{5,16}. Le caractère colossal de la magnétorésistance observée vient de la transition isolant-métal liée à la transformation de la phase CO-AFM-I en FM-M par le champ magnétique.

Puisque cet effet spectaculaire s'observe à basse température, les composés présentant de telles CMR ne sont pour l'instant pas aussi intéressants pour les applications technologiques à température ambiante que ne le sont les composés GMR, FM-M à haute T_C , dont nous avons parlé plus haut. Mais du point de vue scientifique, la physique à l'origine de la CMR passionne depuis presque 10 ans la communauté scientifique, et le débat n'est toujours pas clos à l'heure actuelle.

Dans la suite de ce manuscrit, nous garderons l'appellation « GMR » pour les composés globalement FM-M à basse température et dont la magnétorésistance est observée près de T_C ; et nous garderons l'appellation « CMR » pour les composés globalement isolants à basse température et qui présentent une magnétorésistance de plusieurs ordres de grandeur à basse température, quand le champ magnétique transforme la phase isolante en phase FM-M, ce qui, potentiellement, crée les magnétorésistances les plus fortes. La distinction entre ces deux classes de magnétorésistance est nécessaire, puisque la physique du magnétisme n'est pas du tout la même près de T_C , là où les fluctuations critiques dominent et où l'agitation thermique permet de peupler des états métastables, et à basse température où elles sont négligeables.

B.2. Origine de la magnétorésistance

B.2.a. Introduction

Depuis la découverte des effets magnétorésistifs dans les manganites, les théories se succèdent pour en expliquer l'origine. Mais si les théories de double échange des années 50 et 60 permettent d'expliquer les premières manifestations de magnétorésistance dans cette classe de composés, de nouveaux modèles ont du être élaborés, toujours plus sophistiqués, pour rendre compte de magnétorésistances toujours plus grandes, de géantes quand les 50% ont été atteints, à colossales lorsque la chute de résistivité atteint plusieurs ordres de grandeur.

Le nombre et la complexité de ces modèles révèlent toute la richesse et la difficulté de l'étude de ces composés, notamment leur propriété la plus spectaculaire : l'effet CMR.

B.2.b. Une première approche de la magnétorésistance : le double échange généralisé de De Gennes

P.-G. de Gennes ¹⁷ a proposé en 1960 un modèle de double échange entre spins non colinéaires et en a calculé l'intégrale d'échange (Figure 13). Le champ magnétique favorise l'orientation parallèle des spins, augmentant ainsi la conductivité par mécanisme de double échange, donnant naissance à une magnétorésistance.

Ce modèle simple, repris en 1972 par les calculs théoriques de K. Kubo et ses collaborateurs ¹⁸, a permis de comprendre l'existence de la magnétorésistance observée près

de T_C dans certains composés à cette époque, notamment dans $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, étudié par C. W. Searle et ses collaborateurs ¹⁹ en 1969.

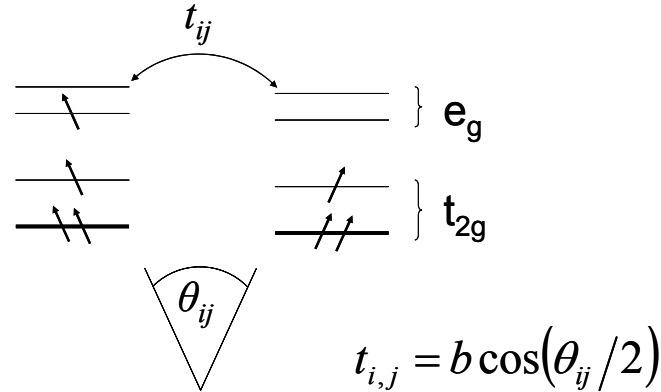


Figure 13

Double échange de De Gennes ¹⁷ entre deux spins non colinéaires. L'intégrale d'échange est proportionnelle au cosinus de l'angle entre les deux spins.

B.2.c. GMR à T_C dans les FM-M : le rôle des polarons

Mais la magnétorésistance géante observée dans les manganites à la fin des années 80 et au début des années 90 dans les manganites FM-M près de T_C (comme $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ ¹¹, $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ ¹² ou encore $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0.25 < x < 0.4$ ¹³, et $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ ²⁰) ne peut être expliquée par le seul double échange, comme l'ont affirmé A. J. Millis et ses collaborateurs ²¹ dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $0.2 < x < 0.4$, en 1995. Leurs calculs théoriques basés sur le double échange les amènent à penser qu'un autre mécanisme entre en jeu, abaissant l'énergie cinétique des porteurs de charge autour de T_C . Ils proposent comme solution un couplage électrons-phonons de type Jahn-Teller, créant des polarons structuraux, c'est-à-dire que chaque électron est habillé par une distorsion locale de type Jahn-Teller. Dès 1989, R. M. Kusters et ses collaborateurs ²² avaient proposé un modèle de polarons pour expliquer la magnétorésistance dans $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ ¹¹. Mais si leurs expériences de diffusion de neutrons polarisés révèlent des polarons magnétiques, ils n'ont par contre observé aucun signal correspondant à des polarons structuraux. A l'opposé, A. J. Millis et ses collaborateurs ²¹ affirment que l'interaction entre porteurs de charge et spins des sous-couches électroniques est trop faible dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $0.25 < x < 0.4$, pour pouvoir parler de polarons magnétiques.

En 1997, De Teresa et ses collaborateurs²³ ont étudié la diffusion de neutrons aux petits angles de composés CMR $(\text{La}_{1-x}\text{Y/Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, juste au dessus de T_C . Ils ont ainsi mis en évidence l'existence de polarons magnétiques de 12\AA . La taille de ces objets dépasse la maille cristalline (qui est de l'ordre de 4\AA), et les auteurs parlent alors de clusters magnétiques associés à une distorsion cristalline de type polaron. Ils ont étudié l'évolution du signal de diffusion de ces polarons sous champ, et arrivent à la conclusion que dans ce composé l'effet CMR est dû à la croissance de ces polarons sous l'effet du champ magnétique. Ils estiment ces polarons non corrélés et indépendants.

Un an plus tard, M. Hennion²⁴ et ses collaborateurs ont mis en évidence l'existence de polarons magnétiques dans la matrice AF cantée de composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x=0.05-0.08$, mais cette fois à basse température (15K). Ces polarons sont de taille de l'ordre de la dizaine d' \AA également, et sont répartis avec une distribution de type liquide, révélant cette fois une interaction forte. Les auteurs y voient une explication possible de la CMR à basse température dans les composés présentant une matrice non ferromagnétique.

La notion de séparation de phase électronique commence à être utilisée au vu de la taille importante des polarons magnétiques observés, qui eux se trouvent de plus en plus appelés « clusters » magnétiques. Le pas est franchi vers la recherche de séparation de phase comme explication aux effets CMR observés à basse température.

B.2.d. CMR à basse température : des polarons vers la séparation de phase

Les composés à effet CMR se trouvent au point de rencontre des zones de stabilité des phases AF-I, F-M et F-I (typiquement de composition proche de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$), tout en restant dans un état isolant (Figure 9). La moindre perturbation va alors favoriser la phase FM-M et induire une transition I-M à basse température avec des CMR pouvant dépasser largement les 10 ordres de grandeur²⁵. Cet effet réside donc dans l'existence d'une transition isolant-métal induite par le champ magnétique. L'idée commune à tous les travaux de recherche sur la compréhension de la CMR est que le champ magnétique favorise le double échange dans une matrice isolante non F. La question est de savoir par quel mécanisme. Si le modèle de double échange considéré seul n'est pas suffisant dans le cas de la GMR comme l'a fait remarquer A. J. Millis en 1995, il le sera encore moins pour la CMR à basse température. L'existence de polarons est soupçonnée depuis les premières études de la magnétorésistance dans les manganites¹¹ et est une alternative sérieuse au « simple » double échange pour expliquer la GMR. La découverte de polarons à basse température dans la

matrice isolante de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x=0.05-0.08$, ouvre de nouvelles portes vers la compréhension de l'effet CMR, et la notion de « polarons » se trouve de plus en plus nuancée vers celle de « ségrégation » ou « séparation » de phase.

B.2.d.i. Notion de « canting » et de séparation de phase

Avant d'aller plus loin, entendons nous bien sur la notion de « canting », utilisée généreusement dans la littérature, sans pour autant avoir toujours le même sens. Elle est parfois utilisée pour désigner le fait qu'une phase non ferromagnétique présente une composante F, elle est alors dite « cantée ». C'est dans ce sens bien précis que nous utilisons ce terme.

La notion de canting est alors opposée à celle de séparation de phase, qui considère une ségrégation entre régions F et régions non F.

Un système canté est homogène, il pourra donc être décrit par le double échange de De Gennes. Quand on parle d'appliquer le double échange de De Gennes pour expliquer la magnétorésistance, on prend comme hypothèse que le système est canté, c'est-à-dire que l'ensemble de la phase considérée voit ses spins s'orienter de la même manière sous champ magnétique.

La question première soulevée par l'interprétation de la magnétorésistance, qui est de savoir si on a affaire à un problème de double échange de De Gennes ou à l'existence de polarons (magnétiques et/ou structuraux), revient à savoir si on est en présence d'ordre AF canté ou de séparation de phase F/AF. L'existence de polarons peut tout à fait être considérée comme un cas particulier de séparation de phase.

En 1999, M. Yu. Kagan et ses collaborateurs²⁶ ont étudié la compétition entre canting et séparation de phase. Ils ont ainsi établi, par calcul, un diagramme de stabilité des phases FM et AFM en fonction de la quantité de porteurs n (équivalent à x en fait, puisque le nombre d'ions Ca^{2+} correspond au nombre de trous dans la bande de conduction), et le rapport entre le couplage antiferromagnétique J et l'amplitude de saut t des électrons de conduction par mécanisme de double échange (figure 12).

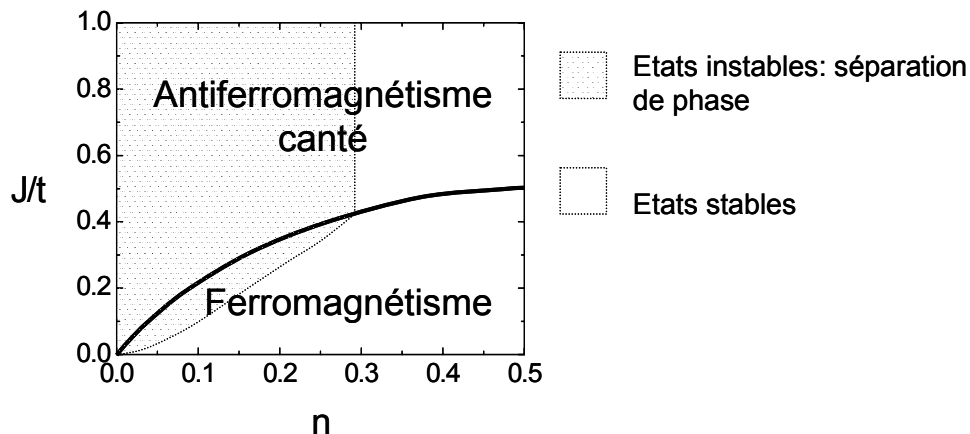


Figure 14

Diagramme de phase en fonction du nombre de porteurs n et du rapport entre le couplage antiferromagnétique et l'intégrale de « hopping » des électrons de conduction par double échange. D'après M. Yu. Kagan et ses collaborateurs ²⁶. La ligne symbolise la frontière entre les domaines de stabilité de phase ferromagnétiques et antiferromagnétiques. La zone hachurée représente le domaine de stabilité de l'ordre de charge. L'antiferromagnétisme, en dehors de cette zone hachurée, choisira le canting plutôt que la séparation de phase.

Au dessous d'une certaine valeur du rapport J/t (symbolisée Figure 14 par la ligne épaisse), le double échange domine et le système est ferromagnétique. Au dessus de cette ligne, c'est le couplage AF qui domine, l'état du système est alors AF canté.

En dessous d'une certaine valeur du nombre de porteurs (zone hachurée), les états F ou AF canté ne sont plus stables considérés seuls, et une séparation de phase est la solution la plus favorable pour le système. La zone hachurée correspond donc à la zone de stabilité de séparation de phase AF/F.

B.2.c.ii. Séparation de phase mésoscopique

L'article expérimental de M. Uehara ²⁷, paru dans la revue Nature en 1999, valide pour la première fois le modèle de séparation de phase à grande échelle comme explication de l'amplitude colossale de l'effet CMR dans les manganites. Les auteurs ont apporté une preuve directe de l'existence d'une séparation de phase à l'échelle submicronique (de l'ordre de la centaine de nanomètres) par des images de microscopie électronique dans l'espace réel (dark field images, Figure 15(a)) dans le système $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, $0.375 < y < 0.4$, à basse température (20K). Ce système présente un comportement de mauvais métal à basse

température (métal car la résistance augmente avec la température, mauvais car la résistivité est de $2.10^4 \Omega\text{cm}$ à basse température dans $y=0.4$) lié à la présence de séparation de phase sub-micrométrique (typiquement de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$) entre une phase AF-CO isolante et une phase F métallique à charges désordonnées. Ce système est donc intermédiaire entre les composés GMR (comme $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, FM-M, GMR près de T_C) et CMR (tels $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0.3 < x < 0.4$, FM-I/AF-I, CMR à basse température).

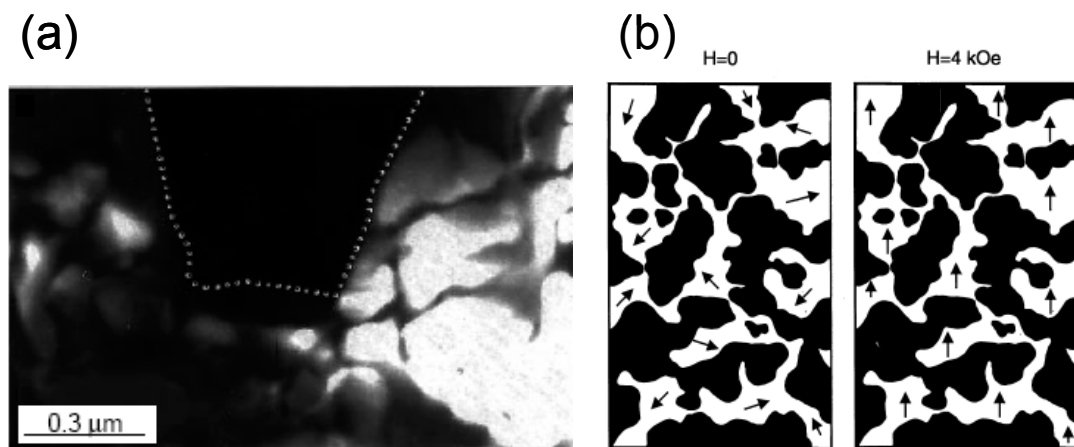


Figure 15

(a) « Dark field image » obtenue sur un pic d'ordre de charge en microscopie électronique sur un cristal de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y=0.375$) à 20K, par M. Uehara et ses collaborateurs²⁷. Les zones illuminées sont à ordre de charge, la zone sombre soulignée par le trait en pointillé est un cluster micrométrique de charges désordonnées. Les lignes noires dans la phase CO sont des parois d'antiphase (parois de domaines AF) (b) Modèle de séparation de phase sub-micrométrique proposée par M. Uehara et ses collaborateurs²⁷. La phase CO est représentée en noir, la phase FM-M en blanc. Sans champ magnétique les domaines sont orientés au hasard, un champ magnétique de 0.4T va aligner l'aimantation des domaines et baisser la résistivité.

Les auteurs ont étudié la magnétorésistance entre 0T et 0.4T, champ suffisant pour orienter les domaines F, sans affecter la phase d'ordre de charge. Cette magnétorésistance est donc due à l'orientation des domaines F-M (Figure 15(b)), c'est à dire à la disparition des parois de domaines, permettant ainsi une meilleure conduction dans la phase F-M. Dans la série $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, ils ont utilisé la composition y comme paramètre contrôlant la quantité de phase F-M, et vérifié ainsi un comportement de type percolatif de la conductivité.

La même année, Fäth et ses collaborateurs²⁸ présentent une étude de la séparation de phase en fonction du champ magnétique dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x \sim 0.3$. Dans ces composés, qui présentent également un comportement de « mauvais métal » à basse température, les auteurs ont étudié l'évolution dans l'espace réel de la topologie de la

séparation de phase sub-micrométrique (Figure 16(a)) à champs magnétiques suffisamment forts pour affecter l'ordre de charge, juste en dessous de T_C , là où l'effet GMR a le plus d'amplitude. C'est donc le champ magnétique qu'ils ont utilisé comme paramètre pour faire varier la quantité de phase F-M. Les auteurs présentent dans leur article des images STM (scanning tunneling microscopy) permettant de visualiser la conductivité locale à la surface de l'échantillon.

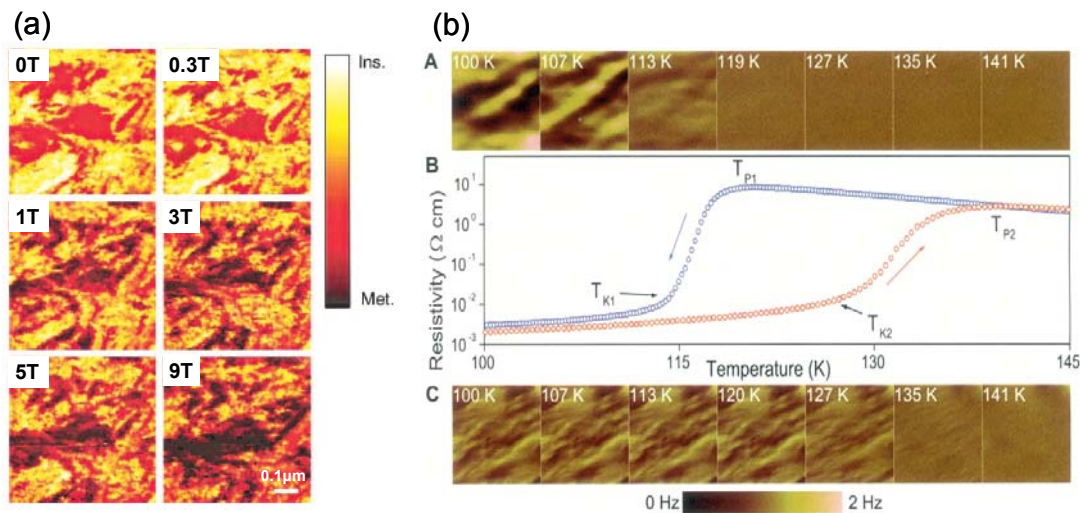


Figure 16

(a) Images STM de la conductivité locale à la surface d'un film mince de $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ juste au dessus de T_C , d'après M. Fäth et collaborateurs²⁸. La couleur représente la pente de la I-V locale pour une tension de 3V. Les parties les plus claires sont isolantes, les plus foncées sont conductrices. (b) images MFM en fonction de la température de part et d'autre de T_C dans un film mince de $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, d'après L. Zhang et ses collaborateurs²⁹. Les zones scannées sont de taille $7.5\mu\text{m} \times 7.5\mu\text{m}$. Les images prise en chauffant et en refroidissant ont été prises à des zones différentes de la surface du film. Les images montrent clairement des inhomogénéités sub-micrométriques apparaissant et disparaissant de part et d'autre de l'hystérésis observé en transport.

Ils ont observé des inhomogénéités de conductivité formant des domaines de taille variant de quelques dizaines de nm à quelques centaines. Leur conclusion est que l'effet GMR observé dans les composés FM-M autour de T_C a pour origine la percolation sous champ de domaines de séparation de phase conducteurs dans une matrice isolante.

Enfin en 2002, L. Zhang²⁹ et ses collaborateurs sont arrivés aux mêmes conclusions (Figure 16(b)) en imagerie MFM de la surface d'un film mince épitaxié de $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ en fonction du champ magnétique de part et d'autre de T_C .

En parallèle de ces découvertes, de nombreux articles théoriques sont publiés, en commençant par l'article de A. Moreo et ses collaborateurs³⁰ paru dans Science en 1999. Les auteurs vérifient dans cet article la concordance d'un modèle de séparation de phase à grande échelle (micrométrique ou sub-micrométrique) faisant intervenir une compétition entre double échange et répulsion de Coulomb, avec les propriétés de transports observés dans les composés GMR. Cet article est suivi notamment par des publications de D. Khomskii³¹ et à nouveau A. Moreo et ses collaborateurs³² en 2000, ou encore M. Yu. Kagan³³ en 2001. Le modèle de séparation de phase est vérifié quantitativement par confrontation avec des données expérimentales de composés GMR par M. Mayr et ses collaborateurs³⁴. Tous ces articles soupçonnent l'existence de séparation de phase à grande échelle comme l'explication de la CMR (magnétorésistance à basse température). La magnétorésistance serait alors le fruit de la croissance et la percolation de clusters F métalliques sous champ magnétique.

Mais au commencement de cette thèse, aucun calcul n'a été publié permettant de simuler les transitions Isolant-Métal extrêmement abruptes observées dans les composés proches de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x \sim 0.3$ ¹⁶. D'autre part, si près de T_C des preuves expérimentales de la croissance de la phase FM-M existent sous l'effet du champ magnétique^{23,28}, aucune preuve irréfutable n'est encore venue confirmer la croissance de clusters à basse température dans les CMR, bien que les théories de percolation soient en bon accord avec les propriétés de transport et d'aimantation macroscopique dans le cas de $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ ³⁵. Soulignons toutefois que ces dernières se trouvent beaucoup plus abruptes que ce que génèrent des modèles de percolation de clusters mésoscopiques à 3 dimensions dans le cas de $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ ³⁵, au point même d'être du premier ordre dans $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $0.3 < x < 0.33$ ^{41,44}.

Uehara et ses collaborateurs²⁷ précisent que la taille importante des domaines F et AF qu'ils observent n'est pas compatible avec une ségrégation de charges, qui n'est pas favorable à grande échelle à la minimisation de l'énergie électrostatique. Les phases F-M et AF-I doivent donc avoir la même densité de porteurs. Ils soupçonnent la présence de défauts nanométriques contenant les charges en excès afin de conserver la neutralité de charges de l'ordre AF-CO, des polarons par exemple. D'autre part, les mesures de Fäth et ses collaborateurs²⁸ montrent des domaines de conduction aux frontières beaucoup moins nettes que les domaines magnétiques révélés par Uehara et ses collaborateurs²⁷. La séparation de phase du point de vue de la conductivité locale apparaît comme des nuages de distribution de taille allant de la dizaine de nanomètre à la centaine de nanomètres : des grandes zones

conductrices apparaissent, mais il existe aussi toute une collection d'inhomogénéités beaucoup plus petites.

Enfin le diagramme de phase de la figure 12 est issu de calculs ne prenant pas en compte l'interaction de Coulomb. Les auteurs ²⁶ précisent que cette dernière peut supprimer la séparation de phase, ou encore favoriser la formation de polarons immergés dans une matrice AF, ou plus généralement de clusters nanométriques, ou encore des objets plus anisotropes comme les « stripes » ³⁶ observées dans $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pour $x > 0.5$.

Enfin, dans leur article de 2001, M. Mayr et ses collaborateurs ³⁴ ont envisagé la percolation de clusters nanométriques dans la matrice AF-CO. Les auteurs précisent qu'à cette échelle de taille les effets quantiques ne peuvent plus être négligés et que des effets de « spin valve »[†] peuvent intervenir dans la conduction de cluster à cluster au travers de la matrice AF, rendant très complexe le traitement à cette échelle.

C. POURQUOI CHOISIR LA SERIE $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$?

C.1. Magnéto-résistance colossale

Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, précisément pour $0.3 < x < 0.4$, est l'un de ceux présentant des effets CMR les plus importants, dépassant largement les 10 ordres de grandeurs, comme nous pouvons le voir Figure 17 et Figure 18.

La courbe d'aimantation à 5K en fonction du champ magnétique représentée en insert de la Figure 18 montre qu'une part seulement du magnétisme est ferromagnétique, et une transformation magnétique apparaît simultanément à la transformation isolant-métal autour de 3.5T, l'échantillon devenant totalement ferromagnétique au-delà de 5T. Lorsque le champ magnétique diminue à nouveau, la résistivité reste métallique (Figure 18), et l'aimantation montre que le système reste ferromagnétique : la transformation vers un état FM-M induite par le champ magnétique n'est absolument pas réversible, montrant que la phase FM-M est métastable.

[†] Un porteur de charge verra l'orientation de son aimantation conservée sur des distances inférieures à son libre parcours moyen (de l'ordre du nanomètre). Dans un système à séparation de phase nanométrique, un porteur de charge sortant d'une zone F conductrice vers une zone NF verra son aimantation tourner sous l'effet d'un champ magnétique extérieur à la traversée de la zone NF. Lorsque l'électron pénètre à nouveau dans une zone F conductrice, son aimantation a changé, sa conductivité n'est donc plus la même. Dans un système macroscopique, le porteur de charge perd l'orientation de son moment magnétique lors des collisions avec le cristal, les défauts etc... il n'y a donc plus d'effet de « valve de spin ».

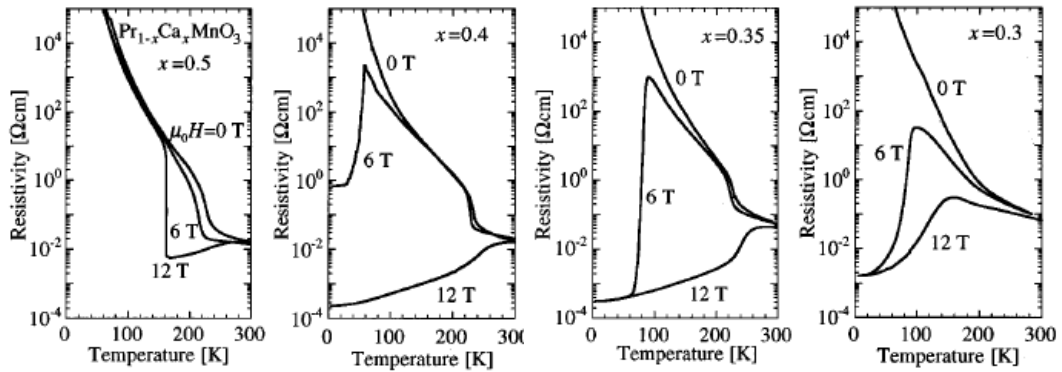


Figure 17

Dépendance en température de la résistivité sous 0, 6 et 12T, de cristaux de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5, 0.4, 0.35$ et 0.3). La résistivité a été mesurée en descendant la température sous champ. D'après Y. Tomioka et ses collaborateurs ¹⁶.

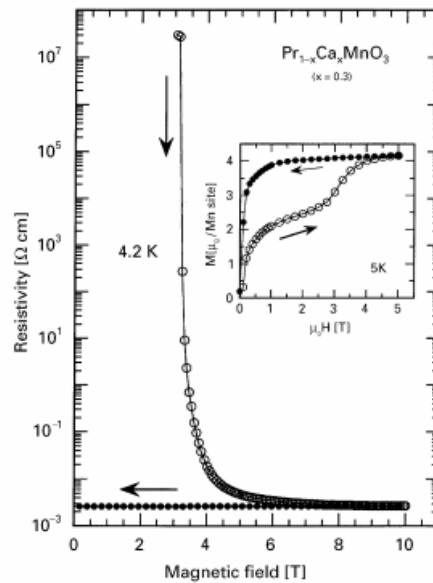


Figure 18

Résistivité à 4.2K et aimantation à 5K (insert) en fonction du champ magnétique pour un cristal de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. D'après Y. Tokura et ses collaborateurs ⁵.

C.2. Séparation de phase et percolation

C.2.a. Séparation de phase mésoscopique FM-I/AF-I

Dès 1985, Z. Jirak et ses collaborateurs³⁷ avaient découvert par diffraction de neutrons que la composition $x=0.3$ présente à la fois un ordre ferromagnétique (avec une T_C de 115K), comparable au ferromagnétisme isolant de la composition $x=0.20$, et un ordre antiferromagnétique (avec une T_N de 130K) comparable à celui de la composition $x=0.4$. Les auteurs proposent alors la séparation de phase F/AF et l'AF canté comme solutions possibles à cette cohabitation. En 1999, C. Martin et ses collaborateurs⁹ présentent un diagramme de phase de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Figure 10(a)) basé sur des mesures de transport et d'aimantation, complétant ainsi ceux établis par Z. Jirak en 1985³⁷, et Y. Tomioka et ses collaborateurs en 1996¹⁶. Dans ce diagramme de phase, les auteurs reportent notamment l'aimantation à 1.45T en fonction de la composition x en ions Ca, qui est directement proportionnelle à la fraction de ferromagnétisme :

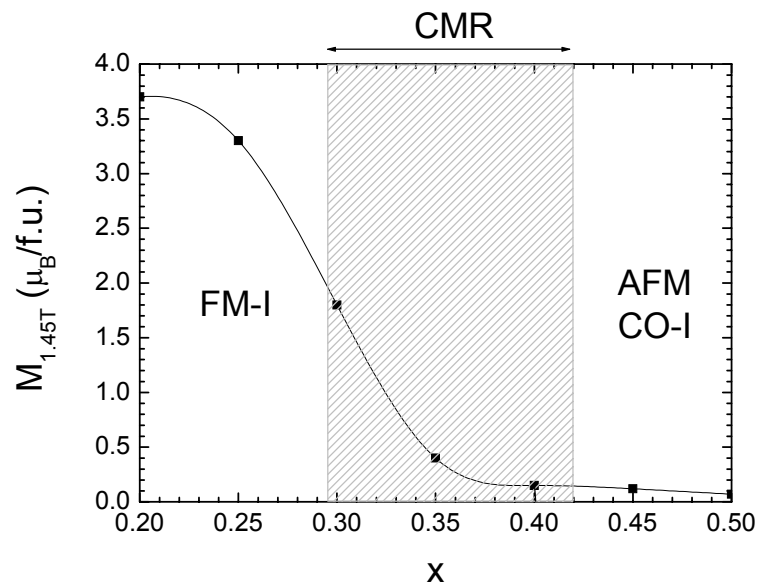


Figure 19

Evolution de l'aimantation mesurée à 4K sous 1.45T sur les différents composés de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. La zone où l'effet CMR est observé est hachurée. D'après C. Martin et collaborateurs⁹.

Les compositions $x \leq 0.25$ sont FM-I, et $x \geq 0.4$ AFM-I. Les compositions intermédiaires sont isolantes également et présentent une coexistence d'ordre FM et AFM, le rapport FM/AFM diminuant en fonction x . En choisissant la composition x , on peut donc faire varier le pourcentage de phase FM-I, ce qui rend le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ idéal pour l'étude de la séparation de phase.

D'après l'étude des diagrammes de diffraction de neutrons et de rayons X au synchrotron, D. E. Cox et ses collaborateurs³⁸, puis Radaelli et ses collaborateurs³⁹, arrivent à la conclusion que les phases FM-I et AF-I sont séparées à une échelle mésoscopique (50-200 nm) dans $x=0.3$. Ces deux phases ont des paramètres de mailles trop proches pour être dissociées sur les diagrammes de diffraction de neutrons, la diffraction de rayons X haute résolution au synchrotron a été nécessaire pour pouvoir les dissocier³⁹. Ces deux phases magnétiques, FM-I et AFM-I, correspondent à deux phases cristallines, ROO (pour « Reverse Orbital Ordering », une sorte de verre orbital) et CO, respectivement, qui existent toutes deux dès T_{CO} (200K), donc bien au dessus de T_{N} (130K) et T_{C} (115K).

C.2.b. Apparition de phase FM-M sous champ et percolation

En 1996, Tomioka et ses collaborateurs¹⁶ présentent les diagrammes de phase de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de $x=0.3$ à $x=0.5$, où l'on peut voir le domaine de stabilité de la phase FM-M induite sous champ (Figure 20). Les parties hachurées correspondent aux hystérésis de transformations magnétiques sous champ.

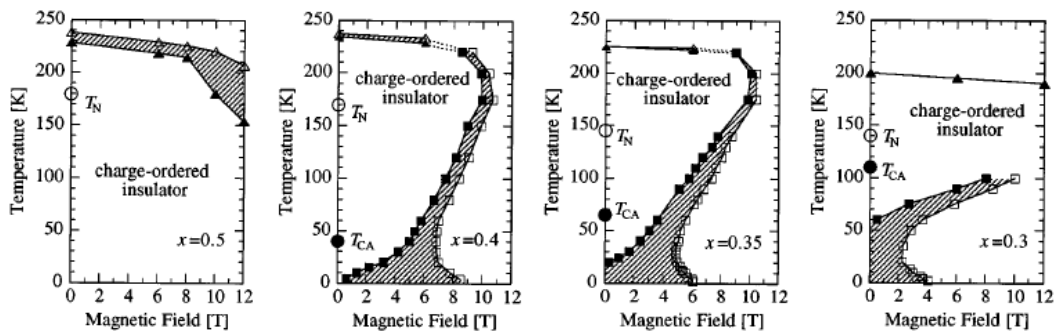


Figure 20

Diagrammes de phase température-champ magnétique de cristaux de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$, 0.4 , 0.35 et 0.3). Établis par des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique (carrés) et des mesures de transport sous champ magnétique (triangles). Les zones hachurées correspondent à l'hystérésis en champ magnétique, les deux phases FM-M et AF-I-CO sont donc métastables dans cette zone. Les températures d'ordre AFM (T_{N}) et FM (T_{C}) sont également reportées. D'après Y. Tomioka et ses collaborateurs¹⁶.

Parallèlement à l'étude de la séparation de phase FM-I/AF-I sans champ, V. Kiryukhin et ses collaborateurs⁴⁰ ont observé en 1997 l'apparition de phase FM-M dans la composition

CMR $x=0.3$, par illumination avec des rayons X (Figure 21(a)), et proposent par analogie que l'effet CMR est dû à la création de phase FM-M sous l'effet du champ magnétique, observations faites également par D. E. Cox et ses collaborateurs en 1998³⁸ avec les mêmes conclusions.

En 1999, A. Anane et ses collaborateurs⁴¹ ont étudié la relaxation après coupure du champ magnétique de la phase FM-M induite par un champ magnétique de 10T dans le composé $x=0.33$ (Figure 21(b)). Leur étude révèle la présence de transitions M-I du premier ordre, avec saut de résistivité de 3 à presque 6 ordres de grandeur, à un temps bien défini alors qu'aucune singularité n'est observée sur la relaxation en aimantation. En effet l'aimantation diminue continûment avec le temps, fait vérifié par le travail de S. Katano et ses collaborateurs⁴² en 2000 montrant la relaxation des pics F de la composition $x=0.3$ après application d'un champ magnétique. A. Anane et ses collaborateurs⁴¹ y voient la signature d'un transport percolatif dans un système inhomogène.

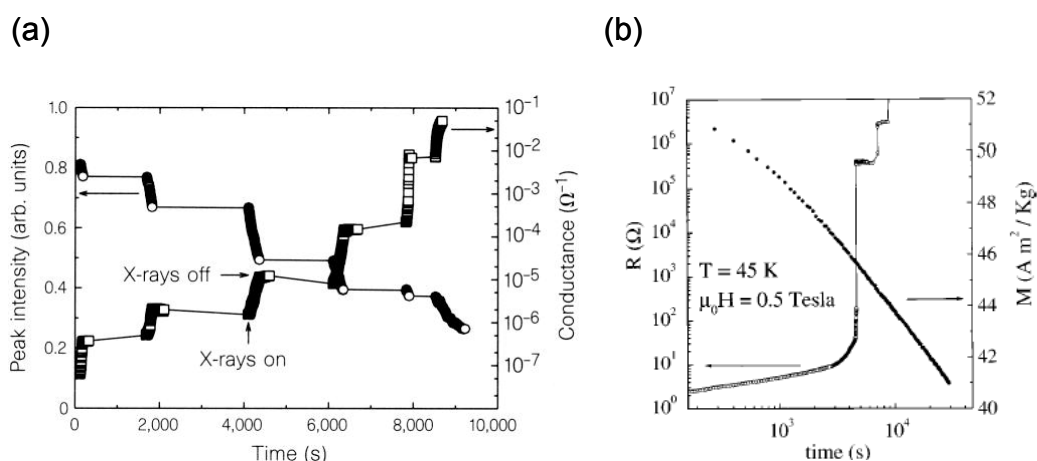


Figure 21

(a) Dépendance de l'intensité du pic d'ordre de charge (2, 1.5, 0) (axe de gauche) et de la conductance (inverse de la résistance, axe de droite), à 4K, dans un cristal de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. D'après V. Kiryukhin et ses collaborateurs⁴⁰. (b) Comparaison entre la dépendance en temps de l'aimantation et de la résistance dans un cristal de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ à 45K et sous un champ de 0.5T. Le système a été initialement mis dans un état FM-M par application d'un champ magnétique de 10T. Notez l'absence totale de singularité de l'aimantation alors que la résistance présente un saut de 4 ordres de grandeurs. D'après A. Anane et ses collaborateurs⁴¹.

En 2001, V. Hardy et ses collaborateurs^{35,43} ont étudié la transformation magnétique associée à la transition isolant-métal du composé CMR $x=0.4$, AFI-CO, du point de vue du modèle de percolation de phase FM-M dans un système à séparation de phase FM-M/AFI-

CO induite par le champ magnétique. Ils se sont placés au seuil de percolation³⁵, et ont fait varier successivement la température, le champ et enfin ont étudié la relaxation en fonction du temps. L'accord entre le modèle de percolation et les mesures de transport et d'aimantation est très bon, mais la loi de percolation est beaucoup plus abrupte que dans le cas des modèles de percolation classique à 3 dimensions (fait déjà observé par M. Uehara et al. dans $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ²⁷), suggérant une géométrie particulière des clusters métalliques, ou encore des corrélations particulières entre eux. Mais si la percolation suit des lois beaucoup plus abruptes dans le cas de $x=0.4$ que dans le cas de modèles classiques, que doit-on penser des résultats de A. Anane et ses collaborateurs⁴¹ dans le composé $x=0.33$ montrant des transitions du premier ordre en relaxation (Figure 21(b)) ?

Enfin en 2002, J. A. Fernandez-Baca et ses collaborateurs⁴⁴ ont étudié la diffusion inélastique de neutrons dans le composé $x=0.3$ à 40K et observé une discontinuité de la constante de rigidité des ondes de spin à la transition I-M, impliquant une transition du premier ordre, ce qui ne peut être réalisé par une simple percolation de clusters FM-M micrométriques ou sub-micrométriques, alors que l'aimantation macroscopique varie continûment à la transition I-M¹⁶.

La nature des transitions I-M et magnétiques associées à l'effet CMR n'est donc toujours pas comprise au commencement de ce travail de thèse. Si de nombreux indices plaident en faveur d'une transition percolative, les transitions du premier ordre observées laissent à penser que les mécanismes sont beaucoup plus complexes qu'un modèle simple de percolation à trois dimensions. L'existence de clusters nanométriques semble être la piste à suivre vu l'implication de cette échelle de taille sur les mécanismes de transport³⁴ et leur possible anisotropie de forme (des « stripes » par exemple), la taille et la forme des clusters influençant les lois de percolation^{35,45}.

C.2.c. Existence d'inhomogénéités nanométriques magnétiques à basse température sans champ magnétique

En 2000, S. Katano et ses collaborateurs⁴² ont étudié la diffusion diffuse autour de pics F et AF du composé $x=0.3$. Leur étude révèle l'existence de clusters F à basse température de taille d'environ 40Å à 40K. La diffusion est réduite sous l'application d'un champ magnétique de 5T et les auteurs en déduisent une croissance de ces clusters sous champ, clusters qui percolent en une phase F à grande distance sous 5T, d'où la perte de signal,

hypothèse soutenue également en 2001 par I. G. Deac et collaborateurs ⁴⁶ après une étude détaillée du magnétisme dans la même composition $x=0.3$.

En 2001, P. G. Radaelli et ses collaborateurs ⁴⁷ ont étudié la composition $x=0.3$ en diffusion quasi-élastique de neutrons aux petits angles (QESANS). Leurs observations les amènent à considérer des inhomogénéités magnétiques nanométriques présentes dans la phase ROO-FM-I à basse température. Ces inhomogénéités présentent des propriétés faisant penser aux verres de spin.

Enfin en 2002, les premières mesures de diffusion de neutrons aux petits angles au CRISMAT par Ch. Simon et ses collaborateurs ⁴⁸ sur la composition $x=1/3$ montrent une diffusion correspondant à des objets nanométriques, d'une taille de l'ordre du nanomètre.

D. CONCLUSION

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ se trouve exactement à la frontière entre les domaines de stabilité des phases AFM-I, FM-I et FM-M, tout en étant isolant (Figure 9). C'est le point du diagramme de phase où la phase FM-M est la plus proche en stabilité des deux autres, et peut très facilement être générée par application d'un champ magnétique de quelques teslas et en conséquence une transition I-M. Et de fait, la Figure 18 nous montre que la phase FM-M est métastable puisque le système reste dans cet état même une fois le champ magnétique coupé ¹⁶.

Les composés pouvant présenter des effets CMR à basse température s'étendent autour de la composition $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, et peuvent être obtenus par exemple soit pas dopage sur le site du Ca ²⁵, soit en faisant varier x de 0.3 à 0.4 ¹⁶. Le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ est donc un système idéal pour étudier la séparation de phase magnétique et son implication avec l'effet CMR. Les études menées depuis la fin des années 90 montrent une séparation de phase à échelle multiple. La séparation de phase macroscopique F-I/AF-I correspondant aux deux phases cristallines ROO et CO, respectivement, est assez bien comprise, ce n'est pas le cas à l'échelle nanométrique. En effet, si tout le monde s'accorde sur l'existence d'inhomogénéités nanométriques à basse température dans les composés proches de $x=1/3$, la forme, la nature et les corrélations entre ces objets varie complètement d'une étude à l'autre, tous ne sont pas d'accord sur la phase macroscopique, F-I ou AF-I-CO, dans laquelle ces objets sont présents.

Les questions qui se posent ensuite sont : quel est l'effet d'un champ magnétique ? Génère-t-il une nucléation puis une percolation de clusters F-M ? De quelle taille ? Au vu des transitions I-M très abruptes observées dans les composés $x\sim 1/3$, les modèles de

percolation classiques de clusters micrométriques ne sont pas pertinents. La solution semble se trouver dans l'étude à l'échelle nanométrique, et vu les discordances des résultats à ce niveau, c'est là que les découvertes les plus intéressantes sont à faire.

Les techniques de mesures de propriétés macroscopiques, aimantation ou transport, ne permettent pas d'avoir des informations précises sur la séparation de phase à l'échelle nanométrique. Il en est de même de la diffraction neutronique qui ne voit que l'ordre à grande distance. Ne restent que les techniques d'imagerie (MFM, STM...) ou la diffusion de neutrons aux petits angles.

Les techniques d'imagerie ont permis d'obtenir les premières observations de la présence de séparation de phase dans les manganites, mais la mesure à basse température dans des monocristaux est très problématique. Les appareils à basse température étaient extrêmement peu répandus il y a trois ans, et le clivage de monocristaux avec la nécessité d'avoir des surfaces lisses et propres est très délicat, sans parler de la possibilité que les propriétés à la surface ne soient pas du tout les mêmes que dans le volume du cristal. La diffusion de neutrons aux petits angles était donc le meilleur choix.

Mais si cette technique a permis d'obtenir de précieuses informations dans le cas des manganites^{22-24,39,42,49}, seules des analyses qualitatives ont été menées. Cette technique est très utilisée dans l'étude des polymères, et des informations très précises sur les tailles, les formes et les corrélations peuvent être déduites des figures de diffusion aux petits angles. C'est en suivant cette idée que Ch. Simon et ses collaborateurs⁴⁸ commencèrent à approfondir leurs études de DNPA sur les manganites à séparation de phase.

Le travail dont les résultats seront présentés dans ce manuscrit de thèse a donc été double. Premièrement adapter les techniques de DNPA utilisées dans le cas des polymères (matériaux non magnétiques) à nos systèmes à séparation de phase magnétique afin de pouvoir obtenir toutes les informations quantitatives que cette technique puissante peut nous fournir. Deuxièmement étudier la séparation de phase nanométrique dans les composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ à effet CMR et tenter d'approfondir ainsi notre compréhension de la séparation de phase et de son évolution sous champ magnétique afin d'apporter notre contribution à la compréhension des transitions magnétiques associées à l'effet CMR.

Références bibliographiques :

- ¹ H. A. Jahn et al., Proc. Roy. Soc. A161 :220 (1937) ; H. A. Jahn et al., Proc. Roy. Soc. A1641 :117 (1938)
- ² E. O. Wollan et al., Phys. Rev. 100, 545 (1955)
- ³ J. Kanamori, J. Appl. Phys. 10, 87 (1959) ; P. W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2 (1959) ; J. B. Goodenough et al., Phys. Rev. 124, 373 (1961)
- ⁴ C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951); P. W. Anderson et al., Phys. Rev. 100, 67 (1955)
- ⁵ Y. Tokura et al., J. Mag. Mag. Mat. 200, 1 (1999)
- ⁶ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London), A276: 238 (1963); A277: 237 (1964); A281: 401 (1964); A285: 542 (1965)
- ⁷ A. Georges et al., Rev. of Mod. Phys. 68, 13 (1996)
- ⁸ K. Tobe et al., Phys. Rev. B 69, 014407 (2004)
- ⁹ C. Martin et al., Phys. Rev. B 60, 12191 (1999)
- ¹⁰ S. S. P. Parkin et al., Appl. Phys. Lett. 58, 2710 (1991) ; P. M. Levy, Science 156, 972 (1992)
- ¹¹ R. M. Kurters et al., Phys. B 155, 362 (1989)
- ¹² R. von. Helmolt et al., Phys. Rev. Lett. 71, 2331 (1993)
- ¹³ S. Jin et al., Science 264, 413 (1994); K. Chahara et al., Appl. Phys. Lett. 63, 1990 (1993) ; P. Schiffer et al., Phys. Rev. Lett. 75, 3336 (1995)
- ¹⁴ A. Maignan et al., Solid Stat. Comm. 96, 623 (1995)
- ¹⁵ Y. Tomioka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 64, 3626 (1995)
- ¹⁶ Y. Tomioka et al., Phys. Rev. B 53, R1689 (1996)
- ¹⁷ P.-G. de Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960)
- ¹⁸ K. Kubo et al., J. Phys. Soc. Jpn. 33, 21 (1972)
- ¹⁹ C. W. Searle et al., Can. J. Phys. 47, 2023 (1969)
- ²⁰ Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3931 (1994)
- ²¹ A. J. Millis et al., Phys. Rev. Lett. 74, 5144 (1995)
- ²² K. N. Clausen et al., J. Phys. Cond. Matt. 1, 2721 (1989)
- ²³ De Teresa et al., Nature 386, 256 (1997)
- ²⁴ M. Hennion et al. Phys. Rev. Lett. 81, 1957 (1998)
- ²⁵ A. Maignan et al., Sol. State Comm. 96, 623 (1995)
- ²⁶ M. Yu. Kagan et al., Eur. Phys. J. B. 12, 217 (1999)
- ²⁷ M. Uehara, nature 399, 560 (1999)
- ²⁸ M. Fäth et al., Science 285, 1540 (1999)
- ²⁹ L. Zhang et al., Science 298, 805 (2002)
- ³⁰ A. Moreo et al., Science 283, 2034 (1999)
- ³¹ D. Khomskii, Phys. B 280, 325 (2000)

- ³² A. Moreo et al., Phys. Rev. Lett. 84, 5568 (2000)
- ³³ M. Yu. Kagan et al., JETP 93, 415 (2001)
- ³⁴ M. Mayr et al., Phys. Rev. Lett. 86, 135 (2001)
- ³⁵ V. Hardy et al., Phys. Rev. B 64, 064402 (2001)
- ³⁶ S. Mori et al., Nature (London) 392, 473 (1998) ; A. J. Millis, Nature 392, 438 (1998) ; S. Mori et al., Phys. Rev. Lett. 81, 3972 (1998) ; D. I. Khomskii et al., Eur. Phys. Lett. 55, 208 (2001)
- ³⁷ Z. Jirak et al., J. Magn. Magn. Mat. 53, 153 (1985)
- ³⁸ D. E. Cox et al., Phys. Rev. B 57, 3305 (1998)
- ³⁹ P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ⁴⁰ V. Kiryukhin et al., Nature 386, 813 (1997)
- ⁴¹ A. Anane et al., Phys. Rev. B 59, 77 (1999)
- ⁴² S. Katano et al., Phys. B 276, 786 (2000)
- ⁴³ V. Hardy et al., Phys. Rev. B 63, 224403 (2001)
- ⁴⁴ J. A. Fernandez-Baca et al., Phys. Rev. B 66, 054434 (2002)
- ⁴⁵ A. Celzard et al., Phys. Rev. B 53, 6209 (1996)
- ⁴⁶ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 63, 172408 (2001)
- ⁴⁷ P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ⁴⁸ Ch. Simon et al., Phys. Rev. Lett. 89, 207202 (2002)
- ⁴⁹ M. Viret et al., Eur. Phys. Lett. 42, 301 (1998)

Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthode d'analyse des données DNPA

Ce chapitre regroupe dans une première partie la description de l'ensemble des techniques utilisées tout au long de ce travail de thèse, depuis la synthèse jusqu'à la diffusion de neutrons aux petits angles en passant par les mesures d'aimantation et de transport.

La seconde partie est un résumé des méthodes d'analyse de données de diffusion de neutrons aux petits angles. La majorité des emprunts est faite à la diffusion de rayons X ou de lumière et non de neutrons. Tout est transposable aux neutrons, puisqu'il est considéré comme une onde en DNPA, à la particularité près que la diffusion de neutrons est sensible à l'orientation du moment magnétique du nuage électronique avec lequel il interagit, rendant un peu plus complexe l'étude des systèmes magnétiques. Nous avons aussi utilisé beaucoup de facteurs de forme développés en science des polymères en solution.

A. Méthodes de synthèse et de caractérisations chimique et structurale	43
A.1. Méthodes de synthèse des monocristaux	43
A.1.i. Préparation des cylindres polycristallins pour la croissance cristalline...	43
A.1.ii. Monocristaux	43
A.2. Méthodes de caractérisations chimiques et structurales	44
B. Mesures physiques	45
B.1. Mesures d'aimantation	45
B.2. Mesures de transport	45
B.2.a. Méthode de mesure de résistivité à 4 contacts	45
B.2.b. Mesures à l'électromètre Keithley	46
C. Diffusion de neutrons aux petits angles	46
C.1. Théorie de la diffusion de neutrons aux petits angles	46
C.1.a. Introduction	46
C.1.b. Intensité diffusée	48
C.1.d. Effet d'un champ magnétique sur la diffusion	49
C.1.e. Polarisation	50
C.2. Dispositifs expérimentaux	51
C.2.a. Spectromètres petits angles PAXY et PAPYRUS (LLB-Saclay)	51
C.2.b. Spectromètre petits angles V4 (BENSC, HMI-Berlin)	53
C.2.c. Porte-échantillons pour les spectromètres DNPA	54
C.3. Traitement des données des spectromètres DNPA	54
C.3.a. Calcul de l'intensité absolue en cm^{-1}	54
C.3.b. Regroupement angulaire	57
C.3.c. Conclusion	57
C.4. Analyse de l'intensité diffusée aux petits angles	58
C.4.a. Intensité diffusée	58
C.4.b. Facteur de forme	64
C.4.b.i. Introduction	64
C.4.b.ii. Approximation de Guinier et rayon de giration	64
C.4.b.iii. Bâtonnet	64
C.4.b.iv. Disque	66
C.4.b.v. Chaînes statistiques	67
a. Fil (ou chaîne) flexible à statistique Gaussienne	67
b. Chaîne à volume exclu dite « de Kuhn »	69
C.4.b.vii. Sphère	72
C.4.b.viii. Décomposition d'un facteur de forme	72
C.4.c. Diffusion par des interfaces	74
C.4.c.i. Loi de Porod	74

C.4.c.ii. Déviations positives à la loi de Porod	74
a. Diffusion par des surfaces poreuses	74
b. Diffusion par des surfaces à rugosités fractales	75
C.4.c.ii. Diffusion par des interfaces diffuses	76
C.4.d. Facteur de structure	78
C.4.d.i. Introduction	78
C.4.d.ii. Loi de Debye-Bueche	79
C.4.d.iii. Amas fractal d'objets	79
C.4.d.iv. Corrélations dérivées d'exponentielles décroissantes	80

A. Méthodes de synthèse et de caractérisations chimique et structurale

A.1. Méthodes de synthèse des monocristaux

Les échantillons étudiés tout au long de cette thèse ont été synthétisés au CRISMAT par Laurence Hervé, Christine Martin et Nicolas Guiblin. La description des techniques de synthèse sera donc succincte. On pourra se référer pour plus d'informations à la thèse de Nicolas Guiblin ¹ portant sur la synthèse et l'étude structurale des échantillons que nous avons mesurés ou encore à celle de Silvana Mercone ², portant sur des mesures de DNPA, diffraction de rayons X au synchrotron et transport alternatif, toujours sur les mêmes monocristaux.

A.1.i. Préparation des cylindres polycristallins pour la croissance cristalline

Les cylindres polycristallins ont été synthétisés par les méthodes habituelles de mélange, broyage et frittage de précurseurs (CaO, Pr₆O₁₁, MnO₂). Ces derniers sont mélangés dans des proportions stœchiométriques et pour une masse globale d'environ 30g. La poudre ainsi obtenue va alors être broyée puis placée dans un four à 1000°C pendant 12h, de nouveau broyée puis remise au four à la même température. Ce procédé est répété trois fois pour assurer une bonne homogénéisation des précurseurs. La préparation se termine par une étape de mise en forme des poudres obtenues. Elles sont placées dans un tube de caoutchouc entouré de barres de cuivre afin d'assurer une forme cylindrique. L'ensemble est ensuite placé dans une presse hydraulique sous 3000 bars. Une fois récupéré, le cylindre est fritté à une température de 1500°C à l'air.

A.1.ii. Monocristaux

Les monocristaux sont obtenus par fusion au four à image (FZT 10000 H III P de chez Crystal Systems Inc., 4 lampes, 4 miroirs) de cylindres polycristallins préparés avec la technique exposée dans le paragraphe précédent. Le four fonctionne sur le principe de la zone de fusion flottante.

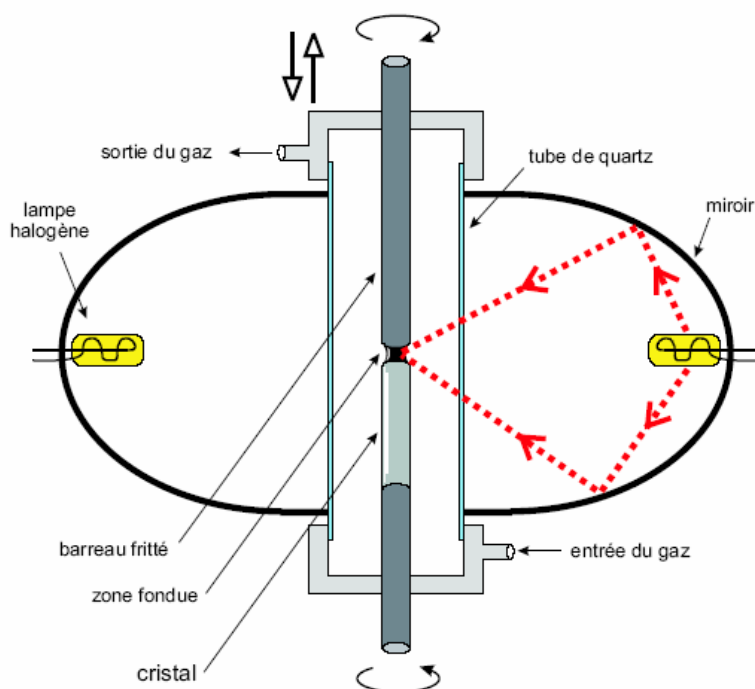


Figure 1

Schéma de principe de fonctionnement d'un four à image présentant le cylindre de céramique, les miroirs et leur lampe halogène associée avec le chemin optique des faisceaux lumineux assurant la fusion, et le cristal.

Deux barreaux polycristallins issus de la préparation précédente sont placés sur deux porte-échantillons situés à la verticale du foyer des miroirs. Pendant qu'ils tournent en sens opposés, ils sont amenés en contact au point focal des miroirs. La fusion se produit là où les deux parties sont mises en contact et en translatant progressivement les deux barreaux verticalement, la zone de fusion se déplace, ce qui permet la cristallisation.

On obtient ainsi des cylindres monocristallins de 5mm de diamètre et d'une longueur de quelques cm.

A.2. Méthodes de caractérisations chimiques et structurales

De la même façon toutes caractérisations chimiques et structurales de nos échantillons étaient déjà faites au commencement de cette thèse. Ces techniques ne seront pas décrites ici, et l'on se réfèrera aux thèses de N. Guiblin et S. Mercone pour plus d'information ^{1,2}. De manière générale, la cristallinité et la pureté (à 5% près) ont été testés et les paramètres de maille déterminés en diffraction de RX sur poudre (échantillon monocristallin broyé), et le

maillage ainsi que la qualité monocristalline en diffraction sur monocristal. La microscopie électronique sur cristal broyé a permis de contrôler la composition chimique (analyse EDS). En mode image cette technique permet, à diverses échelles, d'observer la microstructure des cristaux, les contraintes notamment. Enfin les structures magnétiques et la séparation de phase magnétique ont été étudiées par diffraction de neutron sur monocristal broyé, dont les résultats sont présentés dans la thèse de Nicolas Guiblin ¹.

B. Mesures physiques

B.1. Mesures d'aimantation

Nous avons utilisé deux appareils à extraction. Le premier, un PPMS de Quantum Design, permet de mesurer l'aimantation jusqu'à 23 emu, sous des champs magnétiques jusqu'à 9T. Le second, un MPMS à SQUID de Quantum design, permet des mesures jusqu'à 5.5T, sans limitation pour les valeurs d'aimantation.

B.2. Mesures de transport

B.2.a. Méthode de mesure de résistivité à 4 contacts

Les mesures de résistivité se font par la méthode dite de résistivité quatre contacts (Figure 2) qui permet de s'affranchir de la contribution de la résistance des contacts :

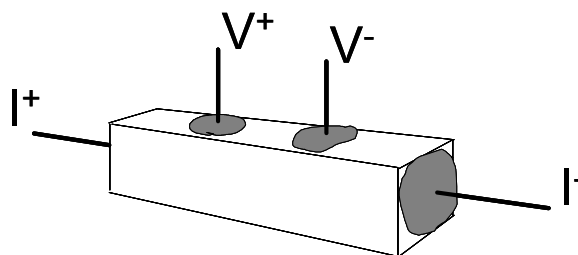


Figure 2

Méthode de mesure 4 contacts. Les échantillons destinés aux mesures DNPA sont en général découpés dans une forme parallélépipédique allongée, les contacts (en Indium, en gris sur la figure) de courant I+ et I- étant soudés sur les faces les plus éloignées, les contacts de tension V⁺ et V⁻ sont alors soudés sur l'une des faces.

Les échantillons ont en général une forme parallélépipédique allongée ou semi-cylindrique (morceau de barreau cylindrique coupé dans le sens de la longueur). Les contacts

sont des plots de soudure à l'indium. Quand c'est nécessaire, en particulier pour les monocristaux auxquels l'indium adhère très mal, la soudure se fait à l'aide d'une pointe à ultrason. Les contacts de courants I^+ et I^- sont déposés aux extrémités les plus éloignées, les contacts V^+ et V^- sur l'une des surfaces.

B.2.b. Mesures à l'électromètre Keithley

Nous disposons du PPMS de Quantum Design pour mesurer la résistivité de nos échantillons, mais les mesures sont limitées à des résistances de l'ordre de 10^6 ohms. Cette valeur n'est pas suffisante pour mesurer à suffisamment basse température la résistance de nos échantillons et détecter finement le seuil des transitions isolant-métal observées sur les échantillons à effet CMR. Nous avons donc utilisé un montage constitué d'un Keithley 236 comme source de courant et un électromètre Keithley 6517 pour mesurer la tension. L'électronique du PPMS a été utilisée pour la gestion de la température et du champ. Nous pouvons ainsi mesurer des résistances atteignant 10^{10} ohms, et varier à volonté le nombre des points de mesures, les rampes de montée et descente de température et champ magnétique, les pas de mesures. Le programme régule la tension d'excitation de manière à rester dans la plage de mesure idéale du Keithley 6517, tout en restant en deçà des seuils d'apparition d'effets non linéaires observés dans ces matériaux³. La tension délivrée par le Keithley 236 est donc régulée par programme afin que le courant d'excitation reste dans la gamme 10^{-11} - 10^{-3} A.

C. Diffusion de neutrons aux petits angles

C.1. Théorie de la diffusion de neutrons aux petits angles

C.1.a. Introduction

D'une façon générale, le neutron est l'outil idéal pour sonder les propriétés de la matière. Son intérêt est triple : tout d'abord les interactions neutrons-noyaux pour des atomes proches dans le tableau périodique (voir même d'un isotope à un autre) peuvent être radicalement différentes au contraire des rayons X qui sont sensibles au nuage électronique des atomes. Ensuite le neutron porte un spin $\frac{1}{2}$ qui interagit avec le magnétisme de la matière qui le diffuse. Enfin il ne porte pas de charge, il peut donc pénétrer en profondeur dans la matière.

Lorsque le faisceau de neutron rencontre la matière il peut être réfléchi, absorbé ou diffusé. A moins de positionner l'échantillon tel que le faisceau arrive avec un angle d'incidence très faible, la réflexion est nulle. Dans notre cas, le faisceau de neutron est à 90° par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 3), il pénètre donc dans la matière sans être réfléchi. Il est par contre en partie absorbé par l'échantillon. L'absorption suit une loi en exponentielle de l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas de nos échantillons en DNPA, elle reste inférieure à 50%. Enfin la diffusion peut être de deux types : inélastique, lorsque qu'il y a perte d'énergie pendant le processus de diffusion (longueur d'onde diffusée différente de l'onde incidente), et élastique quand il n'y a aucune perte.

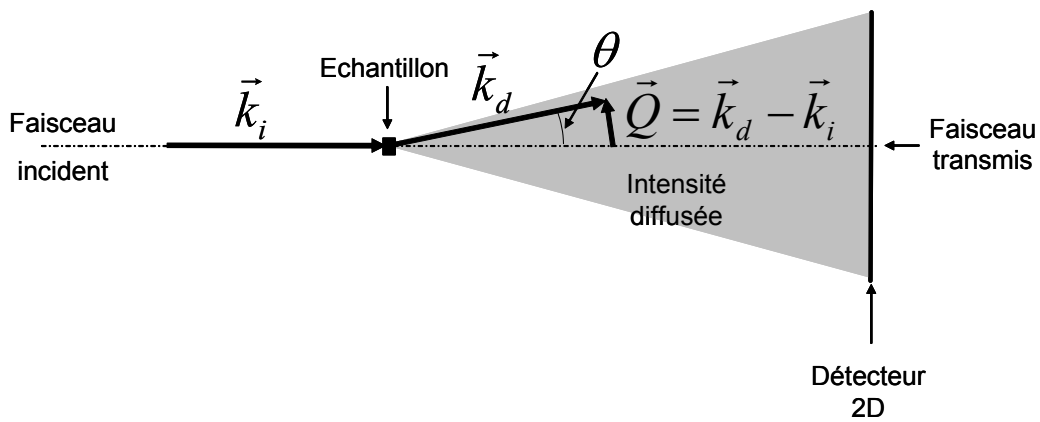


Figure 3

Schéma de la géométrie des vecteurs d'onde en diffusion de neutrons.

Le vecteur de diffusion \vec{Q} est la différence entre les vecteurs d'onde incident \vec{k}_i et diffusé \vec{k}_d (Figure 3) :

$$\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{C.1})$$

Dans un processus de diffusion élastique, seule la norme du vecteur de diffusion est intéressante :

$$Q = \|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{C.2})$$

Le principe général des spectromètres de diffusion aux petits angles est de placer un multidétecteur bidimensionnel à plusieurs mètres de ce dernier. Dans la géométrie usuelle

(Figure 3) les angles θ restent très faibles. \vec{Q} peut donc être considéré perpendiculaire au faisceau incident, donc dans un plan parallèle au détecteur. Pour la même raison, l'onde diffusée pourra être considérée comme plane.

C.1.b. Intensité diffusée

L'intensité diffusée par un rayonnement (rayons X, lumière, neutrons) s'exprime comme le produit de l'amplitude diffusée $F(\vec{Q})$ par son conjugué $F^*(\vec{Q})$:

$$I(\vec{Q}) = FF^* \quad (\text{C.3})$$

$F(\vec{Q})$ a donc la dimension d'une longueur. On peut alors définir ce que l'on appelle une densité de longueur de diffusion dans l'espace réel par la transformée de Fourier inverse de l'amplitude diffusée :

$$\rho(\vec{r}) = \iiint_V F(\vec{Q}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{Q} \quad (\text{C.4})$$

L'intensité diffusée s'exprime alors de la sorte :

$$I(\vec{Q}) = FF^* = \iiint_V \iiint_V \rho(\vec{r}_0) \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}_0 d\vec{r} \quad (\text{C.5})$$

La densité de longueur de diffusion ρ d'un matériau caractérise sa capacité à diffuser un faisceau de neutrons. C'est le produit de la longueur de diffusion p des diffuseurs élémentaires (p_N pour les atomes, p_M pour l'aimantation des nuages électronique) et de la concentration en diffuseurs élémentaires Φ :

$$\rho = p\Phi \quad (\text{C.6})$$

La longueur de diffusion nucléaire s'exprime ainsi :

$$p_N = b + 2B\vec{I} \cdot \vec{S} \quad (\text{C.7})$$

Le premier terme est la longueur de diffusion atomique, le second est le terme d'interaction entre le spin nucléaire \vec{I} et celui du neutron \vec{S} . Ce second terme correspond en général à de la diffusion incohérente et n'intervient donc pas dans la diffusion cohérente.

La diffusion par le magnétisme électronique vient de l'interaction dipolaire entre le spin du neutron \vec{S} et l'aimantation locale \vec{m} . La longueur de diffusion p_M d'un moment magnétique \vec{m} s'exprime alors ainsi :

$$p_M = \beta f(\vec{Q}) \vec{\sigma} \cdot \vec{m}_\perp \quad (\text{C.8})$$

Le terme β est la longueur de diffusion par moment magnétique de $1 \mu_B$, et vaut $0.2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm } \mu_B^{-1}$. $\vec{\sigma}$ est la matrice de Pauli caractérisant l'état de spin du neutron. $f(\vec{Q})$ est le facteur de forme du nuage électronique autour de l'atome. En diffusion de neutrons aux petits angles, $f(\vec{Q}) \approx 1$

C.1.d. Effet d'un champ magnétique sur la diffusion

D'après (C.6) et (C.8) nous pouvons exprimer la densité de longueur de diffusion magnétique ρ_M comme :

$$\rho_M(r) = \delta m(r) \sin \alpha(r) \quad (\text{C.9})$$

m est l'aimantation exprimée en $\mu_B/\text{f.u.}$, c'est-à-dire dans notre cas le nombre de μ_B par atome de manganèse. δ est le produit de la longueur de diffusion β (le moment magnétique de $1 \mu_B$) et de la concentration en manganèse.

En absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation des objets magnétiques est orientée aléatoirement, les termes trigonométriques liés à $\sin \alpha(r)$ prennent une valeur moyenne, la diffusion sera donc isotrope (Figure 4(a)).

Sous l'action d'un champ magnétique ayant orienté tous les moments magnétiques, le terme $\sin \alpha(r)$ est constant en tout point de l'échantillon, l'intensité est alors proportionnelle à $\sin^2 \alpha$, α étant alors l'angle entre la direction du champ magnétique appliqué et le vecteur de diffusion \vec{Q} . Dans le plan du détecteur, cela se traduit par une

figure anisotrope : l'intensité est minimum dans la direction du champ magnétique, maximum dans la direction perpendiculaire (Figure 4(b)).

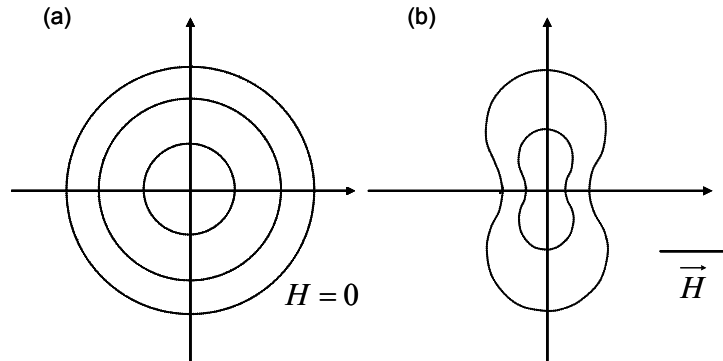


Figure 4

Représentation schématique de l'intensité enregistrée dans le plan du multidétecteur. Elle est isotrope en absence de champ magnétique, anisotrope sous champ avec le maximum de l'intensité dans la direction perpendiculaire au champ.

L'intensité totale sous champ se décompose alors ainsi :

$$I(Q) = I_A(Q) + I_B(Q) \sin^2 \alpha \quad (\text{C.10})$$

La composante $I_A(Q)$ est la somme de la diffusion nucléaire et de la diffusion par le magnétisme non orienté, et $I_B(Q)$ est l'intensité diffusée par le magnétisme orienté par le champ magnétique.

C.1.e. Polarisation

Considérons une collection d'objets magnétiques dans une matrice avec laquelle ils présentent un contraste de densité de longueur diffusion magnétique. Considérons qu'il existe également une collection d'objets présentant un contraste de diffusion nucléaire (chimique) avec la matrice.

$$I(Q) = FF^* = |F_N + F_M \sigma|^2 = F_N F_N^* + F_M F_M^* + 2F_N F_M^* \sigma \quad (\text{C.11})$$

F_N et F_M sont les amplitudes diffusées nucléaire et magnétique, respectivement. σ est égal à 1 si la polarisation est « up », -1 si elle est « down ». On peut écrire également l'intensité sous la forme :

$$I(Q) = v_N^2 (\Delta\rho_N)^2 S_N + v_M^2 (\Delta\rho_M)^2 S_M + 2\sigma v_N v_M \Delta\rho_N \Delta\rho_M S_{NM} \quad (C.12)$$

v_N et v_M sont les volumes unitaires des objets magnétiques et nucléaires, respectivement. S_N et S_M sont les fonctions de diffusion normalisées nucléaire et magnétique, $\Delta\rho_N$ et $\Delta\rho_M$ les amplitudes de contraste de diffusion nucléaire et magnétique. S_{NM} est la fonction de diffusion normalisée des corrélations entre les objets nucléaires et magnétiques :

$$F_N F_M^* = v_N v_M \Delta\rho_N \Delta\rho_M S_{NM} = \int \rho_N(\vec{r}_0) \rho_M(\vec{r}_0 + \vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}_0 d\vec{r} \quad (C.13)$$

Dans le cas des neutrons non polarisés, $\langle \sigma \rangle = 0$. Le terme croisé est donc nul. Dans le cas des neutrons polarisés, on peut isoler le terme croisé par soustraction de l'intensité diffusée dans les deux états de polarisation :

$$I_{\uparrow} - I_{\downarrow} = 4v_N v_M \Delta\rho_N \Delta\rho_M S_{NM} \quad (C.14)$$

Si les objets magnétiques sont totalement décorrélés des objets nucléaires, S_{NM} sera nul. De même si le contraste magnétique ou le contraste nucléaire est nul, ce terme sera nul.

C.2. Dispositifs expérimentaux

C.2.a. Spectromètres petits angles PAXY et PAPHYRUS (LLB-Saclay)

Le schéma du spectromètre PAXY est présenté Figure 5. Les neutrons, non polarisés sur ce spectromètre, proviennent d'une source froide et sont amenés jusqu'au spectromètre par un guide à supermiroirs. La longueur d'onde est sélectionnée (avec une précision de 10%) par un sélecteur mécanique rotatif. Un moniteur permet de capter une petite partie du flux de neutrons ce qui permet de normer l'intensité diffusée. Ensuite, une série de guides et de diaphragmes de collimations permettent de collimater le faisceau et déplacer la source (extrémité du dernier guide) pour ainsi accorder au mieux la distance source-échantillon à la distance échantillon-détecteur. Le faisceau est alors collimaté sur l'échantillon, ce dernier est collé derrière le porte-échantillon qui empêche le flux de neutrons de passer à côté.

Ce porte-échantillon/diaphragme peut être fixé au bout de la canne d'un cryostat Oxford à Hélium liquide à fenêtres de quartz et bobine supraconductrice, permettant d'atteindre des températures de 2K à 300K et des champs magnétiques jusqu'à 6.6T. Il peut aussi être fixé dans un dispex placé dans l'entrefer d'un électroaimant refroidit par eau, permettant d'atteindre des températures de 30 à 300K, des champs magnétiques jusqu'à 1.5T. Le signal « parasite » du dispex est beaucoup plus faible que celui du cryostat, et son utilisation plus souple, nous avons donc privilégié cet équipement pour toutes les mesures ne nécessitant pas de champ magnétique intense.

L'intensité diffusée est collectée par un multidétecteur bidimensionnel constitué de deux réseaux à 90° de 128 fils espacés de 0.5cm et baignant dans un gaz de BF₃. Un neutron arrivant au contact des molécules de ce gaz va créer par réaction une décharge d'électrons qui vont être captés par les deux réseaux de fils grâce à la haute tension (3500V) maintenue entre eux. L'électronique analyse ce signal et l'assigne à l'une des cellules de 0.5*0.5cm² découpées par le réseau de fil. Une série de préamplis transmet les décharges captées par le réseau de fils à l'électronique d'acquisition. Ce multidétecteur fait donc 64*64cm² et est contenu dans une enceinte sous vide de 7 m de long dont la fenêtre d'entrée est placée le plus près possible de la fenêtre de sortie du cryostat. Enfin, le détecteur peut se déplacer à l'intérieur de cette enceinte ce qui permet d'atteindre des distances échantillon-détecteur de 1m à 7m.

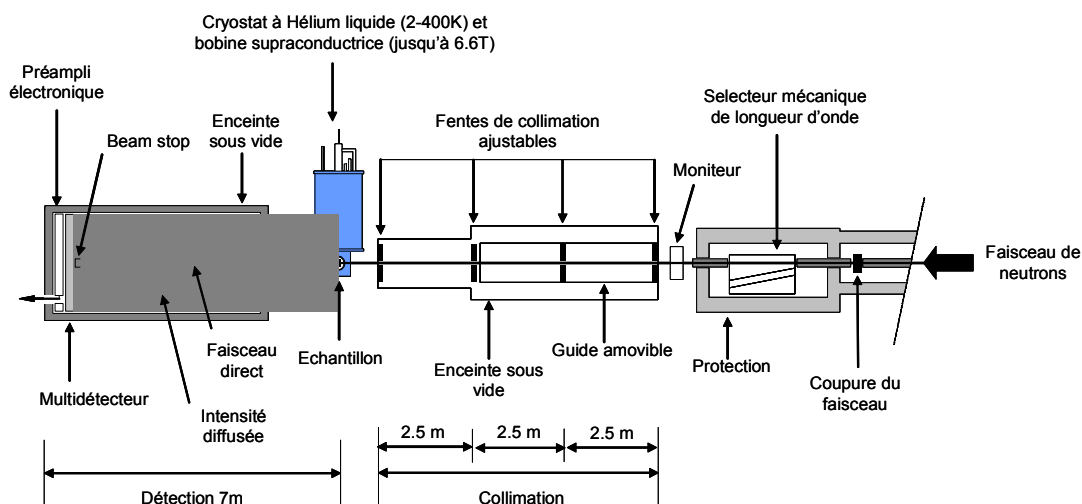


Figure 5

Schéma du spectromètre PAXY (G2-3, LLB-Saclay) de diffusion de neutrons non polarisés aux petits angles 4.

La majeure partie de nos résultats a été mesurée sur ce spectromètre. Le spectromètre PAPHYRUS que nous avons occasionnellement utilisé a les mêmes caractéristiques, à part que la longueur est fixée à 8\AA par le guide ⁴.

C.2.b. Spectromètre petits angles V4 (BENSC, HMI-Berlin)

La spécificité de ce spectromètre est la polarisation des spins des neutrons du faisceau incident. Un schéma du spectromètre est présenté Figure 6. Comme sur PAPHYRUS, la longueur d'onde est fixée par la vitesse de rotation d'un sélecteur mécanique offrant une précision de 8 à 18%. Ensuite un polariseur en supermiroirs magnétiques permet de sélectionner par réflexion d'un spin, un faisceau polarisé. Au-delà de ce polariseur, la polarisation est conservée par un champ magnétique léger. 5 guides de longueurs différentes sont disposés sur un carrousel, permettant d'amener la distance source-échantillon de 1m jusqu'à 16m. Un spin flipper permet de renverser les spins, « up » ou « down », du faisceau de neutrons incident. Nous avons utilisé les mêmes porte-échantillons à diaphragme que pour le spectromètre PAPHYRUS. Sur V4, la bobine supraconductrice permet d'appliquer des champs magnétiques jusqu'à 5.9T.

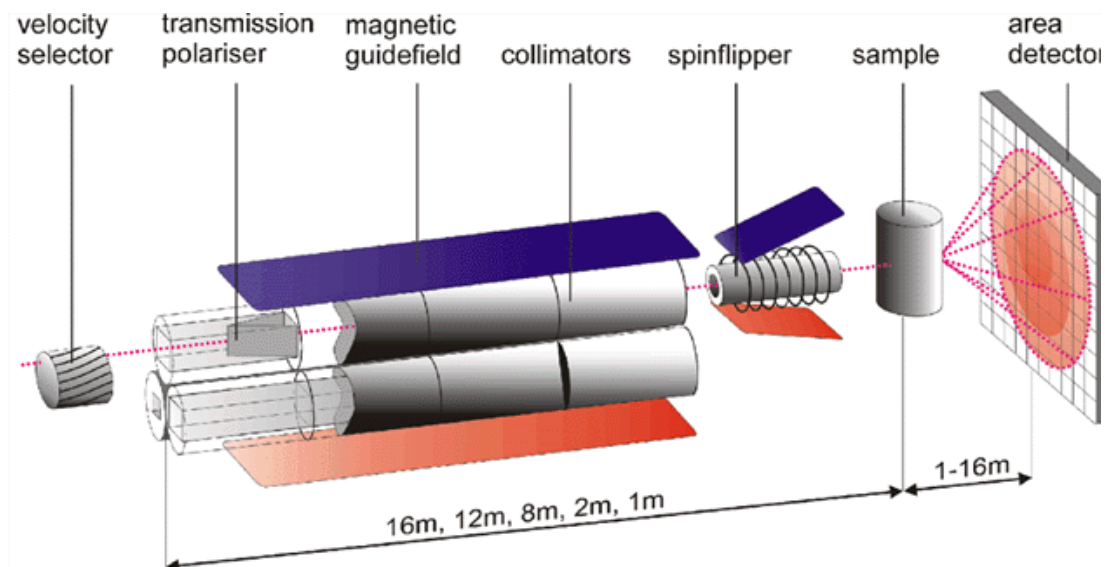


Figure 6

Schéma du spectromètre V4 (BENSC, HMI-Berlin) de diffusion de neutrons polarisés aux petits angles ⁵.

C.2.c. Porte-échantillons pour les spectromètres DNPA

Les porte-échantillons ont été réalisés en aluminium (Figure 7). Comme ce matériau est transparent aux neutrons, il a été recouvert de cadmium afin d'être totalement imperméable au faisceau. Les différents porte-échantillons que nous avons utilisés ont tous les mêmes dimensions, 2*3cm, seule l'ouverture qui permet d'exposer l'échantillon change en fonction de la taille de ce dernier. Cette ouverture a un profil conique dans l'épaisseur du porte échantillon afin d'éviter que des neutrons ayant rencontré de l'aluminium puissent passer ensuite dans l'échantillon. Le principe de ces porte-échantillons est double : permettre de maintenir l'échantillon dans le faisceau, et empêcher qu'une partie du faisceau puisse passer à côté de l'échantillon.

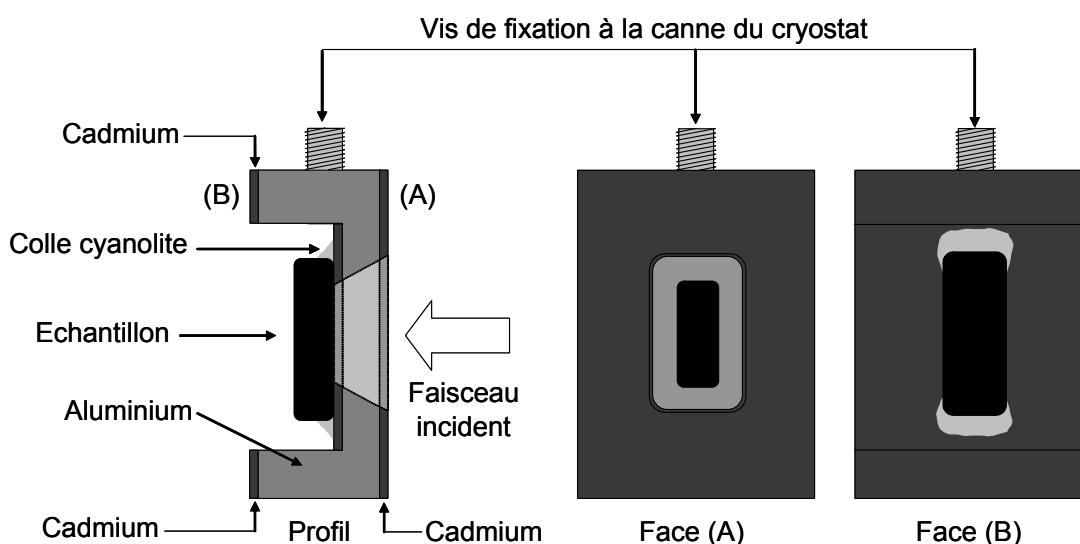


Figure 7

Vues de profil, de face et de dos, représentatives des portes échantillons que nous avons utilisés. Seule l'ouverture au centre varie d'un porte échantillon à l'autre en fonction de la taille des échantillons.

L'échantillon est simplement collé à la colle cyanolite, en faisant très attention à ce que de la colle ne soit pas exposée au faisceau : elle contient de l'hydrogène qui est un diffuseur incohérent et qui donnerait un signal parasite constant à nos mesures.

C.3. Traitement des données des spectromètres DNPA

C.3.a. Calcul de l'intensité absolue en cm^{-1}

Rappelons l'expression de l'intensité diffusée par un échantillon (un nombre de coups par seconde) dans l'angle solide $\Delta\Omega$ d'une cellule du détecteur :

$$I_{éch} = \phi_0 \cdot A \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \left[e \cdot t_{éch} \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right] \cdot \Delta\Omega \quad (C.15)$$

où ϕ_0 est le flux incident (nombre de neutrons/cm²/s), A l'aire de l'échantillon traversé par le faisceau de neutrons (cm²), $\varepsilon(\lambda)$ l'efficacité du détecteur à la longueur d'onde λ . Comme l'échantillon absorbe une partie du faisceau, l'intensité diffusée est proportionnelle à sa transmission, $t_{éch}$, mais aussi à son épaisseur, e (cm).

$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ est la section différentielle de diffusion de l'échantillon que l'on cherche à déterminer, en cm² (c'est une section) par unité de volume cm³, soit en unité absolue cm⁻¹.

L'angle solide du détecteur, $\Delta\Omega$, dans lequel l'intensité diffusée est collectée, est le rapport de la surface d'une cellule du détecteur (0.5*0.5cm² sur POPYRUS, PAXY et V4) par le carré de la distance échantillon détecteur D (cm) :

$$\Delta\Omega = \frac{0.5^2}{D^2} \quad (C.16)$$

Comme le flux de neutrons peut varier au cours du temps, les intensités mesurées sont automatiquement normées au moniteur (qui est proportionnel au flux de neutrons incidents) par les programmes de traitements.

La transmission $t_{éch}$ et l'épaisseur e de l'échantillon sont généralement deux paramètres que l'on peut déterminer aisément.

On constate donc dans l'équation (C.15) que pour obtenir l'intensité diffusée en unité absolue, il reste à déterminer une constante, C(λ), le produit :

$$C(\lambda) = \phi_0 \cdot A \cdot \varepsilon(\lambda) \quad (C.17)$$

La détermination de cette constante se fait porte échantillon vide, en intercalant un atténuateur dans le faisceau car sinon l'intensité transmise par le porte échantillon est trop forte. Ce comptage se fait sur une durée très courte (de l'ordre de 2min), en ayant enlevé le piège du faisceau. On mesure ainsi le flux de neutrons qui arrivera sur l'échantillon (C.17). Puisque pour faire cette mesure on a du atténuer le faisceau, il s'agit de déterminer de

combien valait cette atténuation Att. On effectue pour cela la mesure de la diffusion d'un fort diffuseur (graphite, téflon) avec et sans atténuation, le rapport valant Att. Evidemment, tous ces comptages devront être normés au moniteur.

L'intensité en cm^{-1} s'exprime donc finalement:

$$I_{\text{cm}^{-1}} = \frac{1}{\phi_{\text{att}} \cdot A \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \text{Att} \cdot \Delta\Omega} \frac{I_{\text{éch}}}{e \cdot t_{\text{éch}}} \quad (\text{C.18})$$

Pratiquement, plusieurs autres comptages doivent être effectués pour tenir compte de divers bruits de fond lors des mesures: un bruit électronique, un signal parasite provenant des ailes du faisceau incident, celui du porte échantillon, celui du cryostat. Le détecteur introduit aussi certaines complications.

On effectue ainsi une mesure de l'intensité I_{plexi} diffusée par un échantillon de plexiglas. Ce dernier contient de l'hydrogène, un diffuseur incohérent. Sa diffusion intense et totalement plate permet de corriger l'efficacité des cellules du détecteur. Cela permet de compenser l'inégalité d'amplification de l'électronique (chaque fil est relié à un préamplificateur différent) et le fait qu'aux plus grands angles l'approximation d'onde plane est moins bonne.

Pour en tenir compte dans le traitement des données, on effectue :

$$I_{\text{cm}^{-1}} = \frac{\left\langle \frac{I_{\text{plexi}}}{t_{\text{plexi}}} \right\rangle \frac{I_{\text{éch}}}{t_{\text{éch}} \cdot e}}{\phi_{\text{att}} A \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \text{Att} \cdot \Delta\Omega \frac{I_{\text{plexi}}}{t_{\text{plexi}}}} \quad (\text{C.19})$$

Enfin, la diffusion par le porte échantillon vide (dit faisceau vide) permet de soustraire à la diffusion de l'échantillon et du plexiglas la contribution due à la diffusion provenant de porte échantillon vide et des fenêtres du cryostat :

$$I_{\text{cm}^{-1}} = \frac{\left\langle \frac{I_{\text{plexi}}}{t_{\text{plexi}}} - \frac{I_{\text{FV}}}{t_{\text{plexi}}} \right\rangle \frac{I_{\text{éch}}}{t_{\text{éch}} \cdot e} - \frac{I_{\text{FV}}}{t_{\text{éch}} \cdot e}}{\phi_{\text{att}} \cdot \text{Att} \cdot A \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\Omega \frac{I_{\text{plexi}}}{t_{\text{plexi}}} - \frac{I_{\text{FV}}}{t_{\text{plexi}}}} \quad (\text{C.20})$$

La mesure du porte échantillon vide doit être faite pour toutes les configurations (longueur d'onde et distance échantillon détecteur) utilisées. Il en est de même pour la détermination de la constante $C(\lambda)$. La mesure du plexiglas, elle, peut être faite à la même longueur d'onde que la mesure de l'échantillon mais à une distance D plus courte afin de minimiser le temps passé aux mesures nécessaires à la normalisation de l'efficacité du détecteur.

C.3.b. Regroupement angulaire

En absence de champ magnétique la diffusion est isotrope, il suffit donc, pour chaque valeur de Q , de regrouper l'intensité diffusée sur 360° . Sous champ magnétique le problème se complique, l'intensité est anisotrope, mais nous savons qu'elle se décompose ainsi :

$$I(Q) = I_A(Q) + I_B(Q)\sin^2 \alpha \quad (C.21)$$

Les composantes $I_A(Q)$ et $I_B(Q)$ étant isotropes. Pour les extraire nous avons utilisé le programme « BERSANS » disponible au HMI (Berlin) qui fait, pour chaque anneau de vecteur de diffusion de norme Q , un ajustement de l'intensité diffusée avec l'équation (C.19). La condition pour que ce type d'ajustement soit pertinent est que $I_A(Q)$ est isotrope, i. e. que le signal nucléaire délivré par l'échantillon est isotrope.

C.3.c. Conclusion

Il existe deux méthodes pour faire tous ces traitements. La première, la plus rigoureuse, est celle du programme BERSANS : d'abord traiter le signal avec l'équation (C.20), ensuite regrouper angulairement le signal. Sa limitation est que la statistique qui doit être obtenue avec l'échantillon qui sert à normer (le plexiglas dans notre cas), doit être excellente pour toutes les cellules. La seconde méthode, celle des programmes REGISO et PARESU du LLB, consiste à regrouper d'abord, puis traiter le signal avec l'équation (C.20), cette méthode garantissant la meilleure statistique. C'est la méthode que nous avons majoritairement utilisée, sauf dans le cas des mesures sous champ, où nous avons utilisé le programme BERSANS pour extraire $I_A(Q)$ et $I_B(Q)$ (C.21). Nous avons laissé le programme retrancher la mesure du porte-échantillon vide selon l'équation (C.20) avant de

regrouper angulairement, puis nous avons simplement divisé manuellement les intensités réduites par la diffusion du plexiglas.

C.4. Analyse de l'intensité diffusée aux petits angles

Cette partie est un résumé de tous les outils, équations et calculs nécessaires à la résolution des problèmes qui se sont présentés lors de l'étude de nos échantillons.

C.4.a. Intensité diffusée

Rappelons l'expression (C.6) de l'intensité diffusée :

$$I(\vec{Q}) = FF^* = \iiint_V \iiint_V \rho(\vec{r}_0) \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}_0 d\vec{r} \quad (\text{C.22})$$

Un système à densité de longueur de diffusion constante ne diffusera pas, l'expression (C.22) de l'intensité diffusée s'annule si c'est le cas. En fait seules les inhomogénéités de longueur de diffusion sont pertinentes, autrement dit les fluctuations η de densité de longueur de diffusion telles que $\rho = \bar{\rho} + \eta$, où $\bar{\rho}$ est la valeur moyenne sur tout le système de la densité de longueur de diffusion. Il faut donc modifier l'expression (C.22) de l'intensité en conséquence en remplaçant ρ par η :

$$I(\vec{Q}) = \iiint_V \iiint_V \eta(\vec{r}_0) \eta(\vec{r}_0 + \vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}_0 d\vec{r} \quad (\text{C.23})$$

Le calcul de cette intégrale commence par le calcul de la fonction d'auto corrélation $\tilde{\eta}^2(\vec{r})$:

$$\tilde{\eta}^2(\vec{r}) = \iiint_V \eta(\vec{r}_0) \eta(\vec{r}_0 + \vec{r}) d\vec{r}_0 \quad (\text{C.24})$$

C'est la contribution à la diffusion de l'ensemble des paires de points du système espacés d'une distance \vec{r} donnée. L'intensité diffusée totale est alors la transformée de

Fourier de $\tilde{\eta}^2(\vec{r})$, c'est-à-dire la somme des contributions à la diffusion $\tilde{\eta}^2(\vec{r})$ de toutes les distances \vec{r} possibles entre paires :

$$I(\vec{Q}) = \iiint_V \tilde{\eta}^2(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{C.25})$$

Dans le cas de la diffusion aux petits angles, deux restrictions peuvent être faites car elles correspondent à la majorité des cas et simplifieront grandement le problème :

1) Le système est statistiquement isotrope, c'est dire qu'il n'y a pas de différence si les objets diffusants sont isotropes eux-mêmes, si leur répartition dans l'espace (position et orientation) est isotrope, ou si des fluctuations statistiques temporelles (rotation par exemple) rendent le système isotrope une fois moyenné dans le temps.

Le facteur de phase $\exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r})$ peut alors être remplacé par sa moyenne sur toutes les directions de \vec{r} ⁶ :

$$\langle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \rangle = \frac{\sin Qr}{Qr} \quad (\text{C.26})$$

Ce qui signifie que l'expression de l'intensité se réduit alors à:

$$I(Q) = \int_V \tilde{\eta}^2(r) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{C.27})$$

2) Il n'existe pas d'ordre à grande distance, cela signifie qu'il n'y a pas de corrélation entre deux points suffisamment éloignés et que donc leurs longueurs de diffusion respectives ($\rho(\vec{r}_0)$ et $\rho(\vec{r}_0 + \vec{r})$) sont indépendantes et peuvent être remplacées par la valeur moyenne $\bar{\rho}$. La fonction d'auto-corrélation $\tilde{\eta}^2(r)$ tend donc à grands r vers zéro, et sa valeur à l'origine $\tilde{\eta}^2(0)$ est $V(\overline{\rho^2} - \bar{\rho}^2)$, c'est-à-dire le maximum.

On peut donc isoler V du calcul (C.24) de $\tilde{\eta}^2(r)$, et définir ainsi ce que l'on appelle la fonction de corrélation $\gamma(r)$ ⁷ :

$$\tilde{\eta}^2(r) = V\gamma(r) \quad (\text{C.28})$$

En comparant (C.24) et (C.28) $\gamma(r)$ peut être définie de la sorte :

$$\gamma(r) = \overline{\eta(r_0)\eta(r_0 + r)} \quad (C.29)$$

Plaçons nous maintenant dans le cas de la diffusion par un système à deux phases de pourcentages respectifs ϕ et $(1 - \phi)$ et de densité de longueur de diffusion respectives ρ_1 et ρ_2 . La densité moyenne de longueur de diffusion $\bar{\rho}$ s'écrit alors:

$$\bar{\rho} = \phi\rho_1 + (1 - \phi)\rho_2 \quad (C.30)$$

et la moyenne du carré des fluctuations de densité de diffusion est alors donnée par :

$$\overline{\eta^2(r)} = \overline{(\rho(r) - \bar{\rho})^2} = \phi(1 - \phi)(\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (C.31)$$

Puisque les densités de longueur de diffusion de chacune des deux phases sont constantes dans chaque phase respective, on peut isoler $\overline{\eta^2(r)}$ de l'expression (C.29) de $\gamma(r)$:

$$\gamma(r) = \overline{\eta^2(r)}g(r) = \phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 g(r) \quad (C.32)$$

où $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ est le contraste de densité de longueur de diffusion entre les phases 1 et 2.

L'intensité à $Q=0$ doit être la somme de toutes les contributions $V\overline{\eta^2(r)}$ à la diffusion des diffuseurs élémentaires :

$$I(0) = V \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) dr = V \overline{\eta^2(r)} \int_V 4\pi r^2 dr = \phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 V^2 \quad (C.33)$$

ce qui induit :

$$\frac{1}{V} \int_V 4\pi r^2 g(r) dr = 1 \quad (C.34)$$

ou encore :

$$g(r) = \frac{\gamma(r)}{\frac{1}{V} \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) dr} = \frac{\gamma(r)}{\langle \gamma(r) \rangle_v} \quad (C.35)$$

$g(r)$, sans dimension, est donc définie comme la fonction de corrélation normalisée.

L'intensité diffusée totale $I(Q)$ s'écrit alors :

$$I(Q) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V \int_V 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (C.36)$$

Considérons maintenant que la phase 1 est une collection de n objets identiques de taille finie, de volume V_p , et la phase 2 le milieu dans lequel ils baignent, et constitue un ensemble statistiquement isotrope.

Dans le cas d'objets très peu concentrés tel que $\phi(1-\phi) \sim \phi$. Ils occupent un volume total $nV_p = \phi V$, l'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(Q) = n(\Delta\rho)^2 V_p \int_V 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (C.37)$$

Si, étant à l'origine dans un objet, on se déplace de r , la probabilité d'être dans un autre objet est égale à la concentration d'objets ϕ , soit quasiment nulle puisque le système est dilué. $g(r)$ correspond donc dans ce cas à la probabilité qu'un couple de points espacés de r soient dans le même objet. $g(r)$ décrit alors la géométrie d'un objet.

L'intégrale dans (C.37) peut être limitée à la plus large dimension L d'un objet, puisque deux points éloignés d'une distance $r > L$ auront une fonction de corrélation nulle:

$$I(Q) = n(\Delta\rho)^2 V_p \int_0^L 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (C.38)$$

et l'intégrale (C.34) devient, puisque $g(r)=0$ pour $r > L$:

$$\int_V 4\pi r^2 g(r) dr = \int_0^L 4\pi r^2 g(r) dr = V_p \quad (C.39)$$

On peut alors définir $I_1(Q)$:

$$I_1(Q) = (\Delta\rho)^2 V_p \int_0^L 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (C.40)$$

comme étant l'intensité diffusée par un objet seul. On a alors :

$$I(Q) = nI_1(Q) \quad (C.41)$$

Une collection de n objets identiques très dilués, sans ordre à grande distance, diffusera donc avec une intensité égale à n fois l'intensité $I_1(Q)$ diffusée par un objet.

De la même manière que l'on a défini $g(r)$ on peut définir une intensité « normalisée » $P(Q)$, que l'on appelle couramment facteur de forme :

$$P(Q) = \frac{\int_0^L 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr}{\int_0^L 4\pi r^2 g(r) dr} = \frac{1}{V_p} \int_0^L 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (C.42)$$

et l'intensité diffusée par un objet seul s'écrit alors :

$$I_1(Q) = (\Delta\rho)^2 V_p^2 P(Q) \quad (C.43)$$

Nous venons d'étudier la diffusion par des particules indépendantes. Nous avons supposé que les intensités diffusées par chaque particule sont simplement additionnées. C'est vrai pour des concentrations très faibles. Mais si l'on augmente la concentration en particules, des effets d'interférences doivent être pris en compte.

Une approche possible du problème est de considérer le système dans sa totalité comme une grande particule composite constituée d'autant de sous particules. L'amplitude diffusée totale est alors la somme des amplitudes individuelles F_j pondérées par un facteur de phase lié à leur position r_j :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^n F_j(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \quad (C.44)$$

L'intensité diffusée est le produit de convolution de $F(\vec{Q})$ par son conjugué $F^*(\vec{Q})$, moyenné sur toutes les orientations possibles des objets :

$$I(Q) = \langle FF^* \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n F_j F_k^* \exp(-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \quad (C.45)$$

En considérant que F est indépendant de l'orientation des particules (ce qui est restreint au cas des particules de symétrie sphérique) l'expression (C.45) de l'intensité se réduit alors à :

$$I(Q) = \langle FF^* \rangle = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n F_j F_k^* \frac{\sin Qr_{jk}}{Qr_{jk}} \quad (C.46)$$

La double somme contient n termes avec $j = k$ dont le facteur de phase s'annule puisque $r_{jk} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_k\| = 0$. Ces termes représentent donc l'intensité diffusée par les sous particules seules. Le reste de la somme, c'est-à-dire les termes pour $j \neq k$, représente les interférences entre particules, qui s'annulent si les particules sont éloignées à l'infini:

$$I(Q) = nI_j(Q) + \sum_{j \neq k} \sum F_j F_k^* \frac{\sin Qr_{jk}}{Qr_{jk}} \quad (C.47)$$

Puisque les objets sont considérés identiques, l'intensité diffusée par un objet seul $I_j(Q) = F_j F_j^*$ peut être mise en facteur :

$$I(Q) = nI_j(Q) \left(+ \frac{1}{n} \left\langle \sum_{j \neq k} \sum \frac{\sin Qr_{jk}}{Qr_{jk}} \right\rangle \right) \quad (C.48)$$

Le terme entre parenthèses est appelé facteur de structure $S(Q)$.

$$I(Q) = n(\Delta\rho)^2 V_p^2 P(Q) S(Q) \quad (C.49)$$

Le contenu de cette introduction se réfère à l'introduction de G. Porod à l'ouvrage de O. Glatter et O. Kratky ⁸ sur la diffusion de rayons X aux petits angles. D'autre part l'article de revue très complet de J. S. Pedersen ⁹, regroupant les principaux facteurs de forme et de structure connus, a été un outil précieux pour la rédaction de la suite de ce chapitre.

C.4.b. Facteur de forme

C.4.b.i. Introduction

Comme nous venons de le voir plus haut, chaque objet peut être défini par une fonction de corrélation $g(r)$ relative à sa géométrie⁸. Son facteur de forme s'écrit alors:

$$P(Q) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} 4\pi r^2 g(r) dr \frac{\sin Qr}{Qr} \quad (\text{C.50})$$

Un objet présentant une symétrie non sphérique sera traité comme statistiquement isotrope, autrement dit ses fluctuations de rotation, dans l'espace ou le temps rendent en moyenne sphérique la symétrie de son facteur de forme.

C.4.b.ii. Approximation de Guinier et rayon de giration

Aux petits vecteurs de diffusion, A. Guinier¹⁰ a établi une approximation universelle du facteur de forme $P(Q)$ d'une particule :

$$P(Q) \approx \exp(-Q^2 R_G^2 / 3) \quad (\text{C.51})$$

où R_G est le rayon de giration qui est l'écart type de la distance de chaque point de la particule à son barycentre de densité de diffusion. Cette approximation correspond au développement limité de $\sin Qr / Qr$ pour $Qr < 1$ et peut-être utilisée pour toute particule aux faibles vecteurs de diffusion jusqu'à QR_G de l'ordre 1.

Notez que pour des rayons de giration grands, typiquement supérieurs à 200 Å, le régime de Guinier ($QR_G < \text{quelques unités}$) n'est pas dans la gamme de Q que l'on peut atteindre expérimentalement avec les spectromètres utilisés ($0.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à 0.3 \AA^{-1}).

C.4.b.iii. Bâtonnet

Le facteur de forme d'un bâtonnet infiniment fin a été calculé par Neugebauer¹¹ :

$$P_{rod}(Q) = \frac{2}{v} \left[\int_0^v t^{-1} \sin t dt \right] - \frac{4 \sin^2(v/2)}{v^2} \quad (C.52)$$

où $v = QL$, L étant la longueur du bâtonnet. Son rayon de giration est $R_G = L/\sqrt{12}$

¹². Pour $QL \gg 1$ l'expression (C.52) se simplifie ⁸:

$$P_{rod}(Q) = \frac{\pi}{LQ} \quad (C.53)$$

S'il a une épaisseur de taille finie une approximation usuelle consiste à multiplier ce facteur de forme par une fonction de Guinier ¹⁰ qui correspond à la chute d'intensité due à l'épaisseur :

$$P_{réel}(Q) = P_{rod}(Q) \exp(-Q^2 r_G^2 / 2) \quad (C.54)$$

où r_G est le rayon de giration de la section du bâtonnet. Si par exemple cette section est cylindrique de rayon r ⁸ : $r_G = r/\sqrt{2}$. Le rayon de giration du bâtonnet de section finie est alors $R_G^2 = L^2/12 + r^2/4$.

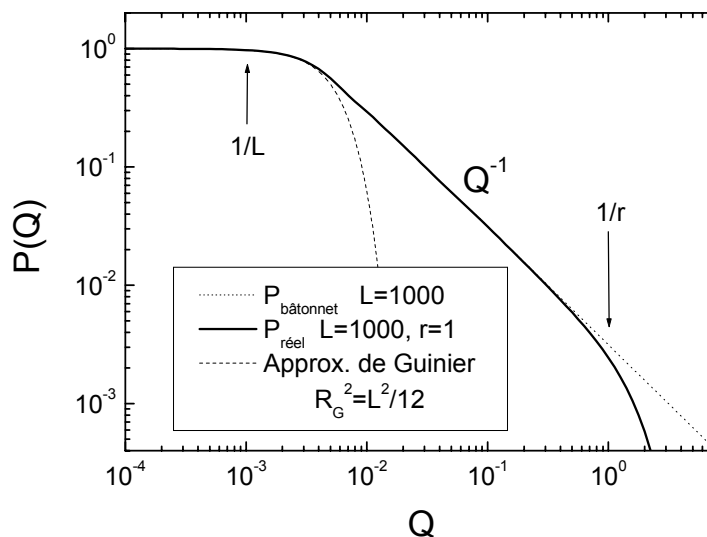


Figure 8

Représentation du facteur de forme d'un cylindre de longueur 1000 et de rayon 1.

$P_{réel}(Q)$ et $P_{rod}(Q)$ sont tracés Figure 8 pour $L=1000$ et $r=1$, ainsi que l'approximation de Guinier (C.52) pour $R_G^2 = L^2/12$.

C.4.b.iv. Disque

Le cas du disque infiniment fin de rayon R, dont le facteur de forme a été calculé par Kratky et Porod¹³ :

$$P_{KP}(u) = \frac{2}{u^2} \left[1 - \frac{J_1(2u)}{u} \right] \quad (C.55)$$

avec $u = RQ$. J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1.

De la même manière que pour le bâtonnet, une approximation du facteur de forme du disque d'épaisseur finie se calcule en multipliant $P_{KP}(u)$ par une fonction de Guinier correspondant à l'épaisseur t, avec la relation $r_G = t/2$ ⁸ :

$$P_{Disque}(Q) = \frac{2}{(QR)^2} \left[1 - \frac{J_1(2QR)}{QR} \right] \exp(-Q^2 t^2 / 12) \quad (C.56)$$

Une expression analytique simple de l'équation (C.56) pouvant être utilisée pour $QR > 4$ (domaine de Q intermédiaire), est sa limite pour QR tendant vers l'infini (second terme $J_1(2QR)/QR$ de (C.55) alors nul):

$$P_{Disque}(Q) \approx \frac{2}{(QR)^2} \exp(-Q^2 t^2 / 12) \quad (C.57)$$

et peut être généralisée à un objet plan d'aire A et d'épaisseur t ⁸:

$$P_{Plan}(Q) \approx \frac{2\pi}{AQ^2} \exp(-Q^2 t^2 / 12) \quad (C.58)$$

Le facteur de forme d'un disque de rayon R=100 et d'épaisseur t=1 a été tracé, ainsi que celui d'un cylindre de longueur L=100 et de rayon r=1, Figure 9.

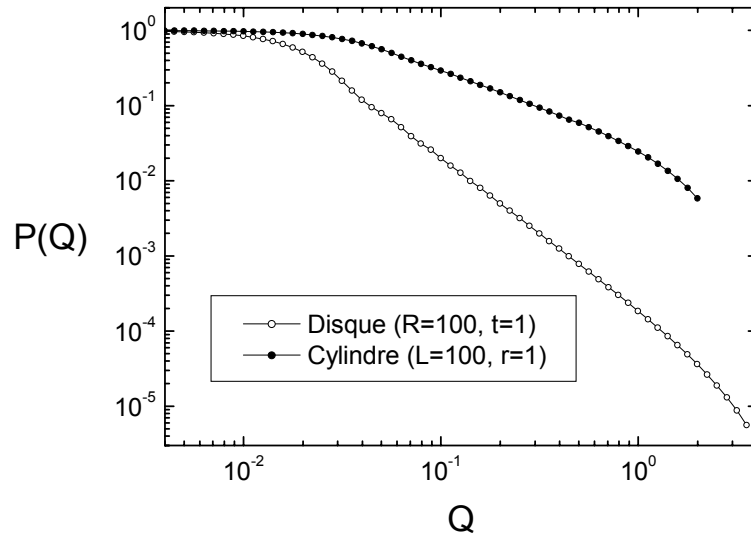


Figure 9

Facteurs de formes d'un disque de rayon 100 et d'épaisseur 1, et d'un cylindre de longueur 100 et de rayon 1.

C.4.b.v. Chaînes statistiques

a. Fil (ou chaîne) flexible à statistique Gaussienne.

Le facteur de forme d'une chaîne idéale à statistique Gaussienne de courbure a été calculé par Debye¹⁴ :

$$P_{Debye}(x) = \frac{2}{x^2} [x - 1 + \exp(-x)] \quad (C.59)$$

avec $x = R_G^2 Q^2$ où $R_G^2 = Lb/6$ est le rayon de giration de la « pelote » formée par la chaîne repliée sur elle-même. b est la longueur statistique : une chaîne Gaussienne se génère par une marche aléatoire de statistique Gaussienne dont le pas unitaire est b . L est alors la longueur totale étirée de la chaîne. Le facteur de forme de Debye est valable pour $Qb < 1$.

Le facteur de forme d'une chaîne Gaussienne de longueur statistique finie a été calculé par Sharp et Bloomfield¹⁵ en respectant l'approximation de Daniels¹⁶, pour $L/b > 10$ et $Qb < 3.1$:

$$P_{SB}(Q, L, b) = P_{Debye}(x) + \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) \exp(-x) \right] b/L \quad (C.60)$$

avec $x = R_G^2 Q^2$.

Pour les grandes valeurs de Q , Burchard et Kajiwara ¹⁷ ont montré que le facteur de forme d'une chaîne à longueur statistique finie doit tendre vers celui d'un bâtonnet (équation C.54). Le facteur de forme d'une chaîne Gaussienne peut-être alors être localement approximé par ¹ :

$$P_{loc}(Q, L, b) = \frac{1}{LbQ^2} + \frac{\pi}{LQ} \quad (C.61)$$

Par simulations de Monte Carlo de chaînes gaussiennes, Pedersen et Schurtenberger ¹⁸ ont établi une interpolation empirique entre les équations (C.60) et (C.61) :

$$P_{PS}(Q, L, b) = P_{SB}(Q, L, b) \exp\left[-(Qb/5.53)^{5.33}\right] + P_{loc}(Q, L, b) \left(1 - \exp\left[-(Qb/5.53)^{5.33}\right]\right) \quad (C.62)$$

A grands Q une différence notable existe entre le facteur de forme de Debye (C.59) et l'interpolation de Pedersen et Schurtenberger due au fait que cette dernière tend asymptotiquement vers le facteur de forme d'un bâtonnet (C.61) de longueur L .

Si maintenant on considère une chaîne gaussienne de section cylindrique de rayon r , d'après Rawiso ¹⁹ et de la même façon que l'on a établi l'équation (C.58), son facteur de forme est:

$$P'_{PS} = P_{PS}(Q, L, b) \exp\left(-Q^2 r^2 / 4\right) \quad (C.63)$$

Cette expression est représentée Figure 10, ainsi que la fonction de Debye (C.59) et le facteur de forme d'un cylindre (C.54).

¹ En fait il existe une approximation bien meilleure du facteur de forme dans ce domaine intermédiaire, calculé numériquement en fonction de L et b et tabulé par J. des Cloizeaux (J. Des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**, 403 (1973)).

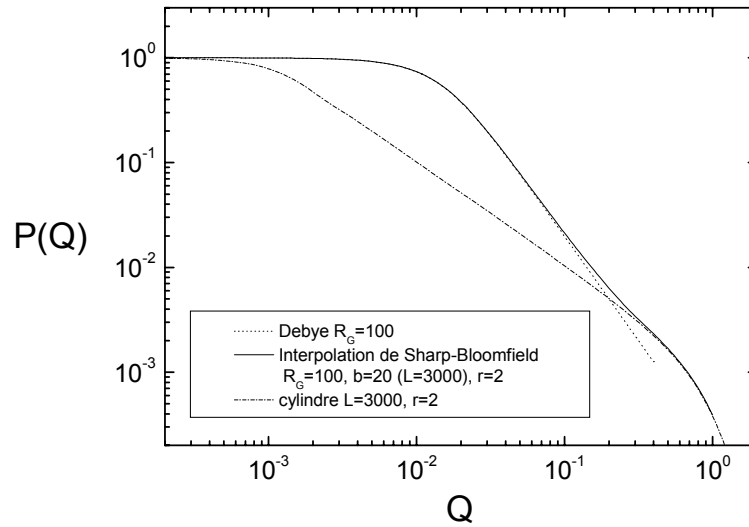


Figure 10

Facteur de forme d'une chaîne à statistique Gaussienne, de rayon de giration $R_G = 100$, de longueur statistique $b = 20$ de longueur $L = 3000$ et de rayon $r = 2$.

b. Chaîne à volume exclu dite « de Kuhn »

Un filament (ou chaîne) présentant une force répulsive avec lui-même va être entouré d'un volume, que l'on appelle volume exclu, d'imperméabilité de filament avec lui-même lié à la portée de la force répulsive. L'existence d'une telle interaction se traduit statistiquement par une condition d'auto-évitement ajoutée à la statistique Gaussienne qui décrit les chaînes gaussiennes du paragraphe précédent. La chaîne à volume exclu se caractérise par un « gonflement » plus important : la pelote formée par la chaîne à volume exclu sera plus volumineuse que celle que formerait une chaîne Gaussienne de longueur identique. Ce gonflement se traduit par une loi d'échelle bien particulière à laquelle est associée une dimension fractale $D = 1.71$ traduisant l'expansion volumique de la chaîne.

Le facteur de forme d'une chaîne à volume exclu infiniment fine a été déterminé par Utiyama et al.²⁰. Une expression empirique plus simple à utiliser a été donnée par Pedersen et al.¹⁸:

$$P_{\text{exv}}(Q) = \omega(QR_G)P_{\text{Debye}}(R_G^2Q^2) + [1 - \omega(QR_G)] [1.220(QR_G)^{-D} + 0.4288(QR_G)^{-2D} - 1.651(QR_G)^{-3D}] \quad (\text{C.64})$$

$P_{Debye}(x)$ est donné par l'équation (C.59). Le rayon de giration R_G est donné par :

$$R_G^2 = \left[1 + \left(\frac{L/b}{3.12} \right)^2 + \left(\frac{L/b}{8.67} \right)^3 \right]^{\frac{2/D-1}{3}} \frac{Lb}{6} \quad (C.65)$$

où L est la longueur de la chaîne, b la longueur statistique et D est la dimension fractale $D = 1.71$. $\omega(QR_G)$ est une fonction d'interpolation définie empiriquement:

$$\omega(x) = [1 - \tanh((x - 1.523)/0.1477)]/2 \quad (C.66)$$

Si la chaîne est réelle, elle a une épaisseur finie, donc une longueur statistique b finie. Pedersen et al.¹⁸ ont proposé une expression modifiée de la fonction de Sharp et Bloomfield¹⁵ (équation (C.60)) adaptée ainsi à la chaîne à volume exclu juste pour $L > 4b$ et $Qb < 3.1$:

$$P_{SB}(Q, L, b) = P_{exv}(Q) + C(L/b) \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) \exp(-x) \right] b/L \quad (C.67)$$

avec $x = R_G^2 Q^2$, $P_{exv}(Q)$ est donné par l'équation (C.61), $C(L/b)$ est une fonction empirique définie par $C(L/b) = 3.06(L/b)^{-0.44}$ pour $L > 10b$, et $C(L/b) = 1$ pour $L \leq 10b$. b est la longueur statistique, L la longueur de la chaîne et sont reliés à R_G par l'équation (C.64).

Pour $Qb \geq 3.1$, Pedersen et al.¹⁸ ont proposé une extrapolation en utilisant :

$$P(Q, L, b) = \frac{a_1}{(Qb)^{p_1}} + \frac{a_2}{(Qb)^{p_2}} + \frac{\pi}{QL} \quad (C.68)$$

tendant vers le facteur de forme d'un bâtonnet (C.54) quand Qb tend vers l'infini. $p_1 = 4.12$ et $p_2 = 4.42$. a_1 et a_2 sont déterminés par continuité de l'équation (C.67) en calculant $P = P_{SB}(Qb = 3.1)$ et $P' = dP_{SB}/dQ$ pour $Qb = 3.1$:

$$a_2 = \left[P + P' \frac{q_0}{bp_1} - \frac{\pi b}{q_0 L} \left(1 - \frac{1}{p_1} \right) \right] \frac{p_1 q_0^{p_2}}{p_1 - p_2} \quad (\text{C.69})$$

et

$$a_1 = P q_0^{p_1} - a_2 q_0^{p_1 - p_2} - \frac{\pi b q_0^{p_1 - 1}}{L} \quad (\text{C.70})$$

Si maintenant on considère une chaîne à volume exclu réelle de section cylindrique de rayon r , d'après Rawiso¹⁹ et de la même façon que l'on a établi l'équation (C.54), son facteur de forme est:

$$P_{\text{réel}} = P(Q, L, b) \exp(-Q^2 r^2 / 4) \quad (\text{C.71})$$

avec $P(Q, L, b)$ donné par (C.67) pour $Qb < 3.1$ ou par (C.68) pour $Qb \geq 3.1$.

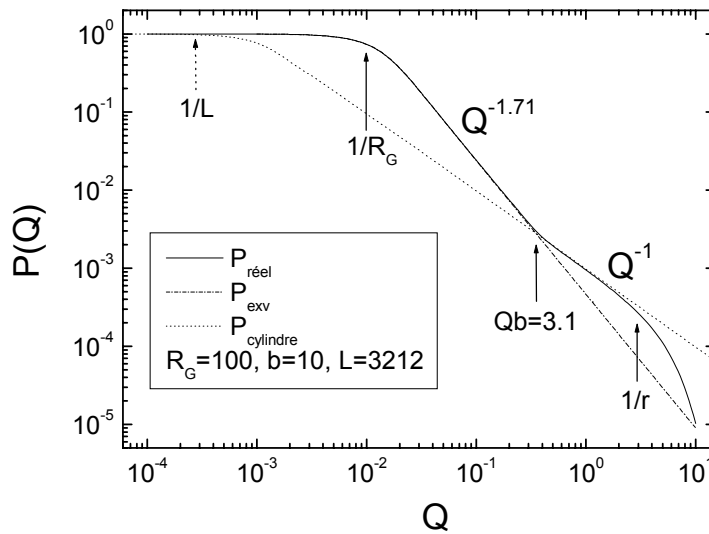


Figure 11

Facteur de forme d'une chaîne à statistique Gaussienne, de rayon de giration 100, de longueur statistique 10 de longueur 3212 et de rayon 0.3.

$P_{réel}$ a été tracé Figure 11. Pour $QR_G \ll 1$ le facteur de forme est constant, égal à 1. Pour $0 < QR_G < 3$ on est dans le domaine de Guinier. Pour $1/R_G \ll Q < 3.1/b$ l'intensité décroît en $Q^{-1.71}$. Pour $3.1/b < Q \ll 1/r$ l'intensité décroît en Q^{-1} , la chaîne est localement un cylindre. Pour $Qr > 0.3$ l'intensité décroît plus vite que Q^{-1} à cause du facteur de forme traduisant la section finie r du bâtonnet.

C.4.b.vii. Sphère

Le facteur de forme d'une sphère a été calculé par Lord Rayleigh ²¹ :

$$P(Q) = 9 \left[\frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} \right]^2. \quad (C.72)$$

Une sphère aura pour rayon de giration $R_G = \sqrt{3/5}R$.

C.4.b.viii. Décomposition d'un facteur de forme

De manière générale un facteur de forme se décompose, en échelle log, de la sorte (Figure 12) :

-(A) à faible Q on a un plateau : on regarde les tailles à grande échelle, plus grande que la taille des objets, le système apparaît alors homogène. La probabilité que deux points espacés d'une distance beaucoup plus grande que la taille d'un objet est constante, égale à Φ^2 , Φ étant la concentration d'objets. La diffusion reste donc la même si on regarde toujours à plus grande échelle (plus petits Q).

-(A) à (B) quand on se rapproche de $QR_G \sim 1$ le facteur de forme suit un comportement de type loi de Guinier : on étudie à une échelle de taille se rapprochant de la taille des objets, dès que $QR_G > 1$ l'intensité chute. Il suffit de calculer la transformée de Fourier d'une fonction créneau de taille R_G : c'est un sinus cardinal de QR_G . En échelle logarithmique, dès que l'on atteint QR_G l'intensité commence à chuter.

-(B) Entre $QR_G \sim 3$ et $QR_G \sim 1$, appelé domaine intermédiaire de Q , r_G étant le rayon associé à la plus petite taille de l'objet, le facteur de forme suit une loi en Q^{-n} , $1 < n < 3$

correspondant soit la dimension fractale de masse de l'objet ^{23,33}, $n = D_{mass}$, où, dans le cas d'objets non fractals, n est lié à la dimension topologique D_{top} ²² par ²³ $n = 2^{D_{top}-1}$.

-(B) à (C) pour $Qr_G \sim 1$ le facteur de forme peut être approximé par le produit de la loi en Q^{-n} précédente et d'une fonction de Guinier r_G correspondant à la plus petite taille des objets. Encore une fois une chute d'intensité marque la fin de la loi d'échelle topologique (ou fractale) qui n'est plus vraie pour des tailles plus faibles que r_G .

-(C) pour $Qr_G > 1$, l'intensité chute plus vite que Q^{-n} , en Q^{-4} pour des objets aux interfaces lisses. On regarde une échelle de taille où l'on ne voit plus l'objet dans son ensemble. On n'observe que les interfaces entre l'objet et le milieu qui l'entoure.

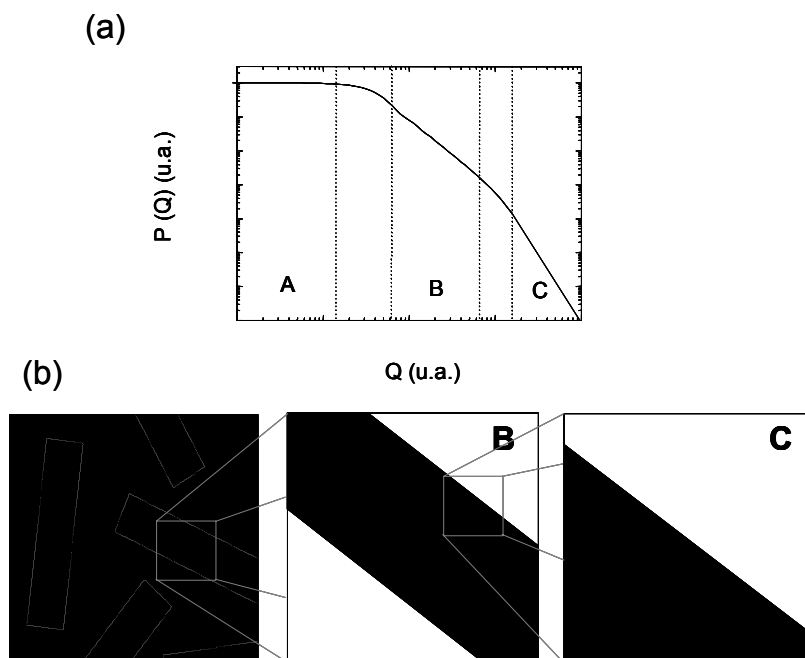


Figure 12

(a) Schématisation d'un facteur de forme et de ses différents régimes de diffusion (b) Echelle de taille sondée par la diffusion correspondant aux différents régimes de diffusion du facteur de forme schématisé en (a)

Quelques cas particuliers sont à prendre en compte :

- Des objets très anisotropes, à trois tailles différentes dans 3 dimensions différentes, si ces tailles sont suffisamment distinctes. Ils présenteront deux

régimes intermédiaires avec deux lois de puissance différentes (exemple du parallélépipède).

- Les chaînes statistiques, gaussienne ou à volume exclu, présentent une décroissance en Q^{-n} ($n=2$ ou 1.7) à Q intermédiaire, une autre en Q^{-1} à plus grand Q .

- Autre cas particulier : la sphère. On a dans ce cas $R_G=r_G$, donc pas de régime intermédiaire, on passe directement d'un plateau à petits Q à une diffusion par des interfaces à plus grands Q .

C.4.c. Diffusion par des interfaces

C.4.c.i. Loi de Porod

G. Porod⁸ a calculé la diffusion par des interfaces au profil abrupt :

$$I(Q) = (\Delta\rho)^2 V \frac{8\pi}{l_p} Q^{-4} = (\Delta\rho)^2 2\pi S Q^{-4} = K_p Q^{-4} \quad (C.73)$$

pour $Ql_p \gg 1$, où $l_p = S/4V$ est la distance moyenne entre interfaces à un facteur géométrique près de l'ordre de l'unité.

Cette expression est communément appelée « loi de Porod », K_p est alors la « constante de Porod ».

Expérimentalement, il est usuel de tracer $Q^4 I$ en fonction de Q . Si la courbe est plate la loi de Porod est respectée, la position du plateau nous donne K_p .

Mais les interfaces réelles peuvent être rugueuses ou diffuses. Un certain nombre de déviations à cette loi sont alors observées. Cette loi demeure toujours vraie pour $Q\xi \ll 1$ où ξ est la taille caractéristique des rugosités, ou encore la largeur du profil dans le cas d'une interface diffuse. Es cas plus réels vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

C.4.c.ii. Déviations positives à la loi de Porod

a. Diffusion par des surfaces poreuses

Pour $Q\xi \ll 1$, où ξ est la taille caractéristique des porosités de l'interface montrée Figure 13, la loi de Porod sera respectée. Pour $Q\xi \gg 1$ elle suit une loi de puissance définie par ²⁴ :

$$I(Q) = K_p \frac{\xi^h}{c\sqrt{2\sigma}} Q^{-(3+h)} \quad (C.74)$$

calculée à partir de $g(R)$ défini par ²⁵:

$$g(R) = 2\sigma^2 \left[1 - \exp\left(-\left(R/\xi\right)^{2h}\right) \right] \quad (C.75)$$

R est le rayon en coordonnée circulaire dans le plan de la surface, σ une constante de normalisation. h est l'exposant de rugosité, $0 < h < 1$. $h \sim 0$ ($\sim Q^{-3}$) signifie des rugosités très irrégulières, $h \sim 1$ ($\sim Q^{-4}$) des collines et vallées lissées.

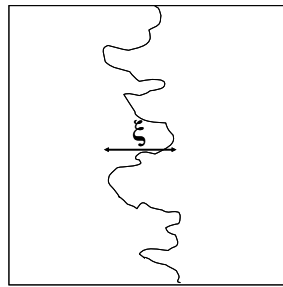


Figure 13

Schéma représentatif d'une interface rugueuse de taille caractéristique ξ des rugosités.

b. Diffusion par des surfaces à rugosités fractales

La fonction de corrélation d'une surface fractale de dimension fractale de surface D_s a été donnée par H. D. Bale et al. ²⁶ :

$$g(r) = 1 - \frac{N_0 r^{3-D_s}}{4c(1-c)V} \quad (C.76)$$

N_0 est une constante caractéristique des pores fractals, telle que $n = N_0 r^{-D_s}$ représente le nombre de cubes de côté r nécessaires à paver la surface des pores. c est la

concentration de pores dans le système de volume total V . L'intensité diffusée est alors donnée par ²⁶:

$$I(Q) \approx \pi N_0 (\Delta\rho)^2 \Gamma(5 - D_s) \sin[\pi(D_s - 1)/2] Q^{-(6-D_s)} \quad (C.77)$$

$(\Delta\rho)^2$ le contraste de part et d'autre de l'interface (entre les pores et la phase qui les entoure). Pour $D_s = 2$ (correspondant à des vallées et des collines lissées, autrement dit une surface lisse), N_0 est alors égal à la surface des pores.

Des rugosités telles que décrites au paragraphe précédent peuvent être considérées comme des objets « pseudo fractals » de dimension fractale apparente $D_s = 3 - h$. On a donc $2 < D_s < 3$.

C.4.c.ii. Diffusion par des interfaces diffuses

Une interface diffuse se caractérise par un profil non plus abrupt (en créneau), mais un profil s'étendant sur une largeur ξ ²⁷:

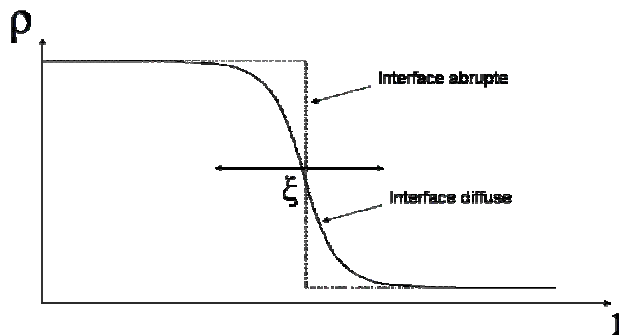


Figure 14

Profil de densité de diffusion d'une interface lisse dans la direction perpendiculaire au plan de l'interface.

$\rho(r)$ est la densité de diffuseurs, r la coordonnée normale au plan de l'interface. Typiquement une interface diffuse générera une loi de puissance Q^{-n} , $n > 4$, donc une déviation négative à la loi de Porod. Usuellement on convolue, dans le calcul de l'intensité, $\rho(r)$ à une fonction de lissage $h(r)$.

Le tableau suivant ²⁸ récapitule les variations de l'intensité diffusée obtenues pour différents profils de lissage (créneau ²⁹, gaussien ³⁰ et triangle ²⁸) :

Ideal Electron Density Profile, $g(r)$			
Smoothing (Ghost) Function, $h(r)$			
Expected Electron Density Profile, $\hat{h}(r) = g(r) * h(r)$			
Modified Porod's Law			
- exact	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \frac{\sin^2(E \cdot q/2)}{(E \cdot q/2)^2}$	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \left[\frac{4 \sin(T \cdot q/4)}{T \cdot q} \right]^4$	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \cdot \exp(-\sigma^2 \cdot q^2)$
- expanded	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \left(1 - \frac{E^2 \cdot q^2}{12}\right)$ (for $E \cdot q/2 \ll 1.0$)	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \left(1 - \frac{T^2 \cdot q^2}{24}\right)$ (for $T \cdot q/4 \ll 1.0$)	$I_{\text{Porod}} q^4 = K_p \cdot (1 - \sigma^2 \cdot q^2)$ (for $\sigma \cdot q \ll 1.0$)
Required Plot			
- exact	-	-	$\ln(I_{\text{Porod}} q^4) \text{ vs. } q^2$
- expanded	$I_{\text{Porod}} q^4 \text{ vs. } q^2$	$I_{\text{Porod}} q^4 \text{ vs. } q^2$	$I_{\text{Porod}} q^4 \text{ vs. } q^2$
Determination of	transition layer thickness, E and T		standard deviation, σ
- exact	-		$\sigma = \sqrt{-m}$
- expanded ³¹	$E = \sqrt{\frac{-12 \cdot m}{K_p}}$ $T = 2 \sqrt{\frac{-6 \cdot m}{K_p}}$		$\sigma = \sqrt{-m/K_p}$
Relationship	$T(= 2\sqrt{6}\sigma) > E(=\sqrt{12}\sigma) > \sigma$		
References	Vonk (1973)	this work	Ruland (1971)

(a) K_p and m are Porod's constant (see the text for definition) and slope in each plot.

Figure 15

Tableau récapitulatif de l'intensité diffusée par trois types de profil d'interface. D'après M.-H. Kim 28.

Pour chaque cas l'intensité se met à chuter beaucoup plus vite que Q^{-4} au-delà d'un vecteur de diffusion de l'ordre de l'inverse de la largeur de la fonction lissage $h(r)$ définissant le profil diffus de l'interface.

C.4.d. Facteur de structure

C.4.d.i. Introduction

Rappelons l'expression de l'intensité diffusée par une assemblée d'objets à symétrie sphérique :

$$I(Q) = I_1(Q) \left[N + 2 \sum_{j \neq k} \frac{\sin Qr_{jk}}{Qr_{jk}} \right] \quad (C.78)$$

Considérons un système dans lequel nous ne pouvons pas définir de position des sous particules, mais uniquement la probabilité $P(r)dV$ de trouver une particule dans un volume dV à une distance donnée r d'une autre. Le terme d'interférence est donc maintenant le produit du nombre de particule N avec la somme sur toutes les positions possibles r par rapport à une particule de référence, pondérées par leur probabilité d'occupation $P(r)dV$:

$$I(Q) = NI_1(Q) \left[1 + \sum_r P(r)dV \frac{\sin Qr}{Qr} \right] \quad (C.79)$$

Puisque que nous sommes dans l'hypothèse d'un système statistiquement isotrope, la probabilité $P(r)dV$ est centrosymétrique, est donc une distribution radiale et l'on a $dV = 4\pi r^2 dr$. Sa valeur moyenne, $\langle P \rangle dV$ est alors ΦdV , où $\Phi = N/V$ est la concentration d'objets, N leur nombre et V le volume du système. Nous pouvons alors écrire :

$$P(r) = \langle P \rangle + p(r) \quad (C.80)$$

Puisque le système par hypothèse ne comporte pas d'ordre à grande distance :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P(r) = \langle P \rangle \quad (C.81)$$

La diffusion va être sensible aux fluctuations de densités (ou de probabilité dans le cas d'un système statistique), c'est-à-dire à $p(r)dV$ ³¹. Le deuxième terme de (C.79) est alors une somme continue :

$$I(Q) = nI_1(Q) \left(1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 p(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right) \quad (C.82)$$

C.4.d.ii. Loi de Debye-Bueche

L'expression la plus simple d'une corrélation entre objets est l'exponentielle décroissante, introduite par Debye et Bueche en 1949³² :

$$p(r) = \exp(-r/\xi) \quad (C.83)$$

Sa limite à l'infini est nulle, l'intégrale de (C.82) s'écrit alors :

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \exp(-r/\xi) dr \frac{\sin Qr}{Qr} = \frac{8\pi\xi^3}{[1 + Q^2\xi^2]^2} \quad (C.84)$$

C.4.d.iii. Amas fractal d'objets

Le nombre total de particules $N(r)$ à l'intérieur d'une sphère de rayon r centrée sur une particule centrale est donné par (pour $d=3$) :

$$N(r) = \int_0^r p(r) 4\pi r^2 dr \quad (C.85)$$

ou encore :

$$dN(r) = p(r) 4\pi r^2 dr \quad (C.86)$$

D'autre part un objet fractal est caractérisé par une distribution spatiale donnée par :

$$N(r) = (r/r_0)^D \quad (C.87)$$

ce qui conduit par différentiation à :

$$p(r) = (D/4\pi r_0^D) r^{D-3} \quad (C.88)$$

En analogie avec la loi de Debye-Bueche³², une longueur de corrélation ξ peut être introduite sous la forme d'un terme en exponentielle décroissante³³ :

$$p(r) = (D/4\pi r_0^D) r^{D-3} \exp(-r/\xi) \quad (C.88)$$

J. Teixeira a calculé le facteur de structure d'un tel amas³³ :

$$S(Q) = 1 + \frac{\xi^D}{r_0^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{[1+Q^2\xi^2]^{(D-1)/2}} \frac{\sin[(D-1)\tan^{-1}(Q\xi)]}{Q\xi} \quad (C.89)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma d'argument x .

La dimension fractale D est nécessairement inférieure à la dimension d'espace $d=3$, car si ce n'était pas le cas l'équation (C.87) signifierait que le volume occupé par l'objet fractal croît plus vite que le volume total ce qui devient très vite impossible.

$S(Q)$ tend vers un comportement en Q^{-D} pour $Q\xi > 1$. La limite pour Q tendant vers zéro est :

$$S(Q) = \Gamma(D-1)(\xi/r_0)^D \quad (C.90)$$

C.4.d.iv. Corrélations dérivées d'exponentielles décroissantes

Utilisons le résultat (C.90) calculé par J. Teixeira³³ et généralisons le aux distributions radiales d'expression :

$$p(r) = Kr^{-n} \exp(-r/\xi) \quad (C.91)$$

Le facteur de structure d'une telle distribution s'écrit :

$$S(Q) = 1 + 4\pi K \xi^{3-n} \frac{(3-n)\Gamma(2-n) \sin[(2-n)\tan^{-1}(Q\xi)]}{[1+Q^2\xi^2]^{(2-n)/2} Q\xi} \quad (\text{C.92})$$

Pour $n=0$, on retrouve la Loi de Debye-Bueche (lorentzienne au carré) :

$$S(Q) = 1 + 4\pi K \xi^3 \frac{3}{[1+Q^2\xi^2]} \frac{\sin[2 \tan^{-1}(Q\xi)]}{Q\xi} = 1 + 24\pi K \frac{\xi^3}{[1+Q^2\xi^2]^2} \quad (\text{C.94})$$

Le cas $n=1$ correspond par exemple au cas des fluctuations critiques exprimées dans la théorie de Ginsburg-Landau³⁴ (Lorentzienne) :

$$S(Q) = 1 + 4\pi K \xi^2 \frac{2}{[1+Q^2\xi^2]^{1/2}} \frac{\sin[\tan^{-1}(Q\xi)]}{Q\xi} = 1 + 8\pi K \frac{\xi^2}{[1+Q^2\xi^2]} \quad (\text{C.95})$$

La Figure 16 présente le second terme du facteur de structure (C.93), normalisé à 1, pour différentes valeurs de n :

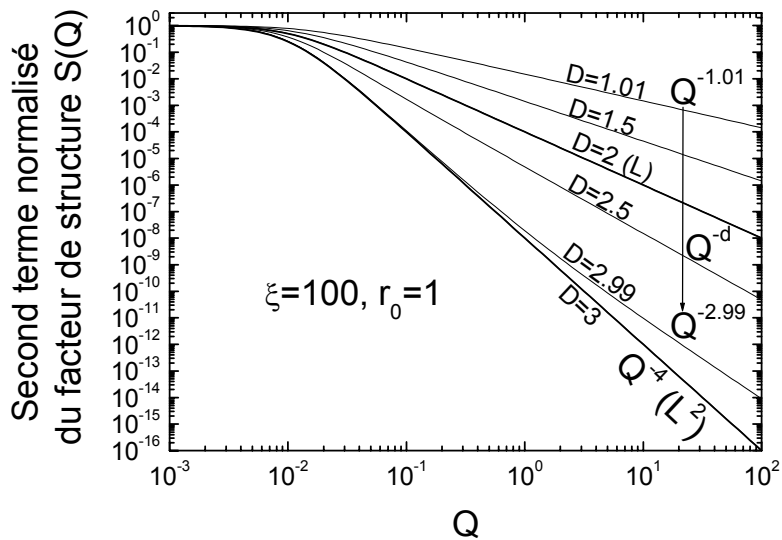


Figure 16

Second terme du facteur de structure $S(Q)$, normalisé à 1, pour différentes valeurs de n .

$S(Q)$ tend vers un comportement en Q^{n-3} pour $Q\xi > 1$.

Références bibliographiques

- ¹ N. Guiblin, thèse de doctorat, Université de Caen (2004).
- ² S. Mercone, thèse de doctorat, Université de Caen (2003)
- ³ S. Mercone, A. Wahl, R. Frésard, V. Caignaert, C. Martin, D. Saurel, Ch. Simon, G. André, P. Monod and F. Fauth, *Non linear effects and Joule heating in I-V curves in manganites*, J. Appl. Phys. **98**, 023911 (2005)
- ⁴ Livre des spectromètres du LLB.
- ⁵ U. Keiderling, A. Wiedenmann, in “New SANS Instrument at the BER II Reactor in Berlin, Germany”, Physica B 213 and 214, 895-897 (1995); Thomas Keller, Albrecht Wiedenmann, Thomas Krist, A. Danzig, U. Keiderling, G. Steiner, F. Mezei, in “Design and Performance of the Polarized Beam at the SANS Instrument at the BER II Reactor” submit. J. Nucl. Instrument
- ⁶ P. Debye, Ann. Phys. **46**, 809 (1915)
- ⁷ P. Debye and A. M. J. Bueche, Appl. Phys. **20**, 518 (1949)
- ⁸ G. Porod, in Small Angle X-ray Scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1983, p. 35
- ⁹ J. S. Pedersen, in chapter 16 of *Neutrons, X-Rays and Light*, edited by P. Lindner and Th. Zemb, Elsevier Science, 2002, p 391
- ¹⁰ A. Guinier, Ann. Phys. 12, 161 (1939)
- ¹¹ T. Neugebauer, Ann. Phys. (Leipzig) **42**, 509 (1943)
- ¹² Van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957
- ¹³ O. Kratky and G. Porod, J. Colloid Sci. **4**, 35 (1949)
- ¹⁴ P. Debye, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 18 (1947)
- ¹⁵ P. Sharp and V. A. Bloomfield, Biopolymers **6**, 1201 (1968)
- ¹⁶ H. E. Daniels, Proc. R. Soc. (Edinburgh) **53A**, 290 (1954)
- ¹⁷ W. Burchard and K. Kajiwara, Proc. R. Soc. London **A316**, 185 (1970)
- ¹⁸ J. S. Pedersen and P. Schurtenberger, Macromolecules **29**, 7602 (1996)
- ¹⁹ M. Rawiso, J. Phys. IV (France) **9**, Pr1-147 (1999)
- ²⁰ H. Utiyama, Y. Tsunashima, M. Kurate, J. Chem. Phys. **55**, 3133 (1971)
- ²¹ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **84**, 25 (1911)
- ²² B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York, 1983.
- ²³ P. W. Schmidt, J. Appl. Cryst. **24**, 414 (1991)
- ²⁴ S. K. Sinha, E. B. Sirota and S. Garoff, Phys. Rev. B **38**, 2298 (1988)
- ²⁵ H. Utiyama, Y. Tsunashima, M. Kurate, J. Chem. Phys. **55**, 3133 (1971)
- ²⁶ H. D. Bale, P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **53**, 596 (1984)
- ²⁷ J. T. Koberstein, B. Morra and R. S. Stein, J. Appl. Cryst. **13**, 34 (1980)
- ²⁸ M.-H. Kim, Appl. Cryst. **37**, 643 (2004)

²⁹ C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.* **6**, 81 (1973)

³⁰ W. Ruland, *J. Appl. Cryst.* **4**, 70 (1971)

³¹ P. Debye and H. Menke, *Physik Z.* **31**, 797 (1930)

³² P. Debye et A. Bueche, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).

³³ J. Teixeira, *J. Appl. Phys.* **21**, 781 (1978)

³⁴ L. D. Landau and E. M. Lifshitz, in « *Statistical Physics* », 3rd edition part 1, Pergamon Press (1980)

Chapitre 3 : Magnétisme à toutes ses échelles

Le but de ce chapitre est de décrire le plus simplement possible la physique du magnétisme que nous allons observer dans nos échantillons de l'échelle macroscopique à celle du nanomètre. En effet nous disposons d'un certain nombre de techniques pour sonder le magnétisme, allant de la mesure macroscopique au magnétomètre, jusqu'à la diffusion de neutrons aux petits angles permettant d'observer les inhomogénéités à l'échelle nanométrique et la diffraction de neutron permettant de déterminer la structure magnétique à l'échelle du nanomètre si elle est ordonnée à grande distance.

Si la physique du magnétisme à grande échelle est relativement bien comprise et maintenant classique, ce n'est pas le cas à l'échelle nanométrique. Afin de sonder le magnétisme à cette échelle, nous avons choisi d'utiliser la diffusion de neutrons aux petits angles.

Dans ce chapitre, on décrira le magnétisme à ses différentes échelles, de la séparation de phase macroscopique aux fluctuations critiques en passant par les domaines magnétiques et la séparation de phase nanométrique. La physique du magnétisme à chaque échelle sera résumée ainsi que ses manifestations observables avec les techniques que nous avons choisi d'utiliser.

A. ORDRE MAGNETIQUE A GRANDE DISTANCE	87
A.1. Paramagnétisme	87
A.2. Ferromagnétisme.....	88
A.2.a. Origine du ferromagnétisme	88
A.2.c. Hamiltonien de Heisenberg.....	88
A.2.d. Ferromagnétisme dans l'approximation de champ moyen	89
A.2.e. Exposants critiques.....	93
A.2.f. Anisotropie magnéto-cristalline	93
A.3. Antiferromagnétisme	93
A.4. La transition métamagnétique.....	95
A.5. Diagrammes de phase	97
A.6. Ordre magnétique à grande distance et diffraction de neutrons	97
B. DOMAINES DE WEISS ET PAROIS DE BLOCH	100
B.1. Physique des domaines de Weiss.....	100
B.2. Conséquences sur les courbes d'aimantation.....	101
B.3. Effet sur les pics de diffraction de neutrons.....	102
B.4. Diffusion aux petits angles par les domaines magnétiques.....	103
C. FLUCTUATIONS CRITIQUES.....	104
C.1. Théorie de Ginsburg-Landau	104
C.2. Diffusion aux petits angles.....	105
C.3. Modèle de l'amas de particules répondant à une statistique de fluctuations critiques.....	105
D. SEPARATION DE PHASE.....	107
D.1. Séparation de phase macroscopique	107
D.1.a. Physique de la séparation de phase macroscopique.....	107
D.1.b. Conséquences sur les courbes d'aimantation.....	109
D.1.c. Observation de la séparation de phase macroscopique en DNPA	111
D.2. Séparation de phase mésoscopique	112
D.3. Séparation de phase nanométrique.....	113
E. CONCLUSION	114

A. ORDRE MAGNETIQUE A GRANDE DISTANCE

A.1. Paramagnétisme

Prenons un exemple d'école : l'Hamiltonien d'un système paramagnétique de N spins $\frac{1}{2}$ sans interaction dans un champ magnétique extérieur \vec{B} . Il s'écrit ainsi :

$$H = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (\text{A.1})$$

où g est le facteur de Landé, de l'ordre de l'unité, $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ est le magnéton de Bohr. L'aimantation s'exprime comme suit :

$$M = \frac{N\mu_B}{2V} \tanh \frac{g\mu_B B}{2kT} \quad (\text{A.2})$$

On voit ici que si le facteur $g\mu_B B/2kT$ est beaucoup plus grand que 1, autrement dit que le champ magnétique est beaucoup plus fort que l'agitation thermique, l'aimantation atteint sa valeur maximum $N\mu_B/2V$ correspondant à tous les spins alignés dans la direction du champ.

Dans la limite inverse, c'est-à-dire $g\mu_B B/2kT \ll 1$, l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique appliqué :

$$M \approx \frac{N}{V} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{B}{kT} \quad (\text{A.3})$$

On peut alors définir une susceptibilité magnétique :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N}{V} \frac{1}{kT} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

qui décrit un système magnétique sans interaction autre que celle avec le champ extérieur, ou encore à une température suffisamment haute pour que tous les états de spins soient équiprobables (i.e. les interactions sont écartées par l'agitation thermique). Un tel système est dit paramagnétique et l'équation (A.4) est la loi de Curie.

A.2. Ferromagnétisme

A.2.a. Origine du ferromagnétisme

Entre deux moments magnétiques de valeur μ séparés par une distance r , il existe une énergie d'interaction dipolaire magnétique tendant à les orienter parallèlement :

$$E_{mag} \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (\text{A.5})$$

Deux moments de l'ordre du magnéton de Bohr μ_B et espacés d'un Å auront une énergie dipolaire magnétique de l'ordre de 10^{-24} joule, ou 10^{-4} eV. Cette énergie ne pourrait « geler » le système dans l'état ferromagnétique que si elle était supérieure à l'agitation thermique kT , c'est-à-dire en deçà d'une température de mise en ordre, de l'ordre de 1K, ce qui est bien inférieur aux températures de Curie couramment observées.

Pour rendre compte de l'ordre ferromagnétique apparaissant habituellement, il faut faire intervenir un coefficient de couplage J entre spins, dû à la répulsion coulombienne et au principe de Pauli. Ce couplage est beaucoup plus fort que le couplage dipolaire magnétique que l'on peut alors négliger.

Un ensemble de N spins classiques soumis à un champ magnétique externe \vec{B} et interagissant à travers un couplage $J_{i,j}$ entre deux spins i,j espacés d'une distance $r_{i,j}$ aura alors pour Hamiltonien :

$$H = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J_{i,j} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{A.6})$$

Si $J_{i,j}$ est positif, les spins tendent à s'orienter parallèlement pour minimiser l'énergie d'échange, le couplage est dit « ferromagnétique » (F).

A.2.c. Hamiltonien de Heisenberg

Pour simplifier le système on peut considérer des spins $\frac{1}{2}$ situés aux nœuds d'un réseau cristallin et supposer que $J_{i,j}$ décroisse suffisamment vite quand la distance croît pour n'avoir à tenir compte que des interactions J avec plus proches voisins. Le système a alors pour Hamiltonien :

$$H_H = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{(i,j)_v} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{A.7})$$

où le deuxième terme est sommé sur toutes les paires de plus proches voisins $(i, j)_v$. Cet Hamiltonien est connu sous le nom d'Hamiltonien de Heisenberg.

A.2.d. Ferromagnétisme dans l'approximation de champ moyen

Il n'existe aucun modèle à N corps en interaction à plus de 2 dimensions décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg qui soit exactement soluble. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des approximations.

Nous allons présenter ici les résultats dans le cas de l'approximation de champ moyen, simple et puissante, permettant de décrire qualitativement les propriétés des systèmes magnétiques.

L'approche de champ moyen consiste à ramener le problème à N corps à un problème à une inconnue par l'approximation suivante :

$$H_{CM} = - \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \left\langle g\mu_B \vec{B} + J \sum_{j \in v(i)} \vec{S}_j \right\rangle_{i,j} \quad (\text{A.8})$$

On remplace l'influence des plus proches voisins j d'un spin i par sa valeur moyenne, définissant ainsi un champ magnétique moyen effectif B_{eff} vu par chaque spin i :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{J}{g\mu_B} \left\langle \sum_{j \in v(i)} \vec{S}_j \right\rangle_{i,j} = \vec{B} + \lambda \vec{M} \quad (\text{A.9})$$

avec $\lambda = \frac{pJ}{(g\mu_B)^2} \frac{V}{N}$, où p est le nombre de plus proches voisins de chaque spin i . Le

second terme de l'équation (A.9) s'appelle le champ moléculaire.

L'aimantation s'écrit donc, d'après l'équation (A.2), pour des spins $1/2$:

$$M = N \frac{g\mu_B}{2V} \tanh\left(\frac{g\mu_B}{2kT} B_{eff}\right) \quad (A.10)$$

Cette équation d'autocohérence peut être résolue graphiquement ou numériquement, voici les principaux résultats :

Aimantation en fonction de la température

L'aimantation en fonction de la température a été tracée Figure 1. Le système se met en ordre F à une température critique, appelée température de Curie $T_C = pJ/4k$. En dessous de cette température l'aimantation du système augmente pour atteindre son maximum à température nulle.

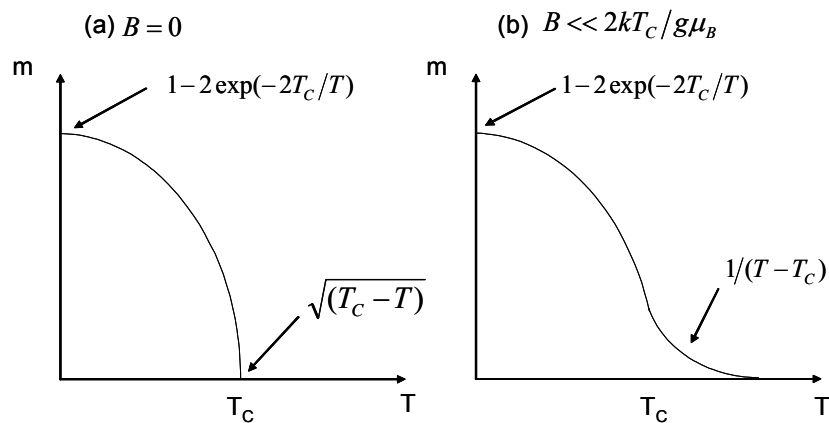


Figure 1

Evolution de l'aimantation en fonction de la température, en champ nul (a) et sous champ faible (b), d'un système ferromagnétique dans l'approximation de champ moyen.

A très basse température et près de T_C , des expressions analytiques approchées de l'aimantation existent ($M_\infty = N \frac{g\mu_B}{2V}$) :

Pour $T < T_C$:

$$\begin{cases} T \ll T_C & m = \frac{M_0}{M_\infty} \approx 1 - 2 \exp\left(-\frac{2T_C}{T}\right) \\ T < T_C, \approx T_C & m = \frac{M_0}{M_\infty} \approx \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Pour $T > T_C$:

$$\begin{cases} B = 0 & m = 0 \\ B \ll \frac{2kT_C}{g\mu_B} & m = \frac{M}{M_\infty} \approx \frac{g\mu_B B}{2k(T - T_C)} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Susceptibilité

$$\begin{cases} \chi_{T > T_C} = \frac{C}{(T - T_C)} \\ \chi_{T < T_C} = \frac{C}{2(T_C - T)} \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

$$C = \frac{N}{Vk} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2$$

où C est la constante de Curie.

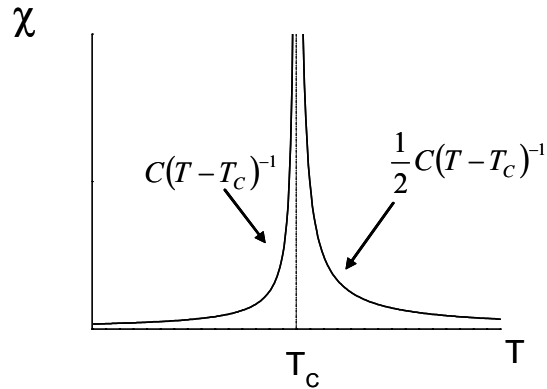


Figure 2

Evolution de la susceptibilité magnétique d'un système ferromagnétique dans l'approximation de champ moyen en fonction de la température. La susceptibilité diverge à T_c .

Aimantation en fonction du champ magnétique

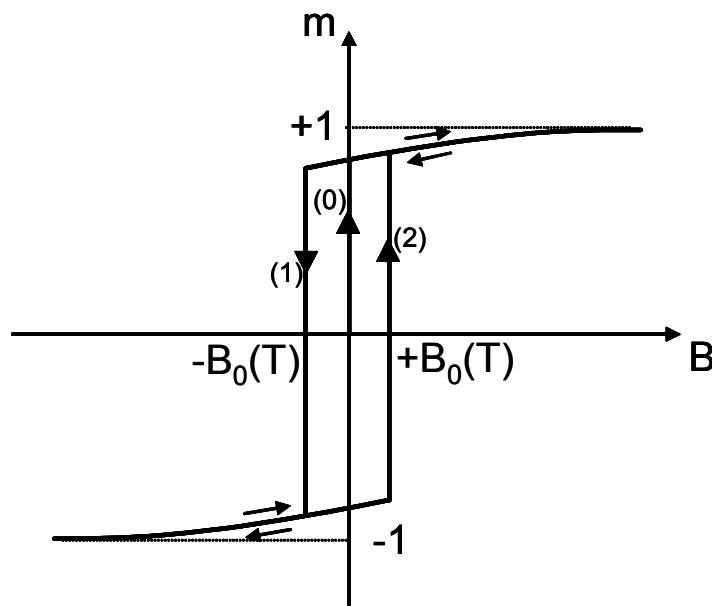


Figure 3

Cycle d'hystérésis d'aimantation en fonction du champ magnétique d'un système ferromagnétique dans l'approximation de champ moyen. L'existence d'états métastables se traduit par l'ouverture d'un cycle d'hystérésis.

Pour $T < T_c$, sur un intervalle de champ magnétique $-B^0(T)$ à $+B^0(T)$, les deux états d'aimantation $+m$ et $-m$ (m est donné par l'équation (A.11)) sont tous deux métastables. Au-

delà de $B^0(T)$, l'état d'aimantation $+m$ est stable, $-m$ instable, l'inverse bien sûr est observé pour des champs négatifs. Si l'histoire du système (par exemple un champ négatif) l'a mis dans son état métastable $-m$, le champ devra atteindre la valeur $+B^0(T)$ pour faire basculer le système dans son état stable $+m$, et inversement. L'existence de ces états métastables induit l'ouverture d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique (Figure 3).

A.2.e. Exposants critiques

De manière plus générale, l'aimantation et la susceptibilité près de T_C s'expriment comme :

$$M \propto (T_C - T)^\beta \quad (\text{A.14})$$

$$\chi \propto (T - T_C)^{-\gamma} \quad (\text{A.15})$$

Les exposants critiques β et γ dépendent du système étudié ainsi que du modèle considéré. Ils prennent des valeurs qui peuvent s'éloigner significativement des résultats d'un modèle de champ moyen que nous venons de décrire ($\beta = 1/2, \gamma = 1$).

A.2.f. Anisotropie magnéto-cristalline

Il arrive qu'à basse température, un ordre orbital s'établisse. En raison de l'existence de couplages spin-orbitale, il s'ensuit une anisotropie magnétocristalline qui favorise l'orientation de l'aimantation dans une direction bien précise du cristal, que l'on appelle axe de facile aimantation.

A.3. Antiferromagnétisme

Rappelons l'Hamiltonien d'un système de N spins magnétiques en interaction d'échange (15) :

$$H = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J_{i,j} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{A.16})$$

L'énergie d'interaction dipolaire magnétique, beaucoup plus faible, a été négligée. Si le couplage $J_{i,j}$ est cette fois négatif, les spins tendent alors à s'orienter antiparallèlement, le couplage est dit antiferromagnétique (AF).

L'interprétation la plus simple de l'antiferromagnétisme, par L. Néel ¹, consiste à considérer deux sous réseaux ferromagnétiques identiques A et B. Les interactions d'échange J_{AA} et J_{BB} sont supposées positives à l'intérieur de chaque sous réseau A et B, respectivement, et négative (J_{AB} et J_{BA}) entre les sous réseaux. Posons $J_{AB} = J_{BA} = -J$ et $J_{AA} = J_{BB} = J'$, avec J et J' positifs. Ces deux sous réseaux identiques ont des constantes de Curie égales : $C_A = C_B = C$, et donc la même température de Curie, qui s'appelle maintenant température de Néel, T_N :

$$T_N = \mu C \quad (\text{A.17})$$

où μ est la constante de champ moléculaire de la phase AF.

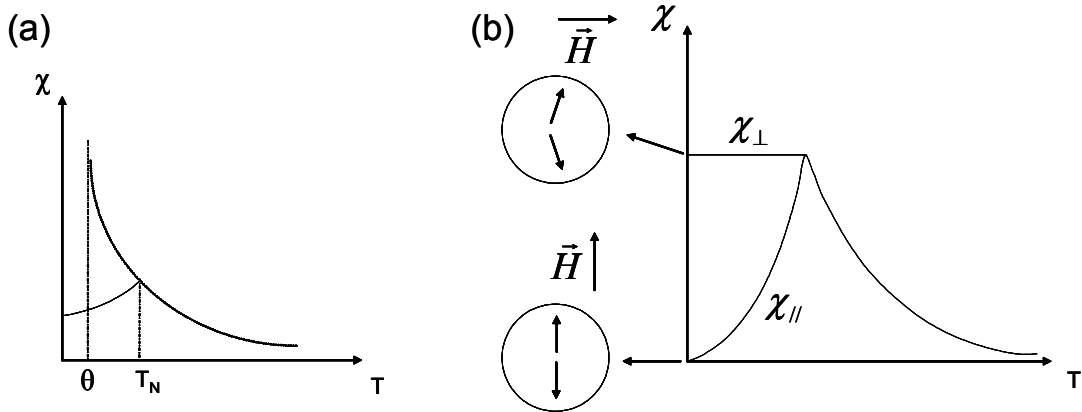


Figure 4

(a) Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour un système AF pour un champ magnétique quelconque (b) Evolution des susceptibilités parallèle et orthogonale à l'axe de facile aimantation, d'un système AF présentant une anisotropie magnétocristalline, en fonction de la température.

L'évolution des systèmes antiferromagnétiques en température montre donc un certain nombre de similarités avec le ferromagnétisme. A haute température l'énergie d'échange est inférieure à l'agitation thermique, tous les états de spins deviennent équiprobables, le système est alors dans un état paramagnétique. A une température de transition, appelée température de Néel T_N , l'énergie d'échange devient comparable à l'agitation thermique : le système se met en ordre.

Cette transition se traduit par un pic de susceptibilité.

A haute température, en approchant de T_N la susceptibilité augmente en suivant une loi de Curie-Weiss, que l'on pourrait attendre de la forme :

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (\text{A.18})$$

dans l'hypothèse faite précédemment que l'on se limite à l'influence des plus proches voisins. Or dans la plupart des cas, la susceptibilité au-dessus de T_N suit :

$$\chi = \frac{2C}{T - \theta} \quad (\text{A.19})$$

où la température θ peut différer significativement de $-T_N$. Cette déviation peut s'expliquer entre autre par le fait que l'on n'a pas tenu compte des seconds voisins ou des arrangements plus complexes entre sous-réseaux.

En dessous de T_N , la susceptibilité diminue avec la température, les spins s'orientent antiparallèlement devenant alors de moins en moins sensibles au champ. Deux cas extrêmes sont à considérer (Figure 4(b)) :

- le champ est perpendiculaire à la direction des spins, la susceptibilité χ_{\perp} est alors constante
- le champ est parallèle, la susceptibilité $\chi_{//}$ est nulle à 0K et augmente avec la température pour atteindre la susceptibilité perpendiculaire à T_N .

A.4. La transition métamagnétique

Dans un antiferromagnétique en dessous de T_N , χ_{\perp} est plus grand que χ_{\parallel} . Sous champ magnétique, l'état d'aimantation perpendiculaire au champ magnétique est énergétiquement favorisé par rapport à celui où l'aimantation lui est parallèle. Il en résulte que si l'on se trouve initialement (c'est-à-dire en champ faible) selon cette dernière configuration, le système aura tendance à basculer dans la première, et ce d'autant plus que le champ est élevé. Cependant, cela s'oppose à l'anisotropie magnétocristalline qui favorise l'orientation dans une direction bien précise correspondant à une configuration stable en champ nul.

Ainsi pour étudier l'effet du champ sur un antiferromagnétisme, deux situations doivent être considérées : faible et forte anisotropie magnétocristalline.

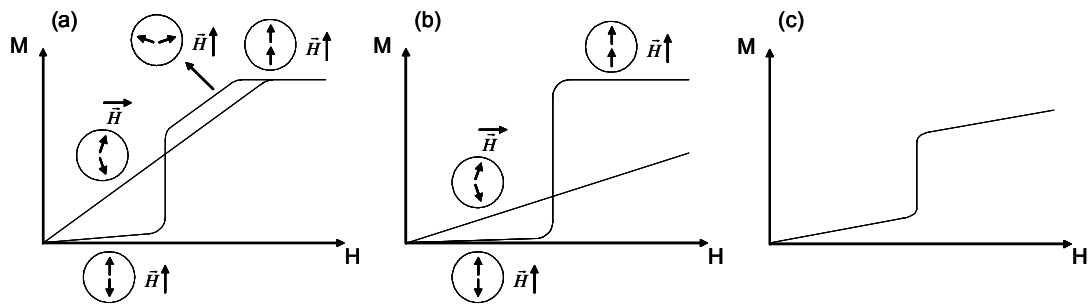


Figure 5

Transitions métamagnétiques de systèmes à faible (a) et forte (b) anisotropie magnétocristalline, pour un champ magnétique parallèle ou orthogonal à la direction de facile aimantation. (c) Transition métamagnétique d'un système à forte anisotropie magnétocristalline sous un champ magnétique quelconque.

Si l'énergie magnétocristalline est suffisamment faible (Figure 5(a)), et qu'un champ magnétique croissant est appliqué selon la direction de l'antiferromagnétisme, l'aimantation de chaque sous réseau passe brusquement, pour une valeur critique de champ, dans la configuration perpendiculaire schématisée Figure 5(a) de sorte que l'aimantation totale augmente brusquement. A des champs plus élevés, l'aimantation de chaque sous-réseau tourne progressivement et tend à s'aligner sur la direction du champ. Une telle transition est qualifiée de *spin-flop* dans la littérature anglo-saxonne.

Si l'énergie magnétocristalline est élevée, lorsqu'un champ modéré est appliqué parallèlement à la direction de l'AF, l'aimantation de chaque sous-réseau reste parallèle à cette direction (Figure 5(b)). A une valeur critique du champ magnétique, le sous réseau antiparallèle au champ se retourne brusquement pour une certaine valeur du champ, et lui devient parallèle de sorte que l'aimantation totale transite d'une valeur faible à une valeur

très élevée proche de la saturation. Une telle transition est qualifiée de *spin-flip* dans la littérature anglo-saxonne.

Si le champ magnétique est dans une orientation aléatoire, la réponse du système sera la somme des réponses respectives à ses composantes parallèles et orthogonales (un exemple dans le cas d'une forte anisotropie magnétocristalline est représenté Figure 5(c)).

A.5. Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase du F et de l'AF sont représentés Figure 6. Il existe une transition de phase para/F uniquement en absence de champ magnétique extérieur (Figure 6(a)). Sous champ, le passage du paramagnétisme au F se fait continûment, il n'existe pas de transition de phase para/F sous champ.

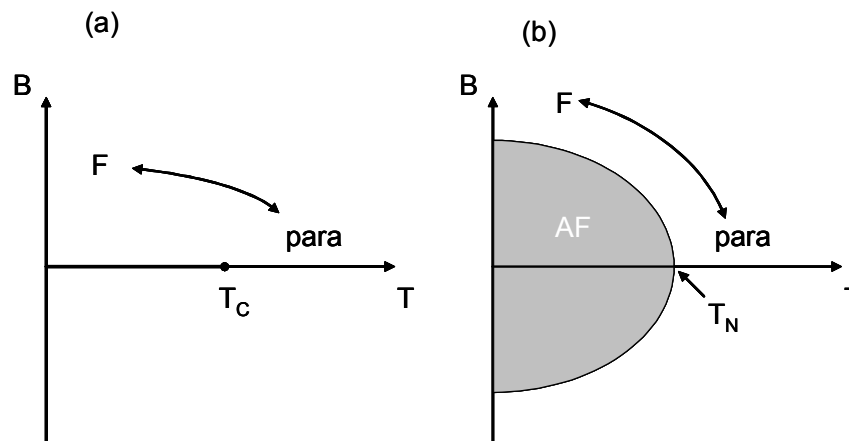


Figure 6

Diagrammes de phase champ magnétique/température des phases F (a) et AF (b). Il n'existe de transition de phase para/F qu'en absence de champ magnétique, sous champ le passage du para au F est continu. Au contraire, la phase AF a un domaine de stabilité sous champ, il existe donc des transitions de phase para/AF sous champ.

Au contraire, il existe une transition de phase para/AF sous champ suffisamment faible pour permettre qu'un ordre AF s'installe. Le domaine de stabilité de l'AF, représenté en grisé sur la Figure 6(b), est symétrique par rapport à l'axe de la température.

A.6. Ordre magnétique à grande distance et diffraction de neutrons

Dans le cas d'un réseau cristallin, la densité de diffuseurs est invariable pour toute translation \vec{T} séparant deux nœuds :

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (\text{A.20})$$

C'est donc une fonction périodique, pouvant être décomposée en série de Fourier :

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{A.21})$$

L'amplitude de l'onde électromagnétique diffusée F , qui est proportionnelle à la transformée de Fourier de la distribution d'objets diffuseurs, sera alors :

$$F \cong \int n(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\vec{G}} \int n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \vec{Q}) \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.22})$$

Elle n'est non nulle que pour des vecteurs de diffusion \vec{Q} égaux à un vecteur \vec{G} du réseau réciproque.

Rappelons que le vecteur de diffusion \vec{Q} est la différence entre les vecteurs d'onde diffusé et incident. Il est lié à l'angle θ entre ces deux vecteurs par la relation :

$$Q = \|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{A.23})$$

L'intensité diffusée est le produit de convolution de l'amplitude F avec son conjugué F^* :

$$I = F * F^* \quad (\text{A.24})$$

Imaginons le cas le plus simple, le peigne de Dirac. L'intensité diffusée est donc également un peigne de Dirac :

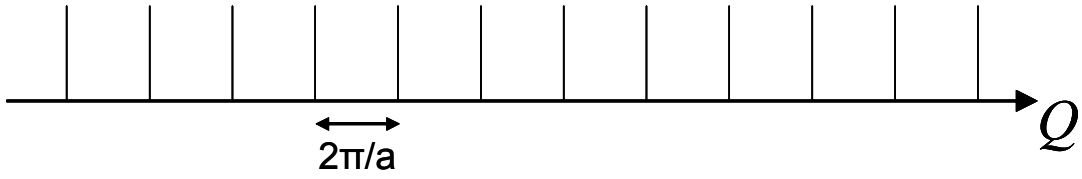


Figure 7

L'intensité diffusée par un peigne de Dirac est un peigne de Dirac également, de période $2\pi/a$.

Considérons maintenant l'ordre à grande distance limité par la taille du cristal, ou une quelconque autre raison limitant la portée de cet ordre à une distance ξ . Le nombre de diffuseurs $n(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$n(\vec{r}) = n_{\text{réseau}}(\vec{r})h(\vec{r}) = \left[\sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \right] h(\vec{r}) \quad (\text{A.25})$$

$h(\vec{r})$ est une fonction créneau, égale à l'unité pour $-\xi/2 < r < \xi/2$, nulle pour toute autre valeur de r . Nous appellerons $H(\vec{r})$ sa transformée de Fourier.

Tant que l'on respecte la condition $-\xi/2 < r < \xi/2$, l'équation (A.22) reste juste. Mais pour \vec{r} quelconque elle devient :

$$F \cong \sum_{\vec{G}} \left[\left(\int n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \vec{Q}) \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right) * H(\vec{Q}) \right] \quad (\text{A.26})$$

Posons :

$$F_{\text{réseau}} \cong \sum_{\vec{G}} \left[\left(\int n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \vec{Q}) \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right) \right] \quad (\text{A.27})$$

L'intensité s'écrit alors :

$$I \cong \left[F_{\text{réseau}} * F_{\text{réseau}}^* \right] * \left[H * H^* \right] \quad (\text{A.28})$$

Chaque pic du diffractogramme va donc être convolué par l'intensité sans dimension, normée à 1 à $Q=0$, diffusée par les grands objets de taille ξ contenant l'ordre à grande distance. Cette diffusion « aux petits angles », dont nous avons étudié la théorie en détail au chapitre précédent, peut donc être observée non seulement à $Q=0$, mais aussi sur chacun des pics des diffractogrammes de diffraction de neutrons.

Si l'on peut observer cette intensité également à grands angles, centrée sur les pics de diffraction, on peut légitimement se poser la question : pourquoi étudier la diffusion aux petits angles ? La réponse est simple : parce que la résolution est bien meilleure près de $Q=0$. En effet si l'on dérive l'équation (A.23), on obtient pour la résolution en Q l'expression suivante :

$$\Delta Q = Q \left[\frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{1}{\tan \theta} \Delta \theta \right] \quad (\text{A.29})$$

Plus on est à faible vecteur de diffusion et meilleure est la résolution.

B. DOMAINES DE WEISS ET PAROIS DE BLOCH

B.1. Physique des domaines de Weiss

Afin de minimiser l'énergie due aux lignes de flux magnétique générées par l'aimantation de la phase F, le système va se découper en domaines d'orientation F (domaines de Weiss ²) qui vont ainsi fermer les lignes de flux magnétique et les confiner à l'intérieur de l'échantillon (Figure 8).

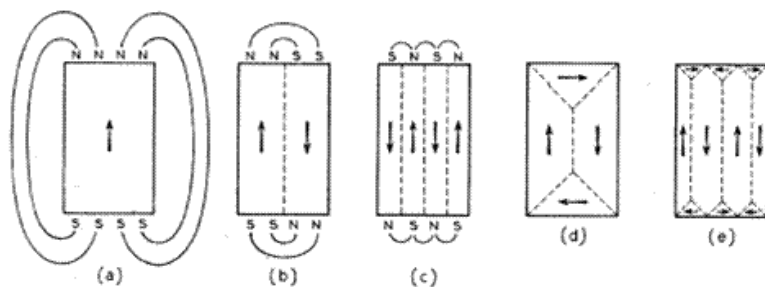


Figure 8

Schématisme de lignes de flux de champ magnétique d'un système présentant des domaines magnétiques de plus en plus complexes, minimisant ainsi l'énergie dipolaire magnétique.

Cette énergie dipolaire magnétique entre en compétition avec l'énergie magnéto-cristalline qui favorise l'orientation du magnétisme dans une seule direction. Le découpage en domaines de tailles finies, d'orientations différentes et qui permet de minimiser l'énergie

dipolaire magnétique, va donc à contrario augmenter le coût en énergie d'anisotropie magnéto-cristalline.

Du fait de l'anisotropie magnéto-cristalline, les aimantations de deux domaines voisins seront antiparallèles, orientées selon la direction de l'axe de facile aimantation. Seule l'interface coûte alors de l'énergie car elle se caractérise par une aimantation changeante (Figure 9), progressive d'un domaine à l'autre, ce qui correspond à un gain en énergie magnétocristalline d'autant plus grand que les interfaces sont étendues et leur nombre important.

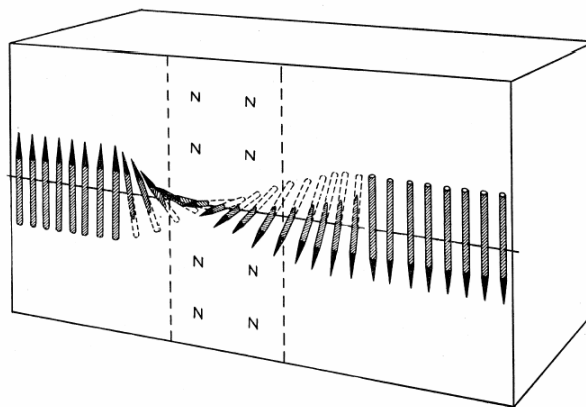


Figure 9

Schématisme d'une paroi de Bloch entre domaines magnétiques à 180°. L'aimantation varie continûment d'un domaine à l'autre sur la largeur de l'interface. L'aimantation reste toujours parallèle au plan de l'interface.

La taille des domaines dépendra très fortement de la forme et de la taille du cristal. Par contre l'épaisseur des parois dépend directement du rapport entre la constante J de couplage d'échange magnétique et la constante K d'anisotropie magnétocristalline :

$$\xi = \pi S \sqrt{\frac{J}{Ka}} \quad (\text{B.1})$$

où a est la distance entre spins S (la maille du cristal).

B.2. Conséquences sur les courbes d'aimantation

Quand on applique le champ magnétique sur un système présentant des domaines F, il se produit dans un premier temps un mouvement des parois de domaines, favorisant la croissance des domaines dont l'aimantation présente l'angle le plus faible avec le champ magnétique (insert de la Figure 10). L'évolution de l'aimantation n'est donc pas abrupte comme dans le cas d'un système monodomaine (Figure 3). A plus forts champs, c'est enfin l'aimantation des domaines qui va s'orienter dans la direction du champ, la saturation est donc atteinte progressivement.

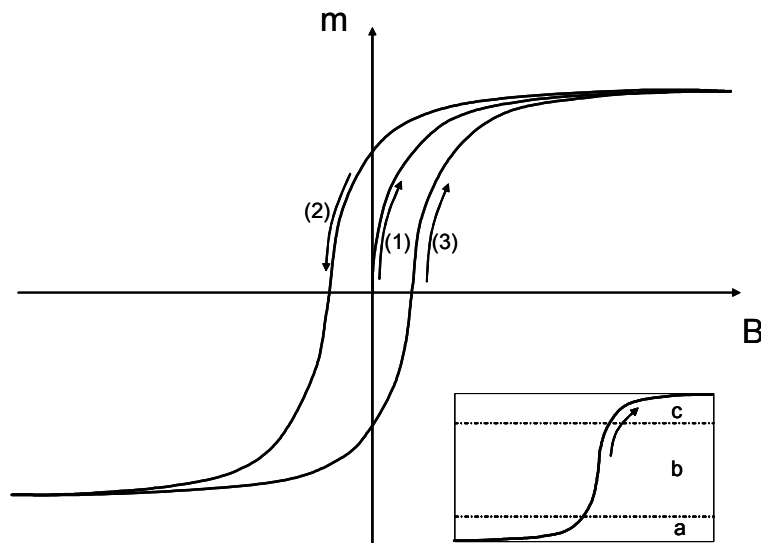


Figure 10

Cycle d'hystérésis dans un système présentant des domaines d'orientation F. En insert : le champ magnétique va tout d'abord induire un mouvement réversible des parois de Bloch (a), favorisant ainsi les domaines dont l'aimantation forme l'angle le plus faible avec le champ magnétique. A plus forts champs le déplacement des parois devient irréversible (b), enfin le champ magnétique va orienter l'aimantation pour atteindre la saturation (c).

B.3. Effet sur les pics de diffraction de neutrons

Si comme nous venons de le voir, les courbes d'aimantation sont très fortement affectées par l'existence de domaines, la diffraction par le réseau, elle, le sera très peu. Les pics gardent leur intensité. Ils seront convolués par la diffusion par les domaines de taille ξ , mais comme cette taille est grande, en général de l'ordre du micron, elle n'affecte pas (ou presque) la largeur des pics.

B.4. Diffusion aux petits angles par les domaines magnétiques

Comme on peut le voir sur la Figure 10, l'orientation de l'aimantation varie progressivement de 180° sur l'épaisseur de la paroi, mais reste toujours parallèle au plan de l'interface. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la densité de longueur de diffusion magnétique est proportionnelle à l'angle α entre l'aimantation locale et le vecteur de diffusion. Puisque l'orientation varie continûment d'un domaine à l'autre, il va en être de même pour ρ . L'interface entre les deux domaines n'est donc pas abrupte en terme de diffusion, mais progressive, diffuse. Le profil de longueur de diffusion d'une interface à un vecteur d'onde donné va dépendre de l'orientation entre le plan de cette l'interface et le vecteur de diffusion. Par exemple, une interface orthogonale au vecteur de diffusion apparaîtra avec un profil sinusoïdal.

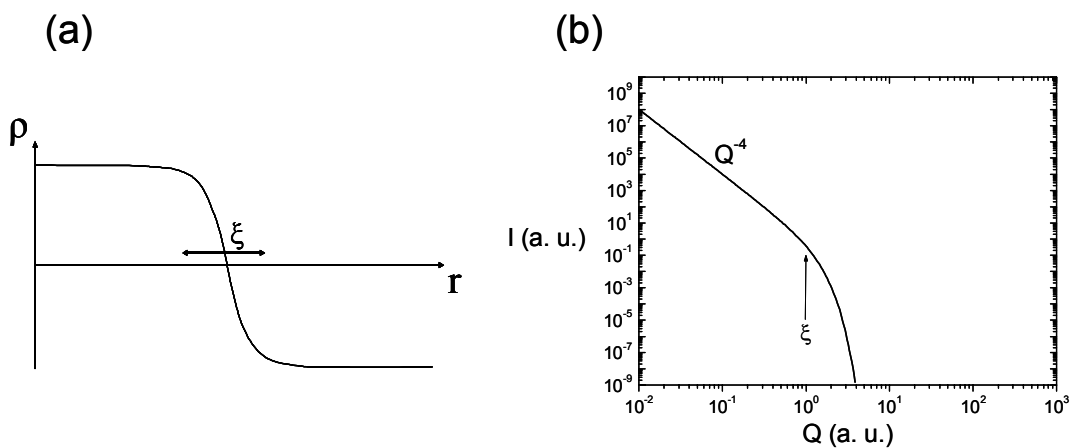


Figure 11

(a) Evolution de la densité de longueur de diffusion dans la direction orthogonale au plan de l'interface entre deux domaines, dans le cas d'un vecteur de diffusion orthogonal à la direction de l'aimantation. (b) Diffusion d'une telle interface : en Q^{-4} pour $Q\xi \ll 1$, nulle pour $Q\xi \gg 1$.

Les domaines F sont des objets typiquement grands (de l'ordre du micromètre) vis-à-vis de la fenêtre d'observation en diffusion de neutrons aux petits angles. Seule la diffusion par leurs interfaces peut éventuellement être observée aux plus faibles valeurs de vecteur de diffusion. Elle se caractérise par une loi de Porod (diffusion en Q^{-4}) jusqu'à des vecteurs de diffusion correspondant à ξ^{-1} .

C. FLUCTUATIONS CRITIQUES

C.1. Théorie de Ginsburg-Landau

Reprenons la théorie de champ moyen du ferromagnétisme exposée au début du chapitre pour y introduire la notion de fluctuations. Nous allons utiliser le formalisme de la théorie phénoménologique des transitions de phase de Ginsburg-Landau ³, applicable au ferromagnétisme dans l'approximation de champ moyen. L'idée est qu'aux abords de la température de transition T_C , des fluctuations critiques apparaissent avec une longueur de corrélation ξ . L'énergie libre de Ginsburg-Landau ³ tenant compte de ces fluctuations s'écrit ainsi :

$$F_{G-L} = -hm(r) + \frac{a}{2}m(r)^2 + \frac{b}{4}m(r)^4 + \frac{c}{2}|\vec{\nabla}m(r)|^2 \dots \quad (C.1)$$

Le premier terme est le terme d'interaction avec le champ magnétique h . $m(r)$ est l'aimantation locale (paramètre d'ordre). $\frac{c}{2}|\vec{\nabla}m(r)|^2$ est le terme dû aux fluctuations spatiales, introduit par Ginsburg. a dépend de la température : $a = a_0(T - T_C)$, b et c sont des constantes.

En tenant compte des fluctuations δm l'aimantation s'écrit :

$$m(r) = \langle m \rangle + \delta m(r) \quad (C.2)$$

La résolution de l'équation (C.1) à l'équilibre, c'est-à-dire en négligeant donc le terme de fluctuation, donc en posant $m(r) = \langle m \rangle$, nous donne l'aimantation moyenne :

$$\langle m \rangle = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b}(T_C - T)} \quad (C.3)$$

La minimisation de l'énergie libre (C.1) en ne tenant compte que des termes du premier ordre en δm (approximation de la réponse linéaire) conduit à :

$$\delta m(r) = \frac{h_0}{4\pi c} r^{-1} \exp(-r/\xi) \quad (C.4)$$

avec

$$\xi = \begin{cases} \left(\frac{d}{a_0(T - T_C)} \right)^\nu & T > T_C \\ \left(\frac{d}{2a_0(T - T_C)} \right)^\nu & T < T_C \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

où l'exposant critique ν est égal à $1/2$ dans le cadre d'un calcul de champ moyen (c'est-à-dire en faisant l'approximation suivante : $m^4(r) = \langle m^2 \rangle m^2(r)$).

En approximation de la réponse linéaire, la fonction de corrélation :

$$g(r) = \langle m(\vec{r}'+\vec{r})m(\vec{r}') \rangle_{\vec{r}'} - \langle m(\vec{r}'+\vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} \langle m(\vec{r}') \rangle_{\vec{r}'} \quad (\text{C.6})$$

est proportionnelle aux fluctuations d'aimantation :

$$g(r) = \frac{k_B T}{h_0} \delta m(r) = \frac{k_B T}{4\pi d} r^{-1} \exp(-r/\xi) \quad (\text{C.7})$$

C.2. Diffusion aux petits angles

L'intensité diffusée par un système décrit par cette fonction de corrélation, exprimée en cm^{-1} , s'écrit (d'après (C.92), chapitre II) :

$$I(Q) = \overline{\eta^2} \frac{k_B T}{d} \frac{4\xi^2}{[1 + Q^2 \xi^2]} \quad (\text{C.8})$$

$\overline{\eta^2}$ est la moyenne du carré des fluctuations de densité de diffusion. L'intensité a donc une forme Lorentzienne.

C.3. Modèle de l'amas de particules répondant à une statistique de fluctuations critiques

L'expression (C.8) ne tient compte d'aucune limite de taille. Hors, dans un système, les fluctuations ne peuvent être infiniment petites, il faut donc considérer une limite, ne serait-ce que la taille de la maille cristalline. Nous proposons donc, pour tenir compte de cette limite, de calculer le facteur de structure d'objets (que l'on supposera de symétrie sphérique pour plus de simplicité) dont la statistique de distribution dans l'espace suit la théorie des fluctuations.

Nous allons donc maintenant considérer notre système comme un amas de particules magnétiques corrélées. Rappelons que le facteur de structure d'un amas de particules décrit par la distribution radiale ⁵ :

$$P(r) = \langle P(r) \rangle + \Delta P(r) \quad (C.9)$$

s'écrit (cf. chapitre II) :

$$S(Q) = 1 + \int_{r=0}^{\infty} \Delta P(r) \quad (C.10)$$

La distribution radiale $P(r)$ est la probabilité de trouver une particule dans un volume dV à une distance r d'une autre (cf. chapitre II). $\Delta P(r)$ est alors l'écart par rapport à la valeur moyenne $\langle P(r) \rangle$ (cf. chapitre II), autrement dit la fluctuation de distribution radiale. Puisque les particules sont magnétiques, nous pouvons associer à cette fluctuation de distribution une fluctuation d'aimantation $\Delta m(r)dV$ proportionnelle à $\Delta P(r)$:

$$\Delta P(r) \propto \Delta m(r)dV \quad (C.11)$$

Le facteur de proportionnalité est indépendant de la température. Utilisons l'expression de la fluctuation d'aimantation par unité de volume $\Delta m(r)$ déduite d'une approche de Landau ³ :

$$\Delta m(r) \propto r^{-1} \exp(-r/\xi) \quad (C.12)$$

ξ est la longueur de corrélation. Le facteur de proportionnalité est indépendant de la température. Le facteur de structure (C.10) s'exprime alors :

$$S(Q) = 1 + \int_{r=0}^{\infty} \Delta P(r) = 1 + K_2 \frac{\xi^2}{1 + Q^2 \xi^2} \quad (C.13)$$

où K est indépendant de la température.

L'intensité diffusée par cet amas de particule s'écrit alors :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 V_p S(Q) P(Q) = K_1 \left(1 + K_2 \frac{\xi^2}{1 + Q^2 \xi^2}\right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) \quad (\text{C.14})$$

K_1 s'exprime comme suit :

$$K_1 = \phi(\Delta\rho)^2 V_p \quad (\text{C.15})$$

où ϕ est la fraction de phase occupée par les particules. $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion entre les particules et le milieu qui les entoure. $P(Q) = \exp(-Q^2 r_0^2 / 5)$ est leur facteur de forme en supposant ces particules sphériques, de rayon r_0 , exprimé dans l'approximation de Guinier. $V_p = 4/3 \pi r_0^3$ est le volume d'une particule.

D. SEPARATION DE PHASE

D.1. Séparation de phase macroscopique

D.1.a. Physique de la séparation de phase macroscopique

On parle de système à séparation de phase macroscopique entre deux états A et B lorsque les tailles des domaines respectifs de chaque phase les rendent indépendantes l'une de l'autre. L'énergie totale du système E est donc tout simplement la somme des énergies E_A et E_B de chaque état :

$$E = (1 - \phi)E_A + \phi E_B \quad (\text{D.1})$$

Il n'existe aucune énergie de couplage ou d'interface entre ces états. Si ces états A et B peuvent être décrits par une quelconque variable extensive x (c'est-à-dire une variable qui augmente proportionnellement à la quantité de matière), l'évolution de l'énergie de l'état de séparation de phase en fonction de cette variable est alors linéaire entre ces deux états.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les matériaux que nous allons étudier présentent un ordre AF de couplage J associé à l'ouverture d'un gap en milieu de zone de Brillouin, pour une quantité de porteurs de 50%. Pour des quantités de porteurs plus faibles, des trous apparaissent dans la bande de valence. Des électrons peuvent alors migrer par mécanisme de double échange d'amplitude t . Le spin s de ces électrons en migration va être en interaction ferromagnétique avec le spin S des électrons localisés, du fait d'un fort couplage de Hund J_H . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit ainsi ⁴ :

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) - J_H \sum_i S_i s_i + J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (D.2)$$

La solution de cet Hamiltonien est un état canté, c'est-à-dire un état AF présentant une composante F. L'énergie de cet état va dépendre de la densité électronique n , et a été représentée Figure 12, en trait gras.

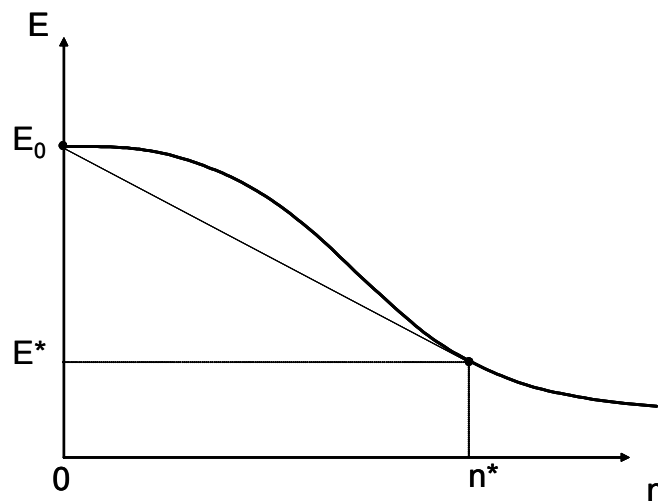


Figure 12

Evolution de l'énergie d'un système homogène décrite par l'Hamiltonien (D.2) (ligne épaisse) en fonction de la densité électronique n . Pour $n < n^*$, la compressibilité électronique (courbure de l'énergie) est négative, l'énergie d'un système inhomogène (à séparation de phase d'énergies E_0 et E^*) est plus favorable (ligne fine).

On remarque qu'il existe une densité n^* en dessous de laquelle la courbure de l'énergie (que l'on appelle aussi compressibilité électronique κ^{-1}) :

$$\kappa^{-1} = \frac{d^2 E}{d^2 n} \quad (\text{D.3})$$

est négative. Il existe alors une multitude de cordes plus basses en énergie joignant deux points de cette courbe, c'est-à-dire deux solutions homogènes de l'Hamiltonien (D.2). Comme nous l'avons vu plus haut, ces segments correspondent à l'énergie d'un système inhomogène contenant les deux états, indépendants, correspondants aux deux extrémités de la corde.

Si la courbure de l'énergie est négative, il existe donc un état inhomogène plus favorable en énergie que l'état homogène. La plus basse de toutes ces cordes, donc la plus favorable en énergie, est celle passant par la tangente en n^* et en $n=0$. Le système choisit donc un état de séparation de phase, entre les deux phases correspondants aux densités d'électrons $n=0$ et n^* , c'est-à-dire entre F et AF.

On parle ici de phases qui coexistent sans interactions, séparées donc à suffisamment grande échelle pour que la portée des interactions soit négligeable par rapport à la taille des domaines, et que la quantité d'interface rende négligeable leur contribution à l'énergie du système.

Le problème qui se pose dans l'estimation de l'énergie de nos systèmes, est que cette courbure de l'énergie correspond à des écarts de l'ordre de 1meV entre l'état homogène et l'état de séparation de phase, alors que les énergies en jeu sont de l'ordre de l'eV. Il est donc très difficile d'atteindre la précision de calcul permettant de prévoir si un système sera à séparation de phase ou non.

D.1.b. Conséquences sur les courbes d'aimantation

Un système à séparation de phase F/AF présentera une aimantation macroscopique totale qui sera la somme des contributions des deux phases F et AF considérées indépendantes (Figure 13) :

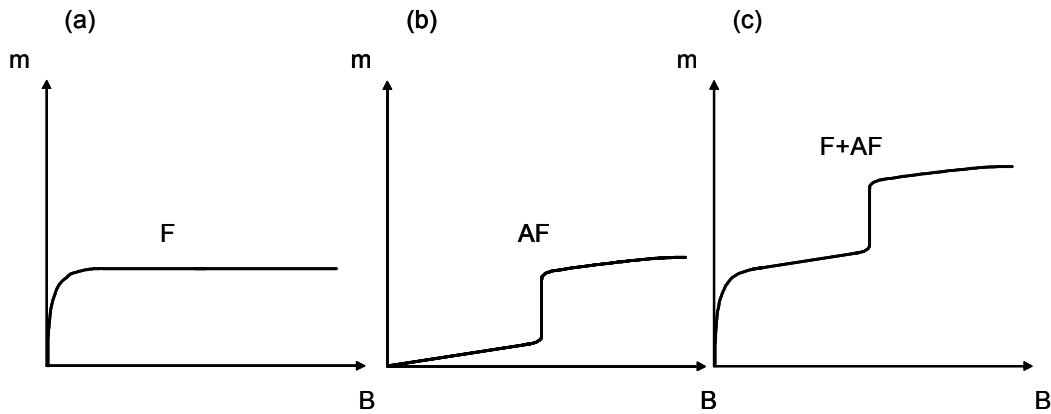


Figure 13

(a) Aimantation de la part de F de l'échantillon considérée seule. (b) Aimantation de la part d'AF de l'échantillon considérée seule. (c) Aimantation d'un système à séparation de phase F/AF sans interactions entre ces phases : l'aimantation totale est la somme de l'aimantation des deux phases considérées seules.

Analysons l'évolution sous champ magnétique de l'aimantation d'un système à séparation de phase F/AF (Figure 13(c)). La courbure à faibles champs est due à l'orientation des domaines F. A plus fort champ, l'aimantation suit un régime de pente constante due à la susceptibilité de l'AF. Ensuite, l'aimantation augmente brusquement : c'est la transformation métamagnétique (« spin-flip » ou « spin-flop » selon la force de l'anisotropie magnétocristalline) de l'AF en F. La pente possible à plus fort champ, plus faible, est toujours due à l'AF pas encore totalement orienté par le champ.

La quantité de F peut être estimée en mesurant la projection sur l'axe vertical de la tangente à l'aimantation dans son régime de pente constante à champ intermédiaire et en la divisant par l'aimantation à saturation (Figure 14).

Le contraste magnétique de densité de longueur de diffusion, indispensable au traitement quantitatif des données de diffusion aux petits angles, se calcule de la sorte :

$$(\Delta\rho_M)^2 = (\rho_F - \rho_{AF})^2 = \delta^2 (\chi_{AF} \mu_0 H)^2 \quad (D.4)$$

δ est une constante donnée au chapitre II, χ_{AF} est la susceptibilité de la phase AF, tout simplement la pente de la courbe d'aimantation dans son régime de pente constante à champs intermédiaires.

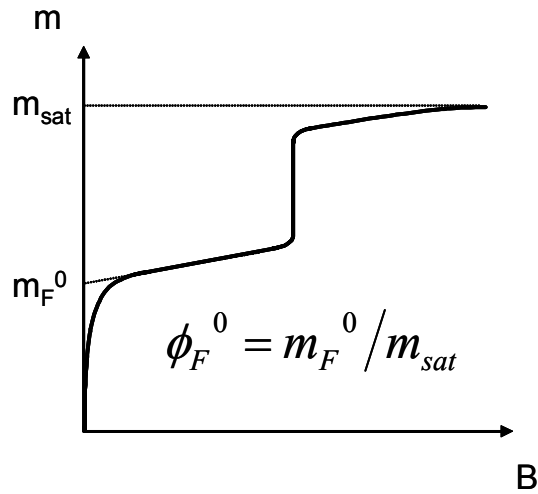


Figure 14

Aimantation d'un système à séparation de phase F/AF en fonction du champ magnétique. La quantité ϕ_F^0 de phase F est le rapport de la projection du régime de pente constante m_F^0 et de l'aimantation à saturation m_{sat} .

D.1.c. Observation de la séparation de phase macroscopique en DNPA

Puisqu'elles sont séparées à une échelle macroscopique (typiquement supérieure au micron), si un signal est visible dans la gamme de Q que nous pouvons étudier, ce ne sera que la diffusion dans le régime de Porod⁵, c'est-à-dire la diffusion par les interfaces. Si ces interfaces sont abruptes, elles diffuseront en Q^{-4} (loi de Porod).

Si elles sont rugueuses avec une taille caractéristique des rugosités ξ (Figure 15), elles diffuseront en Q^{-4} pour $Q\xi \ll 1$, et en Q^{-n} , avec $3 < n < 4$ pour $Q\xi \gg 1$ (cf. paragraphe C.4.c.ii., chapitre II).

Si elles sont diffuses (si l'aimantation change progressivement sur une largeur ξ), alors comme dans le cas des domaines magnétiques (Figure 11(b)), l'intensité chutera très vite autour de $Q\xi = 1$ et sera nulle pour $Q\xi \gg 1$.

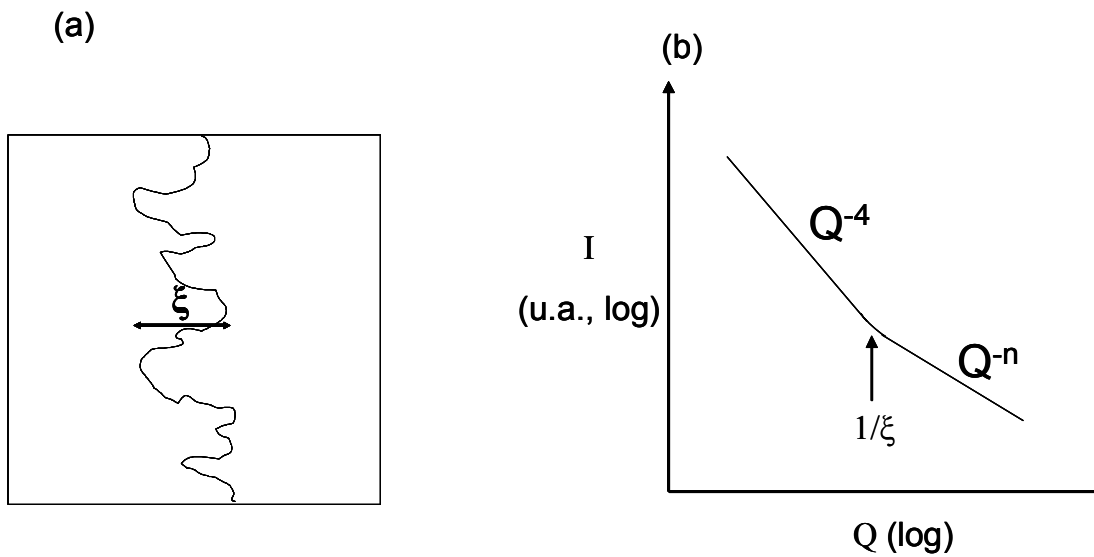


Figure 15

(a) Représentation schématique d'une interface de séparation de phase rugueuse. La longueur ξ caractérise la rugosité d'interface. Pour $Q\xi \ll 1$ cette interface diffusera en loi de Porod⁵ (Q^{-4}), pour $Q\xi \gg 1$ elle diffusera en Q^{-n} , $3 < n < 4$. (b)

D.2. Séparation de phase mésoscopique

L'échelle mésoscopique, qui s'étend typiquement de la centaine de nanomètres au micron, est une échelle à laquelle les couplages entre domaines de séparation de phase sont négligeables, mais où la contribution de l'énergie d'interface doit être prise en compte. Cette énergie peut être d'origine dipolaire magnétique, élastique, ou encore provenir de frustrations des couplages d'échanges à l'interface entre domaines de séparation de phase. Elles peuvent éventuellement induire une géométrie particulière des domaines de séparation de phase afin de minimiser leur contribution à l'énergie.

La largeur des domaines de séparation de phase peut être déterminée par l'étude de la largeur des pics de diffraction haute résolution de neutrons (magnétique et structurale) ou de rayons X (structurale uniquement). Comme dans le cas de la séparation de phase macroscopique, ils sont trop grands pour que l'on puisse observer leur facteur de forme, seule la diffusion par les interfaces sera éventuellement observée comme cela a déjà été discuté dans le cas de la séparation de phase macroscopique.

D.3. Séparation de phase nanométrique

Il existe une multitude de familles d'objets magnétiques nanométriques répondant chacune à une physique différente. Les polarons discutés au chapitre I sont un exemple, les fluctuations critiques dont nous venons de parler au paragraphe précédent peuvent également être considérées comme une forme de séparation de phase nanométrique.

De manière générale, dans la littérature, deux origines sont invoquées pour expliquer l'existence de séparation de phase nanométrique :

- d'une part la nécessité pour le système de créer, dans la matrice AF, des clusters F de petite taille contenant des charges en excès par rapport à la matrice afin d'assurer sa neutralité de charge ⁴.

- d'autre part une forte répulsion de Coulomb, interaction qui n'est pas prise en compte pour expliquer la séparation de phase mésoscopique, et qui a tendance à favoriser une ségrégation de charges à petite échelle ⁴.

Le problème de la séparation de phase nanométrique est que les domaines de chaque phase sont de l'ordre de grandeur des portées des interactions entre moments magnétiques. Les deux phases ne peuvent donc plus être considérées indépendantes, la réponse du système n'est donc plus la somme des réponses de chaque phase considérée indépendamment, comme c'était le cas pour la séparation de phase mésoscopique. Pour cette raison, les conséquences sur l'aimantation macroscopique de domaines magnétiques nanométriques sont difficilement prévisibles. De plus, à cette échelle, beaucoup de phénomènes doivent être traités quantiquement. Enfin des domaines nanométriques généreront des pics de diffraction extrêmement larges, voir même indissociables du bruit de fond.

La technique reine pour étudier la séparation de phase nanométrique est donc la diffusion de neutrons aux petits angles qui permet d'observer la diffusion d'objets de 2 à 200Å (cf. chapitre II). Par cette technique, on observe en fait la transformée de Fourier des corrélations à l'échelle nanométrique, ce qui permet d'avoir des informations sur la taille, la forme et les corrélations entre domaines magnétiques nanométriques. Nous espérons donc obtenir avec cette technique des informations précieuses pour avancer dans la compréhension de la physique du magnétisme à cette échelle.

Remarque : Le terme domaine est couramment utilisé pour désigner des domaines magnétiques (domaines de Weiss) et des domaines de séparation de phase. Pour éviter toute confusion, dans la suite de ce manuscrit, nous n'utiliserons le terme domaine pour des domaines magnétiques d'une phase F. On parlera de clusters pour la séparation de phase.

E. CONCLUSION

La physique du F et de l'AF à grande distance est aujourd'hui bien connue, ainsi que l'origine de la séparation de phase macroscopique entre ces deux phases. Par contre, la physique de la séparation de phase à l'échelle nanométrique ou mésoscopique semble multiple et reste très floue. Nous avons donc très peu d'informations sur ce que nous allons mesurer dans nos échantillons en diffusion de neutrons aux petits angles.

Les courbes d'aimantation sont des mesures moyennes macroscopiques, elles ne permettent donc pas de distinguer les contributions des différentes échelles de taille. La séparation de phase macroscopique et mésoscopique ainsi que les domaines de Weiss sont des objets de grandes tailles. Si leur diffusion est observée, ce sera aux plus petits vecteurs de diffusion. La séparation de phase nanométrique, elle, diffusera sur toute la gamme de vecteurs de diffusion que nous pouvons atteindre aux petits angles, cette technique nous permettra donc d'obtenir un maximum d'informations sur ces objets dont, au contraire, nous connaissons très peu de chose au commencement de cette thèse.

Références Bibliographiques

¹ L. Néel, *Ann. Phys.* **5**, 232 (1936)

² C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949)

³ L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd edition, volume 5, Pergamon Press, 1980.

⁴ M. Yu. Kagan et al., *Eur. Phys. J. B* **12**, 217 (1999)

⁵ G. Porod, in *Small Angle X-ray Scattering*, edited by O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1983, p. 35.

Chapitre 4 : Présentation des échantillons étudiés

Dans ce chapitre nous présentons les échantillons que nous avons mesurés en diffusion de neutrons aux petits angles. Nous avons mesuré trois monocristaux dans la zone $0.3 < x < 0.4$ du diagramme de phase de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Nous avons décidé de mesurer également deux composés purement FI, $x=0.15$ et $x=0.20$, afin de servir de référence.

Les évolutions de l'aimantation et de la conductivité de ces échantillons sous l'effet du champ magnétique ont également été étudiées et seront présentées dans ce chapitre.

A. ESTIMATION DES COMPOSITIONS	119
A.1. Composés CMR $0.3 < x < 0.4$	119
A.2. Composés monophasés ferromagnétiques isolants $0.15 < x < 0.20$	120
B. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX CMR	120
B.1. Transitions métamagnétiques.....	120
B.2. Transitions isolant-métal.....	123
C. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX FI.....	124
C.1. Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique.....	124
C.2. Mesures de transport	125
D. CONCLUSION.....	125

A. ESTIMATION DES COMPOSITIONS

Les monocristaux que nous avons étudiés se présentent sous la forme de demi-cylindres (les cylindres de 5mm de diamètre issus du four à image ont été coupés en morceaux de 1cm de long puis coupés à nouveau en deux parties égales dans le sens de la longueur). Leurs compositions ont été mesurées par une analyse EDS au microscope électronique à balayage (MEB).

A.1. Composés CMR $0.3 < x < 0.4$

Nous avons d'abord mesuré 3 monocristaux présentant un effet CMR. Ch. Martin et ses collaborateurs¹ ont montré que l'aimantation à basse température varie très fortement avec la composition x dans la zone du diagramme de phase $0.3 < x < 0.4$ de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (cf. chapitre I). L'aimantation à basse température permet donc une estimation de la composition avec une précision souvent meilleure qu'avec l'analyse EDS. Nous avons donc mesuré cette aimantation dans les mêmes conditions que ces auteurs (soit à 4.2K, sous 1.45T). En reportant cette aimantation (Figure 1), nous avons pu estimer avec précision les compositions de nos cristaux, résumées dans le tableau de la Figure 2.

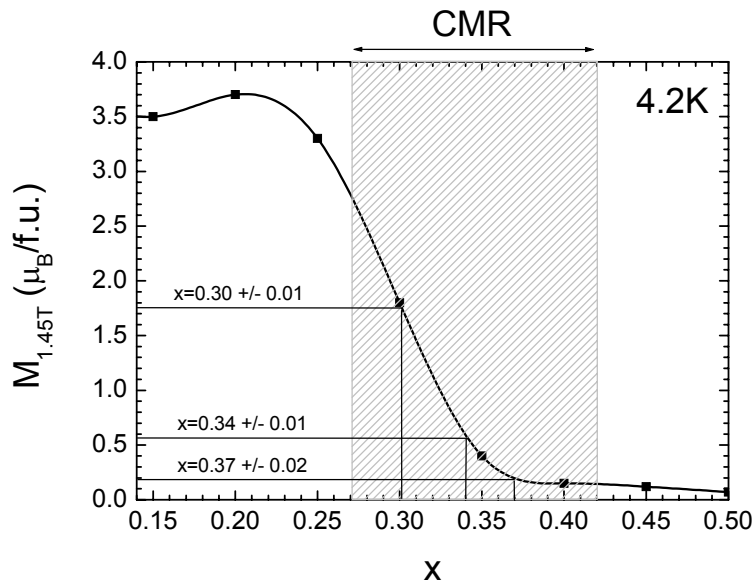


Figure 1

Variation de l'aimantation à 4.2K, sous 1.45T de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ d'après C. Martin et ses collaborateurs ¹. Les aimantations de nos échantillons mesurées dans les mêmes conditions ont été reportées sur cette courbe.

Dans le tableau suivant, nous avons reporté les différentes mesures des compositions de ces échantillons.

composition x EDS	composition x aimantation	composition retenue	pourcentage de phase FI
0.32 +/- 0.02	0.30 +/- 0.01	0.30 +/- 0.01	30% +/- 3%
0.34 +/- 0.02	0.34 +/- 0.01	0.34 +/- 0.01	6% +/- 0.5%
0.38 +/- 0.02	0.37 +/- 0.02	0.37 +/- 0.02	0.3% +/- 0.1%

Figure 2

Compositions mesurées par analyse EDS et d'après l'aimantation à 4.2K sous 1.45T (Figure 1).

A la précision expérimentale près, les compositions données par les deux techniques sont égales. Nous avons choisi pour chaque échantillon CMR la composition donnée par la technique d'aimantation offrant la meilleure précision dans cette gamme de composition x (cf. Figure 2).

A.2. Composés monophasés ferromagnétiques isolants $0.15 < x < 0.20$

Nous avons également mesuré deux échantillons monocristallins de compositions $x=0.15 \pm 0.02$ et $x=0.20 \pm 0.02$. Comme on peut le voir sur la Figure 1, l'aimantation à basse température varie très peu avec x entre $x=0.15$ et $x=0.20$. Elle n'a donc aucun intérêt pour déterminer la composition puisqu'elle ne permettra une estimation des compositions qu'avec une précision beaucoup moins bonne que l'analyse EDS.

B. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX CMR

B.1. Transitions métamagnétiques

Les échantillons destinés aux mesures DNPA sont trop volumineux pour être mesurés au PPMS 9T, nous avons donc dû les mesurer au MPMS à SQUID qui est limité à 5.5T. Le cylindre de composition $x=0.30$ est homogène, nous avons donc pu découper un autre

échantillon, plus petit, afin de le mesurer dans le PPMS jusqu'à 9T. Jusqu'à 5.5T, nous avons vérifié dans le MPMS à SQUID que l'échantillon DNPA a exactement la même caractéristique $M(H)$. Pour chacune des compositions $x=0.34$ et $x=0.37$, nous ne disposons que d'un seul échantillon, de grande taille puisque dédié aux mesures de diffusion de neutrons. Les courbes d'aimantation présentées ici ont donc été mesurées au MPMS.

Observons maintenant les courbes d'aimantation de ces 3 échantillons (Figure 3a et b).

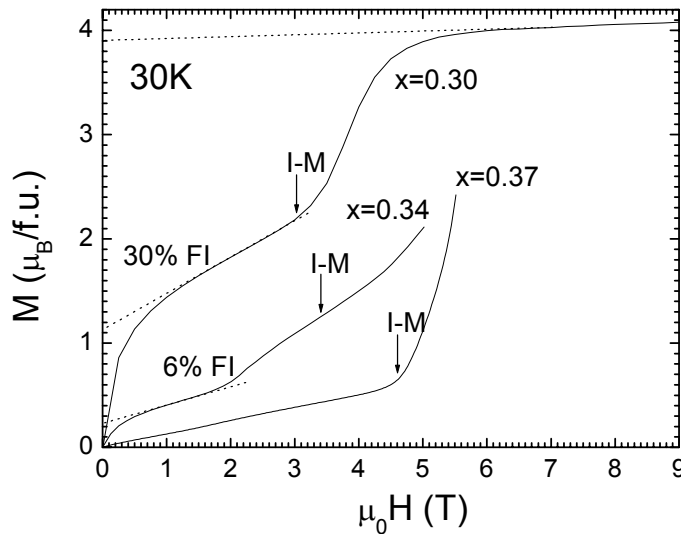


Figure 3

Aimantation en fonction du champ magnétique à 30K de nos 3 échantillons $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$.

Tout d'abord, on remarque que toutes les courbes présentent un régime de pente constante : de 1.5T à 2.5T pour l'échantillon $x=0.30$, de 0.7 à 1.5T pour l'échantillon $x=0.34$ et enfin de 0T à 4.5T pour l'échantillon $x=0.37$. Nous attribuons cette pente à la susceptibilité de la phase AF. Les susceptibilités des phases AF-I estimées d'après les courbes d'aimantation des 3 échantillons, sont résumées dans le tableau de la Figure 4 :

composition	Susceptibilité de l'AF
$x=0.30$	$0.48 \pm 0.04 \mu_B/T$
$x=0.34$	$0.20 \pm 0.02 \mu_B/T$
$x=0.37$	$0.12 \pm 0.01 \mu_B/T$

Figure 4

Susceptibilités de la phase AFI estimée d'après les courbes d'aimantation à 30K de la Figure 3.

A champ plus fort, les 3 échantillons présentent une transition magnétique, très molle pour l'échantillon $x=0.34$, très abrupte pour l'échantillon $x=0.37$. Cette transition dans les 3 échantillons est continue, apparemment du second ordre. C'est la transformation de l'AF en F sous l'effet du champ magnétique (métamagnétisme*).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'extrapolation à champ nul du régime de pente constante nous permet d'estimer l'aimantation de la phase F macroscopique en absence de champ magnétique. Il est prouvé aujourd'hui^{2, 3, 4} que dans cette zone du diagramme de phase, les composés présentent une séparation de phase entre une phase antiferromagnétique isolante (AFI) et une phase ferromagnétique isolante (FI).

L'aimantation que l'on obtient par cette méthode est donc l'aimantation saturée de la phase FI. Il nous suffit donc de la comparer à l'aimantation saturée de l'échantillon, lorsque tout l'échantillon est transformé en F, pour estimer la quantité de phase FI. Il faudrait donc diviser l'aimantation extrapolée dans ce régime de champ magnétique par l'aimantation à saturation de l'échantillon⁵.

Seul l'échantillon $x=0.30$ atteint la saturation magnétique dans la plage de champ étudiée (Figure 3). Cette saturation arrive vers 6T. La courbe d'aimantation présente alors une pente faible de 6T à 9T, pouvant être due à l'agitation thermique par exemple ou encore à la contribution au magnétisme des autres ions constituant le cristal (le praséodyme par exemple^{3, 4, 6, 7}), ou enfin à l'AF qui n'est pas encore totalement orienté et présente donc une susceptibilité. Dans les deux premiers cas, la somme des aimantations du F et de l'AF sans champ correspond à la projection sur l'axe vertical de la tangente à 9T. Soit $3.8 \mu_B/f.u.$. Dans le dernier cas, l'aimantation totale F+AF sera atteinte lorsque la pente à fort champ deviendra nulle, c'est alors l'aimantation à 9T qui est la plus proche de la saturation. Nous ne pouvons choisir entre ces deux possibilités. Nous avons donc utilisé la valeur $3.8 \mu_B/f.u.$, et estimé l'incertitude de cette mesure comme correspondant à la différence entre 3.8 et 4.1 $\mu_B/f.u.$, soit 8%. Les pourcentages de phase F macroscopique ainsi obtenus sont reportés dans le tableau de la Figure 2. On trouve 30% de phase FI dans l'échantillon $x=0.30$ et 6% dans l'échantillon $x=0.34$.

* Nous utilisons ici le terme de transition « métamagnétique » de la phase AF. Ce terme est utilisé dans la majorité des publications sur le sujet, pour définir de manière générale la transformation de la phase AF. Mais rien ne nous dit qu'il s'agit précisément de la définition du « métamagnétisme » que nous avons donné au chapitre précédent. L'objet de ce travail est justement de déterminer de quelle manière l'AF se transforme.

Enfin, on observe que l'aimantation est nulle à champ nul, et augmente fortement pour atteindre le régime de pente constante (qui commence à 2T pour $x=0.30$ et 1T pour $x=0.37$). Nous attribuons cette augmentation à l'orientation des domaines magnétiques de la phase FI par le champ magnétique et nous supposons comme I. G. Deac et ses collaborateurs ⁸ que cette orientation est complète au-delà de 1T.

Revenons à la courbe d'aimantation de l'échantillon $x=0.37$. Elle semble linéaire dès 0T, signifiant une quantité nulle de phase F. Mais si on agrandit la zone entre 0 et 3.5T (Figure 5), on s'aperçoit que la projection de la pente à 1T sur l'axe vertical ne se trouve pas à l'origine mais un peu au-dessus. Cela correspond à un pourcentage de phase F d'environ 0.3% +/-0.1%. Ce pourcentage, extrêmement faible, peut tout simplement être attribué à des fluctuations ferromagnétiques nanométriques pouvant exister à 30K. On note également qu'une légère transformation magnétique autour de 2T amène ce pourcentage de F à environ 1%, ce qui correspond à la création de 0.7% de F sous l'effet du champ.

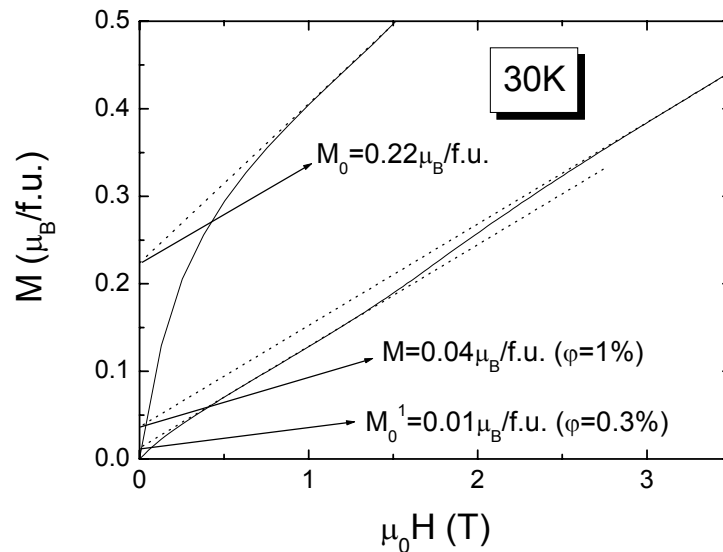


Figure 5

Agrandissement des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique des monocristaux $x=0.34$ et $x=0.37$ de la Figure 3a, aux faibles valeurs de champ magnétique.

B.2. Transitions isolant-métal

La conductivité des trois monocristaux CMR est présentée Figure 6 :

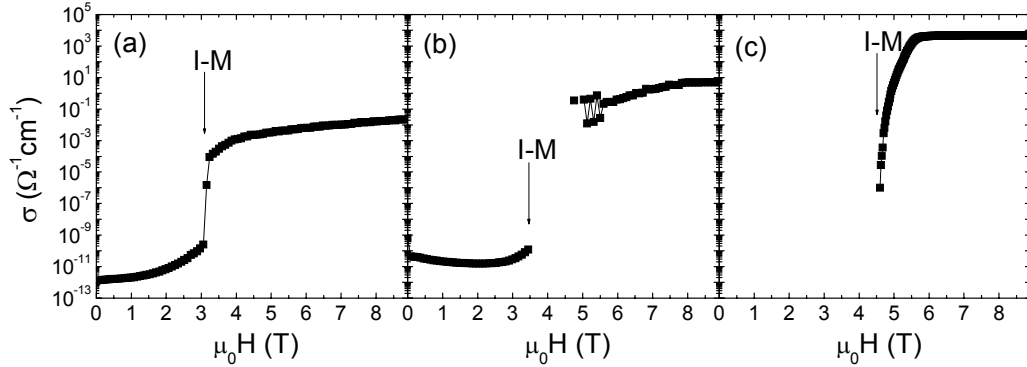


Figure 6

Conductivité des trois monocristaux CMR ((a) : $x=0.30$, (b) : $x=0.34$ et (c) : $x=0.37$) en fonction du champ magnétique à 30K.

Aux faibles champs magnétiques, la conductivité est extrêmement faible, inférieure à $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Aux forts champs magnétiques (9T), la conductivité est assez élevée, de l'ordre de $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour le cristal $x=0.30$ à $400 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour le cristal $x=0.37$. A un champ magnétique donné (3T pour $x=0.30$, 3.4T pour $x=0.34$ et 4.6T pour $x=0.37$) la conductivité augmente brusquement, caractérisant des transitions I-M très abruptes. Ces champs critiques ont été reportés sur les courbes d'aimantation de la Figure 3.

Les transitions I-M que l'on observe dans ces composés sont donc beaucoup plus abruptes que prévues dans les théories de percolation classique à 3D⁹. Nous espérons donc apporter des éléments permettant d'expliquer ce fait en étudiant la diffusion de neutrons aux petits angles par la microstructure magnétique de ces échantillons. En effet, il a été montré que l'existence de corrélations entre clusters métalliques¹⁰, ou encore d'une géométrie particulière de ces derniers¹¹ pouvaient générer des lois de percolation beaucoup plus abruptes que les modèles classiques.

C. MESURES D'AIMANTATION ET DE TRANSPORT DANS LES MONOCRISTAUX FI

C.1. Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique

Nous avons choisi de mesurer deux monocristaux FI de composition $x=0.15$ et $x=0.20$. Leurs courbes d'aimantation sont présentées Figure 7 :

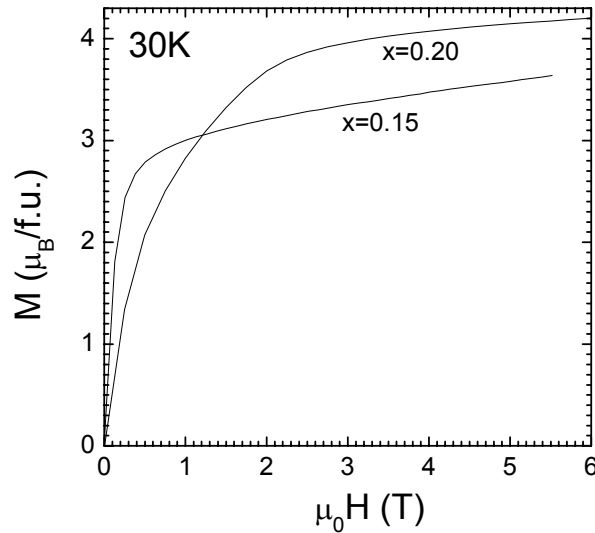


Figure 7

Aimantation en fonction du champ magnétique à 30K des échantillons $x=0.15$ et $x=0.2$.

On remarque que le cristal $x=0.20$ nécessite l'application de plus de 2T afin d'aligner ses domaines magnétiques, alors que le cristal $x=0.15$ ne nécessite que 0.5T. L'aimantation à saturation du cristal $x=0.20$ est plus forte que celle du cristal $x=0.15$, sans doute à cause de la contribution des ions Pr au magnétisme ⁷.

C.2. Mesures de transport

Dans ces cristaux, la conductivité est trop faible pour pouvoir être mesurée à basse température (typiquement plus faible que $10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$) et des champs magnétiques de 9T ne sont pas suffisants pour induire une transition I-M ^{7,12}.

D. CONCLUSION

Nous disposons de 2 monocristaux CMR à séparation de phase mésoscopique FI/AFI : $x=0.30$ et $x=0.34$. Nous avons également un monocristal CMR $x=0.37$ que nous considérons comme totalement AFI. Nous allons donc pouvoir étudier l'effet de la présence de phase FI sur la microstructure magnétique de nos échantillons, et surtout son évolution lors des transitions I-M liées à l'effet CMR. Puisque que nous nous attendons à observer de la diffusion de neutrons aux petits angles par les deux phases FI et AFI, nous allons également mesurer la diffusion par deux monocristaux FI $x=0.15$ et $x=0.20$ afin de pouvoir identifier les diffusions par ces deux phases.

Les 3 échantillons CMR présentent des transitions métamagnétiques à des champs magnétiques que nous allons pouvoir atteindre lors de nos mesures de DNPA. Nous espérons donc obtenir par cette technique des informations importante pour la compréhension des transitions I-M très abruptes que l'on observe dans ces composés. Nos mesures de transport révèlent des transitions I-M très abruptes, du premier ordre. Nous allons chercher une explication de ce fait par l'étude de la séparation de phase magnétique à l'échelle nanométrique par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

Les chapitres suivants seront donc consacrés à l'étude de l'évolution sous champ de la topologie de la séparation de phase lors des transitions métamagnétiques associées aux transitions I-M qui caractérisent les effets CMR que l'on observe dans ces composés.

Références bibliographiques

-
- ¹ C. Martin et al, Phys. Rev. B 60, 12 191 (1999)
 - ² Z. Jirak et al., J. Magn. Magn. Mater. 53, 153 (1985)
 - ³ D. E. Cox et al., Phys. Rev. B 57, 3305 (1998)
 - ⁴ P. G. Radaelli, Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
 - ⁵ S. Mercone et al., Phys. Rev. B 68, 094422 (2003)
 - ⁶ N. Guiblin, thèse de doctorat, Université de Caen (2004).
 - ⁷ N. Guiblin et al., J. Solid State Chem. 177, 3310 (2004)
 - ⁸ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 69, 172408 (2001)
 - ⁹ V. Hardy et al., Phys. Rev. 64, 064402 (2001)
 - ¹⁰ J. Burgy et al., Phys. Rev. B 67, 014410 (2003)
 - ¹¹ A. Celzard et al., Phys. Rev. B 53, 6209 (1996)
 - ¹² R. Kajimoto et al., Phys. Rev. B 69, 054433 (2004)

Chapitre 5 : Etude par DNPA du magnétisme à basse température sans champ et sous champ magnétique faible

Dans ce chapitre nous allons étudier la diffusion aux petits angles par nos monocristaux CMR $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$ à basse température, sans champ et sous champ magnétique modéré (juste assez fort pour orienter les moments magnétiques de la phase FI).

Nous étudierons dans un premier temps l'anisotropie du signal diffusé. Ensuite, nous analyserons quantitativement, par différents modèles géométriques, la diffusion sans champ ainsi que les composantes isotrope et anisotrope de la diffusion sous champ. Enfin, nous analyserons la diffusion de neutrons polarisés.

A. PRESENTATION D'UNE MESURE DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES.....	131
B. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE MODERE	133
B.1. Monocristal CMR $x=0.30$ à très basse température (2K)	133
B.2. Comparaison à 30K entre les trois monocristaux CMR.....	135
B.3. Monocristaux FI $x=0.15$ et $x=0.20$	136
C. ETUDE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE $I_B(Q)$ ORIENTEE PAR LE CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	137
C.1. Analyse de la diffusion I_B à 2K sous 2T dans le monocristal $x=0.30$ par différents modèles de séparation de phase nanométrique.....	138
C.2. Diffusion I_B à basse température dans les monocristaux CMR	143
D. ETUDE DE LA DIFFUSION ISOTROPE $I_A(Q)$ SOUS CHAMP MAGNETIQUE MODERE.....	147
E. ETUDE DE LA DIFFUSION QUI A DISPARU SOUS L'EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE.....	149
F. ETUDE EN DIFFUSION DE NEUTRONS POLARISES	153
G. CONCLUSION.....	154

A. PRESENTATION D'UNE MESURE DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

L'intensité diffusée enregistrée par le détecteur bidimensionnel du spectromètre petits angles PAXY, est représentée sans champ et sous un champ magnétique horizontal de 2T, sur la Figure 1.

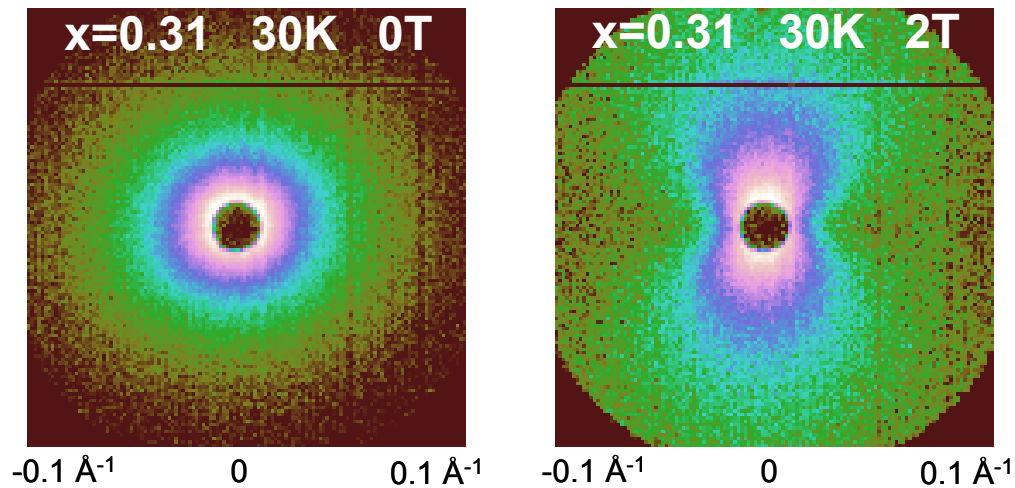


Figure 1

Figures iso-intensité mesurées sur le détecteur pour le monocristal $x=0.30$ sur le spectromètre de DNPA PAXY. La couleur symbolise l'intensité diffusée (le vert foncé est le moins intense, le rose clair le plus intense). (a) sans champ magnétique. (b) sous champ magnétique horizontal de 2T.

L'intensité sans champ est isotrope. Les inhomogénéités magnétiques et nucléaires à l'origine de cette diffusion forment donc un système statistiquement isotrope.

Sous champ, le signal devient anisotrope. Cela signifie qu'une majeure partie du signal diffusé sous champ est d'origine magnétique. Il existe donc des inhomogénéités magnétiques nanométriques dans notre cristal.

La diffusion sous champ forme un « 8 » aligné dans la direction orthogonale à celle du champ. Rappelons que l'intensité sous champ magnétique s'écrit sous la forme :

$$I(Q) = I_A(Q) + I_B(Q) \sin^2 \alpha \quad (\text{B.1})$$

$I_A(Q)$ est l'intensité diffusée ayant pour origine les inhomogénéités nucléaires, la diffusion nucléaire incohérente, et l'aimantation qui n'a pas été orientée par le champ magnétique. α est l'angle entre le champ magnétique et le vecteur de diffusion Q .

$I_B(Q)\sin^2 \alpha$ est l'intensité diffusée en forme de « 8 », que l'on observe Figure 1b. Elle est maximale dans la direction orthogonale au champ. Elle est purement magnétique et a pour origine le magnétisme orienté par le champ magnétique.

Aucune autre anisotropie n'apparaît. Nous pouvons donc affirmer que, même sous champ magnétique, notre système reste statistiquement isotrope. Cela signifie que le champ n'oriente pas la forme des objets magnétiques qui diffusent, mais uniquement l'aimantation de ces derniers.

Sans champ magnétique, nous pouvons directement obtenir l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion par regroupement angulaire sur 360° du signal de la Figure 1a. Sous champ magnétique (Figure 1b) il faut extraire les composantes I_A et I_B .

Le fait que l'intensité diffusée sans champ soit isotrope n'est pas anodin. En effet, nous savons que les moments magnétiques de la phase FI s'orientent dans la direction cristalline (100)^{1,2,3}. D'autre part, nous savons que ce type de composé est à forte anisotropie magnéto-cristalline⁴. On devrait donc s'attendre à ce que le signal magnétique diffusé sans champ soit anisotrope. Cette anisotropie n'apparaît pas, ce qui peut s'expliquer par le fait que ces cristaux soient maclés¹. Une macle représente un édifice cristallin constitué de plusieurs cristaux d'une même espèce cristalline, et qui se trouvent orientés mutuellement selon une loi géométrique simple définie à partir de la symétrie cristalline. Ces domaines de macles sont de l'ordre du dixième de mm et se trouvent à des angles de 120° et 90° les uns par rapport aux autres¹. Cela signifie que les axes (100) de deux macles voisines sont orthogonaux. Comme nous l'avons vu au chapitre II, l'intensité magnétique est proportionnelle au carré de l'angle θ entre l'aimantation locale et le vecteur de diffusion. Par exemple, deux domaines de macles voisins, dont les axes (100) sont perpendiculaires auront un signal total artificiellement isotrope :

$$\sin^2 \theta + \sin^2(\theta + \pi/2) = 1 \quad (\text{A.2})$$

Le fait que l'intensité diffusée sans champ soit isotrope peut donc être expliqué par le fait que le maillage fait disparaître artificiellement l'anisotropie de diffusion liée à l'anisotropie magnéto-cristalline. Pourtant chaque domaine de macles est à l'origine d'une diffusion anisotrope.

Cette discussion, consacrée à titre d'exemple à $x=0.30$, peut être étendue aux cristaux $x=0.34$ et $x=0.37$ qui sont tout à fait comparables qualitativement du point de vue de l'anisotropie de diffusion.

B. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE MODERE

B.1. Monocristal CMR $x=0.30$ à très basse température (2K)

Ces mesures ont été faites sur le spectromètre V4 au laboratoire BENSC-HMI de Berlin.

Les intensités diffusées par le cristal $x=0.30$ à 2K, sans champ et sous champ, sont représentées Figure 2. I_A (Figure 2b) et I_B (Figure 2c) sont, respectivement, les composantes isotrope et anisotrope de la diffusion sous un champ magnétique de 2T.

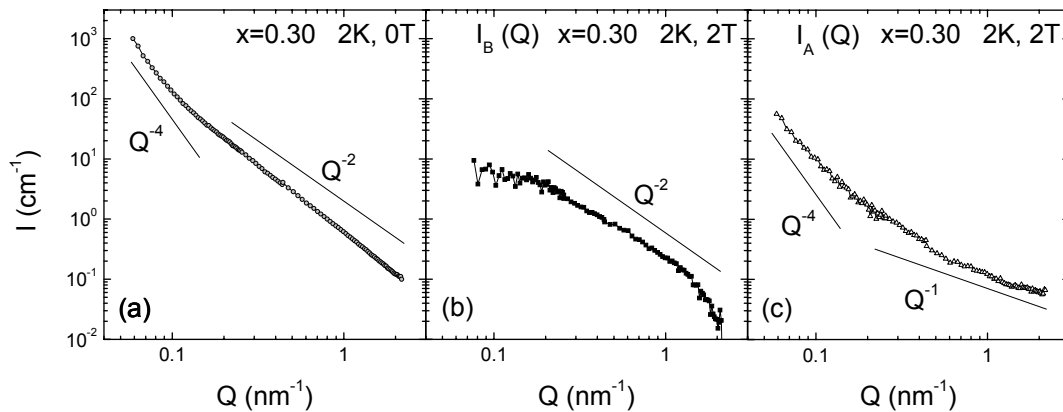


Figure 2

Courbes de diffusion à 2K par le cristal $x=0.30$. (a) Intensité diffusée sans champ. $I_B(Q)$ (b) et $I_A(Q)$ (c) sont les composantes de l'intensité diffusée sous 2T.

Comme nous pouvons le voir sur la courbe d'aimantation de la Figure 3, un champ magnétique de 2T est le minimum nécessaire pour orienter tous les moments magnétiques de la phase FI, sans induire de transformation de la phase AFI.

On remarque, Figure 2, que l'intensité sans champ est beaucoup plus forte que les intensités sous champ I_A et I_B . Cela signifie qu'une grande partie de cette intensité a disparu sous l'effet du champ magnétique. Il s'agit de la diffusion par les domaines magnétiques de la phase FI. On remarque qu'elle varie en Q^{-4} à faibles Q . Comme nous l'avons dit au

chapitre II, ce type de diffusion est caractéristique d'interfaces d'objets de grande taille par rapport à la gamme de Q observée (ici plus grand que 20 nm).

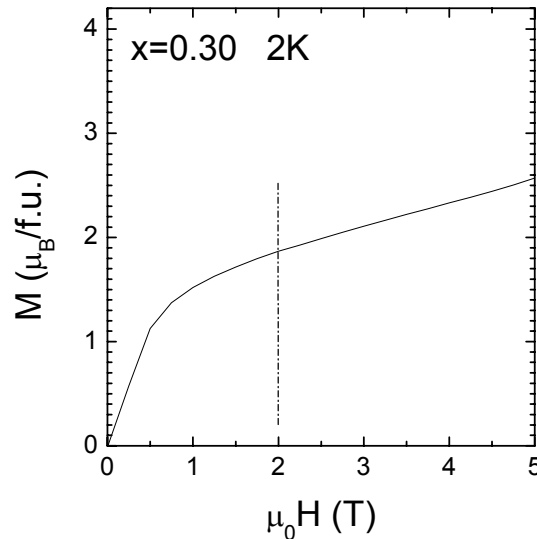


Figure 3

Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans le cristal $x=0.30$ à 2K.

Aux valeurs de Q plus grandes, la diffusion est en Q^{-n} , n proche de 2. Cet exposant est trop faible pour qu'il puisse s'agir d'interfaces d'objets de grande taille. Il s'agit donc de domaines magnétiques nanométriques dont la taille est comprise entre 1 et 20 nm. Nous rejoignons ainsi donc les observations notamment de Ch. Simon et ses collaborateurs ⁷, P. J. Radaelli et ses collaborateurs ³ ainsi que S. Katano et ses collaborateurs ⁵ qui ont étudié la diffusion de neutrons aux petits angles dans le composé $x=1/3$. D'autre part, le fait que ce signal dû à des objets magnétiques nanométriques disparaisse sous champ est en accord avec l'étude de I. G. Deac et ses collaborateurs ⁶ dans un cristal de $x=0.3$. En effet, ces auteurs ont montré par étude de l'aimantation, un comportement de type « verre magnétique » (verre de spins, super-paramagnétisme ou verre de clusters) disparaissant sous un champ magnétique de 0.5 à 1T. P. J. Radaelli et ses collaborateurs ³ ont montré que ce caractère « verre magnétique » de la phase FI est à l'origine du fort signal DNPA sans champ.

Le signal I_B , plus faible, est constant à faibles valeurs de Q , puis suit une loi en Q^{-n} au-delà de $Q=0.2nm^{-1}$, avec n compris entre 1.5 et 2. Cela signifie qu'il existe des inhomogénéités nanométriques magnétiques dont l'aimantation s'oriente sous l'effet du champ magnétique et dont la taille est comprise entre 1 et 20 nm.

En dessous de $Q=0.1\text{nm}^{-1}$, le signal I_A suit une loi en Q^{-4} . Il existe donc des grands objets, magnétiques ou nucléaires, plus que 20nm . Au-delà de $Q=0.1\text{nm}^{-1}$, la pente de I_A diminue pour atteindre une décroissance en Q^{-1} autour de $Q=1\text{nm}^{-1}$. Des objets nanométriques sont donc aussi à l'origine de ce signal. Nous ne savons pas à ce stade si le signal I_A est purement nucléaire ou s'il contient une part de magnétisme non orienté par le champ. Il faut appliquer un champ magnétique suffisamment fort pour induire une transformation magnétique du cristal et voir si I_A change avec le champ. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

B.2. Comparaison à 30K entre les trois monocristaux CMR

Ces mesures ont été faites sur le spectromètre PAXY au LLB (Saclay). Pour des raisons expérimentales, nous n'avons comparé la diffusion des trois monocristaux qu'à 30K.

L'intensité diffusée sans champ ainsi que les composantes I_A et I_B de l'intensité sous champ magnétique modéré des cristaux $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$ sont représentées Figure 4 :

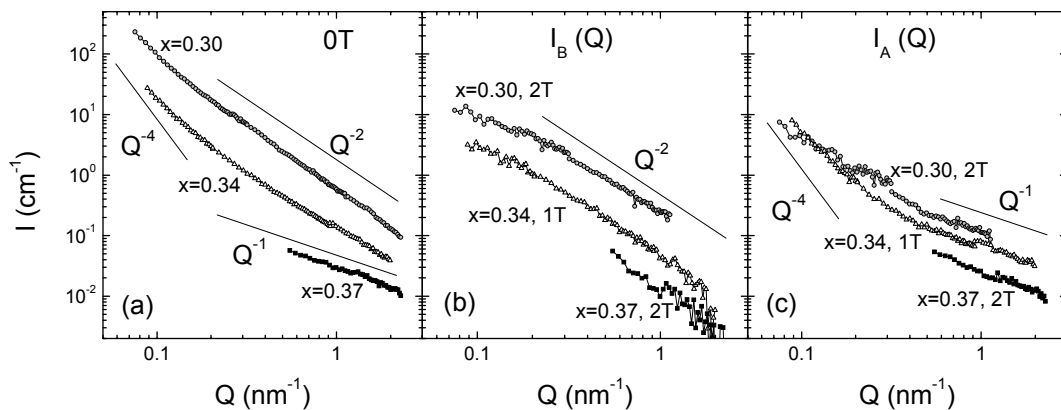


Figure 4

Diffusion sans champ (a) et composantes I_B (b) et I_A (c) de la diffusion sous champ magnétique modéré des monocristaux CMR $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$.

La diffusion par le cristal $x=0.30$ n'a pratiquement pas changé entre 2K et 30K. Les diffusions par les monocristaux $x=0.30$ et $x=0.34$, qui sont tous les deux à séparation de phase FI/AFI, sont tout à fait comparable qualitativement. Les formes des courbes sont très

proches. La diffusion par le cristal $x=0.34$ est globalement plus faible que celle du cristal $x=0.30$.

Les courbes de diffusion du cristal $x=0.37$ ont à peu près les mêmes pentes que celles des autres cristaux. Les principales différences sont : des intensités globalement plus faibles et surtout, pratiquement aucune chute d'intensité sous l'effet du champ. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que ce cristal n'a pas de phase FI, ce qui est cohérent avec ce que l'on avait déduit des courbes d'aimantation au chapitre précédent. Il n'y a donc pas de domaines à aligner, donc pas de perte d'intensité sous champ. Cela confirme que la diffusion sans champ, isotrope, est due aux domaines magnétiques et aux corrélations gelées (verre de spin, verre de cluster ou super-paramagnétisme) de la phase FI qui disparaissent sous champ magnétique modéré.

Puisque ce cristal ne contient presque pas de F, la diffusion I_B dans $x=0.37$, qui est beaucoup plus faible que dans les autres échantillons (presque deux ordres de grandeur de moins que $x=0.30$), correspond à quelques corrélations F dans la phase AFI. Ceci rejoint l'observation faite d'après l'étude l'aimantation de cet échantillon (cf. chapitre IV) : la phase AFI contient 0.3% de corrélations F. Par contre, la diffusion I_B des cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ est beaucoup plus forte et provient donc probablement de la phase FI, hypothèse que nous vérifierons plus loin.

B.3. Monocristaux FI $x=0.15$ et $x=0.20$

Etudions maintenant la diffusion par des monocristaux purement FI (composés $x=0.15$ et $x=0.20$). Leurs intensités diffusées sans champ, à 30K, ainsi que celle du cristal $x=0.30$, sont présentées Figure 5.

On remarque que ces trois cristaux présentent un signal de diffusion en Q^{-4} à faibles Q , et en Q^{-n} , $1.5 < n < 3$, à plus grands Q . Sous champ magnétique modéré, l'intensité I_A diffusée par les cristaux $x=0.15$ et $x=0.20$ est beaucoup plus faible que sans champ, et l'intensité I_B est nulle (non représentée).

Les cristaux FI $x=0.15$ et $x=0.20$ présentent donc tous les deux des domaines de Weiss de grande taille et une diffusion d'objets nanométriques qui disparaît sous champ. Cela confirme que la présence de verre de spin, de verre de cluster ou de super-paramagnétisme est une caractéristique récurrente de la phase FI. Le signal en Q^{-4} à faibles valeurs de Q s'observe jusqu'à des Q plus grands que 0.1nm^{-1} , les domaines de Weiss ont donc des parois

de Bloch très fines, d'une épaisseur nanométrique. Ceci confirme une fois de plus que nous sommes en présence de matériaux à très forte anisotropie magnéto-cristalline.

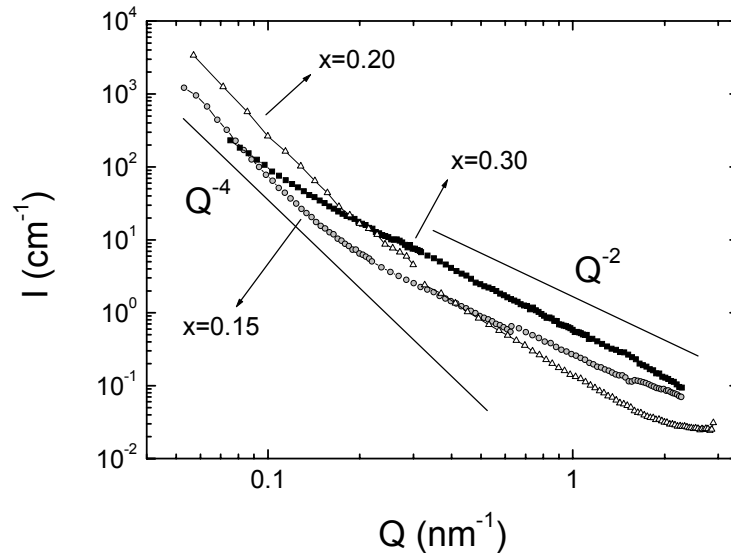


Figure 5

Intensité diffusée à 30K, sans champ magnétique, isotrope, par les monocristaux $x=0.15$ et $x=0.20$, totalement FI, et le monocristal $x=0.30$ à séparation de phase FI/AFI.

C. ETUDE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE $I_B(Q)$ ORIENTEE PAR LE CHAMP MAGNETIQUE MODERE

Comme nous venons de le voir, les échantillons CMR $x=0.30$ et $x=0.34$ à séparation de phase FI/AFI ont un signal de diffusion sous champ I_B qualitativement très proches : même loi en Q^{-2} , même forme, seule l'intensité change de manière importante. Nous allons maintenant analyser quantitativement cette diffusion.

Nous commencerons par exemple par le cristal $x=0.30$ à 2K sous 2T. Ensuite nous analyserons la diffusion de cet échantillon à 10K puis 30K. Pour terminer, nous présenterons l'analyse comparative avec le cristal $x=0.34$ à 30K.

C.1. Analyse de la diffusion I_B à 2K sous 2T dans le monocristal $x=0.30$ par différents modèles de séparation de phase nanométrique

Comme nous l'avons décrit au chapitre II, nous pouvons retenir deux possibilités pour générer un signal en Q^{-n} , n proche de 2. La première possibilité est qu'il s'agisse d'objets de géométrie « anisotrope » comme un disque ou des chaînes linéaires plus ou moins étendues. Le facteur de forme de tels objets suit une loi en Q^{-n} sur une gamme de Q correspondant à la différence entre la plus grande et la plus petite de leurs tailles caractéristiques (rayon et épaisseur pour des disques, longueur et section pour des chaînes etc...). La valeur de n dépend alors de leur géométrie : des objets plans diffuseront en Q^{-2} , des objets allongés en Q^{-1} et des valeurs de n intermédiaires correspondent à des objets longs repliés sur eux-mêmes.

L'autre possibilité est que l'on a affaire à un amas de particules corrélées. L'existence de corrélations implique une distribution de particules dont la transformée de Fourier présente un régime de diffusion en Q^{-n} (cf. chapitre II).

a) Facteurs de forme de particules « anisotropes »

Rappelons brièvement l'expression de l'intensité diffusée dans le cas d'objets peu concentrés sans corrélation (cf. chapitre II) :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 V_p P(Q) \quad (C.1)$$

ϕ est la quantité de phase occupée par les objets, $\Delta\rho$ l'amplitude du contraste (différence de densités de longueur de diffusion par rapport au milieu qui les entoure), V_p leur volume unitaire et $P(Q)$ leur facteur de forme.

Il existe 3 facteurs de forme générant un régime de diffusion en Q^{-n} , n proche de 2 : celui d'un disque ($n=2$), celui d'une chaîne à statistique Gaussienne de courbure ($n=2$) et une chaîne à courbure statistique de courbure de type « volume exclu » ($n=1.7$). Les expressions de ces facteurs de forme ont été analysées au chapitre II.

Ces objets étant « anisotropes », ces expressions ont donc été établies dans l'hypothèse où ils sont aléatoirement distribués (cf. chapitre II).

Les résultats des ajustements des expressions de ces 3 facteurs de forme aux données du cristal $x=0.30$, à 2K sous un champ magnétique de 2T, sont représentés Figure 6a, b et c respectivement.

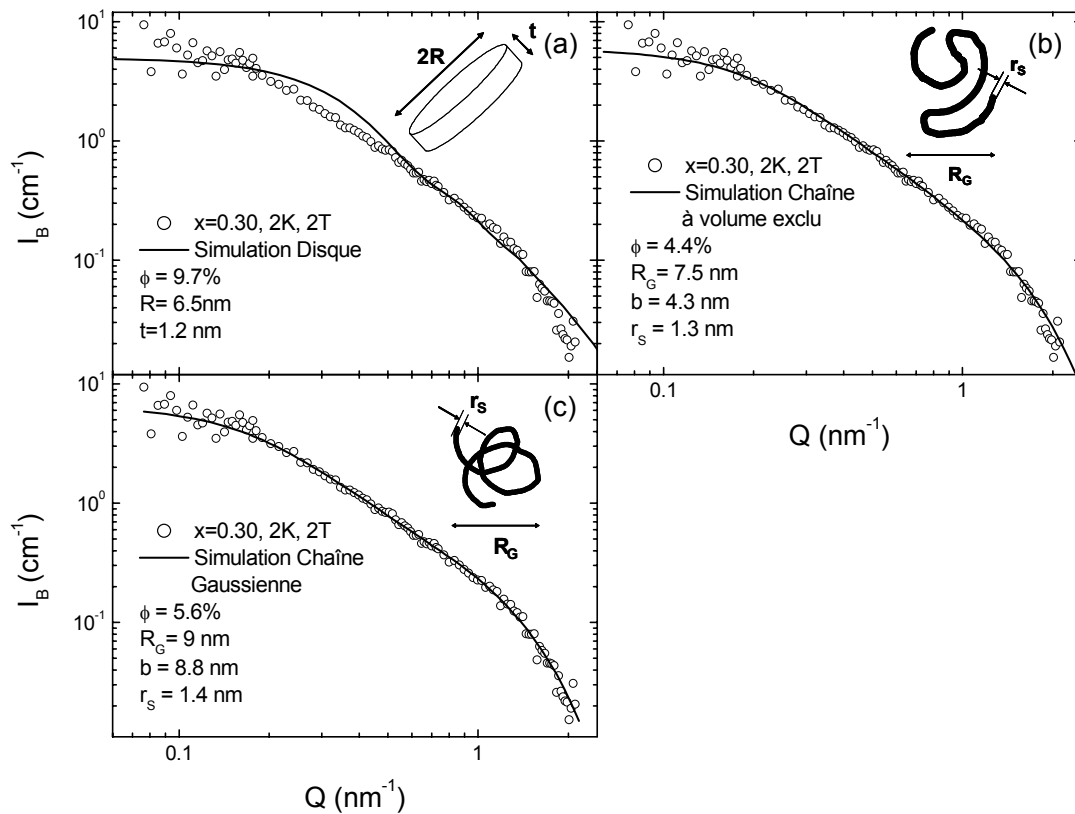


Figure 6

Intensité diffusée I_B en fonction du vecteur de diffusion Q . Cristal $x=0.30$, à 2K sous 2T (\circ). Ajustement de différents modèles (ligne) : (a) disque, (c) chaîne à statistique Gaussienne de courbure et (b) chaîne statistique à volume exclu.

Le facteur de forme du disque avait été proposé par Ch. Simon et ses collaborateurs ⁷ pour expliquer la diffusion en Q^{-2} par un cristal broyé de composition $x=1/3$, à basse température, sans champ magnétique. Si l'accord de ce modèle était très bon pour expliquer la diffusion sans champ, ce n'est pas le cas pour nos données sous champ. Nous pouvons donc exclure cette possibilité. En effet nous voyons Figure 6a que l'accord n'est pas bon entre le modèle de disque et nos données.

L'analogie entre la diffusion d'un cristal $x=1/3$ et les facteurs de forme de chaînes statistiques a été mise en évidence par M. Viret et ses collaborateurs ⁸. Nous observons la même compatibilité entre nos mesures et ces modèles. Notez que l'on ne peut affirmer si ce sont des chaînes à volume exclu ou non.

Les tailles utilisées pour les ajustements de ces différents modèles sont présentées Figure 5. R est le rayon d'un disque, t son épaisseur. L est la longueur d'une chaîne, b la

longueur de l'unité statistique, r_S le rayon de sa section et R_G son rayon de giration (cf. chapitre II).

On remarque que tous ces modèles donnent des tailles très proches, une grande taille (R ou R_G) autour de 7 nm et une petite taille (t ou r_S) de l'ordre du nm.

L'amplitude du contraste magnétique $\Delta\rho$ (chapitre II) s'exprime ainsi ⁹ :

$$\Delta\rho = \delta\Delta M \quad (C.2.)$$

δ est le rapport de la longueur de diffusion par μ_B , $0.27 \cdot 10^{-12} \text{ cm}/\mu_B$, par le volume unitaire de la maille perovskite du cristal, $0.57 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$. ΔM est la différence entre l'aimantation à l'intérieur de l'objet diffusant et l'aimantation du milieu qui l'entoure. Que l'on ait affaire à des objets non magnétiques dans la phase FI ou à des objets magnétiques dans la phase AFI, nous pouvons estimer cette différence comme : $\Delta M = (M_F - M_{NF}) = M_F$, c'est-à-dire l'aimantation locale de la phase F, soit $3.8\mu_B$ d'après les courbes d'aimantation (cf. chapitre IV). Le contraste $(\Delta\rho)^2$ vaut donc :

$$(\Delta\rho)^2 = 0.324 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-4} \quad (C.3)$$

Nous pouvons alors ainsi estimer la fraction de phase ϕ qu'occupent ces objets pour chaque facteur de forme. On remarque que dans les 2 cas de chaînes statistiques, la quantité de phase correspondant à ces objets nanométriques est faible, 4.4% ou 5.6% (cf. Figure 5).

b) Facteurs de structure de particules en corrélation

L'autre alternative permettant de rendre compte d'une loi de puissance sur une gamme de Q dont les bornes correspondent à deux tailles caractéristiques est de considérer un amas d'objets de taille finie r_0 corrélés avec une longueur de corrélation ξ . Rappelons l'expression de l'intensité diffusée par une assemblée de ces objets (cf. chapitre II) :

$$I(Q) = nI_1(Q) \left(1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 p(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right) \quad (C.4)$$

Premièrement, l'existence d'un régime de diffusion en Q^{-n} implique que la fonction de distribution radiale $p(r)$ varie comme r^{n-3} . Ensuite, l'existence d'une longueur de corrélation ξ implique que $p(r)$ contient un facteur en exponentielle décroissante. $p(r)$ a donc pour expression :

$$p(r) = Kr^{n-3} \exp(-r/\xi) \quad (C.5)$$

où K est une constante indépendante de r . Pour plus de simplicité, considérons nos particules identiques et considérons les sphériques, de rayon r_0 .

La chute d'intensité correspondant à cette taille r_0 s'observe aux plus grandes valeurs de Q (Figure 7). Dans la gamme de Q que nous avons mesuré, le produit Qr_0 reste donc toujours plus petit ou égal à quelques unités. Nous pouvons donc utiliser l'approximation de Guinier (cf. chapitre II) du facteur de forme d'une sphère :

$$nI_1(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 V_p \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) \quad (C.6)$$

ϕ est la fraction de phase qu'occupent ces particules et $V_p = 4/3 \pi r_0^3$ leur volume. Nous avons donc ajusté nos données par l'expression suivante de l'intensité* :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 \frac{4}{3} \pi r_0^3 \left(1 + 4\pi K n \xi^{n-1} \Gamma(n-1) \frac{\sin[(n-1)\tan^{-1}(Q\xi)]}{Q[1+Q^2\xi^2]^{(n-1)/2}} \right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) \quad (C.7)$$

en prenant pour le contraste la valeur donnée par (C.3).

Le résultat de l'ajustement de cette fonction est présenté Figure 7a. L'accord est très bon pour $n=1.8 \pm 0.4$, $\xi = 8 \pm 5$ nm, $r_0 = 1.7 \pm 0.4$ nm, $\phi = 1.5\% \pm 1.8\%$ et $K = 0.06 \pm 0.09$ nm^{-1.8}. On remarque que l'expression (C.7) ressemble beaucoup à celle d'un amas fractal de dimension fractale n (cf. chapitre II). Dans le cas de l'amas fractal, le préfacteur K dépend de la dimension fractale et de la taille r_0 :

$$K = \frac{n}{4\pi r_0^n} \quad (C.8)$$

* On se référera au chapitre II pour l'expression du facteur de structure associé à une distribution radiale de la forme de (C.5).

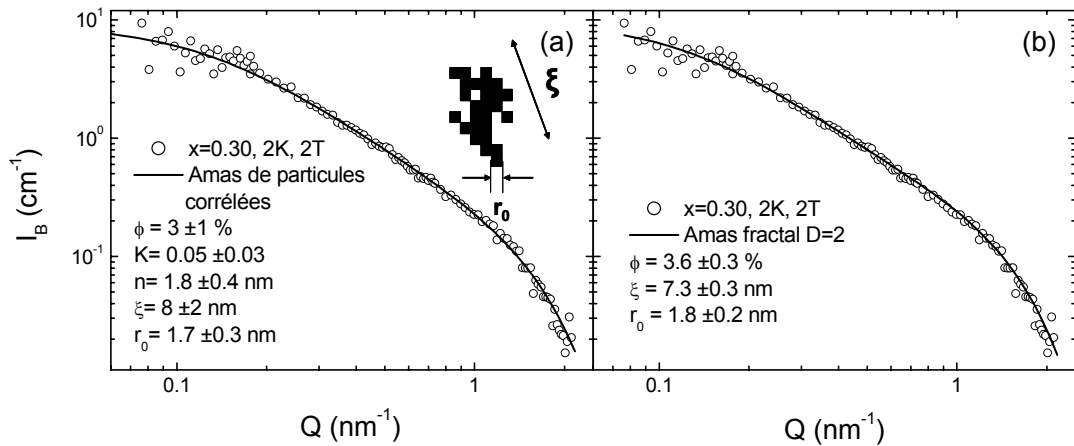


Figure 7

Ajustement de la fonction de diffusion (C.7) (ligne) à l'intensité $I_B(Q)$ diffusée par le cristal $x=0.30$ à 2K sous 2T (O). (a) modèle d'amas de particules corrélées, (b) amas fractal de dimension 2.

Nous pouvons donc estimer, d'après les valeurs de n et r_0 déduites de l'ajustement de l'expression (C.7), la valeur qu'aurait K si nous étions en présence d'un amas fractal. On trouve $K = 0.06 \pm 0.04 \text{ nm}^{-1.8}$. C'est dire la même valeur de K que celle obtenue par l'ajustement de l'expression (C.7).

La séparation de phase nanométrique que l'on observe se comporte donc comme un amas fractal de dimension $n=1.8 \pm 0.4$.

Nous avons vérifié que, pour $0.15 < n < 2.5$, le modèle d'amas fractal s'ajuste très bien à nos données. A titre d'exemple, l'ajustement de nos données par ce modèle de dimension fractale 2 est présenté Figure 7b.

c) Conclusion

Trois modèles permettent de générer les courbes de diffusion en Q^{-n} , n proche de 2, que nous avons mesuré dans le cristal $x=0.30$ à 2K , sous 2T : des chaînes Gaussiennes sans corrélation, des chaînes à volume exclu sans corrélation également, et un amas de particules corrélées.

Les modèles de filaments correspondent assez aux théories de saut par double échange d'électrons de conduction dans une matrice de super-échange⁸. L'idée de ce modèle est que l'électron de conduction oriente localement par double échange, le long de sa trajectoire, les

spins des électrons de cœur localisés. La trajectoire apparaît alors comme un filament, une chaîne, de corrélation F .

L'amas statistique de particules corrélées avec une fonction de distribution en r^{n-3} , $n=1.7 \pm 0.4$, ne correspond pas directement à un modèle physique particulier. Pour $n=2$, on retrouve, à une constante près, le modèle de fluctuations dans un système ferromagnétique dans l'approximation de Ginsburg-Landau près de T_C (cf. chapitre III). Mais sous champ il n'existe pas de transition paramagnétisme/ferromagnétisme, ni de fluctuations critiques par conséquent.

Si on a affaire à un amas de particules en corrélation, tout ce que nous pouvons dire c'est que la portée des interactions est $\xi=8 \pm 5$ nm, avec une distribution radiale en r^{n-3} , $n=1.8 \pm 0.4$, pour $r \ll \xi$. Cet amas pourrait être fractal de dimension n .

Les fractions de phase et les tailles obtenues avec ces 3 modèles sont égales aux barres d'erreur près. C'est-à-dire, de l'ordre du nanomètre pour la petite taille (soit 2 à 5 mailles élémentaires), de l'ordre de 10nm pour la grande taille (20 à 50 mailles élémentaires). La fraction de phase est de l'ordre de quelques % (3-4%). Cette valeur est beaucoup plus faible que le pourcentage de phase FI (30%) déduit des courbes d'aimantation. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

C.2. Diffusion I_B à basse température dans les monocristaux CMR

Nous avons fait la même analyse que précédemment dans le monocristal $x=0.30$ à 10K et 30K, sous 2T. Nous arrivons aux mêmes conclusions qu'à 2K : les modèles de fils statistiques s'accordent très bien aux données, ainsi que le modèle de particules en corrélation ; les paramètres sont très proches. A titre d'exemple, les ajustements par ce dernier modèle sont représentés par des lignes, Figure 8, et les paramètres que l'on en déduit sont résumés Figure 9.

La fraction de phase (Figure 9a) est indépendante de la température. Elle est faible, de l'ordre de 2.4%. L'exposant n est constant également, de l'ordre de 1.8. La taille r_0 est constante, et ξ augmente légèrement avec la température. Le préfacteur K (défini en (C.5)) est constant et, aux barres d'erreurs près, égal à la valeur qu'il aurait si cet amas de particules était fractal.

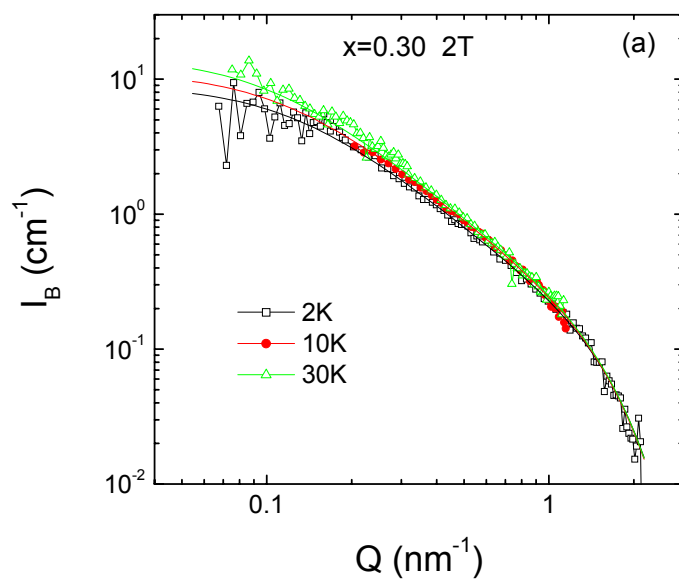


Figure 8

Diffusion magnétique anisotrope $I_B(Q)$ du cristal $x=0.30$ à 2K, 10K et 30K. Les symboles représentent les données, les lignes les ajustements par les modèles.

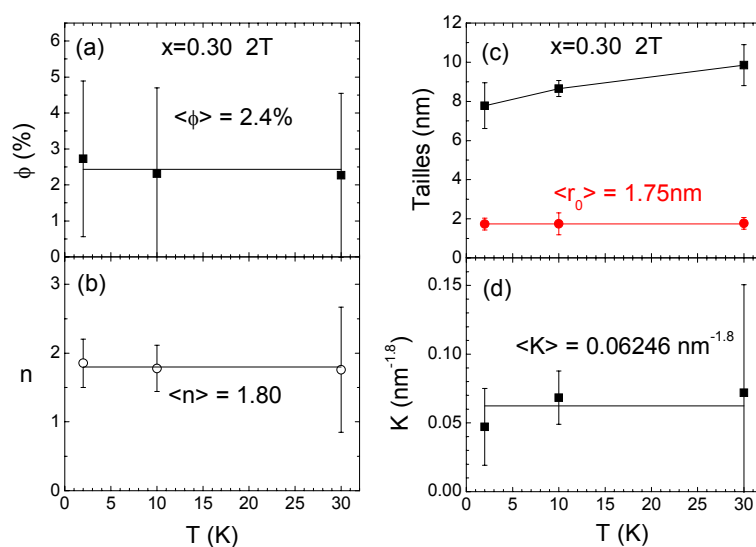


Figure 9

Paramètres déduits des ajustements des données de la Figure 8 par le modèle d'amas de particules corrélées.

Nous avons également fait la même analyse dans les monocristaux $x=0.34$ et $x=0.37$ à 30K, dont la composante I_B de la diffusion est représentée Figure 10 avec celle du cristal $x=0.30$.

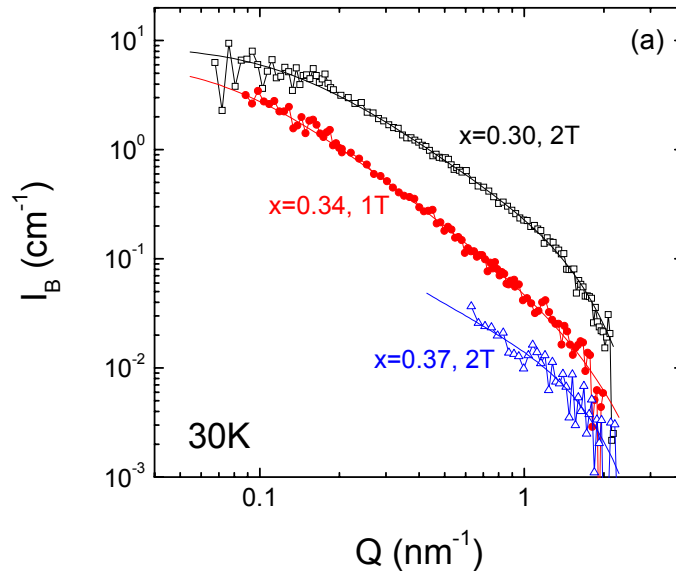


Figure 10

Diffusion magnétique $I_B(Q)$ des cristaux CMR $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$ à 30K. Les symboles représentent les données, les lignes les ajustements par les modèles.

Les modèles de fils statistiques et d'amas de particules corrélées s'ajustent également parfaitement aux données. A titre d'exemple, ce dernier modèle est représenté par des lignes, Figure 10, et les paramètres des ajustements sont résumés Figure 11.

r_0 ainsi que l'exposant n sont à peu près constants d'un échantillon à l'autre. ξ par contre est plus grand dans $x=0.34$ (~13nm) que dans $x=0.30$ (~8nm), et la diffusion dans $x=0.37$ va être mesurée sur une gamme de Q trop petite pour pouvoir déterminer ξ . Les valeurs de K sont compatibles avec le modèle d'amas fractal. On remarque que ϕ diminue lorsque x augmente. Nous avons donc tracé l'évolution de ϕ en fonction de la quantité de phase FI déterminée d'après les mesures d'aimantation (cf. chapitre IV) :

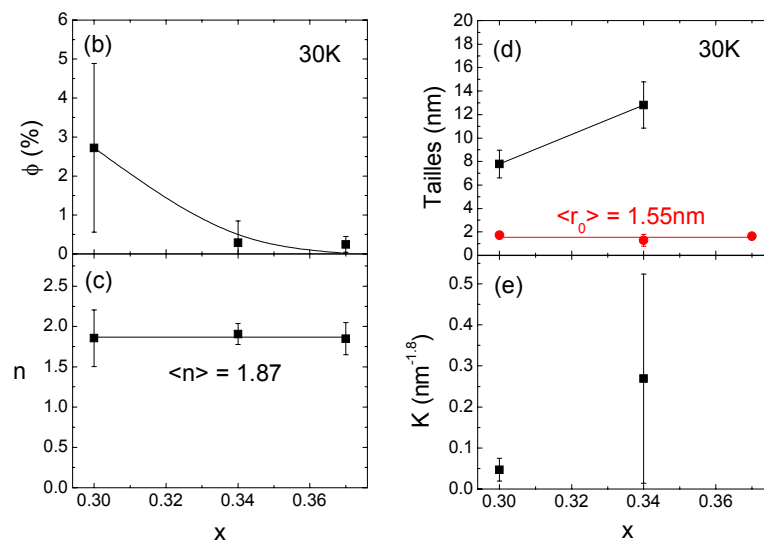


Figure 11

Paramètres déduits de l'ajustement des données de la Figure 11 par le modèle d'amas de particules corrélées.

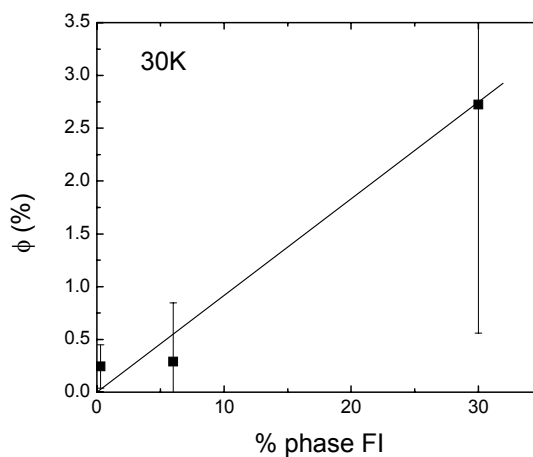


Figure 12

Evolution de la fraction de phase occupée par les objets diffusant à l'origine de la diffusion magnétique I_B de la Figure 11, en fonction de la quantité de phase FI des échantillons.

On remarque que plus la quantité de phase FI est grande et plus ϕ augmente. Les barres d'erreurs sont très grandes, nous avons donc tracé en Figure 13 l'évolution de I_B à $Q=1\text{nm}^{-1}$

en fonction de la fraction de phase FI. Nous savons que I_B est proportionnel à la fraction de phase ϕ . D'autre part, les tailles ne varient pas ou peu avec x . L'évolution de I_B est donc principalement due à l'évolution de ϕ . Enfin, au plus forts Q , le terme dû aux corrélations (second terme de l'expression (C.7)) devient très faible, au profit du premier terme de l'expression (C.7), proportionnel à ϕ et dépend de r_0 . Or nous venons de voir que r_0 est indépendant de x . Nous pouvons donc conclure que l'évolution de I_B à grands Q ($Q=1\text{nm}^{-1}$ par exemple) reflète précisément l'évolution de ϕ :

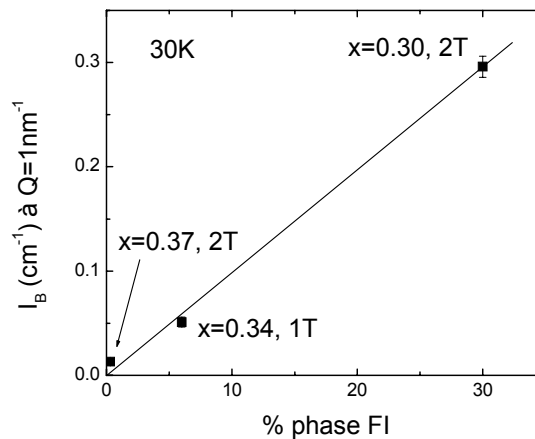


Figure 13

Evolution du signal magnétique I_B à $Q=1\text{nm}^{-1}$, en fonction de la quantité de phase FI des échantillons.

On observe clairement sur la Figure 13 que I_B augmente linéairement avec la quantité de phase FI. Sans que cela constitue une preuve, nous soupçonnons fortement que les objets nanométriques à l'origine du signal magnétique I_B se trouvent dans la phase FI et non dans la phase AFI.

D. ETUDE DE LA DIFFUSION ISOTROPE $I_A(Q)$ SOUS CHAMP MAGNETIQUE MODERE

Comme nous l'avons dit plus haut, I_A suit une loi en Q^{-4} à faibles Q , et en Q^{-1} à grands Q (Figure 14). Nous allons maintenant analyser plus en détail cette diffusion. Les intensités isotropes I_A diffusées sous champ magnétique modéré à 30K par les trois cristaux CMR sont représentées Figure 14.

Afin de savoir si ce signal est magnétique ou nucléaire, comparons-le à la diffusion sous champ magnétique intense, le cristal $x=0.30$ sous 4T par exemple, suffisamment fort pour transformer une partie de l'échantillon en FM (Figure 15). On remarque que la composante en Q^{-4} n'a pas changé, par contre le signal en Q^{-1} a significativement baissé (d'un facteur 4). On observe la même chose pour les 2 autres cristaux CMR. Cela signifie que le signal en Q^{-4} est d'origine nucléaire, alors que le signal Q^{-1} est magnétique.

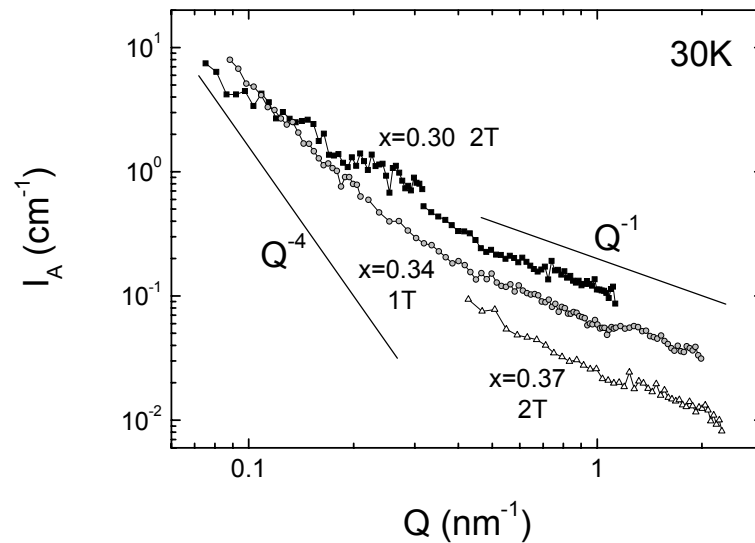


Figure 14

Intensité isotrope I_A diffusée sous champ magnétique modéré par les monocristaux CMR $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$ [†], à 30K.

Il existe donc, dans la phase FI ou dans la phase AFI, des corrélations F qui ne sont pas orientées par un champ magnétique de 2T. Analysons quantitativement ce signal.

Nous observons ce signal sur une gamme de Q s'étendant de 0.3nm^{-1} à 2nm^{-1} (Figure 14), ces bâtonnets ont donc une longueur L supérieure à 5nm et, si nous les supposons cylindriques, leur section est inférieure à 1nm . Cette section doit être au moins égal à 0.385nm^{-1} , distance moyenne entre deux ions Mn (paramètre de maille élémentaire). Rappelons

[†] L'intensité diffusée par le cristal $x=0.37$ n'est représentée que sur une gamme de Q peu étendue. Les mesures ont été gênées par une diffusion nucléaire parasite trop intense en dessous de $Q=0.4\text{nm}^{-1}$.

l'expression de l'intensité diffusée par un cylindre pour $QL \ll 1$ et $Qr_s \gg 1$, où r_s est le rayon de la section (chapitre II) :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 V_p \frac{\pi}{LQ} = \phi(\Delta\rho)^2 r_s^2 \frac{\pi^2}{Q} \quad (D.1)$$

Que ces objets soient NF dans la phase FI ou F dans la phase AFI, nous pouvons estimer le contraste magnétique égal à l'expression (C.3), c'est-à-dire $0.324 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-4}$. Nous pouvons donc déduire de l'intensité I_A pour le cristal $x=0.30$ une estimation de la fraction de phase qu'occupent ces objets allongés : $3\% < \phi < 30\%$. En faisant la même analyse pour le composé $x=0.34$ on obtient $1.8\% < \phi < 20\%$, et $0.8\% < \phi < 10\%$ dans $x=0.37$. Ces objets sont donc peu concentrés.

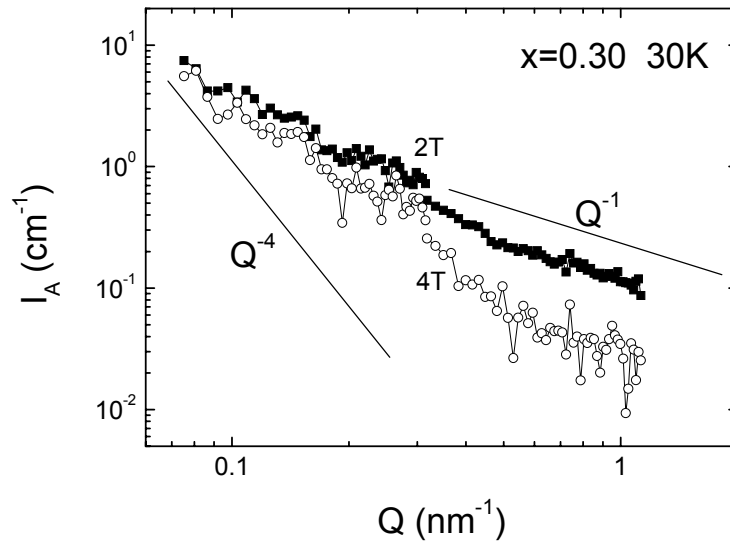


Figure 15

Composante isotrope I_A de diffusée par le cristal $x=0.30$ à champ magnétique modéré (2T) et champ magnétique suffisamment fort pour induire une transformation magnétique (4T).

E. ETUDE DE LA DIFFUSION QUI A DISPARU SOUS L'EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE

Comme nous l'avons vu plus haut, le signal diffusé par les domaines magnétiques de la phase FI diminue énormément lorsqu'on applique un champ magnétique suffisamment intense pour orienter l'aimantation de ces domaines. Afin d'évaluer quantitativement l'intensité disparue sous champ, nous devons soustraire les composantes I_A et I_B de la diffusion sous champ magnétique.

Pour soustraire I_B , il nous faut appliquer un facteur correctif. En effet, sans champ magnétique, nous pouvons considérer que l'aimantation est orientée aléatoirement[‡]. Rappelons que la densité locale de longueur de diffusion est proportionnelle au sinus de l'angle α entre l'aimantation locale et le vecteur de diffusion Q . Nous utilisons un détecteur bidimensionnel, nous collectons l'intensité dans seulement 2 directions de l'espace réciproque qui est à 3 dimensions. Nous ne sommes donc sensibles qu'aux 2/3 de l'aimantation si celle-ci est aléatoirement orientée. A l'inverse, lorsque nous mesurons I_B , toute l'aimantation est orientée par le champ. Nous sommes alors sensibles à la totalité de l'aimantation. Il faut donc appliquer un facteur 2/3 à la composante I_B déterminée sous champ avant de la soustraire à la diffusion sans champ⁹.

Le résultat de la soustraction de I_A et de 2/3 de I_B sous champ magnétique modéré à la diffusion sans champ des cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ est représenté Figure 16.

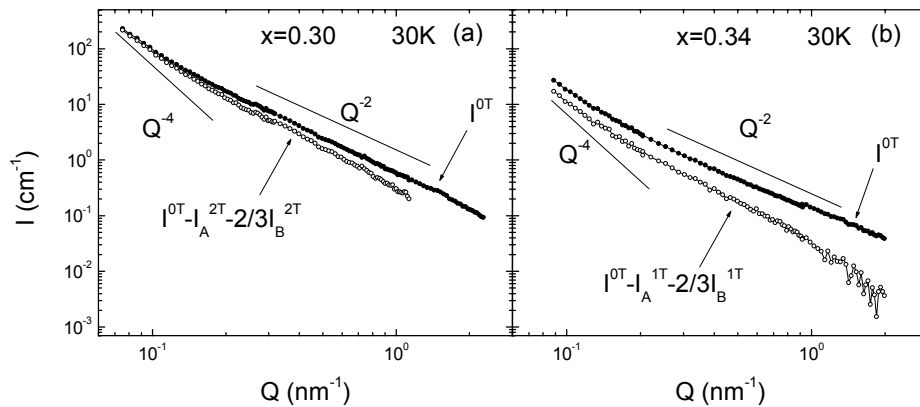


Figure 16

Intensité diffusée I^{0T} sans champ par le cristal $x=0.30$ (a) et $x=0.34$ (b) à laquelle on a retranché la diffusion sous champ (2T pour $x=0.30$ et 1T pour $x=0.34$) I_B et I_A .

[‡] En réalité, comme nous l'avons discuté plus haut, nos cristaux sont à forte anisotropie magnéto-cristalline, mais ils présentent également un maillage qui induit une diffusion isotrope en absence de champ magnétique. En ce qui concerne la diffusion aux petits angles, nous pouvons donc considérer en première approximation qu'en absence de champ magnétique l'aimantation s'oriente aléatoirement.

Cette intensité correspond à la diffusion par les domaines magnétiques de la phase FI. Elle suit deux lois de puissance caractéristiques. Au plus faibles valeurs de Q , une loi en Q^{-4} , typique de la diffusion par des interfaces d'objets de grande taille (cf. chapitre II). Cette diffusion révèle donc l'existence de domaines de Weiss (cf. chapitre III) « classiques », de grande taille ($>20\text{nm}$) par rapport à la gamme de Q que l'on observe.

Rappelons que l'intensité diffusée par les interfaces abruptes d'objets de grande taille s'écrit :

$$I(Q) = K_p Q^{-4} \quad (\text{E.1})$$

Où K_p est la constante de Porod :

$$K_p = IQ^4 = \phi_{FI} \phi (1 - \phi) (\Delta\rho)^2 8\pi/l \quad (\text{E.2})$$

ϕ_{FI} est la proportion de phase FI dans laquelle ces domaines se trouvent. ϕ est la proportion de domaines dont l'aimantation est orientée dans une direction, $1 - \phi$ celle de domaines dont l'aimantation est orientée dans l'autre direction. Puisque l'aimantation du cristal sans champ est nulle, $\phi = 1 - \phi = 50\%$. Enfin, l est la taille des domaines.

Nous pouvons estimer la constante de Porod avec l'intensité mesurée à faibles valeurs de Q ($Q=0.01\text{nm}^{-1}$ par exemple) :

$$K_p = IQ^4 \sim 0.007 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-4} \quad x=0.30 \quad (\text{E.3})$$

$$K_p = IQ^4 \sim 0.001 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-4} \quad x=0.34 \quad (\text{E.4})$$

Nous savons que ces composés présentent de fortes énergies d'anisotropie magnéto-cristalline⁴. Nous pouvons donc estimer que l'aimantation de deux domaines adjacents est antiparallèle¹⁰. Le contraste magnétique $(\Delta\rho)^2$ est donc égal à :

$$(\Delta\rho)^2 = \delta^2 (m_F - (-m_F))^2 = 4\delta^2 m_F^2 \quad (\text{E.5})$$

En considérant l'aimantation locale du F m_F égale à $3.8 \mu_B/\text{f.u.}$, nous pouvons donc estimer la taille des domaines, typiquement 350nm pour $x=0.30$ et 470nm pour $x=0.34$.

Comme c'était le cas pour la diffusion sous champ, plusieurs modèles peuvent générer le signal en Q^{-n} , n proche de 2 que l'on observe à grands Q : des objets plats, modèle proposé par Ch. Simon et ses collaborateurs ⁷, des fils Gaussiens comme l'ont proposé M. Viret et ses collaborateurs ⁸ et un amas de particules corrélées (fractal ou non) de dimension 2. Nous avons donc ajusté nos données par la fonction suivante :

$$I(Q) = \overline{\eta^2 V_p} S(Q) P(Q) + K_p Q^{-4} \quad (\text{E.6})$$

Le premier terme pour le signal en Q^{-2} , le second pour la diffusion par les grands domaines de Weiss. Pour les objets plats et les fils Gaussiens, le facteur de structure $S(Q)$ est égal à 1.

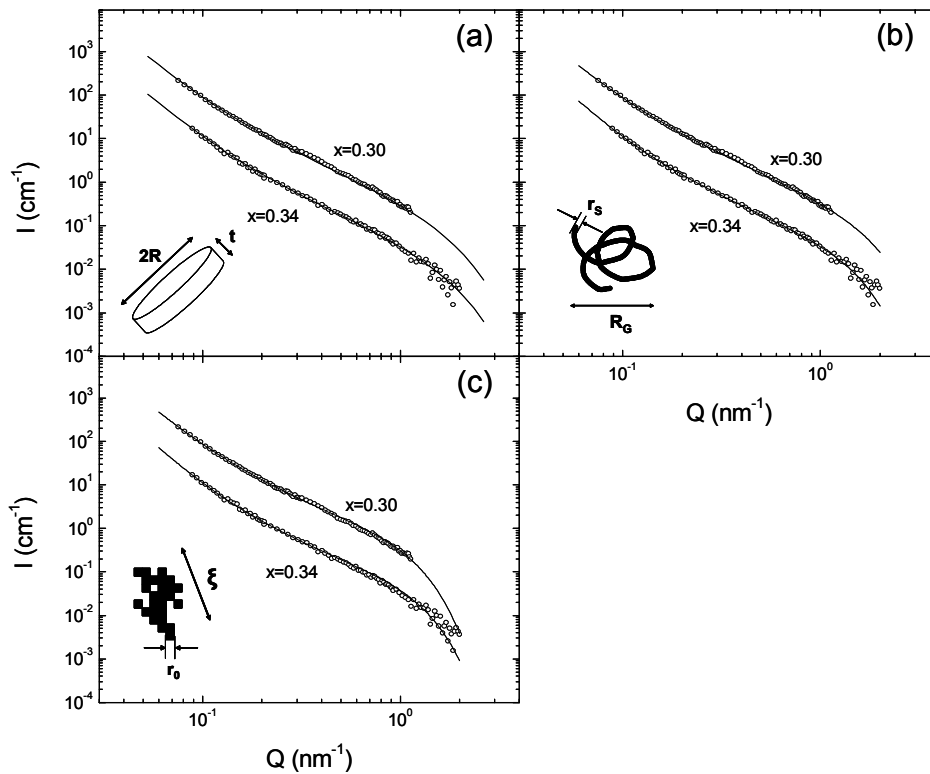


Figure 17

Intensité diffusée $I(Q)$, des deux monocristaux à séparation de phase FI/AFI $x=0.30$ et $x=0.34$, à laquelle on a retranché la diffusion $I_A(Q)$ sous champ modéré (2T pour $x=0.30$ et 1T pour $x=0.34$), et $2/3$ de I_B sous champ modéré. Ajustements aux modèles (lignes) (a) disque, (b) chaîne Gaussienne et (c) amas fractal de dimension 2.

Les ajustements de ces différents modèles à l'intensité diffusée sans champ à laquelle on a retranché I_A et $2/3$ de I_B , pour les cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ sont représentées Figure 17. Ils sont tous très bons, nous ne pouvons donc pas choisir entre eux.

Les tailles déduites des ajustements des différents modèles sont résumées dans le tableau de la Figure 18.

(a) $x=0.30$

	R	t	
Disque	>100nm	2nm	
	R_G	b	r_s
Chaîne Gaussienne	>40nm	4nm	1.5nm
	ξ	r_0	
Amas fractal D=2	>100nm	2nm	

(b) $x=0.34$

	R	t	
Disque	>100nm	2nm	
	R_G	b	r_s
Chaîne Gaussienne	12nm	6nm	1.8nm
	ξ	r_0	
Amas fractal D=2	11nm	1.9nm	

Figure 18

Résultats des ajustements des modèles de disque, chaîne Gaussienne et amas fractal de dimension 2 à la diffusion des cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ (Figure 17)

A cause de la composante en Q^{-4} qui devient prépondérante à faibles valeurs de Q , il n'a pas toujours été possible d'estimer une valeur de la plus grande taille de ces objets. La petite taille (l'épaisseur t pour les disques, la r_s pour la chaîne Gaussienne et la taille r_0 des particules des amas).

Ces domaines magnétiques sont nanométriques (verre de clusters, super-paramagnétisme). Nous ne savons pas l'angle entre les aimantations de deux domaines nanométriques adjacents, ni la valeur de leur aimantation locale. Nous ne pouvons donc pas estimer le contraste magnétique entre les phases qui diffusent, ni leurs fractions par conséquent.

F. ETUDE EN DIFFUSION DE NEUTRONS POLARISES

Nous avons mesuré la diffusion par le cristal $x=0.30$, à 2K, en neutrons polarisés sur le spectromètre V4, au laboratoire BENSC-HMI. Nous avons ainsi pu mesurer le terme croisé nucléaire/magnétisme par la différence des intensités diffusées dans chacun des états de polarisation « up » et « down » (cf. chapitre II) :

$$I_{\uparrow} - I_{\downarrow} = 4v_N v_M \Delta\rho_N \Delta\rho_M S_{NM} \quad (\text{F.1})$$

Le résultat de la mesure est que ce terme est nul, comme l'ont également remarqué M. Viret et ses collaborateurs⁸. D'autre part, par l'analyse que l'on a faite précédemment de la composante I_A de la diffusion, nous savons que le signal nucléaire n'est pas nul. Autrement dit, S_N et, ce qui nous intéresse ici, v_N et $\Delta\rho_N$ sont non nuls. Cela signifie donc que le terme croisé S_{NM} est nul. Autrement dit il n'existe aucune corrélation entre les inhomogénéités magnétiques et les inhomogénéités nucléaires qui diffusent.

G. CONCLUSION

Nous venons d'étudier la microstructure magnétique à basse température de nos échantillons CMR $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$. Nous avons pour cela étudié la diffusion isotrope sans champ ainsi que les composantes isotrope I_A et magnétique I_B sous champ magnétique modéré.

L'analyse en neutrons polarisés nous montre que les inhomogénéités magnétiques à l'origine de la diffusion ne sont pas corrélées aux inhomogénéités nucléaires. Cela signifie que ces inhomogénéités magnétiques ne correspondent pas à des défauts du cristal et sont donc intrinsèques à la nature de la phase cristalline dans laquelle ils se trouvent.

L'analyse de la perte de diffusion sous champ nous a montré que la phase FI contient des domaines de Weiss¹⁰ de l'ordre de quelques centaines de nm, et des parois de Bloch¹⁰ entre domaines de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette phase contient également des domaines magnétiques nanométriques. Il peut s'agir des parois de Bloch puisque le facteur de forme d'objets plats s'ajuste parfaitement aux données, ou encore un verre de spin, un super-paramagnétisme ou un verre de clusters comme cela a été proposé par I. G. Deac⁶ et P. G. Radaelli³.

Dans la phase FI, il existe de la séparation de phase nanométrique dont le magnétisme s'oriente sous champ. Plusieurs modèles sont compatibles avec les données : des chaînes statistiques comme cela avait été proposé par M. Viret et ses collaborateurs, et un amas de particules corrélées. Quelque soit le modèle, ces domaines de séparation de phase sont minoritaires, très dilués.

Il existe également une séparation de phase nanométrique sous forme de bâtonnets ou dont le magnétisme ne s'oriente pas sous un champ de 2T. Nous ne savons pas encore ici dans quelle phase ces objets se trouvent, mais nous savons qu'ils sont peu concentrés.

Nous allons par la suite étudier l'évolution sous champ magnétique de la séparation de phase magnétique, autrement dit l'évolution de I_B et I_A , composantes de la diffusion sous champ. Nous espérons obtenir des informations importantes sur l'évolution de la microstructure de ces échantillons lors de la transition magnétique associée à l'effet CMR et ainsi mieux comprendre ce phénomène.

Références bibliographiques

- ¹ N. Guiblin, thèse de doctorat, Université de Caen (2004)
- ² D. E. Cox et al., Phys. Rev. B 57, 3305 (1998)
- ³ P. G. Radaelli, Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ⁴ J. Wolfman et al., NIMB 41424 (2001) 1-10
- ⁵ S. Katano et al., Phys. B 276-278, 786 (2000)
- ⁶ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 69, 172408 (2001)
- ⁷ Ch. Simon et al., Phys. Rev. Lett. 89, 207202 (2002)
- ⁸ M. Viret et al., Phys. Rev. Lett. 93, 217402 (2004)
- ⁹ S. Mercone et al., Phys. Rev. B 68, 094422 (2003)
- ¹⁰ C. Kittel, Rev. Mod. Phys. 21, 541 (1949)

Chapitre 6 : Etude par DNPA de l'évolution sous champ magnétique de la séparation de phase magnétique à basse température

Dans ce chapitre nous allons étudier l'évolution de la diffusion de nos cristaux CMR, à basse température, dans la zone de champ magnétique où l'effet CMR se produit. Ces échantillons ont été présentés au chapitre IV. La diffusion à faibles champs magnétiques a été étudiée en détail au chapitre V, ce qui nous a permis d'avoir une vue assez détaillée de la microstructure de ces composés à basse température.

A. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE $I_B(Q)$	159
A.1. Diffusion dans les monocristaux à séparation de phase macroscopique F- I/AF-I ($x=0.30$ et $x=0.34$)	159
A.1.a. Evolution sous champ magnétique de la diffusion magnétique à très basse température par le monocristal $x=0.30$	159
A.1.b. Apparition d'une diffusion de Porod -Plus des clusters de grande taille	165
A.1.c. Conclusion.....	171
A.2. Comparaison avec le monocristal $x=0.37$ sans séparation de phase mésoscopique sans champ	172
B. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION $I_A(Q)$ PAR LE MAGNETISME NON ORIENTE	174
C. CONCLUSION	179

A. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION MAGNETIQUE $I_B(Q)$

A.1. Diffusion dans les monocristaux à séparation de phase macroscopique F-I/AF-I ($x=0.30$ et $x=0.34$)

A.1.a. Evolution sous champ magnétique de la diffusion magnétique à très basse température par le monocristal $x=0.30$

L'intensité I_B en fonction du vecteur de diffusion à 2K et 10K, sous différents champs magnétiques est représentée Figure 1a et b.

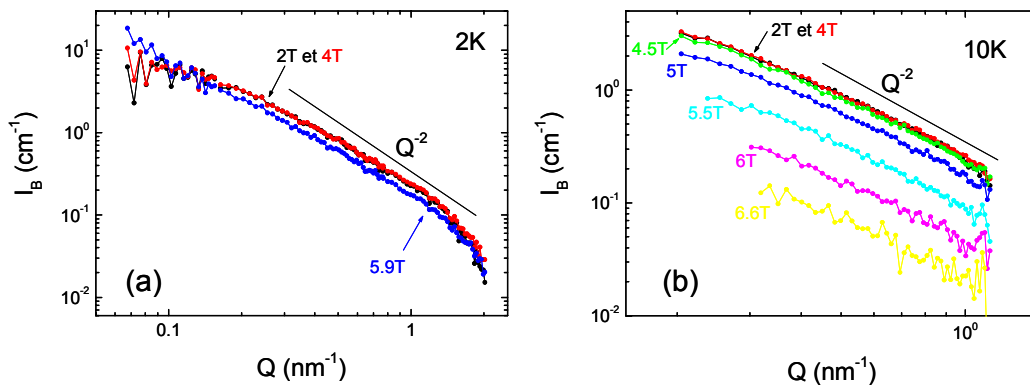


Figure 1

Diffusion I_B du monocristal $x=0.30$ à 2K et 10K à différents champs magnétiques.

La première chose que l'on observe est que l'intensité chute alors que l'aimantation augmente sous champ (les courbes d'aimantation du cristal $x=0.30$ sont présentées au chapitre IV). Cela exclu d'emblée l'existence de nucléation ou de croissance de clusters nanométriques. Les transitions isolant-métal induites par le champ magnétique ne sont donc pas le fait d'une percolation de clusters magnétiques nanométriques.

On remarque aussi que la forme des courbes varie peu avec le champ magnétique, seule leur intensité baisse significativement. La diffusion reste en Q^{-n} , avec toujours n proche de 2. Ceci a déjà été observé^{1,2}. Les modèles dont nous avons discutés dans le chapitre V peuvent donc être appliqués à tous les champs magnétiques.

L'expression de la fonction de diffusion d'un amas de particules de dimension est complexe et celles de fils statistiques le sont encore plus (cf. chapitre II). Nous avons donc choisi d'ajuster les données par le modèle d'amas fractal de dimension 2 qui est simple,

présente une variable de moins à ajuster (K) que l'amas de particules corrélées, tout en étant, aux erreurs expérimentales près, égal à ce dernier. C'est en fait un cas particulier de l'amas de particules corrélées. Rappelons son expression (cf. chapitre II) :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 \frac{4}{3} \pi r_0 \left(1 + \frac{\xi^2}{r_0^2} \left[\frac{2}{1 + Q^2 \xi^2} \right] \right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) \quad (\text{A.1})$$

Les particules sont supposées sphériques, de rayon r_0 . Elles sont corrélées avec une longueur de corrélation ξ , occupent une fraction de phase ϕ et présentent un contraste $(\Delta\rho)^2$ avec le milieu qui les entoure.

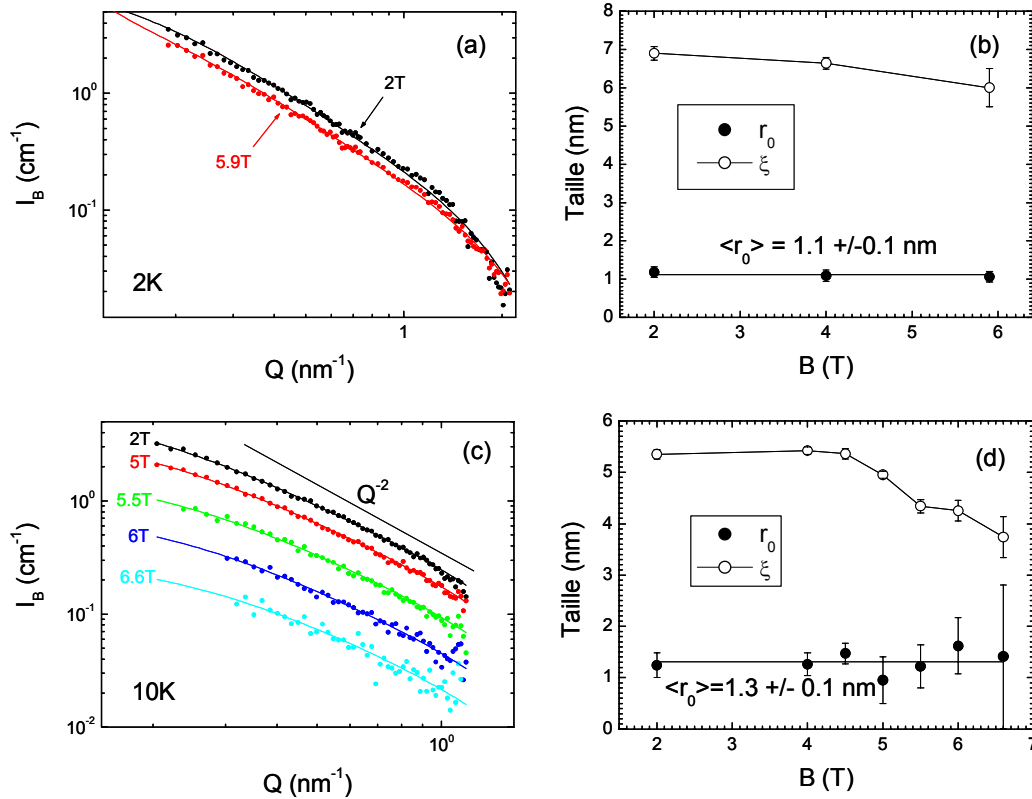


Figure 2

(a) et (c) Intensité magnétique $I_B(Q)$ diffusée par le cristal $x=0.30$ à 2K et 10K, respectivement, sous différents champs magnétiques (ronds). Ajustement au modèle d'amas fractal de dimension fractale 2 (C.7) (ligne). (b) et (d) Evolutions en fonction du champ magnétique des tailles déduites des ajustements au modèle d'amas fractal.

Nous allons utiliser ce modèle afin d'étudier quantitativement l'évolution de I_B sous champ. Les ajustements des courbes de diffusion avec ce modèle sont représentés Figure 2a et c. On remarque que l'accord est très bon quelque soient le champ magnétique et la température (2K et 10K, Figure 2).

L'évolution en fonction du champ magnétique des tailles déduites de ces ajustements est représentée Figure 2b et d. On remarque que la taille r_0 des objets ne change pas avec le champ magnétique et quasiment pas avec la température (1.1 +/- 0.1nm à 2K, 1.3 +/- 0.1nm à 10K). La longueur de corrélation des amas varie très peu à 2K, alors que l'intensité diffusée I_B chute de 30%. A 10K, ξ diminue d'environ 30%, mais pas suffisamment pour expliquer la chute d'intensité de plusieurs ordres de grandeur sous l'effet d'un champ magnétique à cette température.

Avant d'aller plus loin, comparons les caractéristiques $M(H)$ à ces différentes températures :

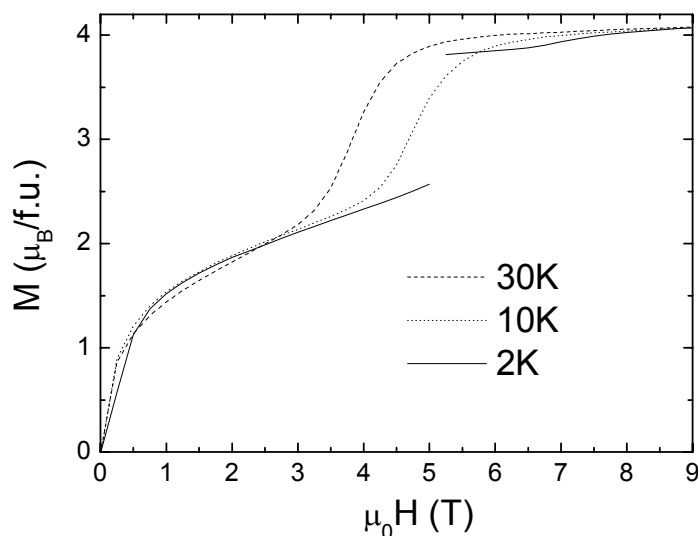


Figure 3

Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 2K, 10K et 30K dans le monocristal $x=0,30$.

A 10K, la caractéristique $M(H)$ est tout à fait comparable à celle que l'on a mesuré à 30K (cf. chapitre IV), la transition métamagnétique est continue. Le cristal est totalement F

au-delà de 6T à 30K et 7T à 10K. Par contre on remarque qu'à 2K la transition métamagnétique est discontinue : elle augmente brusquement à 5T pour se stabiliser à une valeur un peu plus faible que la saturation. Au-delà de cette marche, la courbe d'aimantation est à nouveau linéaire, de pente plus faible qu'avant la marche, ce qui signifie que le système est à nouveau dans un nouvel état d'équilibre. Une seconde transformation, continue cette fois, s'amorce vers 6T et l'échantillon est totalement F au-delà de 9T.

Un certain nombre d'exemples ^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13} de manganites dont l'ordre AF est déstabilisé présentent une transition métamagnétique par marches très abruptes à basse température. Ces transitions par marches s'observent principalement dans des échantillons de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x=0.50$, dont le site manganèse a été dopé par 3 à 5% d'ions de plus gros diamètre afin de déstabiliser l'ordre orbital associé à l'AF ^{3,4,5,6,11}. Des marches apparaissent également dans certains composés à plus faibles valeurs de x ^{7,8,9,10,12,13} ($\text{Pr}_{0.65}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{0.35}\text{MnO}_3$ ^{9,12}, ou $\text{Pr}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ¹³ par exemple). Mais nous n'avons trouvé aucune mention dans la littérature de ce type de transition dans le composé $x=0.3$. Ces marches d'aimantation s'observent indifféremment dans des échantillons polycristallins ^{3,4,5,6,7,8,10,12}, monocristallins ^{11,13} et dans des films minces ⁹. De plus en plus d'exemples sont publiés, et ce type de transition apparaît comme générique dans les manganites présentant un ordre AFI déstabilisé au profit d'un ordre FM facilement induit par un champ magnétique de quelques T. Ces marches d'aimantation s'observent à des températures très basses (typiquement <3-5K), les transitions métamagnétiques étant continues à plus haute température.

Si l'on compile les résultats des différents travaux sur la question, en retenant les caractéristiques récurrentes dans les différents types de composés (composés à forte ou faible contraintes entre les phases cristallines en jeux, échantillons mono et polycristallins, films minces...), nous pouvons décrire ainsi la transition métamagnétique qui se produit dans notre échantillon à 2K :

- Tout d'abord la transition métamagnétique s'amorce en étant continue, par nucléation et croissance de clusters de phase FM sous l'effet du champ ⁷. On observe effectivement qu'un peu avant la marche la pente de la courbe d'aimantation à 2K a augmenté (Figure 3).

- Lorsqu'une quantité suffisante de phase FM existe dans la phase AFI, une réaction en chaîne très violente de type avalanche se propage en transformant la phase AFI en FM ^{7,10,12}. Cette transformation se produit par nucléation et croissance de clusters de phase FM plutôt que par apparition d'une polarisation ou d'un canting de la phase AFI ⁶. Cette avalanche a

une portée limitée et une partie de la phase AFI reste non transformée et stable après la marche.

- Ce qui reste de la phase AFI après la marche se transforme à nouveau à plus fort champ en une transition métamagnétique continue jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement FM .

Ce que nous ne savons pas c'est le mode de propagation de cette avalanche. L. Ghivelder et ses collaborateurs ⁷ ont montré que ces marches sont associées à une libération de chaleur, et pensent que chercher l'origine de ces marches dans les contraintes entre les phases cristallines en jeux n'est pas pertinent. A l'inverse, V. Hardy et ses collaborateurs soulignent l'analogie de ces transitions du premier ordre avec les transitions Martensitiques ^{4,5,8,10}.

Le fait que nous observons une marche dans notre cristal $x=0.30$ pose une autre question à laquelle il nous paraît intéressant de répondre : la phase FI est-elle affectée par la marche observée dans la transition métamagnétique de la phase AFI ? Nous savons par les travaux de P. G. Radaelli et ses collaborateurs ¹⁵ que les phases FI et AFI correspondent à des phases cristallines distinctes, et que la phase FM induite par le champ est une troisième phase cristalline. D'autre part ces auteurs ont montré qu'à 7T, tout l'échantillon est FM, donc la phase FI se transforme à un moment donné en FI. Le scénario martensitique tendrait à mettre en jeux les contraintes entre ces trois phases, ce qui amènerait à penser que les transformations des phases AFI et FI sont corrélées et se produisent très probablement en même temps, comme nous l'avons observé pour les deux phases AFI présentes dans $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}\text{O}_3$ ⁶. A l'inverse plusieurs auteurs pensent que l'existence de ces marches est intrinsèque à la nature de la phase AFI ^{3,13}, ce qui voudrait dire dans notre cas, indépendant de la présence de phase FI. On pourrait alors s'attendre à ce que la phase FI ne se transforme pas du tout en même temps que la phase AFI.

Pour répondre à cette question, nous avons tracé l'intensité I_B à $Q=1\text{nm}^{-1}$ en fonction du champ magnétique :

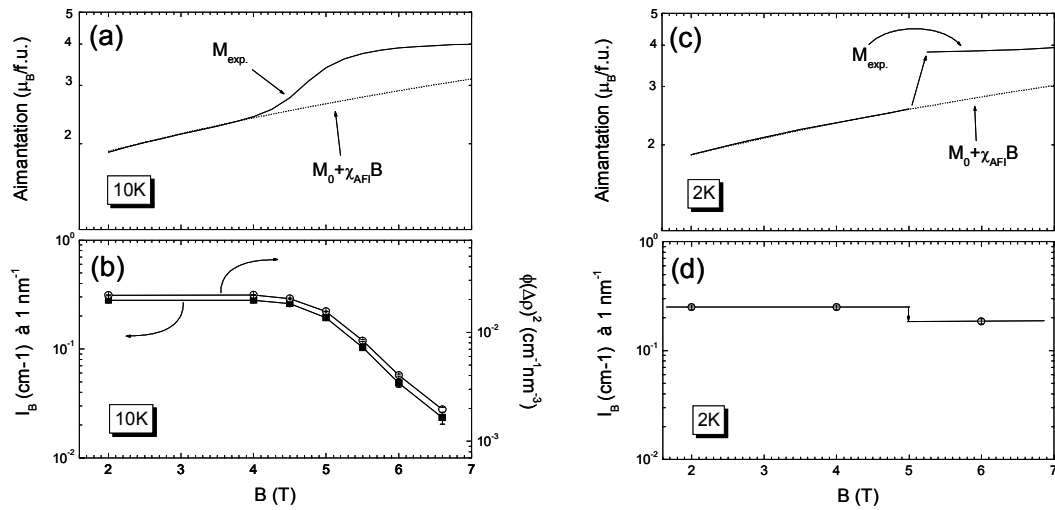


Figure 4

(a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique du cristal $x=0.30$ à 10K. (b) Axe de gauche : Evolution de l'intensité diffusée I_B à $Q=1 \text{ nm}^{-1}$ à 10K. Axe de droite : évolution du préfacteur $\phi(\Delta\rho)^2$ déduit de l'ajustement au modèle d'amas fractal (C.7) à 10K, sous différents champs magnétiques (c) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique du cristal $x=0.30$ à 2K. (d) Evolution de l'intensité diffusée I_B à $Q=1 \text{ nm}^{-1}$ à 2K..

Entre 2T et le début de la transition magnétique à chaque température, l'intensité est constante alors que l'aimantation augmente linéairement à cause de la susceptibilité de l'AFI. Cela s'explique par le fait que ces objets sont dans la phase FI à faible susceptibilité. D'autre part, à chaque température, la transition métamagnétique de l'AFI que l'on observe sur les courbes d'aimantation (Figure 4a et c) est associée à une chute d'intensité : la phase FI se transforme en même temps.

A 2K, l'intensité ne chute que de 30%, donc la phase FI, comme la phase AFI, n'est que partiellement affectée par la transition à l'origine de la marche d'aimantation. A 10K, l'intensité chute d'un ordre de grandeur entre 4T et 6.6T : la phase est totalement affectée par la transition que l'on observe sur la courbe d'aimantation (Figure 4a).

La phase FI est affectée par la transition métamagnétique à 2K comme à 30K, nous pensons donc que les contraintes sont l'élément clé de la compréhension des mécanismes de ces transitions.

La chute d'intensité peut être expliquée de deux manières : soit une disparition d'objets, donc une baisse de ϕ , soit une augmentation de l'aimantation des objets nanométriques avec le champ, donc une perte de contraste $(\Delta\rho)^2$ avec la phase FI dans laquelle ils se trouvent. Rien ne nous a permis de conclure aujourd'hui.

A.1.b. Apparition d'une diffusion de Porod par des objets de grande taille

Les courbes de diffusion magnétique $I_B(Q)$ à 30K des monocristaux $x=0.30$ et $x=0.34$, sous différents champs magnétiques, sont représentées Figure 5a et b, dans un domaine de Q plus grand que les mesures à 10K que nous avons présentées précédemment.

On observe qu'au-delà de 2T, une diffusion en loi de Porod (Q^{-4}) apparaît aux plus faibles valeurs de Q . Si cette diffusion existait à 10K (Figure 1b), nous n'avons pas pu la voir car la gamme de vecteurs d'onde étudiée était trop petite.

Cette diffusion en Q^{-4} , caractéristique d'objets de grande taille, est proportionnelle à la quantité totale d'interface S de ces objets avec le milieu qui les entoure. L'apparition de cette composante révèle une croissance ou une nucléation de ces objets magnétiques. Puisque l'on observe la diffusion en Q^{-4} jusqu'à $Q=0.05 \text{ nm}^{-1}$, ces objets sont d'une taille bien supérieure à 20nm.

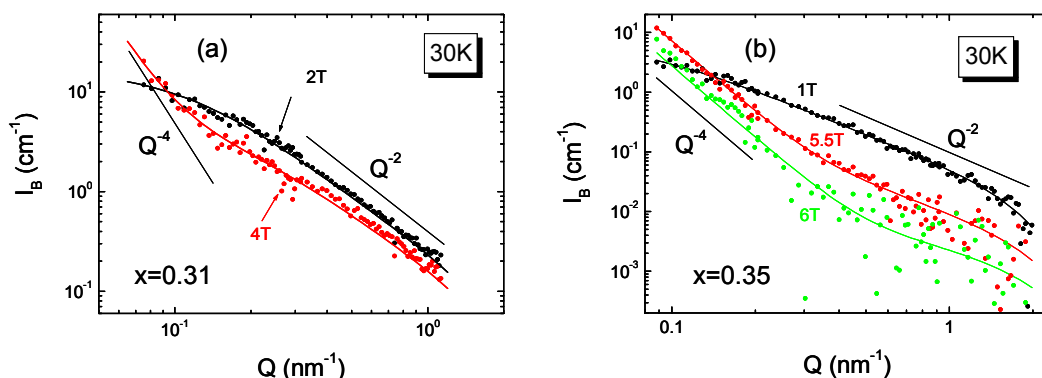


Figure 5

Intensité diffusée $I_B(Q)$ à différents champs magnétiques à 30K, dans le cristal $x=0.30$ (a) et le cristal $x=0.34$ (b). Les lignes représentent les ajustements au modèle d'amas fractal (B.1).

L'apparition de la diffusion en loi de Porod à faibles vecteurs de diffusion a été prise en compte par l'ajout d'un facteur proportionnel à Q^{-4} à l'expression de l'intensité diffusée par un amas fractal de dimension 2 (cf. chapitre II) :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 \frac{4}{3} \pi r_0 \left(1 + \frac{\xi^2}{r_0^2} \left[\frac{2}{1 + Q^2 \xi^2} \right] \right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) + K_p Q^{-4} \quad (\text{A.3})$$

où $K_p = 2\pi(\Delta\rho)^2 S/V$ est la constante de Porod, S la surface totale des objets de grande taille, V le volume de l'échantillon illuminé par le faisceau de neutrons.

L'ajustement de ce modèle donne une taille r_0 des objets constante en fonction du champ et de la concentration (1.3 +/-0.1nm pour x=0.30 et 1.2 +/-0.1nm pour x=0.34), très proche des valeurs obtenues à 2K et 10K dans x=0.30. La longueur de corrélation du monocristal x=0.30 reste la même qu'à plus basse température, mais plus faible que celle du cristal x=0.34.

On observe, Figure 6c et f, que la longueur de corrélation ξ diminue lorsque la transition magnétique apparaît. On remarque également que cette diminution n'est pas suffisante pour expliquer la chute d'intensité de plusieurs ordres de grandeur observée aux moyennes et grandes valeurs de vecteurs de diffusion. En effet, l'intensité à $Q=1\text{nm}^{-1}$, représentée en échelle logarithmique (Figure 6b et e), suit l'évolution du produit $\phi(\Delta\rho)^2$. Cela signifie, comme c'était le cas dans x=0.30 à 2K et 10K, que la chute d'intensité que l'on observe sous champ est due principalement à une perte de quantité de phase ou de contraste magnétique.

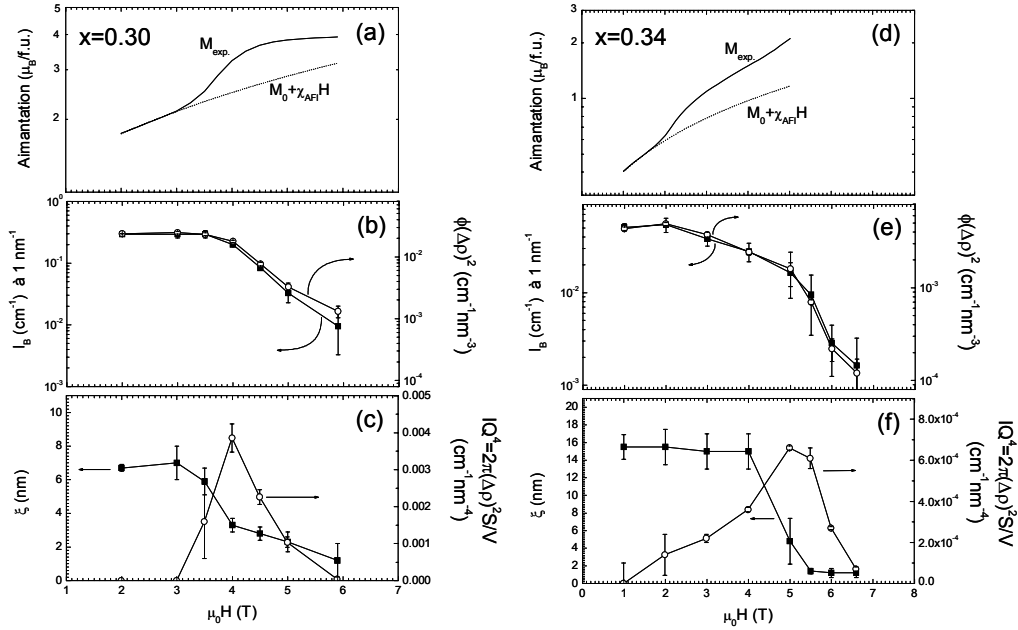


Figure 6

Aimantation en fonction du champ magnétique à 30K, du cristal $x=0.30$ (a) et du cristal $x=0.34$ (d). Evolution de l'intensité I_B à $Q=1\text{nm}^{-1}$ (axe de gauche) et du préfacteur $\phi(\Delta\rho)^2$ (axe de droite) en fonction du champ magnétique, pour le cristal $x=0.30$ (b) et le cristal $x=0.34$ (e). Evolution en fonction du champ magnétique de la longueur de corrélation déduite des ajustements de la fonction (A.1) (axe de gauche), et de l'intensité IQ^4 à faible Q déduite du fit de la fonction (A.3) (axe de droite), des cristaux $x=0.30$ (c) et $x=0.34$ (f).

On observe que la constante de Porod (Figure 6c et f) augmente avec le champ lorsque la transition magnétique s'amorce, jusqu'à atteindre un maximum (à 4T pour $x=0.30$ et 5T pour $x=0.34$) et diminuer ensuite. Cette observation peut s'expliquer d'une manière très simple : la surface spécifique augmente avec le champ quand la transition magnétique commence, ce qui révèle une nucléation et/ou une croissance d'objets de grande taille. A partir d'une certaine quantité de phase, ces objets percolent et lorsque beaucoup d'objets sont en contact, la quantité d'interface diminue.

Pour vérifier cette hypothèse, calculons la surface spécifique à partir de la constante de Porod. Il faut pour cela calculer le contraste magnétique à partir des courbes d'aimantation :

$$\Delta\rho = \delta\Delta M = \delta(M_F - \chi_{AF} B) \quad (\text{A.4})$$

M_F est l'aimantation locale de la phase F, que l'on peut estimer à $3.8 \pm 0.3\mu_B$. χ_{AF} est la susceptibilité de la phase AF donnée par la pente à faibles champs magnétiques,

$0.465\mu_B/T$ pour $x=0.30$ et $0.197\mu_B/T$ pour $x=0.34$. δ , défini au chapitre précédent, est égal à $0.27\ 10^{-12}\text{ cm}\mu_B^{-1}/0.57\ 10^{-22}\text{ cm}^3$.

La surface spécifique est alors donnée par :

$$S/V = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2}{K_p} \quad (\text{A.5})$$

et représentée Figure 7.

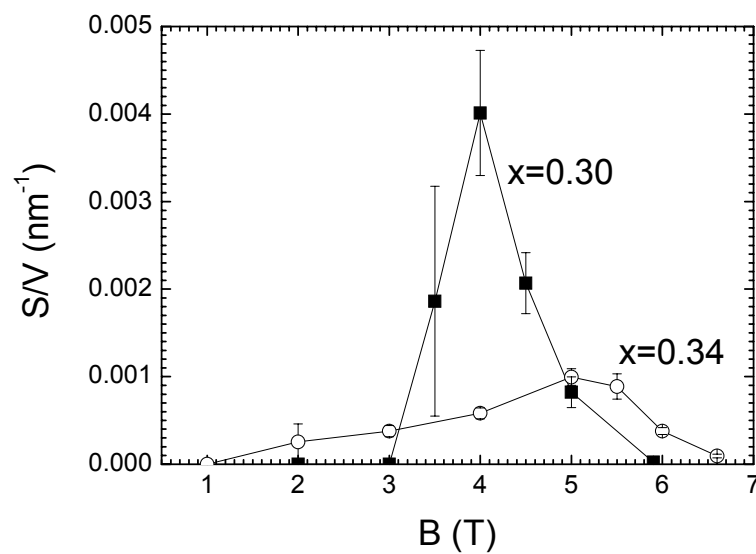


Figure 7

Evolution de la surface spécifique S/V en fonction du champ magnétique des cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ à 30K.

Pour les deux compositions, la surface spécifique S/V passe par un maximum ce qui confirme que nous avons affaire à un phénomène de percolation. Voici son expression (cf. chapitre II) :

$$S/V = (1 - \phi_{FI}) \frac{4x(1-x)}{l} \quad (\text{A.6})$$

où ϕ_{FI} est le pourcentage initial de phase FI, $(1 - \phi_{FI})$ est le pourcentage initial de phase AFI. Seul le FM qui apparaît dans la phase AFI diffuse. En effet, le FM pouvant éventuellement apparaître dans la phase FI ne diffuse pas car son contraste est alors nul. La

diffusion que l'on observe n'est donc due qu'à la nucléation de clusters FM dans la phase macroscopique AFI. Par conséquent, si tout ce que l'on observe ne se trouve que dans la phase AFI, il faut donc normer le signal diffusé à la quantité $(1-\varphi)$ de phase AFI. x est le pourcentage de phase FM dans la phase AFI. l est une taille caractéristique moyenne définie par¹⁴ :

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{FM}} + \frac{1}{l_{AFI}}, \quad l_{FM} = \frac{l}{1-x} \quad \text{et} \quad l_{AFI} = \frac{l}{x} \quad (\text{A.7})$$

où l_{FM} est la taille moyenne des domaines FM apparaissant sous champ dans la phase AFI, et l_{AFI} la taille de la phase AFI qui ne s'est pas encore transformée en FM (Figure 8).

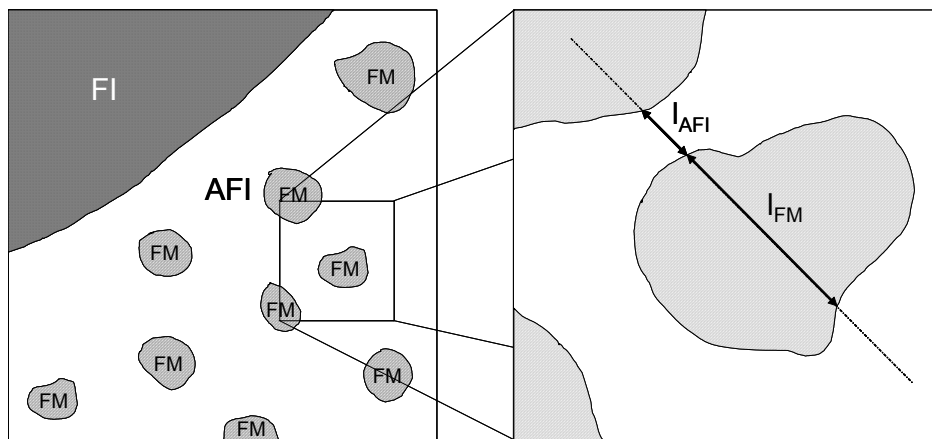


Figure 8

Représentation schématique du cristal $x=0.30$. Ce cristal présente une séparation de phase FI-AFI sans champ magnétique, de fractions de phase respectives φ et $(1-\varphi)$. Sous champ magnétique, il y a nucléation d'une fraction x de clusters de phase FM dans la phase AFI.

La valeur de x peut se calculer à partir des courbes d'aimantation en supposant simplement que l'augmentation de l'aimantation au-delà du régime de pente constante est due uniquement à une augmentation de la fraction x de clusters F dans la phase AFI.

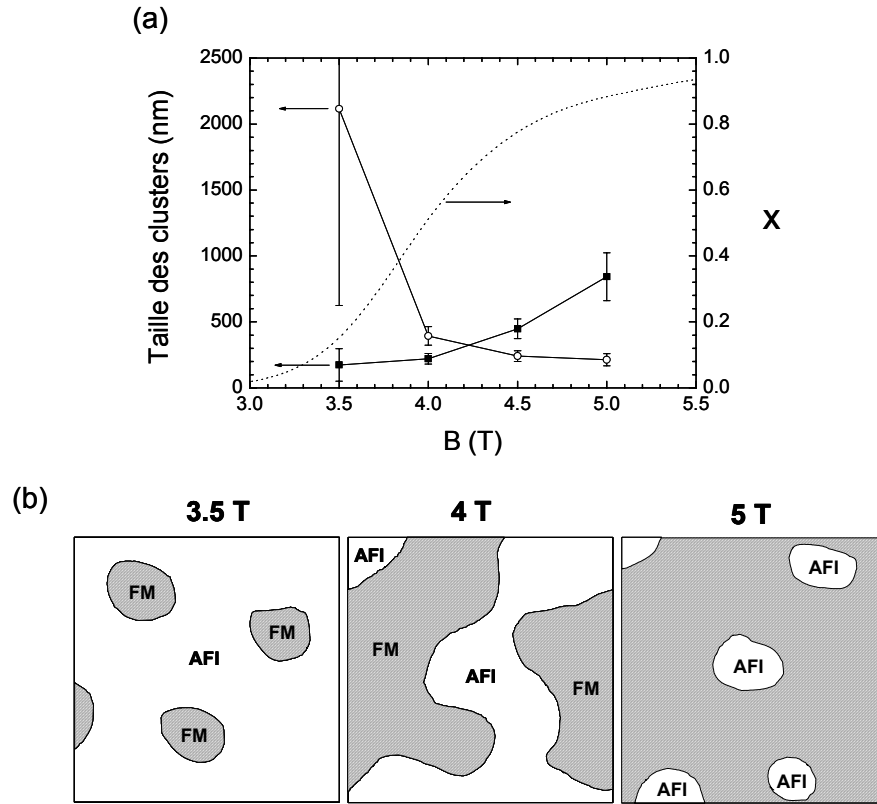


Figure 9

(a) Evolution des tailles des clusters FM et AFI en fonction du champ magnétique (axe de gauche). Evolution de la fraction de phase x déduite des courbes d'aimantation (axe de droite). (b) Evolution de la phase AFI sous champ magnétique dans un processus de nucléation/percolation : sous champ magnétique, il y a nucléation de clusters FM de 170nm. Ces clusters grandissent sous champ, et à 4T les domaines de phase AFI et FM sont de taille équivalente, de l'ordre de 300nm. Au-delà de 5T les clusters FM occupent tout l'espace, il ne reste que quelques clusters AFI de 200 nm.

Pour cela, nous avons décomposé l'aimantation en deux contributions des phases initialement FI et AFI, respectivement :

$$M = M_{FI} + M_{AFI} = \phi_{FI} M_F + (1 - \phi_{FI})(x M_F + (1 - x) \chi_{AF} B) \quad (\text{A.8})$$

En posant :

$$M' = M - M_{FI} = M - \phi_{FI} M_F \quad (\text{A.9})$$

On obtient :

$$x = \frac{M' - \chi_{AF} B}{M_F - \chi_{AF} B} \quad (\text{A.10})$$

Nous pouvons ainsi calculer l'évolution de la taille moyenne des clusters FM apparaissant dans la phase AFI, ainsi que la taille des domaines de phase AFI pas encore transformés (Figure 9 pour le cristal $x=0.30$).

Le champ magnétique crée donc la nucléation de clusters FM de 170nm (Figure 9a et b). Au-delà de 3.5T, la taille de ces clusters augmente avec le champ, au détriment des zones AFI. Entre 4T et 4.5T, les tailles des zones FM et AFI sont égales, de l'ordre de 300nm, la moitié de la phase initialement AFI est maintenant FM. Au-delà de 4.5T, la taille des zones AF diminue, celle des zones FM augmente : la phase qui était initialement AFI est maintenant une phase FM contenant des clusters AFI de 200 nm.

A.1.c. Conclusion

La composante magnétique I_B de la diffusion par les monocristaux à séparation de phases mésoscopiques FI/AFI est due à des inhomogénéités magnétiques nanométriques dans la phase FI. Nous arrivons donc sur ce point à la même conclusion que M. Viret et ses collaborateurs². Mais, comme nous l'avons dit au chapitre IV, les travaux de P. J. Radaelli¹⁵ et Deac et al¹⁶, nous montrent qu'à 2T (1T pour $x=0.34$) et au-delà, les moments de la matrice FI sont orientés par le champ magnétique. D'après les évolutions de la composante magnétique I_B sous champs forts, nous avons montré que la taille de ces clusters diminue avec le champ, et que ni leur nombre, ni la quantité de phase qu'ils représentent, n'augmentent avec le champ. Nous pensons donc qu'il s'agit de clusters non F dans une matrice F, et non de clusters F dans une matrice à l'aimantation faiblement orientée par le champ.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention de l'existence d'une telle séparation de phase dans ce type de composé. Généralement, ce sont des clusters F dans une phase AF qui sont prédits ou observés et non l'inverse (cf. chapitre I et III). D'autre part, les mesures en neutrons polarisés faites au chapitre V suggèrent que ce signal magnétique (dû à ces clusters NF nanométriques) n'est pas corrélé à des défauts cristallins. Enfin, il y a peu de chance que la répulsion de Coulomb ait un rôle, car le caractère non magnétique de ces clusters amène à penser qu'ils ne contiennent pas de charge en excès comme c'est le cas des polarons magnétiques couramment observés dans les manganites (cf. chapitre I). Nous pensons que ces clusters sont le moyen choisi par le système pour assurer la neutralité des charges dans la phase FI. En effet, le domaine de stabilité de cette phase se trouve à plus

faibles concentrations x , donc une plus grande quantité d'électrons que dans les composés $x=0.30$ et $x=0.34$.

Nos mesures ont mis en évidence la nucléation, la croissance et la percolation de clusters de phase F induite par le champ, de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Mais ces clusters sont trop grands pour que l'on puisse connaître leur géométrie et les corrélations qui pourraient exister entre eux. Nous pensons que ces clusters sont métalliques (donc FM) et que leur percolation induit les transitions I-M très abruptes que l'on observe dans ces composés.

Le fait que l'intensité I_B diminue avec le champ peut être interprété par une simple disparition des objets nanométriques qui se trouvaient là où un objet de grande taille apparaît. Autrement dit, cela pourrait être dû à une nucléation de clusters de phase FM dans la phase FI également.

Nous n'avons observé aucune nucléation ni percolation de clusters magnétiques à l'échelle nanométrique. Mais comme l'intensité diffusée par la phase FI est très forte, nous ne pouvons en déduire qu'une telle percolation n'existe pas. Pour répondre à cette question nous allons maintenant étudier le cristal CMR $x=0.37$ qui est totalement AFI sous champ. Nous avons montré aux chapitres IV et V (étude à faibles champs magnétiques), que la phase AFI de ce cristal contient 0.3% de corrélations F nanométriques. Nous allons maintenant étudier l'évolution de la diffusion par ces objets en fonction du champ.

A 2K, toujours pour le composé $x=0.3$ (Figure 1a), nous avons peu de mesures en champ et la précision des données aux vecteurs de diffusion les plus faibles est trop mauvaise pour pouvoir dire si une diffusion de Porod apparaît. A cette température, nous ne pouvons donc pas savoir si le mécanisme de la transition métamagnétique est le même qu'à 30K (i.e. nucléation/percolation) ou si au contraire la phase AF se polarise dans son ensemble (apparition d'une composante F). Par contre, nous pouvons affirmer que la phase FI se transforme en même temps que la phase AFI.

A.2. Comparaison avec le monocristal $x=0.37$ sans séparation de phase mésoscopique sans champ

L'intensité I_B diffusée a 30K par le cristal $x=0.37$ est représentée Figure 10a et Figure 10b en fonction du vecteur de diffusion, à différents champs magnétiques.

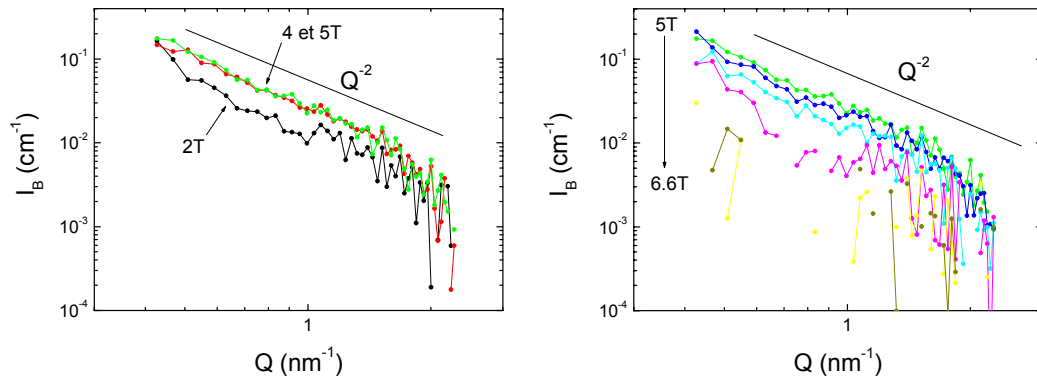


Figure 10

Intensité diffusée $I_B(Q)$ à 30K à différents champs magnétiques par le cristal $x=0.37$.

Notez que nous avons pu abaisser le bruit de fond à $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est très bon, permettant ainsi de mesurer la diffusion d'objets de concentration extrêmement faible. En effet, nous savons d'après les courbes d'aimantation (cf. chapitre IV) que ce signal est produit par 0.3% de corrélations F dans la phase AFI.

Comme avec le composé $x=0.3$, la forme des courbes ne change pas, ce qui signifie que les tailles des objets qui diffusent varient très peu avec le champ. Seule l'intensité de ces courbes évolue avec le champ. Afin d'analyser cette évolution, les valeurs de I_B à $Q=1 \text{ nm}^{-1}$ en fonction du champ magnétique sont représentées Figure 11b. La courbe d'aimantation de cet échantillon, que nous avons étudié en détail au chapitre IV, est aussi représentée Figure 11a. On observe que, jusque 5T, l'intensité diffusée I_B augmente avec le champ magnétique. La transition magnétique observée sur la courbe d'aimantation (cf. chapitre IV) autour de 3T correspond donc à une nucléation ou une croissance de 0.7% de clusters F nanométriques dans la phase AFI. Ce phénomène permet d'expliquer une augmentation de l'intensité diffusée I_B . Enfin, au-delà de 5T, l'intensité diffusée par le cristal $x=0.37$ diminue avec le champ. Comme pour les deux cristaux $x=0.3$ et 0.34 , la transition magnétique apparaissant ici à 4.5T n'est donc pas due à une nucléation ou une croissance des clusters nanométriques, mais à une perte de contraste de ces derniers, ou une baisse de leur nombre. Il est très probable que, comme précédemment, cette transition soit due à une nucléation de clusters FM de grande taille.

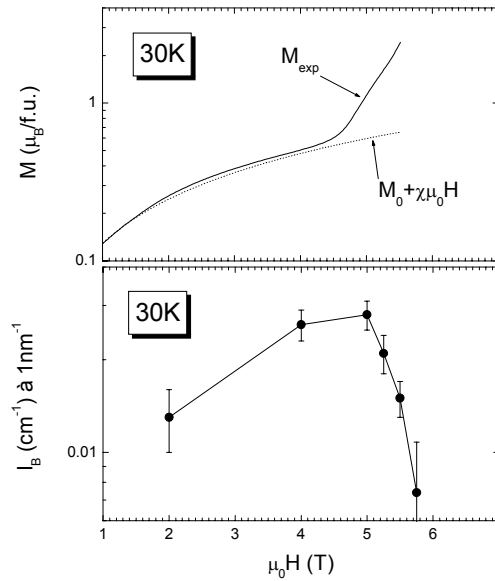


Figure 11

(a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique du cristal $x=0.37$ à 30K. Evolution de l'intensité diffusée I_B à $Q=1 \text{ nm}^{-1}$ en fonction du champ magnétique à 30K.

B. EVOLUTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE LA DIFFUSION $I_A(Q)$ PAR LE MAGNETISME NON ORIENTE

Nous allons maintenant analyser le signal I_A contenant la diffusion nucléaire et la diffusion par le magnétisme qui n'a pas été orienté par le champ magnétique.

Les courbes de diffusion $I_A(Q)$ à différents champs magnétiques, du monocristal $x=0.30$ à 30K, 10K et 2K sont représentées Figure 12a, b et c, respectivement, celles des monocristaux $x=0.34$ et $x=0.37$, à 30K, sont représentées Figure 12d et e.

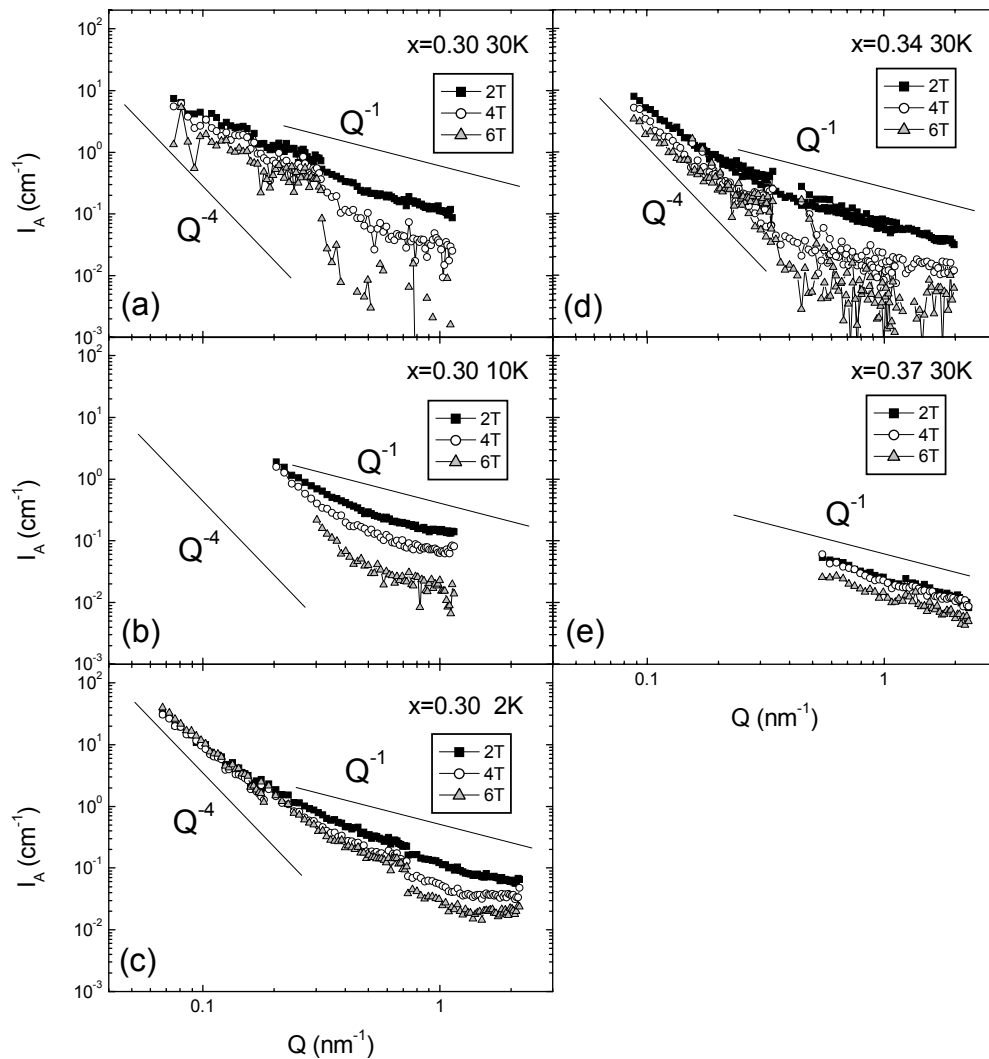


Figure 12

Intensité diffusée $I_A(Q)$ à différents champs magnétiques. (a) $x=0.30$ à 30K. (b) $x=0.34$ à 30K. (c) $x=0.37$ à 30K. (d) $x=0.30$ à 10K. (e) $x=0.30$ à 2K.

Quelque soit l'échantillon ou la température, nous arrivons aux mêmes conclusions qu'au chapitre précédent pour $x=0.30$ à 30K :

- les courbes de diffusion montrent toutes une composante en Q^{-4} à faibles valeurs de Q , et une composante en Q^{-n} , n proche de 1, aux plus grandes valeurs de Q .
- comme nous l'avons déjà remarqué, la composante en Q^{-4} ne varie pas avec le champ magnétique, elle est donc d'origine nucléaire.

- par contre, le signal en Q^{-1} à grands Q diminue notablement lorsque le champ magnétique augmente : ce signal est donc d'origine magnétique. Il existe donc une part de magnétisme qui n'est pas orienté par un champ magnétique de 1T à 2T selon l'échantillon.

L'exposant n reste égal à 1 quelque soit le champ et on n'observe pas de changement de forme des courbes autre qu'une perte d'intensité de ce signal en Q^{-1} . Nous pouvons donc estimer que les tailles de ces bâtonnets nanométriques varient peu avec le champ.

Afin d'étudier l'évolution de l'intensité de ce signal en Q^{-1} , nous avons seulement représenté, Figure 13, l'évolution de l'intensité I_A à $Q=1\text{nm}^{-1}$, en fonction du champ magnétique.

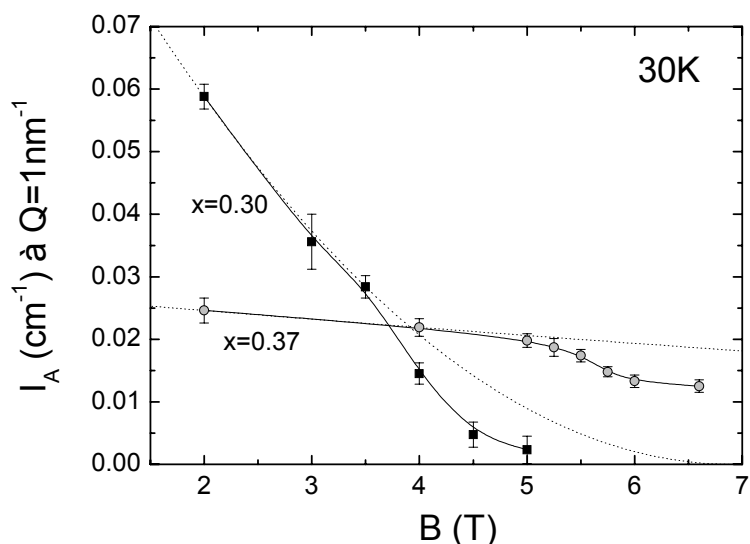


Figure 13

Evolution de I_A à $Q=1\text{nm}^{-1}$ en fonction du champ magnétique (points, les lignes continues sont des guides pour l'œil). Ajustements avec l'équation (B.2) (courbes en pointillé).

Comme nous l'avons vu au chapitre V, aux champs magnétiques intermédiaires (assez forts pour orienter les domaines F de la phase FI, mais avant la transformation métamagnétique de la phase AFI), l'aimantation augmente avec une pente constante due à la susceptibilité de la phase AFI (Figure 13a). Ici, on observe que l'intensité I_A diminue avec le champ magnétique avant la transition métamagnétique. La diffusion semble donc liée à la susceptibilité de l'AFI, nous pouvons raisonnablement supposer que les objets

nanométriques diffusants sont dans la phase AFI. Enfin, puisqu'ils sont dans la phase AFI, pour qu'il y ait un contraste de diffusion, ces objets nanométriques doivent être F.

Il existe donc des aiguilles nanométriques F, à l'aimantation non orientée par le champ magnétique. Rappelons que leur diffusion est isotrope (cf. chapitre V), ces objets sont donc aléatoirement répartis et orientés dans la phase AFI.

Sans champ magnétique, l'AFI ne présente aucune aimantation locale, et l'aimantation des objets nano est aléatoirement orientée. Toute l'intensité diffusée par ces objets dans la phase AFI est donc isotrope, dans I_A .

Sous champ magnétique, la phase AFI présente une petite aimantation orientée selon le champ magnétique, due à sa susceptibilité au champ. Le fait que l'intensité I_A diminue sous champ ne peut s'expliquer que par le fait qu'il existe une composante de l'aimantation de ces objets qui s'oriente également sous champ, dû à une susceptibilité de l'aimantation de ces objets. Le contraste de cette composante non orientée diminue donc.

Nous n'avons pas observé de signal de diffusion en Q^{-1} dans $I_B(Q)$. Cela suggère que le contraste entre la composante orientée de l'aimantation de ces objets F et la composante orientée de l'AFI est très faible, voir nul. Autrement dit, ces objets F ont une susceptibilité très proche de celle de la phase AFI qui les entoure.

Mesurons maintenant la susceptibilité de ces objets nanométriques F dans la phase AFI à partir de l'évolution de I_A à champs magnétiques modérés. Le contraste magnétique de la composante non orientée s'écrirait :

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_F - \rho_{AF})^2 \quad (B.1)$$

L'aimantation de la phase AFI ne s'oriente que dans la direction du champ magnétique. La densité de longueur de diffusion isotrope ρ_{AF} par cette phase est donc nulle quel que soit le champ magnétique, puisque I_A ne contient que la diffusion par le magnétisme non orienté. Nous avons choisi la valeur de l'aimantation locale M_F du F, $3.8\mu_B$ (cf. chapitre IV). L'aimantation non orientée par le champ magnétique est égale à $M_F - \chi_F B$, où χ_F est la susceptibilité de l'objet F et donc $\chi_F B$ est l'aimantation orientée par le champ. Le contraste pour le signal non orienté I_A s'écrit donc :

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_F - \rho_{AF})^2 = \delta^2 (M_F - \chi_F B)^2 \quad (B.2)$$

Quand le champ magnétique B augmente, ce contraste diminue.

A champ magnétique modéré (jusque 3.5T pour $x=0.30$ et 4T pour $x=0.37$), nous avons ajusté l'évolution de l'intensité I_A en fonction du champ magnétique pour les cristaux $x=0.30$ et $x=0.37$ avec l'équation (A.2), Figure 13 . Pour le cristal $x=0.34$, un seul point a été mesuré à champ modéré (1T), nous ne pouvons donc pas faire cette analyse. Ces ajustements nous donnent les valeurs de susceptibilité suivante : $0.4\mu_B T^{-1}$ pour le cristal $x=0.30$ et $0.1\mu_B T^{-1}$ pour $x=0.37$. Or, au chapitre IV, nous avons estimé la susceptibilité de la phase AFI dans ces cristaux d'après les courbes d'aimantation: $0.48\mu_B T^{-1}/f.u.$ pour $x=0.30$ et $0.12\mu_B T^{-1}/f.u.$ pour $x=0.37$. La susceptibilité des bâtonnets F est donc très proche de celle de la phase AFI qui les entoure. Ceci permet d'expliquer pourquoi nous n'observons pas de signal en Q^{-1} dans I_B .

On remarque que lorsque la transition métamagnétique s'observe sur les courbes d'aimantation, l'intensité I_A chute plus vite que le prévoit l'équation (B.2) : la transformation de la phase AFI en phase FM s'accompagne d'une disparition de la diffusion par les objets F nanométriques, sans doute dû à la nucléation des clusters FM mésoscopiques.

Maintenant que nous savons que ces bâtonnets F se trouvent dans la phase AFI, et qu'ils ont une épaisseur de l'ordre d'une maille cristalline (0.385nm, cf. chapitre V), discutons de la physique qui pourrait être à l'origine de ces objets. Nous savons que leur aimantation ne s'oriente pas avec le champ magnétique, comme c'est le cas des moments magnétiques de la phase AFI. D'autre part, nous savons qu'ils ont la même susceptibilité magnétique que cette dernière. Nous pouvons donc raisonnablement supposer qu'il s'agit de défauts dans la structure AF. L'aimantation de ces aiguilles est donc astreinte à rester dans la direction de la structure par couplage de super-échange (cf. chapitre I). Son aimantation est donc aussi difficile à orienter que les moments magnétiques de la phase AF, ils ne s'orientent donc pas avec le champ et ont une susceptibilité identique à celle du reste de la phase AFI. La question de l'origine de tels objets reste ouverte. Peut-être ce type de défaut permet-il comme les polarons (cf. chapitres I et III), d'équilibrer les charges en excès dans la structure, en ayant un moindre coût en énergie élastique de distorsion cristalline locale. Cette idée est cohérente avec le fait que l'on ait observé une très faible concentration de clusters F nanométriques dans la phase AFI (0.3% cf. chapitre V), ces aiguilles suffiraient alors à assurer la neutralité de charges. Peut-être est-ce une propriété intrinsèque à la structure pseudo-CE de l'AFI.

C. CONCLUSION

Nous avons mis en évidence l'existence d'inhomogénéités magnétiques nanométriques dans chacune des phases FI et AFI présentes dans nos échantillons CMR. Il s'agit donc de clusters NF dans la matrice FI de la phase ROO, et de bâtonnets F dans la matrice AFI de la phase OO. Il n'y a ni nucléation ni croissance de ces objets sous champ. Nous observons bien une nucléation de 0.7% de clusters F nanométriques dans la phase AFI, mais elle se produit avant la transition métamagnétique de la phase AFI, et s'arrête avant que celle-ci ne s'amorce.

Nous avons montré que la transition métamagnétique de la phase AFI se produit par nucléation et croissance de clusters FM de quelques centaines de nanomètres. La phase FI se transforme en même temps que la phase AFI et il est probable que cette transformation se fasse également par nucléation de clusters de phase FM de quelques centaines de nanomètres.

La transition métamagnétique dans le cristal $x=0.30$ présente une marche à 2K. Les deux phases FI et AFI se transforment simultanément lors de cette marche. Ceci est cohérent avec un scénario martensitique de cette transition discontinue plutôt qu'un caractère intrinsèque de la phase AFI.

Tentons d'aller plus loin et discutons d'une propriété intrinsèque des structures cristallines des composés que nous avons étudiés, pouvant expliquer le caractère peu conventionnel des transitions métamagnétiques que l'on observe dans ces composés : l'existence de désordre chimique.

Tout d'abord nous savons que les interactions d'échange (double échange ou super-échange) sont de courte portée, ce qui est propice à l'existence d'inhomogénéités magnétiques nanométriques. Nous avons d'ailleurs montré que la phase FI comme la phase AFI contiennent des inhomogénéités à cette échelle. Ces systèmes semblent donc très sensibles au désordre local.

D'autre part, nous observons des composés à valence mixte : le site A de la perovskite est occupé soit par des ions Pr, soit par des ions Ca. Il existe donc un désordre chimique très important à l'échelle nanométrique. En effet, considérons par exemple une région sphérique d'un rayon de 2nm, taille moyenne des inhomogénéités magnétiques nanométriques que nous avons mesurées par DNPA dans nos échantillons. Nous savons que la maille perovskite

a pour paramètre de maille environ 0.4 nm. Ceci signifie qu'il existe un peu plus de $N=500$ sites A dans notre région sphérique. En considérant que la statistique d'occupation de ces sites est gaussienne, nous pouvons estimer à $\sqrt{N}=23$ la variance de notre système, soit un peu plus de 4%. Ceci signifie que dans un cristal $x=0.30$ par exemple la composition peut localement être estimée comme variant de $\text{Pr}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$ à $\text{Pr}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{MnO}_3$ à l'échelle nanométrique. D'après le diagramme de phase établi par C. Martin et ses collaborateurs¹⁷, un échantillon ayant la première composition serait totalement FI, alors que le second serait à 94% AFI ! Il est donc très probable que le désordre chimique existant à l'échelle nanométrique entraîne un désordre magnétique important à la même échelle.

Ceci semble en contradiction avec le fait que l'on ait observé, par diffusion de neutrons polarisés, un terme croisé nul entre la diffusion magnétisme et la diffusion nucléaire. En fait les longueurs de diffusion des ions Pr et Ca sont très proches (4.58 fm pour Pr, 4.7 fm pour Ca), ce qui conduit par exemple à un contraste $(\Delta\rho)^2=0.40 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-3}$ entre une maille dont le site A est occupé par un ion Pr, et le reste d'un cristal de composition $x=0.30$. On trouve $(\Delta\rho)^2=0.43 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-3}$ pour Ca. Ces contrastes sont typiquement 10^{12} fois plus faibles que le contraste entre un cristal $x=0.30$ par exemple et le vide ($0.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-3}$), et 10^5 fois plus faible que le contraste magnétique entre du F et de l'AF ($0.324 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-3}$). La diffusion de neutrons aux petits angles ne nous permet donc pas d'observer ce désordre chimique à l'échelle nanométrique. Le fait que le terme croisé de diffusion de neutrons polarisé est nul ne signifie donc pas que ce type de désordre n'existe pas.

Si l'on admet ce type de désordre, les caractéristiques non conventionnelles des transitions métamagnétiques que l'on observe apparaît beaucoup plus clair : lorsque l'on refroidit suffisamment vite ces composés à très basse température (2K), il existe une entropie de désordre magnétique lié au désordre chimique qui se trouve gelée¹⁸. La libération de cette entropie sous l'effet du champ magnétique se fait par une réaction en chaîne de type avalanche qui se propage dans la phase AFI¹⁸, ce qui pourrait expliquer l'importante quantité de chaleur libérée observée par L. Ghivelder et ses collaborateurs¹⁹. La transformation de la phase AFI en FM s'accompagne d'une transition structurale qui entraîne la transformation de la phase FI par propagation de contraintes. Ce sont ces mêmes contraintes qui stoppent la réaction en chaîne de la phase AFI avant que cette dernière ne soit totalement transformée, établissant ainsi un équilibre entre les 3 phases FM, FI et AFI. La transition reprend à plus fort champ, mais comme l'entropie gelée a été libérée, cette transition est cette fois continue. A plus haute température (10K ou 30K), l'agitation

thermique est suffisamment importante, l'entropie liée au désordre n'est pas gelée, la transition se produit par nucléation et croissance de clusters FM.

Références bibliographiques

- ¹ S. Mercone et al., Phys. Rev. B 68, 094422 (2003)
- ² M. Viret et al., Phys. Rev. Lett. 93, 217402 (2004)
- ³ R. Mahendiran et al., Phys. Rev. Lett. 89, 286602 (2002)
- ⁴ V. Hardy et al., J. Magn. Magn. Mater. 264, 183 (2003)
- ⁵ V. Hardy et al., Phys. Rev. B 68, 220402 (2003)
- ⁶ C. Yaicle et al., Phys. Rev. B 68, 224412 (2003)
- ⁷ L. Ghivelder et al., Phys. Rev. B 69, 214414 (2004)
- ⁸ V. Hardy et al., Phys. Rev. B 69, 020407(R) (2004)
- ⁹ T. Wu et al., Phys. Rev. B 69, 100405(R) (2004)
- ¹⁰ V. Hardy et al., Phys. Rev. B 70, 104423 (2004)
- ¹¹ F. C. Fonseca et al., J. Appl. Phys. 95, 7085 (2004)
- ¹² F. M. Woodward et al., Phys. Rev. B 70, 174433 (2004)
- ¹³ G. Cao et al., Phys. Rev. B 71, 174414 (2005)
- ¹⁴ G. Porod, in Small Angle X-ray Scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1983, p. 35
- ¹⁵ P. G. Radaelli, Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ¹⁶ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 69, 172408 (2001)
- ¹⁷ C. Martin et al, Phys. Rev. B 60, 12 191 (1999)
- ¹⁸ L. M. Fisher et al., Phys. Rev. B 70, 212411 (2004)
- ¹⁹ L. Ghivelder et al., Phys. Rev. B 69, 214414 (2004)

Chapitre 7 : Evolution en fonction de la température de la phase FI dans le monocristal $x=0.30$

Rappelons brièvement la microstructure à basse température des composés CMR à séparation de phase FI/AFI des composés $x=0.30$ et $x=0.34$. Ces composés présentent une séparation de phase « mésoscopique » (50-200nm) entre une phase antiferromagnétique isolante (AFI) et une phase ferromagnétique isolante (FI). Les propriétés de cette dernière la fait comparer à un verre de spin, à un verre de clusters ou à un super-paramagnétique. Nous avons aussi montré que cette phase contenait des domaines magnétiques d'une taille mésoscopique. Nous avons également mis en évidence des domaines magnétiques nanométriques dont la diffusion aux petits angles est caractéristique soit de l'existence de corrélations, soit d'une géométrie particulière (disque, chaînes linéaires), ce qui s'éloigne de la vision classique d'un verre de spin. Ces domaines, mésoscopiques et nanométriques, disparaissent sous un champ magnétique de 1 à 2T lorsque l'aimantation est saturée par le champ. Au de là de ce champ magnétique, il reste néanmoins une faible concentration de clusters non ferromagnétiques (NF) dans cette phase, qui ne disparaissent que lorsque le champ magnétique atteint des valeurs nécessaires à la transformation de la phase FI en ferromagnétisme métallique (FM). Cette transformation se produit en même temps que la transformation de la phase AFI en FM, typiquement à des champs magnétiques de 3 à 5T à 30K.

La microstructure de cette phase FI se révèle donc être extrêmement complexe. Il nous a donc paru intéressant d'étudier son évolution avec la température.

Dans ce chapitre sera donc présentée l'étude en fonction de la température de la diffusion par les inhomogénéités magnétiques de la phase FI. Dans un premier temps, nous étudierons la composante magnétique I_B de la diffusion sous champ magnétique modéré du à l'existence de clusters NF dans la phase FI. Dans un second temps, nous étudierons la diffusion sans champ, principalement due, comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents, aux domaines magnétiques dans la phase FI.

A. EVOLUTION DE L'AIMANTATION AVEC LA TEMPERATURE.....	185
B. Evolution de la composante magnétique I_B sous un champ magnétique modéré	185
C. Etude de la diffusion sans champ magnétique en fonction de la température dans le monocristal $x=0.30$	186
C.1. Réversibilité en température de l'intensité diffusée.....	187
C.2. Etude qualitative de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température	188
C.3. Diffusion par les fluctuations critiques à la température de Curie.....	190
C.4. Diffusion par les fluctuations critiques au dessus de la température de Curie	191
C.5. Diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en dessous de la température de Curie.....	194
C.5.a. Modélisation de la diffusion par les domaines magnétiques et la séparation de phase à basse température.....	194
C.5.b. Etude de l'évolution de la diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en fonction de la température	195
E. CONCLUSION	198

A. EVOLUTION DE L'AIMANTATION AVEC LA TEMPERATURE

L'évolution de l'aimantation avec la température sous champ magnétique faible (2G) du cristal $x=0.30$ après refroidissement sous champ est représentée Figure 1.

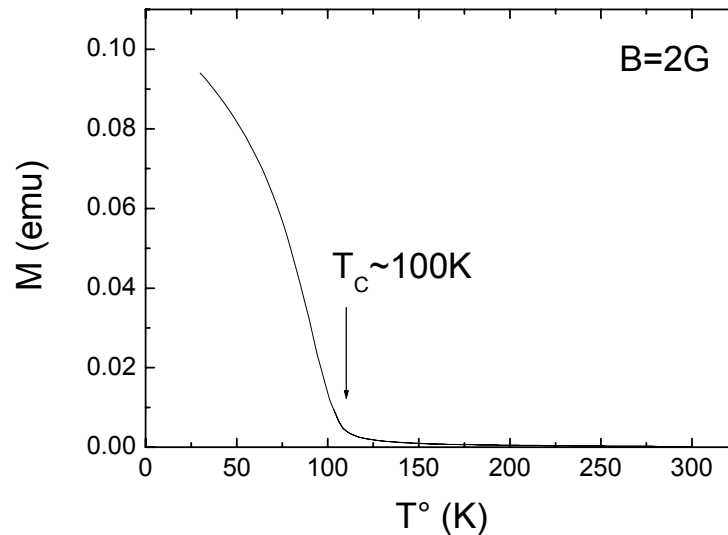


Figure 1

Evolution de l'aimantation en fonction de la température du cristal $x=0.30$

On trouve une valeur de la température de Curie T_C de l'ordre de 110K, en accord avec les valeurs habituellement mesurées pour ce composé^{1,2}. L'aimantation augmente fortement lorsque la température diminue en dessous de T_C , ce qui est caractéristique de l'établissement de l'ordre F. On remarque aussi que l'aimantation n'est pas nulle au dessus de T_C . En effet, le système présente une susceptibilité non nulle dans la phase paramagnétique.

B. EVOLUTION DE LA COMPOSANTE MAGNETIQUE I_B SOUS UN CHAMP MAGNETIQUE MODERE

Intéressons nous dans un premier temps à l'évolution de l'intensité diffusée par les clusters NF dans la phase FI sous 2T (Figure 2). Rappelons que ces objets existent dans le composé en l'absence de champ, mais il faut appliquer 2T pour orienter les moments des

domaines de la phase FI. On observe alors seulement la diffusion de ces clusters à travers la composante magnétique I_B de l'intensité diffusée.

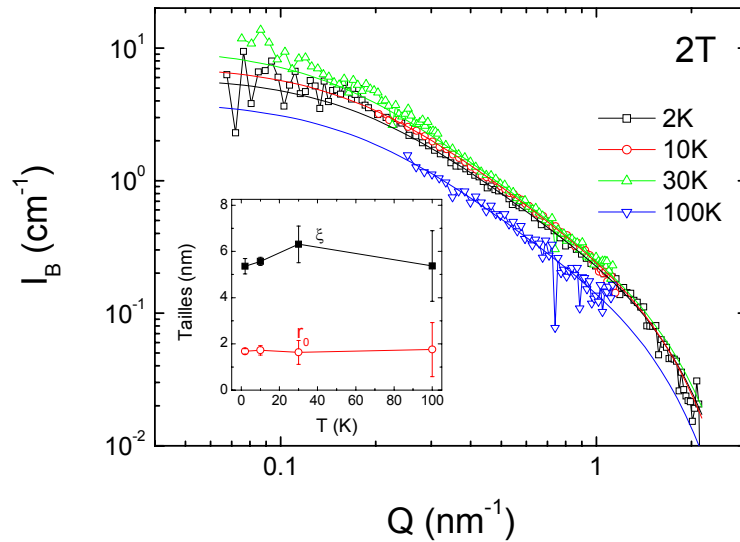


Figure 2

Evolution de la composante I_B de l'intensité diffusée sous 2T à différentes températures. Cette diffusion est due aux domaines NF dans la phase FI.

La diffusion à 2K, 10K et 30K a été étudiée en détails dans les chapitres précédents. Nous observons que la forme des courbes varie très peu, seule leur intensité diminue lorsque la température augmente.

Afin d'étudier quantitativement ces courbes, nous avons choisi de les ajuster par le modèle d'amas fractal de dimension 2 (cf. chapitre II et V). Comme nous pouvons le voir dans l'insert de la Figure 2, la longueur de corrélation ξ ainsi que la taille r_0 des particules de l'amas fractal sont à peu près constants avec la température, de l'ordre de 6 et 1.8nm respectivement.

C. ETUDE DE LA DIFFUSION SANS CHAMP MAGNETIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LE MONOCRISTAL $X=0.30$

Nous allons maintenant étudier l'intensité diffusée sans champ. Rappelons que cette intensité est principalement due à la diffusion par les domaines magnétiques de la phase FI, mais aussi à la diffusion par les clusters NF nanométriques dont nous venons d'étudier la

diffusion dans le précédent paragraphe. Nous avons aussi vu dans les chapitres précédents que la diffusion magnétique contenue dans I_A est très faible comparé à l'intensité sans champ et à I_B sous champ. Nous allons donc la considérer comme négligeable. Comme elle n'est pas due à la phase FI, elle ne nous intéresse pas ici.

C.1. Réversibilité en température de l'intensité diffusée

Nous avons vérifié que le signal, dans la gamme de vecteur d'onde intermédiaire (0.02 à 0.08 \AA^{-1}), est identique en refroidissant depuis 300K et en chauffant depuis 10K , comme on peut le voir à 30K et 100K , Figure 3.

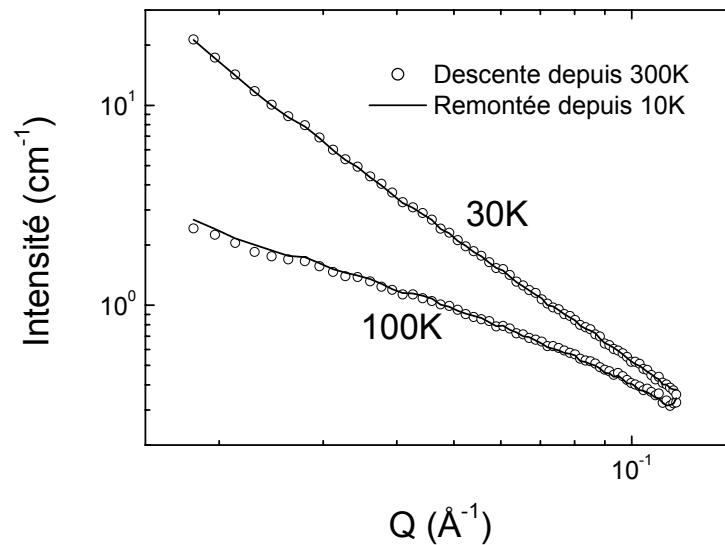


Figure 3

Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion Q par le cristal $x=0.3$ à 30K et 100K . Les mesures ont été faites en descendant la température depuis 300K (cercles) et en remontant depuis 10K (ligne).

La régulation de la température est très délicate en refroidissant. D'autre part, nous venons de vérifier que la diffusion est indépendante de l'histoire thermique du cristal ; nous avons donc effectué l'ensemble de l'étude en température en chauffant à partir de basse température.

C.2. Etude qualitative de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température

La diffusion du cristal $x=0.30$ à différentes températures, sans champ, enregistrée en chauffant, après un refroidissement sans champ à 30K, est présentée Figure 4.

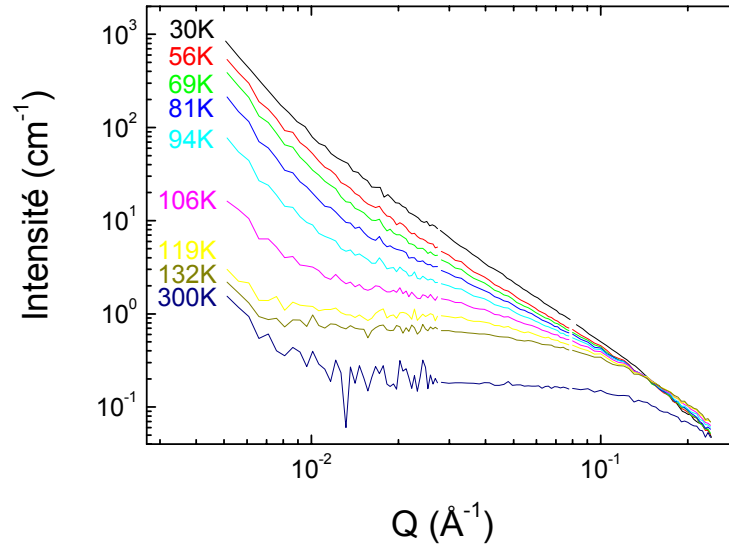


Figure 4

Intensité diffusée par le cristal $x=0.30$ à différentes températures, sans champ, enregistrée en chauffant, après un refroidissement sans champ à 30K.

Le signal à 30K a déjà été étudié en détails au chapitre V. Rappelons qu'il se compose d'une diffusion en Q^{-4} à faibles Q , et d'une diffusion en Q^{-2} à Q intermédiaires. La première est due à l'existence de domaines magnétiques de grande taille dans la phase FI. La seconde est principalement due à de la diffusion par des domaines magnétiques nanométriques, dans la phase FI également, mais aussi à la séparation de phase magnétique nanométrique.

Le signal en Q^{-n} , n proche de 2, que l'on observe à 30K, est affecté par l'échauffement. En effet, jusqu'à $T_C \sim 110K$, l'intensité à Q intermédiaire ($Q \sim 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) diminue, alors que l'intensité à grands Q ($Q > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) augmente : l'intensité se déplace vers les grandes valeurs de Q , cela signifie que la taille caractéristique des domaines nanométriques diminue. Au dessus de T_C ($\sim 110K$), nous observons encore un signal de diffusion important. Ce signal diminue avec la température, il est donc d'origine magnétique. Ce résultat montre que des

inhomogénéités magnétiques existent à haute température. Nous pouvons attribuer cette diffusion aux fluctuations critiques.

On remarque que la pente de toutes les courbes augmente (l'intensité chute) au-delà de 0.1\AA^{-1} . Cela signifie qu'à toutes les températures, il existe une taille caractéristique minimum du système de l'ordre de 10\AA , qui varie très peu avec la température.

Le signal en Q^{-4} à faibles vecteurs de diffusions (par exemple $x=0.005\text{\AA}^{-1}$, représenté Figure 5a) diminue lorsque l'on chauffe depuis 30K. Au dessus de $T_C \sim 110\text{K}$, on observe toujours un signal en Q^{-4} . Il est beaucoup plus faible et reste à peu près constant entre 132K et 300K. De cette absence de variation au dessus de T_C , nous déduisons qu'il n'est pas d'origine magnétique dans cette gamme de température. Il révèle simplement la présence de défauts de grande taille dans le cristal (typiquement $>200\text{\AA}$).

On remarque qu'en dessous de T_C , le signal en Q^{-4} varie comme le carré de l'aimantation. Cela signifie que seul le contraste magnétique varie. En effet, comme nous l'avons vu aux chapitres précédents, il est proportionnel au carré de l'aimantation. La taille et le nombre de ces domaines ne varient donc pas avec la température. Rappelons qu'à 30K, nous avons estimé leur taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

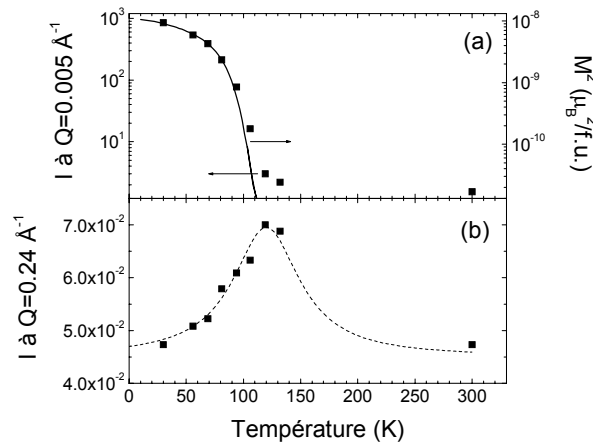


Figure 5

Evolution de l'intensité sans champ en fonction de la température à une valeur de Q donnée. (a) à gauche : intensité à $Q=0.005\text{\AA}^{-1}$; à droite : le carré de l'aimantation a été tracé à la même échelle. (b) intensité à $Q=0.24\text{\AA}^{-1}$, la ligne discontinue est un guide pour les yeux.

A l'opposé, l'intensité diffusée à grands Q (à $Q=0.24\text{\AA}^{-1}$ par exemple, Figure 5b), semble présenter un pic dont le maximum serait centré sur T_C . La diffusion à ces valeurs de

Q est donc sans doute majoritairement due aux fluctuations critiques. On remarque que la transition semble assez large puisque la largeur à mi hauteur de ce pic est de l'ordre de 100K.

Nous allons maintenant étudier plus quantitativement l'évolution de l'intensité diffusée sans champ.

C.3. Diffusion par les fluctuations critiques à la température de Curie

L'intensité totale au dessus de T_C est la somme de la diffusion par les fluctuations magnétiques (cf. chapitre III) et de la diffusion nucléaire en Q^{-4} :

$$I(Q) = K_1 \left(1 + K_2 \frac{\xi^2}{1 + Q^2 \xi^2}\right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) + K_p Q^{-4} \quad (C.1)$$

Comme nous l'avons remarqué précédemment, toutes les courbes chutent très vite au-delà de 0.1 \AA^{-1} . Il faut donc considérer une taille minimale du système de l'ordre du nanomètre, et utiliser l'expression du facteur de structure que l'on a introduit au chapitre II pour des fluctuations critiques décrites comme un amas de particules corrélées.

Nous avons ajusté l'expression (C.1) à nos mesures à 106K et 119K, c'est-à-dire de part et d'autre de $T_C \sim 110\text{K}$:

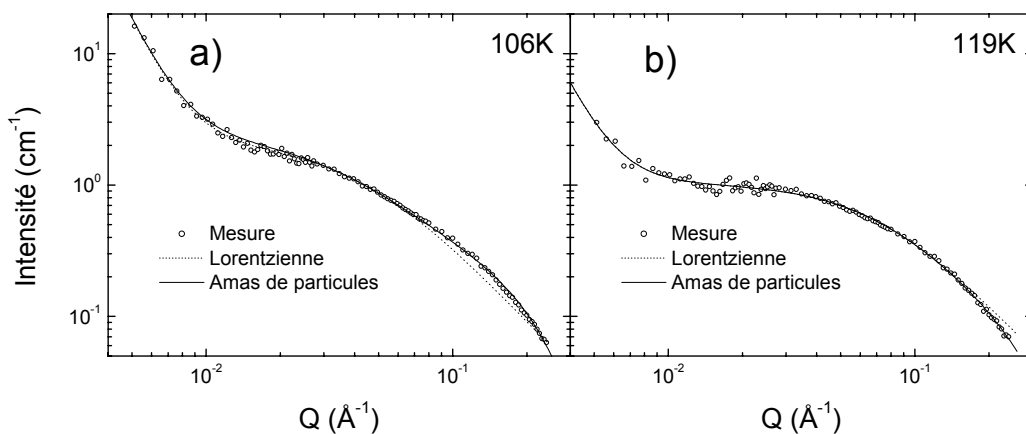


Figure 6

Ajustement au modèle d'amas de particules ((C.1), ligne) et Lorentzien (pointillés) à l'intensité diffusée à 106K (a) et 119K (b).

Dans ces ajustements, les paramètres K_1 , K_2 , ξ , K_p et r_0 sont variables. Nous avons reporté également l'ajustement avec le modèle Lorentzien classique des fluctuations critiques (cf. chapitre III). L'ajustement avec le modèle d'amas de particules (équation (C.1), en trait plein sur la Figure 6) est excellent sur toute la gamme de Q , alors que le modèle Lorentzien (en pointillé sur la Figure 6) n'est pas bon aux plus fortes valeurs de Q .

Ces ajustements ont permis d'estimer la longueur de corrélation ξ : environ 30Å à 106K et 26Å à 119K.

C.4. Diffusion par les fluctuations critiques au dessus de la température de Curie

Sur la Figure 7 sont représentés les ajustements au modèle d'amas de particules (C.1) à différentes températures au dessus de T_C :

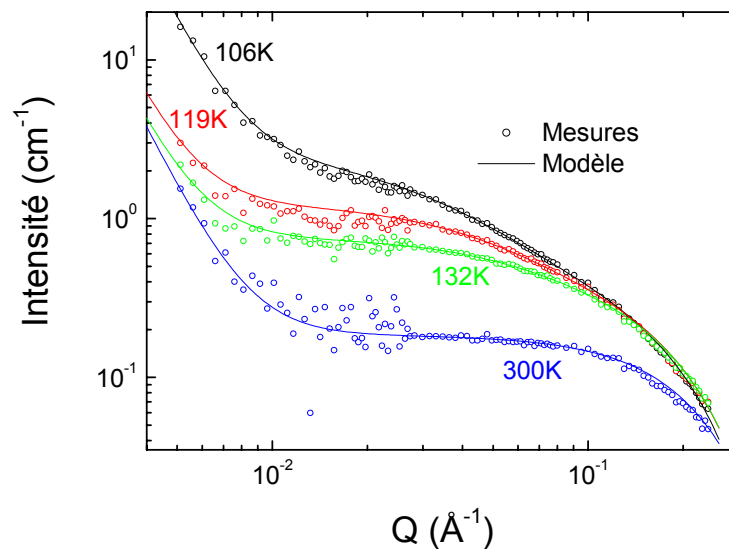


Figure 7

Ajustement au modèle d'amas de particules ((C.1), lignes) de l'intensité diffusée à différentes températures au dessus de T_C (cercles).

Les ajustements sont très bons, à toutes les températures et sur toute la gamme de Q étudiée. Les évolutions des différentes variables ajustées sont représentées, Figure 8, en fonction de la température.

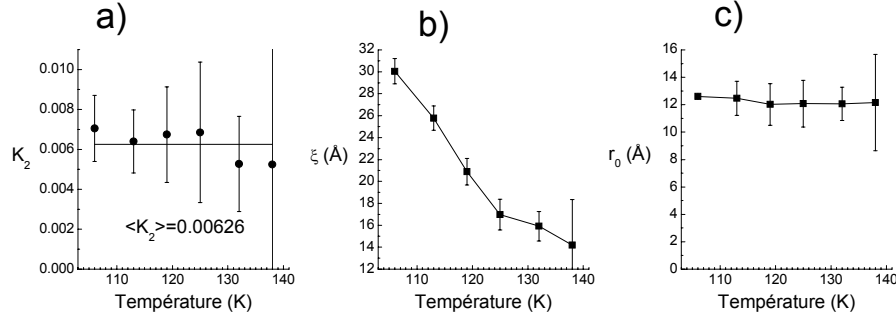


Figure 8

Evolution du préfacteur K_2 (a), de la longueur de corrélation (b), et de la taille des particules r_0 (c) en fonction de la température. Ces paramètres sont déduits de l'ajustement au modèle d'amas de particules (B.8) de la diffusion au dessus de T_C .

Le préfacteur K_2 est constant aux barres d'erreurs près, avec une valeur moyenne de 0.00626. Ce préfacteur doit être indépendant de la température, ce que nous venons de vérifier. En accord avec la théorie de Landau, la longueur de corrélation ξ augmente lorsque la température approche de T_C . Cependant, ξ n'est pas déterminée avec suffisamment de précision pour vérifier si son évolution obéit quantitativement à la théorie des transitions de phases (cf. chapitre III). La taille r_0 des particules magnétiques en corrélation semble constante, de l'ordre de 12Å.

Remplaçons K_2 par sa valeur moyenne, et ajustons à nouveau au modèle nos mesures au dessus de T_C :

$$I(Q) = \phi(\Delta\rho)^2 \frac{4}{3} \pi r_0^3 \left(1 + 0.00626 \frac{\xi^2}{1 + Q^2 \xi^2}\right) \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) + K_p Q^{-4}$$

(C.2)

ϕ est la quantité de phase occupée par les particules de rayons r_0 , supposées sphériques. Leur volume unitaire est donc $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ et ils ont un contraste $(\Delta\rho)^2$ avec la phase paramagnétique dans laquelle ils se trouvent. Nous supposons tout simplement que ce contraste est celui d'un spin dans un milieu non magnétique, soit :

$$(\Delta\rho)^2 = 0.324 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-3} \quad (\text{C.3})$$

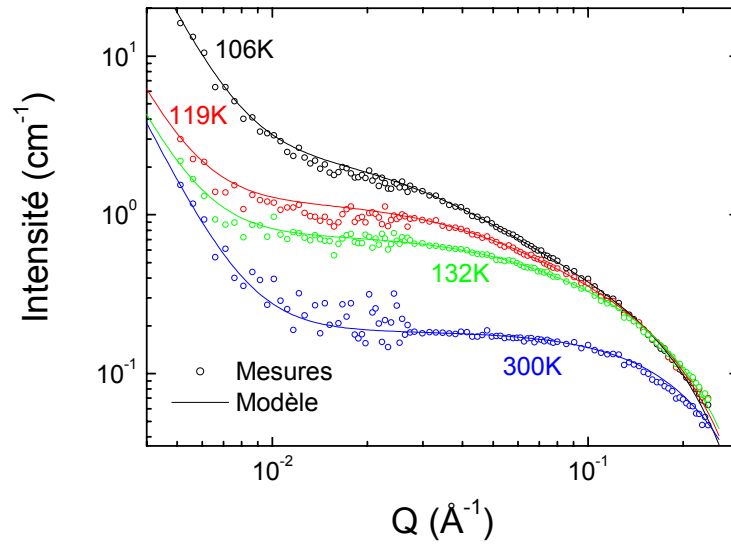


Figure 9

Ajustement du modèle d'amas de particules ((C.2), lignes) à l'intensité diffusée à différentes températures au dessus de T_C (cercles).

On remarque, Figure 9, que les ajustements sont toujours excellents. Les évolutions de ξ , r_0 et ϕ ainsi obtenus sont représentées Figure 10.

Cette fois la longueur de corrélation ξ est déduite avec une précision suffisamment bonne (les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles) pour vérifier si elle suit bien la théorie des transitions de phase (cf. chapitre III) :

$$\xi = \frac{K''}{(T - T_C)^\beta} \quad (\text{C.4})$$

Nous n'avons pas assez de point pour déterminer β avec précision. Nous n'avons pu que vérifier qu'en posant $\beta = 0.5$ (ce qui correspond à une approche de champ moyen de type Landau (cf. chapitre III)), l'ajustement avec l'expression (C.4) est très bon (Figure 10a). Nous en déduisons la constante $K'' = 77 \pm 1 \text{ \AA K}^{1/2}$ et $T_C = 105.3 \pm 0.5 \text{ K}$.

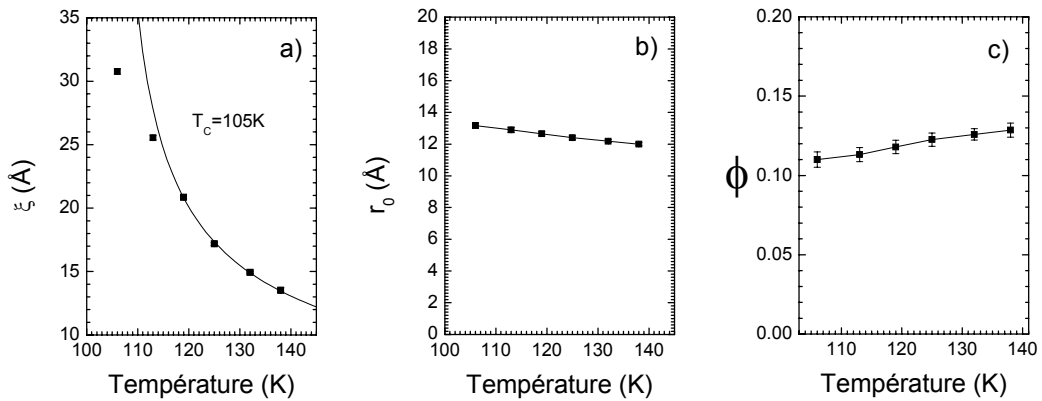


Figure 10

Evolution de la longueur de corrélation (a), de la taille des particules r_0 (b) et de la fraction de phase occupée par les particules, en fonction de la température. Ces paramètres sont déduits de l'ajustement du modèle d'amas de particules (C.2).

C.5. Diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en dessous de la température de Curie

C.5.a. Modélisation de la diffusion par les domaines magnétiques et la séparation de phase à basse température

En dessous de T_C , la diffusion va être due aux domaines magnétiques, aux clusters NF nanométriques et aux fluctuations critiques. Toute la difficulté va être d'arriver à dissocier les contributions de ces trois sources de diffusion.

Nous avons montré au chapitre précédent que, parmi les modèles communs pouvant s'ajuster à la diffusion par les domaines magnétiques nanométriques et par les clusters NF nanométriques, on trouve la chaîne à statistique de courbure Gaussienne.

Utilisons son expression approchée à faibles Q , la fonction de Debye :

$$I(Q) = K \frac{2}{Q^4 R_G^4} (Q^2 R_G^2 - 1 + \exp(-Q^2 R_G^2)) \quad (C.5)$$

et vérifions que cette approximation correspond bien à la diffusion à basse température (30K), là où la diffusion par les fluctuations critiques peut être négligée :

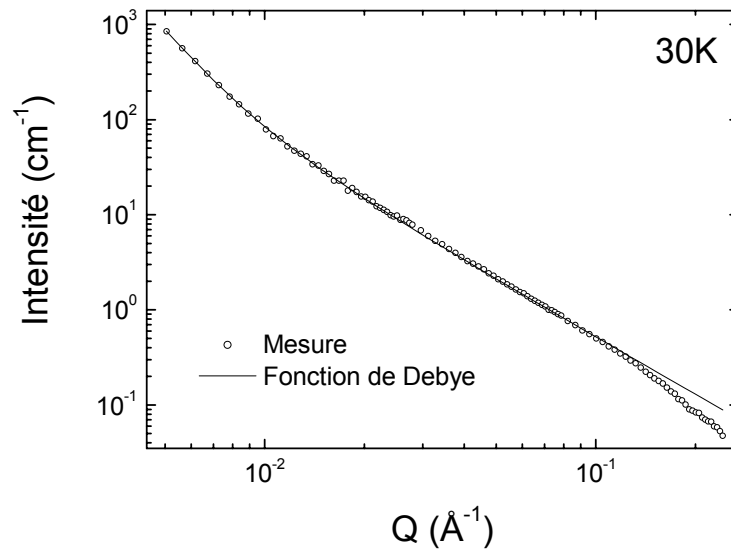


Figure 11

Ajustement au modèle de chaînes à statistique de courbure Gaussienne (ligne) (C.5) de la diffusion à 30K.

Jusque 0.1 \AA^{-1} , l'ajustement est très bon. Au-delà, nous avons montré plus haut que c'est la diffusion par les fluctuations critiques qui va être prépondérante. L'erreur faite concernant la diffusion par les domaines nanométriques sera donc négligeable.

C.5.b. Etude de l'évolution de la diffusion par les fluctuations critiques, la séparation de phase et les domaines magnétiques en fonction de la température

Nous allons ajouter à l'expression (C.2) la diffusion par les domaines magnétiques et les clusters NF nanométriques :

$$I(Q) = \left[K \frac{2}{Q^4 R_G^4} (Q^2 R_G^2 - 1 + \exp(-Q^2 R_G^2)) + K_1 \left(1 + 0.00626 \frac{\xi^2}{1 + Q^2 \xi^2} \right) + K_p Q^{-4} \right] \exp(-Q^2 r_0^2 / 5) \quad (C.6)$$

La fonction de Guinier $\exp(-Q^2 r_0^2 / 5)$ est une approximation universelle pour tous les facteurs de formes (cf. chapitre II). La taille caractéristique r_0 sera donc une moyenne des tailles minimums des domaines nanométriques, des clusters NF nanométriques et des fluctuations.

Nous avons ajusté l'expression (C.6) aux mesures à basse température. Quelques exemples sont représentés Figure 12 :

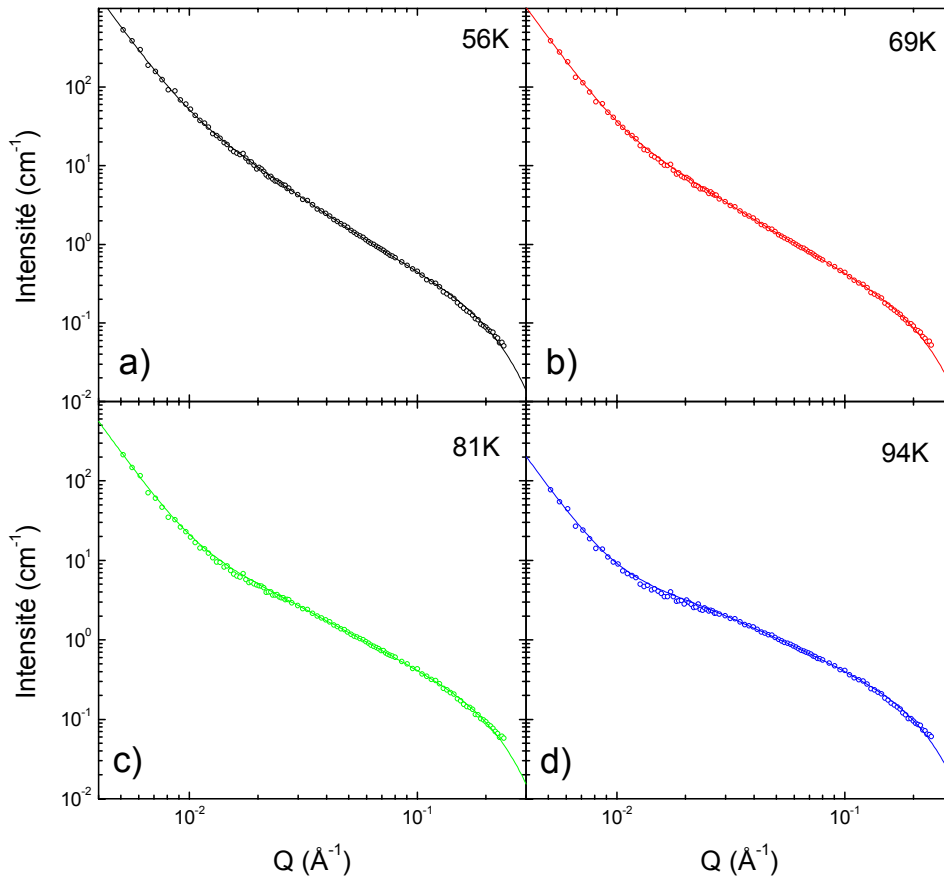


Figure 12

Ajustement avec l'expression (C.6) (lignes) de l'intensité diffusée à différentes températures au dessus de T_C .

Nous remarquons que les ajustements sont excellents à toutes les températures. Les évolutions en température des paramètres déduits de ces ajustements sont représentées Figure 13.

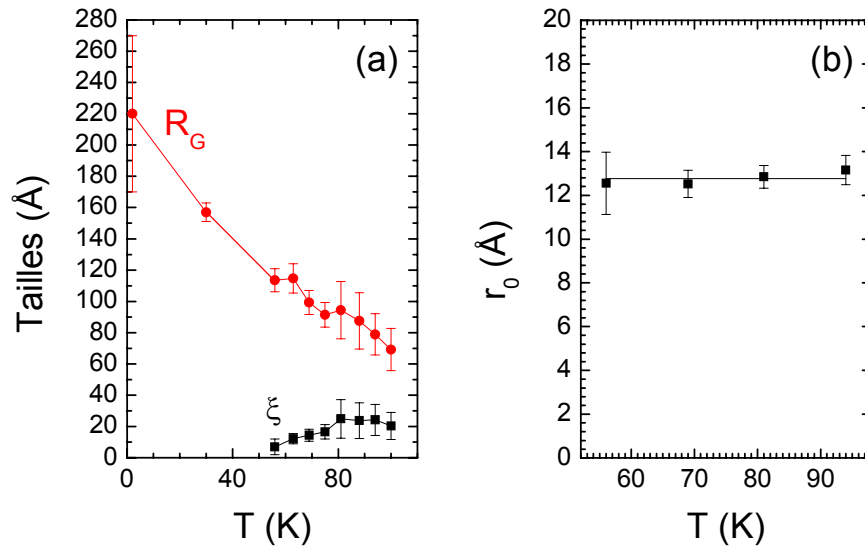


Figure 13

Evolution de la longueur de corrélation (a), de la taille des particules r_0 (b) et de la fraction de phase occupée par les particules, en fonction de la température. Ces paramètres sont déduits de l'ajustement avec l'expression (C.6) de la diffusion mesurée au dessus de T_C .

Les ajustements nous permettent de dissocier la contribution de la diffusion par les fluctuations critiques des autres sources de diffusion. On remarque que le rayon de giration R_G augmente lorsque la température diminue. Cela signifie que, contrairement aux domaines de grande taille qui diffusaient en Q^{-4} , la taille des domaines nanométriques n'est pas constante avec la température, ce que nous avons déjà suggéré précédemment. A l'inverse, la longueur de corrélation diminue, se conformant ainsi qualitativement à la théorie des fluctuations critiques (cf. chapitre III). Nous avons tracé sur la même figure (Figure 14a) les longueurs de corrélation au dessus de T_C (déterminées avec beaucoup de précision, ainsi que l'ajustement avec l'expression (C.4)) et au dessous de T_C avec l'ajustement correspondant, :

$$\xi_{T < T_c} = \frac{K''}{[2(T - T_c)]^\beta} \quad (C.7)$$

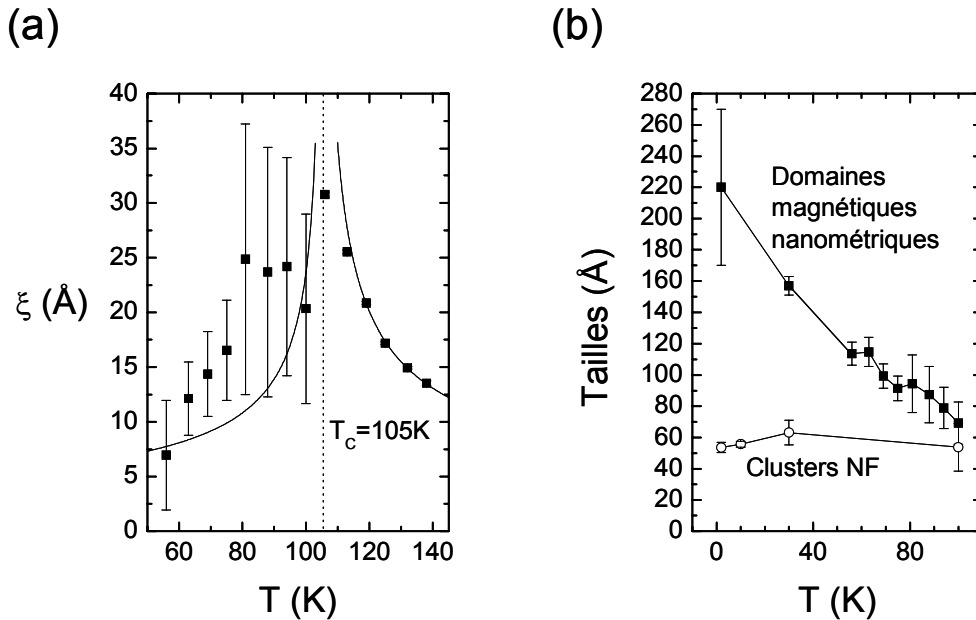


Figure 14

(a) Evolution de la longueur de corrélation en fonction de la température du cristal x=0.3. Les lignes représentent les ajustements avec l'expression (C.4) de la longueur de corrélation pour $T > T_c$, et avec l'expression (C.7) pour $T < T_c$. (b) Evolution de la taille des domaines magnétiques nanométriques et de celle des clusters NF de la phase FI.

Au dessus de T_c , les barres d'erreurs sont très faibles (cachées par les symboles), nous avons donc tracé la susceptibilité par les expressions (C.4) et (C.7) d'après l'ajustement à haute température de la Figure 10a. Les barres d'erreurs sont très grandes à basse température, mais on observe tout de même que la transition est élargie en dessous de T_c .

A basse température, la taille des domaines magnétiques nanométriques est beaucoup plus grande que celle des clusters NF, comme nous pouvons le voir Figure 14b.

D. CONCLUSION

Nous avons tenté avec succès de dissocier la diffusion par les fluctuations critiques de celle des domaines magnétiques nanométriques et des clusters NF de la phase FI. Nous pouvons donc considérer que ces différentes sources de diffusion ne sont pas ou peu

corrélées. Ceci est cohérent avec le fait que les clusters NF occupent une très faible part de la phase FI, comme nous l'avons montré au chapitre V. D'autre part, le fait que les cristaux totalement FI de composition $0.15 < x < 0.20$ présentent des domaines magnétiques nanométriques, mais pas de clusters nanométriques NF (cf. chapitre V) renforce cette idée que ces deux types d'objets sont indépendants ; leur diffusions peuvent donc simplement être additionnées.

Toutes les observations que nous avons faites sont cohérentes avec un modèle de verre de clusters^{3,4,5} : des domaines magnétiques nanométriques en dessous de T_C , un pic de longueur de corrélation élargi par rapport à un ferromagnétisme classique.

L'existence d'une telle phase a déjà été proposée à la composition $x=0.30$, notamment par P. J. Radaelli² et ses collaborateurs ainsi que I. G. Deac et ses collaborateurs. D'autre part, ce type de phase est assez répandu dans les manganites^{3,6}.

Références bibliographiques

- ¹ D. E. Cox et al., Phys. Rev. B 57, 3305 (1998)
- ² P. G. Radaelli, Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ³ N. Veglio et al., Phys. Rev. B 71, 212402 (2005)
- ⁴ P. A. Sharma et al., Phys. Rev. B 71, 224416 (2005)
- ⁵ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 63, 172408 (2001)
- ⁶ A. Maignan et al., Phys. Rev. B 58, 2758 (1998) ; D. N. H. Nam et al., Phys. Rev. B 59, 4189 (1999) ; J. Hejtmanek et al., Phys. Rev. B 60, 14057 (1999) ; R. S. Freitas et al., Phys. Rev. B 64, 144404 (2001)

Conclusions et discussion

Nous avons étudié trois composés CMR de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_3$: $x=0.30$, $x=0.34$ et $x=0.37$. Ils contiennent tous une phase AF isolante (AFI) majoritaire. Nos mesures d'aimantation nous ont permis de mettre en évidence, dans tous ces composés, des transitions métamagnétiques de cette phase AFI en FM. Ces transitions sont continues à 10K et 30K, et discontinues à 2K. Nous avons également mis en évidence à basse température (30K) des transitions I-M beaucoup plus abruptes que ce que ne prédisent des modèles classiques de percolation ¹.

Nous avons étudié la microstructure magnétique de nos échantillons à basse température par diffusion de neutrons aux petits angles. Comme cela a été publié par P. J. Radaelli et ses collaborateurs ² à la composition $x=0.3$, nos mesures dans les cristaux $x=0.30$ et $x=0.34$ sont cohérentes avec l'existence d'une séparation de phase à grande échelle entre une phase FI et une phase AFI. Le cristal $x=0.37$ ne contient qu'une phase AFI. Nous avons mis en évidence des inhomogénéités magnétiques nanométriques dans chacune de ces phases magnétiques, quelle qu'en soit la composition.

La phase AFI contient un faible pourcentage d'objets F allongés, rigides et nanométriques. Leur aimantation ne s'oriente pas sous champ magnétique. Nous pensons qu'il s'agit de défauts dans la structure magnétique p-CE de la phase AFI.

Dans la phase FI, nous avons mis en évidence l'existence de domaines magnétiques de grandes tailles et nanométriques. Cette phase est donc un verre de clusters présentant une polarisation ferromagnétique. Nous avons étudié l'évolution en température de la diffusion par cette phase, et nous avons notamment observé un élargissement du pic de longueur de corrélations critiques ce qui est en accord avec un modèle de verre magnétique. Sous un champ magnétique modéré (1 à 2T à 30K), ce verre de clusters devient totalement FI, ce qui est en accord avec les observations de I. G. Deac et ses collaborateurs ³. Nous avons aussi montré que cette phase contient également des clusters non ferromagnétiques nanométriques faiblement concentrés.

Nous avons étudié l'évolution de la diffusion aux petits angles par cette microstructure magnétique lors des transitions métamagnétiques que l'on observe sous champ magnétique.

Nous n'avons observé aucune nucléation, percolation ou croissance des inhomogénéités nanométriques lors de la transition métamagnétique. L'effet CMR n'est donc pas dû à une percolation de clusters nanométriques.

Plus précisément, nous avons observé que, quelque soit la température ($<30\text{K}$), les phases AFI et FI se transforment simultanément lors de la transition métamagnétique. Nous savons par les travaux de P. G. Radaelli et ses collaborateurs ² que les phases FI et AFI correspondent à des phases cristallines différentes, aux paramètres de mailles distincts, et que la phase FM correspond à une troisième phase. Par conséquent, la transition métamagnétique de la phase AFI, phase en quantité majoritaire dans les cristaux étudiés, s'accompagne d'une transition cristalline, donc une modification des contraintes aux interfaces avec la phase FI. Nous pensons que c'est cette modification du champ de contraintes qui entraîne la transformation de la phase FI. Cette observation rejoint l'analogie avec les transitions martensitiques mises en évidence par V. Hardy et ses collaborateurs ⁴. En effet, nous pensons qu'à chaque champ magnétique, le système réorganise les phases en jeu (FI, AFI et FM) afin de minimiser ces contraintes.

Le fait que l'on observe aucune différence qualitative entre les transitions I-M et métamagnétique de l'échantillon $x=0.37$ (totalement AFI sans champ) et les échantillons $x=0.30$ et $x=0.34$ (à séparation de phase FI/AFI sans champ) nous montre que les caractéristiques des transitions métamagnétiques sont bien dues à des propriétés intrinsèques de la phase AFI en phase FM.

L'existence de contraintes entraîne la transformation de la phase FI en même temps que celle de la phase AFI, mais l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les différents cristaux indique que la présence de cette phase FI n'est pas à l'origine des propriétés des transitions métamagnétiques.

A basse température (10K et 30K), la transition métamagnétique se produit par nucléation et croissance de clusters FM non pas nanométriques mais mésoscopiques. L'effet CMR se produit donc par percolation de clusters FM dans une matrice isolante. L'explication du caractère abrupt des transitions I-M que l'on observe est donc à chercher dans les corrélations et la géométrie de ces clusters ^{1,5,6}. Comme ces objets sont mésoscopiques, la DNPA classique ne permet pas d'avoir ces informations, il faudrait pour

cela atteindre des vecteurs de diffusion de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Å⁻¹ alors que les spectromètres DNPA que nous avons utilisés, sont limités à $5 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹.

A très basse température (2K), nous n'avons pas observé de diffusion correspondant à des clusters FM. Mais nous n'avons mesuré qu'un seul point au-delà de la transition métamagnétique discontinue. Nous ne pouvons donc affirmer si cette transition s'est faite par nucléation de clusters FM ou au contraire par transformation de la phase AFI dans son ensemble. Cependant, nous savons par mesures de DNPA que dans un autre composé, Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.96}Ga_{0.04}O₃ ⁷, les marches d'aimantation successives correspondent à une nucléation de clusters FM. Nous pouvons donc raisonnablement supposer qu'il en est de même dans les composés que nous avons étudiés ici.

Nos mesures ont donc révélé une tendance générale de la phase FI, comme de la phase AFI, à présenter des inhomogénéités magnétiques à l'échelle nanométrique. Nous pensons que la raison de ce désordre magnétique local est l'existence d'interactions d'échange F et AF à très courte portée, couplée à un important désordre chimique à l'échelle nanométrique qui est caractéristique de ces composés à valence mixte. Ceci pourrait être à l'origine du caractère verre magnétique de la phase FI ⁸, ainsi que du caractère non conventionnel des transitions métamagnétiques de la phase AFI. L'existence de ce désordre n'empêche pas l'établissement d'un ordre à grande distance, mais peut expliquer le fait qu'une partie seulement des moments magnétiques y contribue. Le reste des moments magnétiques constituent alors les inhomogénéités magnétiques nanométriques et ne diffusent donc qu'aux petits angles sans élargir les pics de diffraction puisqu'ils n'y contribuent pas.

Cette dualité entre l'ordre à grande distance et le désordre local se retrouve dans beaucoup de domaines de la physique du solide (manganites à valence mixte, cuprates et oxydes de cuivre supraconducteurs...) et bien souvent la considération de l'un sans l'autre ne peut expliquer de manière satisfaisante les propriétés macroscopiques mesurées. Il apparaît, dans ces divers exemples, toute l'importance que peuvent avoir des inhomogénéités à l'échelle nanométrique sur les propriétés macroscopiques de systèmes complexes comme ceux que l'on s'est proposé d'étudier dans cette thèse. La diffusion aux petits angles, au contraire des techniques d'imagerie de surface de plus en plus utilisées aujourd'hui (STM, AFM, MFM...), permet de sonder ce désordre au cœur même d'un échantillon et se révèle ainsi être un outil incontournable.

Références bibliographiques

- ¹ V. Hardy et al., Phys. Rev. 64, 064402 (2001)
- ² P. G. Radaelli, Phys. Rev. B 63, 172419 (2001)
- ³ I. G. Deac et al., Phys. Rev. B 69, 172408 (2001)
- ⁴ V. Hardy et al, Phys. Rev. B 69, 020407 (2004)
- ⁵ A. Celzard et al., Phys. Rev. B 53, 6209 (1996)
- ⁶ J. Burgy et al., Phys. Rev. B 67, 014410 (2003)
- ⁷ C. Yaicle et al., Phys. Rev. B 68, 224412 (2003)
- ⁸ Y. Tomioka et al., Phys. Rev. B 70, 014432 (2004) ; R. Mathieu et al., Phys. Rev. Lett. 93, 227202 (2004)

Résumé :

Ce manuscrit présente l'étude par diffusion de neutrons aux petits angles des inhomogénéités magnétiques de l'échelle nanométrique à l'échelle mésoscopique à basse température dans les composés manganites à effet CMR de la série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, x proche de $1/3$, et son évolution sous champ magnétique appliqué.

Ces systèmes montrent une séparation de phase à grande échelle entre une phase ferromagnétique isolante (FI) et une phase antiferromagnétique isolante (AFI) correspondant à deux phases cristallines distinctes. Ils se transforment en une troisième phase cristalline, ferromagnétique métallique (FM), sous l'effet du champ magnétique. Nous avons tenté de comprendre par quel mécanisme.

Nous avons mis en évidence l'existence d'inhomogénéités magnétiques nanométriques dans chacune des phases FI et AFI. Notre étude sous champ révèle l'apparition d'un fort signal de diffusion dû à une nucléation de clusters de phase FM mésoscopiques (quelques centaines de nanomètres) lors de la transition I-M induite par le champ, faisant ainsi disparaître la diffusion par les objets nanométriques. L'effet CMR n'est donc pas dû à une nucléation à l'échelle nanométrique mais mésoscopique.

Title : « **Study of the magnetic phase separation in the CMR manganites by small angle neutron scattering** »

Abstract:

This manuscript presents the study by small angles neutron scattering of the magnetic inhomogeneities from nanometric to mesoscopic scales at low temperature in CMR manganite compounds of the series $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, x close to $1/3$, and its evolution under applied magnetic field.

These systems show a large scale phase separation between a ferromagnetic insulating (FI) phase and an antiferromagnetic insulating (AFI) one, corresponding to two different crystalline structures. They are transformed into a third crystalline phase, ferromagnetic metallic (FM), under an external magnetic field. We have tried to understand the mechanism of this transformation.

We have shown the existence of magnetic nanometric inhomogeneities in both FI and AFI phases. Our study under field reveals the apparition of a strong SANS signal due to a nucleation of mesoscopic clusters (several hundreds of nanometers) of FM phase and a consequent removing of the SANS intensity of the nanometric objects. Consequently we can assert that the CMR effect is not due to a nucleation and growth of nanometric conducting clusters, but mesoscopic ones.

Mots-clés (indexation Rameau): magnétisme/ ferromagnétisme/ antiferromagnétisme/ manganite/ perovskite/ percolation (physique statistique)/ magnéto-résistance/ neutrons**diffusion

Discipline: Milieux denses et matériaux
