



HAL
open science

Croissance cristalline, magnétisme critique et magnéto-résistance colossale dans les manganites à structure Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}, \text{Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Matias Velázquez

► **To cite this version:**

Matias Velázquez. Croissance cristalline, magnétisme critique et magnéto-résistance colossale dans les manganites à structure Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}, \text{Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT : 2001PA112301 . tel-00626433

HAL Id: tel-00626433

<https://theses.hal.science/tel-00626433>

Submitted on 26 Sep 2011

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.

N° d'ordre: 6684

**UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de
l'Université PARIS XI ORSAY par

Matias Velazquez

Sujet: Croissance cristalline, magnétisme critique et
magnétorésistance colossale dans les manganites à structure
Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Soutenue le 21 novembre 2001, à l'Institut d'Électronique
Fondamentale d'Orsay, devant la commission d'examen:

Mr. Marc DRILLON Président
Mr. Albert FERT Rapporteur
Mr. Roland MADAR Rapporteur
Mr. Jean-Pierre RENARD Co-directeur de thèse
Mr. Alexandre REVCOLEVSCHI Directeur de thèse

Résumés

Les composés lamellaires à structure Ruddlesden-Popper, de formule $(\text{La,Sr,Ca})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, offrent la possibilité d'explorer le magnétisme bidimensionnel (2D) dans la famille des manganites. L'intérêt de ces derniers réside d'une part, dans leur magnétorésistance colossale, d'autre part, dans la polarisation totale en spin de l'état ferromagnétique. Afin d'accéder aux caractères intrinsèque et anisotrope de leurs propriétés physiques, des monocristaux de composition chimique $\text{La}_{1.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et de taille centimétrique ont été fabriqués par fusion de zone verticale associée au four à image. Ils ont ensuite fait l'objet de caractérisations par diffraction des rayons X et des neutrons, et par microscopie électronique en transmission haute résolution.

Nous avons approfondi l'étude du comportement magnétique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ sur une large gamme de température, incluant la détermination de ses grandeurs magnétiques fondamentales: anisotropie magnétique, exposants critiques et "crossovers" au voisinage de la température de Curie, $T_C \approx 108\text{K}$. Au moyen de mesures fines d'aimantation et de susceptibilité, nous avons démontré l'apparition de corrélations quasi-2D vers $\approx 420\text{K}$, température à laquelle le modèle de Curie-Weiss tombe en désuétude. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ peut être considéré comme un aimant de type Heisenberg quasi-2D avec des écarts notoires au modèle idéal: d'une part, l'anisotropie XY induisant un "crossover" avec la dimensionalité de spin à $T_n \approx 157\text{K}$, d'autre part, les couplages tridimensionnels entre feuillet double pérovskite qui provoquent un second "crossover" avec la dimensionalité du réseau à $T_d \approx 117\text{K}$. Le développement timide des corrélations ferromagnétiques 2D, ainsi que nos estimations des exposants critiques $\delta = (4.3 \pm 1.1)$ et $\gamma \approx 1.4$ au voisinage de T_C , indiquent que la transition ferromagnétique dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ est essentiellement tridimensionnelle.

A la transition paramagnétique \Rightarrow ferromagnétique sont étroitement associés une transition isolant \Rightarrow métal ($T_{i-m} \approx 128\text{K}$), ainsi qu'un maximum de magnétorésistance négative $(\Delta\rho/\rho(8T))_{[001]} \approx 1150 \sim 2 \times (\Delta\rho/\rho(8T))_{[110]}$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, supérieur aux performances des pérovskites aux T_C similaires. Avec l'anisotropie marquée de la résistivité électrique et une faible métallicité ne s'établissant véritablement que dans les blocs de feuillet double pérovskite transparaît la structure lamellaire des composés $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($y=0.0$ et 0.2).

Ruddlesden-Popper layered compounds, of formula $(\text{La,Sr,Ca})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, offer the opportunity to explore bidimensional magnetism in the manganites family. In order to accede to the intrinsic and anisotropic characters of their physical properties, high-quality centimeter size single crystals of $\text{La}_{1.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ were successfully grown using a floating zone method associated with an image furnace. The samples were characterized by X-ray and neutron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy, verifying the chemistry, the crystallography and the absence of a second phase over several centimeters.

A thorough investigation of the magnetic behaviour of these compounds was performed in a wide range of temperatures, including the determination of the fundamental characteristics of a magnetic system: magnetic anisotropy, critical exponents and crossovers in the vicinity of the Curie temperature, $T_C \approx 108\text{K}$. By accurate measurements of magnetic susceptibility and magnetization on single crystals, specially designed to lessen the demagnetizing field, we could demonstrate that two-dimensional (2D) correlations start introducing deviations from the Curie-Weiss behaviour below $\approx 420\text{K}$. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ can be viewed as a quasi-two-dimensional Heisenberg ferromagnet with notable deviations from this ideal model: firstly, the XY anisotropy inducing a spin dimensionality crossover at $T_s \approx 157\text{K}$, secondly, the three-dimensional couplings between perovskite bilayer blocks, which drive a lattice crossover at $T_l \approx 117\text{K}$. The slow development of the two-dimensional ferromagnetic correlations above T_C , and our quantitative measurements (critical exponents $\delta = (4.3 \pm 1.1)$ and $\gamma \approx 1.4$ in the vicinity of T_C), lead us to believe that the ferromagnetic transition in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ is essentially of three-dimensional nature.

Intrically related with ferromagnetism are an insulator-metal transition at $T_{i-m} \approx 128\text{K}$, and a negative magnetoresistance maximum effect $(\Delta\rho/\rho(8T))_{[001]} \approx 1150 \sim 2 \times (\Delta\rho/\rho(8T))_{[110]}$ for $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, somewhat superior to the performances of the perovskites with similar T_C 's. The poor metallicity becomes indeed only established within the double perovskite slabs, consistently with spin correlations stronger in the (\vec{a}, \vec{b}) -plane than along the \vec{c} -direction.

Sommaire

Chapitre 1

Les manganites à structure Ruddlesden-Popper: une revue d'effectif

1] Aperçu historique	1
2] Quelques faits marquants jusqu'en 1996...	7
3] De Y.Moritomo à aujourd'hui...	12
a) Structure Ruddlesden-Popper	13
b) Propriétés physiques	15
4] Présentation de ce mémoire	22

Chapitre 2

Croissance cristalline et caractérisation des manganites de composition $La_{n(1-x)}Sr_{1+nx-y}A_yMn_{n-z}M_zO_{3n+1\pm\delta}$ ($A=Ca, Ba$; $M=Cr, Fe, Co$)

1] Préparation des barreaux d'alimentation	
a) Produits de départ	28
b) Obtention des frittés	29
2] Conditions générales	30
3] Résultats des croissances	
a) Caractérisation cristallographique	31
b) Qualité cristalline: diffraction des neutrons	33
c) Caractérisation microstructurale et analyses chimiques	34
4] Comportement à la fusion	
a) Non-congruence	36
b) Non-conservativité	38
c) Métastabilité	40
5] Discussion	41
6] Exploration d'autres systèmes	
a) $n=2$, $A=Ca$, $x=y=0.4$ et $z=0$	44
b) $n=3$, $x=0.4$ et $y=z=0$	
c) $n=2$, $x=0.3, 0.45$ et 0.5 , $y=z=0$	45
d) $n=2$, $x=0.4$, $y=0$, $M=Cr$, $z=0.2$ et 0.5 , $M=Fe$ et Co , $z=0.2$	46
7] Défauts d'intercroissances	
a) Préparation des échantillons	47
b) Résultats	48
8] Conclusion	52

Chapitre 3

La transition ferromagnétique dans $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$

1] Rappels élémentaires	
-------------------------	--

a) Vocabulaire de base	57
b) Analogie entre les transitions liquide⇒gaz et paramagnétique⇒ferromagnétique	59
c) Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre	61
d) Le point sur $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	64
2] Conditions expérimentales	65
3] Résultats des mesures	
a) Anisotropie magnétique	67
b) Exposant critique δ	71
c) Constante d'échange ferromagnétique, "crossovers" et exposant critique γ	72
d) Chaleur spécifique	76
4] Discussion	81
5] Conclusion	90

Chapitre 4

Le magnétotransport dans la solution solide $\text{La}_{1.2}(\text{Sr},\text{Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

1] Conditions expérimentales	96
2] Résultats et discussion	
a) A haute température	97
b) Au voisinage de la transition isolant⇒métal	100
c) A basse température	104
3] Conclusion	112

Conclusions et perspectives **117**

Annexe 1

Principaux oxydes à structure Ruddlesden-Popper **122**

Annexe 2

Fusion de zone verticale associée au four à image: des fondamentaux à la pratique **136**

Annexe 3

Calculs du facteur de forme et de la température de Curie paramagnétique **189**

Annexe 4

Réflexions sur la résistivité **195**

Chapitre 1

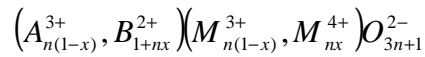
Les manganites à structure Ruddlesden-Popper: une revue d'effectif

*"Ce que l'Homme apporte de nouveau à l'aspect purement énergétique de son existence, c'est de l'information.
Il met en forme, il informe la matière inanimée."*
H.Laborit, Eloge de la fuite, 1976.

Les oxydes de manganèse à structure Ruddlesden-Popper suscitent depuis 1996 un grand intérêt dans la communauté scientifique en raison de leur spectaculaire propriété de magnétorésistance colossale. Les recherches sur ces composés, dans lesquelles s'inclut cette thèse, s'inscrivent dans l'évolution des nombreux travaux effectués ces dernières années sur le manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, qui présente également une magnétorésistance géante, et sur lequel plusieurs thèses ont été soutenues au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay [1], ainsi qu'à l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay [2].

1] Aperçu historique

A notre connaissance, la première tentative de synthèse "historique" d'un oxyde cristallisant avec la structure dite "Ruddlesden-Popper" remonte à 1933, quand I.Parga-Pondal et K.Bergt portent à 1400°C un mélange de CaCO_3 et TiO_2 , en proportions molaires 3 pour 2, et obtiennent une poudre rosâtre dans laquelle la réaction est incomplète, puisque seulement 1.43 mole de CaCO_3 a réagi avec une mole de TiO_2 [3]. L'intérêt porté à $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans les années 40 et 50 restera essentiellement centré sur ses applications réfractaire et diélectrique potentielles [4]. M.Dry's et W.Trzebiatowski mentionnent l'existence de la phase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ en 1957 [5] et sa description structurale complète est indépendamment publiée dans la foulée par S.N.Ruddlesden et P.Popper ainsi que K.Lukaszewicz [6]. Cette structure est caractérisée par l'intercroissance de n feuillets de type pérovskite AMO_3 et d'un feuillet simple de type sel gemme AO , aboutissant à la formule générique $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$. La présence simultanée des degrés d'oxydation 3+ et 4+ en proportion variable du métal, en site octaédrique, induisant parfois des propriétés physiques remarquables (telle la magnétorésistance des manganites), A est souvent un mélange de cations di et trivalents $(\text{A}^{3+}, \text{B}^{2+})_{n+1}$. Si l'on impose le degré d'oxydation minimal du métal à 3+, la formule élémentaire doit contenir au moins un cation divalent. Par conséquent, il convient d'écrire la formule de ces composés comme suit:



où x représente la concentration nominale en ions M^{4+} , ou encore en porteurs de charges e_g lorsque $M=Mn$.

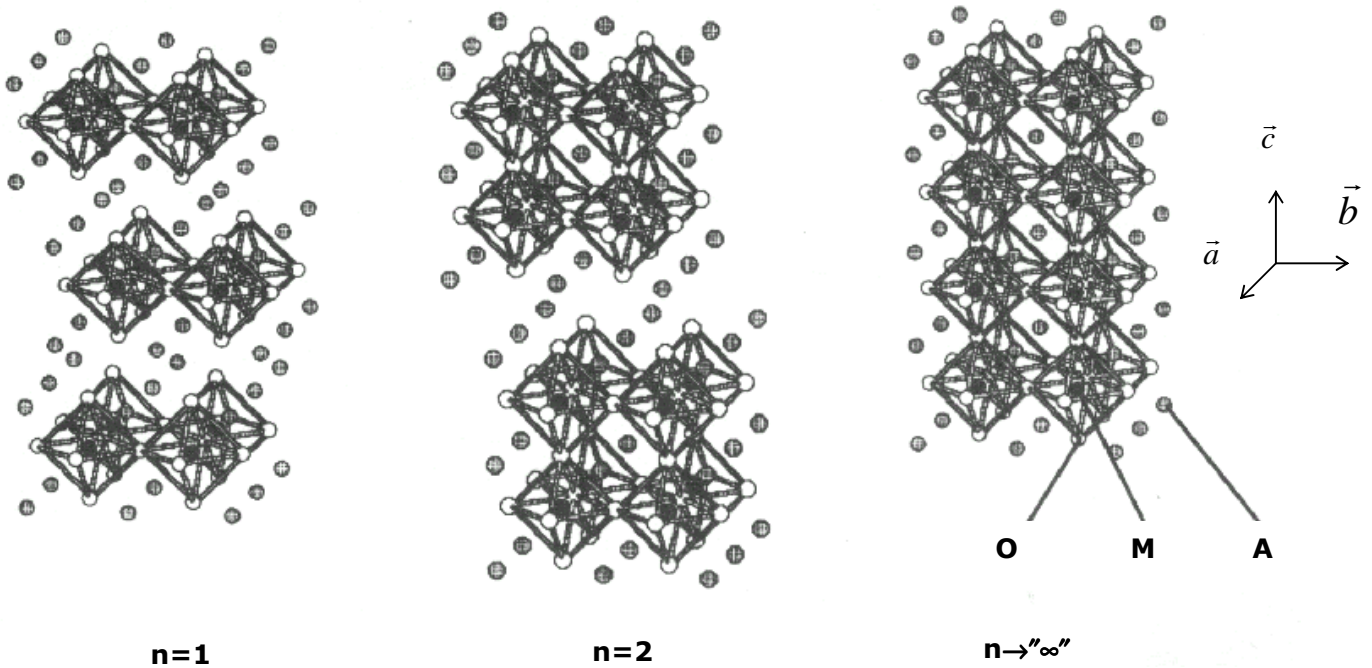


Figure 1: structures idéalisées des termes d'ordre 1, 2 et "∞" de la série d'intercroissance $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ avec la représentation des octaèdres MO_6 . Les deux premiers termes sont indexés dans le groupe d'espace $I4/mmm$.

Quand $n \rightarrow \infty$, on retrouve la structure pérovskite largement décrite dans les références 1 et 2. Pour $n=1$, on reconnaît la structure type K_2NiF_4 , qui est aussi celle du célèbre cuprate supraconducteur à haute température critique $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [7]. La structure du composé $Sr_3Ti_2O_7$ correspond au terme d'intercroissance d'ordre 2. Les couches pérovskite sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres MO_6 et les feuillets multiples pérovskite distants de $\frac{\vec{c}}{2}$ sont décalés les uns par rapport aux autres

dans la direction $[110]$, d'un vecteur de translation $\vec{t} = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$, a et b étant les paramètres égaux de périodicité de la couche dans le plan de base. Il en résulte une structure quadratique centrée ou les feuillets sont perpendiculaires à la direction $[001]$. Ce glissement diagonal amène les cations A^{3+} ou B^{2+} en face des oxygènes et donne ainsi naissance à une couche de raccordement. Le nombre de plus proches voisins "magnétiques" du métal passe de 6 pour $n \rightarrow \infty$, à 5.333 pour $n=3$, puis 5 pour $n=2$ et

enfin 4 pour $n=1$. Cette diminution doit entraîner une réduction anisotrope de la largeur de la bande e_g (issue principalement des niveaux d du métal), et par conséquent une modification des propriétés magnétiques et électriques. De plus, la possibilité offerte aux cations A et B d'occuper deux sites cristallographiques distincts introduit l'éventualité d'une mise en ordre entre ces cations. Au début des années 70, J.B. Goodenough *et alii* recensent dans plusieurs articles de revue [8], 9 oxydes à structure Ruddlesden-Popper synthétisés et/ou étudiés jusqu'alors. L'intérêt de ces oxydes réside essentiellement dans la possibilité qu'ils offrent d'explorer le magnétisme de basse dimensionalité [9]. J.B. Goodenough *et alii* y soulignent également leur métastabilité thermodynamique (très polymorphe, consulter l'annexe 1), qui impose un recours aux hautes pressions pour leur préparation. Quand la décomposition métastable est réversible à pression atmosphérique et température ambiante, l'usage des hautes pressions ne se limite pas à la synthèse des matériaux, mais trouve également toute son utilité dans l'étude des propriétés physiques de ces derniers. Les études de ces oxydes dans les années 70 et 80 [10] resteront relativement épisodiques jusqu'à l'avènement de la supraconduction à "haute température" en 1986 [7], qui ravive logiquement (la similarité des nickelates, vanadates, etc., avec les cuprates ne se borne pas à la structure mais aussi à un grand nombre de propriétés physiques) l'enthousiasme des physico-chimistes du solide dans l'exploration systématique des oxydes de métaux de transition cristallisant avec cette structure, générant ainsi une littérature pantagruélique. Le tableau 1 se conçoit comme une tentative de compilation non exhaustive des oxydes à structure Ruddlesden-Popper, omettant volontairement les manganites sur lesquels nous reviendrons plus en détails dans le paragraphe suivant. L'annexe 1 propose au lecteur un panel d'oxydes beaucoup plus riche, reprenant ceux du tableau 1 et complété d'oxydes dont les propriétés n'ont, a priori, pas été caractérisées.

Composé	Propriétés magnétiques	Transport électronique	Remarques
Sr₄V₃O_{9.8} [11]	Paramagnétique, $\theta = -66\text{K}$	Métallique, $\frac{d\rho}{dT}$ devient positif à $\sim 70\text{K}$, $\rho(\sim 300\text{K}) \sim 2000 \mu\Omega.\text{cm}$ $\rho(\sim 50\text{K}) \sim 1500 \mu\Omega.\text{cm}$	
Sr₃V_{2-x}Cr_xO₇ [12]	Pour tout x , $M(T) \sim \text{cte}$ sur l'intervalle $(100 \leq T \leq 300)\text{K}$; paramagnétique pour $T < 100\text{K}$	Métallique sur l'intervalle $(220 \leq T \leq 300)\text{K}$, $\rho(T) \sim \text{cte} \sim 7.9 \times 10^4 \mu\Omega.\text{cm}$	Les épaulements de susceptibilité vers 30K sont attribués à la phase secondaire antiferromagnétique de Sr ₂ VO ₄
$x=0$			
$x=0.1$		Semiconducteur	

Sr₃V₂O₇ [13a]	Paramagnétique de Pauli, θ=24K	Métallique pour toute température, ρ(T)~cte~10 ⁴ μΩ.cm	
Sr₃V₂O_{7.01} [13b]	Comportement de Curie- Weiss, θ=-1.6K	Métallique pour toute température, ρ(~2K)~3×10 ³ μΩ.cm ρ(300K)~4.8×10 ³ μΩ.cm	
La_{1.5}Sr_{1.5}V₂O₇ Sr₄V₃O_{9.7}		Semiconducteur sur l'intervalle (75≤T≤155)K, ρ _{ab} (~300K)~10 ⁵ μΩ.cm Métallique sur l'intervalle (4.2≤T≤300)K, ρ _{ab} (~300K)~500 μΩ.cm	Etude sur monocristaux [14]
Sr₃V₂O_{6.88} [15]	Paramagnétique, θ=37K	Métallique ou semiconducteur?, ρ(T)~cte~3.5×10 ⁴ μΩ.cm	
Sr₃Fe₂O_{7-δ} [9a,16]			
δ=0.1	Antiferromagnétique, T _N ~134K, θ>0	Métallique sur l'intervalle (78≤T≤300)K, ρ(T)~cte~2×10 ⁶ μΩ.cm	
δ=0.15	Antiferromagnétique, T _N ~115K, θ>0		
δ=0.43	Antiferromagnétique, T _N ~20K, θ>0		
δ=0.78	θ<0		
δ=1	Antiferromagnétique, T _N >300K, θ<0		
SrTb₂Fe₂O₇ [10b,10c]	Antiferromagnétique (Fe ³⁺), T _{N1} =628K, θ _{p1} =-112K (Tb ³⁺), T _{N2} =29K		
La₃Ni₂O_{7-δ} [17]			
δ=0.00±0.02	Paramagnétique de Pauli, θ=100K	Métallique, ρ(T)~cte~3×10 ⁴ μΩ.cm	Désaccord sur la métallicité, on trouve aussi ρ(~300K)~2.5×10 ⁵ μΩ.cm
δ=0.08±0.02	Antiferromagnétique à courte portée, T _N ~100K, paramagnétique aux températures inférieures	Semiconducteur, ρ(~300K)~2×10 ⁵ μΩ.cm	
δ=0.28		Transition métal⇒métal vers 620K, ρ(~330K)~5.6×10 ⁶ μΩ.cm, ρ(~1000K)~3×10 ⁴ μΩ.cm	

$\delta=0.65\pm 0.02$	Faiblement ferromagnétique	Semiconducteur (type VRH 3D en dessous de 140K) sur l'intervalle $(250\leq T\leq 290)K$, $\rho(\sim 300K)\sim 2\times 10^8 \mu\Omega.cm$	Multiples transitions dues à une phase secondaire de Ni
$Ln_4Ni_3O_{10-\delta}$ [17d,17f,17g]			
$Ln=La$ $\delta=0$	Paramagnétique	Métallique, $\rho(\sim 300K)\sim 5\times 10^3 \mu\Omega.cm$	Anomalie de susceptibilité vers 50K, probablement due à du O_2 adsorbé
$\delta=0.34$		Métallique, $\rho(\sim 330K)\sim 10^4 \mu\Omega.cm$, $\rho(\sim 1000K)\sim 2\times 10^4 \mu\Omega.cm$	Phases secondaires de La_2O_3 (2.6% en masse) et NiO (0.9% en masse).
$Ln=Pr$ $\delta=0.15$		Métallique, $\rho(\sim 300K)\sim 10^4 \mu\Omega.cm$, transition métal \Rightarrow métal vers 145K	Les matériaux réduits $Ln_4Ni_3O_8$ sont semiconducteurs
$Ln=Nd$ $\delta=0.15$		Métallique, $\rho(\sim 300K)\sim 5\times 10^4 \mu\Omega.cm$, transition métal \Rightarrow métal vers 165K	
$La_{1.6}Sr_{0.4}CaCu_2O_{6+\delta}$ [19]			
$\delta=0$	Diamagnétique vers 60K	$\rho(\sim 300K)\sim 2.3\times 10^3 \mu\Omega.cm$ Supraconducteur, $T_C=60K$	
$\delta=-0.06$		Supraconducteur, $T_C=55K$	
$La_{1.85-x}Ln_xCa_{1.15}Cu_2O_{6-\delta}$ [56]			
		Supraconducteurs, $T_C=25K$ pour $x=0$; la T_C diminue quand x augmente pour $Ln=Pr, Nd$ et Y .	
$(Sr_{1-x}Ca_x)_3Ru_2O_7$ [20]			
$x=0$	$\mu_0 H // [001]$: Ferromagnétique, $T_C=104K$, 2 ^{ème} transition, $T^*=66K$, $(170\leq T\leq 370)K$, comportement de Curie-Weiss avec $\theta_{//}=136K$ $\mu_0 H \perp [001]$: Ferromagnétique, $T_C=104K$, Antiferromagnétique $T_N=66K$, $(170\leq T\leq 370)K$, comportement de Curie-Weiss avec $\theta_{\perp}=126K$, transition métamagnétique pour $\mu_0 H=2.5T$	$(1\leq T\leq 400)K$, $\frac{d\rho_{[001]}}{dT} > 0$, $\rho_{[001]}(\sim 300K)\sim 8.4\times 10^4 \mu\Omega.cm$, anomalies vers 66K, 104K et 260K (incomprise) $(1\leq T\leq 400)K$, $\frac{d\rho_{\perp}}{dT} > 0$, $\rho_{\perp}(\sim 300K)\sim 2.75\times 10^4 \mu\Omega.cm$, anomalie vers 260K (incomprise) Pics de magnétorésistance positive ($\sim 2\%$ sous 10T//[001]) vers 260K,	Inversion non mentionnée du signe de la magnétorésistance vers 185K

x=0.33	$T_C \sim 80K$, rotation de l'axe facile qui s'écarte de la direction [001]	négative ($\sim -5\%$ sous 10T//[001]) vers 104K puis vers 30 K ($\sim -18\%$ sous 10T//[001])	Les mesures de résistivité sont coupées vers 250K, température légèrement inférieure à celle de l'anomalie comprise dans le composé $x=0$. On note une faible magnétorésistance pour tout x .
x=0.69	Transition métamagnétique pour $\mu_0 H_{\parallel}([110]) = 4.5T$, antiferromagnétique $T_N \sim 50K$, $T_M \sim 40K$	Métallique, $\rho(\sim 250K) \sim 3.1 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, $\rho(\sim 20K) \sim 1.6 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, anomalie de ρ_{ab} vers 80K	
x=0.90		Métallique pour toute température supérieure à 45K, $\rho(\sim 250K) \sim 3.6 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, $\rho(\sim 20K) \sim 3.1 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, anomalie vers 45K	
x=1	$\mu_0 H_{\parallel}([001])$: Chute très rapide de la susceptibilité vers $T_M = 48K$, ($150 \leq T \leq 390$)K, comportement de Curie-Weiss avec $\theta_{\parallel} = -69K$, transition métamagnétique pour $\mu_0 H = 5.8T$ $\mu_0 H_{\perp}([001])$: Antiferromagnétique $T_N = 56K$, chute très rapide de la susceptibilité vers $T_M = 48K$, ($150 \leq T \leq 390$)K, comportement de Curie-Weiss avec $\theta_{\perp} = -67K$	Pour toute température supérieure à 55K, $\rho(T) \sim 2.5 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, $\rho(\sim 20K) \sim 3.5 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, anomalies vers 30K, 45K et 55K	
Sr₃Ru_{2-x}Ir_xO₇ [50]		Métallique pour toute température supérieure à 56K, $\rho_{[001]}(300K)$ (légèrement supérieure à $\rho_{[110]}(300K) \sim 1.3 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, transition métal \Rightarrow non métal du 1 ^{er} ordre vers 48K, $\rho_{[001]}(\sim 10K) \sim 1.4 \times 10^5 \mu\Omega.cm$, $\rho_{[110]}(\sim 10K) \sim 7.5 \times 10^4 \mu\Omega.cm$	
x=0	Transition paramagnétique ($\theta = -15K$) \Rightarrow antiferromagnétique ($T \sim 15K$)	Magnétorésistance négative $\sim 67\%$ sous 8T//[110] vers 10K	
x=0.5		Magnétorésistance positive sous 8T//[110] au dessus de 50K	
Ba_{n+1}(Pb_{1-x}Bi_x)_nO_{3n+1-δ} [21]			
n=2 x=0		Pour toute température appartenant à l'intervalle [4,300]K, $\rho(T) \sim 10^4 \mu\Omega.cm$	Petit saut d'aimantation vers 160K, du à $\sim 2\%$ de la phase SrRuO ₃
		Semiconducteur, $\rho(\sim 300K) \sim 7.5 \times 10^4 \mu\Omega.cm$, $\rho(\sim 25K) \sim 1.9 \times 10^5 \mu\Omega.cm$	
		Pour toute température appartenant à l'intervalle	La pérovskite est

$\delta=0$ $n=3$ $x=0$ $\delta=0$	$[4.2,300]K$, $\rho(T)\sim cte\sim 3\times 10^4 \mu\Omega.cm$. Un comportement semiconducteur apparaît quand x augmente. Pour $x=0.3$, $\rho(-300K)\sim 3\times 10^6 \mu\Omega.cm$. $\rho(T)\sim cte\sim 1.3\times 10^4 \mu\Omega.cm$, ρ augmente avec x ($0\leq x\leq 25$) et un comportement semiconducteur apparaît à basse température. Pour $x=0$ et quand δ augmente jusqu'à 0.23, la résistivité augmente et le matériau devient type semiconducteur. Pour $\delta=0.23$, $\rho(-300K)\sim 2.5\times 10^4 \mu\Omega.cm$.	supraconductrice à 13K pour $x=0.3$ [21b]
$(Ba_{1-x}A_x)_3Bi_2O_7$ [21c] $x=0.43$ $A=K$ $A=Rb$	Non supraconducteur Non supraconducteur	La pérovskite est supraconductrice à 29K pour $x=0.4$ [21f]

Tableau 1: propriétés physiques des principaux oxydes à structure Ruddlesden-Popper. La magnétorésistance est définie comme $\frac{\rho(0) - \rho(\mu_0 H)}{\rho(0)}$.

2] Quelques faits marquants jusqu'en 1996...

C.Brisi mentionne pour la première fois l'existence d'une phase correspondant à la formule idéale $Ca_3Mn_2O_7$ en 1961 [22]. Il obtient le produit sous-stoechiométrique ($Mn^{3.9+}$) par trempe à l'air depuis la température de 1300°C. On trouve la première étude physique systématique de la série d'intercroissance $Ca_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ dans deux articles consécutifs de J.B.MacChesney *et alii* et J.B.Goodenough [9b,9c]. La motivation des auteurs réside dans la possibilité de confronter le concept de superéchange aux manganites, en coupant le chemin des interactions magnétiques à 180° dans la direction [001]. Alors qu'ils s'attendent à une réduction de la température de Néel de 33% pour n passant de l'infini à 1, l'effet de la dimensionalité structurale s'avère insignifiant. Ils interprètent ce résultat "énigmatique" (également mesuré dans les ferrites de strontium $n=2$ et $n\rightarrow\infty$ [9a]) comme la persistance d'un ordre antiferromagnétique bidimensionnel, à courte portée, dans les couches pérovskites à des températures bien supérieures à T_N [23]. Ils décident ensuite d'examiner le cas des interactions $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$, bien connues pour être fortement ferromagnétiques, en préparant la série $(La_{n(1-x)}^{3+}, Sr_{1+nx}^{2+})Mn_nO_{3n+1}$, avec $x=0.5$ pour $n=1,2,3$, et $x=0.33$ pour $n=2$ [9d]. En rappelant la complexité de la physico-chimie de ces systèmes, J.B.MacChesney *et alii* admettent leur incapacité à

interpréter les nombreuses transitions observées pour les composés $n=2$. Il faut noter le soin remarquable avec lequel les auteurs des références 9b et 9d s'évertuent à assurer le caractère monophasé de leurs matériaux, déduit des mesures magnétiques quand les caractérisations physico-chimiques n'apportent pas toutes les garanties. C'est en 1970 que N.Mizutani *et alii* [24] rapportent la préparation du composé $Sr_3Mn_2O_7$ par réaction à l'état solide à $1800^\circ C$, mais M.Lamire et A.Daoudi [25] souligneront des années plus tard la non reproductibilité des synthèses de ce matériau, qui plus est, au degré d'oxydation moyen du manganèse toujours inférieur à 4. Une série aussi originale qu'exotique de manganites ne renfermant que du Mn^{3+} , $Ln_2AMn_2O_7$ ($A=Sr,Ba$; $Ln=Pr,Nd,Sm,Eu,Gd$), voit le jour en 1981 [10e]. Les auteurs indiquent pour les composés au strontium une réaction incomplète à $1427^\circ C$, sous atmosphère inerte d'Ar ou sous atmosphère réductrice de CO_2 , et par conséquent l'omniprésence de secondes phases type pérovskite et oxyde de terre rare. R.A.Mohan Ram *et alii* [26] s'étonnent de ne pas observer le saut d'aimantation vers 120K rapporté par J.B.MacChesney *et alii* pour les composés $n=2,3$ et $x=0.5$. La question de la pureté des matériaux se pose à nouveau. En revanche, le composé $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ révèle à peu près le même comportement magnétique que $La_{1.33}Sr_{1.66}Mn_2O_{7.12}$, avec une transition ferromagnétique vers 120K ainsi qu'une deuxième inflexion vers la température ambiante. La résistivité des composés $n=2,3$ et $x=0.5$ augmente quand la température diminue depuis l'ambiante jusqu'à environ 100K, et diminue quand n croît. Plus récemment, R.Mahesh *et alii* [27] ont montré que la magnéto-résistance dans la série $(La_{0.7n}^{3+}, Sr_{1+0.3n}^{2+})Mn_nO_{3n+1}$ augmente quand n décroît, indépendamment de la température. Signalons toutefois la différence sensible entre les paramètres de maille calculés par R.A.Mohan Ram *et alii* et ceux affirmés par R.Mahesh *et alii* pour le composé $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$, provenant probablement des légères modifications apportées par ces derniers au procédé de synthèse.

Composé	Structure cristalline	Préparation	Propriétés physiques	Remarques
Ca₃Mn₂O_{6.97} [9b]	$a=(3.709\pm 0.002)\text{Å}$ $c=(19.44\pm 0.01)\text{Å}$	Réaction à l'état solide à $T=1350^\circ C$ puis recuit sous $P_{O_2}=218$ bars à $T=1320^\circ C$ pendant 16h	Antiferromagnétique que $T_N=110K$ $\rho(298K)=1.4\times 10^9 \mu\Omega.cm$ $\rho(78.5K)=6.6\times 10^{16} \mu\Omega.cm$	Phases secondaires non signalées. T_N faiblement définie
Ca₄Mn₃O_{9.96} [9b]	$a=(3.724\pm 0.002)\text{Å}$ $c=(26.90\pm 0.01)\text{Å}$	Réaction à l'état solide à $T=1350^\circ C$ puis recuit sous $P_{O_2}=680$ bars à $T=508^\circ C$ pendant 156h	Antiferromagnétique que $T_N=125K$ $\rho(298K)=1.5\times 10^7 \mu\Omega.cm$ $\rho(78.5K)=1.1\times 10^{10} \mu\Omega.cm$	Phases secondaires non signalées

LaSr₂Mn₂O_{6.98} [9d]	a=3.87Å c=19.96Å	Réaction à l'état solide entre SrCO ₃ , Mn ₂ O ₃ ou MnCO ₃ et La ₂ O ₃ , à 1300°C pendant 2 nuits puis 1400°C	Ferromagnétique	T _C mal définie, deux points d'inflexion à 130K et à température ambiante. Phases secondaires non signalées
LaSr₂Mn₂O₇ [26]	a=(3.870±0.001)Å c=(20.069±0.003)Å	Décomposition des carbonates coprécipités obtenus par dissolution dans une solution aqueuse des nitrates des métaux de départ, mélangée à un excès d'une solution de (NH ₄) ₂ CO ₃ . Le précipité obtenu est séché et décomposé à 977°C puis traité thermiquement à T=1227-1327°C pendant 24-72h	M augmente quand T diminue, pas de transition claire Semiconducteur? ρ(-300K)~10 ⁷ μΩ.cm ρ(-100K)~10 ⁸ μΩ.cm	Phases secondaires non signalées
La_{1.5}Sr_{2.5}Mn₃O_{9.98} [9d]	a=3.875Å c=27.97Å	Même protocole que pour le composé n=2 de la même référence	Ferromagnétique T _C =130K	Phases secondaires non signalées
La_{1.5}Sr_{2.5}Mn₃O₁₀ [26]	a=(3.872±0.001)Å c=(27.970±0.003)Å	Même protocole que pour le composé n=2 de la même référence	M augmente quasiment linéairement quand la température diminue, jusqu'à atteindre un palier vers 220K Semiconducteur? ρ(-300K)~9×10 ⁵ μΩ.cm ρ(-100K)~1.1×10 ⁶ μΩ.cm	Phases secondaires non signalées
La_{1.33}Sr_{1.66}Mn₂O_{7.12} [9d]	a=3.875Å c=20.11Å	Même protocole que pour les composés n=2,3 et x=0.5 de la même référence	Ferromagnétique T _C =130K	Deuxième point d'inflexion vers la température ambiante. Phases secondaires non signalées

<p>La_{1.4}Sr_{1.6}Mn₂O₇ [26]</p>	<p>a=(3.868±0.001)Å c=(20.086±0.003)Å</p>	<p>Même protocole que pour les composés n=2,3 et x=0.5 de la même référence</p>	<p>Ferromagnétique T_C~120K, deuxième transition vers 250K</p>	<p>Phases secondaires non signalées</p>
<p>[27]</p>	<p>a=3.895Å c=20.277Å</p>	<p>Dissolution des nitrates de La, Sr et Mn dans une solution d'acide citrique et d'éthylènediamine. Le précipité obtenu est décomposé à 500°C, chauffé à 1000°C pendant 24h sous O₂ puis traité thermiquement à 1300°C sous O₂ pendant 72-120h</p>	<p>Ferromagnétique T_C=110K Transition isolant⇒métal vers 110K</p>	<p>Phases secondaires non signalées</p>
<p>Sr₃Mn₂O₇ [24]</p>	<p>a=3.801Å c=20.06Å</p>	<p>Réaction à l'état solide entre SrCO₃ et MnCO₃, sous air, à 1700°C pendant 5h puis 1800°C pendant 2h</p>		<p>Phases secondaires non signalées</p>
<p>Sr₄Mn₃O₁₀ [24]</p>	<p>a=3.8Å c=28.2Å</p>	<p>Réaction à l'état solide entre SrCO₃ et MnCO₃, sous air, à 1400°C pendant 12h puis 1500°C pendant 5h</p>		<p>Phases secondaires non signalées</p>
<p>Ln₂AMn₂O₇ [10e]</p> <p>A=Ba Ln=Pr</p> <p>Ln=Nd</p> <p>Ln=Sm</p> <p>Ln=Eu</p>	<p>a=3.901(1)Å c=20.73(1)Å</p> <p>a=3.897(2)Å c=20.65(1)Å</p> <p>a=3.893(1)Å c=20.48(2)Å</p> <p>a=3.883(1)Å c=20.38(2)Å</p>	<p>Mélange Ln₂O₃+Mn₂O₃+A CO₃ en léger excès, chauffé plusieurs fois à 1427°C sous atmosphère inerte d'argon ou sous atmosphère réductrice de CO₂</p>		

Ln=Gd	a=3.884(1)Å c=20.34(1)Å			Réaction incomplète, phases secondaires: oxyde de terre rare de départ et pérovskite. Toutes les tentatives de synthèse avec A=Ca ont échouées.
A=Sr Ln=Pr	a=3.860(1)Å c=20.27(2)Å			
Ln=Nd	a=3.840(3)Å c=20.31(2)Å			
Ln=Sm	a=3.827(2)Å c=20.15(1)Å			
Ln=Eu	a=3.827(2)Å c=20.20(1)Å			
Ln=Gd	a=3.827(2)Å c=20.11(1)Å			
Ln_{2(1-x)}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ [25]	Les paramètres de maille n'évoluent pas uniformément avec x. a passe par un minimum pour x voisin de 0.5, c de même pour x voisin de 0.62, et ce quelquesoit Ln.	Calcination des mélanges stœchiométriques du carbonate de Sr (en excès 3%), des oxydes Ln ₂ O ₃ (préalablement desséchés), et d'oxydes de manganèse ou du carbonate de Mn, à l'air à 1000°C pendant 12h, puis à 1500°C (2 fois) pour La, 1450°C pour toute autre Ln pendant 48h.		Phases secondaires non signalées
Ln=La 0.25≤x±0.01≤0.74				
Ln=Nd 0.30≤x±0.01≤0.74				
Ln=Sm 0.30≤x±0.01≤0.74				
Ln=Gd 0.30≤x±0.01≤0.74				
La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀ [27]	a=3.898Å c=28.148Å	Même protocole que pour le composé n=2 de la même référence	Transition isolant⇒métal à 150K	Phases secondaires non signalées

BaLn₂Mn₂O₇ [46]				
Ln=Sm				Transition orthorhombique⇨ quadratique vers 500K
Ln=Eu				Transition orthorhombique⇨ quadratique vers 500K
Ln=Tb	Orthorhombique a=(3.904±0.001)Å b=(3.869±0.001)Å c=(20.15±0.01)Å	Réaction à l'état solide entre BaCO ₃ , Tb ₂ O ₃ et Mn ₂ O ₃ , sous Ar, à 1470K pendant 24h puis 1620K pendant 72h, avec emploi d'une éponge de Ti chauffée		Transition orthorhombique⇨ quadratique vers 720K

Tableau 2: les manganites à structure Ruddlesden-Popper de Brisi à Moritomo, préparation, données cristallographiques et propriétés physiques.

3] De Y.Moritomo à aujourd'hui...

L'intérêt renouvelé porté aux pérovskites de manganèse dans les années 90 [28,29,1,2], suscité par leur propriété de magnétorésistance (MR) géante, amène sans surprise un manganite, quasiment inédit, adoptant la structure Ruddlesden-Popper: La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ [30]. Celui-ci présente une MR négative, dite "colossale", atteignant 19900% ($MR = \frac{\rho(0) - \rho(\mu_0 H)}{\rho(\mu_0 H)}$) à 129K pour $\mu_0 H = 7T$. Ce phénomène ainsi que la transition isolant⇨métal se produisant vers 126K sont associés à la transition paramagnétique⇨ferromagnétique à $T_c = 126K$. D'autres transitions apparaissent également vers , $T_1^* \sim 280K$, $T_2^* \sim 340K$ et $T_3^* \sim 360K$. A l'instar des pérovskites de manganèse, les composés lamellaires de la série La_{2(1-x)}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ possèdent une distribution de point critique fonction de la concentration nominale en trous x. Toutefois, cette dernière est confinée à une gamme de température plus restreinte que celle des matériaux 3D. Avant d'évoquer les comportements magnétique et électrique, par ailleurs récapitulés dans plusieurs articles de revue [31], affinons la description structurale précédemment ébauchée.

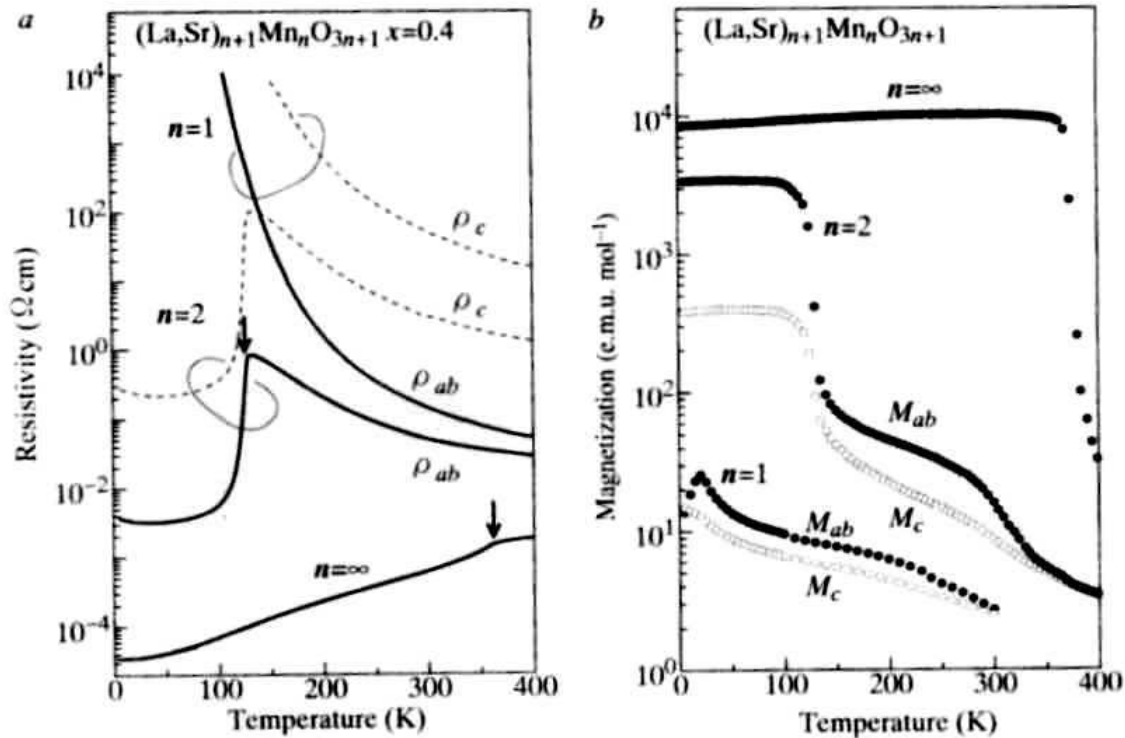


Figure 2: résistivité (a) et aimantation (b) en température de la série d'intercroissance $\text{La}_{0.6n}\text{Sr}_{1+0.4n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ [30].

a) Structure Ruddlesden-Popper

Il existe deux sites distincts susceptibles d'héberger les cations La^{3+} et Sr^{2+} : il s'agit de la cage pérovskite à coordinence 12, située dans les blocs de feuillets doubles (site 2b du groupe d'espace $I4/mmm$), et du site à coordinence particulière 9 ("1+4+4"), situé dans les feuillets de type sel gemme (site 4e). Plusieurs auteurs [32,33] ont prouvé que la substitution de l'alcalinoterreux par la terre rare s'opère préférentiellement à l'interface $(\text{La,Sr})\text{O}$. L'augmentation de la taille de cette dernière entraîne une occupation privilégiée de la cage pérovskite par le cation de plus grand rayon ionique. Cependant, personne n'a, à ce jour, mis en évidence une surstructure ordonnée ni mentionné de transition ordre \Rightarrow désordre. Sur l'intervalle $0.275 \leq x \leq 0.45$, la liaison équatoriale Mn-O(2) reste à peu près constante, tandis que les liaisons apicales Mn-O(1,3) augmentent continûment. R.Seshadri *et alii* [32] attribuent ce phénomène, nettement plus tangible dans la liaison Mn-O(3), à un effet de taille lié à l'accroissement du taux d'occupation du site 4e par le cation La^{3+} . N.Nguyen *et alii* [10d] tirent la même conclusion pour les cuprates de lanthane et de strontium isostructuraux. On retrouve également cette tendance dans une étude menée avec des terres rares plus petites telles le Pr et le Nd [34].

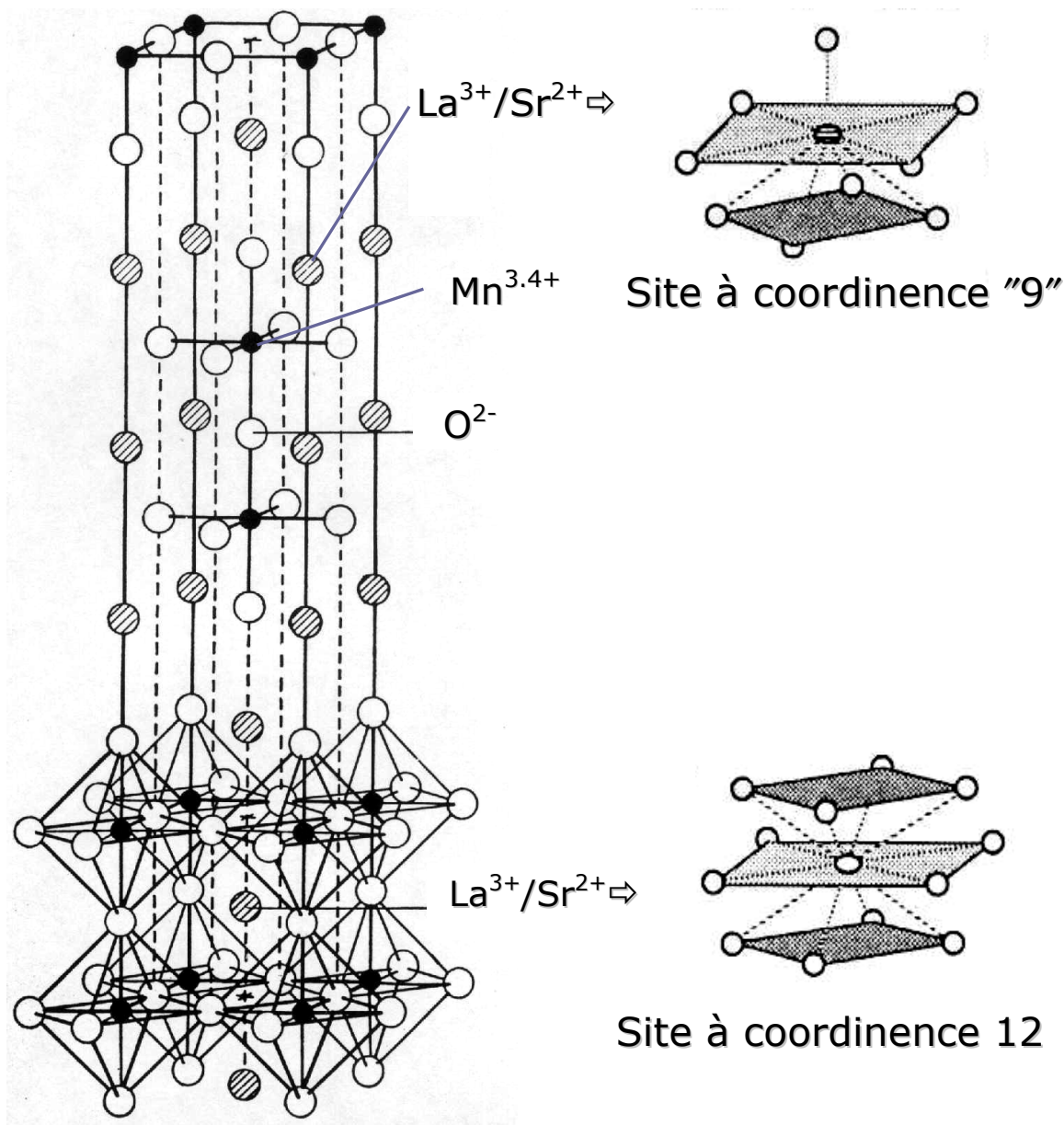


Figure 3: structure initialement décrite pour le titanate de strontium $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6], adoptée par les manganites de la série $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Il apparaît donc que le Mn possède 5 O voisins (rigoureusement 4) à la même distance et un 6^{ème} plus éloigné. Cette aptitude à un environnement (quasi)pentacoordonné n'étonne plus personne [10e]. De plus, le fait que le paramètre c évolue bien plus vite que ceux du plan de base (lire le tableau 3) traduit le caractère en couches de la structure. Enfin, notons qu'aucune transition de phase structurale dans la série $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ n'a été signalée alors que de nombreux autres groupes d'espace ont été avancés pour des oxydes de parenté structurale très voisine (consulter l'annexe 1 et ses références).

Atome	Localisation	Coordi- nence	Position de Wyckoff (symétrie locale)	x	y	z
Mn	Site "octaédri- que"	4+1+1	4e (4mm)	0	0	0.0979(31)+ 0.0004(2)x
O(1)	Apical intrabloc	2+4	2a (4/mmm)	0	0	0
O(2)	Equatorial	2+4	8g (mm)	0	1/2	0.098(73)- 0.004(4)x
O(3)	Apical interface	1+4+4	4e (4mm)	0	0	0.203(54)- 0.022(8)x
(La,Sr)	Cage pérovskite	12	2b (4/mmm)	0	0	1/2
(La,Sr)	Interface "sel gemme"	1+4+4	4e (4mm)	0	0	0.3181(76)- 0.0014(8)x
Paramètres de maille	a=b=3.8439(95)+0.0727(0)x Å et c=20.864(95)-1.833(0)x Å					

Tableau 3: données cristallographiques sur la solution solide $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ pour $0.275 \leq x \leq 0.45$, à température ambiante, dans le groupe d'espace $I4/mmm$ ($Z=2$), d'après [32].

b) Propriétés physiques

$$\alpha\text{- } n=1, x=0.4$$

Le composé $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$, s'avère isolant ($\rho_{ab}(300\text{K}) \sim 2 \cdot 10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{ab}(120\text{K}) \sim 10^9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) et subit une transition verre de spin à $\sim 25\text{K}$ [35a].

$$\beta\text{- } n=1, x=0.5$$

Dans $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, isolant également ($\rho_{ab}(300\text{K}) \sim 10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{ab}(\sim 120\text{K}) \sim 10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$), un ordre de charge $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ apparaît sous $T_{CO} \sim 217\text{K}$, accompagné d'une mise en ordre des orbitales e_g . La température de Néel vaut 110K et il faut $\mu_0 H = 38\text{T}$ pour obtenir une aimantation à saturation complète à 4K , d'une part, une magnétorésistance $(\frac{\rho(0) - \rho(\mu_0 H)}{\rho(\mu_0 H)})$ dans les couches d'environ $10^6\%$ à 108K , d'autre part [35b].

$$\chi\text{- } n=2, x=0.3$$

Les mesures physiques effectuées sur des monocristaux fabriqués par la méthode de la zone flottante [36] montrent que la résistivité perpendiculaire aux blocs de couches

pérovskite ρ_c atteint un maximum vers $T_{\max}^c \sim 100\text{K}$ avec un comportement semiconducteur au dessus de cette température et métallique en deçà. Le pic de ρ_c est intimement corrélé à la mise en ordre ferromagnétique selon \vec{c} , observée pour $T_C \sim 90\text{K}$. Le moment à saturation mesuré selon cette même direction vaut $3.5 \mu_B/\text{Mn}$, confirmant quasiment 100% de polarisation des spins. La résistivité dans les bi-couches ρ_{ab} atteint un large maximum pour $T_{\max}^{ab} \sim 270\text{K}$, où le comportement magnétique s'écarte d'une loi de Curie-Weiss. Ceci suggère que des corrélations ferromagnétiques bidimensionnelles persistent sous T_{\max}^{ab} , à des températures bien supérieures à T_{\max}^c . Sur l'intervalle $T_{\max}^c \leq T \leq T_{\max}^{ab}$, ρ_{ab} se révèle métallique. L'anisotropie de transport électronique ρ_c/ρ_{ab} vaut approximativement 10^3 à température ambiante, et augmente d'un ordre de grandeur jusqu'à T_{\max}^c . La magnétorésistance $\left(\frac{\rho(0) - \rho(\mu_0 H)}{\rho(\mu_0 H)}\right)$ en champ faible ($\sim 400\text{Oe}$, corrigé du champ démagnétisant) en dessous de T_{\max}^c est estimée à $\sim 240\%$ selon \vec{c} et $\sim 10\%$ dans les couches. T. Kimura *et alii* [36] attribuent cette anisotropie au passage par effet tunnel, accru par le champ magnétique, des électrons polarisés en spin au travers des couches de raccordement (La,Sr)O. Les 170K de différence entre les températures de transition isolant \Rightarrow métal dans et perpendiculairement aux feuillets doubles ne sont pas reproduits dans la référence 37. Les auteurs en concluent que ce phénomène extrinsèque trouve son origine dans la présence de secondes phases d'intercroissances. On relève aussi sur leur courbe d'aimantation, outre la transition majeure vers $T_C \sim 94\text{K}$, trois sauts à plus haute température, $T_1^* \sim 270\text{K}$, $T_2^* \sim 285\text{K}$, $T_3^* \sim 310\text{K}$, non visibles dans la référence 36, puisque le champ magnétique appliqué (10kOe) les lisse toutes.

$$\delta^- \quad n=2, \quad 0.3 < x < 0.4$$

Trois résultats essentiels se dégagent des investigations conduites par plusieurs groupes [38]: la T_C semble maximale ($\sim 133\text{K}$) pour $x \sim 0.36$; un renversement de l'axe facile de la direction $[001]$ vers les feuillets doubles s'opère pour une valeur de x mal définie (inférieure à 0.35 toutefois); le signe de la cassure de pente $\left(\frac{\partial a, c}{\partial T}\right)_{T_C}$ change pour $x \sim 0.36$. Le composé $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ subit une transition isolant \Rightarrow métal vers 130K et sa magnétorésistance $\left(\frac{\rho(0) - \rho(\mu_0 H)}{\rho(\mu_0 H)}\right)$ dans les couches vaut environ 6.4% sous 7T à 2K [38].

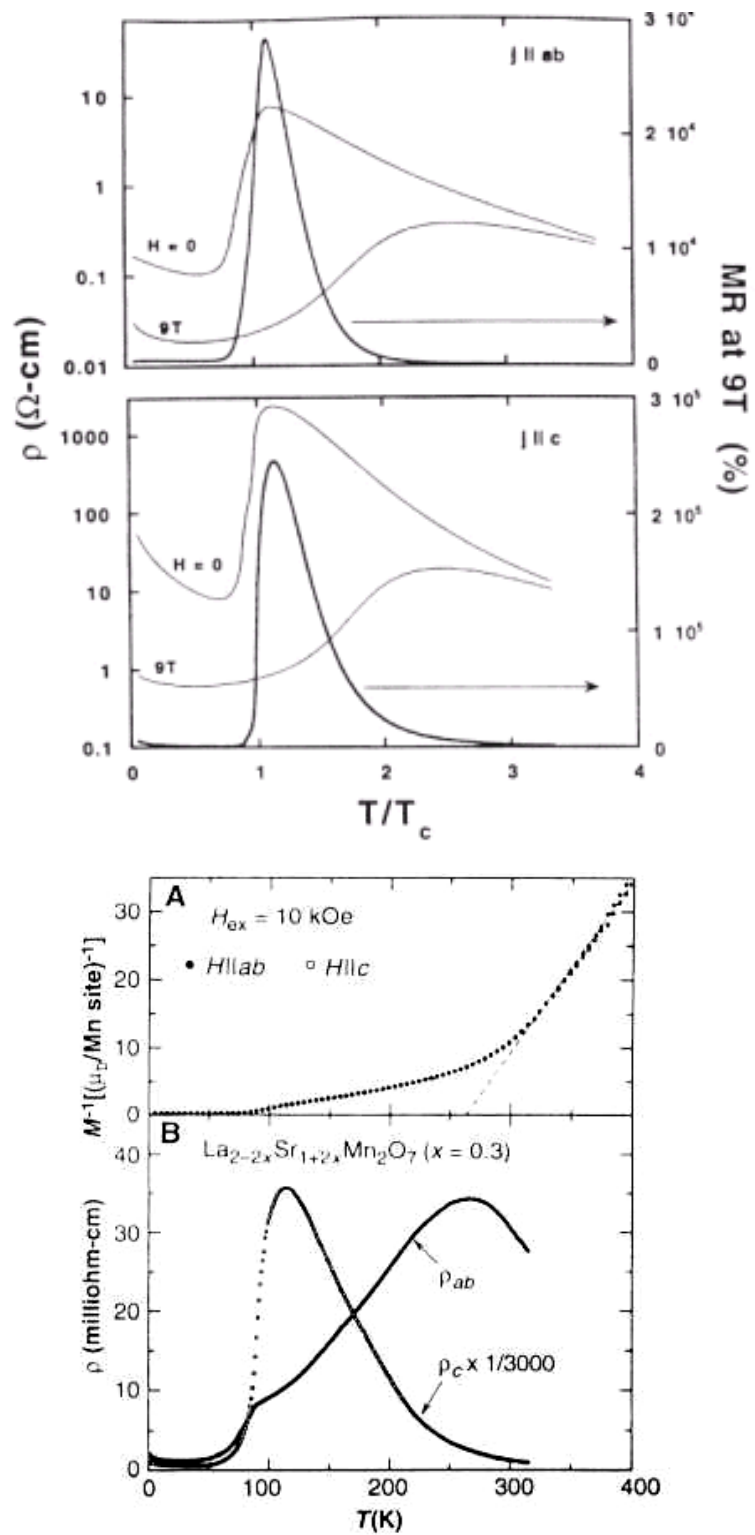


Figure 4: résistivité et aimantation de $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d'après [36] (en bas) et d'après [37] (en haut).

$$\varepsilon- n=2, x=0.4$$

Alors que dans les pérovskites de manganèse la transition isolant \Rightarrow métal s'accompagne d'un gain de symétrie des octaèdres MnO_6 , dans $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, ces derniers manifestent leur passage à la température critique par une distorsion beaucoup plus prononcée [39]. En effet, la liaison Mn-O(3) s'étire d'environ 1% à $T\sim 120K$, élongation rendue possible parce que l'O en site 4e interagit faiblement avec le cation voisin La^{3+} ou Sr^{2+} (contrairement aux pérovskites ou les enchaînements Mn-O-Mn se font dans les 3 directions spatiales). La même expérience réalisée sous un champ magnétique de 0.6T fait émerger une magnétostriction significative à T_C , dont la valeur dans le plan de base, $\frac{\Delta a}{a}\sim -0.018\%$ [40], reste similaire à celle rencontrée dans les pérovskites, mais dont celle perpendiculaire aux bi-couches, $\frac{\Delta c}{c}\sim 0.05\%$, demeure élevée. Ce phénomène de magnétostriction survit à la transition bien au delà de la température de Curie, suggérant un couplage entre le réseau et un ordre à courte portée, cohérent avec les mesures d'aimantation et de diffusion des neutrons [30,38c,39,40,47] (rappel: l'aimantation présente une augmentation vers $T^*\sim 280K$, puis prend une valeur à peu près constante jusqu'à T_C). La transition à $T^*\sim 280K$ suscite un intarissable débat sur sa véritable nature. En effet, d'autres auteurs l'ont interprétée comme la preuve d'une mise en ordre magnétique de défauts d'intercroissance ($n=1$ et $n=5$) présents en proportion volumique de l'ordre de 0.1% [37]. Par ailleurs, les expériences de diffraction des neutrons sous haute pression inspirent à leurs auteurs [41] une compétition entre super et double échange présente, à l'exemple des pérovskites, dans les bi-couches du $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, et de laquelle découle l'angle d'inclinaison d'équilibre θ_0 des moments. On trouve des valeurs allant de 6.3° [48a] pour θ_0^c à basse température, à 86.6° pour θ_0^{ab} ($T=125K$) [52] (les exposants "c" et "ab" désignent la "direction" des moments magnétiques consécutifs concernés). Le magnétisme de ce composé fait l'objet d'une étude et d'une critique approfondies au chapitre 3 de cette thèse.

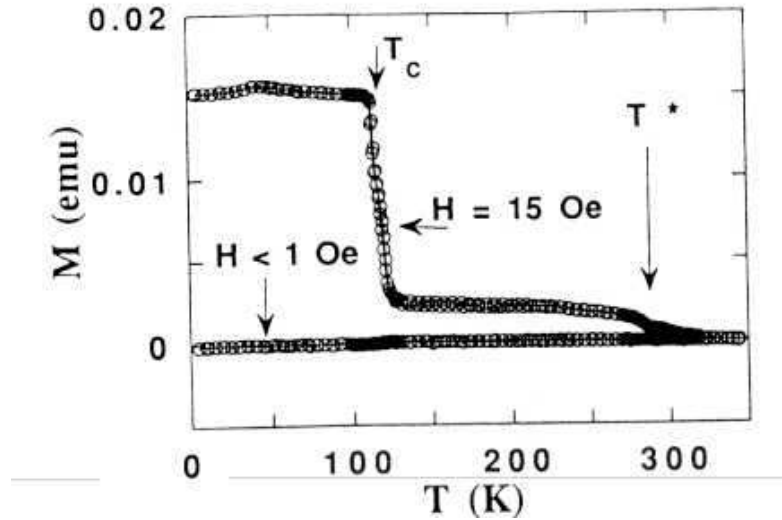


Figure 5: évolution du moment magnétique avec la température pour $\mu_0 H // [100]$ de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [31b,37].

$$\phi- n=2, 0.4 < x < 0.5 \text{ [38a,48]}$$

$\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ présente un comportement semiconducteur ($\rho_{ab}(300\text{K}) \sim 3.10^5 \mu\Omega.\text{cm}$, $\rho_{ab}(\sim 100\text{K}) \sim 10^6 \mu\Omega.\text{cm}$) avec deux anomalies à 90 et 150K dans et perpendiculairement aux blocs de couches. Il adopte une structure antiferromagnétique inclinée avec $\theta_0^c = 63.7^\circ$ à basse température, $T_C = 81.7\text{K}$ et $T_N \sim 205\text{K}$. Sa magnétorésistance dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) atteint $\sim 3200\%$ à 100K sous 70kOe. Pour $x = 0.48$, la structure devient antiferromagnétique ($\theta_0 = 180^\circ$) de type A à $T_N \sim 220\text{K}$. Les octaèdres MnO_6 sont quasiment réguliers.

$$\gamma- n=2, x=0.5$$

$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ s'ordonne ferromagnétiquement à $T_C = 490\text{K}$, puis antiferromagnétiquement à $T_N = 230\text{K}$ [42a]. Sa résistivité, très élevée de 350K à basse température, augmente brusquement à T_N . Les études sur monocristaux confirment ce comportement électrique [42b] et démontrent, sur la base d'images haute résolution, une mise en ordre des charges vers $T_{CO} \sim 210\text{K}$. Le résultat des expériences de diffraction neutronique sur poudres menées par P.D. Battle *et alii* [42c] alimente encore une délicate controverse. Ce dernier affirme que ses échantillons subissent une séparation de phase provoquée par des fluctuations de distribution La/Sr: la phase minoritaire ($\sim 19\%$), $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, s'ordonne ferromagnétiquement à $T_C \sim 125\text{K}$ tandis que la phase majoritaire ($\sim 81\%$), $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{2.04}\text{Mn}_2\text{O}_7$, subit une transition antiferromagnétique vers $T_N \sim 211\text{K}$. Des conclusions analogues ont été tirées dans une série de composés

$\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, avec $\text{Ln}=\text{Pr},\text{Nd},\text{Sm},\text{Eu},\text{Gd}$ [33], et rappellent les résultats originaux de J.B.MacChesney *et alii* [9d]. Ici, la magnétorésistance n'a de colossal que le champ magnétique nécessaire pour l'obtenir: $\text{MR}(=\frac{\rho_{ab}(0)-\rho_{ab}(\mu_0 H)}{\rho_{ab}(0)})\sim 60\%$ à 270K pour $\mu_0 H=20\text{T}$ appliqué selon \vec{c} [53].

$$\eta- n=2, 0.5<x\leq 1$$

J.E.Millburn *et alii* [43] ont prétendu être les premiers à réussir la synthèse de ces manganites dopés en électrons, en trempant dans de la glace sèche un mélange approprié de La_2O_3 , SrCO_3 et MnO_2 , porté pendant 18h à 1650°C (température approximative de décomposition métastable). Les poudres résultantes, lacunaires en O et mal cristallisées, font ensuite l'objet d'un recuit sous balayage d' O_2 , pendant 12h à 400°C . Avec ce procédé à deux étapes, l'évolution des paramètres de maille a et c (et par conséquent du ratio c/a), calculés dans leurs matériaux, en fonction de x, reproduit grosso-modo celle publiée par M.Lamire et A.Daoudi 15 ans plus tôt, dans le "Journal of Solid State Chemistry" [25]. En outre, les caractérisations de leurs poudres par diffraction des neutrons [43b] attestent de l'omniprésence des phases secondaires de type pérovskite et $n=1$. Pour $x<0.66$, la série d'intercroissances présente une structure antiferromagnétique isolante de type A (feuillets couplés antiferromagnétiquement dans les blocs, ferromagnétiquement entre blocs). Les auteurs de la référence 43b relèvent ensuite une absence d'ordre magnétique à longue portée, consécutive à une frustration des spins, pour $0.66\leq x\leq 0.74$. Les faibles couplages entre blocs de bi-couches (ni ferro ni antiferromagnétiques), pour $0.75<x\leq 0.94$, génèreraient un "polytypisme magnétique", c'est-à-dire une coexistence de deux phases antiferromagnétiques de types C (minoritaire) et C^* (majoritaire, avec un dédoublement de c). Ils observent une transition de phase quadratique ($I4/mmm$) \Rightarrow orthorhombique ($Immm$), à une température difficilement estimable, débouchant sur une mise en ordre préférentielle de l'orbitale e_g occupée, le long de \vec{b} , et de laquelle s'ensuit un alignement ferromagnétique des spins dans cette direction. Simultanément, pour $0.75\leq x\leq 0.90$, une deuxième structure antiferromagnétique distincte mais corrélée à la première apparaît: le dédoublement du paramètre a, alors que b reste inchangé, démontrerait la présence de colonnes ferromagnétiques selon \vec{b} , couplées antiferromagnétiquement selon \vec{a} et également selon \vec{c} mais à l'intérieur des feuillets double pérovskite. Enfin, pour $0.90\leq x\leq 1$, le système adopte une configuration antiferromagnétique de type G, dont l'état idéal

(rencontré pour $x=1$), correspond à un couplage antiferromagnétique complet entre les Mn voisins avec tous leur spins parallèles à \vec{c} .

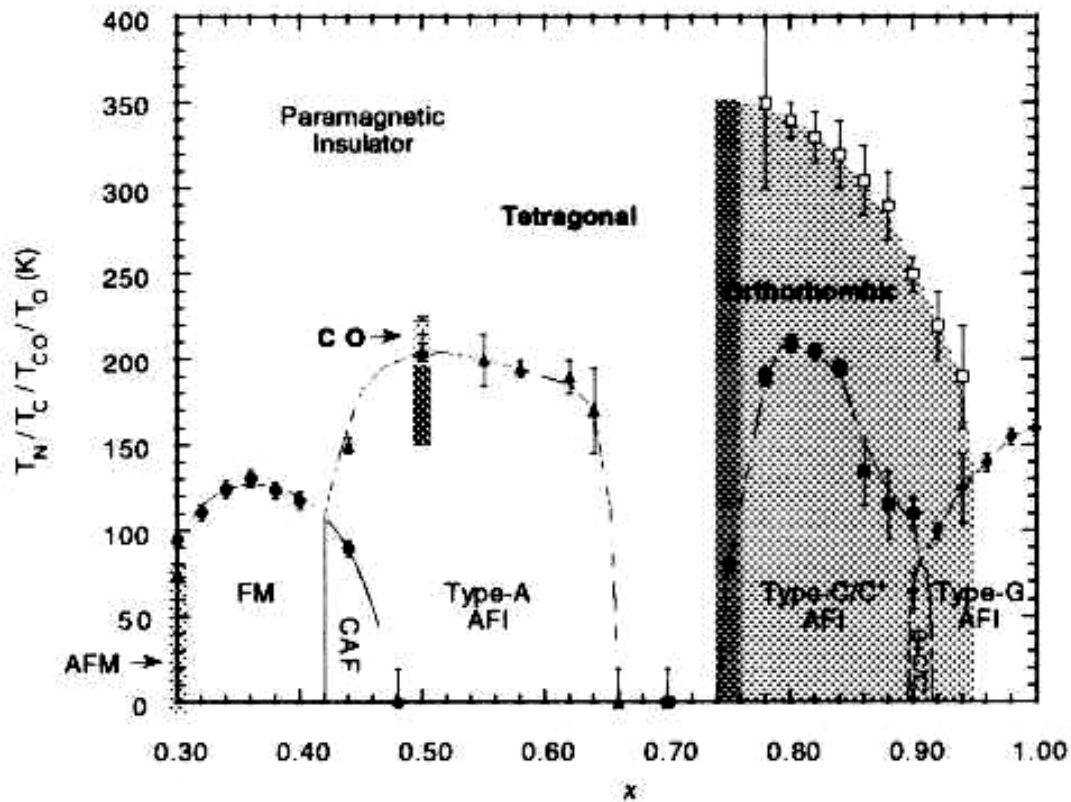


Figure 6: diagramme de phases magnétiques et structurales (T,x) pour la série d'intercroissances $\text{La}_2(1-x)\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d'après [43b].

1- Remarques générales

Le lecteur trouvera dans plusieurs articles de revue (et les références qu'ils contiennent) [31], ainsi que dans l'excellente thèse de M.Apostu [44], des exposés complets et stimulants sur les dopages plus exotiques réalisés dans cette famille de manganites. Citons pour la curiosité les séries de composés $(\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, qui pour $z \geq 0.6$ (resp. $x = 0.45$ et 0.5), ne présentent plus ni mise en ordre ferromagnétique ni transition isolant \Rightarrow métal, mais dont la magnétorésistance à 100K sous 7T pour $z=1$ atteint 75% (avec la définition du tableau 1) [34,51,55]. P.D.Battle *et alii* [33,54] ont souvent rapporté un phénomène de séparation de phases $n=2$, dans les séries de composés $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (avec $\text{Ln}=\text{La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd}$) et $\text{Ln}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (avec $\text{Ln}=\text{Nd,Tb}$ et $0.25 \leq x \leq 0.5$), dépendant de façon complexe du traitement thermique imposé et du degré d'oxydation du Mn voulu pour ces composés. Pour la première série de matériaux, il semble que le phénomène s'amplifie quand

augmente le rayon de la terre rare. Selon eux, cette subtile séparation de phases reste indétectable par les techniques de rayons X conventionnelles et nécessite de mettre en œuvre des caractérisations plus poussées, telles que la diffraction des neutrons combinées à celle du rayonnement synchrotron. La teneur en O dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, contrairement aux pérovskites ou les larges écarts à la stœchiométrie modulent sensiblement les propriétés physiques [1a,2,45], n'a pas été étudiée. Toutefois, plusieurs travaux sur la série $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$, avec $\text{Ln}=\text{Sm},\text{Eu},\text{Tb}$ [10e,46], mettent en évidence une transition de phase structurale quadratique \Rightarrow orthorhombique. L'annexe 1 fournit d'autres exemples d'oxydes à structure Ruddlesden-Popper de maille élémentaire orthorhombique, ce qui incite à penser que cette structure accorde une marge de distorsions cristallographiques souvent corrélées à la non-stœchiométrie en O.

4] Présentation de ce mémoire

Ce tour d'horizon succinct, empreint du parti pris qu'imposent les développements ultérieurs de cette thèse, suffit cependant pour mettre en relief les principaux points controversés subsistant dans cette série de manganites. Il est à déplorer l'absence de discussion sérieuse sur les conditions de synthèse et la rareté des caractérisations physico-chimiques élémentaires, commune à toutes les études sur monocristaux publiées à ce jour, aussi convient-il de prendre du recul à leur lecture. Face à ces carences symptomatiques, on peut légitimement s'interroger, entre autres détails, sur la pertinence de concentrations nominales en trous x , annoncées au centième près. Le manque trop criant de "transparence" dans la préparation des monocristaux, systématique et pathologique dans la littérature relative à ces manganites, constitue une des motivations essentielles de ce travail de thèse. A ce titre, le chapitre 2, et son support pédagogique en annexe 2, exposent comment les paramètres de croissance affectent gravement la qualité des monocristaux élaborés par fusion de zone au four à image, notamment en termes de stœchiométrie (en oxygène mais surtout de distribution La/Sr) et de phases secondaires. Ce chapitre apporte des éléments objectifs permettant d'exercer un esprit critique sur la portée des résultats publiés jusqu'aujourd'hui. Le chapitre 3 présente une étude approfondie et originale de la transition ferromagnétique dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, incluant des mesures inédites d'aimantation et de chaleur spécifique. L'effet de la structure lamellaire, de concert avec les diverses interactions magnétiques dans le solide, amènent un comportement critique subtil, presque inattendu, dont nous esquisserons les grands traits. Les mesures de résistivité, de magnéto-résistance et de RMN du ^{55}Mn fournissent la matière du chapitre 4. Nous y établissons les liens entre le comportement magnétique et les phénomènes de transport étroitement associés. La préoccupation directrice de cette étude étant la compréhension

de l'impact de la dimensionalité réduite (et donc de l'anisotropie) de ces manganites sur la propriété de magnétorésistance, la perspective des travaux relatifs aux pérovskites tridimensionnelles nous accompagnera tout son long.

Bibliographie

- [1]** **a**, A.M.De Leon Guevara, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, 1998; **b**, L.Pinsard-Gaudart, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, 1998.
- [2]** **a**, A.Anane, thèse de l'université Paris VI, 1998; **b**, L.Reversat, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, 2001.
- [3]** I.Parga-Pondal et K.Bergt, *Tonindustrie Zeitung*, N°85 (1933) 1000.
- [4]** **a**, H.G.Fisk, *J.Am.Ceram.Soc.*, 34 (1951) 9; **b**, L.W.Coughanour, R.S.Roth et V.A.DeProse, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 52 (1954) 37, RP2470; **c**, R.C.DeVries, R.Roy et E.F.Osborn, *J.Phys.Chem.*, 58 (1954) 1069; **d**, R.S.Roth, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 61 (1958) 437, RP2913.
- [5]** M.Dry's et W.Trzebiatowski, *Rocz.Chem.*, 31 (1957) 489.
- [6]** **a**, S.N.Ruddlesden et P.Popper, *Act.Cryst.*, 11 (1958) 54; **b**, K.Lukaszewicz, *Rocz.Chem.*, 33 (1959) 239; lire aussi l'excellent article **c**, M.M.Elcombe, E.H.Kisi, K.D.Hawkins, T.J.White, P.Goodman et S.Matheson, *Acta Cryst.*, 47 (1991) 305.
- [7]** J.G.Bednorz et K.A.Müller, *Z.Phys.B-Condensed Matter*, 64 (1986) 189.
- [8]** **a**, J.B.Goodenough et J.M.Longo, dans: *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics, Volume 4, Magnetic and Other Properties of Oxydes and Related Compounds, Part a, K.-H.Hellwege et A.M.Hellwege (Ed.), Springer-Verlag, Berlin•Heidelberg•New York, (1970) 126; **b**, J.B.Goodenough, J.A.Kafalas et J.M.Longo, dans: *High-Pressure Synthesis, Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 1.
- [9]** **a**, J.B.MacChesney, H.J.Williams, R.C.Sherwood et J.F.Potter, *Mat.Res.Bull.*, 1 (1966) 113; **b**, J.B.MacChesney, H.J.Williams, J.F.Potter et R.C.Sherwood, *Phys.Rev.*, 164 (1967) 779; **c**, J.B.Goodenough, *Phys.Rev.*, 164 (1967) 785; **d**, J.B.MacChesney, J.F.Potter et R.C.Sherwood, *J.Appl.Phys.*, 40 (1969) 1243.
- [10]** **a**, E.Lucchini, D.Minichelli et G.Sloccari, *Act.Cryst.*, 29 (1973) 2356; **b**, D.Samaras, A.Collomb et J.C.Joubert, *J.Sol.St.Chem.*, 7 (1973) 337: dans cet article les auteurs mentionnent l'existence des phases $ALn_2M_2O_7$ ($A=Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M=V^{3+}, Mn^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}$), et la non-existence du composé au chrome; **c**, D.Samaras, A.Collomb, J.C.Joubert et E.F.Bertaut, *J.Sol.St.Chem.*, 12 (1975) 127; **d**, N.Nguyen, L.Er-Rakho, C.Michel, J.Choisnet et B.Raveau, *Mat.Res.Bull.*, 15 (1980) 891; **e**, M.N.Deschizeaux Cheruy et J.C.Joubert, *J.Sol.St.Chem.*, 40 (1981) 14; **f**, N.Nguyen, J.Choisnet et B.Raveau,

Mat.Res.Bull., 17 (1982) 567; **g**, N.Nguyen, C.Michel, F.Studer et B.Raveau, Mater.Chem., 7 (1982) 413; **h**, J.Drennan, C.P.Tavares et B.C.H.Steele, Mat.Res.Bull., 17 (1982) 621; **i**, C.Michel et B.Raveau, Revue de Chimie Minérale, tome 21 (1984) 407; **j**, M.Seppänen et M.H.Tikkanen, Acta Chem.Scand.A, 30 (1976) 389; **k**, M.Seppänen, Scand.J.Metall., 8 (1979) 191.

[11] M.Itoh, M.Shikano, R.Liang, H.Kawaji et T.Nakamura, J.Sol.St.Chem., 88 (1990) 597.

[12] N.Fukushima, S.Tanaka, H.Niu et K.Ando, Jap.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2190.

[13] **a**, A.Nozaki, H.Yoshikawa, T.Wada, H.Yamauchi et S.Tanaka, Phys.Rev.B, 43 (1991) 181; **b**, N.Suzuki, T.Noritake, N.Yamamoto et T.Hioki, Mat.Res.Bull., 26 (1991) 1.

[14] W.Gong, J.S.Xue et J.E.Greedan, J.Sol.St.Chem., 91 (1991) 180.

[15] M.Itoh, M.Shikano, H.Kawaji et T.Nakamura, Sol.St.Comm., 80 (1991) 545.

[16] P.K.Gallagher, J.B.MacChesney et D.N.E.Buchanan, J.Chem.Phys., 45 (1966) 2466.

[17] **a**, R.A.Mohan Ram, L.Ganapathi, P.Ganguly et C.N.R.Rao, J.Sol.St.Chem., 63 (1986) 139; **b**, Z.Zhang, M.Greenblatt et J.B.Goodenough, J.Sol.St.Chem., 108 (1994) 402; **c**, K.Sreedhar, M.MacElfresh, D.Perry, D.Kim, P.Metcalf et J.M.Honig, J.Sol.St.Chem., 110 (1994) 208; **d**, Z.Zhang et M.Greenblatt, J.Sol.St.Chem., 117 (1995) 236; **e**, M.Greenblatt, Curr.Op.Sol.St.Mat.Sci., 2 (1997) 174; **f**, P.Lacorre, J.Sol.St.Chem., 97 (1992) 495; **g**, V.F.Savchenko, L.S.Ivashkevich et I.Ya.Lyubkina, Russ.J.Inorg.Chem., 33 (1988) 17.

[18] **a**, J.B.Torrance, Y.Tokura et A.Nazzal, Chemtronics, 2 (1987) 120; **b**, T.Tamegai et Y.Iye, Physica C, 159 (1989) 181; **c**, J.B.Torrance, Y.Tokura, A.Nazzal et S.S.P.Parkin, Phys.Rev.Lett., 60 (1988) 542.

[19] **a**, R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.van Dover, J.J.Krajewski, J.V.Waszczyk, R.M.Fleming, W.F.Peck Jr, L.W.Rupp Jr, P.Marsh, A.C.W.P.James et L.F.Schneemeyer, Nature, 345 (1990) 602; **b**, R.J.Cava, A.Santoro, J.J.Krajewski, R.M.Fleming, J.V.Waszczyk, W.F.Peck Jr et P.Marsh, Physica C, 172 (1990) 138.

[20] **a**, G.Cao, S.MacCall et J.E.Crow, Phys.Rev.B, 55 (1997) 672; **b**, G.Cao, S.MacCall, J.E.Crow et R.P.Guertin, Phys.Rev.Lett., 78 (1997) 1751; **c**, G.Cao, S.C.MacCall, J.E.Crow et R.P.Guertin, Phys.Rev.B, 56 (1997) 5387; **d**, Y.Tokura, Curr.Op.Sol.St.Mat.Sci., 3 (1998) 175.

[21] **a**, W.T.Fu, H.W.Zandbergen, Q.Xu, J.M.van Ruitenbeek, L.J.de Jongh et G.van Tendeloo, Sol.St.Comm., 70 (1989) 1117; **b**, A.W.Sleight, J.L.Gillson et P.E.Bierstedt, Sol.St.Comm., 17 (1975) 27; **c**, R.J.Cava, T.Siegrist, W.F.Peck Jr., J.J.Krajewski, B.Batlogg et J.Rosamilia, Phys.Rev.B, 44 (1991) 9746; **d**, R.J.Cava, H.Takagi, H.W.Zandbergen, B.Hessen, J.J.Krajewski et W.F.Peck Jr., Phys.Rev.B, 46 (1992) 14101; **e**, R.J.Cava, H.Takagi, J.J.Krajewski, W.F.Peck Jr. et H.Y.Hwang, Phys.Rev.B, 47 (1993)

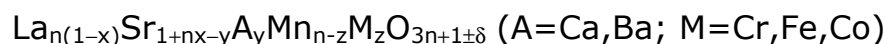
- 11525; **f**, R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr., A.E.White, K.Short, W.F.Peck et T.Kometani, *Nature*, 332 (1988) 814.
- [22]** **a**, C.Brisi, *Ann.Chim.(Rome)*, 51 (1961) 1399; **b**, C.Brisi et M.Lucco-Borlera, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27 (1965) 2129.
- [23]** M.E.Lines, *Phys.Rev.*, 164 (1967) 736.
- [24]** N.Mizutani, A.Kitazawa, N.Ohkuma et M.Kato, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73 (1970) 1097.
- [25]** M.Lamire et A.Daoudi, *J.Sol.St.Chem.*, 55 (1984) 327.
- [26]** R.A.Mohan Ram, P.Ganguly et C.N.R.Rao, *J.Sol.St.Chem.*, 70 (1987) 82.
- [27]** R.Mahesh, R.Mahendiran, A.K.Raychaudhuri et C.N.R.Rao, *J.Sol.St.Chem.*, 122 (1996) 448.
- [28]** R.M.Kusters, J.Singleton, D.A.Keen, R.MacGreevy et W.Hayes, *Physica B*, 155 (1989) 362.
- [29]** **a**, S.Jin, T.H.Tiefel, M.MacCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh et L.H.Chen, *Science*, 264 (1994) 413; **b**, M.MacCormack, S.Jin, T.H.Tiefel, R.M.Fleming, J.M.Phillips et R.Ramesh, *Appl.Phys.Lett.*, 64 (1994) 3045.
- [30]** Y.Moritomo, A.Asamitsu, H.Kuwahara et Y.Tokura, *Nature*, 380 (1996) 141.
- [31]** **a**, P.D.Battle et M.J.Rosseinsky, *Curr.Op.Sol.St.Mat.Sci.*, 4 (1999) 163; **b**, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou et J.D.Jorgensen, dans: *Structural response to orbital, spin and charge ordering, Colossal Magnetoresistive Oxides, Advances in Condensed Matter Science, Volume 2*, Y.Tokura (Ed.), Gordon & Breach Science Publishers, (2000) 187.
- [32]** R.Seshadri, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau et C.N.R.Rao, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 270.
- [33]** P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, J.E.Millburn, L.Murphy, M.J.Rosseinsky, S.P.Sullivan et J.F.Vente, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 552.
- [34]** R.Seshadri, C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, B.Raveau et C.N.R.Rao, *J. Mater.Chem.*, 6 (1996) 1585.
- [35]** **a**, Y.Moritomo, Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Tokura et Y.Matsui, *Phys.Rev.B*, 51 (1995) 3297; **b**, M.Tokunaga, N.Miura, Y.Moritomo et Y.Tokura, *Phys.Rev.B*, 59 (1999) 11151.
- [36]** T.Kimura, Y.Tomioka, H.Kuwahara, A.Asamitsu, M.Tamura et Y.Tokura, *Science*, 274 (1996) 1698.
- [37]** **a**, S.D.Bader, R.M.Osgood III, D.J.Miller, J.F.Mitchell et J.S.Jiang, *J.Appl.Phys.*, 83 (1998) 6385; **b**, C.D.Potter, M.Swiatek, S.D.Bader, D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, D.J.Miller, D.G.Hinks et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.B*, 57 (1998) 72.
- [38]** **a**, T.Kimura, Y.Tomioka, A.Asamitsu et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 81 (1998) 5920; **b**, M.Medarde, J.F.Mitchell, J.E.Millburn, S.Short et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.Lett.*, 83 (1999) 1223; **c**, D.N.Argyriou, T.M.Kelley, J.F.Mitchell, R.A.Robinson, R.Osborn,

- S.Rosenkranz, R.I.Sheldon et J.D.Jorgensen, *J.Appl.Phys.*, 83 (1998) 6374; **d**, T.Okuda, T.Kimura et Y.Tokura, *Phys.Rev.B*, 60 (1999) 3370.
- [39]** J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, C.D.Potter, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks et S.D.Bader, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 453 (1997) 343.
- [40]** D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, C.D.Potter, S.D.Bader, R.Kleb et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.B*, 55 (1997) 11965.
- [41]** D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.B.Goodenough, O.Chmaissem, S.Short et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.Lett.*, 78 (1997) 1568.
- [42]** **a**, R.Seshadri, A.Maignan, M.Hervieu, N.Nguyen et B.Raveau, *Sol.St.Comm.*, 101 (1997) 453; **b**, J.Q.Li, Y.Matsui, T.Kimura et Y.Tokura, *Phys.Rev.B*, 57 (1998) 3205; **c**, P.D.Battle, D.E.Cox, M.A.Green, J.E.Millburn, L.E.Spring, P.G.Radaelli, M.J.Rosseinsky et J.F.Vente, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 1042.
- [43]** **a**, J.E.Millburn, J.F.Mitchell et D.N.Argyriou, *Chem.Comm.*, (1999) 1389; **b**, C.D.Ling, J.E.Millburn, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, J.Linton et H.N.Bordallo, *Phys.Rev.B*, 62 (2000) 15096.
- [44]** M.Apostu, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, 2001.
- [45]** A.M.De Leon Guevara, P.Berthet, J.Berthon, F.Millot, A.Revcolevschi, A.Anane, C.Dupas, K.Le Dang, J.P.Renard et P.Veillet, *Phys.Rev.B*, 56 (1997) 6031.
- [46]** N.Kamegashira et S.Umeno, *Mat.Chem.Phys.*, 16 (1986) 89.
- [47]** T.G.Perring, G.Aeppli, Y.Moritomo et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 78 (1997) 3197.
- [48]** **a**, K.Hirota, Y.Moritomo, H.Fujioka, M.Kubota, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Soc.Jap.*, 67 (1998) 3380; **b**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Ohoyama, K.Hirota, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, (1999) cond-mat/9901211; **c**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Hirota, K.Ohoyama, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, (1999) cond-mat/9902288.
- [49]** **a**, K.W.Blazey, K.A.Müller, J.G.Bednorz, W.Berlinger, G.Amoretti, E.Buluggiu, A.Vera et F.C.Matacotta, *Phys.Rev.B*, 36 (1987) 7241; **b**, A.M.Portis, K.W.Blazey, K.A.Müller et J.G.Bednorz, *Europhys.Lett.*, 5 (1988) 467.
- [50]** R.J.Cava, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck Jr., B.Batlogg, S.Carter, R.M.Fleming, O.Zhou et L.W.Rupp Jr., *J.Sol.St.Chem.*, 116 (1995) 141.
- [51]** **a**, P.D.Battle, J.Hepburn, J.E.Millburn, P.G.Radaelli, M.J.Rosseinsky, L.E.Spring et J.F.Vente, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 3215; **b**, Y.Moritomo, Y.Maruyama, T.Akimoto et A.Nakamura, *Phys.Rev.B*, 56 (1997) 7057; **c**, Y.Moritomo, Y.Maruyama, T.Akimoto et A.Nakamura, *J.Phys.Soc.Jap.*, 67 (1998) 405.
- [52]** **a**, S.Rosenkranz, R.Osborn, J.F.Mitchell, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha et D.N.Argyriou, *J.Appl.Phys.*, 83 (1998) 7348; **b**, R.Osborn, S.Rosenkranz, D.N.Argyriou, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha, J.F.Mitchell, K.E.Gray et S.D.Bader, *Phys.Rev.Lett.*, 81 (1998) 3964.

- [53]** T.Hayashi, N.Miura, M.Tokunaga, T.Kimura et Y.Tokura, *J.Phys.:Condens.Matter*, 10 (1998) 11525.
- [54]** P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, N.Kasmir, J.E.Millburn, L.E.Spring, S.P.Sullivan, M.J.Rosseinsky et J.F.Vente, *J.Mater.Chem.*, 7 (1997) 977.
- [55]** P.D.Battle, S.J.Blundell, M.A.Green, W.Hayes, M.Honold, A.K.Klehe, N.S.Laskey, J.E.Millburn, L.Murphy, M.J.Rosseinsky, N.A.Samarin, J.Singleton, N.E.Sluchanko, S.P.Sullivan et J.F.Vente, *J.Phys.:Condens.Matter*, 8 (1996) 427.
- [56]** M.Takemoto, N.Ohashi, T.Tsurumi, O.Fukunaga et J.Tanaka, *Physica C*, 268 (1996) 279.

Chapitre 2

Croissance cristalline et caractérisation des manganites de composition



"(...) l'irréversibilité peut conduire à la formation de molécules qui n'auraient pu être synthétisées dans des conditions proches de l'équilibre et qui peuvent avoir un caractère plus permanent. Dans ce cas, l'irréversibilité s'inscrit dans la matière."

I. Prigogine, La fin des certitudes, 1996.

L'anisotropie structurale, se doublant d'une anisotropie comparable des propriétés physiques par l'intermédiaire du plan de glissement diagonal, rend indispensable de disposer de monocristaux de ces manganites: ceux-ci sont en effet les seuls objets donnant simultanément accès aux caractères intrinsèque et anisotrope de leurs propriétés physiques. Dans ce chapitre, nous détaillons les conditions de croissance avec les caractérisations physico-chimiques élémentaires des monocristaux en termes de microscopies optique et électroniques (en balayage et en transmission à haute résolution), analyse chimique EDX et ICP/AES, titration rédox, suivis thermogravimétrique et thermodifférentiel, diffraction des rayons X (méthode de Laue en retour incluse) et des neutrons. La description appliquée et l'interprétation proposée pour le comportement complexe à la fusion de ces composés, permettent de progresser dans la compréhension de l'influence cruciale exercée par les paramètres de croissance sur l'apparition de phases secondaires ainsi que sur la distribution en dopant(s).

1] Préparation des barreaux d'alimentation polycristallins

a) Produits de départ

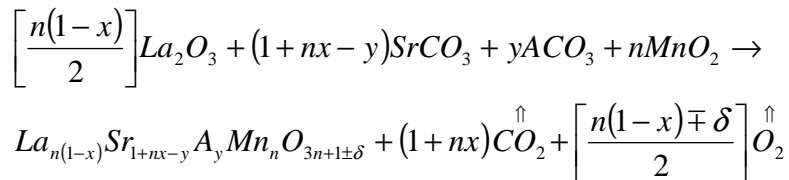
La cristallogenèse de ces composés commence par un mélange de poudres en proportions stoechiométriques:

☞ La_2O_3 hexagonal, Prolabo RECTAPUR 99.995%, calciné pendant ~12h à 900°C sous air, caractérisé par analyse DRX;

☞ $\beta\text{-MnO}_2$, Johnson Matthey PURATRONIC 99.999%, caractérisé par analyse DRX, en microscopie électronique à balayage couplée à une microanalyse EDX, dosé par suivi thermogravimétrique et par la méthode du sel de Mohr [1];

☞ ACO_3 (A=Ca rhomboédrique, Johnson Matthey PURATRONIC 99.97%, A=Sr,Ba orthorhombique, Johnson Matthey PURATRONIC 99.994%), séchés pendant 24h à 150°C sous air, caractérisé par analyse DRX et suivi thermogravimétrique;

suivant le schéma réactionnel:



Ce mélange de 16 grammes par barreau d'alimentation est homogénéisé dans un mélangeur pendant un quart d'heure puis calciné sous air à 1100°C pendant 30h.

b) Obtention des frittés

La poudre est ensuite finement broyée dans un mortier d'agate, mise en forme dans un doigt de gant en latex (longueur 10cm, diamètre 6mm) puis comprimée à froid isostatiquement sous 2500bars (presse isostatique de la société Top Industrie S.A). Le barreau cylindrique ainsi formé, uniforme et aisément manipulable, subit plusieurs traitements thermiques sous air à 1300°C pendant 30h, puis 1400°C pendant 30 et 96 heures, entre lesquels il est broyé, mis en forme et comprimé selon le processus décrit précédemment.

Le but de ce frittage est double:

- ☞ maximiser la réaction à l'état solide entre les divers constituants du mélange de poudres initial;
- ☞ densifier le barreau en diminuant sa porosité par coalescence et croissance des grains.

Le suivi de la réaction a été effectué par analyse DRX, qui montre toujours, pour $y > 0.15$, la présence d'une phase pérovskite (~15%vol.). Ce procédé permet d'atteindre une densification des barreaux d'environ 96%.

2] Conditions générales

Toutes les croissances ont été initiées sur un germe polycristallin (taillé dans un massif d'une croissance antérieure à l'aide d'une scie à fil en alliage Ni-Cr de diamètre 0.5mm, et d'un abrasif BC, de la société South Bay Technology, Californie, USA; nous avons utilisé le carbure de bore dilué dans l'huile pour polissage métallographique de la société Buehler Ltd, Illinois, USA) de manière à stabiliser un angle de mouillage au départ proche de zéro. Celui-ci est fixé sur une tige cylindrique d'alumine Al_2O_3 avec un ciment réfractaire à base de zircone (1100°C: 940 Zirconia Base, Fast Cure Ceramic Adhesive de la société Cotronics; 2200°C: Ultra High-Temperature Ceramic Adhesive de la société Cotronics). L'efficacité des techniques d'ensemencement et de goulot d'étranglement (également testée) sera discutée plus loin. La vitesse de croissance typique adoptée est à peu près $7.2\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ et celle d'alimentation est ajustée à environ $4\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, conformément à la relation (63) de l'annexe 2, de sorte que le "diamètre" du cristal en cours de croissance n'excède pas $\sim 4.5\text{mm}$ (choix expliqué plus loin). Nous avons obtenu des interfaces de fusion et solidification réguliers ainsi qu'une homogénéisation satisfaisante avec des vitesses de rotation des cannes inférieures et supérieures d'à peu près 45 et 35 tours par minute, respectivement. Toutes les croissances ont été effectuées sous air, en circuit fermé dans le NEC SC-N15HD pour les cristaux de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ou en balayage d' $1\text{l}\cdot\text{mn}^{-1}$ dans le CSI FZ-T-4000-H-II-PP pour ceux dopés en alcalinoterreux, isolé par un tube de quartz vertical. La nature cristallographique et la microstructure des phases formées tout le long des massifs cristallisés ont été analysées par diffraction des rayons X sur poudres (diffractomètre Phillips PW 1840, raie K_α du Cu) combinée aux microscopies optique (modèle BH-2 de la société Olympus) en lumière polarisée (sur des sections polies transverses et longitudinales) et électronique à balayage (LEO 260, canon en LaB_6) assortie d'une microanalyse EDX (système Röntec, détecteur Noran Instr. à fenêtres minces), en vue d'élucider le comportement thermodynamique de ce composé (puisque à notre connaissance, le diagramme d'équilibre de phases $\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ n'est pas disponible). Les teneurs cationiques ont été vérifiées par analyse ICP/AES et la stœchiométrie en oxygène par titrage rédox. De plus, une estimation de la qualité cristalline a été faite par diffraction des neutrons au LLB du CEA-Saclay.

3] Résultats des croissances

Plusieurs monocristaux de taille centimétrique de composition variable $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq y \leq 0.2$) ont été réussis. La photographie 1 montre un de ces cristaux de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_7$, monodomaine sur une longueur d'environ 10cm. La première partie des matériaux solidifiés se compose de plusieurs cristallites facettés et brillants. Pendant la translation, l'un d'entre eux s'impose graduellement sur

les autres et envahit toute la section du massif, qui prend quasiment la forme d'une ellipse, arborant deux facettes parallèles. Nous avons remarqué que si la grande arête de cette dernière dépasse ~4.5mm, la sélection du grain unique n'a pas lieu, ce qui justifie l'ajustement de la vitesse d'alimentation à ~4mm.h⁻¹.

a) Caractérisation cristallographique

Les facettes, identifiées par la méthode de Laue en retour comme les plans (\vec{a}, \vec{b}) de la structure, constituent également un plan de clivage facile des cristaux. Le monocristal croît, à l'état stationnaire, dans la direction [110] [56].



Photographie 1: massif contenant un cristal de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_7$ monodomaine sur toute la section. La facette réfléchissante correspond au plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Venons-en maintenant à l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de Ca^{2+} présentée sur la figure 1b. Les deux paramètres a et c diminuent quand la concentration en Ca^{2+} augmente, de façon cohérente avec les rayons ioniques puisqu'à coordinence égale, $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$. L'amplitude de cet effet, supérieure d'un ordre de grandeur dans la direction \vec{c} , incite à penser que la substitution du Sr^{2+} par le Ca^{2+} se fait, comme par le La^{3+} [20,26a], préférentiellement sur le site 4e, et que par conséquent l'interaction Mn-O-Ca est plus forte que celle des enchaînements Mn-O-(La,Sr). Cette analyse microscopique appelle toutefois une étude structurale plus poussée avec affinement des facteurs d'occupation des trois cations La^{3+} , Sr^{2+} et Ca^{2+} aléatoirement distribués sur les sites 2b et 4e.

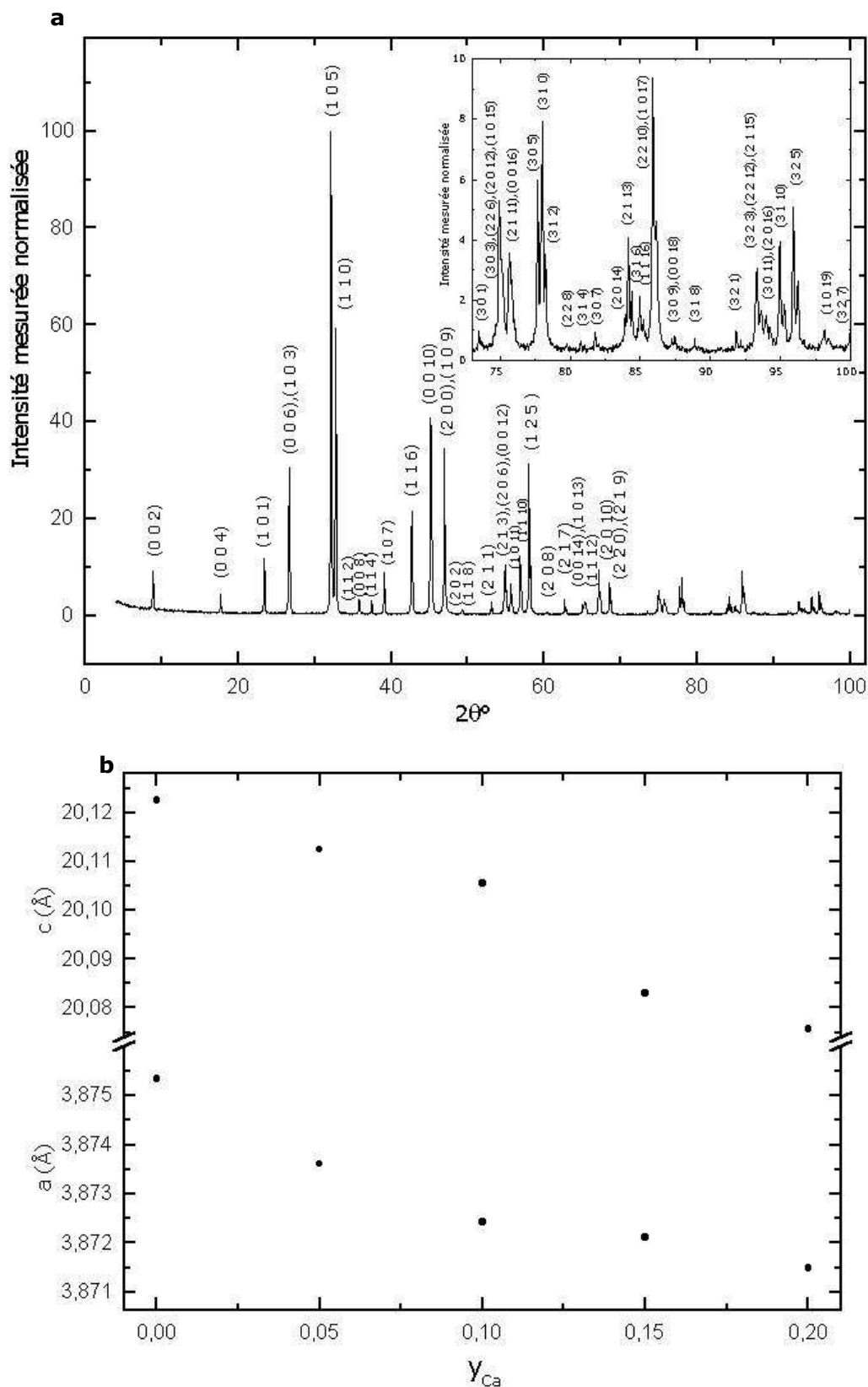


Figure 1. a: diffractogramme de poudre X (raie K_α du Cu, 40kV, 20mA, pas en $2\theta^\circ$ de 0.04° , temps de comptage 10s) d'un échantillon de composition $La_{1.2}Sr_{1.65}Ca_{0.15}Mn_2O_7$, fabriqué sous balayage d'air à la vitesse d'environ $7.2mm.h^{-1}$; **b:** paramètres de maille de $La_{1.2}Sr_{1.8-y}Ca_yMn_2O_7$ en fonction de y , affinés par la méthode de Rietveld [2].

b) Qualité cristalline: diffraction des neutrons

Un faisceau de neutrons monochromatique est diffracté si un domaine du cristal qu'il rencontre satisfait la condition de Bragg pour une réflexion spécifique. De ce fait, une photo Polaroid prise dans le faisceau doit, dans le cas d'un monocristal, montrer la totalité de sa silhouette. La photographie 2, prise dans le faisceau de neutron diffracté par un plan (006), exhibe précisément une partie d'un échantillon de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et prouve ainsi son caractère monodomaine sur une longueur de plusieurs centimètres.



Photographie 2: partie d'un monocristal de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$, mesurant environ 6cm, prise dans un faisceau de neutrons d'une hauteur équivalente diffracté par un plan (006).

Nous avons constaté que le caractère monocristallin se perd après plusieurs cycles en température [25]: l'origine de ce phénomène se trouve probablement dans l'application répétée d'un champ de contraintes thermiques clivant progressivement le massif selon les plans (\vec{a}, \vec{b}) . Une évaluation complémentaire de la qualité cristalline est fournie par le balayage autour de la réflexion (006), réalisé sur un spectromètre 3 axes en utilisant un faisceau de neutrons incident de vecteur d'onde $k_i=1.55\text{\AA}^{-1}$. Le profil de

cette réflexion (figure 2), établi sans collimation pour le même cristal, indique une largeur totale à mi-hauteur d'à peu près 0.45° . Pour une résolution expérimentale estimée à 0.4° dans les conditions de l'expérience, la mosaïcité vaut $\sim 0.2^\circ$, attestant une qualité honorable pour un échantillon de ce volume.

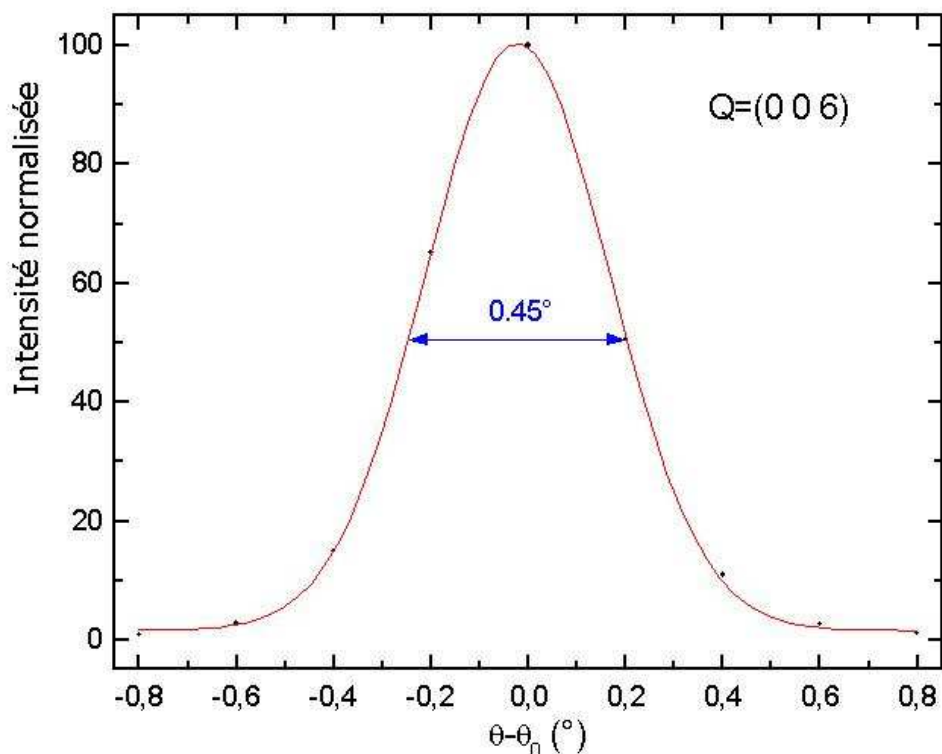


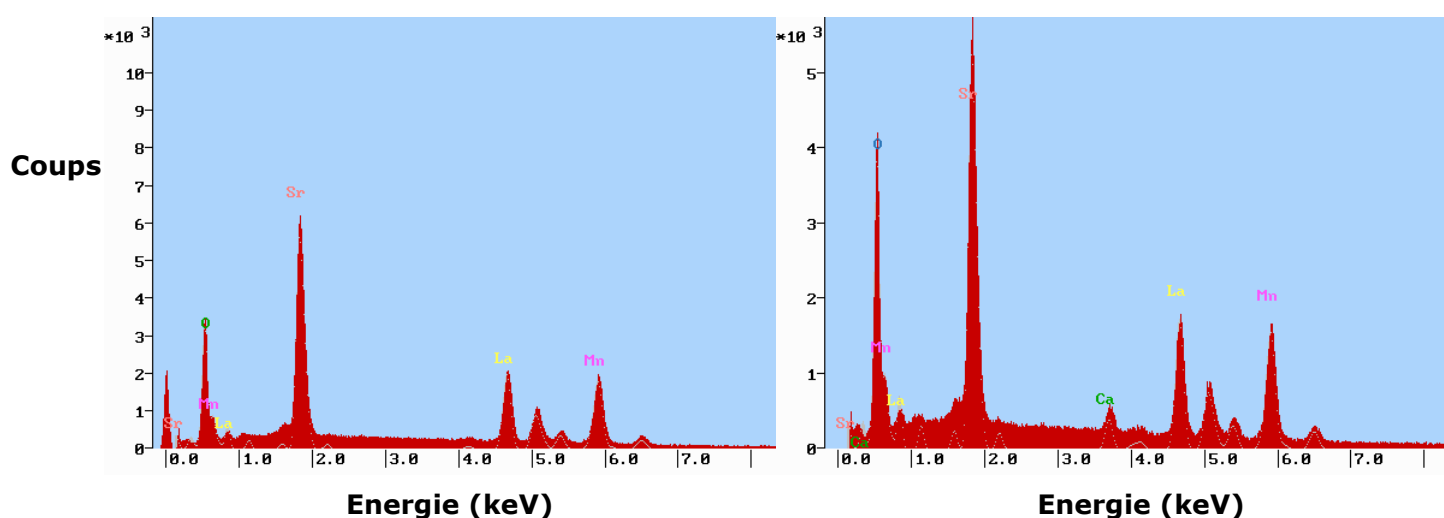
Figure 2: profil de la réflexion (006) par un monocristal de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d'un faisceau de neutrons. La courbe en rouge représente un ajustement gaussien avec une largeur totale à mi-hauteur de 0.45° .

c) Caractérisation microstructurale et analyses chimiques

α - Composition cationique

Afin de confirmer l'absence de microstructure caractéristique d'un monocristal, les massifs bruts de croissance ont été observés au microscope optique en lumière directe ou polarisée, puis au microscope électronique en balayage. Pour cette étude les échantillons, à section ellipsoïdale, ont été découpés perpendiculairement à la direction de croissance, au moyen d'une scie à fil en alliage Ni-Cr de diamètre 0.5mm, et d'un abrasif pulvérulent de BC, de la société South Bay Technology (Californie, USA); nous avons utilisé le carbure de bore dilué dans l'huile pour polissage métallographique de la société Buehler Ltd (Illinois, USA). Les pastilles ainsi taillées, déposées dans un moule acrylique perdu de diamètre 25mm à fond adhésif amovible (type "KM" Acryl-Ringe de la

société Presi), ont été enrobées à froid dans une résine autopolymérisante à deux composants (Mecaprex "KM-U" de la société Presi) pour être ensuite polies à l'aide de pâtes diamantées de granulométries successives 6 et 1 microns (type "Polydia" de la société GBrot). Plusieurs micrographies figurent dans les paragraphes suivants, intégrées aux discussions les concernant. Les teneurs cationiques des divers échantillons fabriqués ont été déterminées dans un premier temps par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX, réalisée par Christian Haut [50]), dans un second temps par la méthode ICP/AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, réalisée au Laboratoire de Vernaison du CNRS). Les spectres en dispersion d'énergie de la figure 3 permettent d'affirmer que le calcium introduit dans le barreau initial de composition chimique moyenne $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ se retrouve aux barres d'erreur près dans les cristaux bruts de croissance. Le reste des résultats sera discuté dans le paragraphe 4].



Composition cationique	La (%at.)	Sr (%at.)	Ca (%at.)	Mn (%at.)
Spectre de gauche (EDX)	10.26±0.70	14.38±0.84	0	17.49±1.25
Spectre de droite (EDX)	9.55±0.75	14.13±0.86	1.93±0.28	16.03±1.26
Spectre de gauche (ICP/AES)	10.03±0.24	14.16±0.38	0	16.95±0.35
Spectre de droite (ICP/AES)	9.82±0.25	13.98±0.31	2.02±0.06	15.76±0.34

Figure 3: spectre en dispersion d'énergie (tension d'accélération $E=15\text{keV}$, temps de comptage 150s), à gauche: pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, à droite: pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$; tableau 1: teneurs cationiques obtenues par analyses EDX et ICP/AES.

β - Teneur en oxygène

On trouve généralement peu de dosages explicitement détaillés dans la littérature relative aux manganites à structure Ruddlesden-Popper. Parfois même, les auteurs se

contredisent d'un article à l'autre [26]. Nous avons mis en œuvre la méthode du sel de Mohr [1], développée au Laboratoire par Mircea Apostu. Les bilans chimiques et le détail des calculs se trouvent dans sa thèse [27]: environ 50mg de poudre finement broyée est dissoute (rapidement et sans chauffage mais sous forte agitation magnétique) dans une solution de sel de Mohr et d'acide phosphorique. Le dosage de l'excès d'ions Fe^{2+} se fait à l'air par une solution de $K_2Cr_2O_7$. L'apparition de sulfates d'alcalinoterreux légèrement blanchâtres ne gêne pas la détermination du point équivalent par colorimétrie (diphénylamine sulfonée 0.5%): la solution vire du verdâtre avec des précipités blanchâtres, en présence d'excès de Fe^{2+} , au violet très foncé à l'équivalence.

Y	0	0.15	0.2
$\delta(\pm 0.04)$	-0.06	0.02	-0.04

Tableau 2: teneur en oxygène exprimée dans $La_{1.2}Sr_{1.8-y}Ca_yMn_2O_{7+\delta}$ déterminée par la méthode du sel de Mohr [1] et calculée avec l'hypothèse que les poudres finement broyées ne contiennent pas de lacunes cationiques. La valeur de δ pour $y=0$ (resp. 0.15 et 0.2) est une moyenne sur 3 dosages (resp.2).

χ - Analyse ATG-ATD

Cette méthode met en évidence les effets thermiques et les variations de masse associées à des transformations du matériau au cours d'un traitement thermique. Les expériences ont été menées avec l'appareil de la société SETARAM "TG-DTA 92", en plaçant environ 150mg de matériau dans des creusets en platine rhodié. Chaque courbe est soustraite d'une mesure "à vide" pour corriger la poussée d'Archimède. Le suivi par ATG-ATD (sous atmosphère d'Ar, d'air et d' O_2) montre que $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, aussi bien sous forme de monocristal que de poudre (obtenue par broyage fin du cristal), ne présente ni variation de teneur en oxygène ni transition de phase structurale depuis la température ambiante jusqu'à 1400°C (rampes de chauffage et de refroidissement de 5°C.mn⁻¹).

4] Comportement à la fusion

a) Non-congruence

Même lorsque la croissance démarre sur un germe monocristallin, le massif ne devient monophasé puis monodomaine qu'après ~3cm. La composition chimique du liquide péritectique déterminée par l'analyse ICP/AES d'une zone fondue trempée à l'état stationnaire n'est pas, compte tenu de l'incertitude relative sur la teneur d'un élément (~2%), différente de celle du cristal en cours de croissance. Cependant, à la vitesse

plutôt élevée à laquelle nous avons du solidifier le cristal, la surfusion cinétique limite la pertinence, par rapport aux conditions d'équilibre, de l'information contenue dans cette analyse. Puisque:

☞ d'une part, à l'état stationnaire, la réponse du système à la moindre perturbation des paramètres de croissance se traduit par l'apparition d'une phase secondaire de type $n=1$, avec grosso-modo $0 \leq x \leq 0.2$ (entraînant un mélange polycristallin biphasé contenant les phases $n=1$ et $n=2$ dans les première et dernière portions du massif élaboré (figure 4) [53]),

☞ d'autre part, l'ajustement de la puissance de chauffage est faible ($\sim -0.2\%$ de la tension de sortie des lampes au départ de la croissance),

l'auto-régulation chimique de la zone semble minime. Par conséquent, nous en déduisons que ce système, dans ces conditions de croissance, est seulement légèrement non congruent.

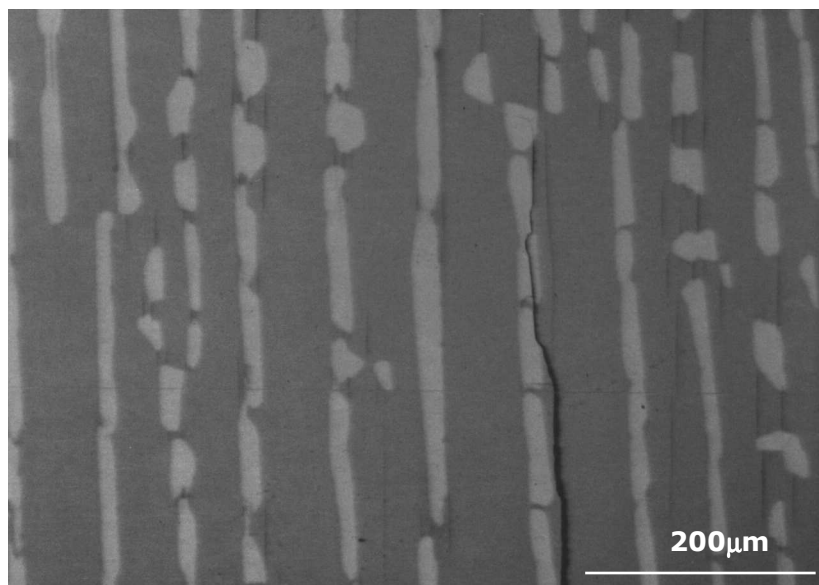


Figure 4: micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés d'une partie de section transverse polie, montrant le phénomène de croissance simultanée entre le premier terme (en clair) et le second (en foncé) de la série d'intercroissance $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ au milieu du régime transitoire (après $\sim 15\text{mm}$ de croissance).

On retrouve ce phénomène de co-précipitation des phases primaire et secondaire d'une transformation péritectique dans de nombreux systèmes tels que le pseudo-binaire MgO-TiO_2 [3], l'aluminate d'yttrium YAlO_3 [28], les ferrites YFe_2O_4 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [4], le cuprate supraconducteur à haute température critique $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [5] ou encore les alliages Cd-Sn [6]. Ce scénario de croissance explique pourquoi les nombreuses

tentatives destinées à orienter la croissance perpendiculairement aux feuillets de double pérovskite (en utilisant un germe monocristallin orienté par la méthode de Laue) ont échoué: les informations chimique et microstructurale contenues dans le germe sont perdues dès les premiers stades du régime transitoire de croissance. En fait, l'usage d'un polycristal précédemment solidifié, et par voie de conséquence densifié à 100%, au départ d'une croissance a pour unique finalité d'offrir la meilleure stabilité possible à la zone fondue initiale.

b) Non-conservativité

Le dépôt de matière observé sur le tube et les cannes prouve le caractère non conservatif de ces composés: il est marron et gris cendré pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$, respectivement. L'analyse EDX a révélé la présence du manganèse, de l'oxygène ainsi que de tous les alcalinoterreux (responsables du changement de couleur) dans le dépôt qui, de plus, est toujours monophasé. Les pertes en tous les alcalinoterreux augmentent avec y mais restent toujours inférieures à celle du manganèse (au maximum deux fois moins dans le cas du strontium). Dans le but de quantifier plus précisément l'effet des vitesses de croissance et d'alimentation sur la volatilisation du Mn, un grand nombre d'analyses chimiques ont été réalisées sur le barreau d'alimentation ainsi que sur le cristal brut de croissance. Dans le tableau 3 figure la perte molaire de Mn en fonction des vitesses de croissance et d'alimentation, pour des monocristaux de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ élaborés en conditions fermées. Il apparaît trivial que l'abaissement de ces vitesses exagère le phénomène de vaporisation, puisqu'à composition chimique constante celui-ci est essentiellement fonction de la température et du temps. Les analyses chimiques effectuées sur tous les matériaux solidifiés à $7.2\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ donnent des rapports longitudinaux $(\text{Ca}+\text{Sr})/\text{La}$ et Ca/Sr constants le long des domaines élaborés à l'état stationnaire, indiquant une distribution uniforme du lanthane et du calcium. Dans tous les cas, la composition chimique cationique du cristal correspond au calcul de stoechiométrie de départ. Les composés "dopés" au baryum (pour $0 \leq y \leq 0.15$) se sont avérés moins maîtrisables et leur croissance pose clairement des problèmes. D'après les analyses EDX, aucune trace de baryum ne subsiste dans aucun des massifs mais des analyses chimiques ICP/AES réalisées sur un échantillon de composition initiale $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_7$, permettent d'estimer à "seulement" 80 % la perte en baryum vers l'état gazeux. Il n'est pas du tout évident que l'introduction d'un excès de BaCO_3 dans le barreau d'alimentation à une concentration nécessaire juste pour équilibrer cette perte résolve la difficulté (lire l'annexe 2, paragraphe 7] e)). En effet, la croissance d'une composition nominale $y=0.3$ a cessé après ~4h de manipulation parce que la matière déposée sur le tube empêchait le chauffage latéral de la zone (même sous

un balayage d'air accru de 5 L.mn⁻¹). La couleur du dépôt passe de vert pomme pour $y \leq 0.1$ à un superbe bleu ciel pour $y=0.3$. Nous avons aussi noté la réactivité du dépôt lorsqu'exposé à l'air ambiant: sa couleur vert pomme vire au vert flavescent. La compréhension de la dissociation du bain fondu couplée aux réactions d'oxydoréduction à haute température reste hors de portée de notre champ d'investigation.

$v_{\text{alim.}} \text{ (mm.h}^{-1}\text{)}$	$v_{\text{croiss.}} \text{ (mm.h}^{-1}\text{)}$	Perte molaire en Mn (%)
~4	~7.2	≤ 0.5
~2.8	~5	1.5
~0.55	~1	$>6.5^{\text{a}}$

Tableau 3: perte par volatilisation du Mn (en % molaire) en fonction des vitesses d'alimentation et de croissance. ^aValeur grossièrement sous estimée par pesée i) du dépôt sur le tube de quartz et les cannes, ii) des barreaux d'alimentation final et initial et du cristal brut de croissance.

Ces phénomènes de volatilisation ont déjà été identifiés, aussi bien dans la préparation de poudres de manganites à structure Ruddlesden-Popper [29,7] que dans la croissance de monocristaux de pérovskites de manganèse [30,8]. De plus, d'après [31], SrO subit une volatilisation partielle à partir de 1800°C et une étude complémentaire de sa vitesse de vaporisation est reportée dans la référence 32. Si l'introduction d'un excès de carbonate d'alcalinoterreux (de 3 à 5% selon les auteurs) semble faire l'unanimité pour la synthèse de manganites polycristallins à structure Ruddlesden-Popper, les avis sont nettement plus contrastés concernant l'usage d'un excès d'oxyde de manganèse pour la croissance de monocristaux de pérovskites. Curieusement d'ailleurs, les études relatives aux composés quasi-2D ne mentionnent que les pertes en alcalinoterreux tandis que celles liées aux pérovskites ne soulignent que le déficit en manganèse. J.Tanaka *et alii* [8a] affirment qu'un barreau d'alimentation excédentaire en Mn à hauteur de 5 à 15% aggrave dramatiquement la volatilisation et cause ainsi une instabilité incontrôlable de la zone fondue. Ces observations, cohérentes avec le fait que la vitesse d'évaporation d'un composant augmente avec sa teneur dans le milieu, sont nuancées par D.Shulyatev *et alii* [8d]: la chute de concentration en Mn dans la zone proviendrait plutôt de la faible valeur du coefficient de partage de l'alcalinoterreux, qui se trouve par conséquent ségrégué et charrié dans le bain flottant. A ce stade, nous renvoyons le lecteur à l'analyse du problème faite dans l'annexe 2 (paragraphe 7] e)), en lui faisant remarquer que J.Tanaka *et alii* ont travaillé dans un flux d'air alors que D.Shulyatev *et alii* ont utilisé une pression d'Ar de 3 à 5 atm ou l'air (sans mentionner un quelconque balayage).

c) Métastabilité

La métastabilité des manganites à structure Ruddlesden-Popper a été mentionnée pour la première fois par P.D Battle *et alii* [9,26a] et celle de nombreux autres oxydes de métaux de transition figure dans l'annexe 1. Nous avons remarqué que l'aspect brillant des facettes d'un cristal élaboré à 5 mm.h^{-1} se perdait après plusieurs semaines d'exposition à l'air. Sa surface, analysée par diffraction des rayons X combinée à la microscopie électronique en balayage assortie d'une microanalyse, contient des cristallites d'une phase pérovskite (avec $x=0.45$) et d'une phase riche en lanthane (36%at.La, 2%at.Sr, 2%at.Mn et 60%at.O). Nous écartons l'idée d'une incorporation des molécules d'eau de l'air ambiant à l'interface (La,Sr)O, comme cela a été suggéré pour les composés $\text{Ba}_4(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_3\text{O}_{10}$ [33], $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_{3-y}\text{Cu}_y\text{O}_{10-\delta}$ [40], $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ [41], car les cristaux élaborés à 7.2 mm.h^{-1} (non conservés sous dessiccateur) n'ont à ce jour rien perdu de leur éclat! Le ternissement de la surface traduirait plutôt une évolution de la phase riche en lanthane (potentiellement hygroscopique et contenant probablement de l'hydrogène et/ou du carbone non détectée par l'analyse EDX) [55]. La phase secondaire de type pérovskite forme une sorte de collerette à la périphérie tout du long du massif, ainsi que l'ont montré diverses observations métallographiques réalisées sur des sections transverses polies (figure 5).

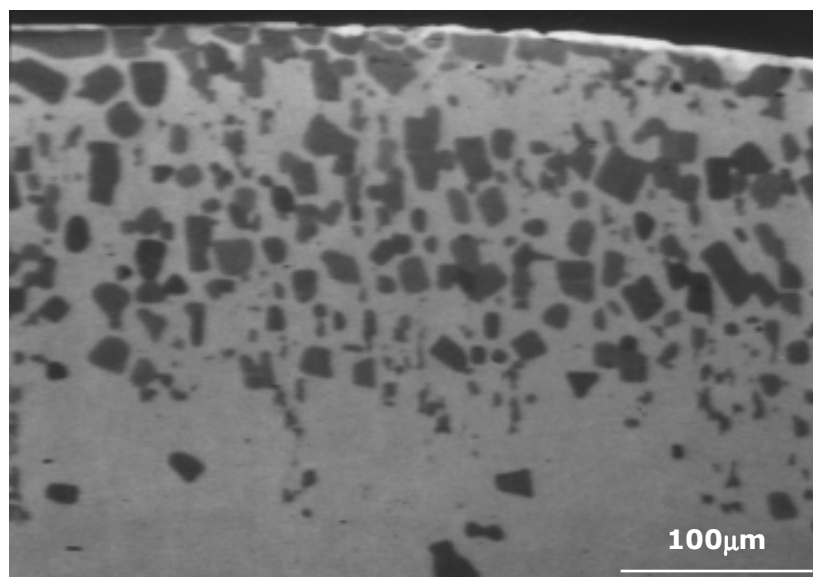


Figure 5: micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés d'une partie de section transverse polie, montrant l'apparition typique de la phase secondaire de pérovskite en foncé, à la périphérie d'un cristal élaboré à 5 mm.h^{-1} .

Au demeurant, l'inspection des surfaces de cristaux tirés à différentes vitesses, indique clairement que la fraction volumique de la phase pérovskite, résultant de la

décomposition métastable, s'amplifie quand $v_{croiss.}$ se réduit. Enfin, la cristallisation simultanée de cette phase ne découle pas de la volatilisation partielle du Mn, puisque la composition chimique de la zone évolue vers le domaine déficitaire en Mn (le rapport (La+Sr)/Mn devient supérieur à 3/2).

5] Discussion

D'aucuns admettent que la stabilisation à pression atmosphérique d'un cation au degré d'oxydation élevé, est d'autant plus difficile à réaliser que ce même cation possède une valence inférieure stable, dans une coordinence plus basse. Cette tendance laisse croire que le seul moyen pour parvenir à former $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (où le Mn se trouve à 60% au degré d'oxydation +3 et à 40% au degré d'oxydation +4), consiste à mettre en œuvre des hautes pressions, augmentant la coordinence moyenne du manganèse d'une part (conséquence bien connue du principe de Le Châtelier: une élévation de pression favorisera la phase stable la plus dense), fournissant le pouvoir oxydant permettant d'atteindre la valence +4 d'autre part. Et pourtant, si le Mn^{3+} présente bien une nette préférence pour un environnement pentacoordiné, le Mn^{4+} , lui, se loge plutôt en site octaédrique (le spinelle $\text{A}[\text{AMn}]\text{O}_4$ et le rutile MnO_2 sont plus stables à pression atmosphérique que l'ilménite AMnO_3 , pour $\text{A}=\text{Zn},\text{Co},\text{Mg}$ [19]). De plus, nous verrons dans les paragraphes 6] a) et c) que:

☞ ni $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (ou le degré d'oxydation moyen du Mn vaut +3.3) ni $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (manganèse au degré d'oxydation formel +3.5) ne se forment dans les mêmes conditions que $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$;

☞ dans la solution solide $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-\gamma}\text{Ca}_\gamma\text{Mn}_2\text{O}_7$ (de degré d'oxydation du manganèse moyen fixé à +3.4), il est impossible de substituer à pression atmosphérique le Sr^{2+} par du Ca^{2+} à des valeurs de γ excédant 0.2, sans éviter une formation de la phase pérovskite. En outre, nous n'excluons pas que le degré d'oxydation du Mn dans la phase pérovskite secondaire ne soit pas compris entre +3 et +4.

Ainsi, l'origine de la métastabilité de ce manganite s'avère t-elle plus subtile qu'il n'y paraît, et le raisonnement "rédox" faible (en fait, biaisé par l'effet Jahn-Teller). Dans la fabrication des films minces, si le matériau possède un paramètre de maille supérieur (resp. inférieur) à celui du substrat sur lequel s'initie la croissance, ce dernier s'ajuste en tension (resp. compression). Toutefois, un trop fort désaccord paramétrique dans le plan annihile la croissance monocristalline [37]. On peut donc penser que dans la solution solide $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, le système parvient à accommoder les paramètres de maille respectifs des phases (La,Sr)O et (La,Sr)MnO₃ [54]:

☞ en répartissant "au mieux" le La^{3+} dans les deux sites disponibles de la structure, de manière à rapprocher le facteur de tolérance t de sa valeur idéale 1;

☞ en réglant la teneur en oxygène pour relaxer le champ de contrainte à l'interface pérovskite/sel gemme, mais aussi faire tendre t vers 1 (via un ajustement du rayon du site octaédrique).

Et la nature œuvre bien! Le facteur de Goldschmidt calculé, à l'ambiante, avec les facteurs d'occupation de [20] et les tables usuelles [34], vaut ~ 0.99 : les octaèdres MnO_6 sont, en effet, quasiment réguliers, comme en témoignent les distances interatomiques $\text{Mn-O}(1) \sim 1.97\text{\AA}$, $\text{Mn-O}(2) \sim 1.94\text{\AA}$ et $\text{Mn-O}(3) \sim 1.95\text{\AA}$ (d'après [20], ou bien consulter le tableau 3 du chapitre 1). Par contre, elle n'arrive pas à trouver cet équilibre délicat entre distribution $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ dans les sites à coordinence 12 et 9, et stoechiométrie en oxygène ni pour $x=0.3$, ni pour $x=0.5$. Outre la métastabilité thermodynamique, largement répandue dans les oxydes à structure Ruddlesden-Popper (confère l'annexe 1), le procédé de zone flottante engendre deux complications supplémentaires. D'une part, les hautes températures mises en œuvre exagèrent le phénomène de volatilisation de plusieurs constituants, d'autre part, la nature de la fusion dans les conditions utilisées ici entraîne aisément l'apparition d'une phase secondaire de type $n=1$. Les suivis thermogravimétrique et thermodifférentiel nous ont montré que $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ est stable dans l'atmosphère de croissance jusqu'à au moins 1400°C . Afin d'expliquer l'apparition de la phase pérovskite pour des vitesses de tirage basses, nous avons émis l'hypothèse raisonnable, d'un domaine de décomposition métastable, situé au delà de 1400°C et, bien évidemment, en deçà du seuil de fusion. Une réaction entre deux composants pour en former un troisième, requiert que sa composition possède un minimum d'énergie libre inférieur à ceux des deux autres. Si la réaction ne se fait pas à pression atmosphérique, de plus hautes pressions peuvent l'induire en abaissant l'énergie libre du composé par rapport à celle des deux réactants de départ. E.G.Ehlers décrit, dans la référence 10, comment l'augmentation de la pression peut accroître le domaine de stabilité (et réhausser les surfaces formées par les liquidi isobares) d'une phase intermédiaire, métastable à haute température, en induisant une transition depuis une réaction de décomposition à l'état solide vers une fusion non congruente puis congruente. Mais les pressions invoquées par E.G.Ehlers sont celles produites dans les profondeurs terrestres, plus familières aux géologues qu'aux chimistes du solide et pratiquement irréalisables dans un four à image. Qu'à cela ne tienne! Si l'on ne peut induire les transitions "décomposition métastable \Rightarrow fusion non congruente \Rightarrow fusion congruente" en ré-élevant les surfaces formées par les liquidi isobares, abaissons-les! La non congruence observée dans les cristaux de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ élaborés à $7.2\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, résulte de l'augmentation du

terme cinétique de la surfusion, c'est-à-dire l'abaissement des températures du domaine de cristallisation primaire [21]. L'écart à l'équilibre, accru lorsque $v_{croiss.}$ passe de 5 à 7.2mm.h^{-1} , fait passer le liquide de composition chimique moyenne $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ outre le domaine de décomposition métastable. Ainsi que nous l'avons déjà noté dans l'annexe 2 (paragraphe 7] c)), une expérience de zone flottante au four à image peut se concevoir comme une solidification dirigée sans creuset dans laquelle l'accession à des états métastables du diagramme de phases, rendue possible grâce à l'augmentation de la vitesse de refroidissement, est un phénomène prévu théoriquement et prouvé expérimentalement par les métallurgistes [22]. Notons que la possibilité de faire croître un cristal à fusion péritectique, directement à partir d'un bain fondu possédant sa stœchiométrie exacte, en établissant un équilibre métastable (grâce à des vitesses de croissance rapides) équivalent à une fusion congruente, et dans l'hypothèse où l'écart entre la température du palier péritectique et celle du liquidus supérieur reste faible, a déjà été évoquée par R.S.Feigelson [11] et largement vérifiée par T.Gödecke *et alii* dans le système In-Se [23]. De plus, dans la référence 35, où l'on peut estimer $v_{croiss.} \sim 20\text{mm.h}^{-1}$ grâce à la relation (63) de l'annexe 2, les auteurs affirment que la fusion de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ est congruente. Comme nous l'avons montré dans les paragraphes 8] et 9] de l'annexe 2, l'emploi d'une vitesse d'extraction plus rapide se fait alors au détriment de la qualité cristalline. L'atteinte de l'état stationnaire de croissance suppose que la co-précipitation des phases secondaires (pérovskite et $n=1$) disparaisse d'une part, et que la volatilisation soit négligeable d'autre part. Il ne faut pas perdre de vue que la moindre variation (en changeant soit la puissance de chauffage soit le rapport $\frac{v_{a\text{ lim.}}}{v_{croiss.}}$) des conditions de croissance stationnaire de la zone solvante, provoque la cristallisation simultanée d'une phase $n=1$ dans une matrice de phase $n=2$. C'est pourquoi, l'emploi de la technique du goulot d'étranglement pour sélectionner un germe unique s'avère infructueuse et catastrophique: la zone retombe irrémédiablement dans le régime transitoire d'auto-régulation chimique. Le seul moyen de rendre toute leur efficacité aux techniques d'ensemencement et de goulot d'étranglement serait d'employer un solvant approprié [4a,12]. Or le succès de cette méthode impose de travailler dans des conditions proches de l'équilibre, c'est-à-dire avec des valeurs basses de $v_{croiss.}$. Le solvant doit par conséquent présenter la double particularité de rendre accessible $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ par l'état fondu et d'abaisser suffisamment sa température de cristallisation pour réduire la volatilisation. Aucune des tentatives de compositions de solvant (menées en faisant varier le rapport $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}$ et en maintenant celui Sr/La constant) n'ont abouti [51]. Nous n'avons pas entrepris la recherche d'un solvant extérieur au système La-Sr-Mn-O, bien que l'on rencontre fréquemment l'utilisation de

dichlorure d'alcalinoterreux ACl_2 ($A=Ca,Sr$) comme solvant pour l'élaboration des monocristaux de $Sr_3Ir_2O_7$ et $(Ca,Sr)_3Ru_2O_7$ [24]. D'un autre côté, dans l'état transitoire, le coefficient de partage du dopant La^{3+} varie avec la distance z de solidification. En effet, le rapport Sr^{2+}/La^{3+} passe d'environ 1.3 après ~15mm de croissance (à mi-parcours du régime transitoire), à la valeur 3/2 attendue quand la croissance est stationnaire. Il apparaît donc peu raisonnable d'extraire, par éclatement dans un mortier d'un massif bi voir triphasé un morceau de cristal, peut-être monocristallin mais de distribution en dopant non uniforme, en vue d'effectuer des mesures physiques. Enfin, le retour à l'état stationnaire systématique après une perturbation et une distance caractéristique semble indiquer expérimentalement la stabilité de ce dernier, bien que cette généralisation du principe de modération de Le Châtelier-Braun, rigoureusement valable pour les systèmes à l'équilibre, aux systèmes à l'état stationnaire repose soit sur des contraintes restrictives lourdes, soit sur une inégalité difficilement vérifiables au four à image [18, lire le paragraphe 8] d) β - de l'annexe 2].

6] Exploration d'autres systèmes

a) $n=2$, $A=Ca$, $x=y=0.4$ et $z=0$

La phase ne se forme sans pérovskite (~20%vol.), ni à 1300°C ni à 1500°C (traitement thermique sous air pendant 72h). La présence du calcium réduit le domaine de stabilité du système et nous n'avons pas reproduit les travaux de la référence 13. M.A.Green et D.A.Neumann [14] rapportent une situation quasi-analogue pour la synthèse du composé $LaCa_2Mn_2O_7$. Selon eux, une température de réaction trop élevée (1400°C et plus) entraîne la formation d'une phase pérovskite et des oxydes de métaux simples. A des températures plus basses (1300°C et moins), la pérovskite se forme initialement puis se transforme progressivement, au bout de 28 jours, et partiellement (~90%) en une phase $n=2$. De même, le composé $SmSr_2Mn_2O_7$ ne se forme qu'après 400h à 1350°C sous air mais se décompose à 1450°C en rejetant du MnO [26a]. Au four à image, la vaporisation accrue du calcium nous a contraint à augmenter la vitesse d'alimentation, allant dans le sens bienvenu d'une augmentation de celle de croissance (jusqu'à $10\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$) puisque le fossé de métastabilité s'élargit. Les massifs obtenus à l'état stationnaire étaient toujours polycristallins et au moins biphasés (seconde phase de pérovskite). Travailler sous plus haute P_{O_2} augmenterait le domaine de stabilité de cette phase mais simultanément, les pressions de vapeur saturée des composés volatils s'en trouveraient ré-élevées.

b) $n=3, x=0.4, y=z=0$

$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ne se forme ni à 1300°C ni à 1500°C (traitement thermique de plus de 120h sous air) mais se décompose en une phase $n=2$ et une autre pérovskite (en prop.vol. $\sim 2/1$). T.Williams *et alii* [17] ont également obtenu les phases $n=2$ et pérovskite à partir d'un mélange nominal " $n=3$ " dans le système Sr-Ru-O. Sous air, à 8mm.h^{-1} , ce sont encore ces deux phases qui co-précipitent, à l'état "stationnaire" rapidement atteint ($\sim 2\text{h}$). La microstructure originale du massif rappelle la croissance naturelle des améthystes: on observe en effet une croûte craquelée de pérovskite ($x\sim 0.48$), sous laquelle jaillissent des monocristaux (la longueur de l'un d'entre eux atteignait 1.5cm) de la phase $n=2$ (avec $x\sim 0.36$), clivant selon des plans parfaitement miroitants. Même en travaillant sous $P_{\text{O}_2}\sim 3\text{bars}$ (limitée par la puissance de chauffage maximale du four à image) et à des vitesses de tirage allant jusqu'à 10mm.h^{-1} , on ne contourne pas la difficulté. Personne n'a, à ce jour, mentionné l'existence de cette phase. Si elle existe, il faut lui supposer un domaine de stabilité situé au dessus de 1500°C et en dessous du point de fusion (corrigé des termes de surfusion), situation analogue à celle du composé $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ [31], et croire que sa cinétique de formation est très lente.

c) $n=2, x=0.3, 0.45 \text{ et } 0.5, y=z=0$

Le fossé de métastabilité est plus difficile à franchir dans le cas de $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ que dans celui de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, qui se forme sous air pendant 96h à 1400°C (avec toutefois de légères traces de la phase pérovskite), mais forme des massifs biphasés contenant les phases pérovskite et $n=1$ par solidification dirigée au four à image, pour la gamme de P_{O_2} , $\sim 10^{-6}$ - 2.10^{-1}atm , et de vitesse de croissance $3\text{-}10\text{mm.h}^{-1}$. $\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ portés à 1500°C sous air pendant 96h, ne se forment pas sans pérovskite. Lors des expériences de croissance cristalline, nous nous sommes heurtés à un problème de frittage insuffisant des barreaux d'alimentation (densité $\sim 80\%$), provoquant une remontée continue de la zone fondue, stoppant même la croissance pour $x=0.5$ (par suite de l'engorgement du barreau). Les modifications des vitesses de croissance, d'alimentation, de rotation du cristal et du barreau d'alimentation de manière à stabiliser la zone flottante ont rendu impossible l'atteinte de l'état stationnaire. Les massifs bruts de croissance consistaient tous en un mélange polycristallin contenant des phases $n=1$ et $n=2$, de distribution respectives en dopant nécessairement non uniformes. Cependant, il a été extrait par clivage (parfois in situ) des spécimens grâce auxquels les études de la référence 15 ont été menées. Une tentative de premier passage de zone à vitesse très rapide ($\sim 18\text{mm.h}^{-1}$) afin de densifier au maximum le barreau d'alimentation a également

échoué. Il reste une piste que nous n'avons pas empruntée pour remédier à ce problème, décrite dans la référence [36] relative à la synthèse de $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Z.Zhang *et alii* rapportent une méthode de co-décomposition de précurseurs organiques produisant d'une part une meilleure homogénéité, d'autre part, une plus fine granulométrie des réactants. Le recuit ultime s'effectue à une température basse (500°C) et sous une P_{O_2} d'environ 70atm.

d) $n=2$, $x=0.4$, $y=0$, $M=\text{Cr}$, $z=0.2$ et 0.5 , $M=\text{Fe}$ et Co , $z=0.2$

Aucun des composés $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_7$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_7$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_7$ et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$ ne se forme sans phase secondaire de type pérovskite ($\sim 15\%$ vol.), ni à 1300°C ni à 1500°C (traitement thermique de 8 jours sous air), aussi n'avons-nous pas reproduit les résultats de la référence 16. Le premier croît, à l'état stationnaire sous air et à $8\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, de façon monophasée et finement polycristalline (épaisseur moyenne des grains $\sim 30\mu\text{m}$), même avec la technique de l'ensemencement (appliquée à l'aide d'un germe monocristallin de composition $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ orienté selon [110]). Une explication possible à cet effritement réside dans la vitesse de refroidissement ($= v_{\text{croiss.}} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\text{sol.}}$) trop rapide donnant lieu à des contraintes thermiques menant le matériau à la rupture. De plus, $\sim 60\%$ du Cr s'est volatilisé ("correction" des recouvrements simultanés des raies $K_\alpha(\text{Cr})$ et $L_\beta\text{-II}(\text{La})$ d'une part, $K_\alpha(\text{Mn})$ et $K_\beta(\text{Cr})$ d'autre part, faite par soustraction d'un spectre étalon de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$). Le second croît dans les mêmes conditions et révèle deux phases: $n=2$ majoritaire (avec $x\sim 0.42$) et pérovskite minoritaire (avec $x\sim 0.51$) localisée à la périphérie du massif. Par suite d'un craquèlement progressif des barreaux d'alimentation (densifiés à $\sim 95\%$) intervenant à l'approche du foyer image, l'état stationnaire pour les composés au fer et au cobalt demeura inaccessible. Le massif "au Co" contient une phase majoritaire de $n=2$ (avec $x\sim 0.4$) et une autre minoritaire de $n=1$ (avec $x\sim 0.25$), dans lesquelles nous ne garantissons pas la présence de cobalt. Le massif au fer lui, recèle trois phases en proportions relatives difficilement estimables: $n=2$ (avec $x\sim 0.38$ et $z\sim 0.15$), $n=1$ (avec $x\sim 0.21$ et $z\sim 0.07$) et pérovskite (avec $x\sim 0.48$ et $z\sim 0.05$). Il est probable qu'une métastabilité accrue de ces deux derniers composés soit à l'origine de la détérioration des barreaux d'alimentation. Nous n'avons toutefois pas pu y parer en augmentant la P_{O_2} car la fusion a lieu aux limites de la puissance de chauffage du four à image.

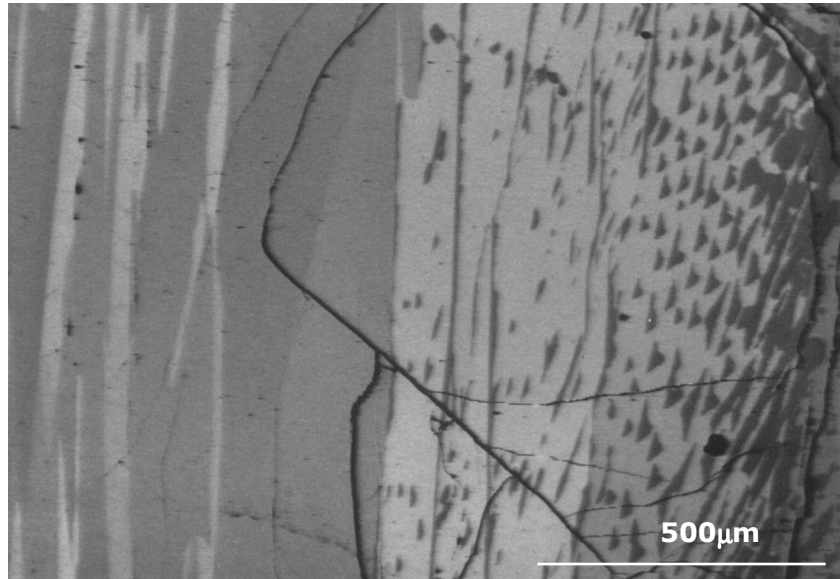


Figure 6: micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés d'une partie de section longitudinale polie, montrant la coexistence des phases n=1 (en clair), n=2 (en moyen clair) et pérovskite (en foncé), après ~20mm de croissance non stationnaire, dans un massif de composition chimique moyenne $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_7$ élaboré sous air à 8mm.h^{-1} .

7] Défauts d'intercroissances

Les intercroissances de ces matériaux impliquant un ajustement des réseaux pérovskite et type sel gemme (et donc l'introduction dans les monocristaux d'une énergie de déformation élastique), nous pouvons soupçonner l'existence de fautes d'empilements. A ce titre, nous avons mis en œuvre en collaboration avec le CSNSM d'Orsay (Jeanne Ayache [52]) une caractérisation plus poussée, par microscopie électronique en transmission à haute résolution, destinée à identifier la présence de tels défauts microstructuraux.

a) Préparation des échantillons

Nous avons extrait par les techniques évoquées aux paragraphes 2] et 3] c) α - un monocristal de la périphérie d'un massif de composition chimique moyenne $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$, et de dimensions $(1.47_{[001]} \times 4.19 \times 2.05_{[010]})\text{mm}^3$. Les échantillons observés en microscopie électronique en transmission requièrent une transparence aux électrons et doivent, par conséquent, posséder une épaisseur inférieure à 100 nm. Les cristaux ont été polis en biseau par une méthode purement mécanique, dite "Tripode", permettant:

- ☞ de s'affranchir des effets néfastes des techniques de bombardement ionique: induction de désordre par diffusion, contamination chimique et amorphisation;
- ☞ de préparer de larges plages, transparentes aux électrons, observables tout le long de l'échantillon, soit pratiquement 2mm.

La face (100) (dans le volume du cristal) a été préparée en vue plane. Les critères de réussite d'un polissage sont les suivants:

- ☞ absence totale de rayure visible au grandissement 270 environ;
- ☞ présence de franges d'interférences colorées (selon les matériaux) suffisamment espacées indiquant une épaisseur proche de la transparence aux électrons;
- ☞ présences d'une frange sombre correspondant à la première frange d'extinction de la lumière transmise, d'une frange blanche caractéristique de la zone transparente au MET (épaisseur comprise entre 500 et 1000Å) et une frange grise correspondant à une épaisseur inférieure à 500Å idéale pour l'étude de l'échantillon.

Dans notre cas, l'absence même de franges de l'échantillon atteste de sa transparence. En fin de préparation, la très faible épaisseur de l'échantillon le rend extrêmement fragile et cassant. Sa manipulation exige alors une infinie précaution, depuis le décollage du support en verre, servant pour le polissage, jusqu'au collage sur la grille en or sous loupe binoculaire, faisant office de support pour le microscope optique. De plus amples détails sur cette technique figurent dans les références 38 et 39.

b) Résultats

α - MET conventionnel

L'observation d'un monocristal en microscopie électronique en transmission, à faible grossissement, montre principalement un contraste (visible sur le cliché de l'image de microscopie en fond clair de la figure 7a) et une orientation cristallographique homogènes. La figure 7b représente un cliché de diffraction d'une aire sélectionnée de plusieurs micromètres. Il indique donc l'orientation d'une large zone, révélant des réflexions ponctuelles indice du caractère monocristallin du matériau. La mesure et l'indexation des clichés de diffraction expérimentaux confirment la structure quadratique attendue pour la famille $n=2$ (avec les paramètres $a \sim 3.87\text{\AA}$ et $c \sim 20.07\text{\AA}$), et précisent que l'orientation cristallographique est de type [100]. La simulation du cliché de diffraction de cette structure (figure 7c) corrobore cette orientation. Les zones contrastées indiquées par des flèches sur la micrographie de la figure 7a correspondent à

des zones de défauts linéaires contenus dans la matrice, ainsi qu'à des fissurations provoquées par la préparation mécanique. Ceux-ci traversent toute l'épaisseur de la lame.

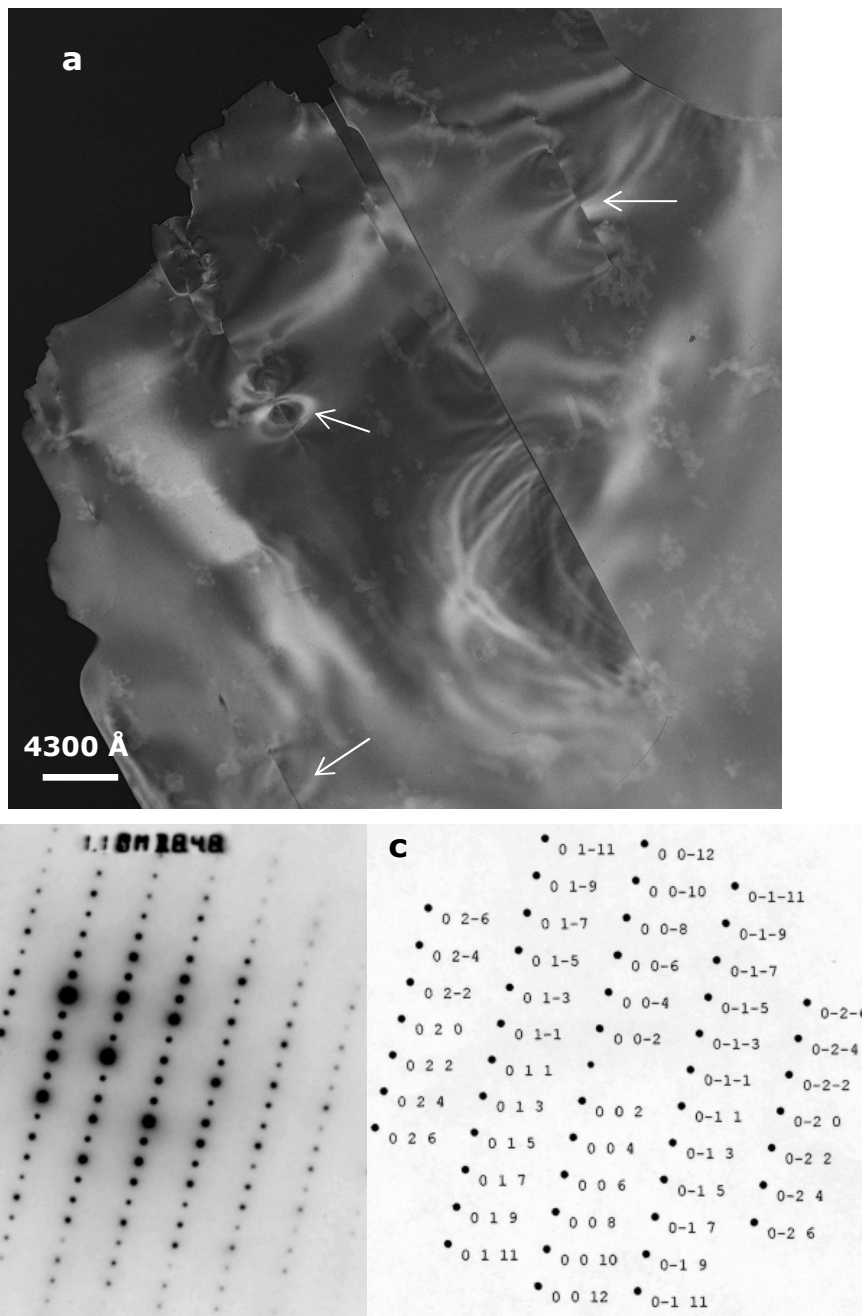


Figure 7: a, micrographie générale ($\times 23256$) de la surface d'un monocristal de composition chimique $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$; b: cliché de diffraction à aire sélectionnée expérimental; c, simulation du cliché de diffraction (logiciel "Electron Diffraction") dans la direction [100] pour les conditions expérimentales suivantes: $V=120$ kV, longueur de caméra=1100 mm, épaisseur=120Å.

β - MEHR

A plus fort grossissement, les contrastes différents -à peine visibles sur les images en fond clair (défauts linéaires)- qui apparaissent dans des zones perturbées de l'échantillon, correspondent à des défauts d'empilement. Ces fautes d'empilement localisées dans la matrice (n=2) se révèlent comme des zones sensibles lors de la préparation. En effet, ces zones de fautes d'empilement sont le siège d'une contrainte locale supplémentaire dans l'échantillon, conduisant à des fractures provoquées par clivage de ces zones contraintes lors de l'amincissement mécanique. Leur concentration ramenée à la surface observée correspond à une densité approximative $\sim 10^9$ défauts.cm⁻². L'observation de cette structure dans la direction [100] en haute résolution, sur un microscope de résolution 3.4Å, permet de visualiser la projection de ces défauts. On peut ainsi voir à partir des variations de contraste des lignes, correspondant aux distances entre plans atomiques, la présence des fautes d'empilement dans la direction [001]. La figure 8 montre une image MEHR de ces empilements, et met plus particulièrement en évidence deux défauts d'empilement dans la matrice n=2. L'analyse de Fourier, et non la diffraction à aire sélectionnée sur une zone de quelques nanomètres, donne accès à la diffraction de ces défauts. Les figures 8b et 8c montrent respectivement la transformée de Fourier de la matrice et celle du défaut, qui donne lieu à des trainées de diffusion orientées dans la direction [001] de la matrice. L'analyse quantitative des profils des images MEHR permet d'estimer à 5 le nombre de couches pérovskite de ces fautes d'empilement dans la matrice n=2.

L'existence de tels défauts ne constitue pas un cas isolé mais bien l'apanage des matériaux adoptant une structure lamellaire. Ils ont été récemment observés dans La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇, tant sous forme préparée par réaction à l'état solide (défauts n=3, 4 et 11, [42]) que par fusion de zone dans un four à image (n=1 et 5, [43]), Pr_{1.4}Ca_{1.45}Ba_{0.15}Mn₂O₇ (n=1 et 3, [44]), LnSr₂Mn₂O₇ (n=1 pour Ln=La, n=7 pour Ln=Y et Eu, n=5 et 7 pour Ln=Nd, n=7 et 11 pour Ln=Ho, [45]), mais caractérisés de longue date dans maints composés tels que Sr₃Ti₂O₇ (défauts n=1, 3, 4, 5, 7 et 8, [46]), Sr₃Ru₂O₇ (n=1 et 6, [17]) et La₃Ni₂O₇ (n=1, 3 et 5, [47]). Soucieux d'épargner au lecteur une trop exhaustive litanie d'autres systèmes sujets à intercroissances (lire les articles [48]), nous rappellerons seulement le cas du fameux cuprate supraconducteur à haute T_c(=125K), Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}, dont la structure dite "2223" consiste en une intercroissance de feuillets triple pérovskite lacunaires en oxygène alternés avec trois couches de type sel gemme, qui contient des fautes d'empilements, dites "2212", Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ [49].

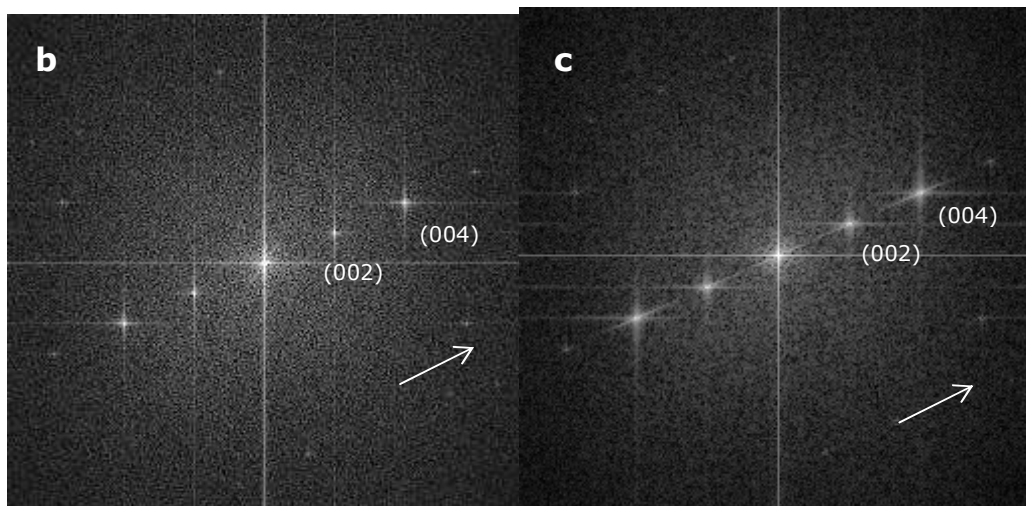
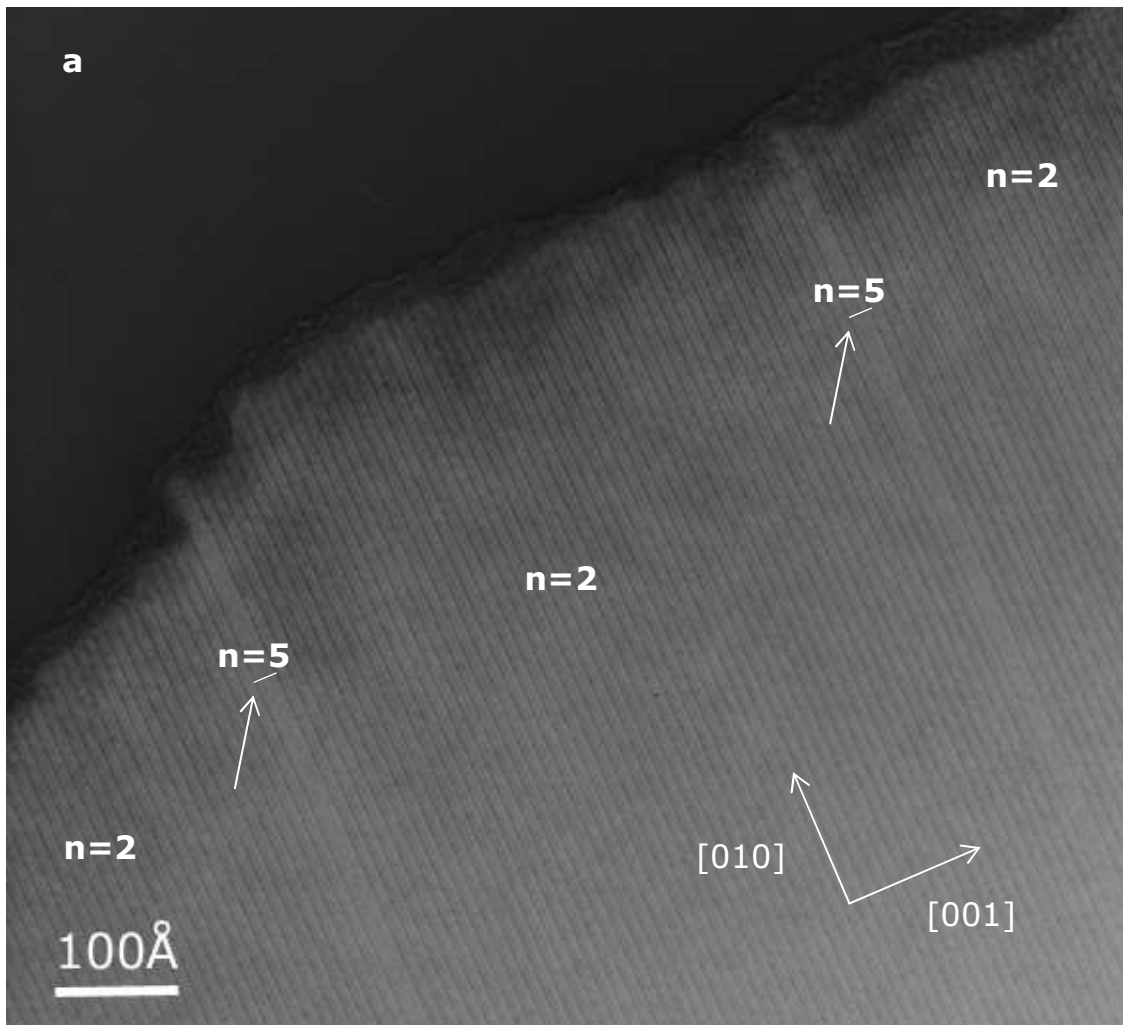


Figure 8: a, image METHR d'un monocristal de composition chimique $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$; b, transformée de Fourier de l'image MEHR dans la matrice $n=2$ entre les deux défauts $n=5$; c, transformée de Fourier de l'image MEHR sur les deux défauts $n=5$ de la matrice $n=2$. Les flèches blanches indiquent la direction \vec{c} .

L'interprétation souvent fournie pour justifier la coexistence de plusieurs termes d'une série d'intercroissances réside dans la similarité réticulaire (symétrie, paramètres

de maille, etc.) aux interfaces des divers blocs impliqués dans la structure, fussent-ils de nature chimique différente. Le caractère aléatoire de ces empilements trouve probablement son origine dans la distribution statistique des cations $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$, conférant elle-même un relief stochastique au champ de contrainte. La substitution au hasard par le Ca^{2+} (plus petit que le Sr^{2+} d'environ 0.10\AA en coordinence 12, et $\sim 0.13\text{\AA}$ en coordinence 9) ne peut qu'accentuer cette tendance. Le terme $n=3$, identifié dans [42] et dont nous avons parlé dans le paragraphe 6] b), impose de couper court à un débat de sémantique latent: dans les manganites de lanthane et de strontium, les termes d'ordre strictement supérieur (voir égal) à 3 ne sauraient être assimilés à des secondes phases thermodynamiques. Un énoncé plus correct consisterait à dire qu'ils constituent des secondes phases *locales*, dont, a priori, la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{cte}$) n'existe pas, puisque personne n'a, à ce jour, clairement établi leur existence sous forme massive. Ceci interdit de penser que leur minimum d'énergie libre se trouve "près" de celui du terme $n=2$ (et d'avancer une fausse raison pour expliquer leur présence). Ces fautes sont aussi métastables et cinétiquement "stabilisées".

8] Conclusion

L'art et la science de faire croître les manganites à structure dite "Ruddlesden-Popper" sous forme de monocristaux décimétriques, consiste à trouver le compromis (en termes de vitesse de croissance et rapport $\frac{v_{a\text{lim.}}}{v_{\text{croiss.}}}$) entre d'une part la qualité cristalline escomptée, d'autre part la thermodynamique et la cinétique du système à haute température. Nous avons établi la possibilité de faire croître des monocristaux de composition chimique variable $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ avec $0.0 \leq y \leq 0.2$, par la méthode de la zone flottante associée au four à image. Les croissances initiées sur un germe polycristallin pleinement densifié par un passage de zone antérieur mènent à des cristaux monodomains après plusieurs centimètres de manipulation. Les échantillons résultants, d'une longueur typique de 10cm, sont noir brillant avec une section ellipsoïdale (110) et clivent aisément selon les plans (\vec{a}, \vec{b}) .

Bibliographie

- [1] M.J.Katz, R.C.Clark et W.F.Nye, Anal.Chem., 28 (1956) 507.
- [2] J.Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B, 192 (1993) 55: FULLPROF.98, version 0.2, mars

1998; T.Roisnel et J.Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX (France).

[3] I.Shindo, *J.Cryst.Growth*, 50 (1980) 839.

[4] **a**, S.Kimura et K.Kitamura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (1992) 1440; **b**, I.Shindo, N.Kimizuka et S.Kimura, *Mat.Res.Bull.*, 11 (1976) 637; **c**, S.Kimura et I.Shindo, *J.Cryst.Growth*, 41 (1977) 192.

[5] S.Takekawa, H.Nozaki, A.Umezono, K.Kosuda et M.Kobayashi, *J.Cryst.Growth*, 92 (1988) 687.

[6] H.Yasuda, N.Notake, K.Tokieda et I.Ohnaka, *J.Cryst.Growth*, 210 (2000) 637.

[7] I.B.Sharma, S.K.Magotra, D.Singh, S.Batra et K.D.S.Mudher, *J.All.Comp.*, 291 (1999) 16.

[8] **a**, J.Tanaka, E.Bannai, M.Tsutsumi et M.Tsukioka, *J.Cryst.Growth*, 60 (1982) 191; **b**, T.Hashimoto, N.Ishizawa, N.Mizutani et M.Kato, *J.Cryst.Growth*, 84 (1987) 207; **c**, A.M.Balbashov, S.G.Karabashev, Ya.M.Mukovskiy et S.A.Zverkov, *J.Cryst.Growth*, 167 (1996) 365; **d**, D.Shulyatev, S.Karabashev, A.Arsenov, Ya.Mukovskii, *J.Cryst.Growth*, 198/199 (1999) 511.

[9] P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, J.E.Millburn, P.G.Radaelli, M.J.Rosseinsky, S.P.Sullivan et J.F.Vente, *Phys.Rev.B*, 54 (1996) 15967.

[10] E.G.Ehlers, dans: *The Interpretation of Geological Phase Diagrams*, J.Gilluly, A.O.Woodford et T.H.MacCulloch (Ed.), W.H.Freeman and Company, San Francisco, (1972) page 122; lire aussi l'excellent manuel de P.Richet, "Les bases physiques de la thermodynamique (et applications à la chimie)", Editions Belin Sup Sciences, (2000) page 263.

[11] R.S.Feigelson, dans: *Growth of fiber crystals, Crystal Growth of Electronic Materials*, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 127.

[12] **a**, A.Revcolevschi et J.Jegoudez, dans: *Growth of large high- T_c single crystals by the floating zone method: a review*, *Coherence in High Temperature Superconductors*, G.Deutscher et A.Revcolevschi (Ed.), World Scientific Publishing Co., Singapore, (1996) 19; **b**, R.S.Feigelson, *MRS Bulletin*, (octobre 1988) 47.

[13] **a**, C.H.Shen, R.S.Liu, S.F.Hu, J.G.Lin, C.Y.Huang et H.S.Sheu, *J.Appl.Phys.*, 86 (1999) 2178; **b**, R.Ganguly, V.Siruguri, I.K.Gopalakrishnan et J.V.Yakhmi, *J.Phys.:Condens.Matter*, 12 (2000) 1683; **c**, R.S.Liu, C.H.Shen, S.F.Hu, J.G.Lin et C.Y.Huang, *J.Magn.Magn.Mat.*, 209 (2000) 113.

[14] M.A.Green et D.A.Neumann, *Chem.Mater.*, 12 (2000) 90.

[15] **a**, D.Andreica, F.Gygax, M.Pinkpank, A.Schenck, T.Chatterji, R.Suryanarayanan, G.Dhalenne et A.Revcolevschi, *Physica B*, 289 (2000) 65; **b**, R.Suryanarayanan, G.Dhalenne, A.Revcolevschi, W.Prellier, J.P.Renard, C.Dupas, W.Caliebe et T.Chatterji,

Sol.St.Comm., 113 (2000) 267; **c**, T.Chatterji, G.J.MacIntyre, W.Caliebe, R.Suryanarayanan, G.Dhalenne et A.Revcolevschi, Phys.Rev.B, 61 (2000) 570.

[16] **a**, R.Gundakaram, J.G.Lin, F.Y.Lee, M.F.Tai, C.H.Shen, R.S.Liu et C.Y.Huang, J.Phys.:Condens.Matter, 11 (1999) 5187; **b**, J.Zhang, Q.Yan, F.Wang, P.Yuan et P.Zhang, J.Phys.:Condens.Matter, 12 (2000) 1981.

[17] T.Williams, F.Lichtenberg, A.Reller et G.Bednorz, Mat.Res.Bull., 26 (1991) 763.

[18] P.Glansdorff et I.Prigogine, Physica, 20 (1954) 773.

[19] J.B.Goodenough, J.A.Kafalas et J.M.Longo, dans: High-Pressure Synthesis, Preparative Methods in Solid State Chemistry, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 1.

[20] R.Seshadri, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau et C.N.R.Rao, Chem.Mater., 9 (1997) 270.

[21] A.E.MacHale, dans: Phase Diagrams and Ceramic Processes, Chapman & Hall (Ed.), International Thomson Publishing, (1998) page 104.

[22] **a**, J.Zhao et M.R.Notis, J. Phase Eq., 14 (1993) 303; **b**, C.A.Aliravci et M.Ö.Pekgülyüz, Calphad, 22 (1998) 147.

[23] T.Gödecke, T.Haalboom et F.Sommer, J. Phase Eq., 19 (1998) 572.

[24] **a**, M.A.Subramanian, M.K.Crawford et R.L.Harlow, Mat.Res.Bull., 29 (1994) 645; **b**, G.Cao, S.MacCall et J.E.Crow, Phys.Rev.B, 55 (1997) 672; **c**, G.Cao, S.MacCall, J.E.Crow et R.P.Guertin, Phys.Rev.Lett., 78 (1997) 1751; **d**, G.Cao, S.C.MacCall, J.E.Crow et R.P.Guertin, Phys.Rev.B, 56 (1997) 5387.

[25] L.Vasiliu-Doloc, communication privée.

[26] **a**, P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, J.E.Millburn, L.Murphy, M.J.Rosseinsky, S.P.Sullivan et J.F.Vente, Chem.Mater., 9 (1997) 552: dans la section expérimentale de cette publication, page 553, les auteurs affirment que toutes les tentatives destinées à déterminer le degré d'oxydation du manganèse par titration iodométrique ont échoué, suite à la non dissolution des composés dans les solvants appropriés; **b**, P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, N.Kasmir, J.E.Millburn, L.E.Spring, S.P.Sullivan, M.J.Rosseinsky et J.F.Vente, J.Mater.Chem., 7 (1997) 977: dans la section expérimentale de cette publication, page 978, les auteurs affirment avoir déterminé l'état d'oxydation formel du manganèse par titration iodométrique ou dosage oxydant en retour des ions Fe^{2+} , en utilisant du dichromate pour les échantillons ne se dissolvant pas suffisamment rapidement pour donner des résultats reproductibles, lesquels sont compilés dans les tableaux 2 et 4 de leur article, pages 982 et 983 respectivement.

[27] M.Apostu, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (2001).

[28] A.M.Anthony et R.Collongues, dans: Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides, Preparative Methods in Solid State Chemistry, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 147.

- [29] a**, M.N.Deschizeaux Cheruy et J.C.Joubert, *J.Sol.St.Chem.*, 40 (1981) 14; **b**, M.Lamire et A.Daoudi, *J.Sol.St.Chem.*, 55 (1984) 327.
- [30] a**, A.M.De Leon Guevara, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1998); **b**, L.Pinsard-Gaudart, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1998).
- [31]** M.Perez y Jorba, G.Tilloca et R.Collongues, *C.R.Acad.Sc.Paris*, t.260 n°1 gr.8 (1965) 170.
- [32]** T.Noguchi, T.Ōkubo et O.Yonemochi, *J.Am.Ceram.Soc.*, 52 (1969) 178.
- [33]** W.T.Fu, H.W.Zandbergen, Q.Xu, J.M.van Ruitenbeek, L.J.de Jongh et G.van Tendeloo, *Sol.St.Comm.*, 70 (1989) 1117.
- [34]** R.D.Shannon, *Acta Cryst.A*, 32 (1976) 751.
- [35]** Y.Moritomo, Y.Maruyama, T.Akimoto et A.Nakamura, *Phys.Rev.B*, 56 (1997) 7057.
- [36]** Z.Zhang, M.Greenblatt et J.B.Goodenough, *J.Sol.St.Chem.*, 108 (1994) 402.
- [37] a**, W.Prellier, thèse de l'université de Caen, (1997); **b**, P.G.Radaelli et J.D.Jorgensen, *Nature*, 364 (1993) 286; lire aussi le remarquable article [48b].
- [38]** J.Ayache et P.H.Albarède, *Ultramicroscopy*, 60 (1995) 195.
- [39]** Se Jong Kim, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (2000).
- [40]** P.Mouron, M.Crespin, J.Choisnet, N.Bobrysheva et N.Chezchina, *J.Mater.Chem.*, 3 (1993) 197.
- [41]** S.E.Dann et M.T.Weller, *J.Sol.St.Chem.*, 115 (1995) 499.
- [42]** R.Seshadri, M.Hervieu, C.Martin, A.Maignan, B.Domenges et B.Raveau, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 1778.
- [43]** S.D.Bader, R.M.Osgood III, D.J.Miller, J.F.Mitchell et J.S.Jiang, *J.Appl.Phys.*, 83 (1998) 6385.
- [44]** P.Laffez, G.van Tendeloo, R.Seshadri, M.Hervieu, C.Martin, A.Maignan et B.Raveau, *J.Appl.Phys.*, 80 (1996) 5850.
- [45]** J.Sloan, P.D.Battle, M.A.Green, M.J.Rosseinsky et J.F.Vente, *J.Sol.St.Chem.*, 138 (1998) 135.
- [46]** R.J.D.Tilley, *J.Sol.St.Chem.*, 21 (1977) 293.
- [47] a**, J.Drennan, C.P.Tavares et B.C.H.Steele, *Mat.Res.Bull.*, 17 (1982) 621; **b**, R.A.Mohan Ram, L.Ganapathi, P.Ganguly et C.N.R.Rao, *J.Sol.St.Chem.*, 63 (1986) 139.
- [48] a**, J.Gopalakrishnan, A.Ramanan, C.N.R.Rao, D.A.Jefferson et D.J.Smith, *J.Sol.St.Chem.*, 55 (1984) 101; **b**, C.N.R.Rao et J.M.Thomas, dans: *Intergrowth Structures: The Chemistry of Solid-Solid Interfaces*, *Acc.Chem.Res.*, 18 (1985) 113.
- [49]** M.Hervieu, C.Michel, A.Maignan, C.Martin et B.Raveau, *J.Sol.St.Chem.*, 74 (1988) 428.
- [50]** Christian Haut, Responsable du service commun (UMR 8647 et UMR 8648) de microscopie électronique et de microanalyse par spectrométrie à dispersion d'énergie,

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, bâtiment 410, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, tél.: 01 69 15 63 14 ou 01 69 15 47 93, fax: 01 69 15 78 33, e-mail: christian.haut@lpces.u-psud.fr

[51] Cette stratégie, mise en œuvre par Udo Ammerahl pour la croissance des cuprates $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et $(\text{Ca,Lu})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, avait porté ses fruits: **a**, U.Ammerahl, G.Dhalenne, A.Revcolevschi, J.Berthon et H.Moudden, *J.Cryst.Growth*, 193 (1998) 55; **b**, U.Ammerahl et A.Revcolevschi, *J.Cryst.Growth*, 197 (1999) 825.

[52] Jeanne Ayache, Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, UPR 6412, bâtiment 108, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, tél.: 01 69 15 52 19, e-mail: ayache@csnsm.in2p3.fr

[53] Les termes "dernière portion" se rapportent au dernier passage de zone.

[54] **a**, Fiches JCPDS 06-0520, 01-0886, et page 180 de la référence [32] pour SrO; **b**, J.M.Léger, N.Yacoubi et J.Loriers, *J.Sol.St.Chem.*, 36 (1981) 261. A la température ambiante, le paramètre de la maille cfc pour $(\text{La,Sr})\text{O}$ ne varie presque pas avec la composition chimique, $a \sim 5.15 \text{ \AA}$, et celui de la maille rhomboédrique de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ non plus, $a \sim 5.47 \text{ \AA}$, pour $0.175 \leq x \leq 0.33$ (voir [30b] page 92), ce qui donne un désaccord de maille d'environ -6.2% (en prenant $(\text{La,Sr})\text{O}$ comme substrat); **c**, fiche 43-1001 pour CaO cubique: $a \sim 4.81 \text{ \AA}$.

[55] Dans la référence [54b], on apprend que LaO cfc se forme à 900°C sous 40kbar, au bout de 4h, et se transforme sous air en $\text{La}(\text{OH})_3$ hexagonal.

[56] Il semble que cette direction soit caractéristique des composés à structure pérovskite ou dérivée de celle-ci, lire L.Trouilleux, thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1991), page 87.

Chapitre 3

La transition ferromagnétique dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Le professeur- Oh, mais vous êtes très avancée, même trop avancée pour votre âge. Et quel doctorat voulez-vous passer? Sciences matérielles ou philosophie normale?
L'élève- Mes parents voudraient bien, si vous croyez que cela est possible en si peu de temps, ils voudraient bien que je passe mon doctorat total.
E.Ionesco, La leçon, 1950.

Nous présentons une réflexion approfondie sur les propriétés d'équilibre de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ près du point critique ($T_C \sim 108\text{K}$), incluant la détermination des valeurs fondamentales d'un système magnétique (anisotropie, exposants critiques et "crossovers" au voisinage de la température de Curie) grâce aux mesures macroscopiques statiques d'aimantation, de susceptibilité et de chaleur spécifique. Il apparaît que les corrélations bidimensionnelles se développent peu au dessus de T_C , et que, par conséquent, le régime des fluctuations critiques s'étend sur une gamme de température modérément étroite: la mise en ordre ferromagnétique s'avère donc essentiellement tridimensionnelle. Les contributions aux propriétés physiques des défauts d'intercroissance, aux températures proches de l'ambiante sont interprétées dans le cadre plus général des études portées sur les films minces.

1] Rappels élémentaires

a) Vocabulaire de base [1-6]

L'équation d'état d'un gaz relie les variables intensives p et T au volume V sous la forme $f(p,V,T)=0$. Elle définit dans un espace à trois dimensions, de coordonnées p , V et T , une surface dont chacun des points correspond à un état d'équilibre du système. Pour la visualiser commodément, on trace généralement ses projections sur les plans isochores (figure 1.a), isotherme (figure 1.b) ou encore isobare. Dans le premier, ou l'on trouve les domaines d'existence des trois phases (solide, liquide, gaz), on note deux points particuliers:

- ☞ celui à la jonction des trois domaines, nommé *point triple* (p_t, T_t), pour lequel les trois phases coexistent à l'équilibre;
- ☞ celui situé à l'extrémité de la frontière entre domaines liquide et gazeux, nommé *point critique* (p_c, T_c).

La portion de courbe comprise entre le point triple inclu et le point critique exclu se modélise simplement avec la relation de Clapeyron (relation (71) de l'annexe 2).

Chacun de ses points correspond à un état de coexistence à l'équilibre des phases liquide et gazeuse. Au point critique, le système passe continûment de la phase liquide à la phase gazeuse, autrement dit, on ne peut plus exprimer le potentiel chimique pour chacune des phases liquide et gazeuse, point de départ de l'établissement de la loi de Clapeyron. Au delà du point critique exclu, le gaz se condense sans jamais se liquéfier.

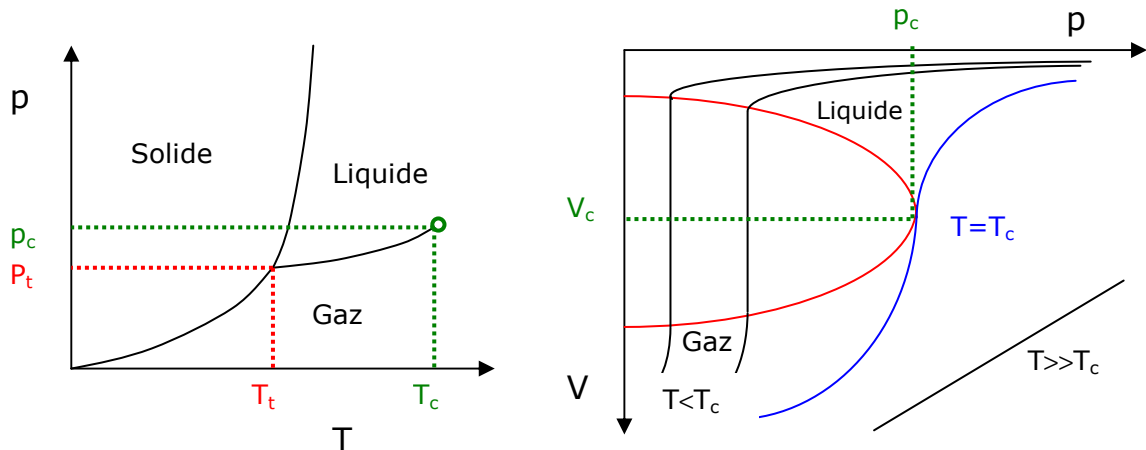


Figure 1: a, section isochore de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel; b, section isotherme de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel. La courbe en bleu représente l'isotherme critique et possède la courbure maximale quand p tend vers p_c : le liquide est très compressible. L'aire sous la courbe en rouge contient un domaine ou les fluctuations amènent le système sur des isobares isothermes pour lesquelles liquide et vapeur coexistent.

Pour distinguer le gaz du liquide et caractériser (qualitativement et quantitativement) la transition, on introduit un *paramètre d'ordre*, variable thermodynamique judicieusement choisie, nul dans la phase désordonnée et non nul dans celle ordonnée. Dans la figure 1.b, on observe à basse température une très nette différence de volume entre phases liquide et gazeuse, qui tend vers zéro quand la température s'approche de T_c . On opte ainsi naturellement pour la différence de densité entre les phases liquide et gazeuse, $\rho_L - \rho_G$, comme paramètre d'ordre de la transition liquide \Rightarrow gaz. Lorsque le paramètre d'ordre présente un saut à la transition, on dit qu'elle est du *premier ordre*. Lorsqu'il n'y a pas de saut, elle est du *second ordre*. Cette discontinuité traduit l'existence d'une *chaleur latente* de changement d'état. La transition liquide \Rightarrow gaz s'avère donc du premier ordre entre les points triple et critique exclu, du second au point critique. Au voisinage de ce dernier, le système "hésite" entre les deux états de stabilités voisines, par suite de la réduction de la barrière énergétique les séparant. Par conséquent, la densité du fluide subit des *fluctuations critiques* géantes très sensibles à la moindre *perturbation extérieure* (une variation de pression, par exemple). Au point critique même, l'extension en volume du minimum de l'énergie libre

de Gibbs confère à ces fluctuations une très longue portée, uniquement limitée par le champ de pesanteur. Lorsque les gouttes de liquide, formées par condensation (quand p tend vers p_c à T_c), acquièrent des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde λ de la lumière, elles diffusent cette dernière si fortement que le volume entier du fluide semble s'illuminer: c'est le phénomène d'*opalescence critique*.

b) Analogie entre les transitions liquide \Rightarrow gaz et paramagnétique \Rightarrow ferromagnétique [1-6]

De même que la densité d'un gaz augmente avec la pression, l'aimantation d'un composé paramagnétique augmente avec le champ magnétique. Par conséquent, le paramètre d'ordre d'une transition ferromagnétique n'est autre que l'*aimantation uniforme* \vec{M} ($\vec{M} = \vec{0}$ quand $T \geq T_c$, $\vec{M} \neq \vec{0}$ pour $T < T_c$), et l'équivalent de la pression le *champ magnétique* $\mu_0 \vec{H}$. On devine aussi aisément que la *susceptibilité magnétique* χ ,

définie comme $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T, \mu_0 \vec{H} \rightarrow \vec{0}}$ ($= -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T$), représente l'analogie magnétique de la

compressibilité isotherme $\kappa_T (= \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T)$. La condition $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T, \mu_0 \vec{H} \rightarrow \vec{0}} > 0$, toujours vérifiée

dans les matériaux paramagnétique et ferromagnétique, assure la stabilité magnétique de l'état d'équilibre. Aussi n'observe-t-on pas de domaine biphasé (décomposition spinodale) similaire à celui de la figure 1.b. Ainsi, le point critique (p_c, T_c) devient $(0, T_c)$, ou T_c est la *température de Curie* du corps étudié. De plus, la détection des fluctuations géantes de l'aimantation au voisinage de T_c , par la diffusion des neutrons (phénomène analogue à l'opalescence critique), permet de remonter à la *longueur de corrélation* ξ , distance moyenne sur laquelle les moments magnétiques sont déjà alignés parallèlement les uns aux autres (figure 2). Résumons l'état de notre réflexion:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &\leftrightarrow \rho_l - \rho_g \\ \mu_0 \mathbf{H} &\leftrightarrow p \\ \chi &\leftrightarrow \kappa_T \\ (\mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{0}, T_c) &\leftrightarrow (p_c, T_c) \\ \xi &\leftrightarrow \lambda \end{aligned}$$

$$\text{équation d'état du gaz parfait, } \frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \leftrightarrow \text{loi de Curie, } \chi = \frac{C}{T}$$

Signalons cependant que la mise en ordre ferromagnétique s'effectuant sans libération de chaleur latente, cette analogie ne tient évidemment qu'au point critique (p_c, T_c). Par ailleurs, dans la phase de haute température, le système est invariant par

rotation de l'aimantation autour d'un axe quelconque (symétrie sphérique) tandis que dans la phase de basse température, il ne l'est plus que par rotation autour de l'axe de l'aimantation spontanée (symétrie cylindrique): on parle de *brisure de symétrie*. Dans la transition liquide⇒gaz, celle-ci est difficile à concevoir et il faut utiliser l'audacieux modèle du *réseau gazeux*, qui ne fait pas l'unanimité des spécialistes. Enfin, notons que le paramètre d'ordre de la transition liquide⇒gaz est un scalaire (sa *dimensionnalité n* vaut 1) alors que l'aimantation, en l'absence de forces d'anisotropie, est un vecteur à trois composantes indépendantes (n=3).

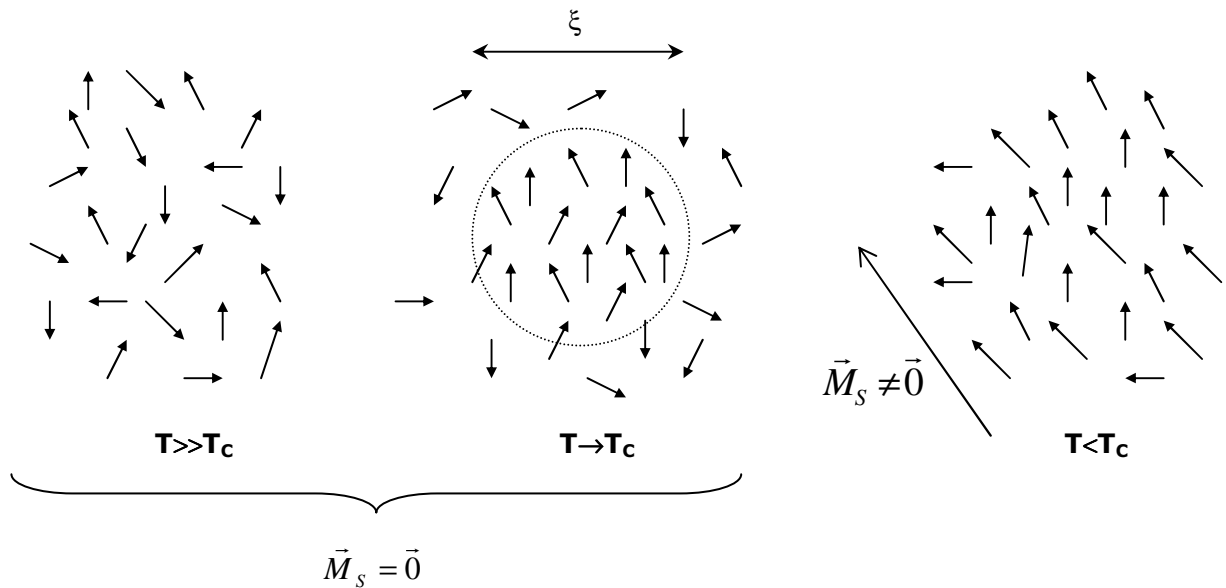


Figure 2: représentation schématique microscopique d'une transition paramagnétique⇒ferromagnétique.

Les composés magnétiques peuvent être décrits, en première approximation, par l'hamiltonien d'échange suivant:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} (a(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + bS_i^z S_j^z) \quad (1)$$

ou $\vec{S}_{i,ou,j}$ représente un spin localisé sur un site i ou j du réseau cristallin et J_{ij} la constante de couplage entre deux spins voisins. Le cas $a=b=1$, pour lequel l'aimantation possède trois composantes (ou *degrés de liberté*), c'est-à-dire $n=3$, correspond au modèle d'*Heisenberg*; le cas $a=1$ et $b=0$ au modèle *XY* ($n=2$) et enfin le cas $a=0$ et $b=1$ au modèle d'*Ising* ($n=1$). Lorsque les moments magnétiques sont couplés avec leurs voisins suivant toutes les directions de l'espace, la *dimensionnalité d'espace d* vaut 3. Mais dans certains matériaux à structure lamellaire, on peut avoir des atomes couplés les uns aux autres seulement à l'intérieur de plans bien séparés ($J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant

à un même plan, $J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des plans différents), deux plans successifs étant indépendants; ce sont des corps bidimensionnels pour lesquels $d=2$. Dans d'autres encore, les moments magnétiques interagissent seulement à l'intérieur de chaînes isolées magnétiquement les unes des autres: $d=1$ ($J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des axes différents, $J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant à un même axe).

☞ Les facteurs n et d sont totalement *indépendants*.

c) Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre [1-6]

Une transition de phase du second ordre se manifeste souvent par l'apparition d'une propriété nouvelle de la matière, caractérisée par une variable macroscopique résultant de phénomènes *coopératifs* ou *collectifs* à l'échelle microscopique. Au voisinage de la température de transition, les grandeurs thermodynamiques macroscopiques et les corrélations microscopiques suivent un *comportement critique en lois de puissance*:

$$\text{Longueur de corrélation: } \xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\nu} \quad (2)$$

$$\text{Susceptibilité magnétique: } \chi = \Gamma \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma} \quad (3)$$

$$\text{Chaleur spécifique: } C = \frac{A}{\alpha} \left[\left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\alpha} - 1 \right] + A' \quad (4)$$

$$\text{Aimantation spontanée: } M = B \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{-\beta} \quad (5)$$

$$\text{Aimantation à } T=T_C: M = \Delta H^{\frac{1}{\delta}} \quad (6)$$

Le domaine de validité en température de ces lois s'étend sur la *zone des fluctuations critiques*. $\alpha, \beta, \delta, \gamma, \nu$ sont les *exposants critiques* associées aux grandeurs thermodynamiques et $A, B, \Delta, \Gamma, \xi_0$ les *amplitudes critiques* (fonctions du détail de la physique du système). Les hypothèses de *similarité* (près du point critique, si l'on divise le réseau de spins en blocs dont les dimensions sont grandes devant celles de la maille, mais petites par rapport à la longueur de corrélation, chaque bloc se comporte comme un spin unique) d'une part, et d'*homogénéité* du terme singulier de l'énergie libre de Gibbs

$G(\mu_0 H, T)$ d'autre part, permettent d'aboutir aux *lois d'échelle*, reliant les quatre exposants critiques thermodynamiques α , β , δ et γ entre eux:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (7)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (8)$$

L'hypothèse d'*homogénéité* de la *fonction de corrélation* Σ (d'exposant critique η) débouche sur une autre loi d'échelle:

$$\gamma = (2 - \eta)\nu \quad (9)$$

La quatrième loi d'échelle fait intervenir la dimensionalité d'espace:

$$d\nu = 2 - \alpha \quad (10)$$

La fonction de corrélation de paires de spin $\Sigma(\vec{r}, t) = \langle \vec{S}_i(\vec{0}, 0) \cdot \vec{S}_j(\vec{r}, t) \rangle$ permet d'accéder à la longueur de corrélation et à la susceptibilité magnétique. Son comportement, à l'état stationnaire et à T_c , suit aussi une loi de puissance, $\Sigma \sim r^{2-d-\eta}$.

Outre la propriété d'homogénéité, la théorie des transitions de phase établit un caractère d'*universalité* des comportements critiques, patent dans les lois d'échelle (7), (8), (9) et (10), mais aussi dans les valeurs des exposants critiques. En effet, dans la limite des interactions à courte portée (dans le superéchange, ou $J_{ij} \propto r^{-m}$ avec $m \geq 11$ [7], la décroissance spatiale de la constante de couplage est bien plus rapide que pour l'interaction dipolaire, par exemple), ils prennent des valeurs ne dépendant que des facteurs n et d . Toutes les autres caractéristiques du système, comme la symétrie détaillée du réseau cristallin, ou la valeur des spins, si elles influent sur la valeur même de la température de mise en ordre magnétique, s'avèrent non pertinentes pour le comportement critique.

Le tableau 1 met en évidence plusieurs tendances:

$n \backslash d$	1	2	3	>4
3 (Heisenberg)	Pas d'ordre à longue distance à $T \neq 0K$	Pas d'ordre à longue distance à $T \neq 0K$	$\alpha = -0.08$ $\beta = 0.3647$ $\delta = 4.802$ $\gamma = 1.3866$ $\nu = 0.705$ $\eta \sim 0$	Théorie de champ moyen, $\alpha = 0$ $\beta = 1/2$ $\delta = 3$ $\gamma = 1$
2 (XY)		Comportement de Kosterlitz-Thouless, pas d'ordre à longue distance, $\eta = 1/4$ " $\beta = \gamma = \nu = -\alpha = \infty$ "	$\alpha = 0$ $\beta = 0.346$ $\delta = 4.803$ $\gamma = 1.3160$ $\nu = 0.671$	
1 (Ising)		$\alpha = 0$ $\beta = 1/8$ $\delta = 15$ $\gamma = 7/4$ $\nu = 1$ $\eta = 1/4$	$\alpha \sim 1/8$ $\beta \sim 5/16$ $\delta \sim 5$ $\gamma = 1.2402$ $\nu \sim 5/8$ $\eta \sim 0.041$	

Tableau 1: valeurs des exposants critiques pour plusieurs modèles avec interactions à courte portée.

☞ à n fixé, la stabilité augmente (autrement dit, la zone des fluctuations critiques diminue) avec d ;

☞ pour les dimensionalités d'espace supérieures à 4, les théories de *champ moyen*, ou *moléculaire* (Van der Waals pour les fluides, Curie-Weiss pour les ferromagnétiques, Landau, Bragg-Williams pour les alliages, Néel pour les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques, Hartree-Fock pour les électrons corrélés, etc.), qui négligent les fluctuations critiques et donc l'ordre à courte distance, restent strictement valables;

☞ à $d=4$, il faut ajouter des corrections logarithmiques aux lois de puissance (la divergence d'un logarithme étant plus faible que celle d'une puissance, la théorie de Landau est encore approximativement correcte);

☞ à d fixé, la stabilité augmente quand n diminue. En effet, si nous considérons le cas $d=2$: pour $n=3$, le système ne subit pas de transition à température finie; pour $n=2$, il présente un comportement étrange, dénommé *Kosterlitz-Thouless*, où l'aimantation spontanée ne prend pas de valeur finie à température non nulle mais où, cependant, la

longueur de corrélation et la susceptibilité divergent; enfin, pour $n=1$, un ordre bidimensionnel apparaît à température finie.

L'ajout d'interactions dans la physique du système modifie considérablement son comportement critique *toujours* dans le sens d'une stabilisation. Celui-ci devient ainsi le siège de phénomène(s) de "crossover(s)" entre les différents modèles. Par exemple, pour un composé à d faible, les couplages tridimensionnels résiduels provoquent un "crossover" vers un comportement à d plus élevée, à une température étroitement liée à leur énergie. De même, les interactions dipolaires, toujours présentes dans les matériaux magnétiques, et dont la longue portée (elles décroissent en r^{-3}) les rend non négligeables en deçà d'une certaine température, induisent une anisotropie (*de forme*) de type XY ou Ising et donc un "crossover" vers un comportement à n plus bas. Le couplage *spin-orbite* constitue la source d'anisotropie *intrinsèque* du matériau. En fait, lorsque tous les effets évoqués ci-dessus sont présents dans le système, plusieurs "crossovers" interviennent dans un ordre indiqué par leur énergie respective: *la température de "crossover" T_{CO} augmente avec l'énergie des interactions*. Dans le cas idéal ou ces "crossovers" se déroulent près du point critique (couplages 3D et anisotropie faibles), on peut également les détecter en déterminant le(s) changement(s) d'exposant(s) critique(s) à l'approche de T_C .

d) Le point sur $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Le groupe d'Argonne (Illinois, USA) a tenté de caractériser finement le comportement critique de ce manganite [10c,10d]. Selon eux, le point de Curie se trouve à une température plus basse, $T_C \sim 116\text{K}$, que les premières mesures japonaises [11], et l'exposant critique de l'aimantation critique, $\delta \sim 1.05$, n'est prévu par aucun des modèles d'Ising, XY ou de Heisenberg. De plus, la détermination de l'exposant critique de l'aimantation spontanée ($T^* = 2.47T_C = 287\text{K}$) des défauts d'intercroissance, $\beta = 0.25 \pm 0.02$, leur fait conclure que leur comportement critique relève du modèle XY de taille finie [12]. Par ailleurs, les mesures de chaleur spécifique réalisées sur le même cristal [13], révèlent bien une anomalie magnétique vers $T_C \sim 115.6\text{K}$, dont le profil semble plus cohérent avec un comportement critique du type XY 2D ou Ising 2D. Un second pic très hystérétique est également visible dans la région de température ($240 \leq T \leq 260$)K. Des mesures de diffusion inélastique des neutrons suggèrent aussi le caractère Ising 2D: R.Osborn *et alii* [14] ont en effet extrait $\beta = 0.13 \pm 0.01$ et $T_C = (111.7 \pm 0.2)\text{K}$. Parmi les diverses causes possibles à la source de ces conclusions divergentes, établies grâce aux monocristaux d'un même groupe, on peut soupçonner la présence de la phase secondaire $n=1$, en proportion massique $\sim 10\%$ d'après J.F.Mitchell *et alii* [15]. Cette dernière publication apparaît dans les articles 10c, 10d, 13, 14, 20b et 31 comme la référence sur

la croissance cristalline. Nous avons expliqué au chapitre précédent (en tandem avec son support pédagogique en annexe 2) que cette phase co-précipitait avec la phase $n=2$, dans le régime transitoire de croissance, ainsi que dans toutes les parties du massif où celle-ci n'est pas stationnaire (suite à des variations de ses paramètres). De surcroît, nous avons montré que, dans ce cas, le coefficient de partage du La^{3+} varie avec la distance de solidification. Il est donc plausible que des variations de concentration en La^{3+} (donc de x et par conséquent du nombre moyen de spins localisés dans (1)) créent ces différences de comportement critique quantifiées en termes de lois de puissance, dès lors non justifiées. L'emploi d'un modèle de spins localisés interagissant à courte distance (entre premiers voisins essentiellement) se justifie globalement dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, où 85% des spins "(85% $S_{t_{2g}} = 3/2 + 15\% S_{e_g} = 1/2$)" sont localisés et couplés par superéchange $t_{2g}^3 - p_{\pi} - t_{2g}^3$. Mais si l'on imagine que la teneur en électrons e_g puisse augmenter localement, l'utilisation de la théorie des transitions de phases du second ordre perd peu à peu de sa crédibilité. Enfin, est-il nécessaire de rappeler que la présence même d'une seconde phase implique l'existence d'une microstructure à incorporer dans l'interprétation des mesures physiques?

2] Conditions expérimentales

Les mesures de moment magnétique ont été réalisées dans le SQUID "Barras Provence", construit à l'Institut d'Electronique Fondamentale dans les années 80, par P.Beauvillain, C.Chappert, B.Lécuyer et P.Veillet, et dont le principe se trouve détaillé dans la thèse d'A.Anane [16]. Celui-ci permet d'accéder à une gamme de température allant de 1.8 à 350K (avec une précision inférieure au pourcent), avec une régulation au dixième de kelvin, et une gamme de champ magnétique s'échelonnant de 0 à 8T (avec une précision inférieure au pourcent). La sensibilité au moment magnétique s'étend de $5 \cdot 10^{-10} \text{ A.m}^2$ à $1.2 \times 10^{-3} \text{ A.m}^2$ avec une précision quasi-absolue. Les mesures ont été menées avec le champ magnétique orienté parallèlement aux directions [110] (direction de croissance privilégiée, qui est aussi celle du décalage des blocs de bicouche pérovskite) et [001] (direction perpendiculaire aux feuillets). Pour les mesures de susceptibilité en température, l'échantillon a été placé dans une gélule, elle-même fixée dans une paille, et le champ magnétique appliqué stabilisé à 1.48mT. Nous n'avons pas soustrait la contribution diamagnétique négligeable de l'ensemble entourant le cristal, aux mesures. Pour les mesures d'aimantation au voisinage de l'isotherme critique, l'étalonnage du champ magnétique a été fait par comparaison de la constante de Curie expérimentale avec sa valeur théorique, de l'alun de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sel paramagnétique. La température se mesure au moyen d'une résistance Rh-Fe. De plus,

le magnétomètre dispose d'un blindage par écran supraconducteur préservant la sonde de mesure des perturbations magnétiques extérieures d'une part, assurant une plus grande stabilité au champ magnétique d'autre part. L'étalonnage du moment magnétique se fait à l'aide d'un morceau de platine pur. Les mesures de susceptibilité sur le cristal $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ont été faites dans un SQUID commercial MPMS de la société Quantum Design. Nous n'avons pas pris en compte les différences de contributions entre les porte-échantillons des deux SQUID. La susceptibilité sans dimensions a été calculée avec les masses volumiques à la température ambiante (déduites des paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur poudres du chapitre 2, paragraphe 3] a)). La pesée des échantillons préalablement nettoyés au trichloroéthylène dans une cuve à ultra-sons, a été réalisée avant et après mesure à $\pm 0.005\text{mg}$. L'incertitude relative sur la susceptibilité provenant des erreurs sur la masse et la stoechiométrie des cristaux, ainsi que sur les mesures des champ et moment magnétiques est estimée à 1.5%. Leurs dimensions ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse électronique (de la société MIB Messzeuge) à $\pm 0.02\text{mm}$. Les mesures de susceptibilité, notamment à l'approche de la transition ferromagnétique, requièrent des surfaces de cristaux du second ordre (sphère ou ellipsoïde), afin d'une part, conférer à l'échantillon un champ démagnétisant uniforme, d'autre part, permettre la connaissance exacte du facteur démagnétisant. Malheureusement, le clivage facile ainsi que l'absence de solubilité des monocristaux dans les solvants usuels nous ont empêché de les tailler sous ces formes. En outre, les matériaux ferromagnétiques étudiés possèdent un moment à saturation de l'ordre de $0.1\text{A.m}^2.\text{g}^{-1}$, induisant la nécessité de travailler avec de faibles quantités afin d'éviter la saturation du magnétomètre. Aussi avons-nous découpé les monocristaux, après orientation sur tête goniométrique par la méthode de Laue en retour, en parallélépipèdes approximativement rectangles, à l'aide d'une scie à fil (chapitre 2 paragraphe 2]). Or, le champ démagnétisant n'est pas uniforme dans des volumes de ce type. Nous estimerons toutefois N en le supposant tel. L'ensemble des caractéristiques des cristaux utilisés dans ce chapitre figurent dans le tableau 2 suivant:

Cristal	Masse (mg)	M (g.mol ⁻¹)	$\ell_{[110]}$ (mm)	$h_{[001]}$ (mm)	L (mm)	a (Å)	c (Å)	ρ (g.cm ⁻³)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -1	6.635	546.280	4.98	0.22	1.01	3.8753	20.1225	6.003
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -2	3.275	546.280	2.47	0.22	1.01	3.8753	20.1225	6.003
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -3	5.750	546.280	1.75	0.30	1.84	3.8753	20.1225	6.003
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$	3.040	536.772	2.63	0.24	0.81	3.8715	20.0757	5.924

Tableau 2: caractéristiques des cristaux. 1, cristal utilisé pour les mesures avec le champ parallèle à la direction [110]; 2, cristal utilisé pour les mesures avec le champ parallèle à la direction [001]; 3, cristal utilisé pour la tentative de détermination d'anisotropie Ising à l'intérieur du plan (\vec{a}, \vec{b}) .

L'emploi judicieux du cristal 1, aux dimensions allongées dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , atténue l'effet de champ démagnétisant et permet une détermination plus précise de la température de Curie. Les mesures de chaleur spécifique ont été conduites par V.Hardy et A.Wahl [29], du laboratoire CRISMAT de Caen, dans un système de mesures de propriétés physiques de la marque Quantum Design, par la méthode de relaxation dite "2- τ " (à deux temps de relaxation caractéristiques: échantillon-plateforme et plateforme-bain), avec un accroissement de température de 1% à chaque point. L'échantillon est refroidi à 10K en champ nul et l'acquisition des données se fait pendant le chauffage jusqu'à 300K, toujours en champ nul. Il ont soustrait le bruit de fond, incluant la graisse utilisée pour fixer le cristal sur le porte-échantillon, à la chaleur spécifique totale. L'incertitude expérimentale provenant de la combinaison des erreurs sur les ajustements des courbes de relaxation, la masse du cristal et sa stoechiométrie est estimée à 4%.

3] Résultats des mesures

a) Anisotropie magnétique

La dépendance en température de la susceptibilité apparente de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, mesurée dans les directions [110] et [001] se trouve dans la figure 3. L'épithète "apparente" indique que la susceptibilité présentée n'a pas été corrigée des effets de champ démagnétisant. $\chi_{[110]}$ diverge à $T_c \sim 108\text{K}$ (estimation grossière obtenue par extrapolation de la courbe expérimentale pour $T \rightarrow T_c^+$ en ligne droite jusqu'à χ_m), et sature à la limite du champ démagnétisant $\chi_m \sim 53$, correspondant à la valeur du facteur de champ démagnétisant $N_{[110]} \sim 0.019$ donnée par la forme du cristal. Nos données, qui exposent le comportement archétypique du monocristal ferromagnétique dont les parois se déplacent sans ancrage, ne reproduisent pas le comportement étrange observé sous T_c dans la référence 10 (qui de plus, est pudiquement passé sous silence par les auteurs), ou le moment magnétique augmente légèrement jusqu'à un maximum à 45K puis redescend à basse température. L'analyse de la dérivée de χ à la transition révèle deux points d'inflexion séparés d'environ 6K [55]. Ce phénomène intervient également dans le comportement en température de la chaleur spécifique (figure 8). A mesure que la température augmente, trois transitions surviennent à $T_1^* \sim 242\text{K}$, $T_2^* \sim 285\text{K}$ et $T_3^* \sim 315\text{K}$. Les mesures d'aimantation isotherme dans l'état ferromagnétique ($T=20\text{K}$) menées avec le cristal 3, n'ont pas mis en évidence une anisotropie particulière dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Cette isotropie associée à la faible valeur du champ de saturation nous incite à exclure une anisotropie magnétique de type Ising dans ce matériau. $\chi_{[001]}$ ne sature pas à proprement parler en-dessous de la température critique, mais augmente légèrement

jusqu'à une valeur atteignant grosso-modo 80% de celle attendue pour la géométrie du cristal [17] sans anisotropie magnétique. Ceci démontre que (\vec{a}, \vec{b}) constitue un plan de facile aimantation et la direction \vec{c} un axe difficile. En utilisant l'expression phénoménologique au premier ordre pour l'énergie d'anisotropie, $E_A = -K \sin^2 \theta$ (ou θ symbolise l'angle entre l'aimantation \vec{M} et l'axe \vec{c} , et $K > 0$ pour une anisotropie de type XY), ainsi que les termes d'énergies Zeeman et de champ démagnétisant, la susceptibilité selon [001] se calcule à 0K de la façon suivante:

$$\chi_{[001]} = \frac{1}{N_{[001]} + \frac{2K}{\mu_0 M_{sat.}^2}} \quad (11)$$

Cette relation est équivalente à $\chi_{[001]}^{corr.} = \frac{\mu_0 M_{sat.}^2}{2K}$ (12), si $\chi_{[001]}^{corr.}$ représente la susceptibilité corrigée des effets de champ démagnétisant, c'est-à-dire $\chi_{[001]}^{corr.} = \frac{\chi_{[001]}}{1 - N_{[001]}\chi_{[001]}}$ (13). La constante d'anisotropie K peut donc être extraite d'une part, de la valeur de $\chi_{[001]}(T)$ extrapolée à 0K, d'autre part, de la valeur du champ magnétique, $\mu_0 H_{sat.}$, permettant d'atteindre l'aimantation à saturation selon \vec{c} :

$$\mu_0 H_{sat.} = \mu_0 N_{[001]} M_{sat.} + \frac{2K}{M_{sat.}} \quad (14)$$

Dans cette expression, $\mu_0 N_{[001]} M_{sat.}$ spécifie le champ démagnétisant et $\frac{2K}{M_{sat.}}$ s'interprète comme un champ d'anisotropie forçant les moments magnétiques à s'aligner dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . D'après les figures 3 et 4 (pages suivantes), $K \sim 28.7 \text{ kJ.m}^{-3}$, soit un champ d'anisotropie d'environ 132mT. Le cristal dopé au calcium présente une divergence moins abrupte à $T_C \sim 98\text{K}$, la température de Curie s'avérant extrêmement délicate à estimer compte tenu de l'arrondi d'environ 10% à la transition. En fait, l'allure de cette courbe fait plutôt penser à la construction de l'aimantation à l'intérieur de domaines magnétiques à parois bloquées. Peut-être ces dernières sont-elles ancrées par le désordre introduit par le dopage au calcium.

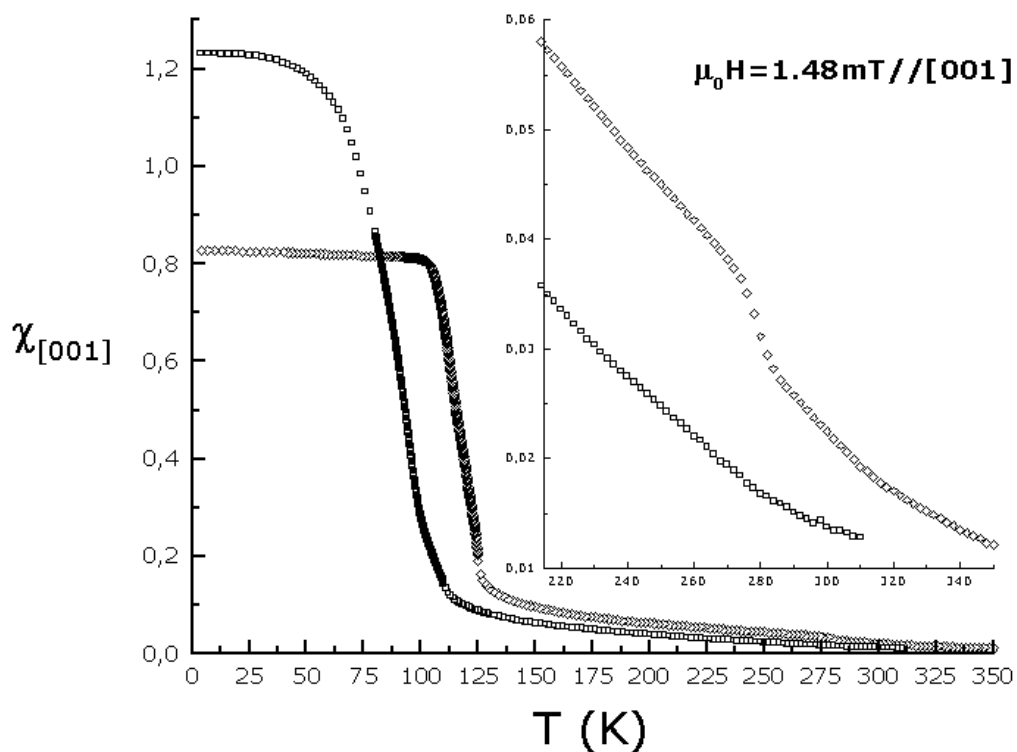
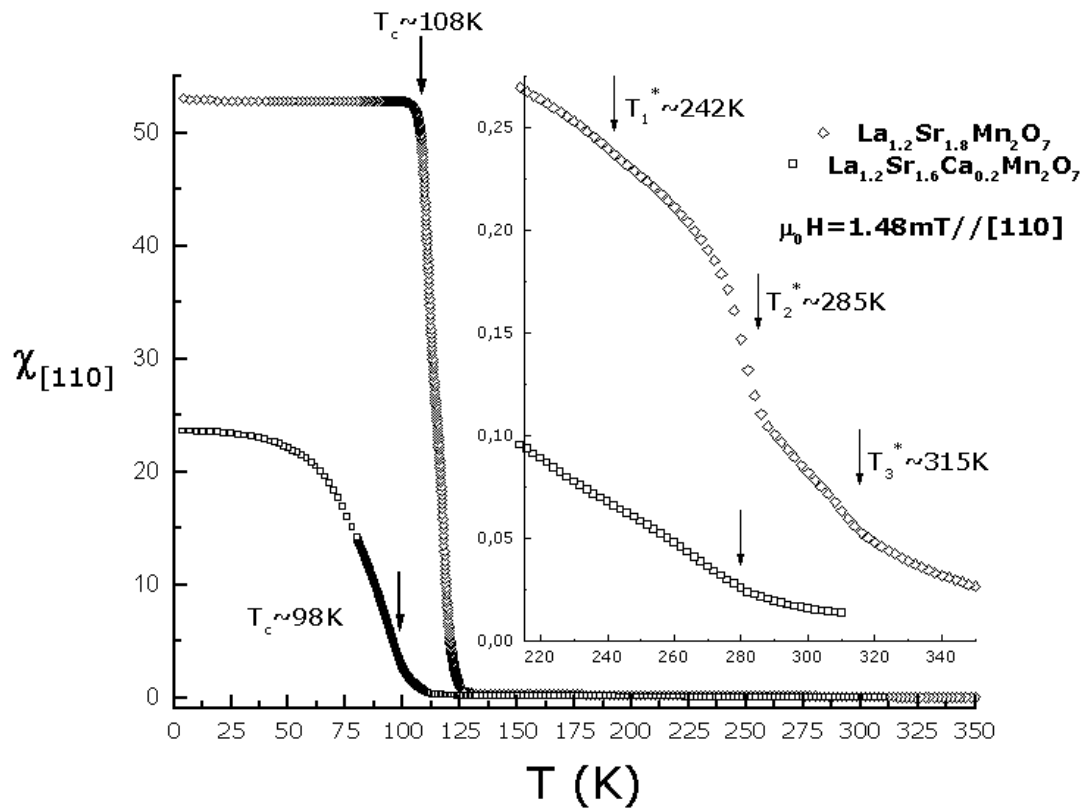


Figure 3: dépendance en température de la susceptibilité apparente des composés $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$, dans les directions [110] (en haut) et [001] (en bas). Les agrandissements à plus haute température révèle bien plusieurs transitions secondaires successives.

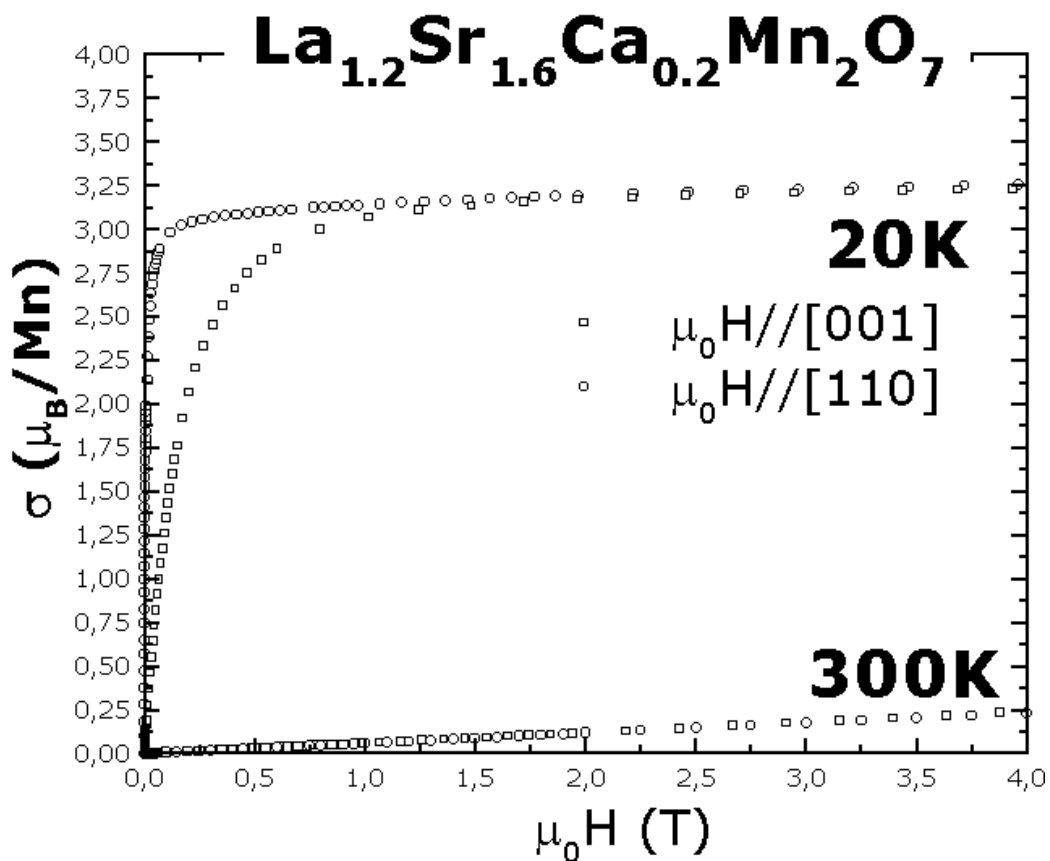
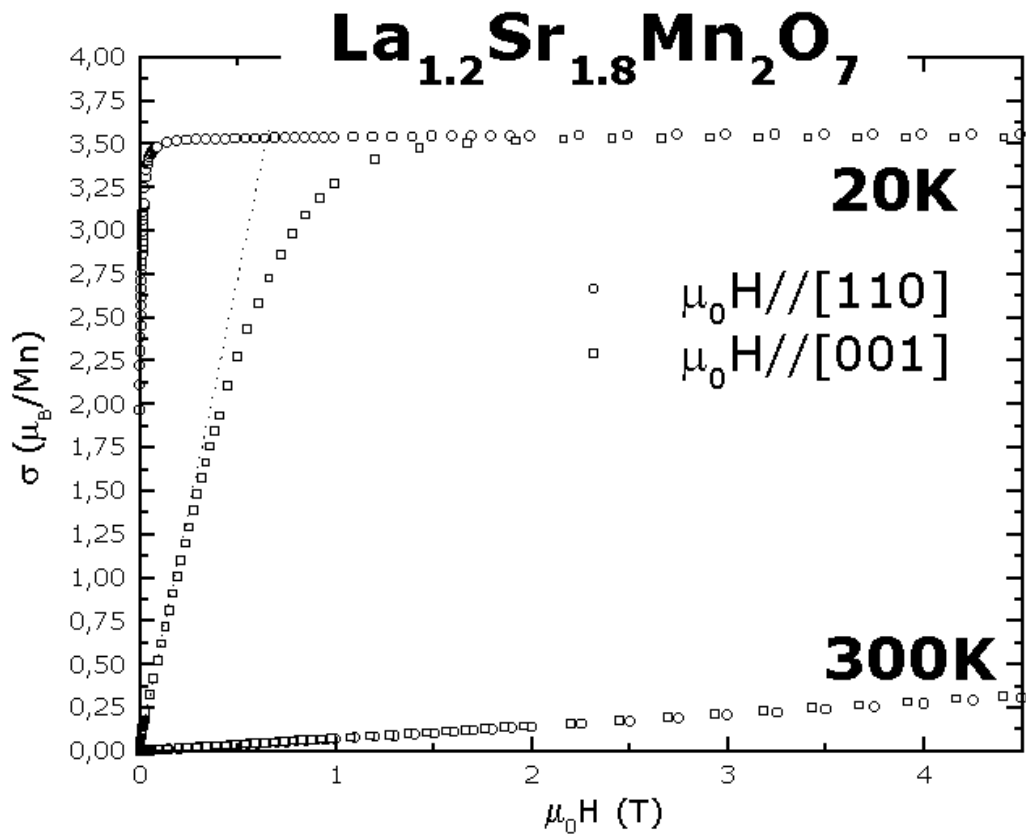


Figure 4: aimantation isotherme dans les directions [110] et [001] pour les états ferromagnétique (T=20K) et paramagnétique (T=300K), pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (en haut) et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (en bas). Les mesures dans la direction [001] ne sont pas corrigées des effets de champ démagnétisant.

L'application du champ magnétique à température fixe dans l'état ferromagnétique fait émerger une propriété désormais classique dans les manganites: 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi dans les deux directions [110] et [001] (figure 4 en haut) pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, contre $\sim 85\%$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (figure 4 en bas). De plus, ce dernier exhibe un comportement moins anisotrope. Ni $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, ni $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ n'acquièrent d'aimantation significative à température ambiante.

b) Exposant critique δ

Dans le but de préciser le comportement critique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, nous avons entrepris des mesures plus fines de l'aimantation isotherme en fonction du champ magnétique $M(\mu_0H)$ et autour de T_C . Les données expérimentales (rassemblées dans la figure 5 en haut) montrent le caractère fortement non-linéaire de $M(\mu_0H)$, même sous un champ faible de 5mT. Ceci met en exergue la nécessité de mesurer la susceptibilité critique sous un champ infiniment petit; dans le cas contraire, un arrondi extrinsèque de la transition par le champ appliqué apparaît sur la courbe $\chi(T)$. A $T=T_C$, la dépendance en champ prévue pour l'aimantation isotherme est donnée par la relation (6). Nous avons essayé d'extraire la valeur de l'exposant critique δ des graphes représentant $\ln M$ en fonction de $\ln H$, sur la figure 5 en bas. En théorie, à l'isotherme critique, on doit observer une dépendance linéaire sur plusieurs décades. Le choix de cette dernière s'avère particulièrement délicat et correspond, en fait, à celle présentant le maximum de courbure aux champs faibles. Cette courbure augmente quand diminue le nombre de degrés de liberté de l'aimantation. Malheureusement, pour toutes les températures explorées, les zones linéaires sont restreintes à une gamme de champ étroite. Ainsi, nous n'avons pas pu déduire de ces expériences des valeurs de T_C et de δ pertinentes. L'information quantitative grossière que l'on peut tirer de nos résultats, en traçant les pentes extrêmes à 106.5K et 109.5K, est celle d'un exposant critique expérimental, $\delta=(4.3\pm 1.1)$, sensiblement différent de celui annoncé dans la référence 10c, et bien plus proche des valeurs théoriques des modèles 3D (consulter le tableau 1) que de celle du modèle d'Ising bidimensionnel. Il convient ici de souligner la difficile (pour ne pas dire impossible) comparaison de nos travaux avec ceux déjà publiés [10c], en raison de l'absence des détails élémentaires (tableau 2) concernant les cristaux. Compte tenu des amplitudes relatives des transitions principale et secondaires, il ne semble pas que l'échantillon de la référence 10c soit taillé de manière à minimiser l'effet de champ démagnétisant. De plus, dans le faisceau de courbes présentées, celle relative à ce que les auteurs désignent comme l'isotherme critique même ($T_C=116\text{K}$) est omise ainsi que les isothermes voisines à 118K et 120K. Les isothermes "avouées" présentent toutes des

anomalies que nous n'avons pas reproduites, et dont il est difficile de croire qu'elles puissent déboucher sur les ajustements linéaires qu'ils prétendent (du type de ceux de la figure 5 en bas). Nous avons immédiatement cru que cette difficulté à montrer un comportement critique bien défini provenait du fait qu'à T=108K une partie des domaines aurait déjà transité. Une origine possible à cela serait l'existence d'un champ d'échange supplémentaire créé par les défauts d'intercroissance aimantés. Une tentative de mise en évidence de cet effet a été réalisée de la façon suivante: le cristal a été refroidi de 310 à 130K sous $\mu_0 H \sim 44 \text{ mT}$. A 130K, juste avant l'amorce de la transition magnétique, le champ magnétique a été ramené à $\mu_0 H \sim 1.6 \text{ mT}$ et le refroidissement poursuivi jusqu'à 20K. L'échantillon a été ensuite réchauffé sous $\mu_0 H \sim 1.6 \text{ mT}$ jusqu'à 310K et finalement refroidi sans changement de champ magnétique. Malheureusement, nous n'avons détecté aucune hystérèse ni supprimé la double inflexion.

c) Constante d'échange ferromagnétique, "crossovers" et exposant critique γ

Pour s'affranchir de la contribution des défauts d'intercroissance à haute température, les mesures de moment magnétique ont été réalisées sous deux champs magnétiques appliqués différents et la susceptibilité (présentée dans la figure 6) recalculée en divisant la différence d'aimantation par celle des champs appliqués. Nous avons choisi $\mu_0 \Delta H \sim (1-0.8)T = 200 \text{ mT}$ pour les plages de température ($151 \leq T \leq 310$)K et ($300 \leq T \leq 600$)K, et $\mu_0 \Delta H \sim (0.05-0.04)T = 10 \text{ mT}$ pour ($130 \leq T \leq 151$)K, les différents ensembles de points se raccordant à la température de 151K, à 2.5% près, et sur l'intervalle de température ($300 \leq T \leq 310$)K, à mieux que 1%. M.Takahashi a développé une théorie d'onde de spin modifiée [18] pour décrire le comportement en température de la susceptibilité et de la longueur de corrélation d'un aimant bidimensionnel du type Heisenberg:

$$\chi = \frac{ng^2 \mu_B^2 \mu_0}{3\pi JS} \exp\left(\frac{4\pi JS^2}{k_B T}\right) \quad (15)$$

$$\frac{\xi}{a} = \sqrt{\frac{JS}{k_B T}} \exp\left(\frac{2\pi JS^2}{k_B T}\right) \quad (16)$$

ou n désigne le nombre de spins par unité de volume. En supposant un facteur de Landé isotrope, $g=2$, et en prenant une valeur moyenne du spin égale à 1.8, la valeur de J extraite d'un ajustement non linéaire par la méthode des moindres carrés avec l'expression (15) vaut à peu près 13.4K.

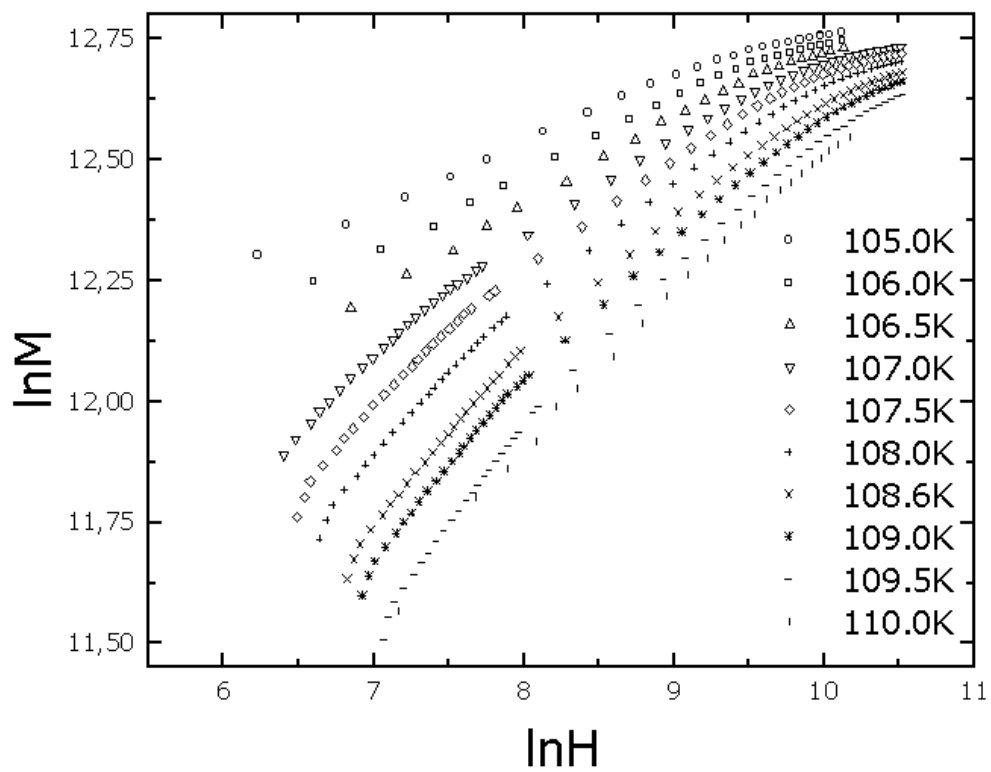
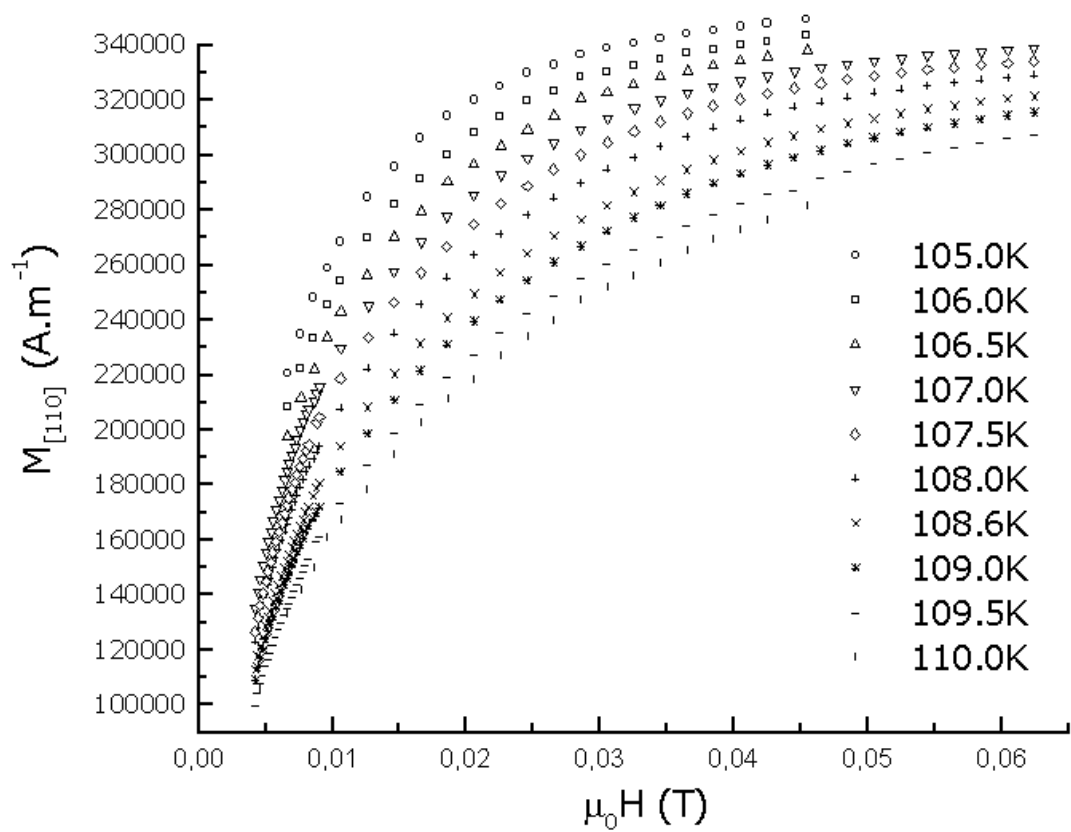


Figure 5: en haut, aimantation isotherme de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ dans la zone critique; en bas, représentation linéaire de la loi de puissance (6), rigoureusement valable au point critique.

La relation (15) diverge à 0K conformément au fait qu'un système de Heisenberg bidimensionnel ne subit pas d'ordre à longue distance à température finie (consulter le tableau 1) [57]. Par conséquent, il existe inévitablement une température non nulle à laquelle les couplages tridimensionnels entre plans pérovskite, de concert avec l'anisotropie magnétique, écartent la courbe expérimentale du modèle de M.Takahashi. Cette température vaut $\sim 133\text{K}$ (figure 6). J.Souletie [32] a proposé une extension de la loi de puissance pour la susceptibilité critique (3):

$$\chi = \frac{C}{T} \left(\frac{T - T_c}{T} \right)^{-\gamma} \quad (17)$$

ou C et T_c représentent respectivement les constante et température de Curie, et γ l'exposant critique de la susceptibilité. Cette expression commode couvre une gamme de température s'étendant du voisinage de T_c (quand $T \rightarrow T_c^+$, $\chi \rightarrow \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}$) aux hautes

températures (quand $T \gg T_c$, $\chi \rightarrow \frac{C}{T - \theta_p}$, la fameuse loi de Curie-Weiss avec $\theta_p = \gamma T_c$).

Par conséquent, le tracé de $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right)$ en fonction de $\log\left(1 - \frac{T_c}{T}\right)$ révèle l'évolution de γ

avec la température et permet, en principe, de détecter les "crossovers" successifs du système. La figure 7 montre un tel graphe log-log, pour les susceptibilités selon les directions [110] et [001] corrigées des effets de champ démagnétisant et des contributions des fautes d'empilements, selon les procédés précédemment détaillés. A haute température, $\chi_{[110]}$ se confond avec $\chi_{[001]}$, montrant l'absence de toute anisotropie (ou plutôt, montrant une anisotropie aussi infime qu'indétectable par une mesure SQUID). Au refroidissement, à $T \sim 157\text{K}$, les deux courbes se séparent (le phénomène est plus visible sur les courbes de susceptibilité que sur le graphe log-log). Ceci signifie que les moments commencent à s'aligner préférentiellement dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et que donc l'anisotropie XY devient dominante. A $T \sim 125\text{K}$, on observe un point d'inflexion sur la

courbe $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right) = f\left(\log\left(1 - \frac{T_c}{T}\right)\right)$, probablement relié à la double inflexion de la

susceptibilité apparente. Juste sous cette température, γ "diverge" puis décroît graduellement vers des valeurs inhabituelles, mais néanmoins remarquablement bien définies. L'analyse en développements à haute température des modèles Heisenberg et XY bidimensionnels classiques donne $\gamma \sim 2.8-3.2$ [33]. L'application des lois d'échelle aux

exposants calculés par la technique du groupe de renormalisation pour le modèle XY bidimensionnel [34] amène $\gamma=(2.4\pm 0.5)$. D'un autre côté, la divergence exponentielle suggérée par J.M.Kosterlitz pour un aimant de type XY 2D est équivalente à " $\gamma=\infty$ " [35]. La valeur de $\gamma\sim 5.8$ se trouve entre toutes ces estimations. A $T\sim 117\text{K}$, un changement de pente très net intervient et γ prend des valeurs typiques des systèmes 3D, cohérentes avec celle de δ précédemment déterminée.

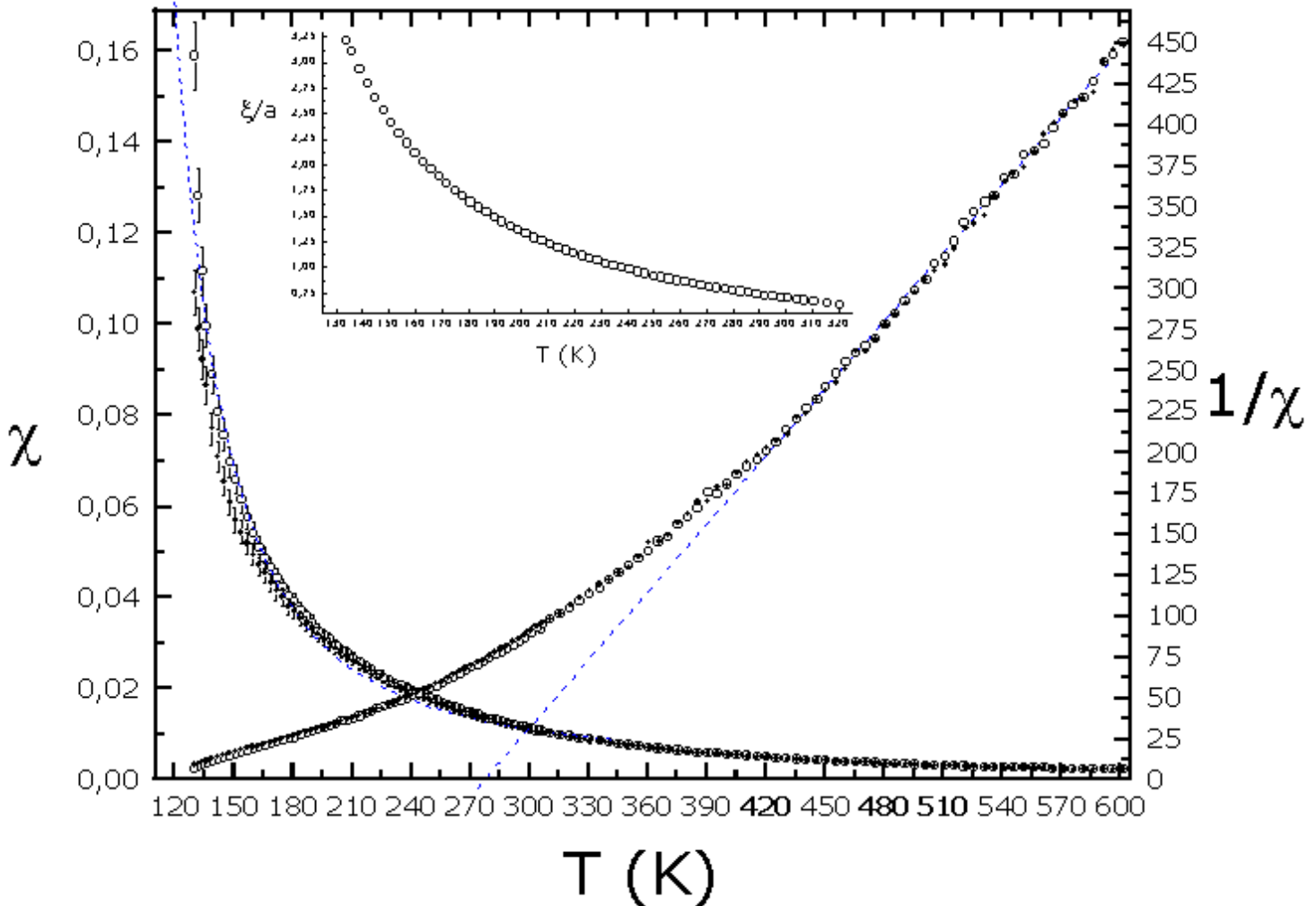


Figure 6: dépendance en température de la susceptibilité selon [110] (gros ronds vides) et [001] (petits ronds pleins) et de leur inverse, corrigée de la contribution des défauts d'intercroissance dans l'intervalle de température [130,600] K, par la méthode expliquée dans le texte. Les lignes en pointillés bleus sont les meilleurs ajustements non linéaires obtenus avec l'expression (15) pour la susceptibilité selon [110] sur l'intervalle [134,320] K, avec la loi de Curie-Weiss pour l'inverse de la susceptibilité selon [110] sur l'intervalle [430,600] K, par la méthode des moindres carrés. L'encadré en haut contient la modélisation consécutive de la longueur de corrélation avec l'expression (16). La valeur de C extraite de l'ajustement avec la loi de Curie-Weiss, $\sim 0.722\text{K}$, s'accorde avec celle calculée théoriquement (annexe 3) $\sim 0.704\text{K}$. La température de Curie paramagnétique s'estime, d'après l'ajustement, à $\theta_p \sim 278.1\text{K}$.

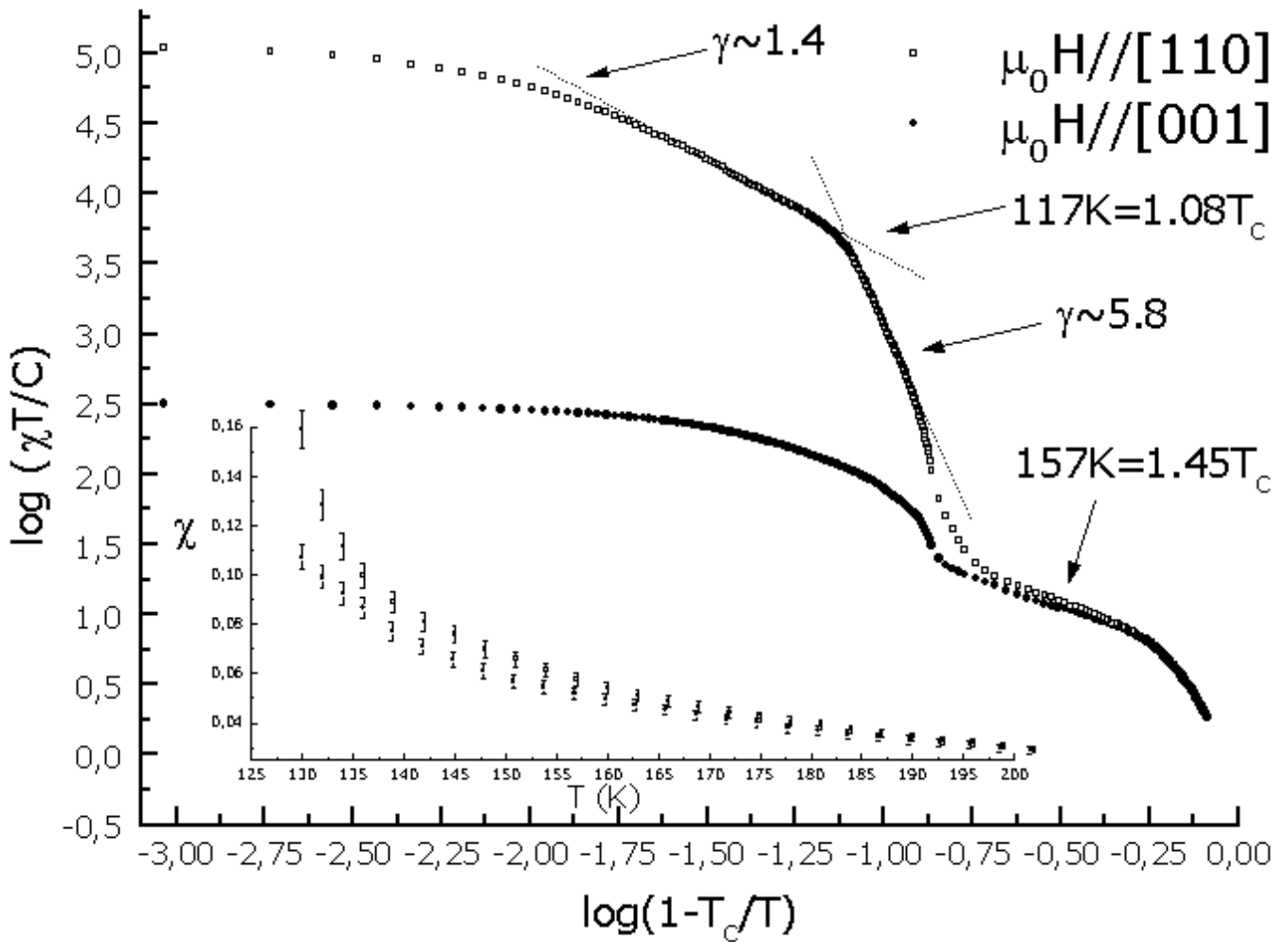


Figure 7: courbes donnant les variations de $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right)$ en fonction de $\log\left(1 - \frac{T_c}{T}\right)$ dans les directions [110] et [001] pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Les barres d'erreur ne figurent pas sur ce graphe par souci de clarté. C symbolise la constante de Curie, extraite de l'ajustement de l'inverse de la susceptibilité selon [110] à haute température avec la loi de Curie-Weiss, et $T_c = 108\text{K}$. L'encadré en bas contient $\chi_{[110]}$ et $\chi_{[001]}$ en fonction de la température dans la zone du "crossover" avec la dimensionalité de spin. Celles-ci ont été corrigées des effets de champ démagnétisant et des contributions des défauts d'empilement comme indiqué dans le texte.

d) Chaleur spécifique

La figure 8 concernant $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ montre une large anomalie de chaleur spécifique près de 110K et plusieurs petits pics à des températures proches de l'ambiante, difficiles à estimer précisément. Nos mesures démarrant à 10K, nous n'avons pas pu détecter la contribution hyperfine du manganèse à la capacité calorifique. La capacité calorifique atteint la valeur d'environ $300\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 300K, c'est-à-dire (compte tenu de l'incertitude relative de 4%) la fameuse limite de Dulong & Petit ($3 \times 12 \times R$).

Habituellement, les courbes de chaleur spécifique, en fonction de la température, des matériaux ferromagnétiques ressemblent à la lettre grecque λ au voisinage d'une transition du second ordre, piquant finement à T_C . Dans tout composé ne contenant pas de terre rare, elles comprennent plusieurs contributions supposées additives: électronique, phononique et magnétique. Cette dernière, qui peut être extraite de la chaleur spécifique totale observée par soustraction des contributions appropriées du réseau et des électrons de conduction, mène à une valeur fondamentale: le gain d'entropie lors du passage de l'état ordonné à celui désordonné. Pour un spin localisé S , sa valeur vaut en effet $R \ln(2S + 1)$. Dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, la configuration $3d^{3.6}$ du manganèse se moyenne comme 60% $3d^4$ (spin 2) et 40% $3d^3$ (spin 3/2), avec une redistribution continue des configurations $3d^3$ et $3d^4$ sur les sites du réseau cristallin. Ainsi, la variation d'entropie à la transition ferromagnétique est, en principe, donnée par $\Delta S_{théo.} = 2R(0.6 \ln 5 + 0.4 \ln 4) \sim 25.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Il existe deux méthodes pour accommoder une courbe de chaleur spécifique contenant une anomalie magnétique: l'ajustement de la chaleur spécifique elle-même ou bien celui de l'entropie magnétique. La première technique consiste à ajuster les données expérimentales éloignées du pic lambda en température, avec la(les) contribution(s) du réseau ou(et) des électrons de conduction, puis comparer l'entropie de la courbe magnétique avec sa valeur théorique. En effet, si $T \ll T_C$, la contribution magnétique est faible et donc négligée. Dans l'éventualité où l'entropie diffère de la valeur calculée, on réalise d'autres ajustements jusqu'à ce que les deux valeurs concordent. Le fait que la méthode ne fournisse aucun renseignement sur la température à laquelle la contribution magnétique disparaît (et donc seule subsiste la contribution phononique), nous oblige à chercher l'ajustement adéquat. Dans la deuxième approche, l'exigence entropique s'enracine dans la méthode d'accommodement même. Lorsque $T \gg T_C$, le désordre à peu près complet des spins garantit une entropie magnétique d'environ $25.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. La courbe d'entropie phononique dans cette gamme de température se déduit par soustraction de cette quantité des données expérimentales d'entropie. Par conséquent, cette méthode constitue la procédure d'ajustement de choix lorsque les mesures disponibles s'étendent sur des plages de température éloignées du point critique. Dans notre cas, des subtilités additionnelles émanent à la fois:

- ☞ du (faible) développement des corrélations bidimensionnelles depuis la température ambiante jusqu'à T_C (contribuant à la capacité calorifique magnétique et consommant partiellement l'entropie);

- ☞ des fautes d'empilements participant à chaque contribution de la chaleur spécifique totale.

Naturellement, notre souci d'en savoir plus sur le comportement critique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ nous a conduit à exclure l'ajustement par l'entropie. Dans un premier temps, nous avons fait usage des modèles respectifs de Debye et d'Einstein :

$$C_{p_{el.+ph.ac.}} = bT + cT^3, \text{ valable à basse température (18)}$$

$$C_{p_{ph.opt.}} = R \sum_{i=1}^3 p_i \left[\frac{\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) - 1 \right)^2} \right] \quad (18\text{bis})$$

avec les paramètres ajustables suivants: b , qui contient la constante de Sommerfeld, une correction de dilatation $C_p - C_v$ ainsi qu'une contribution anharmonique indépendante de la dilatation; c , une constante reliée à la température de Debye dans la limite $T \rightarrow 0$ et les trois p_i représentant chacun le facteur de population du mode phononique i . On s'attend évidemment à ce que la relation (18) soit vérifiée à basse température ($T \leq \sim 15\text{K}$) et (18bis) à haute température. Les trois modes de phonons optiques $T_1=232\text{K}$, $T_2=499\text{K}$ et $T_3=876\text{K}$ ont été injectés dans ce dernier modèle [30]. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé un développement en série de puissances de la température, valable pour $T \geq \frac{\theta_D}{2\pi}$ (θ_D la température de Debye) [54]:

$$C_{p_{ph.}} = 3NR \left(1 + \sum_{i=1}^4 B_i \left[1 + \left(2\pi \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right]^{-i} \right) \quad (19)$$

pour tenter d'approcher $C_{p_{ph.}}$ en maintenant cinq paramètres ajustables: θ_D la température de Debye et les quatre coefficients arbitraires B_i . N désigne le nombre d'atomes par formule élémentaire. D'une façon générale, l'emploi de combinaisons linéaires des relations (18) et (18bis) d'une part, (18) et (19) d'autre part, ajoutant comme paramètre ajustable le coefficient pondérant chaque contribution, ne nous a pas permis de rendre raisonnablement compte de la chaleur spécifique expérimentale sur tous les intervalles de température considérés, de 10 à 300K.

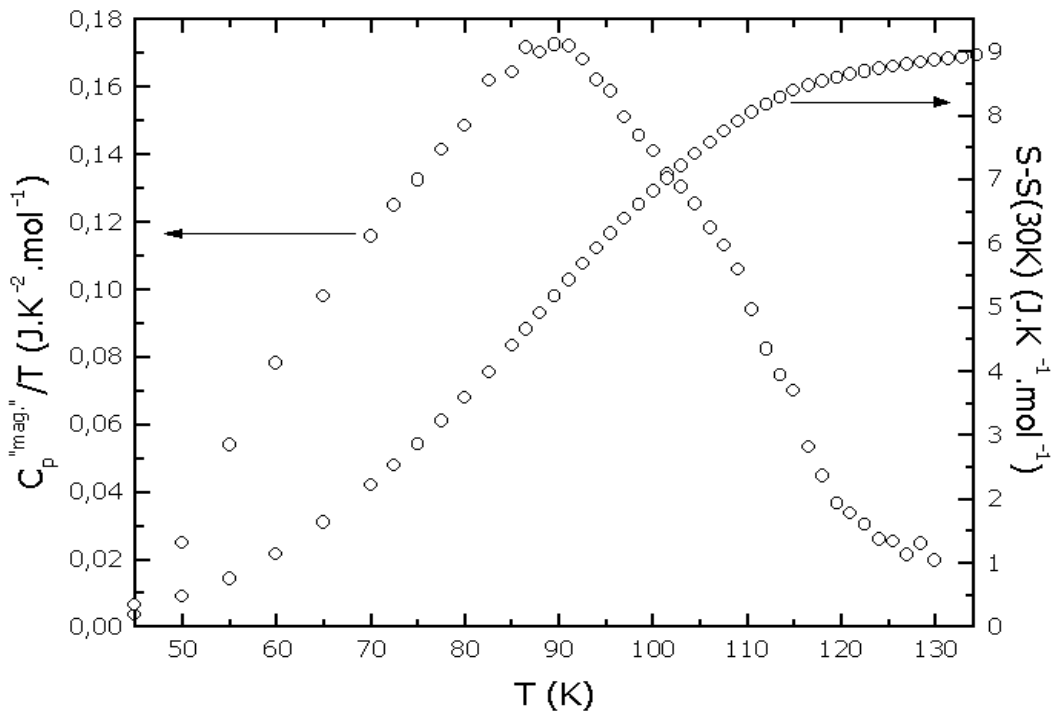
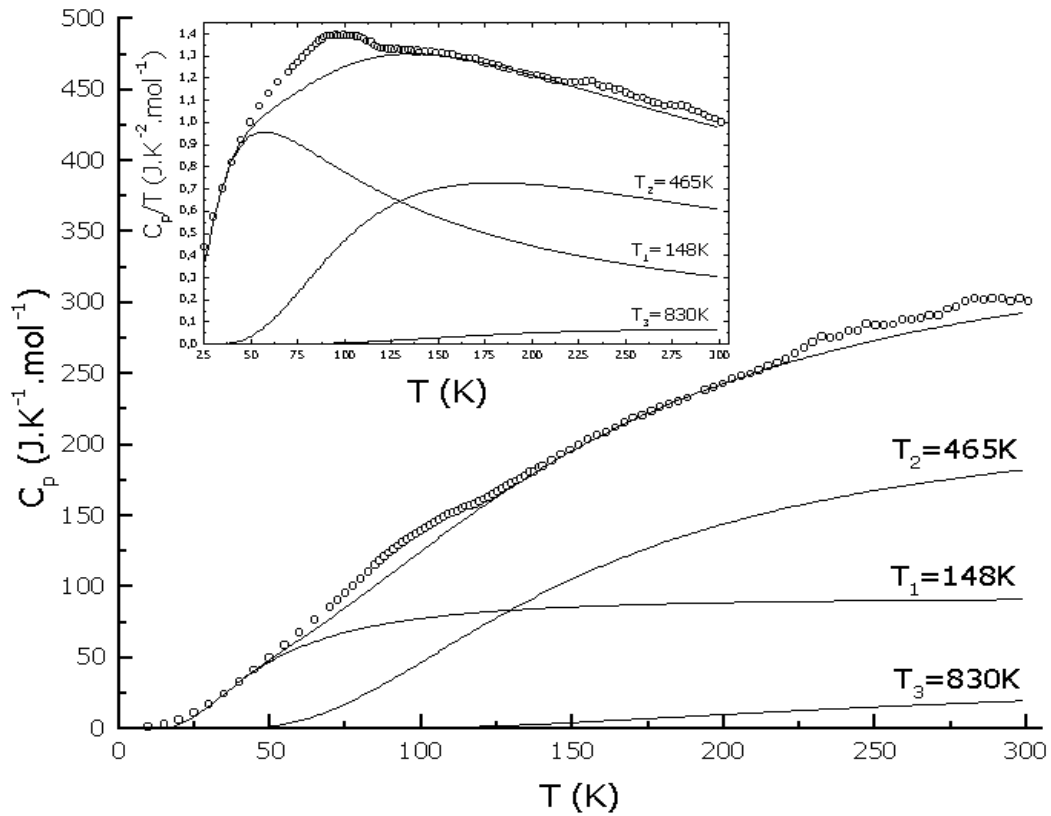


Figure 8: chaleur spécifique observée pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Les lignes en trait plein représentent la contribution des trois modes de phonons optiques et leur somme pondérée, approximant la contribution du réseau. L'encadré en haut à gauche contient les mêmes grandeurs divisées par la température. La figure en bas montre la chaleur spécifique magnétique critique (lire le texte, l'aire sous la courbe vaut $\Delta S = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ainsi que l'évolution en température de l'entropie magnétique.

En effet, la courbe électronique et phononique intersecte nos mesures en plusieurs points, ce qui relève de l'absurdité si nos données expérimentales sont correctes! Comme nous l'avons déjà souligné, la difficulté d'ajuster la chaleur spécifique expérimentale naît de la contribution des défauts d'intercroissances à la capacité calorifique totale, interdisant l'estimation de $C_{P_{el.+ph.}}$ dans les domaines de température où la contribution magnétique (transition ferromagnétique plus corrélations bidimensionnelles) est non-négligeable. En fait, des mesures de C_p à plus haute température permettraient d'extraire de façon sûre $C_{P_{el.+ph.}} \sim C_{P_{ph.}}$. A ce stade, le moyen le plus rudimentaire pour accéder à l'aire comprise sous l'anomalie ferromagnétique reste encore la soustraction d'une chaleur spécifique purement phononique, ajustée sur la partie des données non biaisées par les fautes d'empilements et aussi éloignée que possible de la température de Curie. A cet effet, nous avons libéré les trois modes de phonon dans la relation (18bis) pour parvenir à un total de six paramètres ajustables (voir la figure 8). L'intégration de $\frac{C_{P_{mag.}}}{T}$ de 45 à 130K produit une valeur de $\Delta S_{"exp"} \sim 8.3 J.K^{-1}.mol^{-1}$, soit un tiers de la valeur attendue, et ceci avec les trois modes de phonons optiques $T_1=148K$, $T_2=465K$ et $T_3=830K$. Bien sûr, cette procédure sous-estime $\Delta S_{"exp"}$, puisqu'elle revient à considérer les corrélations 2D comme inexistantes. Néanmoins, la valeur de $\Delta S_{"exp"}$ ainsi obtenue est déjà suffisamment grande pour affirmer avec sécurité qu'elle est due aux couplages tridimensionnels. Il faut aussi ne pas perdre de vue qu'une telle variation d'entropie ($\Delta S_{théo.}$) survient effectivement quand la transition correspond à la seule réduction des degrés de liberté des moments localisés (autrement dit, quand tous les autres degrés de liberté sont gelés). Après tout, toutes les tentatives destinées à déterminer l'entropie magnétique ont été menées avec l'hypothèse initiale d'un découplage entre les diverses contributions à la chaleur spécifique. Une telle hypothèse peut montrer ses limites dans des manganites dont la physique reste précisément caractérisée par le couplage entre les degrés de liberté du paramètre d'ordre, des porteurs de charges, des orbitales et des phonons (via toutes les interactions habituelles: moment angulaire orbital-champ cristallin, spin-orbite, électron-phonon, etc.). Dans $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, mise en ordre ferromagnétique et délocalisation électronique apparaissent simultanément (nous anticipons sur le chapitre 4) et distordent un peu plus les octaèdres MnO_6 [15], ce qui n'interdit pas de penser qu'une partie de l'entropie magnétique puisse être transférée vers une entropie électronique et/ou phononique. En effet, le passage à un comportement métallique engendre une augmentation d'entropie (nous dirons plutôt, avec N.F.Mott [43], que celle-ci constitue la "force motrice" de la transition quand cette dernière intervient pendant une montée de température), puisque les électrons se

répartissent sur d'autres niveaux d'énergie dans l'espace. Par ailleurs, les phonons mesurés à 300K [30] ne diffèrent pas de ceux déterminés dans la phase ferromagnétique par T.Ishikawa *et alii* [44] (en bon accord avec la non altération de la symétrie $I 4/mmm$): il semble peu probable que la contribution phononique à l'entropie totale soit perturbée par la transition. D'après A.P.Ramirez *et alii* [45], le $\Delta S_{el.}$ dans le système (La,Ca)MnO₃ peut atteindre $\sim 25\%$ en valeur absolue du $\Delta S_{théo.}$, mais cette estimation n'engage que ses auteurs.

4] Discussion

Dans le chapitre 2 (et l'annexe 2), nous avons établi la qualité cristalline finie des monocristaux élaborés par fusion de zone verticale au four à image. Cette limite constitue une nécessité thermodynamique quantifiée par l'écart à l'équilibre inhérent aux processus irréversibles inévitablement présents pendant la phase de croissance. Il serait tentant d'attribuer à l'extension thermique importante de la transition ferromagnétique (patente sur les figures 3 et 8) une inhomogénéité macroscopique dans la répartition de concentration en dopant [19]. Cette dernière découle d'une légère concavité de l'interface de solidification pendant le processus de croissance (générant une dépendance radiale du coefficient de distribution du La³⁺). Néanmoins, si l'on accorde quelque crédibilité aux diagrammes de phases magnétique parus à ce jour [36], il semble que la température critique varie très peu avec x. La complication à la transition peut aussi trouver sa source dans une compétition entre super et double échange présente, à l'exemple des pérovskites, dans les bi-couches du La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇, et de laquelle découle l'angle d'inclinaison d'équilibre θ_0 des moments [51]. En passant de l'état paramagnétique à 300K, à l'état ferromagnétique à 100K, la compressibilité des liaisons apicales Mn-O(1,3) change de signe. D'après J.B.Goodenough [51], ceci reflète une évolution de l'interaction Mn-O-Mn dans la direction \vec{c} avec la mise en ordre ferromagnétique des bi-couches et laisse penser que les feuillets adoptent une structure à aimantations inclinées les unes par rapport aux autres. Le recouvrement axial $d_{z^2} - p_z - d_{z^2} (\equiv e^1 - p_\sigma - e^0)$ implique le transfert d'un électron de conduction vers une orbitale e_g vide d'un Mn⁴⁺. Le fort couplage de Hund intra-atomique J_H maintient le spin de cet électron parallèle à celui des électrons t_{2g} (S=3/2). En perturbation au premier ordre, le gain d'énergie associé à ce saut est proportionnel à $b_\sigma \cos \frac{\theta^c}{2}$, ou b_σ représente l'intégrale de recouvrement indépendante du spin et θ^c l'angle entre deux moments

voisins le long de \vec{c} . Le recouvrement latéral $\left. \begin{array}{l} d_{yz} - p_y - d_{yz} \\ d_{xz} - p_x - d_{xz} \end{array} \right\} (\equiv t^3 - p_\pi - t^3)$ est

nettement plus faible que le précédent. Le transfert d'un électron de valence vers une orbitale t_{2g} à demi-remplie d'un Mn^{3+} ou $4+$ exige le franchissement d'une barrière de répulsion intra-atomique U_π . De plus, le principe d'exclusion de Pauli implique le renversement du spin de cet électron antiparallèle à celui des électrons t_{2g} . En perturbation au second ordre, le gain d'énergie associé à ce saut virtuel est proportionnel à $\frac{b_\pi^2}{U_\pi} \cos \theta^c$ (liant si $\theta^c = \pi$, antiliant si $\theta^c = 0$). θ_0^c minimise la somme de ces deux

contributions: $\cos \frac{\theta_0^c}{2} \propto \frac{b_\sigma U_\pi}{b_\pi^2}$. Mais que sa nature soit intrinsèque ou extrinsèque, cet

arrondi à l'approche du plateau de champ démagnétisant, ajoutée à la double inflexion, rend impossible toute extraction directe à partir de nos données de l'exposant critique expérimental de la susceptibilité. Le caractère métastable de $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, conjugué aux distributions cationiques sur les deux sites cristallographiques distincts et disponibles pour le La^{3+} et le Sr^{2+} , prive sa cristalochimie d'un déterminisme strictement thermodynamique. Pour illustrer ce propos, exprimons $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ sous la forme $Sr_{1-y}La_y(Sr_{0.4+y/2}La_{0.6-y/2})_2Mn_2O_7$, où les éléments entre parenthèses occupent la cage pérovskite. y serait une variable commode pour suivre un processus de mise en ordre cationique, dont la nature cinétique la rend fonction de la vitesse de refroidissement. Sa valeur passe de 0 (pour la phase ordonnée où tous les cations La^{3+} occuperaient la cage pérovskite et le site type sel gemme serait totalement occupé par les cations Sr^{2+}), à 1 (pour la phase ordonnée où tous les cations Sr^{2+} occuperaient la cage pérovskite et le site type sel gemme serait totalement occupé par les cations La^{3+}) en passant par 0.4 pour la phase totalement désordonnée. Par conséquent, la valeur de y mesurée à la température ambiante diffère de celle à haute température et représente seulement une configuration cationique particulière figée à quelque température au cours du refroidissement [37]. La connaissance de l'histoire thermique exacte du monocristal (vitesse de refroidissement, recuit post-croissance, etc.) se montre indispensable quand vient le temps des comparaisons et/ou de l'utilisation des résultats des différents groupes. Malheureusement, et nous reprenons ici une remarque formulée en introduction à cette thèse, aucun auteur n'a, à ce jour et dans la littérature portant sur ces manganites, fournit les détails complets de fabrication de ses "monocristaux".

Plusieurs auteurs ont rapporté l'existence de corrélations ferromagnétiques à courte portée à l'intérieur des feuilletts double pérovskite [20] et, dans certains cas, celles-ci coexistent avec des petits domaines antiferromagnétiques [38]. Si de telles

corrélations expliquent que la susceptibilité prenne une valeur non nulle au-dessus de la transition, on ne s'attend pas, contrairement à certains spécialistes [10d], à ce qu'elles produisent des transitions secondaires, puisque leur longueur de corrélation décroît continûment quand la température augmente, et ce quelle que soit leur nature exacte [5]. Les transitions secondaires traduisent les mises en ordre ferromagnétique successives des défauts d'intercroissance du type $n=3, 4, 5, \text{ etc.}$, prouvés expérimentalement par des caractérisations en microscopie haute résolution [10b]. En réalité, un travail considérable existe dans les films minces sur l'étude de la dépendance en nombre de couches de la température critique, de l'anisotropie magnétique et des exposants critiques [21]. La théorie des lois d'échelle pour les systèmes de taille finie prévoit le point de Curie d'un matériau en fonction du nombre de couches n de la façon suivante:

$$T_c(n) = T_c(\infty) \left(1 - \left(\frac{n_0}{n} \right)^\lambda \right) \quad (20)$$

avec $T_c(\infty)$ la température critique du solide massif ($\sim 360\text{K}$ pour $n \rightarrow \infty$ et $x=0.4$, [11]), n_0 le nombre de plans en deçà duquel ne s'établit aucun ordre magnétique à température non nulle ($n_0=1$ pour la série de manganites $\text{La}_{0.6n}\text{Sr}_{1+0.4n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, [11,22]) et $\lambda=1/\nu$, ν l'exposant critique de la longueur de corrélation. Cependant, cette loi asymptotique (et donc valable pour les grandes valeurs de n) ne s'applique pas raisonnablement à notre problème puisque les nombres de couches considérés valent 3, 4, 5, etc.. Néanmoins, la région non asymptotique a été l'objet de nombreuses investigations expérimentales par plusieurs auteurs [23], dans le cas des modèles d'Ising bidimensionnel et XY de taille finie. Supposons que la concentration en trous reste constante dans tous les types de défauts d'empilements. Comme $T_c(1)/T_c(\infty)=0$ et $T_c(2)/T_c(\infty)\sim 0.3$ pour la série de manganites $\text{La}_{0.6n}\text{Sr}_{1+0.4n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, on peut admettre que si universalité il y a, alors la courbe $T_c(n)/T_c(\infty)$ se situe entre celles relatives aux deux classes précédemment évoquées (voir la figure 9). Ainsi, la transition intervenant à T_1^* (resp. T_2^* , resp. resp. T_3^*), correspondant à $T_c(n)/T_c(\infty)\sim 0.67$ (resp. ~ 0.79 , resp. resp. ~ 0.87) est imputable à l'aimantation spontanée de fautes d'empilements $n=4, 5, 6$ ou 7 (resp. $6, 7, 8, 9, 10$ ou 11 , resp. resp. $9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ ou 16). Dans ce contexte, l'écart aux précédents modèles résulte:

- ☞ de l'anisotropie induite par le couplage spin-orbite et les interactions dipolaires;
- ☞ des couplages tridimensionnels résiduels entre les feuillet de double pérovskite.

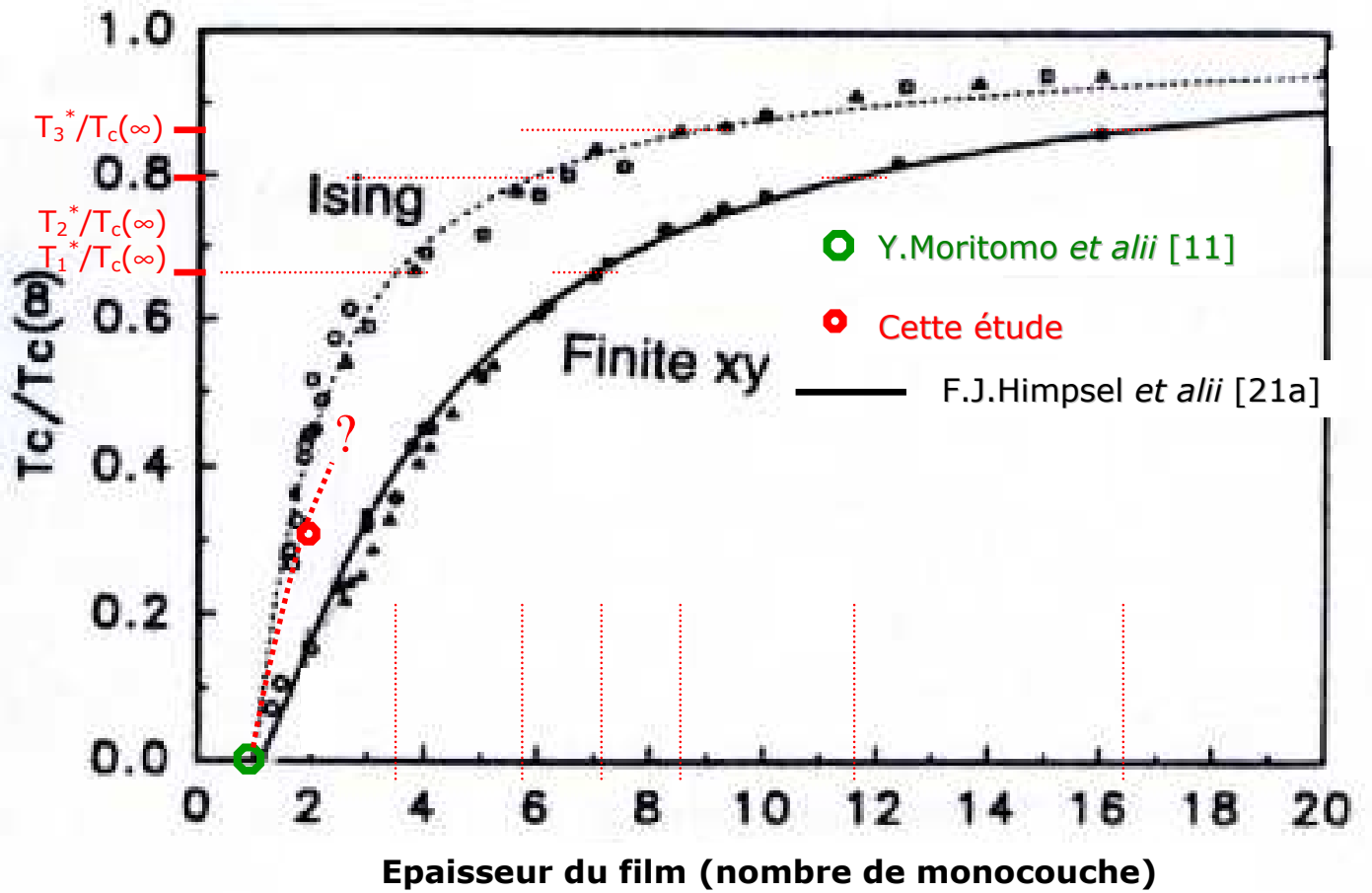


Figure 9: notre étude dans le cadre de celles sur les films minces.

Basons la suite de notre discussion sur un Hamiltonien effectif, développé par A. Dupas et J.P. Renard [24], pour un aimant quasi bidimensionnel du type Heisenberg légèrement anisotrope:

$$H = -\sum_{\sigma,\tau} J_{\sigma\tau} (S_{\sigma x} S_{\tau x} + S_{\sigma y} S_{\tau y} + \eta S_{\sigma z} S_{\tau z}) - \sum_{\nu,\zeta} J_{\nu\zeta} \vec{S}_{\nu} \cdot \vec{S}_{\zeta} - \sum_{\nu,\mu} J'_{\nu\mu} \vec{S}_{\nu} \cdot \vec{S}_{\mu} + H_{dip}. \quad (21)$$

ou σ, τ se réfère aux plus proches voisins à l'intérieur d'un plan pérovskite, ν, μ aux plus proches voisins appartenant au plan adjacent du feuillet double pérovskite suivant et ν, ζ aux plus proches voisins appartenant au plan adjacent dans le feuillet double pérovskite. $J_{\sigma\tau} = J_{ab}$ symbolise l'intégrale d'échange intracouche, $J'_{\nu\mu} = J'$ celle d'échange entre bi-couches et $J_{\nu\zeta} = J_c$ celle d'échange entre deux plans appartenant au même feuillet double pérovskite (voir la figure 10). [Ox] et [Oy] sont des axes faciles et [Oz] l'axe difficile. Les écarts au modèle idéal de Heisenberg bidimensionnel se définissent à l'aide des paramètres suivants:

$$E = 1 - \eta \quad (22)$$

$$R_{\text{int ra}} = \frac{z_c J_c}{z_{ab} J_{ab}} \quad (23)$$

$$R_{\text{extra}} = \frac{z' J'}{z_{ab} J_{ab}} \quad (24)$$

avec $E \ll 1$.

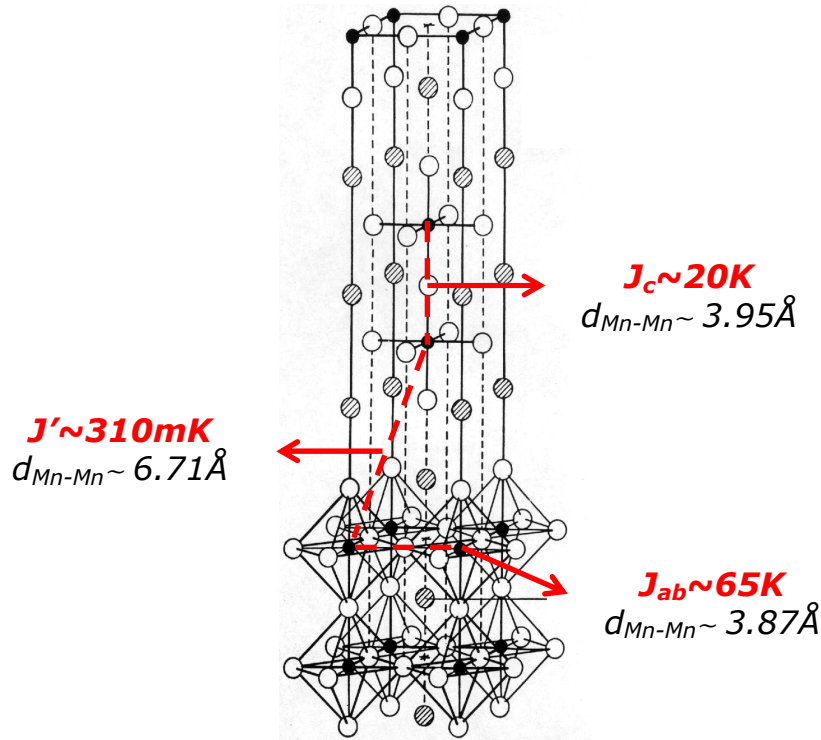


Figure 10: distances (d'après [8]) et couplages magnétiques (d'après [9]) entre les spins électroniques portés par les noyaux de manganèse.

z_{ab} , z_c et z' spécifient respectivement les nombres de premiers voisins à l'intérieur d'un plan, dans le plan adjacent à l'intérieur du feuillet double pérovskite et dans le plan adjacent dans la bi-couche suivante. L'écart le plus important par rapport au modèle de Heisenberg bidimensionnel (caractérisé par $E = R_{\text{intra}} = R_{\text{extra}} = H_{\text{dip.}} = 0$) vient de l'inévitable anisotropie XY quantifiée par E . E est simplement liée à la susceptibilité selon [001] extrapolée à OK, comme le montre un calcul élémentaire de champ moyen:

$$E = \frac{n \mu_0 (g_{[001]} \mu_B)^2}{z_{ab} J_{ab} \chi_{[001]}^{\text{corr.}}} \quad (25)$$

En prenant $J_{ab} \sim 65.1\text{K}$ de la référence 9, on obtient $\eta \sim 0.9985$. Ainsi, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ apparaît comme un bon modèle XY avec cependant des couplages entre plans $R_{\text{int ra}} \sim 7,4 \cdot 10^{-2}$ et $R_{\text{extra}} \sim 6,3 \cdot 10^{-3}$, estimés d'après [9].

$H_{\text{dip.}}$ représente l'Hamiltonien des interactions dipolaires à longue distance:

$$H_{\text{dip.}} = \sum_{\sigma, \tau} \left(\frac{\vec{\mu}_{\sigma} \cdot \vec{\mu}_{\tau}}{r_{\sigma\tau}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{\sigma} \cdot \vec{r}_{\sigma\tau})(\vec{\mu}_{\tau} \cdot \vec{r}_{\sigma\tau})}{r_{\sigma\tau}^5} \right) \quad (26)$$

ou $\vec{r}_{\sigma\tau}$ relie les moments classiques $\vec{\mu}_{\sigma} = g\mu_B \vec{S}_{\sigma}$ et $\vec{\mu}_{\tau} = g\mu_B \vec{S}_{\tau}$. Le champ dipolaire créé à la distance z dans la direction [001] par un groupe de spins corrélés, devient négligeable lorsque $\xi \ll z$, mais significatif lorsque la longueur de corrélation diverge à T_C . Bien que non négligeable ($\xi(135\text{K}) \sim 12.2\text{\AA} > 6.7\text{\AA}$, la distance approximative [8] entre deux Mn appartenant à deux plans adjacents de deux feuillets double pérovskite consécutifs), son impact sur les couplages magnétiques n'est pas évident à décrire car les spins Mn ne sont pas exactement alignés dans la direction [001]. Il devrait néanmoins constituer la contribution majeure à l'anisotropie XY [25]. En développant avec fruit un calcul de champ moyen, M.Drillon et P.Panissod [52a] ont montré que l'apport du seul champ dipolaire suffit à créer le ferromagnétisme à trois dimensions dans des matériaux moléculaires à structure en couches parfois distantes de plus de 30\AA [52]. Leur modèle s'articule autour de la résolution du système d'équations "self-consistant" habituel (Curie-Weiss, lire la référence 53), avec toutefois la prise en compte supplémentaire de la dépendance en température (via la longueur de corrélation magnétique $\xi(T)$ modélisée comme dans l'encadré de la figure 6) du coefficient de couplage entre le champ dipolaire $H_{\text{dip.}}$ et la moyenne thermique de la composante verticale du moment magnétique $\langle \mu_z \rangle_T$ [52a,53]. La figure 10bis montre une simulation de construction de l'aimantation incluant les paramètres valables pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$: $J \sim 13.4\text{K}$ et une densité surfacique de spins $\sim 0.48\mu_B \cdot \text{\AA}^{-2}$. Sous réserve des approximations du modèle, on peut dire que les interactions dipolaires seules génèreraient une $T_C \sim 67.6\text{K}$, ce qui précise bien le rôle complémentaire des couplages résiduels J' , sans lesquels la température de Curie n'atteindrait pas 108K .

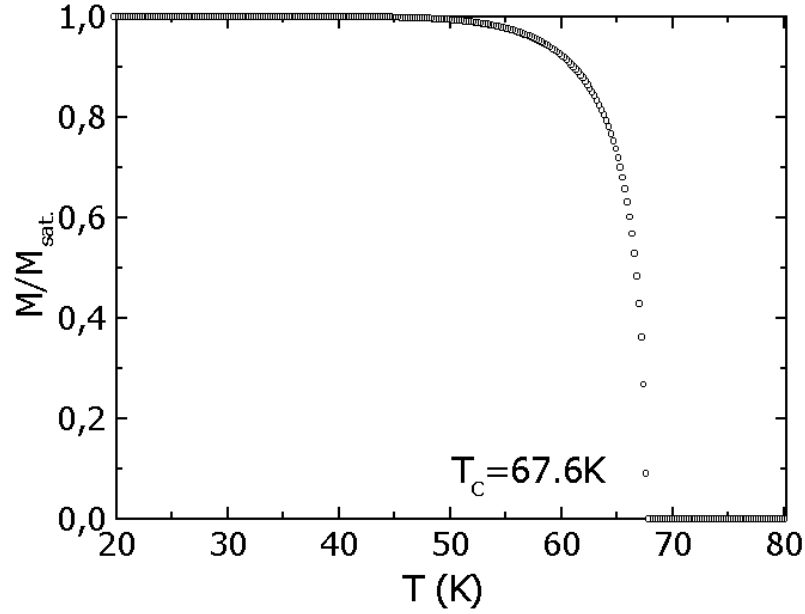


Figure 10bis: courbe d'aimantation "dipolaire" pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ simulée par ordinateur [52a], avec $J \sim 13.4\text{K}$ et une densité surfacique de spins $\sim 0.48 \mu_B \cdot \text{\AA}^{-2}$.

D'après le modèle de M.Takahashi, établi pour un seul plan, nous devons considérer J comme une constante de couplage effective entre deux plans du même feuillet double pérovskite. Notre valeur, $J \sim 13.4\text{K}$, reste faible eu égard à celles de la référence 9, $J_{\text{ab}} \sim 65.1\text{K}$ and $J_c \sim 20\text{K}$. Apportons ici une précision. Les expressions (15) et (16) sont rigoureusement établies pour un système dit "quantique" (faible valeur du spin), et sur l'intervalle de température $k_B T \ll JS$. Manifestement, cette condition n'est pas assurée dans notre cas. Pour la limite classique ($S \rightarrow \infty$), et la gamme de température $JS^2 \gg k_B T \gg JS$, la divergence de la susceptibilité se trouve légèrement modifiée:

$$\chi = \frac{ng^2 \mu_B^2 \mu_0}{128\pi e^\pi J^2 S^4} k_B T \exp\left(\frac{4\pi JS^2}{k_B T}\right) \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \frac{k_B T}{JS^2} + \vartheta \left(\frac{k_B^2 T^2}{J^2 S^4}\right) \right] \quad (27)$$

Dans notre cas, l'inégalité de validité de (27) n'est pas non plus vérifiée. Le "crossover" classique \Rightarrow quantique a lieu pour $k_B T \sim JS$, aussi avons-nous tenté un ajustement de nos données avec une combinaison linéaire des expressions (15) et (27), en ajoutant le coefficient pondérant chacune d'elle comme un paramètre libre. L'ajustement converge toujours vers le modèle quantique. Autrement dit, même si l'ajustement montré dans la figure 6 est le meilleur que nous ayons obtenu, il ne correspond pas à la réalité physique. Ceci n'est pas surprenant puisque possédant une $T_c \sim 108\text{K}$ sans anisotropie d'Ising, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ne peut pas constituer un bon modèle bidimensionnel. A ces objections nous ajouterons aussi que d'une part, le domaine de

température de validité du concept des ondes de spin indépendantes reste tel que $M \geq \sim 0.7M_{\text{sat}}$. [48], d'autre part, le modèle de M.Takahashi ignore l'anisotropie de type XY, qui se révèle vers $\sim 157\text{K}$, ainsi qu'une possible coexistence de corrélations antiferromagnétiques. Le désaccord de courbure entre son modèle (établi pour des plans totalement découplés) et nos données expérimentales pourrait peut-être se corriger par un facteur pré-exponentiel fonction de la température, ou bien un exposant dans l'argument de l'exponentielle, mais toutes les tentatives d'ajustements menées avec les modèles incluant des corrections d'ordre supérieur [18] ou bien à base de fonctions de Green [46], ou encore mettant en œuvre la technique du groupe de renormalisation [49], ont échoué. Le développement en série de puissances à haute température proposé dans la référence 50, se montre aussi inefficace à rendre compte de nos mesures. L'origine physique des différences entre notre valeur de J et celle de la référence 9 peut se trouver ailleurs. Les constantes de couplages extraites des mesures magnétiques et de dispersion d'ondes de spins résultent toujours d'un modèle de superéchange pur, alors que pour d'aucuns le mécanisme liant couplage magnétique à la délocalisation des électrons de conduction relève, en première approche, du double échange. D'un côté, l'utilisation des modèles d'Ising, XY ou de Heisenberg semble justifiée par le fait que 85% ($S_{t_{2g}}$) des moments magnétiques électroniques sont localisés, de l'autre, la conductivité non négligeable du matériau [26] empêche une confiance absolue en eux. L'ensemble des remarques de ce paragraphe indiquent bien que nous évoluons sur un terrain où les informations expérimentales disponibles devancent largement leur compréhension théorique actuelle.

Approfondissons un peu plus notre réflexion. Dans ce matériau, l'anisotropie magnétique possède deux origines distinctes:

- ☞ le couplage spin-orbite (comme perturbation du champ cristallin) d'un octaèdre MnO_6 allongé, qui promeut une anisotropie de type Ising [39];

- ☞ les interactions dipolaires entre les moments dans les blocs pérovskite, favorisant une anisotropie de type XY.

Tandis que la première présente un caractère local, dépendant des déformations de la maille élémentaire, la seconde, de par la longue portée des interactions entre moments parallèles, caractérise un comportement collectif. Ces deux processus entrent en compétition et l'anisotropie magnétique globale résulte de leur amplitude relative qui varie, bien sûr, avec la température. De l'ambiante à T_C , la distorsion des octaèdres MnO_6 diminue [15]. Simultanément, la longueur de corrélation augmente continûment (et atteint, par exemple, $\sim 2a$ à $\sim 160\text{K}$). Au voisinage de T_C , la distorsion est minimale alors que la longueur de corrélation diverge. Au refroidissement à plus basse température, les

octaèdres MnO_6 s'allongent à nouveau, mais ξ reste infinie. Par conséquent, on s'attend à une isotropie (comportement de Heisenberg) à haute température (et même à l'ambiante puisque le facteur de tolérance $t \sim 0.99$ [8], $\langle \text{Mn-O} \rangle_{\text{ap.}} / \langle \text{Mn-O} \rangle_{\text{éq.}} \sim 1.016$ [56] et $\xi \sim 2.6 \text{ \AA}$), résultant de l'équilibre progressif entre les anisotropies d'Ising et de type XY à mesure que la température diminue. Celui-ci bascule vers $\sim 157 \text{ K}$. L'anisotropie XY persiste dans la phase ferromagnétique mais se trouve à nouveau partiellement (re)compensée par celle de type Ising quand la température tend vers zéro kelvin. Cette tendance explique qualitativement pourquoi les "crossovers" avec les dimensionalités de spin et d'espace sont inversées en température, à en juger par les intensités du couplage spin-orbite et des interactions dipolaires (quantifiées par K à 20K), et des couplages tridimensionnels (quantifiés à 50K dans la référence 9). En fait, notre estimation de K n'est clairement pas pertinente pour le comportement critique, et constitue un cinquième du pseudo-gap dipolaire introduit ad hoc par S.Rosenkranz *et alii* [9] pour améliorer la qualité des ajustements desquels ils extraient les valeurs de J. De plus, celles-ci ont été déterminées à 50K, où $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ est métallique [11], alors que la nôtre provient des mesures réalisées sur l'intervalle de température ($134 \leq T \leq 320$)K, où $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ est isolant [11,40]. Dans le cadre du double échange, ferromagnétisme et délocalisation des électrons e_g sont intimement liés. De plus, remarquons qu'avec les valeurs des intégrales d'échange de [9], un calcul élémentaire de champ moyen (voir dans l'annexe 3) aboutit à une température de Curie paramagnétique $\theta_p \sim 477 \text{ K}$, bien plus grande que celle mesurée par J.S.Zhou *et alii* [41], $\theta_p \sim 220 \text{ K}$, ou par nous-même $\theta_p \sim 278 \text{ K}$. Au passage, on remarque que le formalisme de J.Souletie donne un $\gamma = \frac{\theta_p}{T_C} \sim 2.6$ (contre ~ 1.4 pour un ferromagnétique 3D), reflétant l'existence de fluctuations critiques réduisant T_C par rapport à θ_p . L'évolution de J avec la métallicité (et par extension du *volume* du cristal) dans un aimant du type double échange reste une question posée [47]. Les anisotropies relatives (E , R_{intra} , R_{extra}) dont nous disposons étant valables à basse température, nous n'avons pas pu évaluer les exposants de "crossovers".

Les valeurs de la longueur de corrélation modélisée avec le modèle quantique de M.Takahashi sont en bon accord quantitatif avec les mesures de diffusion inélastique des neutrons [20]. Le point remarquable vient de ce que les corrélations 2D ne se développent pas rapidement (ainsi que l'ont aussi noté plusieurs auteurs [10d,20a]), ce qui plaide en faveur d'une transition de nature tridimensionnelle. Cette caractéristique n'a rien de surprenant puisque les fluctuations critiques sont stabilisées par le fort couplage entre les plans d'un même bloc pérovskite. Aucun ajustement décent avec la loi de Curie-Weiss n'a été obtenu dans la zone de température ambiante, suggérant que les corrélations à (très) courte portée survivent au-dessus de T_2^* (sur la figure 6, on voit que l'inverse de la susceptibilité s'éloigne de la linéarité vers $T \sim 420 \text{ K}$).

La présence d'une double inflexion constitue indéniablement la caractéristique la plus intrigante de cette transition [55]. On peut toujours invoquer une distribution de point critique à deux pics, provenant d'une séparation "à la Battle" en deux phases $n=2$, possédant deux distributions distinctes $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ [27]. Mais ce phénomène n'a jamais été mis en évidence dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, ni sous forme de poudre, ni sous forme de monocristal, et les caractérisations par diffraction des neutrons sur nos monocristaux ne l'ont pas révélé non plus [19,28]. Il paraît également peu raisonnable de croire qu'un "crossover" $2\text{D} \Rightarrow 3\text{D}$ puisse déboucher sur une double inflexion, car le passage d'une dépendance en température à l'autre s'opère continûment [42]. Une autre possibilité réside dans l'aimantation des défauts d'intercroissance à l'approche du point critique: ces derniers créeraient un champ d'échange supplémentaire aléatoirement distribué entre eux et les blocs $n=2$ voisins. Cependant, ainsi que nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3] b), nous n'avons pas pu prouver expérimentalement cette hypothèse. Finalement, nous suspectons aussi la proximité d'un point tricritique [36] d'être à l'origine de ce phénomène autant que de l'arrondi de la transition.

5] Conclusion

Nous avons montré que $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ peut être considéré, en dessous de $\sim 420\text{K}$, comme un aimant de Heisenberg quasi-bidimensionnel avec des écarts notoires au modèle idéal: d'une part, l'anisotropie XY due à la compétition entre couplage spin-orbite et interactions dipolaires ($\mu_0 H_A \sim 132\text{mT}$ à basse température), d'autre part, les couplages tridimensionnels résiduels entre les blocs de couches pérovskite. Ces écarts déclenchent successivement un "crossover" avec la dimensionalité du paramètre d'ordre à $T \sim 157\text{K}$, puis un autre avec celle du réseau à $T \sim 117\text{K}$. Le développement timide des corrélations bidimensionnelles au dessus de T_C ($\xi(135\text{K}) \sim 12.2\text{\AA}$), ainsi que nos estimations quantitatives ($\delta = (4.3 \pm 1.1)$ et $\gamma \sim 1.4$ au voisinage de T_C) nous incitent à croire au caractère essentiellement tridimensionnel de la transition ferromagnétique dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Bibliographie

- [1] Introduction to phase transitions and critical phenomena, H.E.Stanley, Clarendon press, Oxford, (1971).
- [2] Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications: phénomènes critiques des transitions de phase et autres, G.Toulouse et P.Pfeuty, Université de Paris-Sud (Ed.), (1975).
- [3] P.G. de Gennes, La Recherche, 5 (1974) 1022.
- [4] D.J.Wallace, Physics Bulletin, (octobre 1976) 447.

- [5]** J.P.Renard, dans: Magnetic phase transitions in low-dimensional systems, Organic and inorganic low-dimensional crystalline materials, P.Delhaes and M.Drillon (Ed.), Plenum Publishing Corporation, (1987).
- [6]** Magnetic properties of layered transition metal compounds, Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures, Volume 9, L.J. de Jongh (Ed.), Kluwer Academic Publishers, (1990).
- [7]** L.J. de Jongh et R.Block, Physica, 79 B (1975) 568.
- [8]** R.Seshadri, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau et C.N.R.Rao, Chem.Mater., 9 (1997) 270.
- [9]** S.Rosenkranz, R.Osborn, J.F.Mitchell, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn et S.K.Sinha, J.Appl.Phys., 87 (2000) 5816.
- [10]** **a**, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou et J.D.Jorgensen, dans: Structural response to orbital, spin and charge ordering, Colossal Magnetoresistive Oxydes, Advances in Condensed Matter Science, Volume 2, Y.Tokura (Ed.), Gordon & Breach Science Publishers, (2000) 187; **b**, S.D.Bader, R.M.Osgood III, D.J.Miller, J.F.Mitchell et J.S.Jiang, J.Appl.Phys., 83 (1998) 6385; **c**, C.D.Potter, M.Swiatek, S.D.Bader, D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, D.J.Miller, D.G.Hinks et J.D.Jorgensen, Phys.Rev.B, 57 (1998) 72; **d**, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, C.D.Potter, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks et S.D.Bader, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 453 (1997) 343.
- [11]** Y.Moritomo, A.Asamitsu, H.Kuwahara et Y.Tokura, Nature, 380 (1996) 141.
- [12]** S.T.Bramwell et P.C.W.Holdsworth, J.Phys.: Condens.Matter, 5 (1993) 53.
- [13]** J.E.Gordon, S.D.Bader, J.F.Mitchell, R.Osborn et S.Rosenkranz, Phys.Rev.B, 60 (1999) 6258.
- [14]** R.Osborn, S.Rosenkranz, D.N.Argyriou, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha, J.F.Mitchell, K.E.Gray et S.D.Bader, Phys.Rev.Lett., 81 (1998) 3964.
- [15]** J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, C.D.Potter et S.D.Bader, Phys.Rev.B, 55 (1997) 63.
- [16]** A.Anane, thèse de l'université Paris VI, (1998) pages 39-43.
- [17]** G.Zheng, M.Pardavi-Horvath, X.Huang, B.Keszei et J.Vandlik, 40th MMM, Philadelphia, (1995) paper EP-21.
- [18]** **a**, M.Takahashi, Phys.Rev.Lett., 58 (1987) 168; **b**, M.Takahashi, Prog.Th.Phys.Suppl., n°87 (1986) 233; **c**, M.Takahashi, Phys.Rev.B, 36 (1987) 3791.
- [19]** D'après L.Vasiliu-Doloc (communication privée), les mesures du paramètre d'ordre magnétique par diffusion des neutrons, réalisées sur un monocristal de volume approximatif 0.4cm³, montrent une distribution gaussienne de température critique avec un écart standard de ~2K, cohérent avec nos mesures de susceptibilités (~1.5K), correspondant à un écart standard sur la concentration nominale en trous d'environ 0.5%

dans la direction de croissance ($\sim 3\text{cm}$). De telles variations de composition sont indétectables par les analyses chimiques ICP/AES puisque noyées dans la barre d'erreur.

[20] **a**, D.N.Argyriou, T.M.Kelley, J.F.Mitchell, R.A.Robinson, R.Osborn, S.Rosenkranz, R.I.Sheldon et J.D.Jorgensen, *J.Appl.Phys.*, 83 (1998) 6374; **b**, S.Rosenkranz, R.Osborn, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha et J.F.Mitchell, *cond-mat/9909059*, 03/09/1999.

[21] **a**, F.J.Himpsel, J.E.Ortega, G.J.Mankey et R.F.Willis, *Advances in Physics*, 47 (1998) 511; **b**, J.P.Renard, dans: *Magnetic ultrathin films and multilayers: an overview, Magnetism and synchrotron radiation*, E.Beaurepaire, B.Carrière et J.P.Kappler (Eds.), Les Editions de Physique, (1997).

[22] Y.Moritomo, Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Tokura et Y.Matsui, *Phys.Rev.B*, 51 (1995) 3297.

[23] **a**, F.Huang, M.T.Kief, G.J.Mankey et R.F.Willis, *Phys.Rev.B*, 49 (1994) 3962; **b**, C.A.Ballentine, R.L.Fink, J.Araya-Pochet et J.L.Erskine, *Phys.Rev.B*, 41 (1990) 2631; **c**, H.J.Elmers, J.Hauschild, H.Höche, U.Gradmann, H.Bethge, D.Heuer et U.Köhler, *Phys.Rev.Lett.*, 73 (1994) 898.

[24] A.Dupas et J.P.Renard, *C.R.Acad.Sc.Paris Ser.B*, tome 275 (1972) 919.

[25] V.L.Pokrovsky et G.V.Uimin, dans: *Theory of two-dimensional magnets, Magnetic properties of layered transition metal compounds*, L.J. de Jongh (Ed.), Kluwer Academic Publishers, (1990) p.81.

[26] Nous reviendrons sur le transport au chapitre 4: pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\rho_{[110]}(\sim 300\text{K}) \sim 4.10^4 \mu\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{[110]}(\sim 129\text{K}) \sim 10^6 \mu\Omega.\text{cm}$.

[27] **a**, P.D.Battle, M.A.Green, N.S.Laskey, J.E.Millburn, L.Murphy, M.J.Rosseinsky, S.P.Sullivan et J.F.Vente, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 552; **b**, P.D.Battle, D.E.Cox, M.A.Green, J.E.Millburn, L.E.Spring, P.G.Radaelli, M.J.Rosseinsky et J.F.Vente, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 1042.

[28] M.Braden, communication privée. Les mesures menées sur un monocristal de composition chimique $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.65}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et de volume $\sim 0.5\text{cm}^3$. Cet échantillon contiendrait moins de 0.5% massique de la phase $n=1$ et moins de 2% massique de la phase pérovskite.

[29] Vincent Hardy et Alexandre Wahl, Laboratoire de Cristallographie et de Sciences des Matériaux, CRISMAT-ISMRA, UMR 6508, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France, tél.: (33) 02 31 45 29 13, fax: (33) 02 31 95 16 00, e-mail: vincent.hardy@ismra.fr

[30] Voir en fin de bibliographie.

[31] L.Vasiliu-Doloc, S.Rosenkranz, R.Osborn, S.K.Sinha, J.W.Lynn, J.Mesot, O.H.Seeck, G.Preosti, A.J.Fedro et J.F.Mitchell, *Phys.Rev.Lett.*, 83 (1999) 4393.

- [32]** J.Souletie, *J.Phys.Fr.*, 49 (1988) 1211; lire aussi E. du Trémolet de Lacheisserie, dans: *Magnétisme, I-Fondements*, Collection Grenoble Sciences, dirigée par Jean Bornarel, Presses Universitaires de Grenoble, (1999) page 327.
- [33]** W.J.Camp et J.P.Van Dyke, *J.Phys.C*, 8 (1975) 336. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une divergence en loi de puissance.
- [34]** D.M.Lublin, *Phys.Rev.Lett.*, 34 (1975) 568.
- [35]** J.M.Kosterlitz, *J.Phys.C*, 7 (1974) 1046.
- [36]** **a**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Hirota, K.Ohoyama, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Soc.Jap.*, 69 (2000) 1606; **b**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Ohoyama, K.Hirota, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Chem.Sol.*, 60 (1999) 1161; **c**, C.D.Ling, J.E.Millburn, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, J.Linton et H.N.Bordallo, *Phys.Rev.B*, 62 (2000) 15096.
- [37]** R.J.Harrison, S.A.T.Redfern et H.St.C.O'Neill, *Am.Miner.*, 83 (1998) 1092. Notons qu'il subsiste, dans tous les cas de figures, une distribution cationique dans la cage pérovskite et que par conséquent $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ne vérifie pas le théorème de Nernst.
- [38]** T.G.Perring, G.Aeppli, Y.Moritomo et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 78 (1997) 3197.
- [39]** V.Skumryev, F.Ott, J.M.D.Coe, A.Anane, J.P.Renard, L.Pinsard-Gaudart et A.Revcolevschi, *Eur.Phys.J.B*, 11 (1999) 401.
- [40]** Nous anticipons le quatrième chapitre consacré au magnéto-transport.
- [41]** J.S.Zhou, J.B.Goodenough et J.F.Mitchell, *Phys.Rev.B*, 58 (1998) 579.
- [42]** E.K.Riedel et F.J.Wegner, *Z.Phys.*, 225 (1969) 195.
- [43]** N.F.Mott, dans: *Metal-insulator transitions*, Taylor & Francis Ltd, London, première édition, (1974).
- [44]** T.Ishikawa, T.Kimura, T.Katsufuji et Y.Tokura, *Phys.Rev.B*, 57 (1998) 8079.
- [45]** A.P.Ramirez, P.Schiffer, S.W.Cheong, C.H.Chen, W.Bao, T.T.M.Palstra, P.L.Gammel, D.J.Bishop et B.Zegarski, *Phys.Rev.Lett.*, 76 (1996) 3188.
- [46]** **a**, K.Yamaji et J.Kondo, *Phys.Lett.*, 45 (1973) 317; **b**, F.Suzuki, N.Shibata et C.Ishii, *J.Phys.Soc.Jap.*, 63 (1994) 1539.
- [47]** D.I.Khomskii et G.A.Sawatzky explicitent quelques "constantes" d'échange dans: *Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides*, *Sol.St.Comm.*, 102 (1997) 87.
- [48]** P.Bruno, *Phys.Rev.B*, 43 (1991) 6015.
- [49]** **a**, D.S.Fisher et D.R.Nelson, *Phys.Rev.B*, 16 (1977) 2300; **b**, S.H.Shenker et J.Tobochnik, *Phys.Rev.B*, 22 (1980) 4462.
- [50]** N.W.Dalton et D.W.Wood, *Proc.Phys.Soc.*, 90 (1967) 469. Dans cet article les auteurs comparent les résultats obtenus par développements en série de puissances à haute température avec ceux résultant de la méthode des fonctions de Green (dans

l'approximation des phases réparties au hasard pour le découplage de celles-ci). Aucune des expressions proposées ne s'ajuste avec nos données expérimentales.

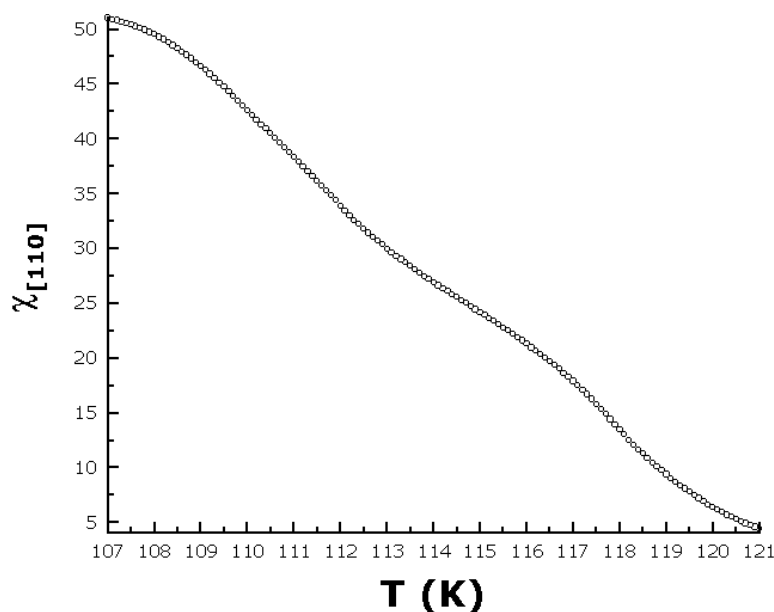
[51] D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.B.Goodenough, O.Chmaissem, S.Short et J.D.Jorgensen, Phys.Rev.Lett., 78 (1997) 1568.

[52] **a**, Marc Drillon, communications privées et: M.Drillon et P.Panissod, J.Magn.Magn.Mat., 188 (1998) 93; **b**, P.Rabu, J.M.Rueff, Z.L.Huang, S.Angelov, J.Souletie et M.Drillon, à paraître dans Polyhedron, (2001).

[53] Michel Héritier, cours du DEA de Physique des Solides: "Mécanique Statistique et Transitions de Phases", (1998) disponible à l'adresse: <http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale/>; lire plus particulièrement le chapitre 1, pages 33-35 et le chapitre 4, pages 10-12.

[54] J.E.Gordon, M.L.Tan, R.A.Fisher et N.E.Phillips, Sol.St.Comm., 69 (1989) 625.

[55] La figure ci-dessous montre la susceptibilité apparente selon [110] pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, agrandie dans la zone critique.



[56] D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.D.Jorgensen, J.B.Goodenough, P.G.Radaelli, D.E.Cox et H.N.Bordallo, Austr.J.Phys., 52 (1999) 279.

[57] Cette propriété remarquable, communément appelée "théorème de Mermin-Wagner" [58,59], reste établie dans le cas d'un hamiltonien incluant les modèles de Zener modifié [60], de Hubbard étendu et d'échange s-d comme autant de cas particuliers [61].

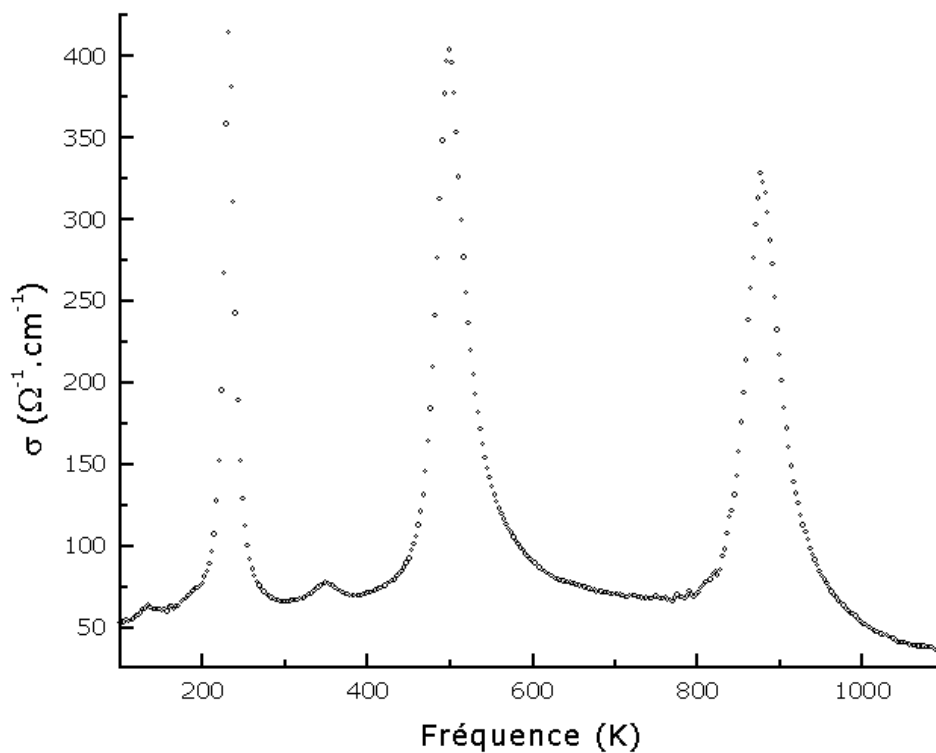
[58] N.D.Mermin et H.Wagner, Phys.Rev.Lett., 17 (1966) 1133.

[59] A.Gelfert et W.Nolting, J.Phys.: Cond.Matter, 13 (2001) 505.

[60] L.C.Bartel, Phys.Rev.B, 7 (1973) 3153.

[61] S.Robaszekiewicz et R.Micnas, Phys.Stat.Sol.B, 73 (1976) 35.

[30] Les mesures de réflectivité absolue (par comparaison avec celle de l'or) ont été réalisées à température ambiante entre $\sigma = 30\text{cm}^{-1}$ et $\sigma = 6000\text{cm}^{-1}$ (infra-rouge moyen et infra-rouge lointain), au laboratoire de Physique du Solide de l'ESPCI à Paris, par A.F.Santander-Syro et moi-même, avec l'aimable autorisation de N.Bontemps. Le spectromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS66v/s est équipé d'un détecteur DTGS pour l'infra-rouge moyen et d'un bolomètre de germanium pour l'infra-rouge lointain. La conductivité optique a été extraite par transformée de Kramers-Kronig en utilisant, comme extrapolation à basse fréquence la réflectivité d'un isolant, et à haute fréquence une réflectivité constante plus une réponse type électron libre à très haute énergie ($\sim 10^6\text{cm}^{-1}$). La figure ci-dessous montre la conductivité optique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ calculée par transformée de Kramers-Kronig de la réflectivité mesurée à 300K. Nous avons ignoré les deux petits pics à 132K et 349K dans le modèle (18bis).



Chapitre 4

Le magnétotransport dans la solution solide $\text{La}_{1.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

“Les jeux de nos petits laboratoires de physique, de nos mesquines relations et de nos abstractions compliquées, sont bien loin d’offrir un intérêt comparable avec l’aspect immense de l’espace céleste, des nuages, des fleuves, des forêts, des créatures vivantes qui nous entourent.”
H. von Helmholtz, Exposé élémentaire de la transformation des forces naturelles (traduit de l’allemand par L.Pérard), 1869.

Nous abordons la préoccupation centrale de cette thèse, à savoir l’apport spécifique de ces manganites lamellaires dans l’étude des phénomènes de transport intimement liés au magnétisme. Nous tenterons en particulier d’établir le rôle joué par la dimensionalité (réduite) des fluctuations critiques et par la couche isolante et non magnétique $(\text{La,Sr})\text{O}$, sur la propriété de magnétorésistance, en plaçant nos observations dans le contexte des pérovskites de manganèse tridimensionnelles. En outre, le parallèle entre les propriétés magnétiques, identifiées au chapitre précédent, et celles électriques sera systématiquement souligné. L’étude du comportement électronique à basse température a également fait l’objet d’une caractérisation plus poussée, incluant des mesures de RMN du ^{55}Mn .

1] Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental destiné à mesurer la résistance sous champ magnétique à température variable a été conçu et réalisé à l’Institut d’Electronique Fondamentale dans les années 80, par E.Velu, et son principe se trouve détaillé dans les thèses respectives d’A.Anane et de L.Reversat [1a,1b]. Celui-ci permet d’accéder à un domaine de température allant de 2 à 300K (avec une haute résolution), avec une régulation au dixième de kelvin (Lake Shore DRC-91 connecté à une résistance de platine pour l’intervalle [20,300]K, et une autre dite “carbon-glass” pour la gamme de température [2,50]K. La mesure de résistance se fait par la méthode des quatre fils (dans laquelle deux contacts servent à l’injection de courant –source de courant Keithley “2400 Source Meter”- et deux autres à la mesure de tension –nanovoltmètre Keithley “2182”-) et s’effectue “à la volée” au rythme de $8\text{mK}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit $28.8\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$). La température se mesure au moyen d’une résistance en alliage Rh-Fe placée près de l’échantillon, et dont la magnétorésistance se corrige par comparaison avec la résistance de platine. Cette correction n’est vraiment indispensable ($>1.5\text{K}$) qu’à champ fort ($>5\text{T}$) et à basse température ($<100\text{K}$). L’acquisition des mesures par ordinateur a été rendue possible grâce au logiciel “Mesrth” écrit par U.Ammerahl et T.Lorenz. Les monocristaux doivent être découpés (à l’aide d’une scie à fil, chapitre 2 paragraphe 2]) en parallélépipèdes

approximativement rectangles ($l_{[110]} \sim 10\text{mm}$, $h_{[001]} \sim 1\text{mm}$ et $L \sim 4\text{mm}$). Des fils d'or de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre sont fixés sur la surface du cristal avec de la laque d'argent. Pour favoriser le mouillage de celle-ci, nous avons pré-déposé des pistes métalliques (100\AA de Cr et 1000\AA d'Au) dans le bâti RIBER du CEETAM. Les fils d'or sont ensuite soudés aux pointes du porte-échantillon avec de l'indium. Avec des composés présentant une forte anisotropie de transport électronique, on peut légitimement s'inquiéter que dans la géométrie parallèle à $[001]$, on détecte également une contribution de ρ_{ab} . Pour éviter cela, nous avons adopté la géométrie de dépôt des contacts en "U" (inspirée de la référence 2): l'amenée de courant se fait par un fil d'or dont le trajet suit grosso-modo le contour rectangulaire de la surface " (\vec{a}, \vec{b}) " et le prélèvement de tension par un fil d'or pointant à l'intérieur de ce "U". De plus, nous avons confectionné un porte-échantillon bloquant le cristal et les contacts entre deux blocs de téflon pour éviter un basculement de ce dernier dans l'état ferromagnétique (et l'arrachement possible des contacts). C'est ainsi que nous avons réussi à réaliser toutes les mesures avec le champ magnétique parallèle au courant injecté dans la direction cristallographique voulue. Les mesures de résistivité de 300 à 1000K ont été effectuées sous air, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de $\pm 8\text{mK}\cdot\text{s}^{-1}$, par J.M.Bassat [3], de l'ICMCB à Bordeaux. Le cristal est monté sur une tige d'alumine et les fils de platine fixés avec une laque du même métal, recuite préalablement à la mesure.

2] Résultats et discussion

Nous décomposerons notre analyse en trois domaines de température. Ce que nous appellerons "haute température" désignera la région $T > T_{i-m}$, avec T_{i-m} la température de transition isolant \Rightarrow métal, c'est-à-dire la température du maximum de résistivité. La zone intermédiaire, le "voisinage de la transition isolant \Rightarrow métal", correspondra à l'intervalle $T_{m-i} \leq T \leq T_{i-m}$, avec T_{m-i} la température de transition métal \Rightarrow isolant, c'est-à-dire la température du minimum de résistivité. Enfin, le domaine des "basses températures" indiquera au lecteur la plage de température ou la résistivité remonte, pour $T < T_{m-i}$.

a) A haute température

La figure 1 montre la dépendance en température de la résistivité pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ mesurée jusqu'à 1000K (soit $\sim 7.7T_{i-m}$). Nous avons porté également les résultats des meilleurs ajustements non linéaires entre celle-ci et les diverses lois ((2),(4),(7),(9), et (10) de l'annexe 4) la régissant (du moins, en théorie). Dans la direction $[110]$, le modèle de semiconduction classique l'emporte sur la plage de

température [165,1000]K, avec $\rho_0 \approx 2.10^{-5} \Omega.m$ et $E_{act.} / k_B \approx 937,2K \sim 1,07\hbar\omega_3 / k_B$ (le troisième phonon optique, référence [30] du chapitre 3). Cette énergie d'activation ne s'inscrit pas dans la courbe, aux vertus prétendues universelles, $T_{i-m}=f(E_{act.})$ [4, et les références dedans]. Au-delà de cet aspect numérique, nous voudrions mettre en exergue le fait qu'un ajustement mené sur l'intervalle de température s'arrêtant à l'ambiante (soit $\sim 2.4T_{i-m}$), en laissant deux paramètres libres, ne permet pas de discriminer entre les divers modèles (2),(4),(7),(9), et (10) de l'annexe 4, d'où l'impérieuse nécessité de disposer de mesures à plus haute température. Dans la direction [001], et sur le même intervalle [165,1000]K, les modèles de semiconduction et de saut de polaron adiabatique ne s'ajustent pas de façon satisfaisante avec les mesures. Le seul ajustement décent s'obtient sur l'intervalle [400,1000]K avec une loi d'activation thermique classique ($\rho_0 \approx 7,3.10^{-4} \Omega.m$ et $E_{act.} / k_B \approx 961,3K$), et son extrapolation (en bleu cyanure sur la figure 1) jusqu'à 165K montre combien les données expérimentales s'écartent du modèle. C'est ainsi que transparaît le passage au travers des couches de raccordements isolantes et non magnétiques (La,Sr)O [45]. L'anisotropie de transport $\rho_{[001]}/\rho_{[110]}$, pour $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ en champ terrestre, passe d'environ 54 à 300K, à ~ 214 vers 120K (figure 2). Ceci indique une plus forte courbure de la décroissance exponentielle en température pour $\rho_{[001]}$ que pour $\rho_{[110]}$, peut-être due à la présence de corrélations de spin plus fortes dans les plans (\vec{a}, \vec{b}) que suivant \vec{c} . Une fois les spins quasiment alignés dans toutes les directions, le rapport $\rho_{[001]}/\rho_{[110]}$ devient pratiquement constant. De plus, aux températures supérieures à $\sim 425K$, ce rapport redevient constant, en bon accord avec le comportement (magnétique) de champ moyen observé au-delà de $\sim 420K$ (figure 6 du chapitre 3). Plusieurs auteurs ont rapporté l'existence de polarons dans la phase de haute température [7]. Comme les longueurs de corrélations électroniques et magnétiques restent décorréelées loin de T_C , puis divergent simultanément à T_C , les polarons n'adopteraient un caractère magnétique qu'au proche voisinage de la transition. Par ailleurs, E.L.Nagaev [8] a rappelé que les manganites constituent des composés insuffisamment polaires pour que l'on puisse admettre l'existence de polarons diélectriques. De plus, ce dernier concept ne paraît indispensable que pour une largeur de bande inférieure à 0.5eV [5]. Ce sont donc des polarons "Jahn-Teller", anisotropes, dont la nature statique (sur $\sim 10^{-12}s$ [7b]) se retrouve dans les caractérisations par diffraction des rayons X et des neutrons jusqu'à 300K, par exemple, le facteur de tolérance $t \sim 0.99$ [9] et $\langle Mn-O \rangle_{ap.} / \langle Mn-O \rangle_{\text{eq.}} \sim 1.016$ [10].

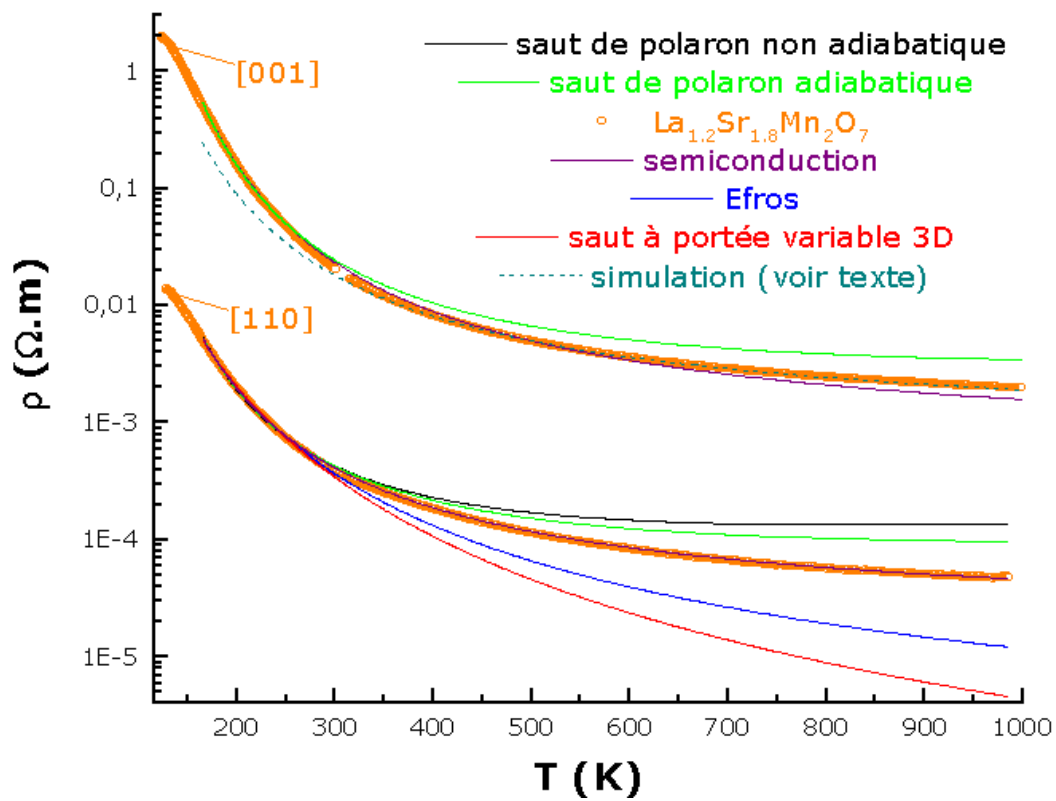


Figure 1: résistivité à haute température, sous champ terrestre, pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ confrontée aux modèles de transport les plus courants.

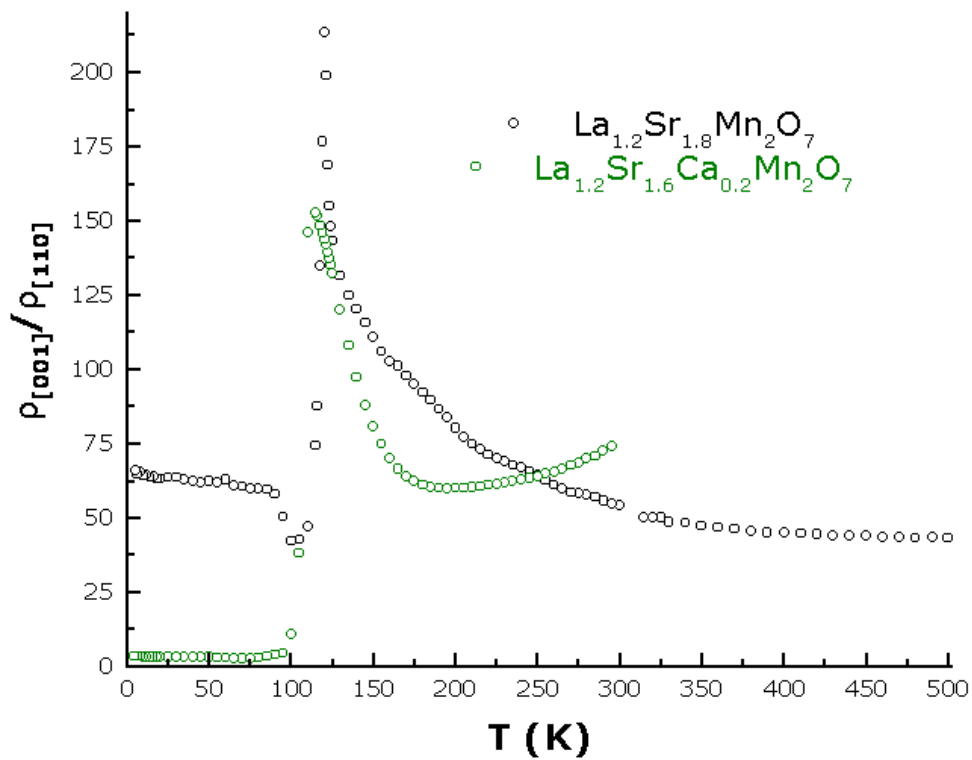


Figure 2: anisotropie de transport $\rho_{[001]}/\rho_{[110]}$, en champ terrestre, en fonction de la température pour les manganites $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

b) Au voisinage de la transition isolant \Rightarrow métal

La transition isolant \Rightarrow métal se produit de façon réversible vers $T_{i-m}\sim 128\text{K}$ (c'est-à-dire grosso-modo $\theta_D/2$ [11]) pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (figure 3). J.S.Zhou *et alii* [6] ont également mentionné l'absence d'hystérèse dans leurs mesures de résistivité sous pression. De plus, plusieurs études ont montré [12,13,14] que les diverses longueurs Mn-O évoluent rapidement mais continûment avec la température près de T_C . Ces observations indiquent nettement le caractère second ordre de la transition. L'existence de cette transition peut se comprendre à partir d'un raisonnement analogue à celui de la figure 1 de l'annexe 4: depuis l'ambiante jusqu'à T_{i-m} , le volume du cristal diminue par contraction thermique [12,13,14,15], et cet effet est accentué à la transition par magnétostriction. Il s'ensuit un recouvrement plus grand entre les orbitales impliquées dans le double-échange, d'où l'apparition d'un caractère métallique. Cette délocalisation, jugée comme telle uniquement d'après le critère $dp/dT>0$, a aussi lieu dans la direction [001], conformément au fait que l'ordre magnétique est tridimensionnel (on relèvera au passage l'anisotropie de transport à 50K, $\rho_{[001]}/\rho_{[110]}\sim 60$, comparée au rapport entre constantes de couplage déterminées à la même température par S.Rosenkranz *et alii* [16]: $5J'/(4J_{ab}+J_c)\sim 185$). Néanmoins, si l'on calcule la résistivité maximale pour un gaz d'électrons 2D, $\rho_{\max}=hc/4e^2\sim 1,3\cdot 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ (avec c le paramètre de maille, à l'ambiante, perpendiculaire aux plans pérovskite [17,18,19]), et que l'on confronte les valeurs de la résistivité au critère de Ioffe-Regel, $\rho<2\pi\rho_{\max}\sim 8\cdot 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ (condition traduisant un libre parcours moyen supérieur à la distance entre deux atomes [20]), on s'aperçoit que cette métallicité ne s'établit véritablement que dans les plans pérovskite de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et à basse température. Ceci semble également lié au fait qu'à 50K, les couplages magnétiques à l'intérieur des feuillets double pérovskite (J_{ab}, J_c) sont deux ordres de grandeur plus élevés que ceux entre blocs (J') [16]. Le dopage au calcium réduit la température de transition isolant \Rightarrow métal, $T_{i-m}\sim 104\text{K}$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$, et décale vers le haut la résistivité. Les valeurs de la résistivité à T_{i-m} restent bien plus élevées ($\rho_{[110]}(T_{i-m})\sim 1.4\ \Omega\cdot\text{cm}$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$) que celles des pérovskites [21,1a]. La dépendance abrupte en température de la résistivité sous T_{i-m} ne s'ajuste pas avec les modèles conventionnels (relations (5),(12),(13) ou (20) de l'annexe 4). Même dans la zone plus douce, $[T_{m-i}, 75]\text{K}$, les ajustements avec une loi du type $\rho(T)=\rho_0+aT^\alpha$ donnent des exposants α inattendus puisque supérieurs à 6 pour les deux compositions et dans toutes les directions. Ainsi que le soulignent indépendamment A.J.Millis [21] et J.B.Goodenough [44], la modélisation du comportement critique de la résistivité d'un aimant assujéti au double-échange reste un terrain à défricher. La figure 4 suggère en tous cas que la transition isolant \Rightarrow métal survient lorsque la longueur de corrélation

magnétique "décolle". Mais la riche complexité de ces manganites (annexe 4) trouve son origine dans la quasi-équivalence des énergies caractéristiques décisives dans la zone critique, toutes du même ordre de grandeur, et légèrement supérieures à la largeur de bande.

interaction	champ cristallin H_{CC}	couplage de Hund J_H	effet Jahn-Teller E_{JT}	corrélations électroniques (Hubbard) U	"gap" de transfert de charge $O_{2p} \rightarrow Mn_{e_g}$ Δ_{TC}	"gap" de transfert de charge $O_{2p} \rightarrow Mn_{t_{2g}\downarrow}$
énergie (eV)	$\sim 1.8^P$ [1a,22]	$\sim 2^{P \text{ et } rP}$ [23,24]	$\sim 1^P$ [23,24,22]	$\sim 2^{rP}$ [25]	$\sim 1^{rP}$ [24]	$\sim 4^{rP}$ [24]

Tableau 1: énergies caractéristiques. L'exposant "P" (resp. "rP") signifie que la détermination de la grandeur a été effectuée sur (La,Sr)MnO₃ (resp. La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇).

Dans un tel contexte, aucune approximation ne s'impose, et le tableau 1 montre en effet la difficulté de ranger ce manganite dans une classification "à la ZSA" [26]. Ces énergies sont deux à cinq ordres de grandeurs plus élevées que les couplages magnétiques $J_{ab} \sim 5.6meV$, $J_c \sim 1.7meV$, $J' \sim 0.025meV$ (à 50K, [16]), l'anisotropie XY $\sim 0.015meV$ (à basse température, chapitre 3), l'énergie d'activation déterminée en 2] a) $\sim 80.8meV$, ou encore les phonons optiques principaux $\hbar\omega_1 \sim 20meV$, $\hbar\omega_2 \sim 43meV$ et $\hbar\omega_3 \sim 75.5meV$ (référence [30] du chapitre 3). Nous vérifions bien que $J_H > H_{CC} > W_{e_g}$ (pour rendre compte de la polarisation totale en spin au niveau de Fermi, obtenue au chapitre 3) et même, si l'on admet avec M.Imada *et alii* [23, page 1220] un "gap" d'environ 1eV entre les deux sous-bandes de Hubbard e_g , que $W_{e_g} < 1eV$. Si l'on s'en tenait au critère $U > \Delta_{TC} > W$, c'est-à-dire si l'on oubliait que le couplage Jahn-Teller peut aussi ouvrir un "gap" dans la densité d'états au niveau de Fermi, La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ serait un isolant "ZSA" à transfert de charge. D'un autre côté, en comparant le temps de saut caractéristique d'un électron e_g d'un site Mn³⁺ à un autre site Mn⁴⁺, à ceux de vibration des oxygènes entre les cations manganèse ($\sim 1/\omega_3$) et de réorientation des orbitales moléculaires occupées, J.B.Goodenough a établi un critère prédisant le comportement itinérant des électrons: $W_{e_g} > \hbar\omega_3 > E_{JT}$ [44]. Il est clair que La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ ne remplit pas cette condition. Nous verrons à la fin du paragraphe c) β - que de récentes mesures de photoémission (ARPES) troublent ce schéma simpliste [25].

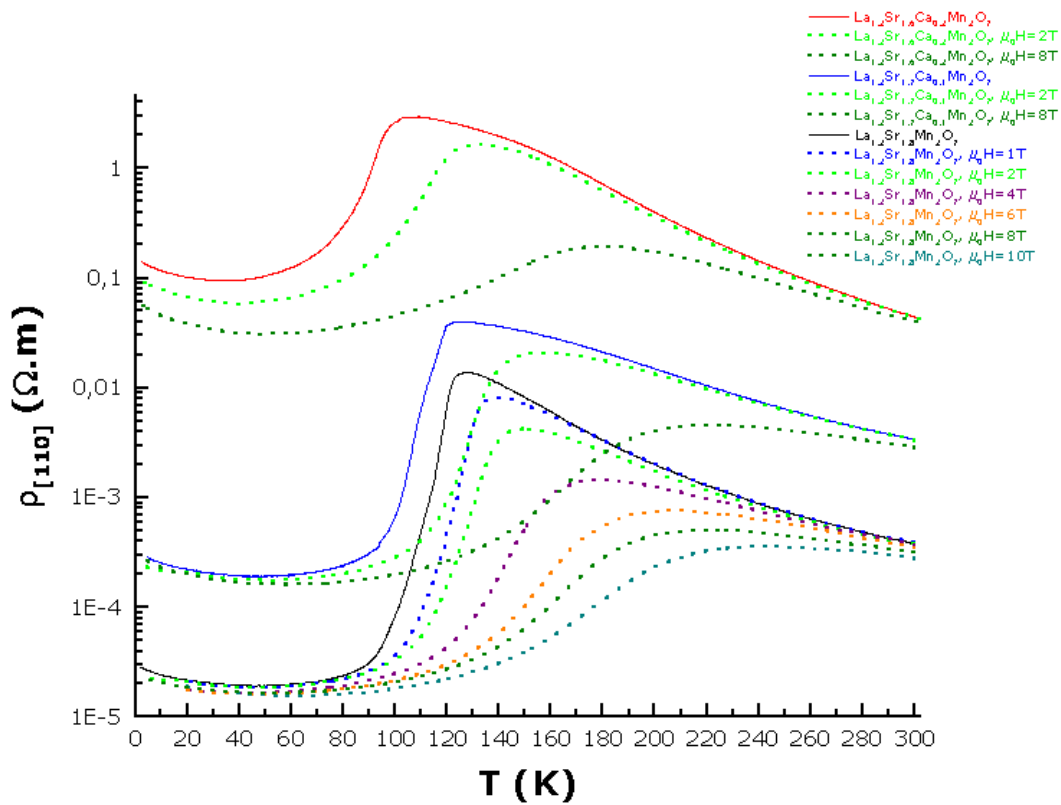
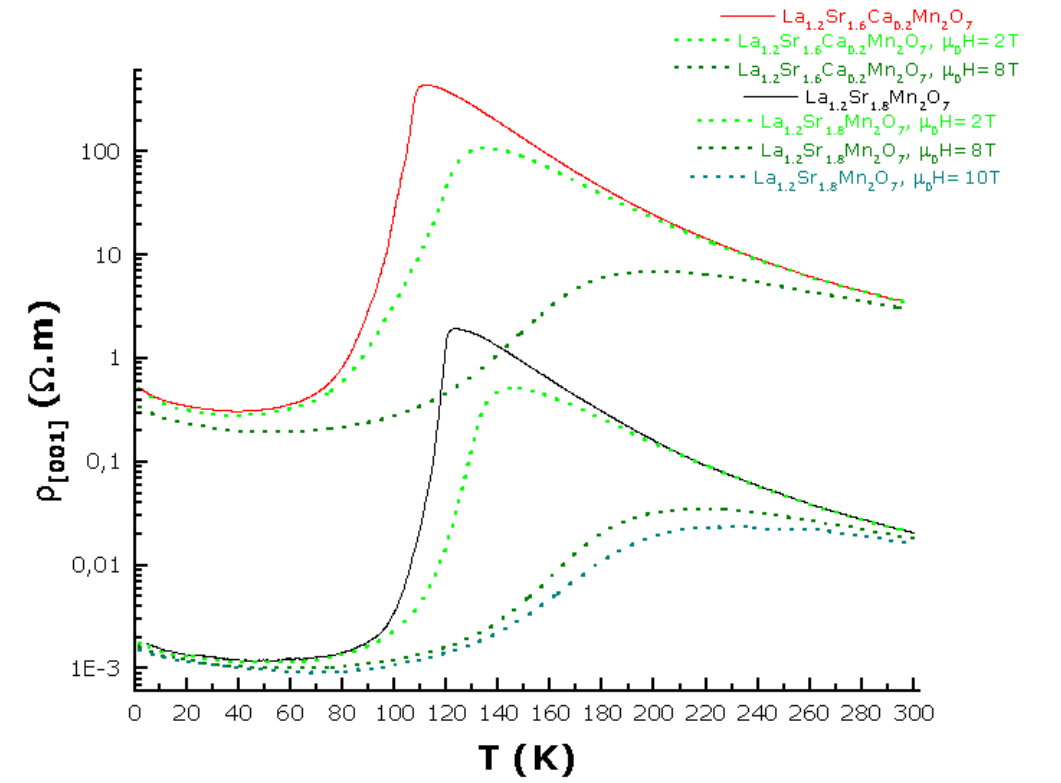


Figure 3: résistivités en température pour divers champs et compositions.

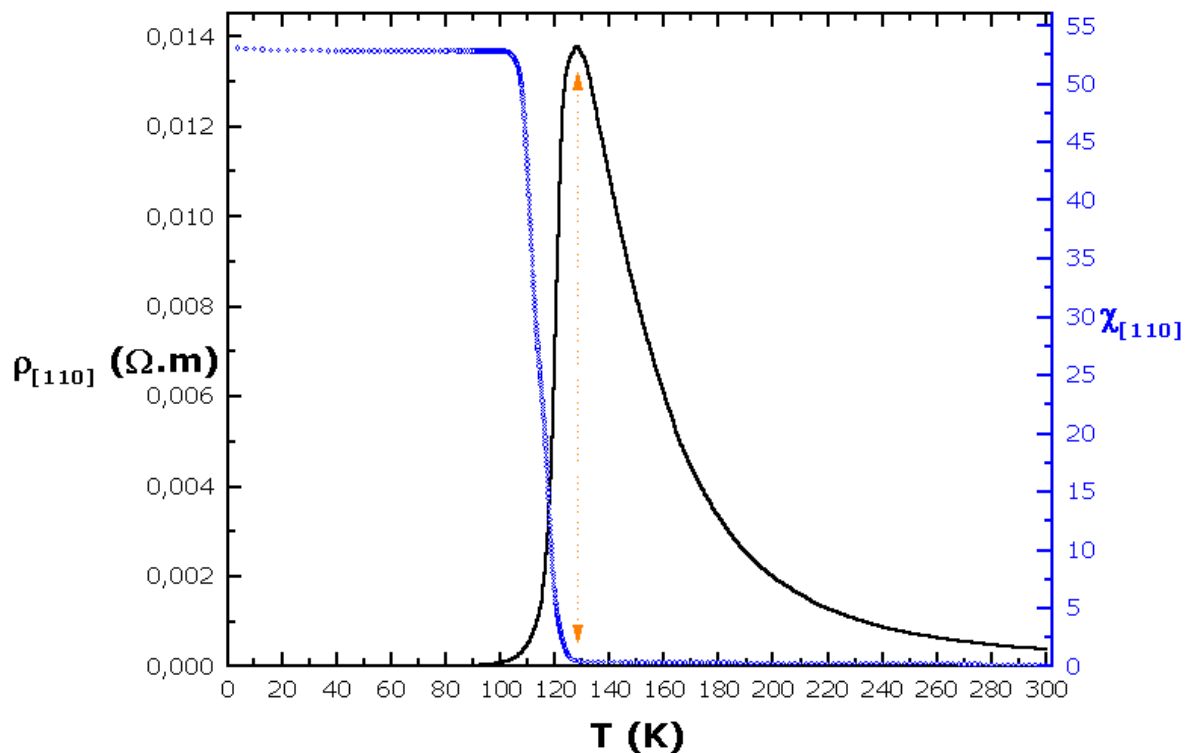


Figure 4: corrélation magnétisme-transport dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Les valeurs de magnétorésistance produites dans cette gamme de température se placent assez bien dans la courbe tracée pour les pérovskites polycristallines par K.Khazeni *et alii* [27] (voir sur les figures 5 et 7), satisfaisant l'idée d'un ordre magnétique tridimensionnel, mais une comparaison avec les données provenant d'études menées sur des monocristaux change ce point de vue. Si l'on extrapole aux basses températures les performances des pérovskites de manganèse dont les points de Curie se trouvent au voisinage de la température ambiante, il apparaît alors que $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ présente effectivement des valeurs de MR plus élevées (figure 7). Un examen plus soigneux du maximum de magnétorésistance amène une curieuse constatation. Celui-ci se trouve, pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ et dans les deux directions, en plein dans le régime des fluctuations 2D (vers $121\text{K} > T_d \sim 117\text{K}$, chapitre 3), suggérant ainsi que la dimensionnalité des fluctuations critiques influe quelque peu sur l'effet magnétorésistif. De surcroît, que ce maximum se situe à cette température s'accorde avec leur stabilité relative plus faible. Plusieurs auteurs [27,28] ont déjà expliqué les raisons pour lesquelles la magnétorésistance au voisinage de T_{i-m} atteint des valeurs aussi élevées. Dans un régime de transport à "haute température" exponentiellement décroissant (suivant les lois (2),(4),(7),(8bis),(9),(10) et (19) de l'annexe 4, par exemple), la résistivité à la température de transition isolant \Rightarrow métal augmente quand cette dernière

diminue. De plus, dans l'état métallique, la résistivité à la température de transition isolant \Rightarrow métal est d'autant plus basse que cette dernière l'est aussi (puisque que $\rho_{\text{réseau}}(T)$ augmente avec T croissant). L'addition de ces deux effets montre que la chute de résistivité sera d'autant plus violente que T_{i-m} est basse, et que par conséquent, l'effet du champ magnétique sera accru. Mais nos mesures sur monocristaux révèlent une autre caractéristique que ce simple effet de la température de transition isolant \Rightarrow métal. Sur la figure 3 on peut remarquer que pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (resp. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$), la résistivité chute de deux (resp. un) ordres de grandeurs à la transition dans la direction [110] contre trois (resp. trois) dans la direction perpendiculaire aux feuillets double pérovskite (de façon cohérente avec l'évolution de l'anisotropie de transport sur ce domaine de température). Les magnétorésistances obtenues dans la direction [001] s'avèrent, de facto, un peu plus élevées que celles des monocristaux de pérovskite $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, dont la température de Curie se situerait vers 100-120K. La couche isolante et non magnétique $(\text{La,Sr,Ca})\text{O}$ apporte donc bien une petite contribution à la magnétorésistance. On notera au passage que les mesures de résistivité effectuées sur des échantillons polycristallins n'ont pas mis en évidence cette particularité [47]. A 300K, soit $\sim 2.8T_C$, la magnétorésistance sous 8T calculée avec la définition de la figure 7, vaut grosso-modo $2 \cdot 10^{-1}$ pour toutes les compositions et dans les deux directions. Cet effet, de moindre amplitude que celui des pérovskites dont la température de Curie se trouve près de l'ambiante, s'explique par l'existence de faibles fluctuations magnétiques quasi-2D, apparaissant, par exemple, vers 420K pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (relire le chapitre 3).

c) A basse température

α - résistivité

A basse température, $\rho_{[001]}$ et $\rho_{[110]}$ en champ terrestre révèlent un comportement isolant identique, divergeant sur une large plage de température en $a - b \ln T$ (figure 6). Mais toujours dans cet intervalle, l'anisotropie de transport s'avère essentiellement constante, ce qui plaide en faveur d'un mécanisme de transport de charges commun, à la fois tridimensionnel et anisotrope, et non pour une localisation faible à deux dimensions. Les remontées de résistivité ($\sim 35-40\%$ dans la direction [110], $\sim 50\%$ dans la direction [001]) ne s'ajustent ni avec une loi d'activation thermique ou de saut à portée variable, ni avec une loi de puissance.

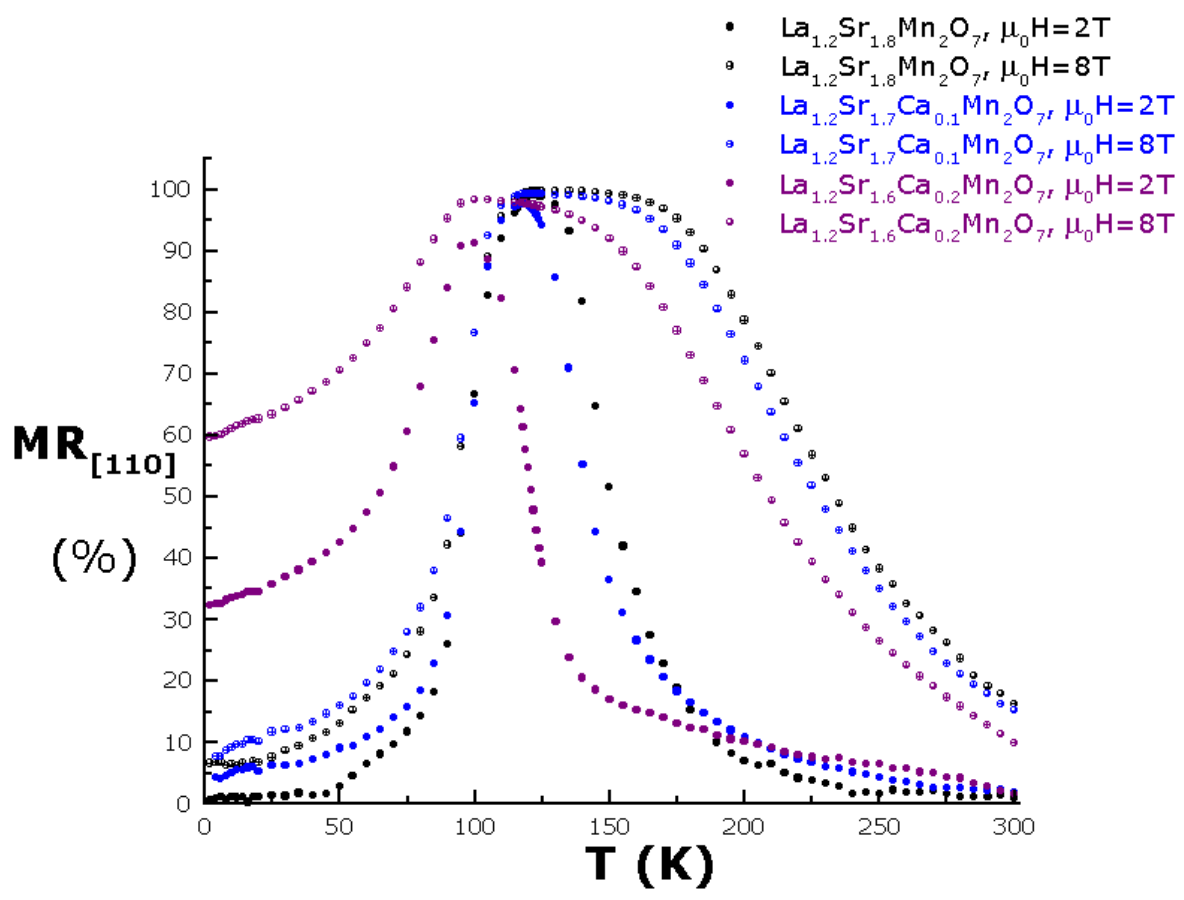
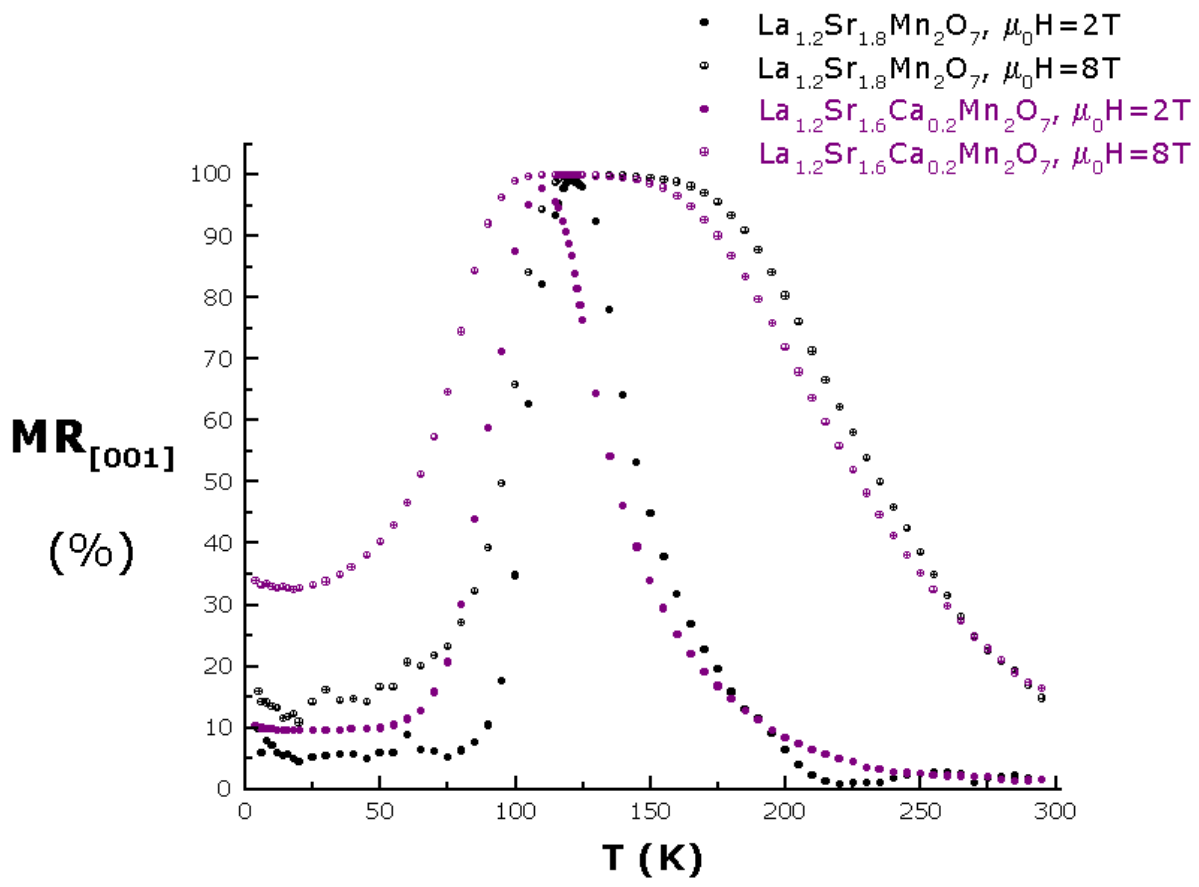


Figure 5: magnétorésistances normalisées pour divers champs et compositions.

Cette forme logarithmique présente toutefois un aspect intrigant: les composés dopés au calcium possèdent une résistivité de deux à quatre ordres de grandeurs plus élevée que $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, aussi attendrions-nous plutôt une loi de Mott (isolant d'Anderson) pour rendre compte des remontées de $\rho_{[001]}$ à basse température, d'autant que celles-ci paraissent un peu élevée pour une localisation dite faible. Ces remontées de résistivité à basse température ne constituent pas un fait isolé dans les oxydes de métaux de transition à structure pérovskite ($\text{SrFeO}_{2.95}$ [29], LaNiO_3 et $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ [30], " $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ " [31], $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ [33], et pour des revues plus complètes ne concernant pas nécessairement les oxydes [32]), et sont généralement associées à des effets de localisation faible ou de corrélations électroniques. Cependant, dans le cas précis des manganites $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ [33], $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [1c], leur reproduction dans des échantillons monocristallins métalliques fait défaut, et l'on peut légitimement invoquer un mécanisme extrinsèque dû à la microstructure du spécimen étudié. Dans les cuprates monocristallins $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [18,34] et $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{6.7}$ [19], la résistivité possède un certain nombre de caractéristiques similaires à celles de nos manganites: remontées logarithmiques pour des ordres de grandeur de la résistivité identiques, forte anisotropie ρ_c/ρ_{ab} (constante à basse température) et magnétorésistance négative (celle-ci également obtenue dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [35]). Les valeurs de résistivité dans ces matériaux correspondent à des libres parcours moyens des électrons de conduction tels que $2.8 < 2\pi k_F L < 13$ [18,19,34,35], et donc des cristaux ou les spécialistes qualifient le transport de "propre", ce qui rend encore plus suspecte l'idée d'une localisation faible. En fait, on peut estimer L , à 20K, à l'aide du critère de Mott (donnant ρ_{\max} pour un gaz d'électrons 3D [17]) et de la résistivité, pour, par exemple, le manganite métallique $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ [1]: $2\pi k_F L = 2\pi(\rho_{\max}/\rho) \sim 8.6 > 4.3 (\sim 2\pi k_F L$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ dans la direction [110] à T_{m-i} , figure 6). Ainsi, en notant que d'une part cet ordre de grandeur reste inchangé pour x allant jusqu'à 0.4 dans cette solution solide [36], d'autre part pour les métaux usuels $2\pi k_F L \sim 10^2 - 10^3$, il semble que la grandeur cinétique pilotant ce phénomène soit bien la résistivité. Que celle-ci, toutes choses égales d'ailleurs, augmente quand diminue la dimensionalité du manganite se comprend par la suppression d'un certain nombre de chemins de percolation à mesure que n décroît. Il apparaît aussi clairement que la substitution par le calcium d'une part, ajoute une résistivité résiduelle (du type $\rho_{\text{défauts}}$), d'autre part, atténue de façon spectaculaire l'anisotropie de transport à basse température. Ce dernier effet, cohérent avec l'abaissement de T_C et donc de l'anisotropie magnétique dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (chapitre 3), évoque des observations similaires faites dans les films minces de nickel, où le désordre introduit par irradiation ionique contribue à amplifier les effets quantiques [37]. Enfin, que la fonctionnelle de la température diffère entre les deux régimes $T > T_{i-m}$ et $T < T_{m-i}$ indique bien un mécanisme de localisation propre à chaque gamme de

température. Y.Ando *et alii* [18] ont avancé l'idée que les corrélations électroniques dans les systèmes bidimensionnels peuvent également amener une correction logarithmique à ρ_{ab} , non par localisation, mais par modification de la densité d'état bidimensionnelle. Si ρ_c est déterminée par l'effet tunnel entre les systèmes bidimensionnels, alors cette modification de la densité d'état 2D expliquerait la même dépendance en $-\ln(T)$ observée selon ρ_c . Un faible champ supprime l'effet de localisation (entraînant une magnétorésistance négative), alors que les effets d'interaction n'ont pas cette sensibilité.

β - magnétorésistance

La figure 6 suggère que dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, le champ magnétique n'a d'effet que sur "a". Si l'on admet la loi de Matthiessen (relation (1) de l'annexe 4), "a" s'écrit comme la somme de $\rho_{\text{défauts}}$ et $\rho_{\text{magnétique}}(T, \mu_0 H)$ et il s'agit alors d'une magnétorésistance classique (dans laquelle, évidemment, le champ magnétique diminue $\rho_{\text{magnétique}}(T, \mu_0 H)$), s'annulant quand la température tend vers zéro puisque les spins s'alignent parfaitement à cette limite. Par contre, dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$, il semble que ce dernier influe sur "a" et sur "b". Nous aurions donc une magnétorésistance due à la correction quantique à la résistivité, expliquant les valeurs de magnétorésistance plus flatteuses à basse température pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{MR}_{[110]}(2T) \sim 32\%$ contre $\sim 0\%$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ à 0K). Cette magnétorésistance particulière ne jaillit qu'à basse température, quand la contribution relative à $\rho(T)$ de $\rho_{\text{défauts}}$ l'emporte sur celles de la diffusion thermique. Ces résultats appellent des mesures plus complètes de magnétorésistance à basse température avec le champ perpendiculaire au courant, pour élucider la question de la localisation faible dans ces composés.

Y.Tokura [23, pages 1145-1146] a classé les manganites ($n=1, 2$ et ∞) dans la famille des isolants de Mott du type transfert de charge. Par ailleurs, il a appliqué avec succès le modèle de N.Furukawa (relations (17) et (18) de l'annexe 4), pour décrire le comportement magnétorésistif des pérovskites $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ [38]. Or les hamiltoniens développés par ce théoricien ne contiennent pas la moindre trace d'interactions Coulombiennes. Nous avons déjà dit au paragraphe 2] b) que, compte tenu des corrélations électroniques U et de l'effet Jahn-Teller E_{JT} , $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ doit nécessairement présenter un "gap" au niveau de Fermi et se classe donc parmi les *isolants*. En fait, des mesures de photoémission angulaire (ARPES) [25] ont révélé une situation plus nuancée: le poids spectral près du niveau de Fermi est en réalité infiniment petit mais non totalement supprimé (contrairement aux manganites du type $n=1$, $(\text{La},\text{Sr})_2\text{MnO}_4$).

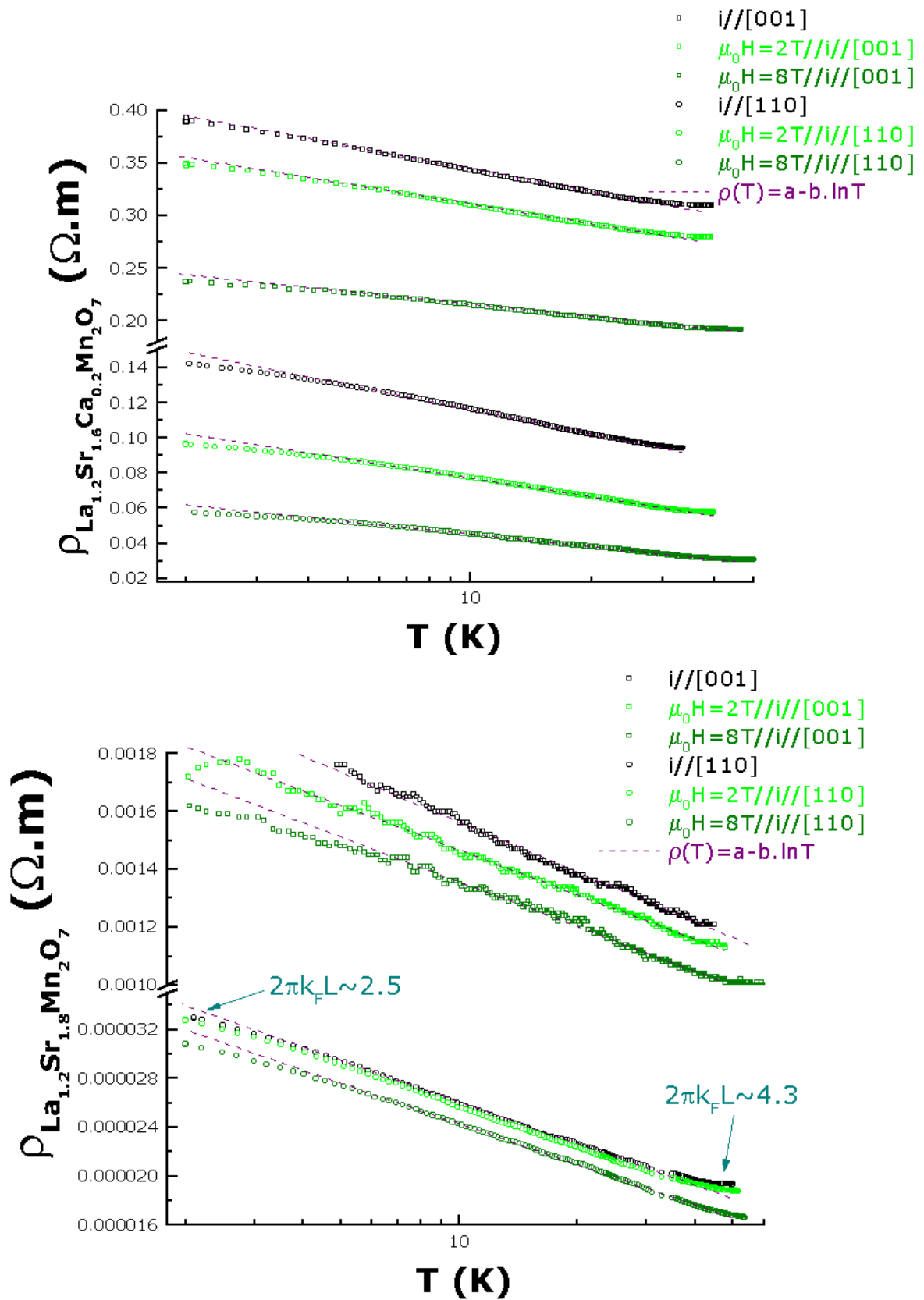


Figure 6: remontées logarithmiques de la résistivité à basse température pour divers champs et compositions, dans les directions [110] et [001].

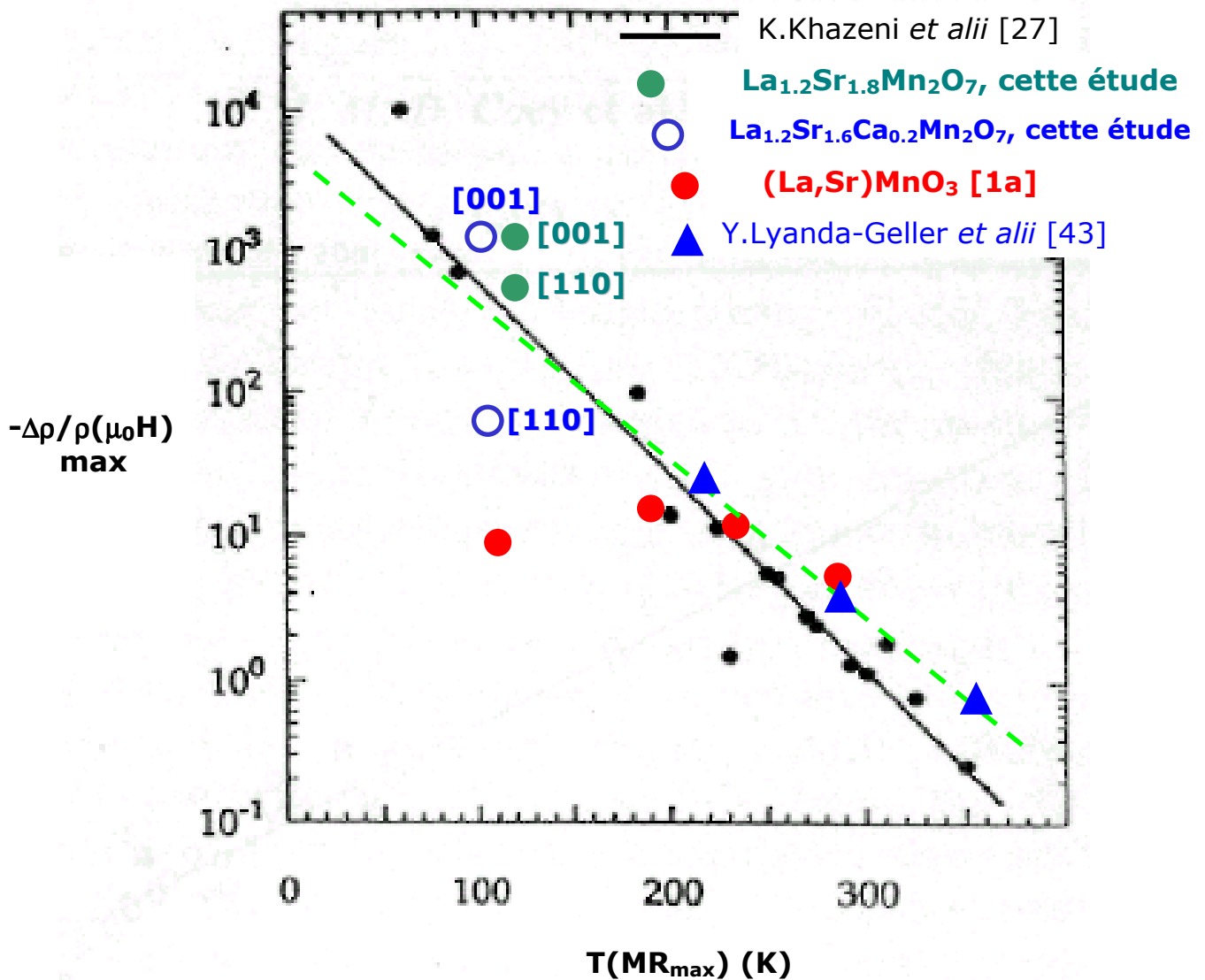


Figure 7: notre étude dans le contexte plus général des manganites. Les symboles colorés et leur référence bibliographique correspondent à des mesures sur monocristaux. L'extrapolation en pointillés n'indique en aucun cas une quelconque "universalité" émergeant de ces données expérimentales. Dans la référence 1a, les champs appliqués furent de 8 et 10T, alors qu'un champ de 7T fut utilisé pour l'étude des monocristaux de composition $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.67}(\text{Ca,Pb})_{0.33}\text{MnO}_3$ de la référence 43. Tous les échantillons ont été fabriqués par la méthode de la fusion de zone verticale associée au four à image, à l'exception de $\text{La}_{0.67}(\text{Ca,Pb})_{0.33}\text{MnO}_3$, élaboré par une technique de croissance en flux.

Par ailleurs, bien que la pente de la résistivité devienne positive à $\sim 128\text{K}$, la résistivité demeure trop grande pour que l'on puisse considérer le système comme métallique, et d'un autre côté, lorsque celle-ci devient telle que le critère de métallicité de Mott-Ioffe-Regel soit rempli (dans les plans (\vec{a}, \vec{b}) du $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$), alors la pente de la résistivité change de signe à nouveau!

Ces remarques ne conférant pas, pour le moins, la clarté d'une épure à notre étude, nous avons logiquement mis en œuvre des mesures de RMN du ^{55}Mn .

χ - RMN par écho de spin

Les mesures de RMN du ^{55}Mn par écho de spin, réalisées par K.Shimizu (Toyama University, Japon), et dont le principe se trouve détaillé dans la thèse d'A.Anane [1a], fournissent des informations précieuses sur le caractère isolant et/ou métallique, à basse température, des composés $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$. Elles prouvent aussi la valence mixte du manganèse. En effet, le couplage hyperfin du ^{55}Mn diffère selon le degré d'oxydation +4 ou +3: pour le Mn^{3+} ($3d^4$ et $S=2$), l'effet Jahn-Teller fort entraîne une interaction hyperfine anisotrope (liée à la contribution de l'état orbital $d_{x^2-y^2}$ au terme dipolaire de l'hamiltonien hyperfin [39]), tandis que pour le Mn^{4+} ($3d^3$ et $S=3/2$), l'absence d'effet Jahn-Teller conserve l'isotropie du couplage hyperfin. De plus, le terme de contact dominant l'interaction hyperfine augmente évidemment avec le nombre d'électrons. On s'attend donc à deux types de spectre RMN pour un manganite à valence mixte:

☞ pour un long temps de saut de l'électron e_g (phase isolante), $\tau \gg \tau_c \approx \frac{1}{F}$, deux raies RMN distinctes apparaissent: l'une étroite pour le Mn^{4+} , l'autre élargie, et comprenant éventuellement plusieurs composantes, à plus haute fréquence pour le Mn^{3+} . Le temps entre la première impulsion et l'écho de spin ($\approx 4 \cdot 10^{-6}$ s dans nos expériences) fixe une limite inférieure au temps de vie des états Mn^{3+} et Mn^{4+} ;

☞ lorsque $\tau \ll \tau_c$, la valence du manganèse moyennée, sur une période RMN $\frac{1}{F}$, par le mouvement rapide des électrons, aboutit à une seule raie fine, commune aux Mn^{4+} et Mn^{3+} . C'est le cas d'une phase métallique.

Dans les manganites (voir sur la figure 8), le temps caractéristique vaut $\approx 2,8 \cdot 10^{-9}$ s, ce qui définit une limite supérieure au temps mis par l'électron pour passer d'un noyau à l'autre. Pour un temps de saut compris, grosso-modo entre 10^{-9} s et 10^{-6} s, on n'observe pas de raie RMN. On remarque que si le temps de saut caractéristique $\tau_{e_g} \sim 10^{-9}$ s à 4.2K, alors dans l'intervalle $[\text{T}_{i-m}, 1000]\text{K}$, où la résistivité est plus élevée, $\tau_{e_g} > 10^{-9}$ s $\gg \omega_1^{-1} \sim 10^{-13}$ s, le temps de vibration du phonon optique le moins énergétique (référence [30] du chapitre 3). Par conséquent, l'approximation de Born-Oppenheimer pour le saut thermiquement activé des électrons e_g ne se justifie pas dans

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, autrement qu'en admettant, avec T.Holstein *et alii* et J.B.Goodenough [5,42], que le temps moyen entre deux collisions τ_d s'avère très supérieur au temps de vie associé à la largeur de bande W_{e_g} (par exemple, pour $W_{e_g} \sim 0.5\text{eV}$, $\frac{\hbar}{W_{e_g}} \sim 10^{-15}\text{s}$).

Les spectres RMN du monocristal de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, relevés à 4.2K et 77K, en l'absence de champ, sont exposés dans la figure 8. D'une façon générale, ils diffèrent notablement suivant l'amplitude du champ radiofréquence utilisé pour exciter la résonance. En effet, aux faibles amplitudes, une raie unique de fréquence $\sim 368\text{MHz}$, intermédiaire entre les fréquences de RMN typiques du Mn^{4+} et du Mn^{3+} , et de largeur $\sim 25\text{MHz}$ apparaît [40]. Par contre, aux fortes amplitudes, un spectre large s'étendant de 300 à 420MHz, constitué de deux ou trois raies principales émerge. La RMN révèle donc un caractère métallique ou isolant suivant l'amplitude du champ radiofréquence, respectivement faible ou grande. Un phénomène similaire a déjà été mis en évidence sur la RMN de ^{55}Mn dans le manganite $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [49]. Il a été interprété dans ce composé par une séparation de phases électroniques, entre phase antiferromagnétique isolante et phase ferromagnétique métallique, confirmée par diffraction des neutrons aux petits angles [48]. La situation est moins claire dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Ce dernier se montre en effet ferromagnétique dans son ensemble comme le prouvent la saturation aisée de l'aimantation ainsi que la valeur du moment à saturation de $\sim 3.6\mu_B/\text{Mn}$ (chapitre 3). Il faudrait donc supposer la coexistence de régions ferromagnétiques métallique et isolante, pouvant être due, soit à un mécanisme intrinsèque de séparation de phases électroniques [41], soit à la localisation des électrons par des défauts structuraux ou des inhomogénéités de composition. La remontée de résistivité aux basses températures pourrait signifier le développement des régions isolantes. Aucun signal de diffraction de neutrons aux petits angles significatif n'a pu être détecté dans ce manganite [48], laissant penser que ces régions devraient être de grande taille ($>100\text{\AA}$). Mais il se peut aussi que le contraste aux neutrons entre régions isolantes et conductrices soit négligeable, rendant alors la technique de diffusion aux petits angles inopérante. Par ailleurs, nous avons vu que le (mauvais) caractère métallique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ne s'établit réellement que dans les plans (\vec{a}, \vec{b}) . Comment cette anisotropie se moyenne-t-elle en RMN?

Dans ces conditions, il est difficile d'apporter une conclusion à ces résultats expérimentaux. Tant dans la résistivité que dans les spectres de RMN à basse température, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ diffère nettement des pérovskites ferromagnétiques conductrices $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ dont le comportement métallique est bien établi, probablement par suite de son caractère quasi-2D. Enfin, aucun des spectres enregistrés n'a révélé de raie vers $F \approx 610\text{MHz}$, démontrant l'absence de Mn^{2+} dans ces échantillons.

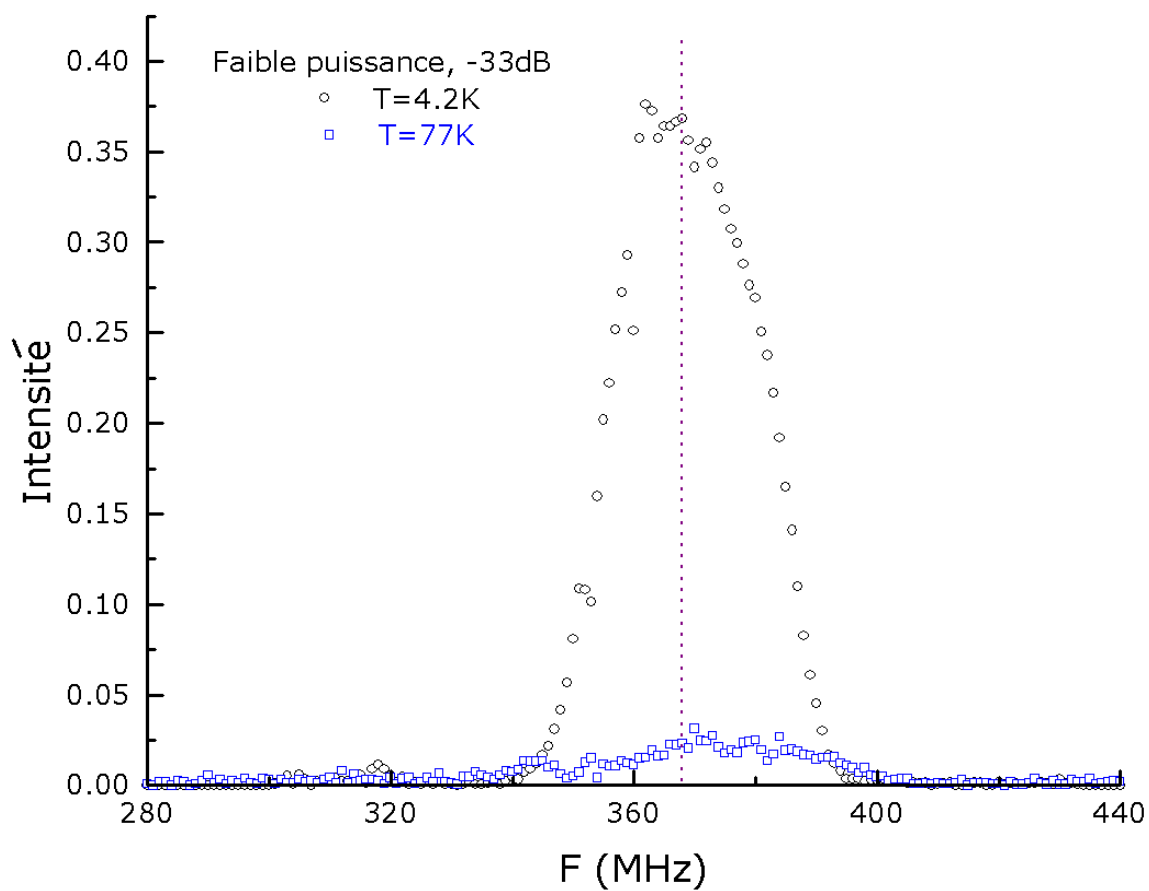
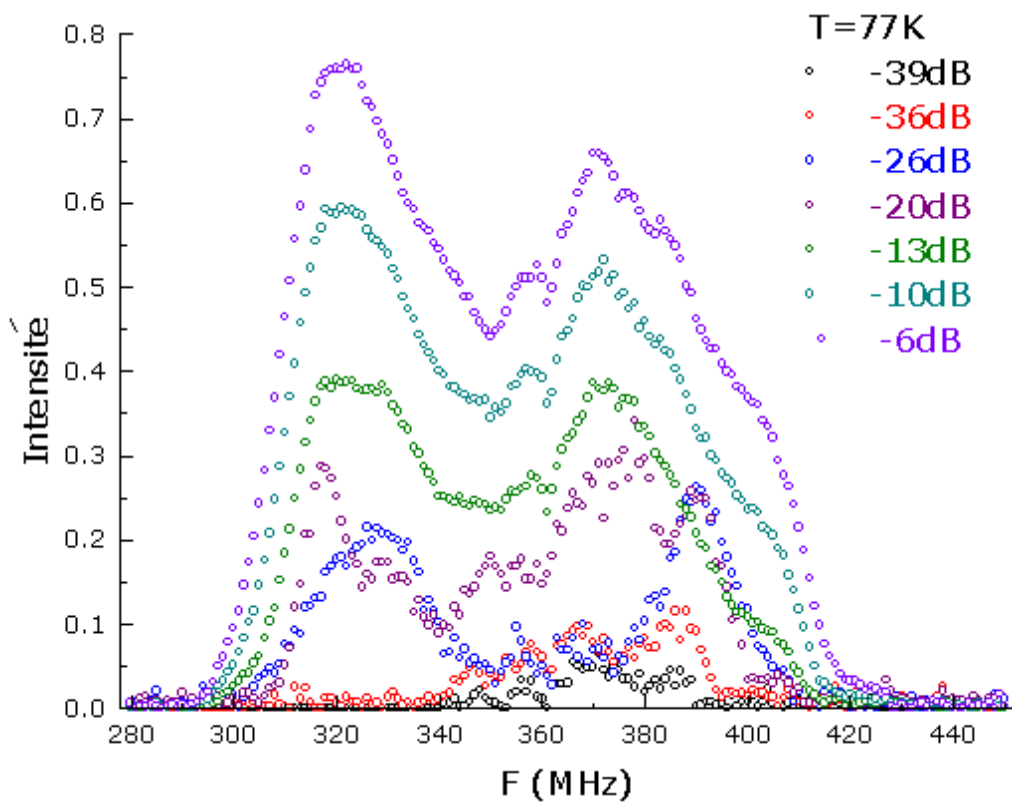


Figure 8: spectres de RMN du ^{55}Mn enregistrés à 4.2K et 77K dans un monocristal de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, pour diverses amplitudes du champ radiofréquence.

3] Conclusion

Nous connaissons désormais quelques relations entre les propriétés électroniques et celles magnétiques de ces matériaux:

- ☞ la délocalisation des électrons e_g intervient (de façon réversible comme la transition ferromagnétique) dans toutes les directions ($\frac{d\rho}{dT}$)₀ à $T_{i-m} \sim 128K$ pour $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$) conformément à la nature tridimensionnelle de l'ordre magnétique;
- ☞ celle-ci semble se produire lorsque la susceptibilité (et par conséquent la longueur de corrélation magnétique) croît brutalement;
- ☞ d'après le critère de Ioffe-Regel, la métallicité ne s'établit modérément que dans les plans pérovskites de $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ ($2\pi k_F L \sim 4.3$ à T_{m-i}), ce qui s'accorde avec le fait que $J_{ab}, J_c > J'$;
- ☞ les corrélations magnétiques 2D au delà de T_{i-m} pourraient être à l'origine de la dépendance en température de l'anisotropie de transport $\rho_{[001]}/\rho_{[110]}$ (~ 54 à $300K$, ~ 214 vers $120K$);
- ☞ les fluctuations 2D, qui apparaissent vers $\sim 420K$, expliquent la magnétorésistance substantielle de ces composés à l'ambiante ($(\rho(0)-\rho(8T))/\rho(8T) \sim 0.2$ dans toutes les directions).

Nous reviendrons sur la propriété de magnétorésistance de nos manganites dans les conclusions et les perspectives qui achèveront ce mémoire. Les expériences de RMN du ^{55}Mn ne permettent pas, pour l'instant, de clarifier l'aspect ambigu à basse température, du comportement électronique de ces composés, engendré par la confrontation des nombreux critères sur la résistivité, sa dérivée, et les énergies caractéristiques des électrons dans le solide.

Bibliographie

[1] a, A.Anane, thèse de l'université Paris VI, (1998), page 17 pour H_{CC} , pages 39-41 et 43-48 pour la résistivité et la magnétorésistance, pages 48-53 pour la RMN, page 84 pour $\rho(T_{i-m}, La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3) \sim 3,4.10^{-2} \Omega.cm$, page 85 pour la magnétorésistance en fonction de la température dans la solution solide $(La,Sr)MnO_3$; **b**, L.Reversat, thèse de l'université d'Orsay, Paris XI, (2001); **c**, A.Anane et J.P.Renard, discussions privées.

- [2]** T.Kimura, Y.Tomioka, H.Kuwahara, A.Asamitsu, M.Tamura et Y.Tokura, *Science*, 274 (1996) 1698.
- [3]** Jean-Marc Bassat, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B)-CNRS, 87, avenue du Dr.A.Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex, France, tél.: (33) 05 56 84 27 53, fax: (33) 05 56 84 27 61, e-mail: bassat@icmcb.u-bordeaux.fr
- [4]** I.Maurin, thèse de l'Ecole Polytechnique, (2000).
- [5]** **a**, T.Holstein, *Ann.Phys.*, 8 (1959) 325; **b**, T.Holstein, *Ann.Phys.*, 8 (1959) 343; **c**, L.Friedman et T.Holstein, *Ann.Phys.*, 21 (1963) 494; **d**, D.Emin et T.Holstein, *Ann.Phys.*, 53 (1969) 439.
- [6]** J.S.Zhou, J.B.Goodenough et J.F.Mitchell, *Phys.Rev.B*, 58 (1998) 579.
- [7]** **a**, L.Vasiliu-Doloc, communications privées; **b**, L.Vasiliu-Doloc, S.Rosenkranz, R.Osborn, S.K.Sinha, J.W.Lynn, J.Mesot, O.H.Seeck, G.Preosti, A.J.Fedro et J.F.Mitchell, *Phys.Rev.Lett.*, 83 (1999) 4393; **c**, L.Vasiliu-Doloc, R.Osborn, S.Rosenkranz, J.Mesot, J.F.Mitchell, S.K.Sinha, O.H.Seeck, J.W.Lynn, Z.Islam, *J.Appl.Phys.*, 89 (2001) 6840; **d**, S.Rosenkranz, R.Osborn, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha et J.F.Mitchell, cond-mat/9909059, 03/09/1999.
- [8]** E.L.Nagaev, *Austr.J.Phys.*, 52 (1999) 305.
- [9]** R.Seshadri, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau et C.N.R.Rao, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 270.
- [10]** D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.D.Jorgensen, J.B.Goodenough, P.G.Radaelli, D.E.Cox et H.N.Bordallo, *Austr.J.Phys.*, 52 (1999) 279.
- [11]** D'après L.Vasiliu-Doloc, une estimation grossière à partir de la longueur d'onde de coupure du phonon acoustique mesuré de plus haute énergie, donne $\theta_D \sim 232K$.
- [12]** J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, C.D.Potter, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks et S.D.Bader, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 453 (1997) 343.
- [13]** D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, C.D.Potter, S.D.Bader, R.Kleb et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.B*, 55 (1997) 11965.
- [14]** M.Medarde, J.F.Mitchell, J.E.Millburn, S.Short et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.Lett.*, 83 (1999) 1223.
- [15]** T.Kimura, Y.Tomioka, A.Asamitsu et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 81 (1998) 5920.
- [16]** S.Rosenkranz, R.Osborn, J.F.Mitchell, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn et S.K.Sinha, *J.Appl.Phys.*, 87 (2000) 5816.
- [17]** N.F.Mott, dans: *Metal-insulator transitions*, Taylor & Francis Ltd, London, première édition, (1974), page 28 pour le critère de métallicité.
- [18]** Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner, T.Kimura et K.Kishio, *Phys.Rev.Lett.*, 75 (1995) 4662.
- [19]** K.Segawa et Y.Ando, *Phys.Rev.B*, 59 (1999) 3948.
- [20]** A.F.Ioffe et A.R.Regel, *Prog. in Semiconductors*, 4 (1960) 237.

- [21]** A.J.Millis, dans: Theory of CMR manganites, Colossal Magnetoresistance Oxides, Advances in Condensed Matter Science, volume 2, Y.Tokura (Ed.), Gordon & Breach Science Publishers, (2000) 53.
- [22]** J.M.D.Coe, M.Viret et S.von Molnár, Adv.Phys., 48 (1999) 167; pages 201-202 pour H_{CC} et E_{JT} .
- [23]** M.Imada, A.Fujimori et Y.Tokura, dans: Metal-insulator transitions, Rev.Mod.Phys., 70 (1998) 1039.
- [24]** T.Ishikawa, T.Kimura, T.Katsufuji et Y.Tokura, Phys.Rev.B, 57 (1998) 8079.
- [25]** **a**, D.S.Dessau, T.Saitoh, C.H.Park, Z.X.Shen, P.Villella, N.Hamada, Y.Moritomo et Y.Tokura, Phys.Rev.Lett., 81 (1998) 192; **b**, T.Saitoh, D.S.Dessau, Y.Moritomo, T.Kimura, Y.Tokura et N.Hamada, Phys.Rev.B, 62 (2000) 1039.
- [26]** J.Zaanen, G.A.Sawatzky et J.W.Allen, Phys.Rev.Lett., 55 (1985) 418.
- [27]** K.Khazeni, Y.X.Jia, Li Lu, V.H.Crespi, M.L.Cohen et A.Zettl, Phys.Rev.Lett., 76 (1996) 295.
- [28]** **a**, A.P.Ramirez, J.Phys.:Condens.Matter, 9 (1997) 8171; **b**, P.Schiffer, A.P.Ramirez, W.Bao et S.W.Cheong, Phys.Rev.Lett., 75 (1995) 3336.
- [29]** Y.M.Zhao, R.Mahendiran, N.Nguyen, B.Raveau et R.H.Yao, Phys.Rev.B, 64 (2001).
- [30]** A.K.Raychaudhuri, Adv.Phys., 44 (1995) 21.
- [31]** D.Abou-Ras, W.Boujelben, A.Cheikh-Rouhou, J.Pierre, J.P.Renard, L.Reversat et K.Shimizu, J.Magn.Magn.Mat., 233 (2001) 147.
- [32]** **a**, P.A.Lee et T.V.Ramakrishnan, Rev.Mod.Phys., 57 (1985) 287; **b**, P.Averbuch, dans: Résultats expérimentaux sur la localisation quantique, A travers la Physique en 1983, 213; **c**, Hélène Bouchiat, dans: Experimental signatures of phase coherent transport, Mesoscopic Quantum Physics, E.Akkermans, G.Montambaux, J.L.Pichard et J.Zinn-Justin (Ed.), Les Houches, Session LXI, 1994, Elsevier Science B.V., (1995); **d**, Hélène Bouchiat, cours de deuxième année de l'Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne (ED 0107), "Physique mésoscopique et cohérence de phase: une approche expérimentale", disponible à l'adresse: <http://www.ens.fr/Ecole.Doctorale/>, (2001).
- [33]** M.Jaime et M.B.Salamon, dans: Electronic transport in La-Ca manganites, Physics of Manganites, T.A.Kaplan & S.D.Mahanti (Ed.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York•Boston•Dordrecht•London•Moscow, (1999).
- [34]** G.S.Boebinger, Y.Ando, A.Passner, T.Kimura, M.Okuya, J.Shimoyama, K.Kishio, K.Tamasaku, N.Ichikawa et S.Uchida, Phys.Rev.Lett., 77 (1996) 5417.
- [35]** Y.F.Yan, P.Matl, J.M.Harris et N.P.Ong, Phys.Rev.B, 52 (1995) 751.
- [36]** **a**, M.C.Martin, G.Shirane, Y.Endoh, K.Hirota, Y.Moritomo et Y.Tokura, Phys.Rev.B, 53 (1996) 14285; **b**, Y.Moritomo, A.Asamitsu, H.Kuwahara et Y.Tokura, Nature, 380 (1996) 141.
- [37]** M.Aprili, thèse de l'université Paris-sud Centre d'Orsay, (1994).

- [38]** **a**, Y.Tokura, A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido et N.Furukawa, *J.Phys.Soc.Jap.*, 63 (1994) 3931; **b**, Y.Tokura et Y.Tomioka, dans: Colossal magnétoresistive manganites, *J.Magn.Magn.Magn.*, 200 (1999) 1; **c**, Y.Tokura, dans: Fundamental features of colossal magnétoresistive manganese oxides, *Colossal Magnétoresistance Oxides, Advances in Condensed Matter Science*, volume 2, Y.Tokura (Ed.), Gordon & Breach Science Publishers, (2000).
- [39]** T.Kubo, A.Hirai et H.Abe, *J.Phys.Soc.Jap.*, 26 (1969) 1094.
- [40]** J.P.Renard et A.Anane, *Mat.Sci.Engin.B*, 63 (1999) 22. Dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, la fréquence de RMN est d'environ 377.6MHz.
- [41]** S.Yunoki, J.Hu, A.L.Malvezzi, A.Moreo, N.Furukawa et E.Dagotto, *Phys.Rev.Lett.*, 80 (1998) 845.
- [42]** J.B.Goodenough, dans: Electron transport in transition-metal and rare-earth oxides, Defects and transport in oxides, M.S.Seltzer et R.I.Jaffee (Eds.), Plenum Publishing Corporation, New York, (1974) 55.
- [43]** Y.Lyanda-Geller, S.H.Chun, M.B.Salamon, P.M.Goldbart, P.D.Han, Y.Tomioka, A.Asamitsu and Y.Tokura, *Phys.Rev.B*, 63 (2001).
- [44]** J.B.Goodenough, dans: Colossal magnétoresistance in $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ perovskites, *Austr.J.Phys.*, 52 (1999) 155.
- [45]** A ce propos, les couches (La,Sr)O ne s'avèrent peut-être pas si isolantes qu'on l'affirme. En effet, s'il semble plausible que SrO soit un isolant (Sr^{2+} : [Kr] $5s^0$), le monoxyde LaO, à structure sel gemme, présente des propriétés métalliques [46]. Sa résistivité mesurée à l'ambiante dans des échantillons polycristallins, vaut $\sim 300\mu\Omega\cdot\text{cm}$, deux ordres de grandeur de moins que $\rho_{[110]}(\sim 300\text{K})$ pour $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, ou encore deux fois moins que la résistivité de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, à la même température [36b].
- [46]** J.M.Léger, N.Yacoubi et J.Loriers, *J.Sol.St.Chem.*, 36 (1981) 261.
- [47]** **a**, C.H.Shen, R.S.Liu, S.F.Hu, J.G.Lin, C.Y.Huang et H.S.Sheu, *J.Appl.Phys.*, 86 (1999) 2178; **b**, R.S.Liu, C.H.Shen, S.F.Hu, J.G.Lin et C.Y.Huang, *J.Magn.Magn.Mat.*, 209 (2000) 113.
- [48]** Mesures de diffusion aux petits angles effectuées par Michel Viret, au Laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay.
- [49]** Mesures de RMN non publiées de K. Le Dang et P.Veillet.

Conclusions et perspectives

"Most of the European languages appear to have a similar grammatical structure; it is interesting to speculate what might have been the characteristics of a physics which had grown up in an entirely different linguistic medium."

P.W.Bridgman, The nature of Thermodynamics, 1943.

Les propriétés physiques des manganites, aussi bigarrées que remarquables, prennent racine dans l'intrication profonde des degrés de liberté électronique, magnétique, phononique et orbitale. Les énergies caractéristiques impliquées (champ cristallin, stabilisation Jahn-Teller, couplage de Hund, potentiel de Hubbard, "gap" de transfert de charge, largeur de bande, etc.) atteignent toutes quelques électron-volts, sans que l'une d'entre elles soit négligeable par rapport aux autres. Dans cette famille d'oxydes, les composés adoptant la structure Ruddlesden-Popper ("n=2"), de composition chimique $(La,Sr)_3Mn_2O_7$, se situent, sur le plan du comportement électrique par exemple, à la croisée des pérovskites $(La,Sr)MnO_3$ ("n $\rightarrow\infty$ ") et de la variété "n=1" (structure K_2NiF_4). Alors que les premières montrent (au-delà d'une certaine teneur en strontium) un caractère métallique avec une densité d'états finie au niveau de Fermi, les manganites $(La,Sr)_2MnO_4$ s'avèrent tous isolants, avec un "gap" dans la densité d'états au niveau de Fermi. La structure de bande de $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, récemment étudiée [1], se caractérise par un poids spectral epsilonesque au niveau de Fermi, rendant délicat un pronostic précis sur sa nature métallique et/ou isolante. Ce même matériau, au sein de la solution solide $La_{2(1-x)}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$, se singularise encore par l'extraordinaire complexité de son magnétisme, dont les phénomènes marquants interviennent au voisinage d'un point triple [2]. D'après les américains, il subit une transition ferromagnétique débouchant sur une phase uniforme, avec un angle d'inclinaison des moments magnétiques de quelques degrés seulement (traduisant la compétition entre superéchange antiferromagnétique et double échange ferromagnétique [3]). D'après les japonais, le diagramme de phases est bien moins trivial, puisque des phases ferromagnétique et antiferromagnétique pourraient coexister [4].

Ces controverses appelaient, avant toutes les études physiques sur monocristaux, un éclaircissement, jusqu'alors inexistant, de la "métallurgie" du système. Nous avons vu, au chapitre 2, que des conditions trop proches de l'équilibre favorisent (ce que nous supposons être) une décomposition métastable à haute température ainsi qu'une volatilisation excessive de divers constituants de la zone fondue. Dès lors, en optimisant la surfusion cinétique, nous avons réussi à élaborer plusieurs monocristaux, de composition chimique variable $La_{1.2}Sr_{1.8-y}Ca_yMn_2O_7$ et de taille centimétrique, dont la

qualité (au sens le plus général) a été démontrée par toutes les techniques de caractérisation mises en œuvre [5].

Au temps où nous démarrions l'étude magnétique de ces monocristaux, l'état de la compréhension du comportement critique de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ relevait du capharnaüm: alors que certains se voyaient dans l'impossibilité d'attribuer une classe d'universalité à ce manganite [6], d'autres prétendaient identifier une transition de Kosterlitz-Thouless [7]. D'autres encore, tergiversaient entre un comportement XY 2D ou Ising 2D [8], ou bien penchaient franchement pour le cas Ising 2D [9]. De leur côté, les japonais avaient déterminé un exposant critique β typique des systèmes 3D [10].

☞ Dans un tel contexte, il ne fallait pas s'attendre à une réponse simple.

Nous avons montré que dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ les fluctuations 2D font leur apparition vers 420K, température à laquelle le modèle de Curie-Weiss tombe en désuétude. Celles-ci se développent assez timidement jusque $T_n \sim 157\text{K}$, où se produit un "crossover" avec la dimensionalité de spin piloté par l'anisotropie XY. Puis, vers $T_d \sim 117\text{K}$, peu avant $T_c \sim 108\text{K}$, intervient le "crossover" avec la dimensionalité d'espace conduit par les couplages résiduels entre blocs de feuillet double pérovskite. Résumons-nous:

600K $\sim 420\text{K}$ $T_n \sim 157\text{K}$ $T_d \sim 117\text{K}$ $T_c \sim 108\text{K}$
 Champ moyen \Rightarrow Heisenberg quasi-2D \Rightarrow XY 2D \Rightarrow (XY) 3D \Rightarrow ferromagnétique

Et pourtant, malgré les avancées appréciables du chapitre 3 [11], nous sommes seulement au début d'une étude plus approfondie de cette série de matériaux. On pourra, par exemple, fabriquer un monocristal du composé $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ ($n=1, x=0.4$), en prenant bien soin d'atteindre un état stationnaire de croissance, pour tenter d'y déceler une mise en ordre magnétique de défauts d'intercroissance "n=2", à une température qui ne serait plus conditionnée par les couplages 3D. La mesure fine de la susceptibilité, réalisée sur un monocristal extrêmement mince, de composition $n=2$ et $x \sim 0.37-0.38$, permettrait, après correction adéquate de la contribution des fautes d'empilements, de clarifier le comportement critique de ces manganites en levant les interrogations qui subsistent quand à la véritable origine de la double transition dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Une autre idée au caractère transversal, développée dans la discussion du chapitre 3, mérite un examen expérimental nouveau: quel est l'impact de la vitesse de croissance sur la distribution du seuil de mobilité? D'après J.M.D.Coey [12], le désordre cationique distribue aléatoirement le potentiel électrostatique sur une énergie comparable à W_{e_g} . Or, d'une part, la répartition des cations $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ dans

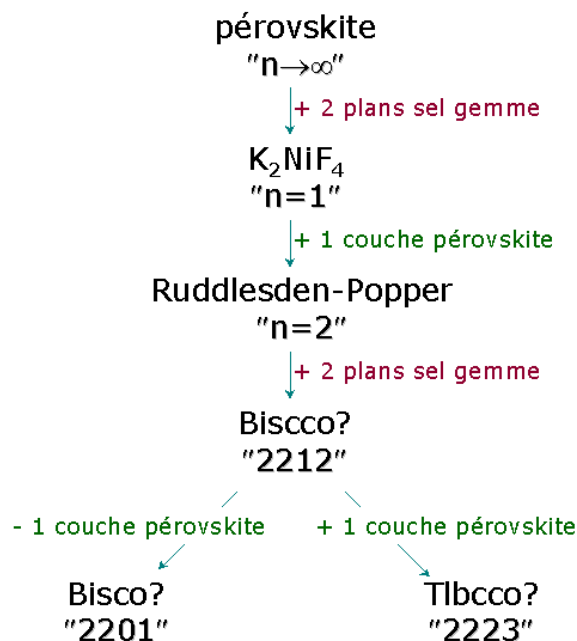
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ dépend, a priori, de son histoire thermique, d'autre part, le ferromagnétisme découle, via le mécanisme de double échange, de la propension des électrons e_g à se délocaliser. De la croissance cristalline au magnéto-transport... il n'y a qu'un pas.

Ces réflexions nous amènent naturellement aux propriétés électroniques analysées au chapitre 4. Avec l'anisotropie marquée de la résistivité électrique transparaît la structure lamellaire des composés $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($y=0.0$ et 0.2). Ceux-ci subissent une transition isolant \Rightarrow métal à des températures nettement supérieures à T_C . Ils se distinguent aussi de leurs homologues tridimensionnels par une remontée de la résistivité à basse température, phénomène mis en évidence dans des monocristaux de qualité. La quasi-bidimensionalité se traduit par un maximum de magnétorésistance dans les couches dépassant celui exhibé par les pérovskites de même température critique. Le faible effet de magnétorésistance subsistant à 300K sous champ fort s'accorde avec le caractère étendu en température des fluctuations magnétiques, typique des systèmes 2D. L'insertion d'une couche de raccordement isolante et non magnétique, d'épaisseur $\sim 2.48\text{\AA}$ dans $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, comporte deux effets bénéfiques:

- ☞ d'une part, elle contribue à augmenter la magnétorésistance;
- ☞ d'autre part, grâce à l'énergie élastique qu'elle introduit dans le solide, elle inhibe des réarrangements structuraux hystérétiques à la transition ferromagnétique, rendant peu commode l'utilisation ultérieure de la magnétorésistance.

Il nous faut donc "jouer du squelette structural", pour reprendre les mots de Jean Rouxel, en s'inspirant de ce qui existe dans la nature pour varier l'épaisseur de la couche de raccordement. Dans le cas d'une augmentation de celle-ci, nous redoutons une chute simultanée des interactions d'échange entre les blocs contenant le métal de transition (Mn, Fe, Co, etc.), mais nous y remédierons en rajoutant une ou deux couches magnétiques. De plus, dans certains matériaux moléculaires dont les distances séparant les plans magnétiques atteignent parfois 30\AA , ou les seules interactions dipolaires engendrent le ferromagnétisme, la température de Curie dépend peu de cette distance [13,14]. Dans ce dernier cas, l'oxyde devra présenter une grande densité surfacique de moments magnétiques fortement couplés à l'intérieur des plans. Le premier chapitre expose comment, au gré des propriétés physiques convoitées, l'homme du 20^{ème} siècle a su préparer des matériaux à structure lamellaire dérivant de celle pérovskite: titanates ferroélectriques dans les années 40 et 50, ferrites magnétiques dans les années 60 et 70, cuprates supraconducteurs (mais aussi vanadates, cobaltites, nickelates, ruthénates, etc.) dans les années 80 et 90, puis manganites magnétorésistives dans les années 90.

Un schéma archétypique d'exploration systématique de la zoologie des oxydes de métaux de transition 2D et quasi-2D se dégage de toutes ces recherches:



(à la stœchiométrie en oxygène près)

Compte tenu des remarques formulées au paragraphe précédent, l'élaboration de manganites adoptant la structure "2212" et "2223" semble toute indiquée. Bon courage!

Bibliographie

- [1] a**, D.S.Dessau, T.Saitoh, C.H.Park, Z.X.Shen, P.Villella, N.Hamada, Y.Moritomo et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 81 (1998) 192; **b**, T.Saitoh, D.S.Dessau, Y.Moritomo, T.Kimura, Y.Tokura et N.Hamada, *Phys.Rev.B*, 62 (2000) 1039; pour les pérovskites, consulter: **c**, J.M.D.Coey, M.Viret et S.von Molnár, *Adv.Phys.*, 48 (1999) pages 205-207; **d**, M.Imada, A.Fujimori et Y.Tokura, dans: *Metal-insulator transitions*, *Rev.Mod.Phys.*, 70 (1998) pages 1224-1225.
- [2] a**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Hirota, K.Ohoyama, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Soc.Jap.*, 69 (2000) 1606; **b**, M.Kubota, H.Fujioka, K.Ohoyama, K.Hirota, Y.Moritomo, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Chem.Sol.*, 60 (1999) 1161; **c**, C.D.Ling, J.E.Millburn, J.F.Mitchell, D.N.Argyriou, J.Linton et H.N.Bordallo, *Phys.Rev.B*, 62 (2000) 15096.
- [3]** D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.B.Goodenough, O.Chmaissem, S.Short et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.Lett.*, 78 (1997) 1568.
- [4]** T.G.Perring, G.Aeppli, Y.Moritomo et Y.Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, 78 (1997) 3197.
- [5]** M.Velázquez, C.Haut, B.Hennion et A.Revcolevschi, *J.Cryst.Growth*, 220 (2000) 480.

- [6]** C.D.Potter, M.Swiatek, S.D.Bader, D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, D.J.Miller, D.G.Hinks et J.D.Jorgensen, *Phys.Rev.B*, 57 (1998) 72.
- [7]** S.Rosenkranz, R.Osborn, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha et J.F.Mitchell, *cond-mat/9909059*, 03/09/1999.
- [8]** J.E.Gordon, S.D.Bader, J.F.Mitchell, R.Osborn et S.Rosenkranz, *Phys.Rev.B*, 60 (1999) 6258.
- [9]** R.Osborn, S.Rosenkranz, D.N.Argyriou, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha, J.F.Mitchell, K.E.Gray et S.D.Bader, *Phys.Rev.Lett.*, 81 (1998) 3964.
- [10]** K.Hirota, Y.Moritomo, H.Fujioka, M.Kubota, H.Yoshizawa et Y.Endoh, *J.Phys.Soc.Jap.*, 67 (1998) 3380.
- [11]** M.Velázquez, A.Revcolevschi, J.P.Renard et C.Dupas, *Eur.Phys.J. B*, 23 (2001) 307.
- [12]** J.M.D.Coey, M.Viret, L.Ranno et K.Ounadjela, *Phys.Rev.Lett.*, 75 (1995) 3910. Lire aussi la référence [1c], pages 242-243.
- [13]** M.Drillon et P.Panissod, *J.Magn.Magn.Mat.*, 188 (1998) 93.
- [14]** P.Rabu, J.M.Rueff, Z.L.Huang, S.Angelov, J.Souletie et M.Drillon, *Polyhedron*, 20 (2001) 1677.

Annexe 1

1] Préparation et données cristallographiques de quelques oxydes à structure Ruddlesden-Popper

Composé		Structure cristalline	Préparation	Remarques
[4]	Ca₃Ti₂O₇	I4/mmm a=3.832Å c=19.505Å	Réaction à l'état solide, entre CaO et TiO ₂ , à T≥1500°C sous O ₂ .	Non congruent (T _{fusion} =1740°C) et métastable en dessous de 1500°C. Phases secondaires non signalées.
[a]		Orthorhombique a=5.412Å b=5.426Å c=19.50Å		
[4d]	Ca₄Ti₃O₁₀	I4/mmm a=3.827Å c=27.147Å	Réaction à l'état solide, entre CaO et TiO ₂ , à 1650°C pendant 2h trempé à l'air.	Non congruent (T _{fusion} =1755°C). Phases secondaires non signalées.
[a]		Orthorhombique a=5.404Å b=5.435Å c=27.14Å		
[5,6,k,n]	Sr₃Ti₂O₇	I4/mmm a=3.90Å c=20.38 Å		Métastable au dessus de T=(1580±20)°C. Phases secondaires non signalées. La constante diélectrique à l'ambiante vaut ~52, et diminue avec la substitution du Sr ²⁺ par le Ca ²⁺ .
[6]	Sr₄Ti₃O₁₀	I4/mmm a=3.90Å c=28.1Å	Réaction à l'état solide, entre SrCO ₃ et TiO ₂ , à T≥1500°C sous O ₂ .	Métastable à 1400°C? Phases secondaires: Sr ₃ Ti ₂ O ₇ SrTiO ₃ On trouve aussi la phase Ca _{3,6} Sr _{0,4} Ti ₃ O ₁₀ dans [6c].
[b]	Eu₃Ti₂O₇	I4/mmm a=3.899Å c=20.28Å	Réaction à l'état solide, entre Eu ₂ O ₃ et TiO ₂ , à 1400°C pendant 4h.	Phases secondaires non signalées.

[b]	Eu₄Ti₃O₁₀			métastable
[u]	Ln₂ Ti₂O₇ Ln=La Ln=Nd Ln=Sm Ln=Gd	a=3.725(3)Å c=21.68(5)Å a=3.705(6)Å c=21.15(8)Å a=3.679(2)Å c=21.14(6)Å a=3.679(3)Å c=20.81(6)Å	Préparation de NaLnTiO ₄ par réaction à l'état solide à 900°C entre Na ₂ CO ₃ , Ln ₂ O ₃ et TiO ₂ pendant 48h avec des broyages intermédiaires. Puis, HLnTiO ₄ est obtenu par échange d'ion dans une solution de HNO ₃ 0.1M, séché sous air. La déshydrogénation se fait entre 250-500°C sous air.	Matériau pour l'échange d'ion (confere paragraphe 2]). La lacune est située sur le site cuboctaédrique. Métastable au dessus de 500°C.
[11]	Sr₄V₃O_{9.8}	I4/mmm a=3.8428(3)Å c=27.902(2)Å	Réaction à l'état solide, entre SrCO ₃ et V ₂ O ₅ , à 1300°C sous H ₂ pendant 12h.	Phases secondaires non signalées.
[12]	Sr₃V_{2-x}Cr_xO₇ x=0 x=0.1	I4/mmm a=3.836Å c=20.244Å I4/mmm a=3.852Å c=20.275Å	Réaction à l'état solide, entre Cr ₂ O ₃ , SrCO ₃ et V ₂ O ₃ , à 1100°C sous H ₂ pendant 15h.	Phase secondaire: Sr ₂ VO ₄
[13a]	Sr₃V₂O₇	I4/mmm a=3.839(1)Å c=20.25(1)Å	Réaction à l'état solide, entre SrCO ₃ et V ₂ O ₃ , à 1400°C sous Ar puis réduction par Ti ₂ O ₃ sous "vide" à 1050°C pendant 100h.	Phases secondaires non signalées.
[13a]	Sr₄V₃O₁₀	I4/mmm a=3.84(1)Å c=27.9(1)Å		Phases secondaires: Sr ₃ V ₂ O ₇ SrVO ₃
[13b]	Sr₃V₂O_{7.01}	I4/mmm a=3.8331(7)Å c=20.2459(6)Å	Réaction à l'état solide, entre SrCO ₃ et V ₂ O ₅ sous air puis réduction à 1110°C pendant (3+4)h sous H ₂ .	Phase secondaire: Sr ₄ V ₃ O ₁₀₋₈

<p>La_{1.5}Sr_{1.5}V₂O₇ [14]</p>	<p>I4/mmm a=3.879(1)Å c=20.408(5)Å</p>	<p>La_{0.4}Sr_{1.6}VO₄ porté à fusion (1800°C) sous $P_{Ar}=0.5\text{atm}$ puis refroidi à 200°C en 10h.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>Sr₄V₃O_{9.7} [14]</p>	<p>I4/mmm a=3.852(1)Å c=28.00(6)Å</p>	<p>La_{0.4}Sr_{1.6}VO₄+SrVO₃ (1.3/1 en masse), +masse égale de Sr₃B₂O₆, porté à fusion (1700°C) sous $P_{Ar}=0.5\text{atm}$ puis refroidi à l'ambiante en 10h.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>Sr₃V₂O_{6.88} [15]</p>	<p>I4/mmm a=3.8399(1)Å c=20.237(1)Å</p>	<p>Réaction à l'état solide, entre SrCO₃ et V₂O₅, à 1300°C sous H₂ pendant 12h.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>Sr₃Cr₂O₇ [p]</p>	<p>I4/mmm a=3.82Å c=20.1Å</p>	<p>Réaction à l'état solide, entre Sr₂CrO₄ et CrO₂, ou SrCrO₃ et SrO.</p>	<p>Présence de phases secondaires.</p>
<p>Sr₃Fe₂O_{6.6} [22a]</p>	<p>I4/mmm a=3.871Å c=20.12Å</p>	<p>Réaction à l'état solide, entre SrCO₃ et Fe₂O₃, à 1100°C sous air.</p>	<p>Stable jusqu'à 1350°C. Phases secondaires non signalées.</p>
<p>Sr₃Fe₂O_{7-δ} [9a,16,c]</p>	<p>I4/mmm a=3.853(1)Å c=20.151(4)Å</p>	<p>Réaction à l'état solide, entre SrCO₃ et Fe₂O₃, à 1300°C pendant 16h puis:</p>	
<p>δ=0.00±0.05</p>	<p>I4/mmm a=3.853(1)Å c=20.151(4)Å</p>	<p>recuit à 500°C sous $P_{O_2}=500\text{atm}$;</p>	
<p>δ=0.10</p>	<p>I4/mmm a=(3.853±0.002)Å c=(20.149±0.005)Å</p>	<p>recuit à 400°C sous $P_{O_2}=953\text{atm}$ pendant 144h;</p>	
<p>δ=0.15</p>	<p>I4/mmm a=(3.8676±0.0010)Å c=(20.118±0.005)Å</p>	<p>recuit à 400°C sous $P_{O_2}=272\text{atm}$ pendant 112h;</p>	
<p>δ=0.25±0.05</p>	<p>I4/mmm a=3.868(1)Å c=20.164(4)Å</p>	<p>recuit à 482°C sous O₂, refroidi à 20°C.mn⁻¹;</p>	
<p>δ=0.43</p>	<p>I4/mmm a=(3.8720±0.0010)Å c=(20.157±0.005)Å</p>	<p>recuit à 482°C sous air pendant 168h;</p>	

$\delta=0.78$	I4/mmm a=(3.882±0.003)Å c=(20.089±0.010)Å	recuit à 1042°C sous air pendant 22h;	
$\delta=1$	I4/mmm a=(3.904±0.030)Å c=(20.051±0.010)Å	recuit à 1200°C sous un mélange équimolaire CO ₂ /H ₂ (P _{tot.} =1atm) pendant 16h.	
BaLa₂Fe₂O₇ [10b]	I4/mmm a=3.933(5)Å c=20.85(3)Å	Calcination sous air quelques jours à 1400°C d'un mélange approprié de Ln ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ et ACO ₃ (avec des broyages intermédiaires).	Phases secondaires non signalées.
SrTb₂Fe₂O₇ [10b]	P4 ₂ /mnm a=5.506(5)Å c=19.65(9)Å 4 groupements formulaires	Même protocole sous argon.	Phases secondaires non signalées.
ALn₂Fe₂O₇ [q] A=Sr Ln=Nd	I4/mmm a=(5.5102±0.0007)Å c=(20.161±0.003)Å		Phases secondaires non signalées.
Ln=Sm	I4/mmm a=(5.5122±0.0006)Å c=(20.020±0.002)Å		
Ln=Eu	I4/mmm a=(5.4978±0.0005)Å c=(19.860±0.002)Å		
Ln=Gd	I4/mmm a=(5.5088±0.0005)Å c=(19.796±0.002)Å		
Ln=Tb	I4/mmm a=(5.5065±0.0004)Å c=(19.659±0.002)Å	Calcination sous air quelques jours à 1400°C d'un mélange approprié de Ln ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ et ACO ₃ (avec des broyages intermédiaires).	
A=Ba Ln=La	I4/mmm a=(3.9335±0.0005)Å c=(20.853±0.003)Å		
Ln=Nd	I4/mmm a=(3.9400±0.0005)Å c=(20.415±0.003)Å		

Ln=Sm	I4/mmm a=(5.5591±0.0009)Å c=(20.117±0.004)Å		
Ln=Eu	I4/mmm a=(5.5561±0.0004)Å c=(19.995±0.002)Å		
La₄Co₃O₁₀ [10j]	Orthorhombique a=5.42Å b=5.47Å c=27.81Å	Préparation de LaCoO ₃ par réaction à l'état solide entre La ₂ O ₃ et CoO à 1100°C pendant une semaine sous O ₂ . Préparation de La ₂ CoO ₄ par réaction à l'état solide entre La ₂ O ₃ et CoO à 1300°C pendant 96h sous Ar, avec des broyages intermédiaires. Préparation de La ₄ Co ₃ O ₁₀ à partir de LaCoO ₃ et La ₂ CoO ₄ par réaction à l'état solide à 1130°C pendant 120h sous N ₂ .	Phases secondaires non signalées.
Sr₃Co₂O_{7-δ} [d]		Réaction à l'état solide, entre SrCO ₃ et CoO, à 1000°C pendant 24h sous air puis:	Métastable en dessous de 480°C et sous haute pression. Phases secondaires non signalées.
δ=0.94	I4/mmm a=3.830(3)Å c=20.075(11)Å	recuit à 1000°C sous O ₂ ;	
δ=1.06	Immm a=3.838(1)Å b=11.492(3)Å c=20.099(10)Å	recuit à 1000°C sous O ₂ , refroidi lentement à 440°C puis trempé;	
δ=1.22	Immm a=3.864(1)Å b=11.435(4)Å c=20.233(9)Å	recuit à 1200°C sous air puis trempé.	
La₃Ni₂O₇ [17a,m]	a=5.412Å b=5.456Å c=20.94Å	Mélange stœchiométrique des nitrates de La et Ni décomposé puis chauffé à 1420K pendant 10h.	Défauts d'intercroissance n=3 et n=5 Métastable sous air au dessus de ~1200°C

<p>La₃Ni₂O_{7-δ} [17b,17g]</p> <p>δ=0.00±0.02</p> <p>δ=0.08±0.02</p> <p>δ=0.28</p> <p>δ=0.65±0.02</p>	<p>Fmmm a=5.396(1)Å b=5.449(1)Å c=20.516(4)Å</p> <p>Fmmm a=5.3961(6)Å b=5.4498(5)Å c=20.522(2)Å</p> <p>Orthorhombique a=5.409(2)Å b=5.452(2)Å c=20.537(3)Å</p> <p>I4/mmm a=3.8757(6)Å c=20.062(6)Å</p>	<p>Mélange NiO+La₂O₃ dissous dans une solution d'acide nitrique, puis ajout d'une solution de (CH₃)₄NOH. Le précipité obtenu est chauffé à 1200°C pendant 5 jours sous air, puis:</p> <p>traité thermiquement à 500°C pendant 24h sous P_{O₂} ~70atm;</p> <p>Mélange de La₂(C₂O₄)₃•10H₂O et NiC₂O₄•10H₂O chauffé à 670K pendant une heure, broyé et comprimé puis traité thermiquement à 1370K pendant ~56h (avec des broyages intermédiaires).</p> <p>réduit à 450°C dans 11%H₂/Ar ou N₂.</p>	<p>Phase secondaire: Ni</p>
<p>Ln₄Ni₃O_{10-δ} [10k,17d,17f,17g]</p> <p>Ln=La δ=0</p> <p>Ln=La δ=0.34</p>	<p>Fmmm a=5.415(1)Å b=5.465(1)Å c=27.959(9)Å</p> <p>Orthorhombique a=5.413(4)Å b=5.474(6)Å</p>	<p>Mélange NiO+La₂O₃/Pr₆O₁₁/Nd₂O₃ dissous dans une solution d'acide nitrique, puis ajout d'une solution de (CH₃)₄NOH. Le précipité obtenu est chauffé à 1200°C pendant 5 jours sous air, puis:</p> <p>traité thermiquement à 1100°C pendant 5 jours sous air et enfin 500°C pendant quelques heures;</p> <p>Mélange de La₂(C₂O₄)₃•10H₂O et NiC₂O₄•10H₂O</p>	<p>Transition orthorhombique⇒quadratique induite par réduction Ln₄Ni₃O₁₀⇒Ln₄Ni₃O₈</p> <p>Phases secondaires de La₂O₃ (2.6% en masse) et NiO (0.9%)</p>

	$c=27.972(12)\text{\AA}$	chauffé à 670K pendant une heure, broyé et comprimé puis traité thermiquement à 1370K pendant ~280h (avec des broyages intermédiaires).	en masse).
Ln=Pr $\delta=0.15$	Fmmm $a=5.370(1)\text{\AA}$ $b=5.462(1)\text{\AA}$ $c=27.528(7)\text{\AA}$	traité thermiquement à 1050°C pendant 6 jours sous $P_{O_2}=1\text{atm}$ et enfin 500°C pendant quelques heures;	Phase secondaire: Pr_6O_{11}
Ln=Nd $\delta=0.15$	Fmmm $a=5.362(1)\text{\AA}$ $b=5.454(1)\text{\AA}$ $c=27.410(6)\text{\AA}$	traité thermiquement à 1000°C pendant 6 jours sous $P_{O_2}=1\text{atm}$ et enfin 500°C pendant quelques heures.	Phase secondaire: Nd_2O_3
$\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ [f]		Mélange $\text{La}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ traité thermiquement à 950°C puis 900°C pendant 96h sous air, trempé dans l'azote liquide.	Non formée.
$\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [f]			Décomposition métastable en $\text{La}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$, au dessus de 950°C. Défauts d'intercroissance $n=2,4,5,6,7$
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [g]		Mélange $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ACO}_3+\text{CuO}$ traité thermiquement à 1060°C pendant 72h sous air, recuit sous O_2 à 900°C pendant une heure.	Phases secondaires non signalées.
$x=0.10$ $\delta=0.09$	I4/mmm $a=3.8646(1)\text{\AA}$ $c=19.9639(4)\text{\AA}$		
$\delta=0.30$	I4/mmm $a=3.8543(1)\text{\AA}$ $c=20.1055(3)\text{\AA}$		
$x=0.25$ $\delta=-0.04$	I4/mmm $a=3.8576(1)\text{\AA}$ $c=20.1051(8)\text{\AA}$		
$\delta=0.11$	I4/mmm $a=3.8514(1)\text{\AA}$ $c=20.2163(7)\text{\AA}$		

<p>La_{1.6}Sr_{0.4}CaCu₂O_{6+δ} [19]</p> <p>δ=0</p> <p>δ=-0.06</p>	<p>I4/mmm a=3.82Å c=19.6Å</p> <p>I4/mmm a=3.8208(1)Å c=19.5993(7)Å</p>	<p>Mélange La₂C₂O₄•10H₂O+Sr(N O₃)₂+Ca(NO₃)₂•4H₂O +CuO déshydraté à 400°C sous air pendant une heure, chauffé à 900°C sous O₂ pendant plusieurs nuits, traité thermiquement à 925°C sous O₂ pendant 1-3 jours puis à 970°C sous P_{O₂}=18atm pendant 2-3 jours, refroidi par paliers successifs de 5h à 850,750,650,500°C.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>La_{1.85-x}Ln_xCa_{1.15}Cu₂O_{6-δ} [56]</p> <p>x≤1.2</p> <p>Ln=Pr x=0 δ=5.984±0.005</p> <p>Ln=Nd x=0 δ=5.986±0.005</p> <p>x≤0.2</p> <p>Ln=Y x=0 δ=5.979±0.009</p>	<p>a~3.82Å~constante pour toute terre rare.</p> <p>c~19.45Å c~19.4159(3)-0.134xÅ</p> <p>c~19.45-0.173xÅ</p> <p>c~19.45-0.28xÅ</p>	<p>Mélange de La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Y₂O₃, CaCO₃ et CuO porté à 1050°C pendant 24h sous balayage d'O₂, puis 1080°C pendant 12h sous balayage d'O₂, puis 1100°C pendant 50h sous 30atm d'O₂, puis 700°C pendant 50h sous 30atm d'O₂ et enfin 300°C pendant 50h sous 30atm d'O₂.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>La_{1.8}Ba_{1.2}Cu₂O_{6.1} [r]</p>	<p>Orthorhombique a=3.87(1)Å b=3.90(1)Å c=20.81(5)Å</p>	<p>Mélange BaCO₃+CuO+La₂O₃ chauffé à 990°C sous air pendant 48h, puis trempé à l'air et enfin porté à 990°C pendant 10 jours sous O₂.</p>	
<p>Ba₃Zr₂O₇ [s]</p>	<p>I4/mmm a=4.188Å c=21.772Å</p>	<p>Mélange BaCO₃+ZrO₂ chauffé à 1500°C pendant 100h avec des broyages intermédiaires, trempé à l'air sec.</p>	
<p>Sr₃Zr₂O₇ [a,h]</p>	<p>Orthorhombique a=5.798Å b=5.808Å c=20.94Å</p>	<p>Mélange SrCO₃+ZrO₂ chauffé à 1400°C, puis 1900°C.</p>	<p>Stable uniquement entre 1330°C et 1650°C.</p>

<p>Sr₄Zr₃O₁₀ [a,h]</p>	<p>Orthorhombique a=5.795Å b=5.814Å c=29.34Å</p>		<p>Fusion non congruente à une température difficile à déterminer car forte volatilisation du SrO, ou, fusion congruente à T_{fusion}=(2674±20)°C? Métastable en dessous de 1620°C.</p>
<p>LaRb₂Nb₂O₇ [j]</p>	<p>Cmcm a=22.30955(9)Å b=5.69748(10)Å c=5.69365(10)Å</p>	<p>Préparation du composé hôte RbLaNb₂O₇ par réaction à l'état solide (avec un excès de 25% de Rb₂CO₃) à 1110°C pendant 2×20h; la poudre est rincée à l'eau distillée puis séchée à 160°C et portée à 200-250°C sous atmosphère de Rb pour donner Rb₂LaNb₂O₇.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>(Sr_{1-x}Ca_x)₃Ru₂O₇ [20]</p> <p>x=0</p> <p>x=0.33</p> <p>x=0.69</p> <p>x=0.9</p> <p>x=1</p>	<p>I4/mmm a=3.901Å c=20.501Å</p> <p>I4/mmm a~3.863Å c~20.23Å</p> <p>I4/mmm a~3.863Å c~19.8Å</p> <p>I4/mmm a~3.843Å c~19.7Å</p> <p>I4/mmm a=3.841Å c=19.609Å</p>	<p>Croissance en flux: RuO₂+ACO₃ dans ACl₂ (A=Ca et/ou Sr), traité thermiquement à ~1500°C, pendant 25h, puis refroidi à 2°C.h⁻¹ à 1350°C et enfin trempé à la température ambiante.</p>	<p>Phases secondaires non signalées.</p>
<p>Sr₃(Ru_{2-x}Ir_x)O₇ [50]</p> <p>x=0</p>	<p>I4/mmm a=3.8923(2)Å c=20.716(1)Å</p>	<p>Réaction à l'état solide à 850°C sous air pendant une nuit, entre SrCO₃ et RuO₂, débouchant sur la formation de Sr₂RuO₄•0.25CO₂. Réaction à l'état solide à 1300°C sous balayage d'O₂,</p>	<p>Présence de seconde phase pérovskite en teneur inférieure à 2%.</p>

x=0.5		pendant 5h, entre RuO ₂ et Sr ₂ RuO ₄ •0.25CO ₂ , puis trempe à l'air. Réaction à l'état solide à 1275°C sous balayage d'O ₂ , pendant 5h, entre RuO ₂ , Sr ₂ IrO ₄ et Sr ₂ RuO ₄ •0.25CO ₂ , puis trempe à l'air.	
Ba_{3-x}Sr_xSn₂O₇ [i] x=0 x≥2.4	I4/mmm a=4.129Å c=21.46Å Orthorhombique	Préparé à 1400°C	L'existence des phases (Ba,Sr) _{n+1} (Sn,Sb) _n O _{3n+1} est signalée dans la troisième référence de [i].
Sr₃Sn₂O₇ [i]	Cmcm a=20.688(3)Å b=5.7360(7)Å c=5.7100(7)Å	Mélange Sr(NO ₃) ₂ +SnO ₂ décomposé à 700°C pendant 6h, traité thermiquement à 1200°C pendant 24h, 1300°C pendant 4 jours puis recuit à 450°C sous O ₂ .	Phases secondaires, probablement d'autres termes de la série d'intercroissance.
Sr₃Ir₂O₇ [o,p]	I4/mmm a=3.896(1)Å c=20.879(3)Å	Croissance en flux: mélange en proportions stoechiométriques de SrO ₂ et IrO ₂ avec un quintuple excès de SrCl ₂ anhydre, porté à 1050°C pendant 6h dans un tube de Pt scellé, refroidi à 10°C.h ⁻¹ jusqu'à 600°C puis trempé.	Phases secondaires non signalées. Métastable au dessus de 800°C.
Sr₄Ir₃O₁₀ [p]	I4/mmm a=3.93Å c=28.4Å		Métastable au dessus de 800°C.
Ba_{4-x}Pb_{3-y}Cu_yO_{10-δ} [t] x~y≤0.33 x=0.06	Orthorhombique a=6.030(2)Å b=6.086(2)Å c=34.237(9)Å	Réaction à l'état solide sous balayage d'O ₂ pendant 16h à 1243K entre BaCO ₃ , PbO ₂ et CuO.	Intercalation d'eau aux interfaces, à la température ambiante.

		un creuset de Ni). L'anode tournante est d'Au et après 30mn de chauffage pour évaporer l'eau on injecte j~10-20mA.cm ⁻² . Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux millimétriques pour des temps de dépôts s'échelonnant de 5 à 16h.	
--	--	--	--

Les références constituées d'une seule lettre suivent à la fin de ce paragraphe tandis que les autres appartiennent au premier chapitre.

- [a] M.Perez y Jorba, G.Tilloca et R.Collongues, C.R.Acad.Sc.Paris, t.260 n°1 gr.8 (1965) 170.
- [b] G.J.MacCarthy, W.B.White et R.Roy, J.Inorg.Nucl.Chem., 31 (1969) 329.
- [c] S.E.Dann, M.T.Weller et D.B.Currie, J.Sol.St.Chem., 97 (1992) 179.
- [d] S.E.Dann et M.T.Weller, J.Sol.St.Chem., 115 (1995) 499.
- [e] V.Caignaert, N.Nguyen et B.Raveau, Mat.Res.Bull., 25 (1990) 199.
- [f] A.H.Davies et R.J.D.Tilley, Nature, 326 (1987) 859.
- [g] D.B.Currie, M.T.Weller, S.Rowles et D.H.Gregory, Mat.Res.Bull., 25 (1990) 1279.
- [h] T.Noguchi, T.Ökubo et O.Yonemochi, J.Am.Ceram.Soc., 52 (1969) 178.
- [i] a, M.A.Green, K.Prassides, P.Day et D.A.Neumann, Int.J.Inorg.Mat., 2 (2000) 35; b, P.Appendino et G.Ramonda, Questi Annali, (1971) 54; c, M.A.Green, K.Prassides, P.Day et J.K.Stalick, Synth.Met., 71 (1995) 1617.
- [j] A.R.Armstrong et P.A.Anderson, Inorg.Chem., 33 (1994) 4366.
- [k] W.Kwestroo et H.A.M.Paping, J.Am.Ceram.Soc., 42 (1958) 292.
- [l] J.J.Randall et R.Ward, extrait de thèse de l'université du Connecticut, (1958).
- [m] a, C.Brisi, M.Vallino et F.Abbattista, J.Less-Comm.Met., 79 (1981) 215; b, P.Odier, Y.Nigara, J.Coutures et M.Sayer, J.Sol.St.Chem., 56 (1985) 32.
- [n] A.Cocco et F.Massazza, Ann.Chim.(Rome), 53 (1963) 883.
- [o] M.A.Subramanian, M.K.Crawford et R.L.Harlow, Mat.Res.Bull., 29 (1994) 645.
- [p] J.A.Kafalas et J.M.Longo, J.Sol.St.Chem., 4 (1972) 55.
- [q] J.C.Joubert, D.Samaras, A.Collomb, G.Le Flem et A.Daoudi, Mat.Res.Bull., 6 (1971) 341.
- [r] E.Lee, W.Zhou et V.Rives, Physica C, 282-287 (1997) 743.
- [s] P.Appendino et G.Ramonda, Questi Annali, (1971) 61.
- [t] P.Mouron, M.Crespin, J.Choisnet, N.Bobrysheva et N.Chezina, J.Mater.Chem., 3 (1993) 197.
- [u] V.Thangadurai, G.N.Subbanna et J.Gopalakrishnan, Chem.Comm., (1998) 1299.

2] Matériaux pour l'intercalation et l'échange d'ion

On rencontre fréquemment dans la zoologie des oxydes de métaux de transition à structure Ruddlesden-Popper les titanates et les niobates (et leurs composés mixtes) comme matériaux de choix pour l'intercalation (d'eau notamment) et l'échange d'ion (alcalin⇒proton surtout). A titre d'exemple, mentionnons les séries de composés $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A=K,Rb; Ln=La,Nd,Sm,Gd,Dy) [a] et $La_2A_{2-x}Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$ (A=cation à l'interface, K,Rb,Cs, x=0,0.5,1) [b]. Cette dernière constitue une série de photocatalyseurs pour la décomposition de l'eau. En effet, les photons absorbés dans les couches pérovskites contenant les cations Ti^{4+}/Nb^{5+} créent des électrons de conduction

photoexcités et des trous de valence. Les premiers réduisent l'eau en dihydrogène tandis que les seconds l'oxydent en dioxygène. La substitution partielle du Ti^{4+} par le Nb^{5+} abaisse la densité de charge négative du bloc pérovskite et donc celle positive du nombre de cations alcalins à l'interface maintenant l'électroneutralité. L'intercalation d'eau diminue et avec elle la réactivité des sites à l'interface.

[a] J.Gopalakrishnan et V.Bhat, *Inorg.Chem.*, 26 (1987) 4299: quand seulement la moitié des sites alcalins à l'interface est occupée, on obtient le composé de Dion, par exemple $KCa_2Nb_3O_{10}$. Les coefficients de diffusion typiques valent $10^{-11}cm^2s^{-1}$.

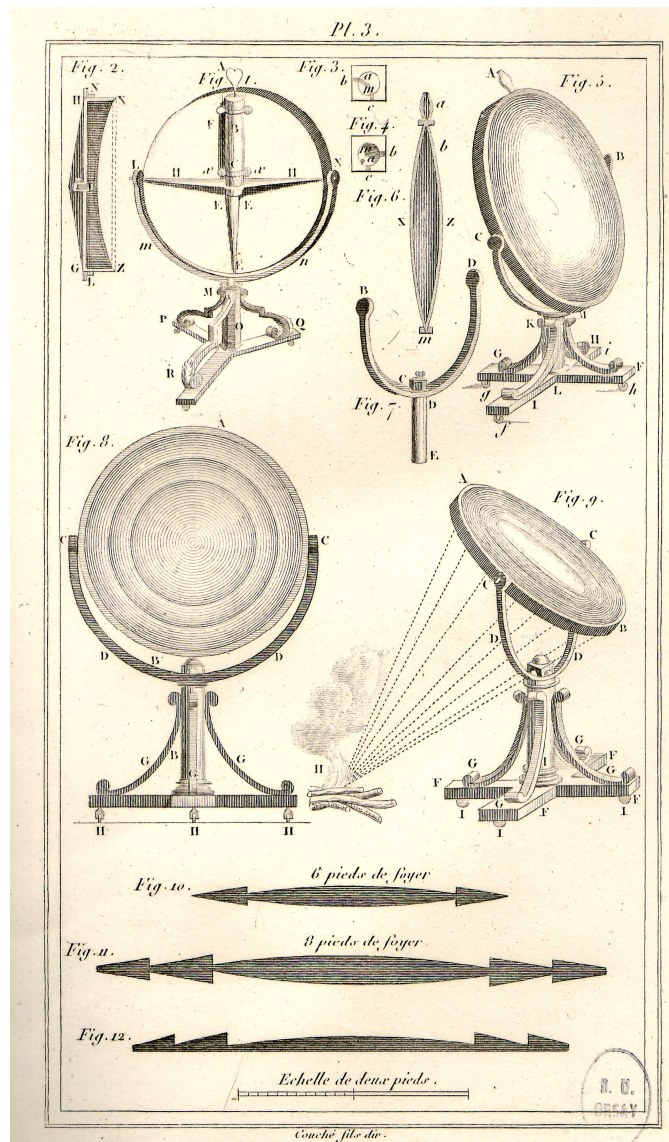
[b] T.Takata, Y.Furumi, K.Shinohara, A.Tanaka, M.Hara, J.N.Kondo et K.Domen, *Chem.Mater.*, 9 (1997) 1063.

3] Curiosité

On retrouve une phase "327" datant de 1889, $Ba_3Pt_2O_7$ [a]. Celle-ci cristallise sous forme de prismes à base hexagonale. S.J.Schneider et C.L.Mac Daniel [ac] ont cependant évoqué une maille orthorhombique pour ce composé. $Sr_3Pt_2O_7$ obtenu par réaction à l'état solide entre SrO et $PtO_2 \cdot nH_2O$ à $800^\circ C$, cristallise aussi sous forme hexagonale ($a=9.69\text{\AA}$, $c=18.43\text{\AA}$) (référence l du paragraphe 1] de cette annexe). Enfin, W.O.Statton [ab] et H.Blattner *et alii* [b] ont rapporté la phase orthorhombique $Ba_4Ti_2PtO_{10}$.

[a] a, M.G.Rousseau, *C.R.Acad.Sci.*, tome 109 n°4 (1889, 2^{ème} semestre) 144; b, W.O.Statton, *J.Chem.Phys.*, 19 (1951) 33; c, S.J.Schneider et C.L.Mac Daniel, *J.Am.Ceram.Soc.*, 52 (1969) 518.

[b] H.Blattner, H.Gränicker, W.Känzig et W.Merz, *Helv.Phys.Acta*, 21 (9 juillet 1948) 341.



"J'ose dire que ce miroir à échelons seroit l'un des plus utiles instruments de physique; je l'ai imaginé il y a plus de vingt-cinq ans, et tous les savants auxquels j'en ai parlé désireroient qu'il fût exécuté: on en tireroit de grands avantages pour l'avancement des sciences; et, y adaptant un héliomètre, on pourroit faire à son foyer toutes les opérations de la chimie aussi commodément qu'on le fait au feu des fourneaux, etc."

Buffon, extrait de ses Œuvres Complètes, sixième mémoire, 1851. Il avait reproduit la légendaire expérience des miroirs ardents d'Archimède en 1747, et proposé son miroir à échelons, dont il avait déjà anticipé les applications à la métallurgie, en 1748.

Annexe 2

Fusion de zone verticale associée au four à image: des fondamentaux à la pratique

La croissance cristalline est la discipline vitale des Sciences des Matériaux, puisque les cristaux de grande taille, haute pureté et aussi parfaits que possible, sont indispensables aux mesures physiques permettant in fine, la modélisation de leurs propriétés fondamentales. Malgré la préoccupation constante des chimistes et des physiciens des matériaux à faire passer cette discipline de l'état d'art à celui de science (mélange hétéroclite de thermodynamique des processus irréversibles, d'interaction rayonnement-matière, de mécanique des fluides, etc.), s'exprimant par le développement incessant des théories rationalisant cette pratique conjugué au perfectionnement continu des techniques d'élaboration, la croissance cristalline reste, aujourd'hui encore, un exercice empirique. Sa réussite, de par la multitude des paramètres expérimentaux à contrôler, repose avant tout sur le savoir-faire technique et l'intuition du physico-chimiste du solide. L'ambition de ce chapitre est d'aider le néophyte du four à image, à franchir le fossé encore trop large entre la théorie, parfois rébarbative, et la pratique, souvent ingrate. Nous essaierons de jeter des passerelles entre les paramètres de croissance et les principaux phénomènes tangibles au foyer du four à image.

1] Comment fabriquer un monocristal géant?

Dans la majorité des cas, le passage de l'état de cristallisation initial à l'état de cristallisation final (le monocristal) s'effectue par destruction de l'état de cristallisation initial. Ce résultat est obtenu:

- ☞ soit par changement d'état: fusion et cristallisation;
- ☞ soit par dissolution suivie de reprécipitation.

Comme nous excluons dans ce schéma les méthodes de croissance à l'état solide et/ou à partir de la phase vapeur, nous sommes conduits à distinguer deux grands groupes de méthodes:

- ☞ croissance à partir du matériau pur fondu: intervention d'un gradient de température et donc transfert de chaleur;
- ☞ croissance à partir d'une solution: intervention d'un gradient de concentration et donc transfert de matière.

Nous ne nous intéresserons qu'à la première famille de méthodes, en proposant au lecteur un survol panoramique des méthodes les plus populaires du 20^{ème} siècle, tant du point de vue de la recherche fondamentale que de celui de la production industrielle. La croissance spatiale du cristal s'effectuera par déplacement de l'un des quatre éléments du système: le matériau de départ, le cristal en cours de croissance, le liquide et l'interface solide-liquide.

a) Déplacement du matériau de départ: méthode de Verneuil (1902)

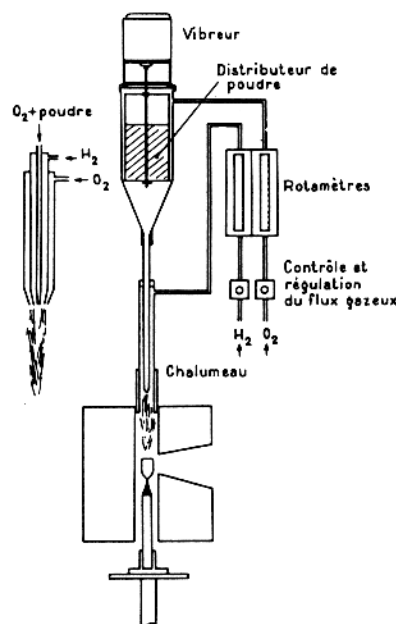


Figure 1: schéma de principe de la méthode de Verneuil.

La méthode de base consiste à ensemercer régulièrement de poudres fines, un germe monocristallin dont la partie supérieure est maintenue en fusion sous la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Après fusion dans la flamme, les gouttelettes viennent alimenter la partie supérieure fondue du cristal en cours de croissance. La descente automatique du cristal est contrôlée pour maintenir l'interface stationnaire par rapport à la flamme. Ce fut la première méthode de production industrielle des rubis et des corindons. Cette méthode a été appliquée à la croissance de monocristaux d'un très grand nombre d'oxydes, de spinelles, de la mullite, et son adaptation au four à plasma inductif (1967) a permis d'élaborer des monocristaux de chaux. Le principal intérêt de cette méthode est l'absence de pollution du cristal, son gros inconvénient l'importance

des gradients thermiques. Le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide d'Orsay a cessé son utilisation en 1987.

b) Déplacement du cristal: méthode de Czochralski (1918)

Dans cette méthode, on utilise un creuset contenant le bain liquide maintenu à une température immédiatement supérieure à la température de fusion. Un germe soutenu par un barreau est partiellement plongé dans le bain fondu et, après équilibre, tiré vers le haut à une vitesse telle que l'interface demeure en position fixe. Généralement, le creuset et le barreau sont animés d'un mouvement de rotation pour d'une part, optimiser l'homogénéisation thermique et chimique du bain liquide, d'autre part, contrôler le profil de croissance du monocristal. Les vitesses de croissance peuvent atteindre 50 mm.h^{-1} , mais il est nécessaire de compenser les pertes par rayonnement par les faces du cristal, à l'aide d'un chauffage auxiliaire. Cette méthode fut adaptée en 1962 aux matériaux contenant des éléments volatils par E.P.A.Metz *et alii*. Ces derniers parvinrent à encapsuler le liquide à l'aide d'un matériau chimiquement inerte (en général B_2O_3) vis à vis de ce dernier. J.Czochralski obtint par sa méthode de tirage vertical des monocristaux d'étain, de plomb, et de zinc de plusieurs centimètres de longueur. C'est aussi la grande méthode utilisée pour le tirage de monocristaux de silicium, de germanium, de GaP, GaAs, de grenats, de niobates, etc., pouvant atteindre une dizaine de kilos. Les avantages de cette méthode résident dans les vitesses de croissance rapides et dans le poids des monocristaux pouvant excéder le kilo. Elle est, en revanche, limitée par le point de fusion du creuset et la contamination chimique inhérente à ce dernier. Enfin, c'est cette méthode qui a le plus fait l'objet de modélisation théorique.

c) Déplacement du liquide: méthode de Bridgman (1925)

Cette méthode consiste à abaisser le creuset dans un espace correspondant à un gradient température élevé. Contrairement aux méthodes précédentes, celle-ci ne nécessite pas d'intervention d'un germe: P.W.Bridgman imagina d'amorcer des monocristaux en forçant le début de la cristallisation à cheminer dans un tube capillaire, favorisant ainsi la sélection d'un germe unique.

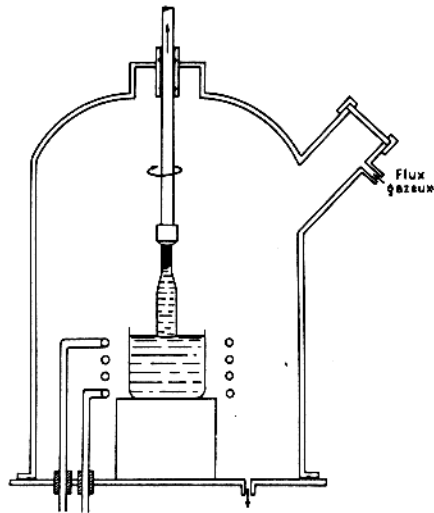


Figure 2: schéma de principe de la méthode de Czochralski.

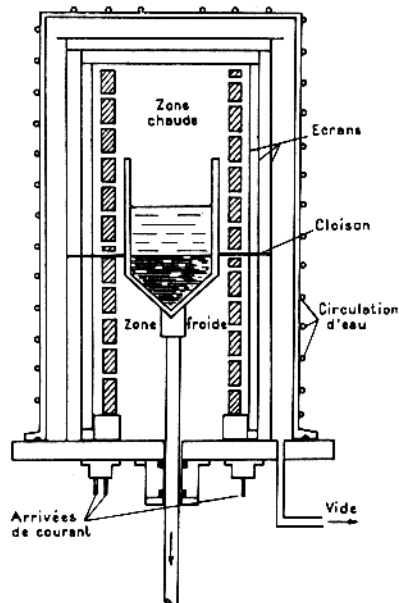


Figure 3: schéma de principe de la méthode de Bridgman.

En 1935, D.C. Stockbarger décida d'utiliser des creusets de platine doublés extérieurement de cuivre afin de favoriser l'échange thermique. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 50 mm.h^{-1} . La méthode a été appliquée avec fruit à l'obtention de cristaux de fluorure, de ferrites, de CaWO_4 , de LiF, etc., et aux matériaux contenant des éléments volatils (composés II-VI, IV-VI et leurs alliages).

d) Déplacement de l'interface: méthode de Kyropoulos (1926)

Comme dans la méthode de Czochralski, le matériau fondu est placé dans un creuset à une température très légèrement supérieure à la température de fusion. Un germe fortement refroidi est amené à la surface du liquide et c'est par lui que s'effectue l'extraction de la chaleur latente de fusion. La cristallisation progresse à l'intérieur du bain. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 10 mm.h^{-1} . Cette technique permis à S.Kyropoulos de préparer de très gros monocristaux d'halogénures d'alcalins, particulièrement prisés dans l'industrie optique.

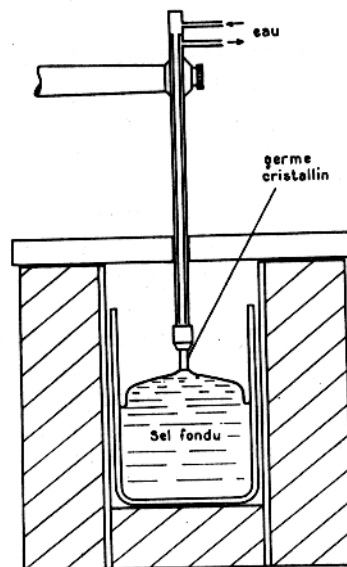


Figure 4: schéma de principe de la méthode de Kyropoulos.

Evidemment, toutes ces méthodes ne sont envisageables que pour les matériaux à fusion congruente, ne subissant pas de transformation allotropique entre le point de fusion et la température ambiante.

2] Le four à image: aperçu historique

Bien que le principe de concentration de rayonnement pour atteindre des températures élevées soit connu depuis l'Antiquité (Archimède défendit sa ville natale de Syracuse de l'invasion romaine emmenée par Marcellus, de 215 à 212 avant notre ère, en brûlant les voiles de la flotte ennemie à l'aide de "miroirs ardents"), on ne trouve mentionnée pour la première fois l'application du four à image qu'en 1866, dans une publication de Tyndall. Celui-ci travaillait avec deux miroirs paraboliques comme système optique ainsi qu'un arc électrique en guise de source lumineuse. Rappelons toutefois

qu'en 1774, Lavoisier avait atteint le seuil de fusion du platine avec une grande lentille creuse à parois de verre remplie d'esprit-de-vin et que Buffon, en 1748 avait mis au point son miroir à échelons pour réaliser, entre autres, "toutes les opérations de la chimie". Au sortir de la seconde guerre mondiale, l'obtention vitale et la connaissance des propriétés mécaniques à haute température de nouveaux matériaux ultra-réfractaires, motivées par la frénétique conquête de l'espace, engendrent définitivement l'essor des fours à images. Dès 1946, plusieurs fours solaires, utilisant comme miroirs paraboliques les pièces optiques de 2 mètres de diamètre des projecteurs de D.C.A fabriqués pendant la guerre, sont réalisés. Le développement de ces dispositifs connaît son apogée en France avec la construction du grand four solaire d'Odeillo dans les Pyrénées Orientales, achevée en 1970. Soucieuses de disposer d'une source lumineuse durable et disponible en permanence au Laboratoire, plusieurs équipes (notamment celle du Centre d'Etudes en Chimie Métallurgique de Vitry) décident d'équiper dès 1956, les fours à images de lampes à arc électrique, puis de lampes à arc court dans le xénon, dans le courant des années 60. En 1965, un recensement mondial des fours à images, fait état d'une centaine d'appareils dont la diversité des systèmes optique et lumineux n'a d'égale que l'originalité des applications auxquelles ils sont destinés: mesures de propriétés physiques et mécaniques (chaleur spécifique, diffusivité thermique, émissivité, température de fusion et de solidification, évaporation et mesure des tensions de vapeur, expériences d'ablation, résistance aux chocs et contraintes thermiques à haute température, etc.), cristallogénèse, diffraction des rayons X à haute température, métallographie, recherches médicales, chimie des hautes températures des silicates, borures, carbures, nitrures, etc.. Dans cette course folle aux hautes températures, outre l'avènement à la même époque des lasers comme sources lumineuses des fours à images et des fours à bombardement électronique, citons pour la curiosité les fours à plasma induits par des courants haute fréquence mis au point au CECM de Vitry, dont la température moyenne de la colonne avoisine 9000°C! En 1987, l'explosion des cuprates supraconducteurs à haute température critique génère une bibliographie pantagruélique, dans laquelle les divergences entre les résultats des différents expérimentateurs s'avèrent souvent gênantes. L'une des causes principales de ces désaccords vient de ce que les propriétés des matériaux solides sont le plus souvent déterminées sur des matériaux frittés polycristallins, auquel cas, les résultats des mesures caractérisent bien plus la microstructure de l'échantillon (dimension des grains, nombre, taille et répartition des pores, etc.) que le composé lui-même. La nécessité de travailler sur des échantillons exempts de tout défaut microstructural, pour accéder aux propriétés physiques intrinsèques des solides, se révèle une fois de plus cruciale. Et ce besoin s'accroît encore dans les années 90, quand la découverte de composés à structure anisotrope (canonisés par le célèbre cuprogermanate CuGeO_3 , premier système inorganique présentant une

transition spin-Peierls, mais l'on peut également mentionner les composés à échelles de spin $(\text{La,Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, ainsi que les manganites à magnétorésistance colossale $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, etc.), intronise le monocristal objet physico-chimique incontournable pour la compréhension de l'anisotropie des grandeurs physiques le caractérisant. Cette évolution de la recherche en Sciences des Matériaux a restreint la vocation des fours à images à la seule fabrication de ces monocristaux de grande taille et de très haute pureté, et l'on ne compte plus, en ce début de 21^{ème} siècle, les Instituts ou Laboratoires de recherche sur les matériaux munis de tels équipements.

3] Transfert de chaleur au four à image: un petit modèle rustique

Quand une onde électromagnétique rencontre un matériau, celui-ci en réfléchit une partie, en absorbe une seconde, et transmet le restant. Les valeurs relatives de la réflexion, de l'absorption et de la transmission, pour une longueur d'onde donnée, sont caractéristiques de chaque matériau, et de la température à laquelle il est porté. Or c'est seulement l'absorption du rayonnement par le matériau qui correspond à un apport d'énergie, et provoque donc l'élévation de température. On ne pourra donc chauffer convenablement que les matériaux ayant un pouvoir absorbant élevé pour la longueur d'onde considérée. Lorsqu'il s'agit d'obtenir des hautes températures, il faut accumuler sur la tache focale au moins autant d'énergie que la surface du matériau chauffée en dissipera par son propre rayonnement: en réalité, il en faut notablement plus car les pertes par convection, et conduction si l'on opère à l'air, tout en étant bien plus faibles que les pertes par rayonnement, sont loin d'être négligeables. La conduction thermique dans les solides est régie par la loi de Fourier qui nous informe qu'à l'état stationnaire, la quantité de chaleur Q_{cs} s'écoulant à travers un élément de surface isotherme vaut:

$$Q_{cs} = -\kappa\pi r^2 \frac{\partial T}{\partial n} \quad (1)$$

ou κ représente la conductivité thermique, $\frac{\partial T}{\partial n} < 0$ le gradient thermique selon la normale à la surface isotherme et r le rayon du cristal. Le transfert de chaleur se fait ensuite vers le milieu extérieur par radiation vers la paroi du tube ainsi que par convection et conduction dans le gaz environnant le cristal. Nous omettrons ce dernier mode par souci de simplification. La quantité de chaleur nette dQ_r dissipée par rayonnement par un élément de surface infinitésimal d'un cristal supposé cylindrique et non-noir, est donnée par la relation de Stefan-Boltzmann:

$$dQ_r = -2\pi r f(\varepsilon, \varepsilon_t) \sigma (T^4 - T_t^4) dz \quad (2)$$

avec $\sigma = 5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann, T la température absolue, T_t celle du tube, ε et ε_t les émissivités respectives du matériau et du tube et z la direction de croissance. Pour deux surfaces planes identiques en regard :

$$f(\varepsilon, \varepsilon_t) = \frac{\varepsilon \varepsilon_t}{(\varepsilon + \varepsilon_t - \varepsilon \varepsilon_t)} \quad (3)$$

La quantité de chaleur Q_c évacuée par convection entre la surface du cristal et celle du tube s'exprime comme suit :

$$Q_c = -\pi (r'^2 - r^2) h (T - T_t) \quad (4)$$

en supposant que le gaz au contact du cristal soit à la température de sa surface. Le coefficient de transfert h se déduit de l'équation de Nusselt et de la géométrie du système :

$$h = k \kappa_{gaz}^{1-y} \left(\frac{4m}{\pi} \right)^x \eta^{y-x} c_{p,gaz}^y (2(r' - r))^{\varepsilon-1-x} \left(1 + \frac{r}{r'} \right)^{\varepsilon-1} \quad (5)$$

ou r' indique le rayon interne du tube, m la vitesse du flux de masse, η et $c_{p,gaz}$ respectivement la viscosité et la chaleur spécifique du gaz. Généralement $\varepsilon \sim 0$, $y \sim 0,4$, $k \sim 0,02$ et $x \sim 0,8$. Avec la formulation du premier principe pour une tranche de cristal d'épaisseur dz (système fermé), les équations (1) à (5) aboutissent à :

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = \xi(T) (T^4 - T_t^4) + \psi(T) (T - T_t) \quad (6)$$

avec :

$$\xi(T) = \frac{2\sigma f(\varepsilon, \varepsilon_t)}{r \kappa(T)} \quad (7)$$

$$\psi(T) = \frac{h(T)}{\kappa(T)} \left(\left(\frac{r'}{r} \right)^2 - 1 \right) \quad (8)$$

Connaissant les dépendances en température de κ , ε , ε_t , et h (fonction de κ_{gaz} , η et $c_{p, \text{gaz}}$) et adoptant les conditions aux limites suivantes:

$$\text{quand } z \rightarrow -\infty, T \rightarrow T_i \text{ et } \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{sol.}} \rightarrow 0 \quad (9)$$

$$\text{quand } z = 0, T = T_{\text{int.}} \text{ et } \frac{dT}{dz} = G_{\text{int.}} \quad (10)$$

l'intégration de (6) permet d'obtenir successivement le gradient thermique et la dépendance en température dans le cristal en cours de croissance.

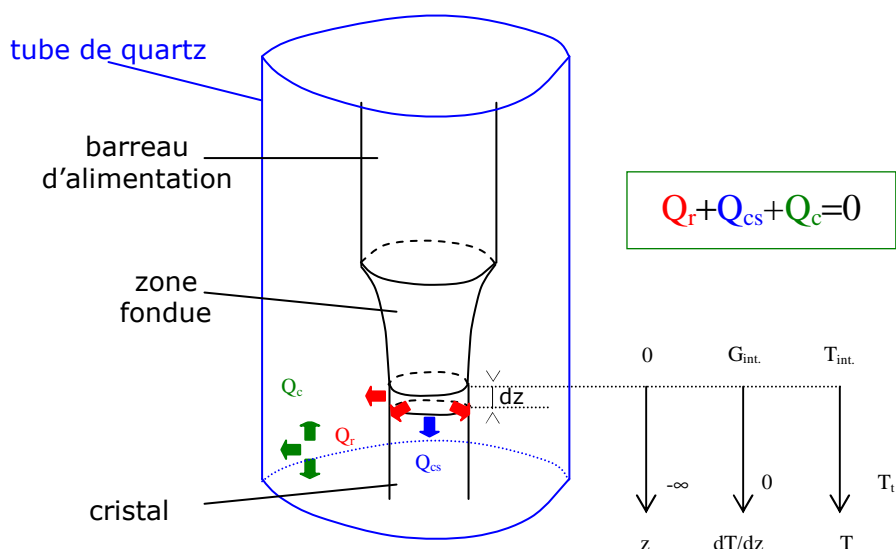


Figure 5: schéma des conventions adoptées dans les relations (1) à (10).

Exemple 1: cas d'un métal

La conductivité thermique d'un métal à haute température varie approximativement comme l'inverse de celle-ci:

$$\kappa \approx \frac{\kappa_{\text{int.}} T_{\text{int.}}}{T} \quad (11)$$

ou $\kappa_{\text{int.}}$ est la conductivité thermique à la température de l'interface de solidification $T_{\text{int.}}$. En supposant que ε et ε_t sont constantes sur le domaine de température considéré, et si l'on néglige les pertes de chaleur par convection dans le gaz, devant celles par émission (hypothèse valable pour une croissance in vacuo), l'intégration de (6) donne:

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{sol.}} = \sqrt{G_{\text{int.}}^2 + k_1 (T^6 - 3T_i^4 T^2 + 3T_i^4 T_{\text{int.}}^2 - T_{\text{int.}}^6)} \quad (12)$$

avec:

$$G_{\text{int.}} = \sqrt{k_1 (T_{\text{int.}}^6 - 3T_t^4 T_{\text{int.}}^2 + 2T_t^6)} \quad (13)$$

$$k_1 = \frac{2\sigma f(\varepsilon, \varepsilon_t)}{3r\kappa_{\text{int.}} T_{\text{int.}}} \quad (14)$$

Rigoureusement, T_t est la température limite inférieure de validité de (11), pour laquelle on suppose que le gradient thermique s'annule. L'intégration de (12) avec les conditions aux limites (9) et (10) n'admet pas de solution analytique et il faut avoir recours aux méthodes numériques, ce qui illustre bien la complexité du problème, pourtant établi avec des approximations drastiques.

4] Vocabulaire élémentaire

a) Chaleur latente

La cristallisation d'un bain fondu est une transition de phase du premier ordre impliquant la dissipation de la chaleur latente de formation $\Delta H_{\text{form.}} = -L$ du cristal. Pour parvenir à une cristallisation progressive et continue à partir d'un liquide, il est nécessaire de dégager en permanence du voisinage de l'interface cristal/bain la chaleur latente libérée ainsi que, dans le cas d'un système non congruent, le soluté (ou la phase primaire) ségrégué. Ces processus se font par diffusion dans le cristal, et par diffusion et convection dans le liquide. Dans un matériau non opaque, le transport de chaleur se fait aussi par radiation (2). A l'interface de solidification (pour lequel $T_{\text{liq.}} = T_{\text{sol.}} = T_{\text{int.}}$), la conservation de l'énergie (chaleur), s'écrit:

$$Q_{\text{sol.}} = Q_{\text{liq.}} + \frac{\rho_{\text{sol.}} N_{\text{Av.}} v_{\text{croiss.}} \pi r^2}{M_{\text{sol.}}} L \quad (15)$$

ou $Q_{\text{liq.}}$ (J.s^{-1}) représente la quantité de chaleur provenant de la zone fondue et traversant l'interface de croissance, $Q_{\text{sol.}}$ celle dans le cristal s'éloignant de l'interface de croissance et L (J) la chaleur latente de fusion. En supposant que le transfert de chaleur à l'interface a lieu exclusivement par conduction, d'après (1), on tire de l'expression (15):

$$v_{\text{croiss.}} = \frac{M_{\text{sol.}}}{\rho_{\text{sol.}} N_{\text{Av.}} L} \left(\kappa_{\text{sol.}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{sol.}} - \kappa_{\text{liq.}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{liq.}} \right) \quad (16)$$

ou $\rho_{\text{sol.}}$ et $M_{\text{sol.}}$ sont les masses respectivement volumique et molaire du cristal en cours de croissance. Cette relation montre ostensiblement que la vitesse de croissance $v_{\text{croiss.}}$ est limitée par la vitesse à laquelle la chaleur latente de fusion générée peut être

dissipée. Ainsi, une vitesse de croissance élevée requiert un gradient thermique important dans le cristal en cours de croissance. La vitesse maximale de croissance est obtenue quand la surfusion est inexistante, c'est-à-dire quand la quantité de chaleur $Q_{liq.}$ est nulle ou encore quand $(dT/dz)_{liq.}=0$.

Exemple 2: reprenons le cas du métal...

D'après cette dernière remarque, les relations (12) et (16) permettent de déduire:

$$v_{croiss.}^{max} = \sqrt{k_2(T_{int.}^6 - 3T_t^4 T_{int.}^2 + 2T_t^6)} \quad (17)$$

avec:

$$k_2 = \frac{2M_{sol.}^2 \sigma \kappa_{int.} f(\varepsilon, \varepsilon_t)}{3rL^2 \rho_{sol.}^2 N_{Av.}^2 T_{int.}} \quad (18)$$

Pour un métal à très haut point de fusion, on peut écrire $T_{int.} \gg T_t$ et par conséquent (17) se simplifie comme suit:

$$v_{croiss.}^{max} = \sqrt{\frac{2M_{sol.}^2 f(\varepsilon, \varepsilon_t) \sigma \kappa_{int.} T_{int.}^5}{3rL^2 \rho_{sol.}^2 N_{Av.}^2}} \quad (19)$$

Notons que:

- ☞ *d'une part, $v_{croiss.}^{max}$ dépend de la valeur de la conductivité thermique dans le cristal à l'interface de solidification (et non de sa dépendance en température);*
- ☞ *d'autre part, elle est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du rayon du cristal en cours de croissance, donc plus cette dernière est grande plus celui-ci est fin.*

Dans le bilan de chaleur (15), une faible surfusion du liquide (soit $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{liq.} > 0, z > 0$

dans la direction du bain fondu) constitue une condition indispensable au bon déroulement de la croissance, puisque d'une part dans le cas inverse une partie de L se propage dans la zone fondue, d'autre part sa présence assure le bon déroulement des processus atomiques de surface (33). Par conséquent, un gradient thermique positif:

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{sol.} \geq \frac{\rho_{sol.} N_{Av.} L}{M_{sol.} \kappa_{sol.}} v_{croiss.} + \frac{\kappa_{liq.}}{\kappa_{sol.}} \left(\frac{dT}{dz}\right)_{liq.} \quad (20)$$

doit exister dans le cristal en cours de croissance. Aussi ce dernier doit-il être refroidi de façon à extraire, par sa partie déjà formée, la chaleur latente générée.

b) Coefficient de distribution à l'équilibre

Pour une substance élémentaire ou un composé à fusion congruente, le cristal en cours de croissance et le liquide ont la même composition et co-existent à l'équilibre à une température spécifique: le point de fusion à l'équilibre de la substance $T_{fus.}$. La variation d'énergie libre, à l'équilibre, impliquée dans le passage d'une phase à l'autre vaut alors 0:

$$\Delta G = \Delta H_{form.} - T_{fus.} \Delta S_{form.} = 0 \quad (21)$$

ou $\Delta S_{form.} = \Delta H_{form.} / T_{fus.}$ est l'augmentation d'entropie du système dans l'état fondu. Aux températures inférieures à $T_{fus.}$, la phase cristalline est thermodynamiquement stable mais pour que sa croissance à partir du bain fondu soit spontanée, la nucléation d'un germe est d'abord nécessaire, ce qui requiert une surfusion suffisante du liquide. Le processus inverse, la fusion du cristal, a lieu sans surchauffage significatif (autrement dit la température à l'interface de fusion est supérieure à celle de l'interface de solidification). Une fois que la nucléation du cristal a eu lieu, l'extension de ce germe dans tout le bain fondu se fait très facilement pourvu que la chaleur latente soit extraite. Dans le four à image, la surfusion est trop faible pour que la nucléation ait lieu, c'est pourquoi on utilise un germe sur lequel la croissance peut se propager. Pour les systèmes à fusion non congruente, la température d'équilibre et la composition du cristal dépendent de la composition du bain fondu. Ces trois grandeurs sont reliées entre elles, à l'équilibre, par l'égalité des potentiels chimiques de chaque composé dans chacune des

deux phases: $\mu_1^{sol.} = \mu_1^{liq.}$ (22,23), dans le cas d'un système binaire, où 1 représente le

solvant (cristal) et 2 le soluté (dopant). En adoptant le formalisme usuel issu de la thermodynamique statistique: $\mu_j^i(T, x_j^i) = \mu_j^{0i}(T) + RT \ln(\gamma_j^i x_j^i)$ (24), où i se réfère à sol. ou liq., j au composé, γ_j^i et x_j^i sont respectivement les coefficients d'activité et la fraction molaire de j dans la phase i , R la constante des gaz parfaits, on obtient:

$$x_2^{liq.} = \frac{(\gamma_1^{liq.} \gamma_2^{sol.} \exp(\lambda_1) - \gamma_1^{sol.} \gamma_2^{sol.})}{(\gamma_1^{liq.} \gamma_2^{sol.} \exp(\lambda_1) - \gamma_2^{liq.} \gamma_1^{sol.} \exp(-\lambda_2))} \quad (25)$$

$$x_2^{sol.} = \frac{(\gamma_1^{liq.} \gamma_2^{liq.} \exp(\lambda_1) - \gamma_1^{sol.} \gamma_2^{liq.})}{(\gamma_1^{liq.} \gamma_2^{sol.} \exp(\lambda_1 + \lambda_2) - \gamma_2^{liq.} \gamma_1^{sol.})} \quad (26)$$

ou:

$$\lambda_1 = \frac{\Delta H_{form.1}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus.1}} \right) \quad (27)$$

$$\lambda_2 = \frac{\Delta H_{form.2}}{k_B} \left(\frac{1}{T_{fus.2}} - \frac{1}{T} \right) \quad (28)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température d'équilibre et $\Delta H_{form.j}$ la chaleur latente de solidification du composé pur j . Les coefficients d'activité sont spécifiques au système binaire particulier. Leur valeur peut être plus ou moins rigoureusement approchée à 1 selon le type de la solution binaire réelle. Pour une solution idéale suivant la loi de Henry, les expressions (25) et (26) deviennent:

$$x_2^{liq.} = \frac{\exp(\lambda_1) - 1}{\exp(\lambda_1) - \exp(-\lambda_2)} \quad (29)$$

$$x_2^{sol.} = \frac{\exp(\lambda_1) - 1}{\exp(\lambda_1 + \lambda_2) - 1} \quad (30)$$

Le rapport:

$$\frac{x_2^{sol.}}{x_2^{liq.}} = k_0 = \exp(-\lambda_2) \quad (31)$$

est connu sous le nom de coefficient de distribution à l'équilibre du composé 2 comme soluté dans le composé 1. En général, $k_0 \neq 1$ donc la cristallisation entraîne une ségrégation du soluté entre le bain fondu et les phases cristallines. Si $k_0 < 1$, le soluté est rejeté par le cristal en cours de croissance et si $x_2^{sol.} \sim 0$ (c'est-à-dire si la solubilité du soluté dans le solide est très faible), alors:

$$x_1^{liq.} \sim \exp(\lambda_1) \quad (32)$$

c) Surfusion

Les champs thermique et solutal sont couplés par le fait que la concentration et la température à l'interface cristal/bain sont reliées par:

$$T_{int.} = T_{fus.} - l(C_{fus.} - C_{liq.}(0)) - \Delta T_{cin.}(v_{croiss.}) - \Delta T_{courb.} \quad (33)$$

ou l représente la pente du liquidus, donnée par les expressions (25) et (26), $C_{fus.}$ la composition pour laquelle le cristal fond à la température $T_{fus.}$.

$\Delta T_{cin.}$ mesure la surfusion cinétique inhérente au non-équilibre de la croissance, c'est-à-dire la différence de potentiel chimique entre les phases liquide et solide à l'interface entraînant les processus atomiques de surface impliqués dans la cristallisation. Quand la vitesse de croissance vaut zéro, la surfusion cinétique disparaît: c'est quasiment le cas pour une croissance sur interface rugueuse ou $\Delta T_{cin.} = k_3 v_{croiss.} \sim 0$ ($k_3 = \text{constante}$). En revanche, pour une croissance facetée (interface plan), ce terme est loin d'être négligeable et sa dépendance en $v_{croiss.}$ résulte du mécanisme interfacial de croissance (germination 2D - $\Delta T_{cin.} \propto \frac{1}{k_4 - \ln(v_{croiss.})}$ -, croissance en spirale - $\Delta T_{cin.} \propto \sqrt{v_{croiss.}}$ -, processus de mûcles rentrantes, etc.). Le critère émis par Jackson prédit que le mode de croissance est continu (interface rugueuse) ou latéral (interface plan) selon que $L/T_{fus.} \leq$ ou $> 2k_B$.

$$\Delta T_{courb.} = k_5 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ quantifie la surfusion liée à la courbure de l'interface}$$

(l'énergie de surface se trouve modifiée), avec $k_5 = \frac{\sigma_{sl}}{\Delta S_{fus.}}$ le coefficient de Gibbs-

Thomson, r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux. Les termes de courbure et de constitution correspondent à des écarts à la température d'équilibre $T_{fus.}$ à l'interface, et peuvent se calculer à partir des relations de la thermodynamique à l'équilibre. Le déplacement du soluté à l'interface dans le bain fondu se fait lentement par diffusion et peut être augmenté par les mouvements de convection du liquide (naturel, forcé, soluto et thermocapillaire).

d) Coefficient de distribution effectif: théorie BPS

Nous reproduisons dans ce paragraphe les grandes lignes de la théorie d'incorporation du dopant, due à J.A.Burton, R.C.Prim et W.P.Slichter.

α - Discussion préliminaire

Nernst a postulé que la réaction chimique a lieu presque instantanément, et supposé que sa vitesse globale est fixée par le processus de transport (des réactifs ou des produits vers ou loin de l'interface) dominé par la diffusion. L'incorporation du dopant

dans le cristal est caractérisée par le coefficient de distribution k_0 défini en (31), à la température d'équilibre T . Quand on diminue la concentration en soluté dans le système, c'est-à-dire quand T tend vers $T_{fus,1}$, k_0 tend vers une valeur constante. Lorsque la cristallisation se fait lentement, le cristal qui se forme à partir du liquide à tout instant, si l'on suppose que la diffusion dans le solide est négligeable, a la composition $C_{sol.}=k_0C_{liq.}$. A mesure que la cristallisation progresse, la ségrégation du soluté par le cristal enrichi le liquide, si bien que le cristal formé dans les dernières étapes de la croissance devient progressivement plus concentré en soluté. Cependant, si la cristallisation ne s'effectue pas lentement, le dopant est rejeté par le cristal en cours de croissance à une vitesse telle qu'il ne diffuse plus dans la totalité du bain fondu. Ainsi apparaît un gradient de concentration juste devant le solide avançant. C'est précisément cette région enrichie qui détermine la vitesse d'incorporation du soluté dans le solide. Si $C_{liq.}$ est la concentration en soluté dans la totalité du liquide, ou le brassage par les courants de convection maintient la composition théoriquement uniforme, on peut définir un coefficient de distribution effectif $k_{eff.}$ comme le rapport $C_{sol.}/C_{liq.}$ à tout instant. Cette valeur traduit le rapport des vitesses des deux processus d'échange (d'une part l'incorporation de soluté dans le solide, d'autre part sa ségrégation dans le liquide) intervenant à l'interface de solidification à l'équilibre, lequel ne s'établit probablement réellement que lorsque la vitesse de croissance est nulle: $k_{eff.}$ est donc fonction de $v_{croiss.}$.

Remarque 1: nous verrons plus loin que k_0 n'est un coefficient de distribution à l'équilibre uniquement dans sa définition théorique. Même lorsque $v_{croiss.} = \omega = 0$, l'existence du gradient thermique axial maintient le système en dehors de l'équilibre...

β- Traitement mathématique

Que le flux de fluide soit laminaire ou turbulent, sa vitesse tend vers zéro à l'approche de l'interface de solidification, sauf pour le flux perpendiculaire à ce dernier dû à la cristallisation. Il existe donc dans le bain fondu une région, voisine du cristal, dans laquelle le transport éloignant le dopant de l'interface est principalement de la diffusion. Plus on avance dans le liquide, plus les mouvements de fluide contrôlent le transport de soluté. La rotation continue du cristal, qui conduit à une croissance thermiquement symétrique, produit un flux laminaire ordonné dans le bain fondu. C'est pourquoi on peut étudier l'interface de solidification d'un cristal tournant extrait d'un bain fondu, de façon approchée, comme un disque plan. Il est bien connu qu'un disque en rotation sur un liquide agit comme un ventilateur centrifuge (faisant tourner le fluide radialement et tangentiellement) amenant le matériau du cœur du liquide vers la surface tournante. Les lignes de flux de fluide produites par un disque infini en rotation sur un liquide semi-infini ont été calculées par Cochran, uniquement en termes de vitesse angulaire et viscosité

cinématique du liquide. La vitesse du flux normal au disque est indépendante de la distance radiale à l'axe de rotation, et chute rapidement au voisinage du disque. La zone dominée par la diffusion a une épaisseur de l'ordre du centième ou millième de centimètre. La conservation des atomes de soluté dans le liquide s'exprime par l'équation de continuité:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \varpi \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (34)$$

ou ϖ représente la vitesse du fluide et D le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide supposé indépendant de la concentration dans les solutions diluées. Un traitement unidimensionnel est ici approprié, puisque la concentration en dopant dans le cristal est en principe radialement uniforme (perpendiculairement à la direction de croissance). Par conséquent, puisque le fluide est incompressible, l'expression (34) se réécrit, à l'état stationnaire:

$$\frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{\varpi_z}{D} \frac{dC}{dz} = 0 \quad (35)$$

avec $z=0$ à l'interface de solidification, $z>0$ dans le bain fondu. ϖ_z est la somme de la vitesse du flux normal Ω et de la vitesse de croissance v_{croiss} . (>0 pour la croissance, <0 pour la fusion). Les conditions aux limites à l'état stationnaire de croissance sont:

$$\text{quand } z \rightarrow \infty, C \rightarrow C_{\text{liq.}} \quad (36)$$

$$\text{quand } z=0, (C_{\text{liq.}}(0) - C_{\text{sol.}})v_{\text{croiss.}} + D \frac{dC}{dz} = 0 \quad (37)$$

ou $C_{\text{liq.}}$ et $C_{\text{liq.}}(0)$ sont respectivement les concentrations dans le liquide, au cœur du liquide et à l'interface de solidification. Pour $z \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$ (ou ν et ω représentent respectivement la viscosité cinématique du liquide et la vitesse angulaire de rotation du cristal), en utilisant l'approximation de Cochran:

$$\Omega = 0.51 z^2 \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}} \quad (38)$$

on obtient le résultat suivant:

$$\frac{(C_{\text{liq.}}(0) - C_{\text{liq.}})}{(C_{\text{liq.}}(0) - C_{\text{sol.}})} = \int_0^{\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}} \exp(-(\zeta + k_6 \zeta^3)) d\zeta \quad (39)$$

avec:

$$k_6 = 0.17 \frac{D^2}{v_{croiss.}^3} \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}} \quad (40)$$

$$\zeta = z \frac{v_{croiss.}}{D} \quad (41)$$

Pour des raisons de commodité, cependant, on effectue une approximation différent de l'approche de Nernst. En effet, on admet qu'à une distance δ au delà de l'interface de croissance les flux de fluide maintiennent la concentration uniformément égale à $C_{liq.}$. En deçà de cette distance, là où le transport se fait principalement par diffusion, la vitesse du flux normal vaut à peu près $v_{croiss.}$. Ainsi, l'équation (35) devient:

$$\frac{d^2C}{dz^2} + \frac{v_{croiss.}}{D} \frac{dC}{dz} = 0 \quad (42)$$

et la condition limite (36):

$$\text{quand } z=\delta, C=C_{liq.} \quad (43)$$

si bien que la concentration en soluté à l'interface est telle que:

$$\frac{C_{liq.}(0) - C_{sol.}}{C_{liq.} - C_{sol.}} = \exp\left(\frac{\delta v_{croiss.}}{D}\right) \quad (44)$$

La distance quelque peu arbitraire δ doit être définie de sorte qu'elle conduise à la même dépendance de la composition en fonction des paramètres de croissance fournie par l'équation (39), plus exacte. Par conséquent:

$$\delta = -\frac{D}{v_{croiss.}} \ln(1 - I) \quad (45)$$

où I correspond au deuxième membre de l'équation (39). Pour des valeurs de $v_{croiss.}$ suffisamment faible, δ dépend simplement de la vitesse de rotation et de certaines constantes physiques du liquide:

$$\delta = 1.6D^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{v^{\frac{1}{3}}}{\omega}} \quad (46)$$

Dans ce cas, $\delta v_{\text{croiss.}}/D$ varie linéairement avec $v_{\text{croiss.}}$ et $\omega^{-1/2}$. Le traitement précédent décrit le transport stationnaire de soluté dans le fluide à la fois pour la croissance du cristal et la fusion. Dans le cas de la croissance, il existe une relation supplémentaire entre $C_{\text{sol.}}$ et $C_{\text{liq.}}(0)$, qui est donnée dans sa forme la plus simple par le coefficient de distribution à l'équilibre:

$$C_{\text{sol.}}/C_{\text{liq.}}(0)=k_0 \quad (47)$$

k_0 est fonction de $v_{\text{croiss.}}$ mais aussi, entre autres, de l'accélération:

$$\frac{C_{\text{sol.}}}{C_{\text{liq.}}(0)} = k^{\Xi} \left(v_{\text{croiss.}}, \frac{\partial v_{\text{croiss.}}}{\partial t}, \dots \right) \quad (48)$$

Quelle que soit la forme de k^{Ξ} , les équations (44) et (48) mènent à l'expression suivante du coefficient de distribution effectif, à l'état stationnaire:

$$k_{\text{eff.}} = \frac{k^{\Xi}}{k^{\Xi} + (1 - k^{\Xi}) \exp\left(-\frac{\delta v_{\text{croiss.}}}{D}\right)} \quad (49)$$

Pour le cas important dans lequel l'équilibre prévaut à l'interface (théoriquement indépendamment de la vitesse de croissance):

$$k_{\text{eff.}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{\delta v_{\text{croiss.}}}{D}\right)} \quad (50)$$

$k_{\text{eff.}}$ varie donc de 1 à $k_0 = k^{\Xi}(0,0,\dots)$ pour $v_{\text{croiss.}}$ allant de 0 à l'infini. D est généralement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, δ de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm}$.

Remarque 2: le modèle BPS comporte deux idéalizations (diffusion nulle et concentration radiale uniforme dans le solide) laissant croire qu'une concentration radiale uniforme dans le liquide à l'interface ainsi qu'une vitesse de croissance constante suffisent à assurer une distribution en dopant uniforme dans le cristal. Nous verrons dans les paragraphes suivants que ces deux conditions ne sont jamais réunies en pratique:

☞ la planéité de l'interface a rarement lieu;
 ☞ l'existence de gradients thermiques pendant la phase de refroidissement entraînent inévitablement un champ de contraintes relaxées par diffusion dans le cristal.

Soulignons aussi au passage que la théorie BPS traite la diffusion au voisinage de l'interface comme un phénomène indépendant du transfert de chaleur.

e) Distribution en dopant

Soit une zone fondue de rayon $\mathfrak{R}=r=r_{alim.}$, ceux du cristal et du barreau d'alimentation, et de hauteur d , supposés constants, de concentration $C_{liq.}(z)$ supposée radialement uniforme:

$$C_{liq.}(z) = \frac{n(z)}{d\pi\mathfrak{R}^2} \quad (51)$$

ou $n(z)$ symbolise le nombre de moles de soluté dans la zone fondue à la distance z . Avec $n(0)=n_0$ et C_0 la concentration en soluté dans le barreau d'alimentation supposée constante, le principe de conservation de la matière peut s'écrire:

$$dn = \left(C_0\pi\mathfrak{R}^2 - \frac{k_{eff}.n(z)}{d} \right) dz \quad (52)$$

En prenant pour condition limite:

$$n(0)=n_0=C_0\pi\mathfrak{R}^2d \quad (53)$$

on obtient une distribution axiale de concentration en soluté dans le cristal du type:

$$\frac{C(z)}{C_0} = 1 + (k_{eff.} - 1) \exp\left(-\frac{k_{eff.}}{d} z\right) \quad (54)$$

Remarque 3: puisque $r=r_{alim.}=\mathfrak{R}$, $v_{croiss.}=v_{alim.}$ et l'angle de mouillage $\theta=0$.

Remarque 4: les expressions (50) et (54) ne rendent cependant pas compte du changement de densité entre le liquide et le solide; il suffit pour cela de multiplier l'argument de l'exponentielle par le terme $\rho_{sol.}/\rho_{liq.}$.

L'expression (54) n'est valable que de $z=0$ à $\lambda-d$, λ représentant la longueur totale du cristal. Si l'on suppose que la diffusion dans le cristal est nulle et celle dans la zone instantanée, on peut exprimer la concentration en soluté dans la dernière partie du cristal:

$$C(z) = \frac{n(z)k_{eff.}}{\pi R^2(\lambda - z)} = -\frac{1}{\pi R^2} \frac{dn}{dz} \quad (55)$$

L'intégration $\lambda-d$ à z ($\lambda-d \leq z \leq \lambda$) donne:

$$\frac{C(z)}{C(\lambda-d)} = \left(\frac{\lambda - z}{d} \right)^{k_{eff.}-1} \quad (56)$$

Les expressions (54) et (56) ne s'appliquent évidemment pas à la croissance de composés eutectiques ou à fusion non congruente, puisque dans de tels cas $k_{eff.}$ varie avec z .

5] Phénomènes de convection

a) Dans le tube

Quand le système est fermé, le réchauffement du gaz (au coefficient de dilatation positif) au voisinage du point de focalisation crée une configuration instable, parce qu'il se retrouve, moins dense, au-dessous du gaz "froid", donc plus dense. Dans le champ vertical de la gravité, celui-ci tend à s'élever, en "léchant" le barreau d'alimentation, tandis que celui-là a plutôt tendance à descendre le long du tube. Il s'instaure ainsi, dans le tube, une instabilité convective, provoquant un balancement oscillatoire du barreau d'alimentation pendant la montée en puissance de chauffage, qui disparaît dès que la convection devient stationnaire. Ce processus produit un refroidissement convectif de la zone.

b) Dans la zone fondue

Décrire les mouvements de convection dans la zone fondue relève du défi, tant les équations de la mécanique des fluides sont complexes. En fait, la diversité des causes responsables des phénomènes de convection rend quasiment impossible leur résolution analytique et il faut recourir aux méthodes numériques en effectuant des simplifications fortes. Aussi nous bornerons-nous à évoquer les trois principales origines des flux de convection présents dans le liquide.

α - Convection thermocapillaire

La tension de surface représente la densité surfacique de l'énergie supplémentaire que possède une particule se trouvant en surface du liquide par rapport à une autre se trouvant à l'intérieur de la zone fondue. Cette différence d'énergie provient du fait qu'en surface, une partie des interactions stabilisatrices entre particules disparaît. Pour la majorité des fluides, et sur de grands domaines thermiques, la tension de surface est une fonction quasi-linéaire décroissante de la température, très peu dépendante de la pression:

$$\sigma = \sigma_{\text{int.}} - \gamma(T - T_{\text{int.}}) \quad (57)$$

ou $\sigma_{\text{int.}} = \sigma(T_{\text{int.}})$, et $-\gamma = \frac{d\sigma}{dT}$ mesure la variation thermique de la tension superficielle.

Ainsi le gradient thermique à la surface entraîne un gradient de tension superficielle, lequel se traduit par une contrainte (dite "thermocapillaire") qui engendre un mouvement des particules de fluide le long de la surface dans le sens des températures décroissantes. Ce mouvement est transmis en volume par viscosité. On caractérise le régime de transport thermique par un nombre (dit "de Marangoni") sans dimensions, rapport de la vitesse de convection sur celle de diffusion thermique:

$$Ma_T = \frac{\gamma \mathfrak{R} \Delta T}{\mu k} \quad (58)$$

avec \mathfrak{R} le rayon de la zone fondue, $\Delta T = T - T_{\text{int.}}$, μ la viscosité dynamique du liquide et k sa diffusivité thermique ($k = \frac{\kappa}{\rho c_p}$), c_p sa capacité calorifique). Ma_T donne une idée de

la propension du fluide à entraîner la chaleur lors de son déplacement. En effet, pour de faibles valeurs, l'écoulement de fluide reste sans conséquences sur le transport de chaleur, s'effectuant alors par diffusion, tandis que pour de fortes valeurs de Ma_T , l'écoulement de matière par convection entraîne la chaleur avec lui. Le fluide contenant plusieurs composants chimiques, la tension superficielle dépend aussi de la concentration en ses divers constituants. Par conséquent, un gradient de concentration provoque également un gradient de tension superficielle et l'on définit un nombre de Marangoni (le flux de convection résultant est dit solutocapillaire ou "de Marangoni") Ma_C analogue à celui de l'expression (58).

β- Convection naturelle

Ce sont les gradients de température (nécessaires pour dissiper la chaleur latente) et de concentration en soluté (provoqués par la ségrégation à l'interface) qui engendrent le gradient de densité responsable de ce mouvement de convection conduit par la force d'Archimède. L'équation d'état la plus simple reliant le gradient de densité à ceux de température et concentration peut être utilisée:

$$\rho = \rho^0 (1 + \alpha(T - T^0) + \beta(C - C^0)) \quad (59)$$

ou α et β représentent respectivement les coefficients d'expansion thermique ($\alpha = \frac{1}{\rho^0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$) et solutale ($\beta = \frac{1}{\rho^0} \frac{\partial \rho}{\partial C}$). L'exposant 0 indique l'état de référence. Le nombre (dit "de Grashof") quantifiant l'ampleur du phénomène a pour expression:

$$Gr = \frac{gd^3 \Delta \rho}{\rho \nu^2} \quad (60)$$

ou g est l'accélération de la pesanteur, d la distance sur laquelle la densité varie de $\Delta \rho$ et ν la viscosité cinématique ($\nu = \frac{\mu}{\rho}$) du liquide. Lorsque le gradient de densité est parallèle ou anti-parallèle au champ de pesanteur le fluide reste "au repos" jusqu'à ce que la grandeur $\nu Gr/k$ soit supérieure à un nombre $Ra_{crit.}$ dit "de Rayleigh" (critique), ou un mouvement de convection marqué s'instaure.

χ- Convection forcée

Le cristal tournant joue un rôle de ventilateur centrifuge attirant le fluide axialement et l'éjectant tangentiellement dans une région étroite adjacente à la surface du cristal. Ce débordement radial rencontre de face les flux de fluide rentrants occasionnés par les effets de soluto et thermocapillarité, ce qui donne lieu, à une certaine distance radiale (fonction de la force relative de ces flux), à un mouvement de convection ascendant. La rotation est caractérisée par le nombre dit "de Taylor":

$$Ta = \left(\frac{2\omega R^2}{\nu} \right)^2 \quad (61)$$

Ta augmente avec le carré de la vitesse angulaire, ce qui augmente $Ra_{crit.}$, d'où le rôle stabilisateur joué par la rotation. D'après (46), quand ω augmente, δ diminue et par conséquent $k_{eff.}$ tend vers k_0 .

δ- Conclusion: de l'effet des vitesses de rotation sur la qualité cristalline

Il apparaît clairement dans la relation (58) que les phénomènes de convection soluto et thermocapillaire sont d'autant plus prépondérant que l'échelle spatiale des variations constitutionnelle et thermique est faible, ce qui est le cas pour une zone fondue. La force relative de ces deux derniers par rapport aux mouvements pilotés par la poussée d'Archimède s'évalue à l'aide du nombre Bo_d dit "dynamique de Bond":

$$Bo_d = \frac{Ra}{Ma_T} = \frac{g\rho\alpha d^2}{\gamma} \quad (62)$$

ou $d=\mathfrak{R}$, distance sur laquelle la température varie de ΔT . Bo_d est proportionnel à d^2g si bien que les flux conduits par la force d'Archimède prédominent dans la plupart des systèmes terriens, mais lorsque ceux-ci deviennent petits les effets de soluto et thermocapillarité prévalent: c'est encore le cas pour une zone fondue. D'une façon générale, les mouvements de convection ne sont bénéfiques pour la croissance (ils balayent le soluté ségrégué à l'interface) que lorsqu'ils sont stationnaires: il faut donc atteindre cet état rapidement (autant que faire se peut...) et ne pas le perturber par modification des paramètres de croissance. Les mouvements de rotation introduits produisent des flux qui s'opposent, au voisinage de l'interface de solidification, à ceux résultant des gradients de température et de concentration. De cette compétition découle la morphologie de l'interface de croissance, cruciale pour la qualité des cristaux obtenus au four à image, puisque la chaleur latente est évacuée, si l'on considère que son transfert à l'interface ne se fait que par conduction (16), perpendiculairement au front de solidification. En effet, lorsque ce dernier est concave en direction de la zone fondue, des contraintes s'accumulent au cœur du massif cristallisé, engendrant des stries quasi-parallèles à l'axe de croissance ainsi que des fissures. Inversement, lorsque celui-ci est très fortement convexe, les contraintes thermiques se concentrent en périphérie, entraînant un effritement du barreau cristallisé. Enfin, cette convexité provoque le contact du cristal et du barreau d'alimentation qui déséquilibre la zone fondue. Il faut noter également qu'une variation de hauteur interfaciale influe sur la cinétique de croissance (multipliée par le cosinus de l'angle entre la direction de croissance et la normale au plan de solidification) donc sur son mécanisme: il s'ensuit une distribution radiale en dopant non uniforme (puisque d'après (50), $k_{eff.}$ se trouve modifié). En réalité,

l'influence de la vitesse de rotation sur le profil de l'isotherme de croissance est délicate à appréhender, et une augmentation de celle-ci n'aplanit pas systématiquement l'interface de solidification au delà d'un certain rayon de cristallisation. Si, en périphérie, l'interface semble toujours légèrement concave (convections soluto et thermocapillaire), dans le cœur, sa morphologie est nettement moins évidente, tant elle dépend de la propension du fluide à amener la chaleur absorbée latéralement dans le cœur de la zone (c'est-à-dire de la convection). Une décorrélation entre transferts de matière et de chaleur produit un profil de distribution radiale non uniforme de concentration en oxygène et en dopant. Contrairement à ce que fait croire le nombre de Taylor, l'augmentation du rayon du cristal abaisse l'efficacité de la convection forcée.

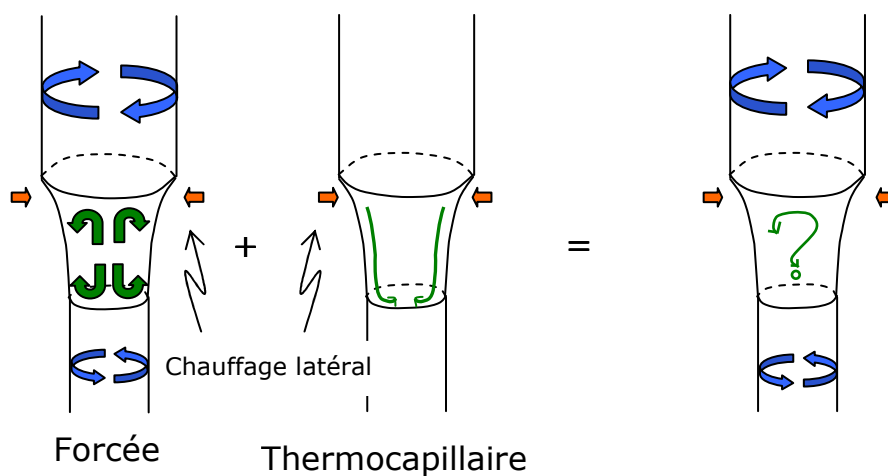


Figure 6: tentative de représentation schématique des mouvements de convection dans la zone fondue. Plusieurs études théoriques et expérimentales semblent indiquer une distribution thermique centrée non pas sur le front de fusion, mais sur le centre de la surface libre de la zone. Dans ce cas, la convection thermocapillaire devient bi-cellulaire (ce qui ne modifie en rien la phénoménologie de l'écoulement au niveau de l'interface de solidification donnée dans ce paragraphe). De plus, nous ne nous sommes pas hasardés à représenter cette convection, ni celle naturelle dans ce dessin simpliste.

6] Stabilité mécanique de la zone fondue et état stationnaire de croissance

Une zone fondue est établie en amenant au point de focalisation du four à image les extrémités du barreau d'alimentation et du support fritté polycristallin (issu du même barreau), disposés verticalement de part et d'autre du foyer image. Après fusion, l'extrémité du barreau supérieur (d'alimentation) est rapprochée du barreau inférieur, de façon à déposer la goutte liquide sur le support fritté et former ainsi une zone fondue. Dans le NEC SC-N15HD, le cristal est continûment extrait du bain fondu, fixe et constamment alimenté par le barreau supérieur. Ce procédé s'apparente donc à une

combinaison de tirage Czochralski par le bas et de zone flottante avec l'inestimable avantage d'éviter l'intervention d'un creuset, source potentielle de contamination chimique. Dans le CSI FZ-T-4000-H-II-PP, la zone fondue se déplace verticalement de haut en bas du barreau d'alimentation. Le four à image CSI présente plusieurs avantages sur son rival NEC:

- ☞ son procédé d'authentique zone flottante permet de s'affranchir des vibrations mécaniques inhérentes au mouvement de la canne inférieure;

- ☞ son système optique constitué de quatre miroirs paraboloidaux confère plus de symétrie à la distribution en température.

L'apparition de bulles gazeuses dans la zone fondue, lors de la fusion de l'extrémité du barreau d'alimentation, est un phénomène fréquent, compromettant la croissance. Son origine est liée à un dégagement d'oxygène traduisant la réduction d'un ou plusieurs éléments du matériau et/ou au gaz contenu dans les pores du barreau d'alimentation qui s'échappe à mesure que la zone avance. Dans le premier cas, un travail sous pression d'oxygène permet parfois d'éviter ce phénomène. Dans le second, il faut trouver les conditions de frittage qui freinent la croissance granulaire dans le barreau d'alimentation, de sorte que pores et joints de grains ne se séparent pas. Outre ce qui précède et la nécessité de travailler avec un barreau d'alimentation possédant la stoechiométrie exacte du cristal désiré, l'obtention d'une zone flottante stable requiert deux conditions:

- ☞ d'une part il est indispensable de travailler avec des échantillons polycristallins aussi cylindriques que possible en raison du mouvement de rotation introduit;

- ☞ d'autre part, le barreau d'alimentation de la zone doit être de densité uniforme et aussi élevée que possible, afin d'éviter une variation de volume importante lors de la fusion à l'état stable, ainsi qu'une remontée par capillarité de la zone dans le barreau.

La croissance est d'abord polycristalline: l'un des cristaux se développe généralement plus rapidement que les autres et envahit, après quelques millimètres de croissance, toute la section du cristal. La sélection du germe unique est d'autant plus précoce que la section cristallisée est faible. L'emploi d'un germe monocristallin disposé à la place du support fritté polycristallin rend la croissance directement monocristalline et orientée selon l'axe voulu (imposé par le germe), pourvu que la fusion soit congruente ou que l'on emploie la méthode de la zone solvante dans le cas d'une fusion non congruente. La technique du "necking-down" consiste à créer artificiellement un goulot d'étranglement permettant d'une part d'accélérer la sélection du germe unique, d'autre

part d'éliminer la propagation d'une dislocation (en lui faisant atteindre plus rapidement la périphérie du massif cristallisé). Connaissant $v_{\text{croiss.}}$ (fonction de la métallurgie du système, comme nous le verrons dans les prochains paragraphes) et $D_{\text{alim.}}$ (le diamètre du barreau d'alimentation, parfois limité par la puissance de chauffage maximale du four), le contrôle du diamètre du cristal se fait en fixant la vitesse d'alimentation $v_{\text{alim.}}$. En effet, à l'état stationnaire de croissance (ESC), le principe de conservation de la masse (52) peut s'écrire sous la forme:

$$v_{\text{alim.}} = \frac{S v_{\text{croiss.}}}{\pi r_{\text{alim.}}^2} \quad (63)$$

ou S représente la section du massif cristallisant.

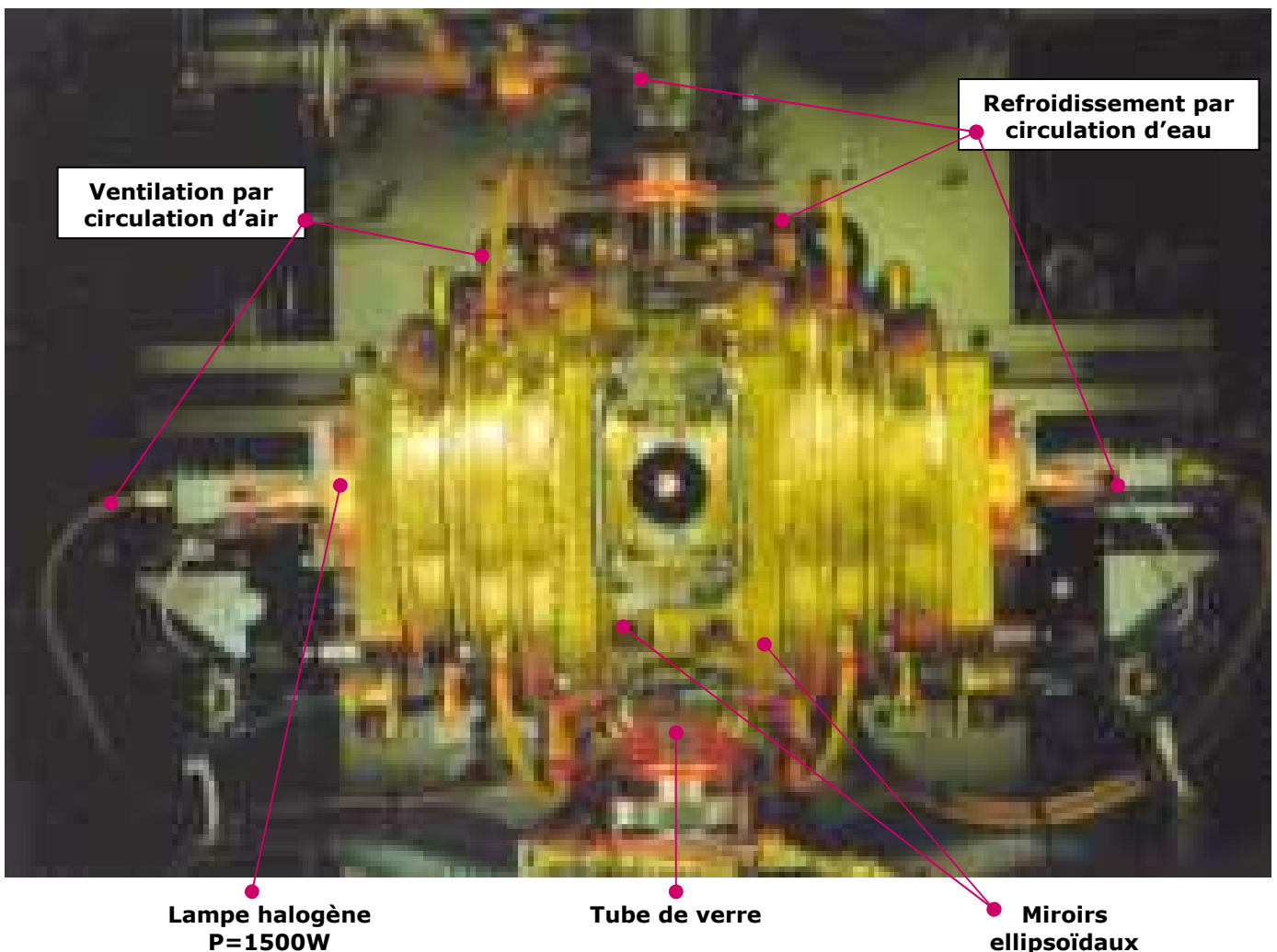


Figure 7: enceinte du four à image NEC SC-N15HD.

L'angle θ entre le ménisque et l'axe de croissance est relié à la tension de surface de la zone fondue et sa propension à mouiller le cristal. A l'ESC, cet angle est une

constante caractéristique du matériau élaboré dépendant de l'orientation cristallographique mais indépendante de la vitesse de croissance, du diamètre du massif cristallisé et de la longueur de la zone. Cet angle d'équilibre de mouillage interfacial s'exprime comme suit:

$$\cos \theta_0 = \frac{\bar{\sigma}_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \bar{\sigma}_{sl}^2}{2\bar{\sigma}_{sg}\sigma_{lg}} \quad (64)$$

ou les σ_{ij} sont les énergies libres des interfaces solide-gaz, liquide-gaz et solide-liquide. La notation barrée indique la moyenne autour de la périphérie du cristal. Toutefois, cette relation n'est pas très utile puisque d'une part elle néglige l'anisotropie cristallographique du matériau^φ, d'autre part les σ_{ij} ne sont en général pas connues.

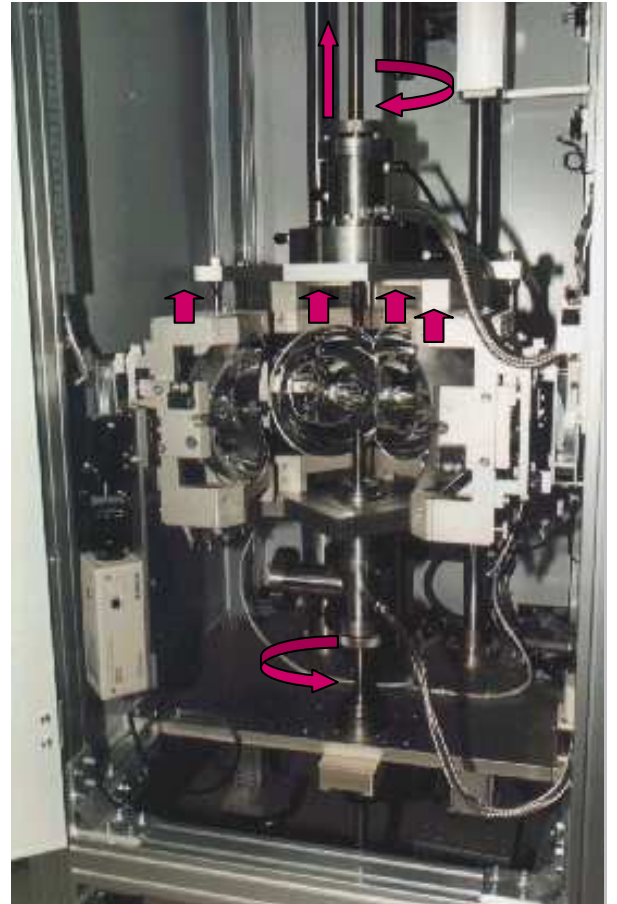


Figure 8: à gauche, vue générale du four à image CSI FZ-T-4000-H-II-PP, à droite, vue de l'enceinte; les flèches indiquent les mouvements introduits lors de la croissance.

Remarque 5: auquel cas l'angle θ_0 est également fonction d'éléments croisés $\frac{1}{\bar{\sigma}_{si}} \left(\frac{\partial \bar{\sigma}_{si}}{\partial \theta} \right)_{\theta_p}$ avec $\theta_p = 0$ si $i = g$, $\theta_p = \pi/2$ si $i = l$ et l'interface est plan, et l'expression (64) devient plus complexe.

L'utilisation d'un germe précédemment solidifié (densité maximale) permet de stabiliser au départ un angle de mouillage nul (figure 9), préférable pour démarrer une croissance. Les écarts à l'ESC, c'est-à-dire les perturbations du volume ou de la longueur de zone entraînent des variations de diamètre du massif cristallisé:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{v_{croiss.}}{2} \tan(\theta - \theta_0) \neq 0 \quad (65)$$

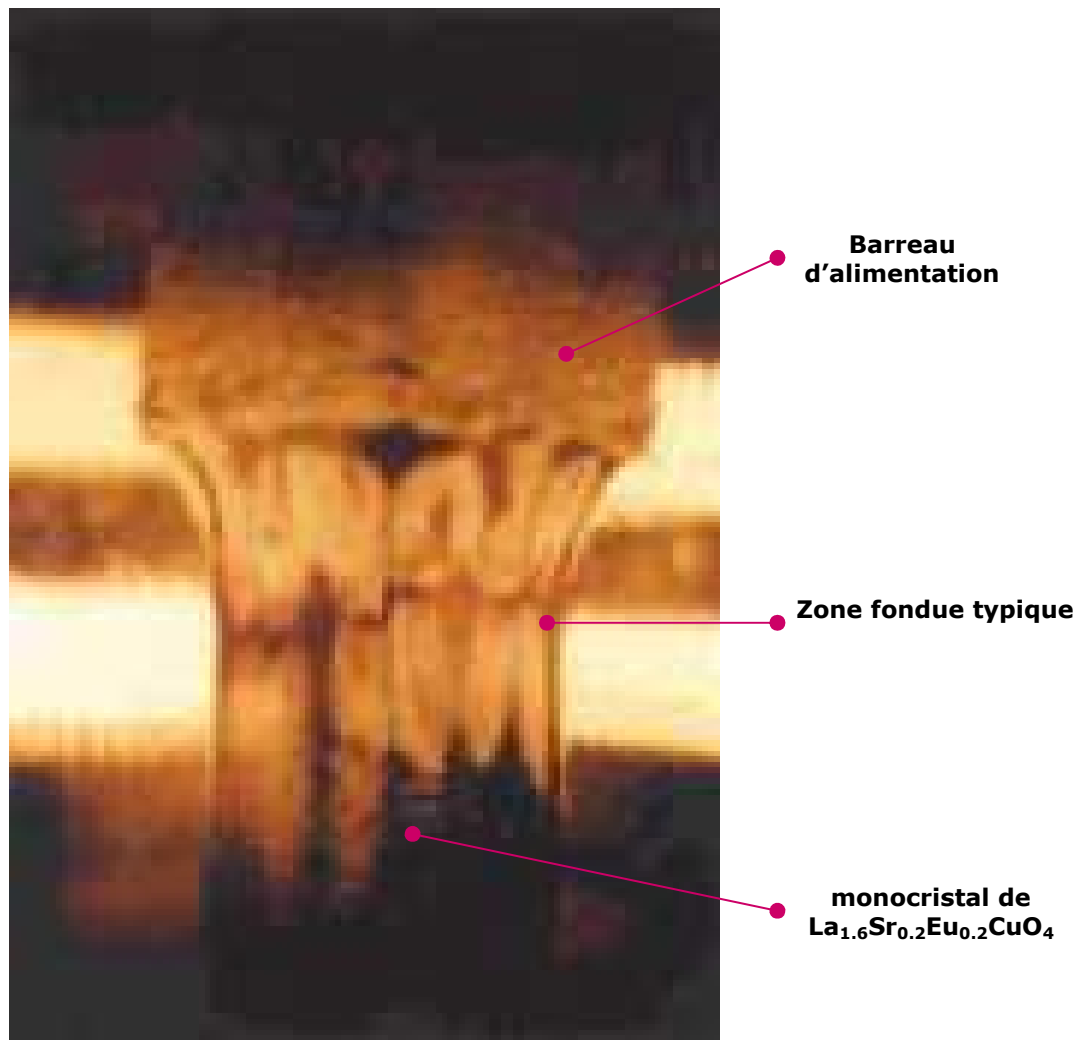


Figure 9: photographie d'une zone fondue stable.

La zone fondue reste maintenue au barreau d'alimentation et au cristal en cours de croissance (qu'ils aient ou non le même diamètre) essentiellement grâce à la force de tension superficielle du liquide. Si l'on suppose que le bain liquide de hauteur d possède la symétrie cylindrique, la pression exercée sur une tranche de fluide se trouvant à l'altitude z , d'épaisseur dz , vaut $\rho g(d-z)$. La pression due à la tension de surface s'écrit $\sigma(1/\mathfrak{R}_1+1/\mathfrak{R}_2)$, ou \mathfrak{R}_1 et \mathfrak{R}_2 sont les rayons de courbure principaux de la zone. En exprimant \mathfrak{R}_1 et \mathfrak{R}_2 en fonction de z et r (la distance radiale), puis en égalisant ces forces, Heywang a calculé la hauteur maximale d_{\max} de stabilité de la zone en fonction de r (le rayon du cristal) et $r_{\text{alim.}}$:

$$d_{\max} = k_7 \left[\left(\frac{2}{1 + \frac{k_7}{r_{\text{alim.}}}} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \left(1 + \frac{k_7}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (66)$$

ou:

$$k_7 = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \quad (67)$$

aux conditions que l'interface de solidification soit plan, la zone mouille entièrement les deux surfaces entre lesquelles elle se tient, soit immobile et ρ reste constante à la fusion (à l'ESC, ces deux dernières conditions se compensent). Quand les rayons deviennent grands, d_{\max} atteint une limite égale à $3.414k_7$. Quand ils sont petits devant k_7 , d_{\max} est grosso-modo proportionnelle à la somme des racines carrées des rayons. Toutefois, le lecteur tenant compte des explications rapportées aux paragraphes précédents comprendra que ces calculs résultent d'approximations lourdes.

7] Diagrammes d'équilibre de phases

Par définition, les diagrammes d'équilibre de phases ne fournissent qu'une description approchée de la croissance cristalline puisque celle-ci est un processus hors-équilibre. Outils puissants d'anticipation du scénario de la croissance cristalline, ils ne constituent pas, cependant, une donnée indispensable à la réussite d'un monocristal.

a) Composés à fusion congruente: méthode de la zone flottante

Les matériaux à fusion congruente (c'est-à-dire cristallisant en équilibre avec le liquide de même composition chimique), ne subissant ni transformation allotropique ni décomposition métastable au dessous de la température de fusion (composé α) et dont les constituants chimiques ne présentent pas de fortes pressions de vapeur au point de fusion, sont d'une simplicité élémentaire à faire croître sous forme de monocristaux au four à image. La méthode de la zone flottante s'applique avec succès lorsque les vitesses de croissances s'échelonnent de 1 à $\sim 3\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$.

Exemple 3: CuGeO_3 pur et dopé, etc.

b) Composé à fusion non congruente: méthode de la zone solvante

Si l'on applique la méthode de la zone flottante au matériau à fusion non congruente, de composition chimique χ sur le diagramme de phases précédent, la première phase qui cristallise a la composition chimique β . A température constante, cette cristallisation provoque un appauvrissement du liquide en phase β , d'où un déplacement horizontal vers les % molaires croissants de δ . Conséquence du principe de Le Châtelier, le système répond par une variation de densité allant dans le sens d'un retour à l'équilibre: au foyer image, cette situation se traduit, en général, par un grossissement de la zone fondue, obligeant l'expérimentateur à baisser la température. Si bien que la composition chimique de la zone fondue varie le long du liquidus jusqu'à celle du point (T_χ, P) où se produit la réaction péritectique, $\beta + \text{liq.} \rightarrow \chi$ (68). Cette description suppose cependant que le système passe rigoureusement par une succession d'états d'équilibre, c'est-à-dire que la composition chimique de la zone suit exactement la portion de liquidus comprise entre χ et P . L'écart à l'équilibre, identifié et quantifié par la relation (33), indispensable à la croissance cristalline (rappel: celle-ci requière une force motrice, un gradient de potentiel thermodynamique, pour entraîner les mécanismes d'addition atomique à l'interface de solidification) trouble parfois ce scénario idéal et rend notamment caduque la règle des phases de Gibbs (la variance sur le liquidus vaut 1, ce qui signifie qu'une seule phase peut se solidifier). En effet, on observe souvent une co-précipitation des phases β et χ dans les portions initiale et finale du matériau solidifié (finale se référant au dernier passage de zone). Ainsi, l'état stationnaire de croissance est atteint lorsque:

- ☞ la cristallisation simultanée de la phase primaire cesse;
- ☞ le principe de conservation de la masse (63) est vérifié.

Il est clair qu'une fois l'état stationnaire atteint, toute modification de la longueur de zone déplace la relation péritectique (68) vers la gauche et entraîne l'apparition de la

phase primaire β , généralement avec une microstructure complexe dans une matrice de χ . C'est pourquoi il est impossible d'employer la technique du goulot d'étranglement pour sélectionner un germe unique. Par ailleurs, l'emploi d'un germe monocristallin dans le but d'orienter la croissance est illusoire puisque celui-ci se re-solidifie selon le processus décrit précédemment.

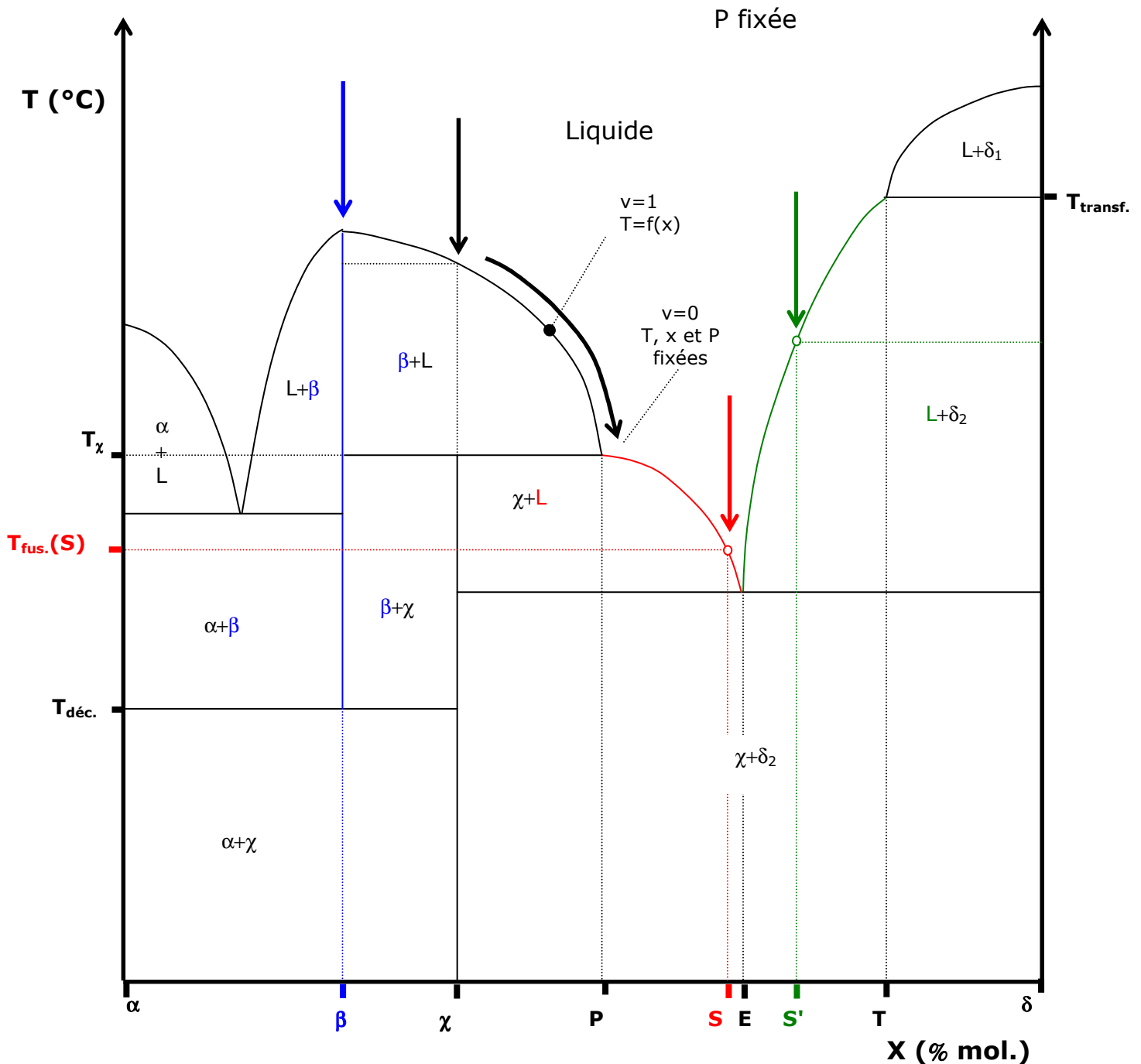


Figure 9: diagramme d'équilibre de phase (T,x), à pression fixée, pédagogique. v représente la variance du système.

Remarque 6: le solvant peut aussi être étranger au diagramme de phases précédent, dans la mesure où sa solubilité dans χ est nulle. Dans ce cas cependant, il faut connaître le diagramme de phases du binaire solvant- χ .

Exemples 4: $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, $(La,Sr)_2CuO_4$, $SrCuO_2$, Sr_2CuO_3 , $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$, $(La,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$, $YAlO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, YFe_2O_4 , $Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_8$, $MgO-TiO_2$, etc.

On peut remédier à ces difficultés de manière à former directement la phase χ depuis l'état liquide. En effet, il faut contourner l'auto-ajustement chimique de la zone, à l'aide d'un solvant adéquat, c'est-à-dire une pastille polycristalline frittée de composition chimique **S** comprise entre P et E (la composition eutectique). Pratiquement, la technique consiste à souder in situ le solvant au barreau d'alimentation soit directement par le haut, lorsque l'écart des températures de fusion le permet (dans ce cas le liquide solvant se solidifie dès que du barreau d'alimentation se dissout en lui), soit par le bas (cette procédure à deux étapes est plus longue mais moins périlleuse). Lorsque leur point de fusion ne diffèrent pas trop, on peut également fritter le solvant au bout du barreau d'alimentation. Pour que la zone fondue reste fixe au point $(T_{fus.}(S),S)$, les vitesses de croissances sont basses: $v_{croiss.} \leq 1 \text{ mm.h}^{-1}$ (quand $v_{croiss.}$ tend vers zéro, le système se rapproche des conditions d'équilibre). Naturellement cette méthode n'implique pas la connaissance du diagramme de phases du système considéré: lorsque celui-ci se trouve à l'état stationnaire de croissance, il suffit de tremper et analyser la zone fondue pour déterminer la composition chimique du liquide péritectique. L'aspiration de la zone fondue dans le barreau d'alimentation par effet de capillarité est dramatique puisqu'elle déplace tout le long de la croissance cristalline la transformation péritectique (68) vers la gauche et provoque, par conséquent, la formation continue de la phase primaire β .

c) Métastabilité: trempe

Le composé β , à fusion congruente, subit une décomposition métastable à la température $T_{déc.}$, $\beta \rightarrow \alpha + \chi$ (69). La microstructure du massif en cours de croissance devient alors polycristalline, d'abord en surface (apparence craquelée et texturée) puis en volume (distortions du massif). Si les phases stables à plus basse température ont une cinétique de formation lente, le four à image offre l'opportunité, par le choix et le contrôle d'une vitesse de croissance élevée ($v_{croiss.} > 7 \text{ mm.h}^{-1}$), de tremper plus ou moins modérément les phases métastables à "basse" température (comme β). Cette dernière stratégie rend aussi possible l'accession par l'état fondu d'une phase métastable, elle, à haute température.

Exemple 5: GeO_2 hexagonale, $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, etc.

d) Transformation allotropique: trempe et/ou zone solvante

La phase de composition chimique δ , à point de fusion congruent, subit une transformation allotropique à la température $T_{\text{transf.}}, \delta_1 \rightarrow \delta_2$ (70). L'aspect extérieur du cristal en cours de croissance peut se trouver inchangé, sa microstructure interne, elle, devient mâclée. Plusieurs voies restent à explorer pour s'affranchir du mâclage:

☞ thermodynamique: appliquer la méthode de la zone solvante, avec un solvant de composition S' comprise entre E et T, pour l'élaboration de la phase basse température δ_2 à partir du liquide;

☞ cinétique: tremper la phase haute température δ_1 , si elle est d'intérêt.

Exemples 6: $BaTiO_3$ cubique (solvant KF), β - BaB_2O_4 (solvant Na_2O), etc.

e) Non conservativité: trempe et/ou zone solvante

Un système non conservatif comprend une ou plusieurs espèces chimiques volatiles (c'est-à-dire dont la pression de vapeur à la température de travail au foyer du four à image est supérieure à sa pression partielle dans le tube). Pour une substance donnée, lorsqu'il y a équilibre entre la phase liquide (ou solide) et la phase gazeuse, la pression partielle de la substance prend une valeur qui ne dépend que de la température: c'est la "tension de vapeur" P_v . La relation de Clapeyron, intégrée avec certaines approximations ($V_{\text{gaz}} \gg V_{\text{liq.}}$, gaz parfait ($P \leq 1 \text{ atm}$), $c_{p \text{ liq.}} \sim c_{p \text{ gaz}} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap.}} \sim \Delta H_v^0 \neq f(T, P)$), relie ces deux grandeurs:

$$\ln P_v = \frac{\Delta H_v^0}{R} \left(\frac{1}{T_v^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (71)$$

avec T_v^0 la température telle que $P_v^0 = 1 \text{ atm}$. Par conséquent, P_v croît rapidement avec la température.

Remarque 7: il est bien connu que le rayon de courbure \mathfrak{R}_1 de la zone fondue influence aussi la pression de vapeur saturée...

$$\ln P_v = g(T) + \frac{2\sigma M_{\text{liq.}}}{RT\rho_{\text{liq.}}\mathfrak{R}_1} \quad (72)$$

ou $g(T)$ dépend de l'état standard choisi pour le gaz, $M_{\text{liq.}}$ et $\rho_{\text{liq.}}$ sont les masses respectivement molaire et volumique du liquide. Lorsque \mathfrak{R}_1 tend vers l'infini (surface plane), P_v tend vers une valeur calculée avec la loi de Clapeyron (71). Néanmoins, il faudrait un rayon de courbure de l'ordre de l'ångström pour que ce terme concurrence celui de Clapeyron et soit pertinent pour la volatilisation.

Sous balayage à T fixée, la pression partielle P_i (du composant volatil i) reste très inférieure à P_v^i . On peut donc exprimer la quantité (en grammes) W_i de l'espèce i dégazée par unités de surface et de temps à l'aide de la formule de Langmuir:

$$W_i = k_8 P_v^i \sqrt{\frac{M_i}{T}} \quad (73)$$

avec $k_8 = 5,83 \cdot 10^{-2} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \text{ K}^{\frac{1}{2}}$, et à la condition qu'il n'y ait pas d'interactions entre les molécules de i gazeuses. La présence d'un gaz inerte à pression atmosphérique ralentit considérablement W_i . En système fermé, la vaporisation cesse lorsque P_i atteint P_v^i , et à cet instant la composition chimique de la zone diffère de celle de départ. Il s'ensuit un risque non nul de co-précipitation de phases secondaires (puisque l'on s'est déplacé dans le diagramme de phases), notamment si la surfusion à l'interface excède l'écart de température entre le liquidus et le solidus immédiatement inférieur (qui, a priori, ne doit pas trop descendre en température). L'introduction d'un excès du produit volatil i dans le barreau d'alimentation, de manière à compenser sa perte dans la phase vapeur (et surtout de manière à ce que le liquide acquière la stœchiométrie voulue pour le cristal) se calcule (en grammes) avec la relation du gaz parfait :

$$m_i = \frac{V_i M_i P_i}{T_{\text{moy}} \cdot R} \quad (74)$$

ou V_i représente le volume libre du tube de quartz, M_i et $P_i \geq P_v^i$ la masse molaire et la pression partielle de i respectivement, R la constante des gaz parfaits et T_{moy} la température moyenne dans le tube. C'est la détermination de cette dernière grandeur qui pose problème pour l'application de la formule (74), car nous avons bien vu précédemment que le four à image ne constitue pas un milieu uniforme en température et pression. Bien souvent, dans le cas des oxydes multiples non conservatifs, les proportions relatives des éléments retrouvés dans le dépôt de matière volatilisée diffèrent de celles du cristal. Il faut alors considérer un ou plusieurs équilibres dynamiques de dissociation élémentaire et/ou décomposition en produits de départ ou oxydes simples, conjugué aux réactions d'oxydoréduction de la zone fondue. On doit trouver la vitesse d'alimentation telle que le système soit conservatif et que l'expression (63) s'applique, sachant que les pertes augmentent quand le temps d'exposition du

liquide au point de focalisation s'allonge, ou encore quand $v_{\text{alim.}}$ (et donc $v_{\text{croiss.}}$) diminue. J. van den Boomgaard a repris les expressions (54) et (56) en considérant un équilibre de dissociation liquide-gaz. Nous incitons le lecteur à consulter ces travaux dont les complications mathématiques viendraient alourdir inutilement ce chapitre.

Exemple 7: $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, Cd-Te, etc.

f) Méthodologie

Lorsqu'une croissance a été menée sans modification de ses paramètres de départ (c'est-à-dire que l'état stationnaire de croissance a été atteint sur quelques centimètres), à l'exception d'une baisse initiale de la puissance de chauffage, l'étude des phases formées tout le long du barreau cristallisé (et surtout dans les premiers centimètres) renseigne, de façon narrative, sur le profil du diagramme de phases en dehors de l'équilibre. L'analyse de la surface apporte des informations précieuses sur de possibles ségrégation radiale, réaction(s) d'oxydoréduction et/ou décomposition métastable. La quantification du dépôt de matière volatilisée par caractérisation chimique et pesées permet d'avancer vers une optimisation des paramètres de croissance. La diffraction des rayons X ainsi que les microscopies optique en lumière polarisée et électronique en balayage combinée avec l'analyse EDX sont donc indissociables de la croissance cristalline.

8] Thermodynamique en dehors de l'équilibre

L'ensemble zone fondue-cristal en cours de croissance constitue typiquement un système ouvert hors-équilibre puisque siège permanent de transferts de chaleur (absorption latérale, émission de chaleur latente, conduction de celle-ci dans le cristal puis pertes par radiation et convection, etc.) et de matière (diffusion en système tournant, convections naturelle et forcée brassant la matière provenant du barreau d'alimentation puis partiellement volatilisée, réaction(s) d'oxydoréduction à l'interface zone-atmosphère, etc.). Ce système subit une transformation interne: la solidification dirigée. L'émission de chaleur latente à l'interface de solidification, son transfert par le cristal en cours de croissance, la diffusion et la convection (forcée, thermocapillaire, etc.) de matière dans la zone fondue, sont autant de processus physicochimiques sources d'entropie, qui confèrent à la solidification un caractère totalement irréversible, rendant parfois désuète la description à l'équilibre des diagrammes de phases (paragraphe 7]). En écrivant les relations de Fourier (1) et de conservation du soluté (issue de la loi de Fick) (34) pour les transports de chaleur et de matière, nous nous sommes implicitement placés dans le régime linéaire de la thermodynamique de non-équilibre. Le cadre institué

par cette théorie repose, outre les relations de proportionnalité directes entre flux et gradient de potentiel thermodynamique associés, sur l'hypothèse clef-de-voute de l'équilibre local. Celle-ci consiste à admettre que le système n'est pas trop éloigné de l'équilibre et que son jeu de variables intensives demeure localement bien défini, c'est-à-dire que T , p et μ deviennent des fonctions spatio-temporelles: $T(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$ et $\mu(\vec{r}, t)$.

Remarque 8: à l'équilibre, l'absence de gradients thermodynamiques (i.e le système est décrit par $n+2$ variables T , p , μ_i uniformes) implique l'absence de flux d'énergie et de matière ($\Rightarrow \text{flux} = \text{gradient} = 0$). Loin de l'équilibre, la relation entre flux et gradient n'est pas triviale, et il faut recourir aux concepts du régime non linéaire (ou encore régime des fluctuations) de la thermodynamique de non-équilibre ($\Rightarrow \text{flux} = f(\text{gradient})$, f compliquée). Entre les deux, et pas trop loin de l'équilibre, on admet une relation de proportionnalité entre flux et gradients; ce sont les lois ad hoc de J.Fourier (1811), G.Ohm (1822) et A.Fick (1855) pour le transport de chaleur, de charges électriques et de matière, caractéristiques du régime linéaire de la thermodynamique de non-équilibre. Nous avons déjà quantifié cet écart à l'équilibre par la relation (33).

Il nous faut donc passer d'une description du système à l'équilibre à l'aide des variables usuelles, l'énergie interne $U(T, V, N_i)$ et l'entropie $S(T, V, N_i)$ et, par exemple, la température $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i}$, à une description du système légèrement hors-équilibre en termes de densités de ces grandeurs:

$$u(T, n_i) = u(\vec{r}, t) = \frac{U}{V} = \text{densité d'énergie interne}$$

$$s(T, n_i) = s(\vec{r}, t) = \frac{S}{V} = \text{densité d'entropie}$$

$$T(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{n_i(\vec{r}, t)} = \text{température}$$

Remarque 9: pour retrouver l'énergie interne U et l'entropie S totales du système, il suffit naturellement d'intégrer leur densité sur son volume.

Du point de vue microscopique, u contient l'énergie d'agitation thermique ainsi que les interactions à courte portée. Dès lors, la relation fondamentale de Gibbs pour un système hétérogène à l'équilibre, dont chacune des phases contient diverses substances

en quantité N_i , $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$, se ré-écrit pour un système homogène:

$$du = Tds + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (75)$$

a) Bilan de matière

Posons V les volumes réunis de la zone fondue et du cristal en cours de croissance contenant une quantité N_i moles de i et de densité n_i . La variation totale de N_i , $\frac{\partial N_i}{\partial t}$, somme les effets des échanges avec l'extérieur:

$$\text{☞ apport du barreau d'alimentation: } \frac{\partial N_i^{a \text{ lim.}}}{\partial t} = n_i v_{a \text{ lim.}} \pi r_{a \text{ lim.}}^2 \langle 0 \quad (76);$$

$$\text{☞ volatilisation partielle vers le tube de quartz: } \frac{\partial N_i^{vap.}}{\partial t} = S_{lat.} \frac{W_i}{M_i} \langle 0 \quad (77), \text{ avec } W_i$$

définie en (73) (par exemple), $S_{lat.}$ la surface latérale de la zone fondue (nous assimilons toujours le cristal en cours de croissance à un système fermé (6)) et M_i la masse molaire du composant i ;

et du processus interne de solidification:

$$\frac{\partial N_i^{sol.}}{\partial t} = \frac{\partial N_{i \text{ liq.}}^{sol.}}{\partial t} + \frac{\partial N_{i \text{ sol.}}^{sol.}}{\partial t} \text{ avec } \frac{\partial N_{i \alpha}^{sol.}}{\partial t} = \pm n_i v_{croiss.} S_i \quad (78)$$

ou α réfère à sol. ou liq. et avec S_i la section du massif cristallisant sur laquelle la réaction, supposée unique, s'effectue à la vitesse $v_i = \frac{n_i v_{croiss.} S_i}{V}$ (79). Dans ce cas, c'est-à-dire dans l'hypothèse où la vitesse de réaction est plus rapide ou égale à celle de solidification, et où de plus, la réaction ne produit que du i exclusivement, $S_i = S$, la section du massif solidifié. La notation \pm indique que la réaction produit ou consomme du i . Par ailleurs, nous avons posé tous les coefficients stœchiométriques égaux à 1.

Exemple 8: soit une réaction de solidification congruente $\alpha_{liq.} \rightleftharpoons \alpha_{sol.}$; alors

$\frac{\partial N_{\alpha_{liq.}}^{sol.}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{\alpha_{sol.}}^{sol.}}{\partial t} = -n_{\alpha} v_{croiss.} S$. La solidification ne produit ni consomme de la phase α mais

émet une énergie L . Soit maintenant la relation de solidification non congruente (68). Si les cinétiques de diffusion sont suffisamment rapides pour que la transformation soit complète, alors

$\frac{\partial N_{\beta_{sol.}}^{sol.}}{\partial t} = -n_{\beta} v_{croiss.} S$ et $\frac{\partial N_{\chi_{sol.}}^{sol.}}{\partial t} = n_{\chi} v_{croiss.} S$. Dans le cas inverse, une partie de β co-précipite

avec χ et on obtient alors $\frac{\partial N_{\beta_{sol.}}^{sol.}}{\partial t} = -n_{\beta} v_{croiss.} S_{\beta}$ ainsi que $\frac{\partial N_{\chi_{sol.}}^{sol.}}{\partial t} = n_{\chi} v_{croiss.} S_{\chi}$.

Si $\vec{J}_{N_i^{vap.}}^{a\ lim.}$ représente la densité de courant, alors les expressions (76) et (77) se reformulent à l'aide du théorème de la divergence:

$$\frac{\partial N_i^{vap.}}{\partial t} = - \int_{S_{a\ lim.}^{lat.}} \vec{J}_{N_i^{vap.}}^{a\ lim.} d\vec{S}_{a\ lim.}^{lat.} = - \int_{V_{zone}} \left(\nabla \vec{J}_{N_i^{vap.}}^{a\ lim.} \right) dV_{zone} \quad (80)$$

Le signe négatif provient du choix arbitraire de l'orientation du vecteur $d\vec{S}$, qui pointe vers l'extérieur de la surface s'appuyant sur le volume V_{zone} . Par commodité, nous considérerons un flux global $\vec{J}_{N_i} = \vec{J}_{N_i}^{a\ lim.} - \vec{J}_{N_i}^{vap.}$. On obtient alors:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{éch.ext.} = \frac{\partial N_i^{a\ lim.}}{\partial t} + \frac{\partial N_i^{vap.}}{\partial t} = - \int_{V_{zone}} \left(\nabla \vec{J}_{N_i} \right) dV_{zone} \quad (81)$$

Pratiquement, nous avons intérêt à ce que cette dernière intégrale soit positive. Le bilan en N_i est donné pour tout volume par:

$$\int_V \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right) dV = - \int_{V_{zone}} \left(\nabla \vec{J}_{N_i} \right) dV_{zone} + \int_V \left(\frac{n_i v_{croiss.} S_i}{V} \right) dV \quad (82)$$

A ce stade, il devient incontournable de dissocier le cristal en cours de croissance, interface de solidification inclus, (système fermé) de la zone fondue (système ouvert). Cette distinction permet d'égaliser les intégrands de (82), quelque soit le volume considéré:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_{N_i} + \frac{n_i v_{croiss.} S_i}{V} \quad (83)$$

ou naturellement, dans le cas du cristal, $\nabla \vec{J}_{N_i} = 0$, puisque nous n'avons admis aucun échange de matière entre lui et le milieu extérieur.

b) Bilan d'énergie du cristal

La forme locale du premier principe de la thermodynamique s'exprime comme suit:

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_e = 0 \quad (84)$$

ou \vec{J}_e représente le flux d'énergie et e la densité d'énergie totale. Cette dernière somme les énergies cinétique et interne:

$$e = \frac{1}{2} \sum_i (M_i n_i) \vec{v}_i^2 + u \quad (85)$$

avec \vec{v}_i la vitesse de déplacement du constituant i (*à ne pas confondre avec la vitesse de réaction!*). Explicitons la variation d'énergie interne:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_T dn_i = C_V dT + \sum_i u_i dn_i \quad (86)$$

ou C_V est la chaleur spécifique à volume constant et $u_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_T$ l'énergie molaire partielle du composant i . En dérivant (86) par rapport au temps et en y injectant (83), nous obtenons:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{n_i v_{croiss.} S_i}{V} \quad (87)$$

La grandeur $\sum_i u_i = \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_T$ correspond à la chaleur latente de la réaction

d'apparition de i à température et volume constants. Notons la L_i et remarquons qu'elle est négative puisqu'évacuée par le cristal. Mais la relation (87) ne serait pas complète si l'on ne prenait pas en compte un possible flux de diffusion, noté $\vec{J}_{N_i}^{diff.}$, qui ne provient pas d'un échange avec l'extérieur mais d'un champ de contrainte interne lié aux gradients thermiques importants pendant le refroidissement:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i u_i \frac{n_i v_{croiss.} S_i}{V} - \sum_i u_i \nabla \vec{J}_{N_i}^{diff}. \quad (88)$$

Remarque 10: il ne s'agit pas d'une thermodiffusion, qui exigerait des gradients thermiques excessivement forts, mais d'un transport de soluté contribuant à la relaxation des contraintes. Ce phénomène s'intensifie évidemment avec l'effet de taille du soluté susceptible de diffuser. Les gradients de contraintes entraînent une redistribution des espèces les plus grosses vers les pressions les plus faibles et de celles les plus petites vers les pressions plus fortes.

Pour établir (88) nous avons négligé l'expansion thermique du solide. En dérivant (85) par rapport au temps et en y injectant (88) (sachant que $\nabla(a\vec{A}) = a\nabla\vec{A} + \vec{A}\cdot\nabla a$), on obtient aisément:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i L_i v_i + \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} + \sum_i \vec{J}_{N_i}^{diff} \cdot \vec{\nabla} u_i - \sum_i \nabla (u_i \vec{J}_{N_i}^{diff} \cdot) = -\nabla \vec{J}_e \quad (89)$$

ou $e_{cin.}$ est évidemment l'énergie cinétique associée à la diffusion:

$$e_{cin.} = \frac{1}{2} \sum_i (M_i n_i) (\vec{v}_i - \vec{v})^2 \quad (90)$$

avec $\vec{v} = \frac{\sum_i (M_i n_i) \vec{v}_i}{\sum_i (M_i n_i)}$ la vitesse barycentrique. En effet, on doit bien différencier les

mouvements de diffusion (par définition: mouvements par rapport au centre de gravité) de ceux de convection (c'est-à-dire du centre de gravité). Décomposons maintenant le flux d'énergie \vec{J}_e en un flux de chaleur et des flux d'énergie dus à la diffusion:

$$\vec{J}_e = \vec{J}_q + \sum_i u_i \vec{J}_{N_i}^{diff}. \quad (91)$$

A l'aide de (89), on reconnaît immédiatement:

$$-\nabla \vec{J}_q = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i L_i v_i + \sum_i \vec{J}_{N_i}^{diff} \cdot \vec{\nabla} u_i + \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \left(\sum_i u_i \vec{J}_{N_i}^{diff} \cdot \right) + \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} \quad (92)$$

soit encore:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \vec{J}_u = -\frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} \quad (93)$$

avec $\vec{J}_u = \sum_i (\vec{J}_q + u_i \vec{J}_{N_i}^{diff.}) = \vec{J}_e$ (94) le flux d'énergie interne. L'expression (93) montre que cette dernière n'est pas une grandeur conservée, puisque son bilan contient un terme source, $-\frac{\partial e_{cin.}}{\partial t}$, dû aux phénomènes de dissipation transformant l'énergie du mouvement des particules en énergie interne. Par ailleurs, la première partie de la relation (92) se ré-écrit sous la forme plus compacte:

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \vec{J}_q = \sigma_q \quad (95)$$

avec $\sigma_q = -\sum_i L_i v_i - \sum_i \vec{J}_{N_i}^{diff.} \cdot \vec{\nabla} u_i - \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t}$. Cette équation généralise la loi de Fourier (1) aux états non-stationnaires pourvus de sources de chaleur.

c) Bilan d'entropie du cristal

Par analogie avec (83) et (93) celui-ci s'exprime comme suit:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \vec{J}_s = \sigma \quad (96)$$

ou \vec{J}_s est le flux d'entropie et σ la source. Le second principe de la thermodynamique stipule que $\sigma > 0$ (97). Dérivons (75) par rapport au temps:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (98)$$

En introduisant (83), (93) et le terme de diffusion dans (98), il vient:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} + \nabla \vec{J}_u \right) + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \nabla \vec{J}_{N_i}^{diff.} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} v_i \quad (99)$$

En utilisant l'identité $\nabla(a\vec{A}) = a\nabla\vec{A} + \vec{A}\cdot\nabla a$ et en comparant avec (96), on retrouve aisément les résultats suivants:

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_u}{T} - \sum_i \left(\frac{\mu_i}{T} \vec{J}_{N_i}^{diff.} \right) \quad (100)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i v_i}{T} - \sum_i \frac{\vec{J}_{N_i}^{diff.}}{T} \cdot \vec{\nabla} \mu_i - \vec{J}'_q \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \quad (101)$$

avec $\vec{J}'_q = \vec{J}_u - \sum_i \mu_i \vec{J}_{N_i}^{diff.}$ (102). Bien que les expressions (76) à (102) paraissent

lourdes, conséquence inévitable de la multitude des processus responsables de la variation d'énergie: flux de chaleur, transformation physico-chimique, diffusion, dissipation de l'énergie cinétique, etc., leur contenu physique est simple. De plus, elles nous permettent d'accéder in fine à une *relation directe* extrêmement intéressante, *entre deux des paramètres de croissance et leur influence sur la qualité cristalline*. Pour cela, explicitons le deuxième terme de la production d'entropie à l'aide de (79):

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{\partial e_{cin.}}{\partial t} - \sum_i \frac{\mu_i n_i v_{croiss.} S_i}{VT} - \sum_i \frac{\vec{J}_{N_i}^{diff.}}{T} \cdot (\vec{\nabla} \mu_i) - \vec{J}'_q \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \quad (103)$$

Remarque 11: nous pourrions même inclure la vitesse de rotation ω dans l'expression (103), en ajoutant les forces d'inertie d'entraînement et de Coriolis uniformes $-M_i \omega^2 \vec{r} - 2M_i \vec{v}_i \wedge \vec{\omega}$, où M_i est la masse molaire du constituant i , à la force motrice $\vec{\nabla} \mu_i$, mais nous admettrons facilement qu'elles sont négligeables!

Arrêtons-nous sur les différentes contributions à la production d'entropie, clairement explicitées dans la relation (103):

☞ le premier terme correspond à la dissipation de l'énergie cinétique des mouvements de diffusion;

☞ le second provient de la transformation physico-chimique de solidification;

☞ le troisième résulte des phénomènes de diffusion, quasiment insensible à la rotation, et négligeable si $v_{croiss.}$ est suffisamment rapide pour que les contraintes ne se relâchent pas. Il est remarquable que cette expression ne décorrèle pas les gradients chimiques de ceux thermiques, puisque d'après (24) $\vec{\nabla} \mu_i$ contient aussi les gradients thermiques;

☞ le dernier englobe les processus de conduction de chaleur pure (formule (102)).

Nous dégagerons dans les paragraphes 9] a) et b) la portée de cette relation en terme de qualité cristalline. Le traitement de la zone fondue par cette approche phénoménologique nécessite d'incorporer les mouvements de convection dans le terme non nul $\nabla \vec{J}_{N_i}$ de la relation (83), ainsi que les phénomènes de viscosité, déjà évoqués dans le paragraphe 5]. Les développements mathématiques consécutifs plus lourds se trouvent dans le magistral ouvrage de S.R.De Groot et P.Mazur.

Remarque 12: retour sur la remarque 1...

Le coefficient de partage établi en (31) existe-t-il vraiment "à l'équilibre"? D'après le paragraphe 5] b) α^- , il est clair que même lorsque $v_{croiss.} = v_{a\lim.} = w = 0$ il subsiste toujours, dans la zone fondue, une production d'entropie liée à la convection thermocapillaire. Seule la forme "locale" (47) est rigoureusement juste, car à l'interface de solidification les vitesses de convection s'annulent toujours.

Nous n'achèverons pas cette revue (forcément succincte puisque limitée à notre objectif initial d'établir des liens entre les paramètres de croissance et la qualité cristalline via les phénomènes présents au foyer du four à image) des principaux résultats de la théorie macroscopique des processus irréversibles, sans mentionner deux propriétés majeures des états stationnaires (rappel: pour lesquels les variables décrivant le système sont indépendantes du temps), dont l'application au procédé de zone flottante appelle toutefois quelque prudence.

d) Etats stationnaires

α^- - Théorème du minimum de la production d'entropie (I.Prigogine et P.Mazur)

Pour un système vérifiant les conditions suivantes:

☞ relations linéaires entre flux \vec{J} et forces \vec{X} valables: $\vec{J}_j = \sum_k L_{jk} \vec{X}_k$ (104);

☞ relations de réciprocité d'Onsager pour les coefficients phénoménologiques valables: $L_{jk} = L_{kj}$ (105);

☞ coefficients phénoménologiques indépendants des flux, des forces et du temps: $L_{jk} = \text{constante}$ (106);

☞ équilibre mécanique atteint: $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$ (107);

l'état stationnaire correspond à un minimum de la production d'entropie par unité de volume et de temps:

$$\frac{\partial}{\partial X_k} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial X_k} \left(\int_V \sigma dV \right) = 0 \quad (108)$$

ou l'indice i réfère à la variation d'entropie exclusivement due aux processus irréversibles. Ce théorème emblématique, qui traduit simplement le fait qu'à l'état stationnaire le système hors-équilibre s'installe dans un régime de "moins dissipation", présente une analogie avec le principe de moins énergie (ou d'entropie maximale pour un système isolé) des systèmes à l'équilibre.

β- Stabilité thermodynamique (P.Glansdorff et I.Prigogine)

Pour un système possédant les propriétés (104) à (108), l'état stationnaire est nécessairement stable. Il s'agit là de la généralisation du principe de modération de Le Châtelier-Braun, valable pour les systèmes à l'équilibre, aux états stationnaires: toute modification de l'état stationnaire se traduit par l'apparition de processus irréversibles ramenant la production d'entropie vers son minimum. Autrement dit, toute perturbation d'un état stationnaire à production d'entropie minimale s'accompagne d'un retour à cet état. Dans l'équation (103), on vérifie bien que la production d'entropie s'exprime de façon générale comme une somme de produits des flux \vec{J} par leur(s) force(s) motrice(s) associée(s) \vec{X} :

$$\sigma = \sum_j \vec{J}_j \cdot \vec{X}_j \quad (109)$$

et donc:

$$d\sigma = \sum_j \vec{J}_j \cdot d\vec{X}_j + \sum_j \vec{X}_j \cdot d\vec{J}_j = d_{\vec{X}}\sigma + d_{\vec{J}}\sigma \quad (110)$$

Un système possédant la propriété (107), indépendamment des hypothèses (104) à (106), vérifie toujours:

$$\frac{\partial_{\bar{x}}}{\partial t} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = \int_V \frac{\partial_{\bar{x}} \sigma}{\partial t} dV = \int_V \sum_j \bar{J}_j \cdot \frac{\partial \bar{X}_j}{\partial t} dV \leq 0 \quad (111)$$

ou le signe d'égalité se rapporte à l'état stationnaire. Ainsi, pour un état stationnaire dont la production d'entropie n'est pas forcément minimale, la stabilité thermodynamique est vérifiée si la variation dans le temps des flux se fait de manière à diminuer la production d'entropie:

$$\frac{\partial_{\bar{j}}}{\partial t} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) \leq 0 \quad (112)$$

9] Paramètres de croissance

a) Vitesse de croissance

La vitesse de croissance est toujours dictée par le meilleur compromis possible entre la thermodynamique et la cinétique du système (métastabilité, volatilisation, etc.) d'une part, et la qualité cristalline d'autre part. La variation d'entropie du cristal au cours de la solidification se décompose en deux termes:

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S \quad (113)$$

$\Delta_e S$ représente l'entropie cédée au milieu extérieur (l'accroissement d'ordre local à l'interface de solidification s'obtient au prix d'une énergie, la chaleur latente, perdue par le système), qui, d'après le théorème de Carnot-Clausius pour un système fermé s'écrit:

$$\Delta_e S = -\frac{L}{T_{fus.}} \quad (114)$$

$\Delta_i S$ quantifie la production d'entropie due à l'ensemble des processus irréversibles ayant lieu à l'intérieur du système:

$$\Delta_i S = \iint_{V_t} \sigma dV dt \quad (115)$$

ou σ est donnée par l'expression (103). Ainsi, quand $v_{croiss.} \rightarrow 0$ (autrement dit, quand la durée de cristallisation devient infinie), et que l'on peut négliger tous les autres processus irréversibles, le système tend vers l'équilibre: on considère que la transformation liquide \Rightarrow solide est à chaque instant réversible. Par conséquent, le terme source de la variation d'entropie "s'annule" et la qualité cristalline se trouve ainsi maximale (puisque l'accroissement local d'ordre est maximal, $\Delta S \rightarrow -\frac{L}{T_{fus}}$). Mais le

lecteur sait bien que cette douce utopie n'existe pas puisque la vitesse de croissance ne peut pas être nulle, ni voisine de zéro, et que les processus irréversibles constituent la quintessence même de la croissance. Gardons-nous aussi d'extrapoler le théorème 8] d) α - en un "théorème de qualité cristalline optimale". Son application au procédé de zone flottante rencontre deux obstacles:

- ☞ en raison du mouvement de rotation introduit, les relations d'Onsager (105) ne sont pas établies rigoureusement sous cette forme;

- ☞ en raison du mouvement de translation introduit la condition (107) n'est pas assurée.

Néanmoins, le deuxième terme de l'expression (103) ainsi que les relations (113) et (115) établissent formellement un résultat intuitif: la qualité cristalline décroît quand $v_{croiss.}$ augmente.

Remarque 13: la notion de compromis trouve tout son sens dans le cas d'une croissance d'un composé métastable à haute température évoquée au paragraphe 7] c). En effet, la vitesse de croissance doit avoir une valeur optimale telle que d'une part, la surfusion cinétique $\Delta T_{cin.}$ donnée par les formules du paragraphe 4] c) égale le fossé de métastabilité (et rende ainsi la phase accessible par l'état liquide), d'autre part, la production d'entropie σ donnée par la relation (103) "minimise" $\Delta_i S$.

Une fois arrêté le choix de $v_{croiss.}$, l'expérimentateur doit veiller à la maintenir constante. En effet, les variations de $v_{croiss.}$ entraînent des effets désastreux sur la qualité du cristal, puisque $k_{eff.}$ n'est plus constant (équation (50)). Le cristal présente alors des stries micrométriques dont les formes reproduisent celles des fronts de solidification. On peut appréhender de façon phénoménologique les effets dramatiques des variations des paramètres de croissance. En effet, P.Glansdorff et I.Prigogine ont montré qu'une variation des forces et des flux produit une entropie, dite "d'excès", s'ajoutant au second membre de l'expression (103):

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j \delta \bar{J}_j \delta \bar{X}_j \quad (116)$$

ou $\delta \bar{J}_j$ et $\delta \bar{X}_j$ symbolisent les écarts des valeurs \bar{J}_j et \bar{X}_j à l'état stationnaire. Une variation de $v_{croiss.}$ augmente $\Delta_i S$ et donc altère la qualité cristalline.

b) Vitesse d'alimentation

La vitesse d'alimentation contrôle le rayon du cristal en cours de croissance, selon la relation (63). Le transfert de la chaleur absorbée radialement vers le cœur de la zone, perd de son efficacité au-delà d'un certain rayon (~4 mm). L'interface de solidification devient alors convexe et si ce phénomène s'accroît exagérément le contact entre le cristal et le barreau d'alimentation rend impossible toute croissance. Par ailleurs, le diamètre du cristal en cours de croissance est limité par la condition de stabilité de la zone (par exemple la relation (66)). Dans le cas d'une fusion non congruente, son changement en cours de croissance entraîne, d'une part la co-précipitation de la phase primaire dans la réaction (68), d'autre part, comme toute variation de paramètre de croissance, une entropie d'excès puisque les potentiels chimiques se trouvent modifiés.

Remarque 14: des phénomènes de volatilisation importants offrent encore une occasion de toucher du doigt la notion de compromis. Nous avons vu au paragraphe 7] e) que le seul moyen dont disposait parfois l'expérimentateur pour atténuer les pertes par volatilisation consistait à augmenter $v_{alim.}$ de sorte que d'une part, le temps d'exposition du barreau d'alimentation au point le plus chaud du foyer soit le plus court possible, d'autre part, l'augmentation consécutive de $v_{croiss.}$ via la relation (63), "minimise" $\Delta_i S$.

c) Rotation du cristal

Les effets de la rotation du cristal ont été largement discutés dans les paragraphes 4] d) et 5] b) δ -. D'une façon générale, les vitesses s'échelonnent de 20 à 60 tours.mn⁻¹ et ne doivent pas être modifiée en cours de croissance: un terme $\frac{\partial \omega}{\partial t} \neq 0$ provoque des flux turbulents responsables d'inhomogénéités radiales. De plus, une variation de ω entraîne celle de k_{eff} . (via la relation (46)), et par conséquent une distribution non uniforme du dopant dans le cristal.

Remarque 15: le terme de surfusion constitutionnelle dans la relation (33) peut se ré-écrire à l'aide de l'expression (50):

$$\Delta T_{const.} = lc_0(1 - k_0) \exp\left(-\frac{\delta v_{croiss.}}{D}\right) \quad (117)$$

D'après (46), il apparaît que $v_{croiss.}$ et w jouent deux rôles opposés sur $\Delta T_{const.}$. Ceci précise bien qu'une augmentation de la vitesse de croissance requiert une élévation de celle de rotation pour atténuer la surfusion constitutionnelle néfaste à la croissance cristalline. Ici encore, l'accroissement simultané de $v_{croiss.}$ et w génère plus d'entropie (relation (103)) et se fait donc au détriment de la qualité cristalline.

d) Rotation du barreau d'alimentation

En général, celles-ci s'échelonnent de 20 à 60 tours.mn⁻¹. Toutefois on la fixe à une vitesse inférieure de celle du cristal en raison du plus grand nombre de degrés de liberté du barreau d'alimentation par rapport au cristal.

e) Puissance de chauffage

De même qu'une légère surfusion est indispensable à la croissance du cristal, un surchauffage significatif du barreau d'alimentation est nécessaire pour le porter à fusion. Ce surchauffage est d'autant plus primordial que les pertes par conduction et convection ne sont pas négligeables. Aussi a-t-on tendance au départ d'une croissance, à employer une puissance de chauffage trop élevée pour la suite de l'expérience. Il faut donc veiller à bien stabiliser cette puissance au départ (en même temps que l'angle de mouillage) avant d'enclencher le mécanisme de translation. Si la fusion est non congruente, nous avons vu qu'il faudra ajuster la puissance de départ à mesure que le système évolue sur le liquidus métastable supérieur au palier péritectique. On peut se rendre compte avec l'équation (103) de l'effet catastrophique sur la qualité cristalline d'une variation de la puissance de chauffage: la température intervient en effet, dans tous les termes de la production d'entropie!

f) Atmosphère de croissance

Nous savons déjà qu'opérer en système ouvert favorise les pertes de matière et thermiques. Le balayage cause aussi dans certains oxydes un phénomène de piégeage de gaz dans les pores du barreau d'alimentation, lequel, une fois relâché dans la zone fondue, provoque des instabilités mécaniques. En revanche, c'est parfois le seul moyen d'évacuer de l'oxygène émis par la zone, et d'éviter une possible thermodiffusion (si le gaz environnant diffère de l'oxygène) dans le tube, qui complique alors la propre cinétique d'oxydo-réduction du bain fondu. En système clos, la non-compensation des gradients thermiques par ceux de densité entraînent nécessairement des gradients de

pression. Aussi l'emploi d'outils d'équilibre (type loi d'action de masse dans les diagrammes d'Ellingham), pour appropriés qu'ils soient en bien des circonstances, s'avère-t-il particulièrement maladroit pour choisir la P_{O_2} "d'équilibre" adéquate pour la croissance d'un oxyde de métal de transition à valence mixte. A l'instar de la température et des diverses densités décrivant les systèmes en dehors de l'équilibre, la P_{O_2} est une fonction spatio-temporelle, d'autant plus difficile à approcher que les réactions chimiques ne relèvent pas du régime linéaire. Mis à part le fait que l'augmentation de la P_{O_2} réhausse le domaine de stabilité d'un oxyde, le problème de l'oxydoréduction à haute température dans les conditions du procédé de zone flottante me semble bien difficile à rationaliser et je conclus ce paragraphe avec le sentiment (d'ignorance) que le choix d'une atmosphère de croissance répond, plus que pour n'importe quel autre paramètre, à la méthode d'essai et d'erreur.

Citons enfin, pour terminer, un paramètre fluctuant au gré des jours et ne répondant à aucune théorie, pourtant décisif et capital dans la réussite d'un monocristal puisqu'il conditionne les variations des paramètres de la croissance... la patience de l'expérimentateur.

Bibliographie par paragraphe et dans l'ordre chronologique

1] Comment fabriquer un monocristal géant?

J.Czochralski, Z.Phys.Chem., 92 (1918) 219.

P.W.Bridgman, Proc.Am.Acad. Arts Sci., 60 (1925) 305.

S.Kyropoulos, Z.Anorg.Chem., 154 (1926) 308.

D.C.Stockbarger, Rev.Sci.Instrum., 7 (1936) 133.

E.P.A.Metz, R.C.Miller et R.Mazelsky, J.Appl.Phys., 33 (1962) 2016.

J.J.Gilman, dans: The art and science of growing crystals, J.Wiley (Ed.), (1963).

R.Collongues, dans: Elaboration de monocristaux de matériaux super-réfractaires et étude de quelques-unes de leurs propriétés, séminaire du 9 mai 1968, organisé par le Centre d'Etudes des Projectiles autopropulsés (C.E.P.A).

A.M.Anthony et R.Collongues, dans: Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides, Preparative Methods in Solid State Chemistry, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 147.

D.T.J.Hurle, dans: Melt growth, Crystal Growth: An Introduction, P.Hartman (Ed.), North-Holland Publishing company, (1973).

J.C.Brice, Acta Electronica, 16 (1973) 291.

G.M.Blom et W.K.Zwicker, Acta Electronica, 16 (1973) 315.

R.Collongues et A.Revcolevschi, dans: *Le four à image, Les hautes températures et leurs utilisations en Physique et en Chimie*, Masson (Ed.), Paris, (1973).

H.J.A.van Dijk, J.Goorissen, U.Gross, R.Kersten et J.Pistorius, *Acta Electronica*, 17 (1974) 45.

H.C.Gatos, dans: *On the selection of methods for crystal growth, The methods, Crystal Growth: A Tutorial Approach*, W.Bardsley, D.T.J.Hurle et J.B.Mullin (Eds.), North-Holland Publishing Company, (1979).

2] Aperçu historique

A.Revcolevschi, dans: *Sur l'application d'une méthode de chauffage par concentration de rayonnement à la diffractométrie X jusqu'à 3000°C et à la croissance cristalline à très haute température*, *Rev.Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, tome 7 (1970) 73.

A.M.Anthony et R.Collongues, dans: *Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides, Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 147.

R.Collongues et A.Revcolevschi, dans: *Le four à image, Les hautes températures et leurs utilisations en Physique et en Chimie*, Masson (Ed.), Paris, (1973).

3] Transfert de chaleur au four à image: un petit modèle rustique

E.Billig, dans: *Growth of monocrystals of germanium from an undercooled melt*, (1955).

J.F.Nye, dans: *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, London, (1957).

D.T.J.Hurle, dans: *Mechanisms of growth of metal single crystals from the melt*, *Prog.Mat.Sci.*, (1962) 72.

J.C.Brice, *Acta Electronica*, 16 (1973) 291.

H.J.A.van Dijk, J.Goorissen, U.Gross, R.Kersten et J.Pistorius, *Acta Electronica*, 17 (1974) 45.

G.K.White, dans: *Experimental techniques in Low-Temperature Physics*, Clarendon Press, Oxford, (1979).

C.W.Lan et M.C.Liang, *J.Cryst.Growth*, 186 (1998) 203.

Y.Liu, A.Virozub et S.Brandon, *J.Cryst.Growth*, 205 (1999) 333.

4] Vocabulaire élémentaire

W.Nernst, *Z.Phys.Chem.*, 47 (1904) 52.

W.G.Cochran, *Proc.Camb.Phil.Soc.*, 30 (1934) 365.

J.A.Burton, R.C.Prim et W.P.Slichter, *J.Chem.Phys.*, 21 (1953) 1987.

J.A.Burton, E.D.Kolb, W.P.Slichter et J.D.Struthers, *J.Chem.Phys.*, 21 (1953) 1991.

J.van den Boomgaard, *Philips Res.Rep.*, 10 (1955) 319.

W.G.Pfann, dans: *Zone Melting*, J.Wiley & Sons Inc., (1958).

D.T.J.Hurle, dans: *Mechanisms of growth of metal single crystals from the melt*, *Prog.Mat.Sci.*, (1962) 72.

J.J.Gilman, dans: *The art and science of growing crystals*, J.Wiley (Ed.), (1963).

K.A.Jackson et J.D.Hunt, *Trans.Metall.Soc.AIME*, 236 (1966) 1129.

A.M.Anthony et R.Collongues, dans: *Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides, Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 147.

D.T.J.Hurle, dans: *Melt growth, Crystal Growth: An Introduction*, P.Hartman (Ed.), North-Holland Publishing company, (1973).

J.C.Brice, *Acta Electronica*, 16 (1973) 291.

D.T.J.Hurle, dans: *Fundamentals of melt growth, Crystal Growth of Electronic Materials*, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 3.

J.L.Caslavsky, dans: *The growth of large diameter single crystals by vertical solidification of the melt, Crystal Growth of Electronic Materials*, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 113.

P.Magnin et R.Trivedi, *Acta Metall.Mater.*, 39 (1991) 453.

S.Kimura et K.Kitamura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (1992) 1440.

A.Revcolevschi, cours du DEA Sciences des Matériaux "Croissance cristalline", non publié, (1997-1998).

C.W.Lan et M.C.Liang, *J.Cryst.Growth*, 186 (1998) 203.

Y.Liu, A.Virozub et S.Brandon, *J.Cryst.Growth*, 205 (1999) 333.

5] Phénomènes de convection

J.R.Carruthers, dans: *Thermal convection instabilities relevant to crystal growth from liquids, Preparation and Properties of Solid State Materials, Volume 3*, W.R.Wilcox et R.A.Lefever (Eds.), New York, (1977).

J.R.Carruthers, dans: *Dynamics of crystal growth, Crystal Growth: A Tutorial Approach*, W.Bardsley, D.T.J.Hurle et J.B.Mullin (Eds.), North-Holland Publishing Company, (1979).

D.T.J.Hurle, dans: *Stability of melt growth processes, Crystal Growth of Electronic Materials*, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 11.

J.J.Derby, *MRS Bulletin*, (october 1988) 29.

S.Kimura et K.Kitamura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (1992) 1440.

M.Higuchi et K.Kodaira, *Mat.Res.Bull.*, 29 (1994) 545.

C.Hu et J.C.Chen Chen, *Int.J.Heat Mass Transfer.*, 39 (1996) 3347.

C.W.Lan et M.C.Liang, *J.Cryst.Growth*, 186 (1998) 203.

G.Kasperski, dans: *Convection thermocapillaire bidimensionnelle en pont liquide chauffé latéralement*, thèse de l'université d'Orsay, (1999).

6] Stabilité mécanique de la zone fondue et état stationnaire de croissance

H.Le Châtelier, *Comptes Rendus*, 99 (1884) 786.

W.Heywang, *Z.Naturforschg.*, 11a (1956) 238.

D.T.J.Hurle, dans: *Stability of melt growth processes, Crystal Growth of Electronic Materials*, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 11.

R.S.Feigelson, MRS Bulletin, (october 1988) 47.

Four mirror type optical floating zone furnace, Technical reports n° FZ-E-002 and FZ-E-003, Crystal Systems Inc., (1997).

U.Ammerahl, thèse de l'université de Cologne, (2000).

7] Diagrammes d'équilibre de phases

J.J.Gilman, dans: The art and science of growing crystals, J.Wiley (Ed.), (1963).

A.M.Anthony et R.Collongues, dans: Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides, Preparative Methods in Solid State Chemistry, P.Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York•London, (1972) 147.

I.Shindo, N.Kimizuka et S.Kimura, Mat.Res.Bull., 11 (1976) 637.

S.Kimura et I.Shindo, J.Cryst.Growth, 41 (1977) 192.

I.Shindo, Nobuo II, K.Kitamura et S.Kimura, J.Cryst.Growth, 46 (1979) 307.

I.Shindo, J.Cryst.Growth, 50 (1980) 839.

J.Tanaka, E.Bannai, M.Tsutsumi et M.Tsukioka, J.Cryst.Growth, 60 (1982) 191.

S.Kimura, K.Kitamura et I.Shindo, J.Cryst.Growth, 65 (1983) 543.

R.S.Feigelson, dans: Growth of fiber crystals, Crystal Growth of Electronic Materials, E.Kaldis (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 127.

T.Hashimoto, N.Ishizawa, N.Mizutani et M.Kato, J.Cryst.Growth, 84 (1987) 207.

S.Takekawa, H.Nozaki, A.Umezono, K.Kosuda et M.Kobayashi, J.Cryst.Growth, 92 (1988) 687.

R.S.Feigelson, MRS Bulletin, (october 1988) 47.

S.Kimura et K.Kitamura, J.Am.Ceram.Soc., 75 (1992) 1440.

P.Rudolph, U.Rinas et K.Jacobs, J.Cryst.Growth, 138 (1994) 249.

A.M.Balbashov, S.G.Karabashev, Ya.M.Mukovskiy et S.A.Zverkov, J.Cryst.Growth, 167 (1996) 365.

A.Revcolevschi et J.Jegoudez, dans: Growth of large high- T_c single crystals by the floating zone method: a review, Coherence in High Temperature Superconductors, G.Deutscher et A.Revcolevschi (Eds.), World Scientific Publishing Co., Singapore, (1996) 19.

G.Dhalenne, A.Revcolevschi, J.C.Rouchaud et M.Fedoroff, Mat.Res.Bull., 32 (1997) 939.

A.Revcolevschi, A.Vietkine et H.Moudden, Physica C, 282 (1997) 493.

Four mirror type optical floating zone furnace, Technical reports n° FZ-E-002 and FZ-E-003, Crystal Systems Inc., (1997).

Ch.Kloc, S.W.Cheong et P.Matl, J.Cryst.Growth, 191 (1998) 294.

Yu.M.Ivanov, J.Cryst.Growth, 194 (1998) 309.

U.Ammerahl, G.Dhalenne, A.Revcolevschi, J.Berthon et H.Moudden, J.Cryst.Growth, 193 (1998) 55.

D.Shulyatev, S.Karabashev, A.Arsenov et Ya.Mukovskii, J.Cryst.Growth, 198/199 (1999) 511.

U.Ammerahl et A.Revcolevschi, J.Cryst.Growth, 197 (1999) 825.

A.Revcolevschi, U.Ammerahl et G.Dhalenne, J.Cryst.Growth, 198 (1999) 593.

H.Yasuda, N.Notake, K.Tokieda et I.Ohnaka, J.Cryst.Growth, 210 (2000) 637.

U.Ammerahl, thèse de l'université de Cologne, (2000).

H.Kimura, X.Jia, K.Shoji, R.Sakai et T.Katsumata, J.Cryst.Growth, 212 (2000) 364.

M.Velázquez, C.Haut, B.Hennion et A.Revcolevschi, *J.Cryst.Growth*, 220 (2000) 480.

8] Thermodynamique en dehors de l'équilibre

H.Le Châtelier, *Comptes Rendus*, 99 (1884) 786.

L.Onsager, *Phys.Rev.*, 37 (1931) 405.

L.Onsager, *Phys.Rev.*, 38 (1931) 2265.

I.Prigogine, *Ac.roy.Blg.Bull.Cl.Sc.*, 31 (1945) 600.

I.Prigogine, dans: *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Desoer, Liège, (1947).

P.Mazur, *Bull.Acad.roy.Belgique Cl.Sc.*, 38 (1952) 182.

P.Glansdorff et I.Prigogine, *Physica*, 20 (1954) 773.

J.F.Nye, dans: *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, London, (1957).

I.Prigogine, dans: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience, New York, (1961).

S.R.De Groot et P.Mazur, dans: *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1962).

P.Glansdorff et I.Prigogine, dans: *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson & Cie (Ed.), Paris, (1971).

D.I.Popov, L.L.Regel et W.R.Wilcox, *J.Cryst.Growth*, 209 (2000) 181.

9] Paramètres de croissance

J.J.Gilman, dans: *The art and science of growing crystals*, J.Wiley (Ed.), (1963).

S.Kimura et K.Kitamura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (1992) 1440.

Annexe 3

Dans la première partie, nous généralisons le calcul du facteur de forme, initié par G.W.Crabtree (Phys.Rev.B, 16 (1977) 1117) pour un cube, au cas d'un parallélépipède quelconque. Dans la deuxième partie figure le calcul de champ moyen permettant de retrouver la température de Curie paramagnétique à partir des intégrales d'échange.

1] Calcul du facteur de champ démagnétisant pour un cristal parallélépipédique (S.Velazquez)

L'induction électromagnétique s'écrit:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \left(\vec{H}_{app.} + \vec{H}_{dém.}(\vec{r}) + \vec{M}(\vec{r}) \right)$$

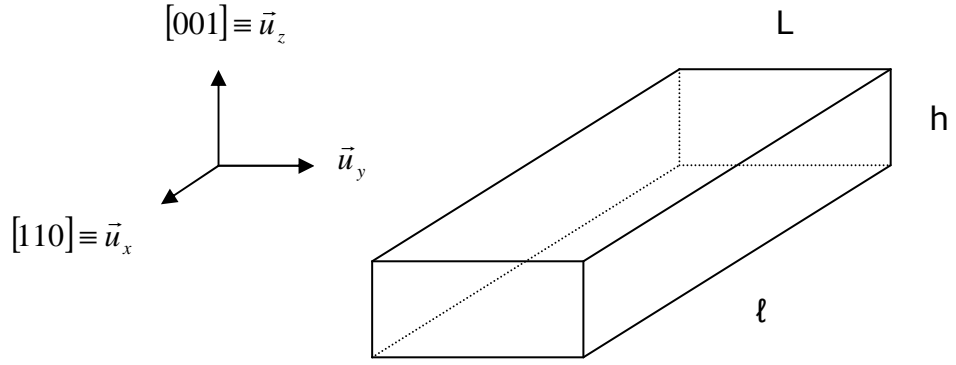
ou $\vec{H}_{app.}$ est le champ magnétique appliqué supposé homogène, $\vec{M}(\vec{r})$ l'aimantation locale de l'échantillon en \vec{r} et $\vec{H}_{dém.}(\vec{r})$ le champ démagnétisant créé en \vec{r} par la distribution d'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$ dans l'échantillon. $\vec{H}_{dém.}(\vec{r})$ est donné par:

$$\vec{H}_{dém.}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \left[\oint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 \vec{r}' - \iiint_V \frac{\vec{\nabla}' \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \right]$$

Dans le cas général, les intégrales de l'équation précédente, ne peuvent se calculer de manière exacte que pour des géométries du second ordre (sphères, ellipsoïdes). C'est pourquoi, nous allons considérer que l'aimantation est uniforme dans tout le volume considéré (c'est le cas des géométries du second ordre), ce qui simplifie de manière notable l'équation précédente car la seconde intégrale est alors toujours nulle. Il convient maintenant d'écrire la moyenne du champ démagnétisant sur tout le volume, qui est égale à:

$$\iiint_V \vec{H}_{dém.}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = - \iiint_V \left[\vec{\nabla} \oint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 \vec{r}' \right] d^3 \vec{r} \quad (1)$$

Comme les intégrales de volume et de surface dépendent de la géométrie du système étudié, nous allons tout de suite passer à l'application de la formule (1) à la géométrie de nos échantillons.



Dans le cas d'une fine plaquette monocristalline, la surface d'intégration est un parallélépipède à base rectangulaire. Soient \$L\$, \$h\$ et \$l\$, respectivement la largeur, l'épaisseur et la longueur de la plaquette. En reprenant l'équation (1) et en utilisant la relation:

$$U_b - U_a = \int_a^b \vec{\nabla} U d\vec{l}$$

nous obtenons:

$$\vec{H}_{dém.} = - \iint_{S_{\perp}} \left[\iint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 \vec{r}' - \iint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 \vec{r}' \right] d^2 \vec{r}$$

ou \$S_{\perp}\$ est la surface d'intégration orthogonale à la direction selon laquelle le champ est calculé, \$a\$ et \$b\$ représentent les positions des surfaces d'intégration selon cette même direction. Considérons la composante selon \$x\$ de l'équation précédente, obtenue en

posant $\vec{r} = \begin{pmatrix} \pm \frac{\ell}{2} \\ y \\ z \end{pmatrix}$ et $\vec{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$:

$$\vec{H}_{dém.} \cdot \vec{u}_x = H_{dém.[110]} = - \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\iint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{\sqrt{(\frac{\ell}{2} - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}} - \iint_S \frac{\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'}{\sqrt{(\frac{\ell}{2} + x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}} \right] d^2 \vec{r}' dy dz$$

L'intégration sur \vec{r}' donne six termes puisque \vec{r}' tombe sur les six faces du parallélépipède. Cependant, si l'on considère que seule la composante de l'aimantation selon l'axe x est non nulle, $\vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{n}'$ est nul sur toute la surface de la plaquette sauf sur la surface perpendiculaire au champ appliqué, qui devient alors la surface d'intégration. En remarquant de plus, que l'intégrand est impair pour x' , il vient:

$$H_{\text{dém.}[110]} = -2M_{[110]} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{(y-y')^2 + (z-z')^2}} - \frac{1}{\sqrt{\ell^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \right) dy' dz' \right] dy dz$$

En effectuant les changements de variables $x=y/L$, $w=y'/L$, $y=z/h$ et $z=z'/h$, on obtient aisément:

$$H_{\text{dém.}[110]} = -2M_{[110]} \int \int \int \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} L^2 h^2 \left[\frac{1}{\sqrt{L^2 (x-w)^2 + h^2 (y-z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\ell^2 + L^2 (x-w)^2 + h^2 (y-z)^2}} \right] dx dw dy dz$$

$$= -2M_{[110]} L^2 h \int \int \int \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 (x-w)^2 + (y-z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\beta^2 + \alpha^2 (x-w)^2 + (y-z)^2}} \right] dx dw dy dz$$

avec $\alpha=L/h$ et $\beta=\ell/h$. Dans les approximations de ce calcul, la dernière expression se ramène à une expression plus compacte, en introduisant le volume V:

$$H_{\text{dém.}[110]} = -2M_{[110]} V \zeta(\alpha, \beta) \frac{L}{\ell} = -4\pi M_{[110]} N_{[110]}$$

ou $N_{[110]}/V = \zeta(\alpha, \beta) L/(2\pi\ell)$ représente la composante selon x du champ démagnétisant par unité de volume. Nous sommes donc amenés à évaluer la fonction $\zeta(\alpha, \beta)$:

$$\zeta(\alpha, \beta) = \int \int \int \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 (x-w)^2 + (y-z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\beta^2 + \alpha^2 (x-w)^2 + (y-z)^2}} \right] dx dw dy dz$$

Il s'avère que cette fonction présente des singularités lorsque $x=w$ et $y=z$. C'est pourquoi, il est nécessaire d'en évaluer une partie de manière analytique. Après plusieurs intégrations par parties, développements et regroupements, $\zeta(\alpha, \beta)$ se met sous la forme:

$$\zeta(\alpha, \beta) = \zeta_1(\alpha, \beta) + \zeta_2(\alpha, \beta)$$

avec:

$$\zeta_1(\alpha, \beta) = 4 \int_0^1 (1-x) \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \alpha^2 x^2}}{1 + \sqrt{1 + \beta^2 + \alpha^2 x^2}} \times \frac{\sqrt{\beta^2 + \alpha^2 x^2}}{\alpha x} \right) dx$$

et:

$$\zeta_2(\alpha, \beta) = 4 \left\{ \begin{aligned} & \frac{\alpha}{6} - \frac{\alpha}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2} + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 \ln \left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} \sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2} \right) \right] + \frac{\alpha}{3} \left[\left(1 + \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^3 \right] \\ & - \frac{\alpha}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{1}{\alpha^2}} + \frac{1}{\alpha^2} \ln \left(\alpha + \alpha \sqrt{1 + \frac{1}{\alpha^2}} \right) \right] + \frac{\alpha}{3} \left[\left(1 + \frac{1}{\alpha^2}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{\alpha^3} \right] \\ & + \frac{\alpha}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{1 + \beta^2}{\alpha^2}} + \frac{1 + \beta^2}{\alpha^2} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{1 + \beta^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\frac{1 + \beta^2}{\alpha^2}}} \right) \right] - \frac{\alpha}{3} \left[\left(1 + \frac{1 + \beta^2}{\alpha^2}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{1 + \beta^2}{\alpha^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \end{aligned} \right\}$$

Le calcul dans la direction [001], c'est-à-dire \vec{u}_z , ne requiert pas de modification de la fonction $\zeta(\alpha, \beta)$. Il suffit de poser $\alpha = \ell/L$, $\beta = h/L$ et on obtient aisément:

$$N_{[001]} / V = \zeta(\alpha, \beta) \ell / (2\pi h)$$

2] Calcul général de θ_p (J.P. Renard)

Soit l'hamiltonien d'une assemblée de N spins \vec{S} indépendants:

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Dans l'approximation du champ moyen, $\vec{S}_i = \vec{S}_j = \langle \vec{S} \rangle$ et donc l'énergie d'échange correspondant à H s'exprime comme suit:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle \left(\sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle \right)$$

ou le facteur $\frac{1}{2}$ se justifie par le fait que la sommation s'effectuant sur les couples $\langle i, j \rangle$, ceux-ci sont comptabilisés deux fois. Supposons deux types de voisins, z_{ab} premiers voisins avec un couplage J_{ab} et z_c seconds voisins avec un couplage J_c . Il vient alors:

$$E = -\frac{N}{2} (z_{ab} J_{ab} + z_c J_c) \langle S \rangle^2$$

Par définition, le champ moléculaire vaut (en notation scalaire):

$$H_m = -\frac{\partial E}{\partial M}$$

ou M représente l'aimantation, $\vec{M} = N g \mu_B \langle \vec{S} \rangle$, soit:

$$\vec{H}_m = \frac{z_{ab} J_{ab} + z_c J_c}{N (g \mu_B)^2} \vec{M}$$

La loi de Curie s'écrit:

$$\vec{M} = \frac{C}{T} (\vec{H} + \vec{H}_m) = \frac{C}{T} \left(\vec{H} + \frac{z_{ab} J_{ab} + z_c J_c}{N (g \mu_B)^2} \vec{M} \right)$$

ou C est la constante de Curie, $C = \frac{N (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B}$, soit:

$$\vec{M} \left(1 - \frac{S(S+1)(z_{ab} J_{ab} + z_c J_c)}{3k_B T} \right) = \frac{C}{T} \vec{H}$$

d'ou:

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

avec finalement $\theta_p = \frac{(z_{ab} J_{ab} + z_c J_c) S(S+1)}{3k_B}$

Annexe 4

Réflexions sur la résistivité

La résistivité (propriété macroscopique lorsqu'on la mesure sur des monocristaux de taille centimétrique) trouve son origine dans les multiples interactions entre les électrons de conduction et leur environnement. On classe ces dernières dans deux catégories:

- ☞ les collisions élastiques, dans lesquelles l'énergie échangée reste négligeable devant celle de l'électron, faisant intervenir les défauts statiques (atomes neutres, ionisés ou étrangers, dislocations, etc.) et les phonons acoustiques d'énergie faible devant $k_B T$;
- ☞ les collisions inélastiques, dans lesquelles une partie de l'énergie cinétique des électrons est dissipée, faisant intervenir les excitations du système telles les phonons acoustiques et optiques, les magnons et les autres électrons.

La deuxième catégorie de couplages fait de la résistivité une propriété dissipative et, pour reprendre le vocabulaire employé dans l'annexe 2, l'on peut également définir avec P.W.Bridgman [1] une production d'entropie σ liée à la diffusion des électrons,

$$\sigma = \frac{\rho}{T} \left(\frac{i}{S} \right)^2, \text{ ou } \rho \text{ dénote la résistivité du cristal et } i \text{ le courant le traversant sur une}$$

section S . Dans la limite où tous ces processus sont indépendants, les résistivités liées aux différents mécanismes s'additionnent, et nous écrivons la célèbre loi de Matthiessen:

$$\rho(T, \mu_0 H) = \rho_{\text{défauts}} + \rho_{\text{réseau}}(T) + \rho_{\text{magnétique}}(T, \mu_0 H) \quad (1)$$

Cette loi s'avère bien vérifiée à la condition que le désordre reste faible (c'est-à-dire que les probabilités de diffusion soient faibles, ou encore que le libre parcours moyen soit plus grand que la distance interatomique), et, en général, à basse température.

a) La transition isolant \Rightarrow métal au sens de Mott

Parmi les nombreux ouvrages de synthèse dédiés à la transition isolant \Rightarrow métal, nous pouvons citer l'incontournable "Metal-Insulator Transitions" de N.F.Mott [2], dans lequel l'auteur opère bien la distinction entre la transition isolant \Rightarrow métal dite "d'Anderson", provoquée par les impuretés, et celle dite "de Mott" (ou encore "de Mott-

Hubbard”), due aux corrélations électroniques. La nécessité de “questionner” le cristal (avec des électrodes) pour sonder son caractère métallique ou isolant, associée à la diversité des interactions pour l’expliquer (couplages électron-phonon et électron-magnon, corrélations électroniques) retire au formalisme thermodynamique, habituellement si unificateur, son caractère universel. Il est notamment extrêmement délicat d’établir le profil de l’énergie libre en fonction du volume, à plusieurs températures fixes, tant celui-ci dépend des détails de la physique du cristal. Ceux-ci ne peuvent jamais être complètement incorporés dans un modèle, et même lorsque l’on omet certaines interactions, le traitement de l’interaction pertinente (ou du moins, jugée comme telle) se fait toujours de manière approchée. N.F.Mott a proposé le nombre de porteurs de charges libres n comme paramètre d’ordre de sa transition. A 0K, celui-ci présente nécessairement une discontinuité à la transition, du fait de la longue portée du potentiel Coulombien [4,5]. En effet, un électron et un trou positif s’attirent avec une force en r^{-2} et forment toujours un état lié: par conséquent, il n’existe pas d’état métallique ou n tend continûment vers zéro. Néanmoins, dans un métal, la forte mobilité des électrons les réarrange de manière à minimiser l’énergie totale d’interaction, ce qui abaisse la portée du potentiel Coulombien. Ce phénomène, dit “d’écrantage”, atténue progressivement et même supprime le caractère premier ordre de la transition, qui devient donc du second ordre. L’état métallique correspondant à une délocalisation des électrons (donc à une homogénéisation de leur répartition sur les niveaux d’énergie disponibles dans l’espace réel du cristal), son entropie est plus élevée. Ceci n’a rien de troublant quand la transition isolant \Rightarrow métal se fait en température croissante, mais soulignons déjà que dans les manganites, la phase métallique s’avère souvent être celle de basse température. Du strict point de vue du paramètre d’ordre n , la transition isolant \Rightarrow métal ne brise aucune symétrie. On peut le concevoir en s’imaginant que, dans la phase isolante, les électrons adoptent l’arrangement spatial (“amorphe” quand le composé ne présente pas d’ordre de charge) des ions qui les portent, et que, dans la phase métallique, le gaz, ou le liquide, de Fermi a aussi la symétrie sphérique. Par définition, un isolant est un matériau dont les bandes d’énergie sont soit pleines soit vides, tandis qu’un métal possède des bandes d’énergie partiellement occupées [2,4]. La transition intervient alors quand des variables thermodynamiques comme le volume (via la pression, p) ou la densité de porteurs libres (via le dopage chimique, x) évoluent de manière à faire se recouvrir deux bandes séparées d’un “gap” et/ou peupler partiellement une bande vide. Le critère de stabilité ($\kappa_T > 0$) n’étant pas toujours vérifié (à l’instar de la transition gaz \Rightarrow liquide), on comprend mieux l’ordre premier de la transition avec l’existence d’un dôme de décomposition spinodale et d’un point critique [6]. La discontinuité du paramètre d’ordre a lieu pour un certain volume, correspondant à la distance interatomique critique telle que bandes de valence et de conduction se

recouvrent. Elle entraîne, d'après N.F.Mott [2,4], une anomalie dans l'énergie libre de Gibbs, dessinée sur la figure 1.

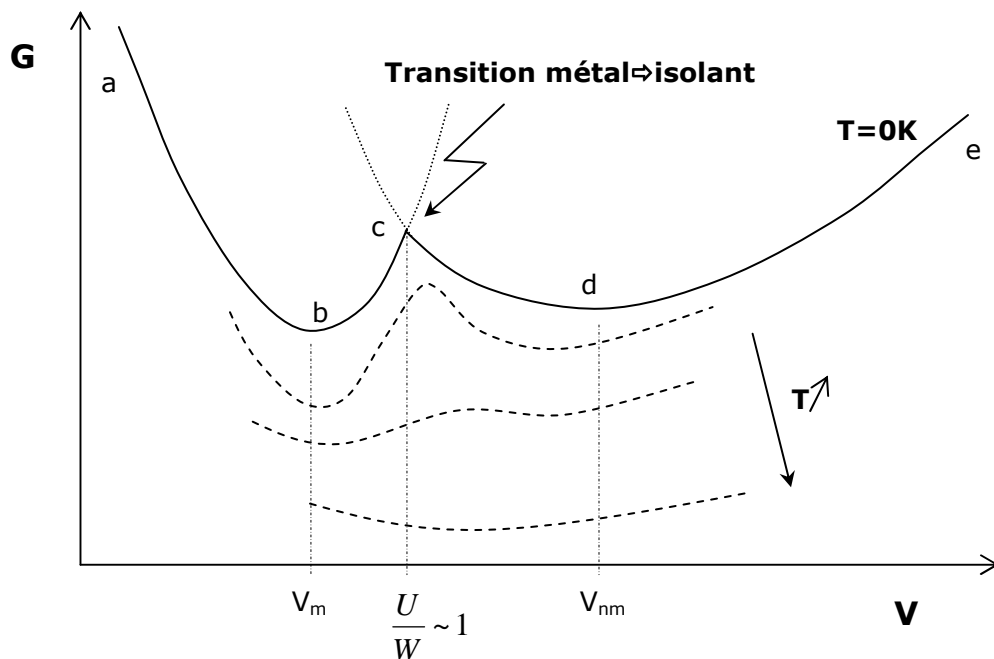


Figure 1: énergie libre schématique des états métallique (abc) et non métallique (cde) en fonction du volume du cristal. L'énergie des électrons de conduction d'un cristal dépend essentiellement de son volume [24e].

Dans ce calcul de G , qui tient compte exclusivement des corrélations électroniques, (abc) représente la portion de courbe pour l'énergie des électrons métalliques et (cde) celle de ceux non métalliques. Comme la courbe décrit l'état le plus bas du système, les parties en pointillés n'ont aucun sens physique (ce sont juste les extensions du calcul réalisé pour chaque type d'électron). Le passage à température finie s'accompagne:

- ☞ d'une suppression de l'anomalie due au remplissage partiel des deux bandes au voisinage de la transition par de larges domaines électron-trou;
- ☞ d'une augmentation de la distance interatomique à laquelle se produit la transition;
- ☞ d'un rétrécissement du dôme de décomposition spinodale (la différence entre les volumes d'équilibre des deux phases s'amenuise).

Le modèle de Hubbard, traité dans l'approximation de Hartree-Fock, apporte une allure quasiment similaire de G , toutefois sans anomalie puisqu'il se cantonne aux corrélations intraatomiques (et donc coupe le potentiel Coulombien). Ces corrélations électroniques ouvrent le "gap" entre les deux bandes (ou encore, au niveau de Fermi du

métal). Ce contexte introduit une grandeur intéressante, le rapport $\frac{U}{W}$, où U est l'interaction Coulombienne et W la largeur de bande [5,6]. Quand $\frac{U}{W}=0$, la phase est métallique (localiser un électron coûte une énergie cinétique W) et lorsque $\frac{U}{W} \rightarrow \infty$, elle est isolante (déplacer un électron d'un site vers le site voisin, en créant un site vide et un autre doublement occupé coûte une énergie de corrélation U). La transition se produit pour $\frac{U}{W} \sim 1$. Pour retrouver l'énergie libre en fonction du volume à partir de ce rapport, on suppose que U ne dépend pas du volume et que, dans l'approximation des liaisons fortes, W décroît exponentiellement avec celui-ci.

Alors que la compréhension théorique de la transition isolant \Rightarrow métal passe par une description d'équilibre (avec l'emploi de concepts macroscopiques tels que l'énergie libre G ou le paramètre d'ordre n , figure 1), impliquant la résolution de l'équation de Schrödinger, réversible par rapport au temps, pour calculer la largeur des bandes d'énergie, l'usage expérimental veut que l'on attribue un comportement métallique (resp. isolant) à un matériau dont la dérivée de la résistivité par rapport à la température est positive (resp. négative). La température de transition isolant \Rightarrow métal se définit alors comme celle à laquelle $\frac{d\rho}{dT}$ change de signe, correspondant à un extremum sur la courbe de résistivité. Ce critère, qui fait de la mesure de transport une nécessité absolue pour caractériser la transition isolant \Rightarrow métal, impose de recourir à la loi d'Ohm (régime linéaire de la thermodynamique en dehors de l'équilibre, annexe 2 paragraphe 8]) pour accéder expérimentalement à la résistivité, coefficient cinétique, expression d'une dissipation irréversible. A la différence de la transition paramagnétique \Rightarrow ferromagnétique, la détermination d'une transition isolant \Rightarrow métal implique le couplage du cristal à un appareil de mesure (le réservoir de charges) et donc une perturbation du potentiel chimique des électrons. En pratique cependant, et pour que la loi d'Ohm reste applicable, on effectue les mesures sous des champs électrostatiques faibles, perturbant peu les électrons situés aux énergies $\pm k_B T$ autour du niveau de Fermi (les seuls concernés). De plus, les dimensions du cristal étant nettement plus grandes que le libre parcours moyen, le système électronique peut être considéré comme à l'équilibre et donc décrit avec la statistique de Fermi-Dirac. Enfin, on admet aussi que l'injection d'électrons dans le cristal ne modifie pas la concentration en porteurs de charge [12].

b) Résistivité dans le cas des électrons non corrélés

En émettant l'hypothèse que les états étendus se trouvent dans les énergies strictement supérieures à ceux localisés, N.F.Mott déduit l'existence d'une énergie critique bien définie E_c , nommée seuil de mobilité, les séparant [2,3,7]. E_c augmente proportionnellement au désordre et la résistivité dépend de la différence $E_c - E_F$. Si $E_F > E_c$, les états d'énergie E_F sont délocalisés et la résistivité métallique. Si E_c croît et devient supérieur à E_F , tous les états occupés s'avèrent localisés. La résistivité diverge à 0K. Les mécanismes de conduction de cet isolant ("d'Anderson") varient avec la température et le degré de désordre. A basse température, si $k_B T > E_c - E_F$, l'activation thermique permet aux électrons d'acquérir des énergies supérieures à E_c et d'occuper les états étendus. La résistivité se modélise simplement grâce à la probabilité de saut $E_c - E_F$:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Si $k_B T < E_c - E_F$, le transport s'effectue par saut entre les états localisés distribués dans l'espace aux sites R_i . Le chemin suivi par les électrons dépend de l'entropie du milieu dans lequel il se trouve, c'est-à-dire, concrètement, de la distribution des énergies E_i les plus basses de l'état localisé libre situé en i et des distances R_{ij} entre R_i et R_j . Deux mécanismes assurent le transport au long de ce chemin:

- ☞ l'effet tunnel, lié au recouvrement des états localisés d'énergie voisine;
- ☞ l'activation thermique permettant le passage entre deux états voisins d'énergie différente.

Quantification oblige, le transport est cinétiquement limité par la transmission d'énergie d'un phonon vers l'électron, nécessaire à chaque saut. La probabilité de passage du site i au site j , par unité de temps, s'écrit alors comme le produit des probabilités tunnel et d'activation thermique, et d'un facteur dépendant de la force du couplage électron-phonon:

$$P_{ij} = v_{phonon} \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{(E_i - E_j)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

ou α est caractéristique de l'enveloppe de décroissance d'une fonction d'onde localisée. Comme seuls les électrons situés au niveau de Fermi sont concernés, deux cas se présentent à nouveau:

☞ $k_B T > E_i - E_j$, ou l'effet tunnel contrôle P_{ij} (puisque tous les sauts sont thermiquement activés). Le chemin le plus probable minimise P_{ij} et l'on retrouve une loi de résistivité du type (2), ou toutefois la barrière d'activation prend un autre contenu physique d'une part, et le facteur pré-exponentiel découle des hypothèses effectuées sur la nature du couplage électron-phonon d'autre part [2,3]. Les sauts s'effectuent entre plus proches voisins uniquement;

☞ $k_B T < E_i - E_j$. Le saut entre plus proches voisins n'étant plus thermiquement activé, le franchissement de la barrière énergétique $E_i - E_j$ dépend de R_{ij} (puisque les états accessibles par activation thermique restent spatialement éloignés). Si l'on suppose que $|E_i - E_j|$ est inversement proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi multipliée par R_{ij}^d , ou d symbolise la dimensionalité d'espace du système, alors on peut calculer la valeur de R_{ij} qui maximise P_{ij} , et accéder à une nouvelle expression de la résistivité:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}} \quad (4)$$

connue sous le nom de "loi de saut à portée variable", ou encore "loi de Mott". Ici, ρ_0 dépend de α , d , $n(E_F)$ ainsi que des hypothèses effectuées sur la nature du couplage (force, densité d'état phononique, etc.) électron-phonon et T_0 de α , d et $n(E_F)$,

$$T_0 = \frac{k\alpha^3}{k_B n(E_F)} \quad (4\text{bis}), \text{ ou } k \text{ est une constante sans dimension } \sim 16-18 \text{ [15,17]}. \text{ Ce}$$

traitement néglige la variation de n avec E et ignore une possible dépendance de α en E .

c) Résistivité dans le cas des électrons corrélés

Pour une phase métallique ferromagnétique, la résistivité à basse température prend la forme (1) [2,3,8,9]:

$$\rho(T, \mu_0 H) = \rho_0 + a(\mu_0 H) T^2 \quad (5)$$

ou la dépendance quadratique de la température provient:

☞ des collisions électron-trou, électron-électron ("diffusion de Baber") et/ou électron-paramagnon, pour un matériau à surface de Fermi non sphérique;

☞ de la diffusion par les magnons, pour toute surface de Fermi.

Au voisinage de la température critique, comme la contribution dominante à la partie dépendante en température de la résistivité réside dans les fluctuations à courte distance, sa dérivée suit un comportement critique formellement similaire à celui de la chaleur spécifique (relation (4) du chapitre 3) [14]:

$$\frac{d\rho}{dT} = \rho(T_c) \frac{A}{\alpha} \left[\left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\alpha} - 1 \right] + B \text{ pour } T > T_c \quad (6)$$

$$\frac{d\rho}{dT} = \rho(T_c) \frac{A'}{\alpha} \left[\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} - 1 \right] + B' \text{ pour } T < T_c \quad (6\text{bis})$$

ou A , A' , B , B' , α et α' se calculent par la technique du groupe de renormalisation [8]. Il faut néanmoins préciser que la validité de ces relations repose sur les conditions que d'une part, les fluctuations sont suffisamment lentes pour négliger l'inélasticité, d'autre part, les densités d'électrons de conduction à spin "up" et à spin "down" sont comparables [15]. Elles ne s'appliquent donc pas aux manganites.

Dans la phase isolante, la prise en compte de l'effet d'un faible écrantage des interactions Coulombiennes sur les mécanismes de conduction par saut mène à une dépendance en température de la résistivité différente de celle de Mott (4) [10]. En effet, si l'on pose que le transfert d'un électron d'un site d'énergie E_i à un autre site d'énergie E_j

s'effectue à la condition que $R_{ij} > \frac{e^2}{(E_i - E_j)\epsilon}$, un électron se trouvant au niveau de Fermi

ne peut pas être excité vers les niveaux voisins spatialement proches. Ce mécanisme ouvre un "gap" dans la densité d'état au niveau de Fermi (si celui-ci se situe sous le seuil de mobilité) qui affecte tous les sauts, notamment à basse température, c'est-à-dire lorsque $k_B T \ll (E_i - E_j)$:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

ou $T_0 = \frac{e^2}{k_B \epsilon \ell}$, pour $T \ll T_0$ et avec ϵ la constante diélectrique. A haute température, la loi

de Mott (4) reste valide. C.M.Varma [11] a suggéré que dans une phase paramagnétique, la longueur de localisation ℓ des états proches de E_F décroît quand le désordre des spins diminue sous l'action du champ magnétique:

$$\ell(T, \mu_0 H) = \ell_0 \left(1 + \nu \mu_0 \frac{\chi(T) H^2}{\bar{t}} \right) \quad (8)$$

ou \bar{t} , χ et ν représentent l'intégrale de transfert (grosso-modo), la susceptibilité et un volume caractéristique, respectivement. En combinant (7) et (8), on peut retrouver une loi prédisant la magnétorésistance. Quand $T \approx T_0$, en admettant un temps de relaxation inversement proportionnel à la température dans la mobilité de dérive déduite de la relation d'Einstein, la résistivité tend vers une constante inversement proportionnelle à la densité de porteurs [11]. M.Viret *et alii* [15] ont également privilégié l'idée d'un potentiel magnétique (plutôt que Coulombien) aléatoire pour expliquer une localisation d'Anderson, et l'ont inclus dans le modèle du saut à portée variable (4), pour fabriquer un modèle prétendu valable à toute température:

$$\rho(T, M) = \rho_0 \exp \left(\frac{T_0 \left(1 - \left(\frac{M}{M_{sat.}} \right)^2 \right)}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8bis)$$

ou $M_{sat.}$ représente l'aimantation à saturation. Ici $T_0 = \frac{171\alpha^3 U_M \nu}{k_B}$ (8ter) avec ν le volume de la maille élémentaire et $U_M = \frac{3}{2} J_H$ la largeur de bande (J_H le couplage de Hund) [32]. L'effet du champ magnétique intervient dans M . La détermination de T_0 dans (4) ou (8bis) permet de remonter à la longueur de localisation. Dans cette approche, on a privilégié les fluctuations du réseau des spins qui affectent fortement la résistivité et mènent à une localisation de type Anderson et donc un comportement de type semiconducteur [18].

d) Résistivité dans le cas des électrons couplés aux phonons

Quand le couplage électron-phonon est faible, les porteurs de charges se meuvent entre les positions atomiques trop rapidement pour que les atomes réagissent à leur présence [19]. La relation d'incertitude énergie-temps pose la condition de véracité de

cette assertion, $\tau_d \gg \frac{\hbar}{W} \sim \frac{2m^* a^2}{\hbar \pi^2}$, où τ_d , W , m^* , et a symbolisent respectivement le

temps moyen entre deux collisions successives, la largeur de bande, la masse effective du porteur et le paramètre de réseau. A contrario, si le temps mis par un porteur pour sauter d'un site à l'autre s'avère long par comparaison avec le temps caractéristique d'un mode de vibration optique, celui-ci se retrouve piégé dans un puits de potentiel local. On

pose alors $\tau_1 \gg \frac{2\pi}{z\omega_0}$, où τ_1 , z et ω_0 représentent respectivement le temps de transition, le nombre de premiers voisins similaires et la fréquence de vibration d'un phonon optique. Ce porteur assorti de la distorsion l'environnant forme un petit polaron [20]. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la résistivité d'un tel système se modélise comme suit [23]:

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (9)$$

avec $\rho_0 = \frac{4\pi k_B}{3a^2 n e^2 \omega_0}$ (9bis), où a est la distance de saut entre deux sites, n la densité de porteurs et ω_0 la fréquence d'un phonon optique longitudinal. Il existe plusieurs types de polarons (lire [15] page 244,[2]) et à ce titre, E_0 , la hauteur du puits de potentiel, peut renfermer des contributions magnétique, Coulombienne et/ou élastique. La dépendance pré-exponentielle linéaire en T provient du calcul de la mobilité de dérive d'un système non dégénéré, fait par A.Einstein [22]. Dans l'idéalisation célèbre du mouvement brownien à une dimension (la "promenade aléatoire"), une molécule a , à chaque pas, autant de probabilité d'avancer que de reculer vers un site voisin immobile [21]. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'hypothèse d'adiabaticité (implicitement contenues dans la "promenade aléatoire"), affirment qu'à chaque saut, le polaron a une forte probabilité de sauter vers le prochain voisin et qu'il a même le temps de réaliser plusieurs va-et-vient avant le reflux de l'onde phononique (autrement dit, son mouvement est réversible). Lorsque l'on ne néglige pas les couplages anharmoniques, l'apparition d'une dispersion des fréquences de vibration rend caduque l'hypothèse adiabatique: le polaron n'a qu'une faible probabilité de sauter pendant chaque période de l'ordre de " $\frac{2\pi}{\omega_0}$ ", parce que l'énergie potentielle de vibration se trouve dissipée par

propagation vers les proches voisins [23]. Dans ce cas, on affecte un exposant 3/2 à la température dans le facteur pré-exponentiel:

$$\rho(T) = \rho_0 T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (10)$$

ou $\rho_0 = \frac{4E_0^{\frac{1}{2}} h k_B^{\frac{3}{2}}}{3ne^2 a^2 W^2 \pi^{\frac{1}{2}}}$, avec W la largeur de bande polaronique (calculée en liaisons

fortes) et E_0 l'énergie d'activation de la mobilité de dérive du polaron, identique à celle de la relation (9), à l'intégrale de recouvrement W près (et si l'on ne tient pas compte de l'activation thermique du nombre de porteurs). Les modèles (9) et (10) s'appliquent typiquement pour $T \sim \frac{\theta_D}{2}$. En deçà de cette température, le mouvement aléatoire des polarons ne se fait plus par activation thermique (ce raisonnement rappelle celui tenu dans le cas des électrons non corrélés), mais par effet tunnel dans une bande polaronique, dont la largeur décroît exponentiellement avec la température [19,23,33]. Nous reviendrons sur ce dernier point à la fin du prochain paragraphe.

e) Résistivité dans le cas particulier du double échange

Si le modèle du double échange, dont la paternité revient à C.Zener [24], perfectionné successivement par P.W.Anderson et H.Hasegawa puis par P.G. de Gennes [25,26], a largement été expliqué depuis le regain d'intérêt pour la magnétorésistance dans les manganites [13,15,27], on ne trouve que rarement exposés les modèles de transport dérivant de ses hypothèses. Avant d'en énumérer quelques-uns, revenons sur une réflexion antérieure. Dans une transition isolant \Rightarrow métal pilotée par le double échange, la force motrice, pour reprendre le mot de N.F.Mott [2], n'est autre que l'accroissement d'entropie magnétique. Pour cette raison, la phase métallique dans les manganites se trouve souvent être celle de basse température, alors que son entropie est plus élevée que celle de la phase isolante. Naturellement, l'entropie totale du système augmente avec la température, mais au passage métal \Rightarrow isolant, une partie de l'entropie magnétique gagnée s'avère simultanément perdue par les électrons. C'est l'illustration du couplage entre les degrés de liberté des moments localisés et ceux des porteurs de charge.

Le transport de porteurs de charges en faible concentration par double échange se caractérise par un éclatement de bande sous la température de Curie, des polarons magnétiques, une diffusion due au désordre des spins, une diffusion critique, de la magnétorésistance géante ainsi qu'une forte anisotropie de la mobilité [19]. Cette dernière provient de la forme particulière de l'intégrale de transfert du site i au site j :

$t_{ij} = b \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right)$, ou b est une constante et θ_{ij} l'angle de désorientation entre les spins

localisés aux sites i et j [13,19]. Historiquement, les premiers modèles de (magnéto)transport directement inspirés du double échange ne sont apparus qu'une vingtaine d'années après les publications originelles de C.Zener. Le premier d'entre eux emprunte l'approximation du champ moléculaire [16e]:

$$\rho(M) = \rho_0 \frac{1 - \left(\frac{M}{M(0)}\right)^2}{1 + \left(\frac{M}{M(0)}\right)^2} \quad (11)$$

ou ρ_0 est inversement proportionnelle à la densité d'électrons assujettis au double échange et T ainsi que $\mu_0 H$ interviennent dans M . Adoptant un formalisme quantique plus rigoureux, qui n'en néglige pas moins le couplage électron-phonon et les corrélations électroniques, K.Kubo et N.Ohata [28] ont trouvé le comportement résistif à basse température, dans l'approximation des ondes de spins:

$$\rho(T) = \rho_0 T^{\frac{9}{2}} \quad (12)$$

avec $\rho_0 = \frac{3}{32\pi} \frac{\hbar}{e^2 k_F} \frac{1}{S^2} \left(\frac{m^* k_B}{M^* E_F}\right)^{\frac{9}{2}} (ak_F)^6 \left(2.52 + 0.0017 \frac{M^*}{m^*}\right)$ (12bis), ou a , $\hbar k_F$, S , E_F ,

M^* et m^* désignent successivement la constante de réseau, l'impulsion au niveau de Fermi, le spin, le potentiel chimique des électrons, les masses effectives d'un trou et d'une onde de spin, respectivement. G.J.Snyder *et alii* [9] ont combiné les relations (5) et (12) sous la forme d'une loi de Matthiessen stricte (1), en transférant la dépendance en champ magnétique du coefficient a de (5) vers ρ_0 de (12):

$$\rho(T, \mu_0 H) = \rho_0 + aT^2 + \rho_1 (\mu_0 H) T^{\frac{9}{2}} \quad (13)$$

ou ρ_0 , a et ρ_1 constituent des paramètres libres d'ajustement. Au voisinage de T_C , le calcul de champ moyen dans l'approximation de Drude donne pour la résistivité et la magnétorésistance [28]:

$$\rho(T) = \rho(T_C) \left[1 - \frac{7}{2} \frac{S(2S+1)}{(S-1)(3S+1)} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \right] \quad (14)$$

$$\frac{\Delta\rho(\mu_0 H)}{\rho(T_C)} \approx - \left(\frac{7S^2(2S+1)^2}{20(3S+1)(S-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{g\mu_B\mu_0 H}{k_B T_C \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}} \text{ pour } T \lesssim T_C \quad (15)$$

$$\frac{\Delta\rho(\mu_0 H)}{\rho(T_C)} = -\frac{1}{10} S(2S+1) \left[\frac{g\mu_B\mu_0 H}{k_B(T-T_C)} \right]^2 \text{ pour } T \gg T_C \quad (16)$$

Avec le formalisme de Kubo et Greenwood, et toujours dans une approche de champ moyen, N.Furukawa a lui trouvé [29]:

$$\rho(M) = \rho(0) \left(1 - C \left(\frac{M}{M_{sat.}} \right)^2 \right) \quad (17)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = -C \left(\frac{M}{M_{sat.}} \right)^2 \text{ pour } \frac{M}{M_{sat.}} \ll 1 \quad (18)$$

avec C une fonction de x mesurant l'intensité relative du couplage de Hund J_H par rapport à la largeur de bande de conduction à un électron W . Evidemment, l'approche du champ moléculaire atténue l'augmentation rapide de la résistivité près de T_C , et par conséquent aucun de ces modèles ne reproduit la brusque remontée de la résistivité juste sous la température de Curie. Aussi, de nombreux auteurs rivalisant d'imagination et d'empirisme ont-ils avancé leur propre expression de la résistivité (lire [15] page 255). Parmi eux, M.F.Hundley *et alii* [30] ont connu un franc succès avec leur relation ad hoc:

$$\rho(T, \mu_0 H) = \rho_0 \exp\left(-\frac{M(T, \mu_0 H)}{M_0} \right) \quad (19)$$

ou ρ_0 et M_0 sont des paramètres ajustables. L'essentiel de son argumentation réside dans l'idée qu'au voisinage de T_C , le transport se fait par sauts activés par l'intégrale de transfert effective, $\rho \propto e^{-t_{eff}}$ ou $t_{eff} \propto M$. A.J.Millis et ses collaborateurs [31] ont, de leur côté, particulièrement insisté sur la nécessité d'associer le couplage électron-phonon au double échange dans la description du transport, en critiquant l'approche de champ moléculaire employée dans l'établissement des relations (11), (14), (15), (16), (17) et (18). Selon eux, seule l'implication d'un effet polaronique, dû à l'éclatement Jahn-Teller des niveaux d du manganèse, permet de comprendre les valeurs de résistivité élevées

pour $T > T_C$, ainsi que la chute brutale de la résistivité juste sous T_C . Lorsque le rapport de l'énergie de piégeage d'un électron sur son énergie cinétique, fonction de la température, excède une valeur critique " $\lambda_{\text{eff.}}$ ", le système subit un "crossover" depuis un état du type liquide de Fermi, dans lequel d'une part, les électrons sont faiblement diffusés, d'autre part, les corrélations électroniques aboutissent à une loi (5) (ou a ne dépend pas nécessairement du champ magnétique), vers un régime de polarons magnétiquement désordonné. Leur théorie méritoire souffre cependant de l'absence des corrélations électroniques entraînant une invariance de l'énergie cinétique des électrons, T_C et $\lambda_{\text{eff.}}$ vis-à-vis de x . Or l'énergie cinétique dépend forcément du nombre d'électrons présents et de leur configuration: un exemple marquant et particulièrement illustratif nous vient encore des manganites, qui subissent fréquemment une mise en ordre des charges (notamment, mais non systématiquement, lorsque les porteurs de charges mobiles se comptent en nombre égal parmi les trous et les électrons). J.B.Goodenough [33], de qui C.Zener fût directeur de thèse, a reformulé la loi du saut de polaron adiabatique (9), dans le cadre du double échange, en distinguant bien le mécanisme (effet tunnel ou activation thermique). Pour $T > \sim \frac{\theta_D}{2}$, ou le régime d'activation thermique prévaut, il

trouve $\rho_0 = \frac{k_B \hbar}{z n_c A_{\text{act.}} c (1-c) a^2 e^2 t_{ij}}$ (9ter), ou $A_{\text{act.}}$ représente une constante sans dimension proche de 1, n_c la densité des sites disponibles pour les polarons, z le nombre de tels sites voisins, c le nombre de porteurs libres et bien sûr, $t_{ij} = b \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right)$.

Pour $T < \sim \frac{\theta_D}{2}$, la conduction n'exige pas d'activation thermique. Il suffit en effet qu'un polaron soit stabilisé d'une énergie $\hbar\omega_T$ par rapport à ses voisins pour que la résistivité prenne la forme suivante:

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (20)$$

avec $\rho_0 = \frac{k_B \hbar^2 \omega_T}{n_c z A_{\text{tun.}} c (1-c) a^2 e^2 t_{ij}^2}$ (20bis), ou $A_{\text{tun.}}$ symbolise une constante sans

dimension. Signalons ici que la simultanéité de l'approximation de Born-Oppenheimer et du fort couplage de Hund reste à justifier.

f) Retour sur la transition isolant \Rightarrow métal

La théorie des polarons [23,33], avec ou sans double échange, prévoit donc une transition isolant \Rightarrow métal, pour $T \sim \frac{\theta_D}{2}$, bien différente d'une transition d'Anderson, et inhibant celle de Mott [34]. Par ailleurs, aucun consensus n'existe sur la nature du transport dans les manganites, chacun avançant, le plus souvent, des arguments aussi incomplets qu'approchés pour ajuster au mieux les données expérimentales. Le débat s'anime autour des trois interactions électron-électron, électron-phonon et électron-magnon, agrémenté par des questions sous-jacentes (et néanmoins fondamentales) sur la véritable nature des polarons et/ou sur le type précis de localisation. En effet, le nom générique "transition isolant \Rightarrow métal" abrite une riche variété de phénomènes émergeant au sein du solide: alors que les corrélations électroniques induisent une transition de Mott avec, dans le cas des manganites, de fortes réminiscences de localisation d'Anderson, le couplage électron-phonon lui, provoque une condensation du gaz de polarons non dégénéré pour former une sorte de liquide de Fermi. Dans cette dernière description, le critère $\frac{d\rho}{dT} > 0$ pour désigner une phase métallique devrait être complété car, selon N.F.Mott et d'autres [34,35,36], le prétendu métal n'en est pas vraiment un et l'on parle souvent de "mauvais" métal. D'une façon générale, nous venons de voir que tous les modèles décrivant le comportement résistif des isolants ((2),(4),(7),(8bis),(9),(10) et (19)) possèdent une décroissance exponentielle avec la température, dont la courbure est modulée, soit par un facteur pré-exponentiel dépendant de la température, soit par un exposant dans l'argument de l'exponentielle. Cette forme systématique, remonte dans tous les cas, à la définition statistique historique donnée à l'entropie par L.Boltzmann en 1875. L'annexe suivante propose au lecteur d'autres réflexions sur le sujet, placé dans la perspective des transitions de phases.

Bibliographie

[1] P.W.Bridgman, Phys.Rev., 58 (1940) 845.

[2] a, N.F.Mott, dans: Metal-insulator transitions, Taylor & Francis Ltd, London, première édition, (1974). N.F.Mott partagea, avec J.H.van Vleck et P.W.Anderson, le prix Nobel de Physique en 1977. Cette même année, I.Prigogine obtint celui de Chimie; **b**, concernant plus spécifiquement les oxydes de métaux de transitions, nous recommandons l'article de revue copieux de M.Imada, A.Fujimori et Y.Tokura, dans: Metal-insulator transitions, Rev.Mod.Phys., 70 (1998) 1039.

- [3]** N.F.Mott et E.A.Davis, dans: *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, (1974).
- [4]** N.F.Mott, *Phil.Mag.*, 6 (1961) 287.
- [5]** Michel Héritier, cours du DEA de Physique des Solides: "Mécanique Statistique et Transitions de Phases", (1998) disponible à l'adresse: <http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale/>
- [6]** M.Cyrot et P.Lacour-Gayet, *Sol.St.Comm.*, 11 (1972) 1767.
- [7]** M.Aprili, thèse de l'université Paris-sud Centre d'Orsay, (1994).
- [8]** Consulter les références citées dans I.A.Campbell et A.Fert, dans: *Transport properties of ferromagnets, Ferromagnetic materials, Volume 3*, E.P.Wohlfarth (Ed.), North-Holland Publishing Company, 1982.
- [9]** G.J.Snyder, R.Hiskes, S.DiCarolis, M.R.Beasley et T.H.Geballe, *Phys.Rev.B*, 53 (1996) 14434.
- [10]** A.L.Efros et B.I.Shklovskii, *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 8 (1975) 49.
- [11]** C.M.Varma, *Phys.Rev.B*, 54 (1996) 7328.
- [12]** M.Viret, communication privée.
- [13]** A.Anane, thèse de l'université Paris VI, (1998), page 24 pour le double échange.
- [14]** M.E.Fisher et J.S.Langer, *Phys.Rev.Lett.*, 20 (1968) 665.
- [15]** J.M.D.Coey, M.Viret et S.von Molnár, *Adv.Phys.*, 48 (1999) 167.
- [16]** Le modèle se trouve dans le cinquième article de cette série exemplaire, dans laquelle les auteurs passent en revue les propriétés physiques du manganite LaMnO_3 dopé Pb, après avoir clairement explicité les conditions de la croissance ainsi que les caractérisations physico-chimiques élémentaires: **a**, A.H.Morrish, B.J.Evans, J.A.Eaton et L.K.Leung, *Can.J.Phys.*, 47 (1969) 2691; **b**, L.K.Leung, A.H.Morrish et C.W.Searle, *Can.J.Phys.*, 47 (1969) 2697; **c**, C.W.Searle et S.T.Wang, *Can.J.Phys.*, 47 (1969) 2703; **d**, M.J.Oretzki et P.Gaunt, *Can.J.Phys.*, 48 (1970) 346; **e**, C.W.Searle et S.T.Wang, *Can.J.Phys.*, 48 (1970) 2023.
- [17]** V.Ambegaokar, B.I.Halperin et J.S.Langer, *Phys.Rev.B*, 4 (1971) 2612.
- [18]** R.von Helmolt, J.Wecker, K.Samwer, L.Haupt et K.Bärner, *J.Appl.Phys.*, 76 (1994) 6925.
- [19]** J.B.Goodenough, dans: *Electron transport in transition-metal and rare-earth oxides, Defects and transport in oxides*, M.S.Seltzer et R.I.Jaffee (Eds.), Plenum Publishing Corporation, New York, (1974) 55.
- [20]** L.D.Landau, *Phys.Z.Sowjet*, 3 (1933) 664.
- [21]** I.Prigogine, dans: *Physique, temps et devenir*, Masson (Ed.), Paris, (1980) page 24.
- [22]** Noëlle Pottier, cours du DEA Physique des Solides, "Physique statistique hors d'équilibre: équation de Boltzmann, réponse linéaire", disponible à l'adresse: <http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale/>, (1998) page 309.

- [23]** **a**, T.Holstein, *Ann.Phys.*, 8 (1959) 325; **b**, T.Holstein, *Ann.Phys.*, 8 (1959) 343; **c**, L.Friedman et T.Holstein, *Ann.Phys.*, 21 (1963) 494; **d**, D.Emin et T.Holstein, *Ann.Phys.*, 53 (1969) 439.
- [24]** **a**, C.Zener, *Phys.Rev.*, 81 (1951) 440; **b**, C.Zener, *Phys.Rev.*, 82 (1951) 403; **c**, C.Zener, *Phys.Rev.*, 83 (1951) 299; **d**, C.Zener, *Phys.Rev.*, 85 (1951) 324; **e**, C.Zener, dans: *Impact of Magnetism upon Metallurgy*, *J.Metals, Trans. AIME*, (1955) 619.
- [25]** P.W.Anderson et H.Hasegawa, *Phys.Rev.*, 100 (1955) 675; lire aussi: E.Mueller-Hartman et E.Dagotto, *Phys.Rev.B*, 54 (1996) 6819.
- [26]** P.G. de Gennes, *Phys.Rev.*, 118 (1960) 141.
- [27]** J.P.Renard, dans: *Colossal magnetoresistance manganese oxides*, *Sciences et applications*, *Le Vide*, n°290, 4/4, 1998.
- [28]** K.Kubo et N.Ohata, *J.Phys.Soc.Jap.*, 33 (1972) 21.
- [29]** N.Furukawa, *J.Phys.Soc.Jap.*, 63 (1994) 3214.
- [30]** M.F.Hundley, M.Hawley, R.H.Heffner, Q.X.Jia, J.J.Neumeier, J.Tesmer, J.D.Thompson et X.D.Wu, *Appl.Phys.Lett.*, 67 (1995) 860.
- [31]** **a**, A.J.Millis, P.B.Littlewood et B.I.Shraiman, *Phys.Rev.Lett.*, 74 (1995) 5144; **b**, A.J.Millis, *Phys.Rev.B*, 53 (1996) 8434; **c**, A.J.Millis, B.I.Shraiman et R.Mueller, *Phys.Rev.Lett.*, 77 (1996) 175; **d**, A.J.Millis, dans: *Theory of CMR manganites, Colossal Magnetoresistance Oxides, Advances in Condensed Matter Science*, volume 2, Y.Tokura (Ed.), Gordon & Breach Science Publishers, (2000) 53.
- [32]** R.M.Thomas, L.Ranno et J.M.D.Coey, *J.Appl.Phys.*, 81 (1997) 5763.
- [33]** J.B.Goodenough, dans: *Les oxydes des métaux de transition*, *Monographies de Chimie Minérale*, Gauthier-Villars (Ed.), Paris•Bruxelles•Lausanne•Montréal, (1973).
- [34]** N.F.Mott, *Rev.Mod.Phys.*, 40 (1968) 677.
- [35]** J.B.Goodenough, dans: *Electron-lattice interactions in manganese-oxide perovskite, Physics of Manganites*, T.A.Kaplan & S.D.Mahanti (Eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York•Boston•Dordrecht•London•Moscow, (1999).
- [36]** A.K.Raychaudhuri, *Adv.Phys.*, 44 (1995) 21.