



HAL
open science

Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnéto-caloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites

Mohamed Baazaoui

► **To cite this version:**

Mohamed Baazaoui. Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnéto-caloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI106 . tel-01680813v1

HAL Id: tel-01680813

<https://theses.hal.science/tel-01680813v1>

Submitted on 11 Jan 2018 (v1), last revised 11 Jan 2018 (v2)

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

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



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité :

Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (France)

Et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONASTIR

Spécialité : **PHYSIQUE (Tunisie)**

Présentée par

« **Mohamed BAAZAOUI** »

Thèse dirigée par « **Michel Boudard** »
et Codirigée par « **Sadok Zemni** »

Préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (France)**

Dans l'École Doctorale: **Ingénierie Matériaux, Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production**
et de **Laboratoire Physico-chimie des Matériaux (Tunisie)**

Dans l'École Doctorale: **Matériaux, Dispositifs et
Microsystèmes**

Titre de la thèse

**Elaboration et Etude des propriétés structurales,
magnétiques, électriques et magnétocaloriques
d'oxydes mixtes type Pérovskites.**

Thèse soutenue publiquement le « **29 Décembre 2012** »,
Devant le jury composé de :

Mr. Abderrahmen SELMI

Professeur à la Faculté de Sciences de Monastir (Président)

Mr. Abdessalem BELHAJ AMARA

Professeur à la Faculté de Sciences de Bizerte (Rapporteur)

Mr. Octavio PEÑA

Directeur de recherche Université de Rennes 1 (Rapporteur)

Mr. Michel BOUDARD

Chargé de recherche Université de Grenoble (directeur de thèse)

Mr. Sadok ZEMNI

Maitre de conférence à l'ISSAT de Sousse (directeur de thèse)





REPUBLIQUE TUNISIENNE
 MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
 RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE MONASTIR
 FACULTE DES SCIENCES DE
 MONASTIR(TUNISIE)



UNIVERSITE DE GRENOBLE
 INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
 GRENOBLE(FRANCE)

Ecole Doctorale: Matériaux, Dispositifs et Microsystèmes (Tunisie)

Ecole Doctorale: Ingénierie Matériaux, Mécanique Energétique

Environnement Procédés Production (France)

THESE EN COTUTELLE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité:

PHYSIQUE (Tunisie)

Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (France)

Par :

Mohamed BAAZAOUI

Sujet :

Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnéto-caloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite

Thèse soutenue publiquement le « 29 Décembre 2012 », Devant le jury composé de :

Mr. Abderrahmen SELMI

Professeur à la Faculté de Sciences de Monastir (Président)

Mr. Abdessalem BELHAJ AMARA

Professeur à la Faculté de Sciences de Bizerte (Rapporteur)

Mr. Octavio PEÑA

Directeur de recherche Université de Rennes 1 (Rapporteur)

Mr. Stéphane PIGNARD

Enseignant-Chercheur à Grenoble-INP/Phelma (Examinateur)

Mr. Michel BOUDARD

Chargé de recherche Université de Grenoble (directeur de thèse)

Mr. Sadok ZEMNI

Maitre de conférences à l'ISSAT de Sousse (directeur de thèse)

Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, Département de Physique Faculté des
 Sciences de Monastir, 5019, Monastir, Université de Monastir, Tunisie

Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (CNRS UMR 5628), Minatec Bâtiment
 INP Grenoble, 3 parvis Louis Néel, BP 257, 38016 Grenoble Cedex 1, France

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre la Faculté des Sciences de Monastir (FSM) relevant de l'université de Monastir de Tunisie et l'institut polytechnique de Grenoble relevant de l'Université de Grenoble (UdG) de France. Je tiens à les remercier vivement. Ce travail de thèse a été réalisé en Tunisie au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences de Monastir (FSM). Je remercie sincèrement son Directeur Monsieur le professeur **Mohamed OUMEZZINE** Professeur à la FSM de m'y avoir accueilli dans son laboratoire. Ce travail de thèse a été réalisé en France dans le laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP/Grenoble-INP/UdG). Je remercie aussi sincèrement son Directeur Monsieur le professeur **Bernard Chenevier** Directeur de recherche au CNRS de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Les séjours en France ont été financés par une bourse de la Région Rhône Alpes que je remercie vivement.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le professeur **Abderrahmen SELMI** Professeur à la FSM pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur le professeur **Octavio PEÑA** Directeur de recherche à l'Université de Rennes et Monsieur le professeur **Abdessalem BELHAJ AMARA** Professeur à la Faculté de Sciences de Bizerte d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes Directeurs de Thèse Monsieur **Michel BOUDARD**, Chargé de recherche CNRS au LMGP/Grenoble-INP/UdG et Monsieur **Sadok ZEMNI** Maître de conférences à l'ISSAT de Sousse et chercheur au LPCM de la FSM, qui m'ont confié ce sujet de thèse et l'ont suivi. Je les remercie vivement pour leur disponibilité, gentillesse, encouragement et leurs qualités humaines.

Je remercie aussi Madame **Vivian NASSIF** en tant que membre du CRG (Collaborating research group) de l'Institut Néel à Grenoble qui m'a aidé à réaliser les mesures neutroniques de ce travail sur l'instrument D1B du réacteur nucléaire de l'Institut Laue-Langevin.

Je remercie aussi Monsieur **Yves DESCHANELS** en tant que membre du pôle de magnétométrie de l'Institut Néel à Grenoble qui m'a aidé à réaliser les mesures magnétiques de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs **Jacques MARCUS** et **Frédéric GAY** membres de l'Institut Néel à Grenoble pour l'aide dans les mesures de magnétorésistance et Monsieur **Hedi RAHMOUNI**, Maître assistant à l'ISIM de Mahdia qui

m'aidé pour faire consacré les mesures de résistivité au laboratoire de physique des semiconducteurs de la FSM.

Je tiens à remercier Monsieur **Arnaud ROBIN** Assistant ingénieur CNRS et responsable informatique au LMGP pour son aide toujours rapide et efficace.

Je remercie également **Hervé ROUSSEL** Ingénieur de recherche au LMGP et responsable du service de caractérisation par rayonnement X du CMTC pour son aide à réaliser les mesures de diffraction RX et Monsieur **Patrick CHAUDOUËT** ingénieur d'étude pour son aide à réaliser les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB). Je remercie également toute l'équipe du CMTC auprès de laquelle j'ai suivi une formation approfondie sur la MEB.

Je remercie également Messieurs **Sobhi HCINI**, **Marwane OUMEZZINE** et Mademoiselle **Salha KHADHRAOUI**, étudiants en thèse au LPCM.

J'exprime ma gratitude à tous les membres du LPCM de la FSM et du LMGP/Grenoble-INP/UdG tous par leurs noms.

Enfin, je voudrais exprimer à toute **ma famille**, et plus particulièrement à **mes parents**, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| <i>Introduction générale.....</i> | <i>6</i> |
| <i>Chapitre I : Généralités sur les oxydes de manganèse ou manganites</i> | |
| <i>I- Introduction.....</i> | <i>11</i> |
| <i>II- Structure cristalline et états électroniques des manganites.....</i> | <i>12</i> |
| <i>II-1- La structure pérovskite.....</i> | <i>12</i> |
| <i>a-Structure cubique idéale.....</i> | <i>12</i> |
| <i>b- Facteur de tolérance de Goldschmidt.....</i> | <i>13</i> |
| <i>c- Structure orthorhombique.....</i> | <i>13</i> |
| <i>d- Structure rhomboédrique.....</i> | <i>15</i> |
| <i>II-2- Etats électronique des manganites.....</i> | <i>17</i> |
| <i>a- Effet du champ cristallin.....</i> | <i>17</i> |
| <i>b- Effet Jahn-Teller.....</i> | <i>18</i> |
| <i>II-3-Les interactions magnétiques.....</i> | <i>19</i> |
| <i>a-Ordre magnétique.....</i> | <i>19</i> |
| <i>b-Interaction de super-échange.....</i> | <i>20</i> |
| <i>c-Interaction de double échange.....</i> | <i>22</i> |
| <i>II-4-Propriétés électriques des oxydes, Polaron Jahn-Teller.....</i> | <i>24</i> |
| <i>a-Définition d'un polaron.....</i> | <i>24</i> |
| <i>b-Polaron Jahn Teller.....</i> | <i>24</i> |
| <i>II-5-Diagramme de phases du système $La_{1-x}Ba_xMnO_3$.....</i> | <i>25</i> |
| <i>II-6-Effet de la substitution en site B du manganèse par un élément de transition sur les propriétés magnétiques et électriques des manganites.....</i> | <i>27</i> |
| <i>a-Concept du polaron magnétique Jahn-Teller.....</i> | <i>27</i> |

| | |
|--|----|
| <i>b-Etat de verre magnétique dans les manganites dopés par un élément de transition en site Mn.....</i> | 28 |
| <i>Références.....</i> | 32 |
| <i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i> | |
| <i>I-Elaboration des échantillons.....</i> | 35 |
| <i>II-Techniques d'analyses structurales sur poudre cristalline</i> | 37 |
| <i>II-1-Méthode de Debye-Scherrer.....</i> | 37 |
| <i>II-2- Diffractomètre automatique à deux cercles</i> | 38 |
| <i>a-Principe général d'un diffractomètre automatique à deux cercles.....</i> | 39 |
| <i>b-Mesures des données expérimentales de diffraction RX</i> | 40 |
| <i>II-3-Diffraction des neutrons.....</i> | 41 |
| <i>a-Structure nucléaire.....</i> | 41 |
| <i>b-Structure magnétique.....</i> | 41 |
| <i>c-Dispositif expérimental.....</i> | 42 |
| <i>II- 4- Principe de l'affinement de la structure cristalline par la méthode de Rietveld.....</i> | 43 |
| <i>III- Microscope électronique à balayage (M.E.B)</i> | 46 |
| <i>III-1- Principe de fonctionnement</i> | 46 |
| <i>III-2-Interaction électron-matière.....</i> | 47 |
| <i>a-Les électrons secondaires.....</i> | 47 |
| <i>b-Les électrons rétrodiffusés.....</i> | 48 |
| <i>c-Les photons et électrons Auger.....</i> | 48 |
| <i>III-3- Détection d'électrons.....</i> | 48 |
| <i>a- Détection d'électrons secondaires.....</i> | 49 |
| <i>b- Détection d'électrons rétrodiffusés.....</i> | 49 |
| <i>III- 4- Analyse chimique par la technique en dispersion d'énergie X (EDX).....</i> | 49 |

| | |
|--|-----------|
| <i>IV- Magnétométrie: Magnétomètres à extraction linéaire BS1 et BS2.....</i> | <i>50</i> |
| <i>V- Effet magnétocalorique, principe de la réfrigération magnétique.....</i> | <i>53</i> |
| <i>V-1-Effet magnétocalorique.....</i> | <i>53</i> |
| <i>V-2-Mesures d'aimantation et calcul de l'effet magnétocalorique.....</i> | <i>55</i> |
| <i>V-3- Principe de la réfrigération magnétique.....</i> | <i>57</i> |
| <i>V-4- Cycles pour la réfrigération magnétique.....</i> | <i>57</i> |
| <i>V-4-1-Cycle magnétique d'Ericsson.....</i> | <i>57</i> |
| <i>V-4-2-Cycle de Brayton.....</i> | <i>58</i> |
| <i>VI- Caractérisation électrique</i> | <i>59</i> |
| <i>VI-1- Mesures électrique avec deux contacts.....</i> | <i>59</i> |
| <i>VI- 2-Mesures électrique avec la méthode à quatre pointes de Van der Paw.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Références.....</i> | <i>61</i> |
| <i>Chapitre III : Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites</i> | |
| <i>La_{0,67}Ba_{0,33}Mn_{1-x}Fe_xO₃</i> | |
| <i>I- Introduction</i> | <i>63</i> |
| <i>II- Elaboration des échantillons</i> | <i>64</i> |
| <i>III- Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X.....</i> | <i>64</i> |
| <i>III-1-Conditions d'obtention des diagrammes de DRX.....</i> | <i>64</i> |
| <i>III-2-Affinement de la structure.....</i> | <i>65</i> |
| <i>III-3-Détermination de la taille des grains cristallins par la méthode de Scherrer.....</i> | <i>67</i> |
| <i>a-On tient compte uniquement de l'effet de taille.....</i> | <i>67</i> |
| <i>b-Détermination de la taille des grains par la méthode Rietveld.....</i> | <i>68</i> |
| <i>IV-Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDX.....</i> | <i>69</i> |
| <i>V-Caractérisation magnétique</i> | <i>70</i> |
| <i>VI -Etude par diffraction neutronique.....</i> | <i>76</i> |
| <i>VI-1-Etude par diffraction neutronique en fonction de la température</i> | <i>76</i> |
| <i>VI -2-Etude par diffraction neutronique à l'ambiante.....</i> | <i>78</i> |

| | |
|---|------------|
| <i>a -Obtention des diagrammes de diffraction.....</i> | <i>78</i> |
| <i>b-Affinement de la structure par la méthode Rietveld.....</i> | <i>79</i> |
| <i>VII-Propriétés électriques et mécanismes de conduction.....</i> | <i>81</i> |
| <i>VII-1-Etude de la résistivité électrique en fonction de la température.....</i> | <i>81</i> |
| <i>VII-2- Les différents mécanismes de conduction.....</i> | <i>84</i> |
| <i>a-Comportement électrique à basse température (T<TP)</i> | <i>84</i> |
| <i>b-Comportement électrique à haute température (T>TP)</i> | <i>86</i> |
| <i>Conclusion</i> | <i>90</i> |
| <i>Références.....</i> | <i>91</i> |
| <i>Chapitre IV: Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites</i> | |
| <i>Pr_{0,67}Ba_{0,33}Mn_{1-x}Fe_xO₃</i> | |
| <i>I- Introduction</i> | <i>95</i> |
| <i>II- Elaboration des échantillons</i> | <i>95</i> |
| <i>III- Caractérisation des échantillons par DRX.....</i> | <i>96</i> |
| <i>III-1-Diagrammes de DRX des échantillons élaborés à 1180°C.....</i> | <i>96</i> |
| <i>III-2-Comparaison entre les diagrammes de DRX des échantillons synthétisés à 1180°C</i> <i>et 1400°C.....</i> | <i>97</i> |
| <i>III-3-Affinement de la structure.....</i> | <i>99</i> |
| <i>IV- Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDX.....</i> | <i>102</i> |
| <i>IV-1- Caractérisation morphologique par MEB</i> | <i>102</i> |
| <i>IV-2- Analyse chimique</i> | <i>104</i> |
| <i>V- Caractérisation magnétique.....</i> | <i>105</i> |
| <i>V-1-Etude de l'aimantation en fonction de la température.....</i> | <i>106</i> |

| | |
|--|-----|
| V-2- Etude de l'aimantation en fonction du champ magnétique..... | 107 |
| V-3- Etude de la susceptibilité magnétique des matériaux..... | 109 |
| a- Etude de la susceptibilité des échantillons synthétisés à 1180°C..... | 109 |
| b- Etude de la susceptibilité magnétique des échantillons synthétisés à 1400°C..... | 111 |
| VI- Etude par diffraction neutronique | 112 |
| VI-1-Etude par diffraction neutronique en fonction de la température..... | 112 |
| VI-2- Etude par diffraction neutronique à l'ambiante | 113 |
| a -Obtention des diagrammes de diffraction..... | 113 |
| b-Affinement de la structure par la méthode-Rietveld..... | 115 |
| VII-Propriétés électriques..... | 118 |
| Conclusion | 119 |
| Références | 120 |
| Chapitre V:Effet magnéto-calorique dans les manganites $Ln_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($Ln = La$ or Pr) | |
| I- Introduction | 123 |
| II - Caractérisation magnétique..... | 124 |
| III- Détermination de la variation d'entropie magnétique..... | 126 |
| Conclusion..... | 133 |
| Références..... | 133 |
| Conclusion générale et perspective..... | 135 |

INTRODUCTION GENERALE

Durant ces quelques dernières années un grand intérêt a été accordé aux céramiques type pérovskite à base de manganèse, ou manganites, dans le but de trouver des matériaux potentiellement utiles dans plusieurs domaines technologiques tels que l'enregistrement magnétique à très haute densité, les capteurs magnétorésistifs [1, 2] et la réfrigération magnétique [3, 4].

Ces oxydes à valence mixte de formule $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R = terre rare, A = alcalin, alcalineux terreux, etc...), présentent des propriétés électriques et magnétiques très intéressantes et une magnétorésistance colossale (CMR) au voisinage de leur température de transition paramagnétique-ferromagnétique T_C . La compréhension du phénomène de la CMR, du comportement métallique et des interactions à couplage ferromagnétique fort est généralement basée sur le modèle de double échange (DE) [5]. Dans ce modèle, il y a un échange d'électrons entre les ions voisins Mn^{3+} et Mn^{4+} à travers l'anion oxygène O^{2-} si les spins de ces électrons sont parallèles. Dans le cas contraire le "saut" d'électron ou "hopping" n'est pas favorisé. Pour mieux comprendre ce phénomène de la CMR, d'autres théories ont été développées en parallèle à celle de DE. Ces théories évoquent plusieurs aspects comme le caractère Jahn-Teller de l'ion Mn^{3+} (introduisant un couplage électron - phonon [6]) et en particulier une ségrégation de deux phases à ordres antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM). Une revue détaillée des preuves expérimentales de la séparation des phases peut être trouvée dans Dagotto et al. [7].

Il est bien connu que le composé mère des manganites de lanthane, $LaMnO_3$, est essentiellement antiferromagnétique isolant (AFI) caractérisé par un couplage de super échange (SE) entre les ions Mn^{3+} . En jouant sur la stœchiométrie de l'oxygène ou en substituant La^{3+} par un bivalent (A^{2+}) un pourcentage d'ions Mn^{4+} apparaît et $LaMnO_3$ peut être conduit vers un état métallique présentant un caractère ferromagnétique de DE. Bien que l'oxyde de fer $LaFeO_3$, aussi de structure pérovskite et voisin de $LaMnO_3$, ait des propriétés magnétiques et électriques similaires à celles de son homologue manganite, les propriétés physiques du système $La_{1-x}A_xFeO_3$ demeurent antiferromagnétiques - isolantes même pour un taux x de substitution élevé [8]. Durant ces quelques dernières années, des études intensives menées par plusieurs chercheurs ont été réalisées, en dopant les manganites en site Mn. Ils ont suggéré que l'introduction d'un métal de transition, présentant une configuration électronique

différente de celle de Mn, devrait mener à des effets dramatiques liés à ce décalage dans les configurations électroniques de Mn et celle de l'élément substituant.

La substitution de Mn en site B réduit directement le nombre d'électrons e_g mobiles. Considérant que les électrons e_g auraient tendance à déformer leur réseau local, formant des polarons Jahn-Teller, la substitution de Mn^{3+} devrait entraîner des modifications dans la structure électronique. Etant donné que Mn^{3+} et Fe^{3+} ont le même rayon ionique [9], le dopage par du Fe en site Mn peut être sélectionné dans le but d'éviter la distorsion structurale et ses effets sur les propriétés physiques. Dans une telle substitution, le nombre de couples Mn^{3+}/Mn^{4+} est réduit, ce qui affecte le mécanisme de DE et qui renforce les changements des propriétés électriques en influençant le transport par polarons Jahn - Teller. La plupart des études menées sur les manganites de lanthane substituées en site B par du Fe ont été effectuées dans les composés $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [10-13] et $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [14-17]. Contrairement, le dopage par du Fe dans le système $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ est très peu reporté dans la littérature, bien que la CMR a été initialement découverte dans des couches minces du système $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, plus précisément dans $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ [1].

Etant donné que les mécanismes favorisant les interactions entre les propriétés magnétiques et électriques ne sont pas encore bien comprises dans ces manganites à effet magnétorésistif colossal et/ou à effet magnétocalorique important, il est très intéressant d'explorer d'avantage ce champ d'investigation.

Ce manuscrit de thèse est une contribution à l'étude des propriétés structurales magnétiques, magnétocaloriques et électriques des manganites. Nous avons cherché à:

- 1) étudier l'élaboration, la caractérisation structurale par rayons X et par neutrons, la caractérisation morphologique, la caractérisation magnétique et électrique des oxydes manganites à valence mixte types pérovskite de formules $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) et $Pr_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).
- 2) comprendre les différents mécanismes de conduction électrique dans les manganites $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) tout en se basant sur plusieurs modèles théoriques tels que le modèle du champ moyen, le modèle de SE, le modèle de DE, le modèle de Mott (ou VRH comme "variable range hopping") et le modèle du petit polaron (ou SPH comme "small polaring hopping")
- 3) étudier l'effet magnétocalorique pour les quatre échantillons $Pr_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$, $Pr_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$, $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ et $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$

Ce manuscrit est réparti en cinq chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique non exhaustive sur les manganites à valence mixte type pérovskite.

Dans le second chapitre nous développons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre traite l'effet de la substitution du Mn par du Fe sur les propriétés structurales, magnétiques et électriques des composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ainsi que les différents mécanismes de conduction rencontrés dans ces composés.

Dans le quatrième chapitre nous traitons l'effet de la substitution du Mn par du Fe sur les propriétés structurales, magnétiques et électriques des composés $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) pour lesquels l'ion de terre rare Pr^{3+} est magnétique (de structure électronique $Xe 4f^2$).

Le cinquième chapitre est consacré à une étude de l'effet magnétocalorique pour les échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ en vue de développer de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Références

- [1] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, J. Appl. Phys. **76** (1994) 6929-6933.
- [2] J. Yang, Y. Q. Ma, R. L. Zhang, B.-C. Zhao, R. Ang, W.-H. Song, Y.-P. Sun, Solid State Commun. **136** (2005) 268-272.
- [3] G.V. Brown, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3673.
- [4] M. Foldeaki, R. Chachine, T.K. Bose, J. Appl. Phys. **77** (7) (1995) 3528
- [5] C. Zener, Phys. Rev. **B 82** (1951) 403.
- [6] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Chairman, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 5144.
- [7] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344** (2001) 1
- [8] T. Peterliin-Neumaier, E. Steichele, J. Magn. Mater. **59** (1986) 351
- [9] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. **A 32** (1976) 751-764.
- [10] X. Wen-xu, L. Bao-he, Q. Zheng-nan, J. Han-min, J. Appl. Phys. **86** (1999) 5164.
- [11] Q. Huang, Z.W. Li, J. Li, C.K. Ong, J. Appl. Phys. **89** (2001) 7410, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) 4033.
- [12] Y.L. Chang, Q. Huang, C.K. Ong, J. Appl. Phys. **91** (2002) 789-793.
- [13] A.G. Mostafa, E.K. Abdel-Khalek, W.M. Daoush, S.F. Moustafa, J. Magn. Mater. **320** (2008) 3356-3360.

[14] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, Phys. Rev. **B 54** (1996) 15299.

[15] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, J.Gutierrez, J. M. Barabdiaran, J. Appl. Phys. **81** (1997) 5767.

[16] J.W. Cai, C. Wang, B.G. Shen, J.G. Zhao, W.S. Zhan, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1727.

[17] S.K. Hasanain, M. Madeem, w.h. Sah, M.J. Akhtar, M.M. Hasan, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 9007.

Chapitre I

Généralités sur les oxydes de manganèse ou manganites:

CHAPITRE I: Généralités sur les oxydes de manganèse ou manganites

I- Introduction

Les manganites ou oxydes de manganèse à valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} ont été étudiés par Jonker [1] au cours de ses travaux dans les années 1950 sur la nature de l'ordre magnétique dans des manganites à base de lanthane. Ces matériaux ont une structure pérovskite dont la formule chimique s'écrit $Ln_{1-x}D_xMnO_3$ où Ln est un ion de terre rare (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , etc...) et D est un ion alcalinoterreux (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} etc...) ou alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc...). Avant la substitution partielle de la terre rare, le manganèse est trivalent: Mn^{3+} (cas du manganite de lanthane $LaMnO_3$ par exemple). La valence mixte des ions manganèse (Mn^{3+}/Mn^{4+}) peut être générée dans ces manganites suite au dopage par un divalent (ou éventuellement par création de lacunes ou auto dopage). Un état de spin polarisé est présent dans les ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} , possédant quatre ($3t_{2g}$, $1e_g$), respectivement trois ($3t_{2g}$), électrons non appariés dans les cinq orbitales d du manganèse. De ce fait les manganites sont appelés des demi- métaux. Cet état de spin polarisé du manganèse est à la base de la compréhension des phénomènes régissant les propriétés de magnéto - transport ainsi que les applications potentielles de ces manganites.

Ces propriétés et ces applications sont reliées à la chute brutale de la résistivité électrique sous l'application d'un champ magnétique assez faible. C'est la Magnétorésistance Colossale (CMR) découverte vers les années 1993 dans des films minces de $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ élaborés par ablation laser sur des cibles céramiques sous formes de pastilles préalablement synthétisées [2]. Cette CMR trouve ses applications dans les capteurs de champs, dans l'enregistrement magnétique à très haute densité et dans les mémoires non volatiles pour le stockage des données numériques [3-5].

Les manganites peuvent être aussi utilisés comme réfrigérants magnétiques solides grâce à leur effet magnétocalorique (MCE) important récemment découvert dans ces oxydes mixtes [6- 8]. De ce fait, vu leur modeste prix de revient ainsi que d'autres avantages, ils peuvent remplacer le Gd [9] (très cher) ou les chalcogénures $MnFe_{1-x}As_x$ [10] dont les conditions de synthèse sont délicates.

Depuis ces découvertes, une multitude de travaux de recherche visant les applications potentielles ainsi que la compréhension des facteurs et phénomènes régissant le comportement inhabituel de la CMR ont été publiés.

Ces manganites ne sont pas seulement intéressants au niveau technologique mais aussi pour un aspect fondamental dont l'étude est encore grande ouverte vue la diversité des

propriétés de ces manganites où les électrons sont fortement corrélés par la présence de plusieurs interactions en compétition. Cette compétition est à l'origine d'une grande richesse au niveau des diagrammes de phases présentant une grande variété d'ordres magnétiques.

Les propriétés de magnéto transport dans ces manganites sont gouvernées non seulement par la charge de l'électron en mouvement (électron e_g) mais surtout par son état de spin (parallèle ou anti parallèle à ceux des électrons localisés (électrons t_{2g} du manganèse) et son interaction avec le réseau de spin de ces électrons localisés.

Trois types d'interaction sont donc possibles lors du processus de conduction :

- Interaction électron - joints de grains et imperfection du réseau [11, 12]
- Interaction électron – phonon [13, 14]
- Intéraction électron - magnon [15]

De plus, si la terre rare est magnétique, des interactions supplémentaires entre le spin de l'élément de transition et ceux de la terre rare sont possibles.

II- Structure cristalline et états électroniques des manganites

II-1- La structure Pérovskite

Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent dans des structures distordues (généralement rhomboédrique ou orthorhombique (**figures I-2 et 3**) qui dérivent de la structure pérovskite cubique idéale (**figure I-1**).

a- Structure cubique idéale

Pour cette structure cubique idéale, de formule générique ABO_3 ($CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $SrTiO_3$), le réseau de Bravais est cubique simple de groupe d'espace centro-symétrique $Pm\bar{3}m$ ($n^\circ 221$). Dans le réseau de Bravais de la structure cubique idéale, les gros cations A (comptant chacun pour $1/8$) sont aux sommets du cube, le cation B au centre du cube et les anions oxygène O^{2-} (comptant chacun pour $1/2$) aux centres des faces. Le cation B est dans un site octaédrique (avec un environnement de 6 anions d'oxygène). La maille est constitué d'un motif ABO_3 et une unité formulaire ($Z=1$) comprenant cinq atomes. L'arrangement périodique des octaèdres BO_6 est selon les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$. Une autre description équivalente fait que les cations B (comptant pour $1/8$ chacun) sont situés aux sommets des cubes, les anions oxygènes occupent les milieux des arêtes et le gros cation A est au centre du cube dans un site cuboctaédrique constitué de 12 premiers voisins oxygènes (coordination 12).

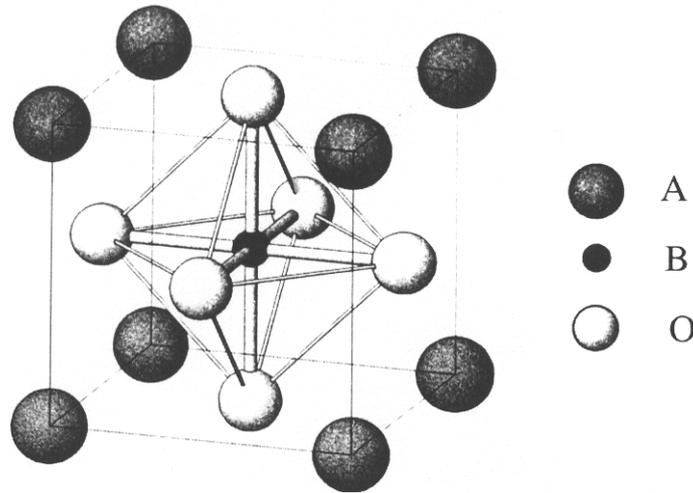


Figure I-1: Structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3

b- Facteur de tolérance de Goldschmidt

Pour tolérer l'existence de la structure pérovskite, que ce soit idéale ou distordue, Goldschmidt a défini un facteur de tolérance t_G tel que $0.75 \leq t_G \leq 1$, si les rayons ioniques de Shannon [16] du site A sont calculés dans une coordination IX (en particulier le cas du praséodyme Pr pour lequel seul l'environnement IX a été considéré par Shannon), ou $0.89 \leq t_G \leq 1.02$, si les rayons ioniques du site A ont été calculés en coordination XII. Le facteur de

$$\text{tolérance de Goldschmidt est donné par: } t_G = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad [17] \quad (1)$$

où $\langle r_A \rangle$, $\langle r_B \rangle$ et r_O sont respectivement les rayons moyens des sites A et B de la pérovskite et de l'anion oxygène.

c- Structure orthorhombique

Parmi les manganites cristallisant dans une pérovskite orthorhombique on trouve le composé de base des manganites de lanthane $LaMnO_3$. Elemans et al [18] ont montré que ce composé cristallise dans une structure perovskite fortement distordue ($t_G < 0.96$) par rapport à celle cubique idéale. C'est une structure orthorhombique type $GdFeO_3$ [19] de groupe d'espace $Pnma$ ($n^\circ 62$) avec des paramètres de maille : $a = \sqrt{2} \times 4.060 \text{ \AA}$, $b = 2 \times 3.834 \text{ \AA}$, $c = \sqrt{2} \times 3.912 \text{ \AA}$.

Cette structure $Pnma$ est montrée à la **figure I-2-a**. Il y a d'autres symétries pour ce composé: par exemple Wollan et Koehler [20] ont rapporté une symétrie monoclinique. Cependant ces structures sont toutes proches et sont toutes des pseudo – cubiques et il est clair que l'écart à la stœchiométrie que ce soit en oxygène ou en cations affecte la structure cristalline et sa symétrie.

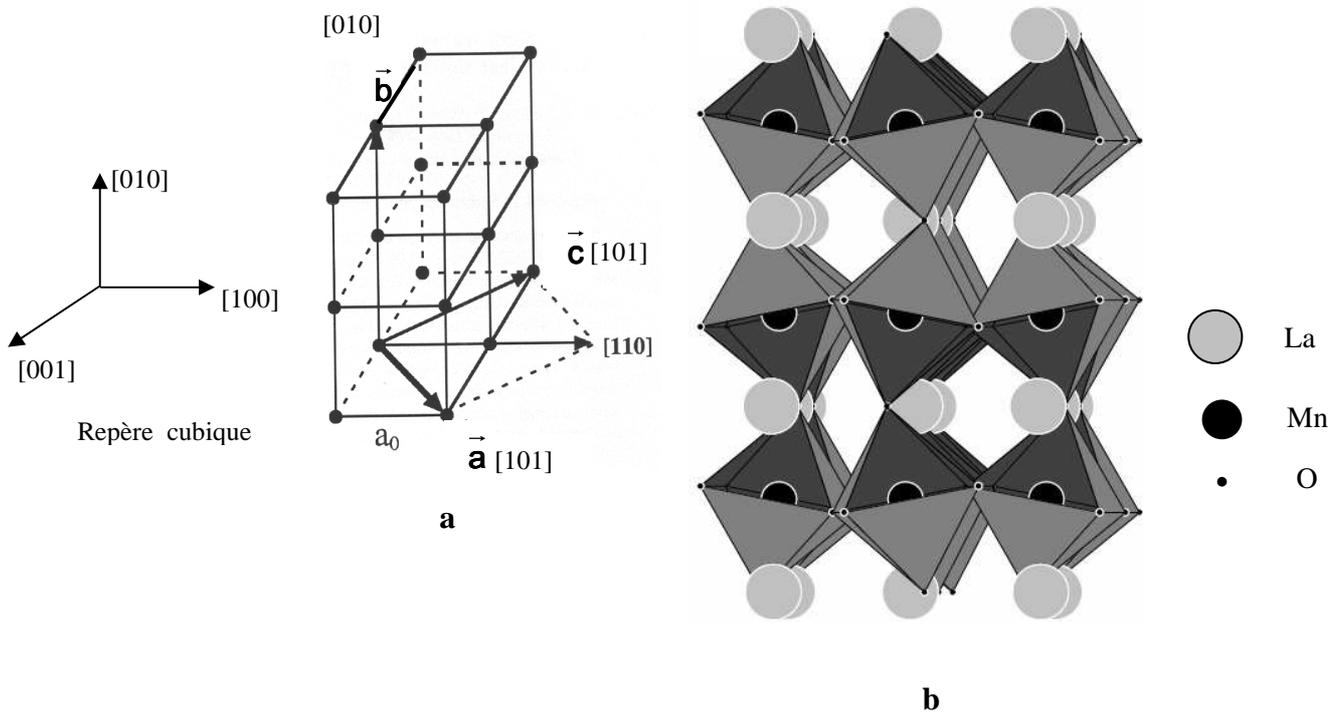


Figure I-2: a- Représentation schématique de la distorsion orthorhombique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ comprenant quatre unités formulaires ABO_3 (cubique idéale de paramètre a_0 , seul l'ion B a été représenté). **b-** Structure orthorhombique Pnma de $LaMnO_3$ montrant une distorsion à partir de la structure cubique idéale. La région montrée comprend quatre unités formulaires ($Z = 4$): deux dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) le long de la direction $[101]$ et deux le long de la direction $[010]$. La proportion en taille n'est pas respectée pour les symboles schématisant les ions.

La structure orthorhombique Pnma peut dériver de la pérovskite idéale suite à deux types de rotations d'octaèdres:

(i) une première rotation de l'octaèdre MnO_6 autour de l'axe cristallographique $[001]$ ou axe z. Puisque les octaèdres restent toujours connectés, les octaèdres liés dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) ou plan x-y tournent dans le sens contraire autour de z, résultant en un dédoublement de maille $(\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0)$ dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) et par suite une réduction de symétrie en quadratique avec $b \neq a = c$, où $a_0 = 3.834 \text{ \AA}$ est le paramètre de la maille cubique idéale.

(ii) L'inclinaison (ou tilt) de l'octaèdre le long de la direction Mn-O-Mn dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) mène à une inclinaison dans un sens opposé des couches voisines le long de l'axe $[010]$ ou axe \vec{b} ; ce qui résulte encore en un dédoublement du paramètre le long de \vec{b} . Ceci mène à une

symétrie orthorhombique pour laquelle les deux paramètres a et c diffèrent légèrement: $a \approx c \approx a_0\sqrt{2}$ et $b \approx 2a_0$. Les paramètres structuraux de LaMnO_3 sont indiqués au **tableau I-1**.

Tableau I-1 : Paramètres structuraux de LaMnO_3 comme l'ont rapporté Elemans et al. [18], $a = 5.742\text{Å}$, $b = 7.668\text{Å}$, $c = 5.532\text{Å}$ à 4.2 K. x , y et z sont les positions atomiques en sites de Wyckoff 4c, 4a et 8d respectivement pour (La, O_I), Mn et O_{II}

| | x | y | z |
|-----------------|--------|-------|-------|
| La | 0.549 | 0.25 | 0.01 |
| Mn | 0.5 | 0 | 0 |
| O_I | -0.014 | 0.25 | -0.07 |
| O_{II} | 0.309 | 0.039 | 0.224 |

Dans cette structure l'octaèdre d'oxygène tourne et se distord significativement: la longueur de la liaison Mn-O, qui était unique et valant 1.97Å dans la structure idéale, devient un triplet de valeurs 1.91, 1.96 et 2.18Å (2.18Å et 1.91Å dans le plan a-c et 1.96Å le long de l'axe b).

d- Structure rhomboédrique

La structure rhomboédrique montrée à la figure **I-3** est très fréquente dans les manganites comme nous l'avons trouvé dans nos composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [21]. Son groupe d'espace est le $R\bar{3}c$ (n° 167) et chaque maille élémentaire comprend deux unités formulaires ($Z=2$) ABO_3 . Par rapport à la structure cubique les octaèdres d'atomes d'oxygène sont tournés autour de l'axe cristallographique [111] ou grand diagonale du cube menant à une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. La figure **I-3** montre les deux représentations: rhomboédriques de paramètre a_R et α_R et hexagonale de paramètres a_H et c_H et la maille pseudo-cubique idéale associée de paramètre a_c .

Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations:

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \qquad \sin\alpha_R = \frac{3}{2\sqrt{3 + \frac{c_H^2}{a_H^2}}}$$

L'octaèdre MnO_6 est légèrement comprimé le long de l'axe \vec{c}_H . Le déplacement des anions oxygène par rapport à la structure cubique idéale est représenté par des cercles en pointillé et spécifié dans la **figure I-3** par le paramètre de distorsion δx . Lorsque t_G est

légèrement inférieur à 1, des rotations coopératives des octaèdres MnO_6 autour de l'axe $[111]$ réduisent la symétrie cubique en rhomboédrique. Le degré de distorsion de la structure peut être évalué soit à partir de l'angle α_R de la maille rhomboédrique, soit à partir du rapport axial c_H/a_H de la représentation en maille hexagonale. Pour la configuration cubique idéale $c_H/a_H = \sqrt{6}$, $\alpha = 120^\circ$ et l'angle de liaison Mn-O-Mn est 180° . Suite à la rotation (inclinaison ou "tilt") l'angle de liaison Mn-O-Mn dévie de la valeur de la pérovskite idéale.

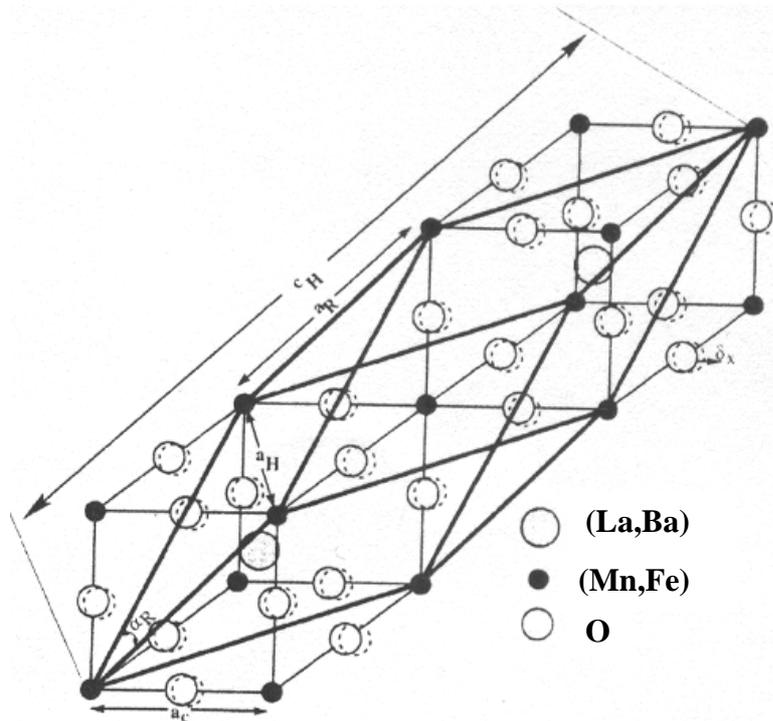


Figure I- 3: Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique de paramètres (a_R et α_R) très fréquente dans les manganites comme par exemple pour les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [21], contenant deux unités formulaires ($Z = 2$) cubique idéale de paramètre (a_c). a_H et c_H sont les paramètres d'une représentation hexagonale (maille complète non représentée) comprenant trois unités formulaires rhomboédriques ou six unités formulaires cubiques. Les atomes d'oxygène dans l'arrangement rhomboédrique sont déplacés, par rapport à la structure cubique, de δx et le déplacement est indiqué par les cercles en pointillé.

II-2- Etats électroniques des manganites

a- Effet du champ cristallin

Pour un ion manganèse, théoriquement considéré dans aucun environnement, les cinq orbitales des électrons (3d) sont dégénérées (**figure I-4-a**). Dans les manganites dopés, les ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} ont deux structures électroniques différentes. En fait, la nature des liaisons Mn-O-Mn dans les manganites dépend de la valence du manganèse et du recouvrement des orbitales 3d du Mn avec les orbitales 2p de l'oxygène. Ce recouvrement est influencé par la distance et l'orientation des orbitales les unes par rapport aux autres. Pour une structure pérovskite, les cations Mn sont sous l'effet du champ cristallin engendré par les six anions oxygène de l'octaèdre MnO_6 . Les interactions coulombiennes dues au champ cristallin lèvent la dégénérescence du niveau 3d en deux sous niveaux t_{2g} et e_g (**Fig. I-4-b**). Pour l'ion Mn^{3+} les quatre électrons de valence vont occuper les trois niveaux t_{2g} et un niveau e_g . L'écart énergétique Δ ou gap entre ces deux niveaux est $\Delta \sim 1.5eV$. Alors que dans le cas de Mn^{4+} seul le niveau t_{2g} est peuplé. Autrement dit, il s'agit d'un trou (absence d'un électron) sur ce niveau électronique. C'est pour cela que l'on appelle le dopage des manganites par les alcalino-terreux : « dopage en trous » car ce type de dopage diminue la proportion des ions Mn^{3+} et augmente celle des ions Mn^{4+} .

Ces électrons présentent un état de spin haut avec un couplage fort de Hund ($J_H > 0$). Ce couplage de Hund est dû aux corrélations intra-atomique assurant un alignement parallèle des spins des électrons dont l'énergie d'échange correspondante, de l'ordre de 2,5 eV est plus grande que l'écart Δ introduit par le champ cristallin. La structure électronique de l'ion Mn^{3+} est: (Ar) $3d^4 (t_{2g}^{3\uparrow} e_g^{\uparrow}, S = 2)$ alors que celle de l'ion Mn^{4+} est (Ar) $3d^3 (t_{2g}^{3\uparrow} e_g^0, S = \frac{3}{2})$. Leurs moments magnétiques sont respectivement $4\mu_B$ et $3\mu_B$ tout en négligeant la faible contribution du moment orbital.

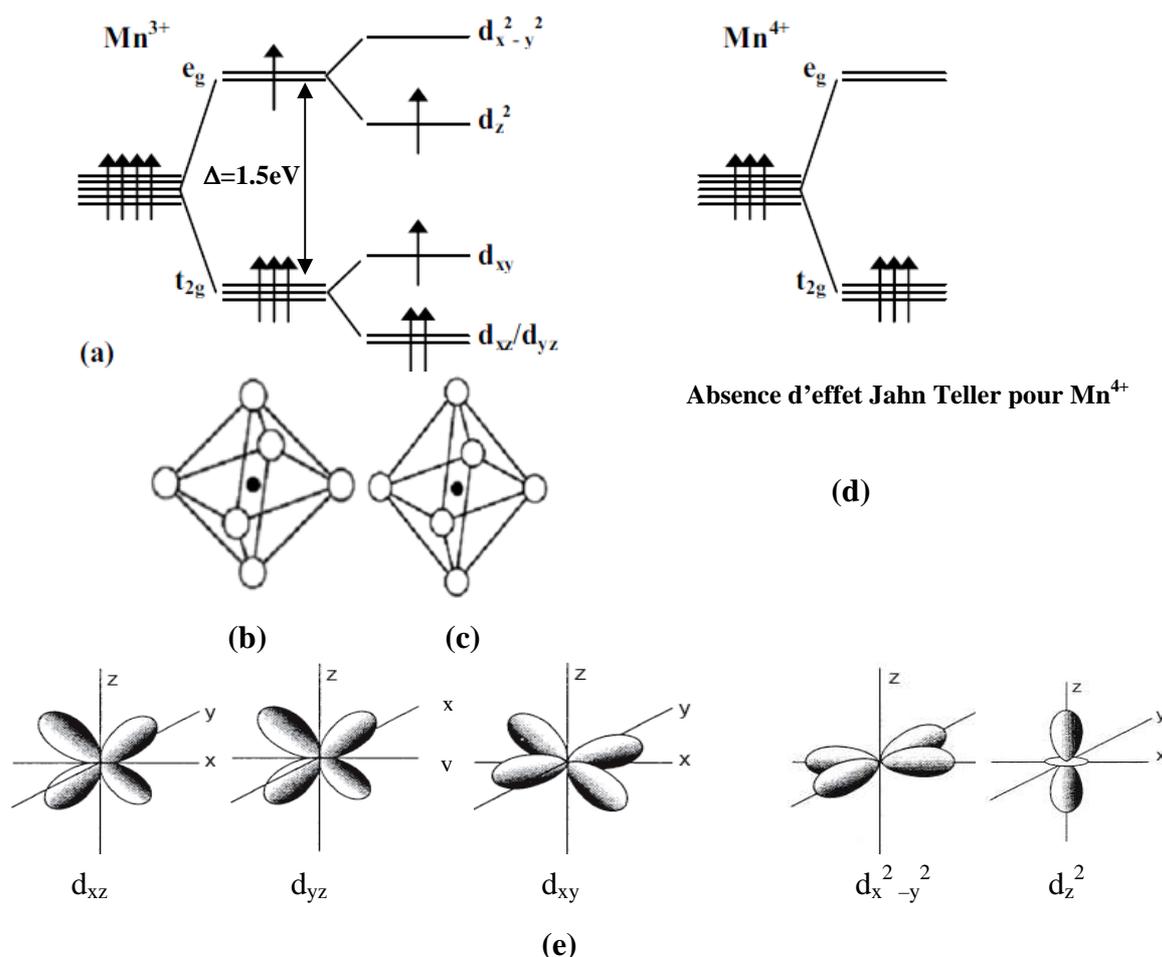


Figure I- 4: (a) Représentation électronique du niveau $3d$ d'un ion Mn^{3+} libre. (b) Levée de dégénérescence de l'ion Mn^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique non distordu (la symétrie est cubique). (c) Levée de dégénérescence supplémentaire des orbitales t_{2g} et e_g en cinq orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 par la distorsion supplémentaire due à l'effet Jahn Teller (distorsion de l'octaèdre MnO_6 , la structure n'est plus cubique). (d) absence de l'effet Jahn Teller pour Mn^{4+} . (e) Représentation des cinq orbitales obtenues suite à la distorsion Jahn Teller.

b- Effet Jahn-Teller

Lorsqu'il y a occupation asymétrique des orbitales d dégénérées, il y a ambiguïté en ce qui concerne l'orbitale qui sera préférentiellement occupée. Ainsi, dans le cas de l'ion Mn^{3+} , de configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$, les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau t_{2g} , et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau e_g (la raison est l'apparition d'une levée de dégénérescence du niveau e_g). Cette situation est traitée par l'effet de Jahn-Teller [22] qui dit que les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, et ainsi leur dégénérescence sera levée (**figure I-4-c**). Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres MnO_6 , qui est généralement, de deux types. Le premier type de distorsion est une élancement de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale d_z^2 , et la deuxième est la compression de l'octaèdre

lorsque c'est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui est occupée. Les différentes orbitales obtenues suite à cette levée de dégénérescence supplémentaire due à l'effet Jahn Teller sont représentées à la **figure I-4-e**. Les distorsions interagissent entre elles afin de minimiser l'énergie élastique du réseau, résultant en un ordre orbitalaire, qui conduit à des modifications majeures de la structure cristalline ainsi que des propriétés physiques des manganites. Ceci est appelé une distorsion Jahn-Teller coopérative, il s'ensuit un ordre orbitalaire (c'est-à-dire les orbitales s'arrangent de façon périodique dans tout le cristal), l'orientation spatiale des orbitales étant fixée par l'axe local de la distorsion Jahn-Teller.

II-3- Les interactions magnétiques

Les propriétés magnétiques des manganites sont gouvernées par les interactions d'échange indirectes à travers les anions oxygènes (super-échange et double échange) entre les spins des ions de Mn.

a- Ordre magnétique

On ne considère ici que les pérovskites contenant un seul type d'ions magnétiques occupant les sites octaédriques B. Ceux-ci occupent les sommets d'un cube. En représentant par des cercles vides les ions ayant une orientation de spin donnée et par des cercles pleins ceux ayant une orientation de spin opposée, on peut distinguer plusieurs configurations.

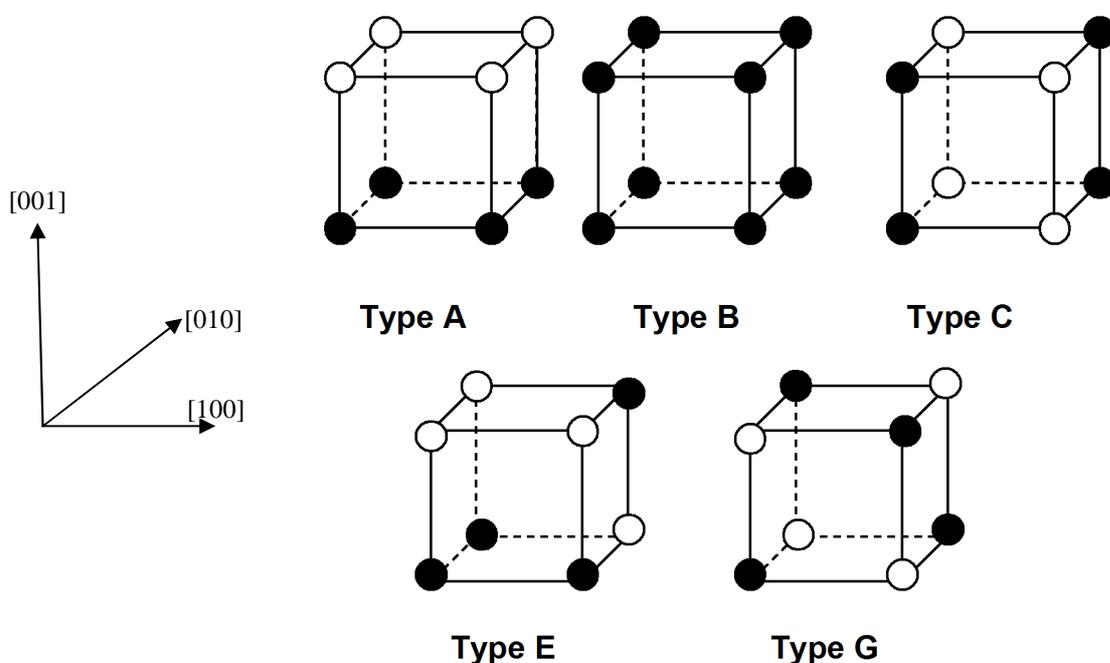
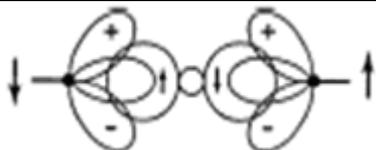
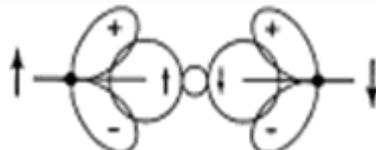


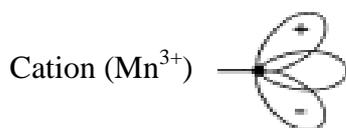
Figure I-5: Les différents modes magnétiques pour les sites manganèse Mn dans les manganites, cercle blanc: spin bas, cercle noir: spin haut.

Le mode B est constitué par un couplage ferromagnétique des spins des ions manganèse favorisant les interactions de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . C'est le mode de double échange développé par Zener [23] dans les manganites substitués. Les modes A, C et G sont formés de plans ferromagnétiques arrangés antiferromagnétiquement et qui sont respectivement de type {001}, {110} et {111}. Dans le mode A chaque spin à quatre proches voisins parallèles et deux proches voisins antiparallèles, alors que dans le mode G chaque spin a six proches voisins antiparallèles. Pour les modes C et E chaque cation a quatre proches voisins antiparallèles et deux parallèles. Le type d'ordre anti ferromagnétique (AF) observé dans ces modes dépend des interactions entre cations voisins qui sont en général de type super-échange. Pour tous ces trois modes les interactions sont du type superéchange de Goodenough, Kanamori et Anderson [24]. Ces configurations de base peuvent s'associer pour former des structures plus complexes (structure CE: alternance de mode C et de mode E).

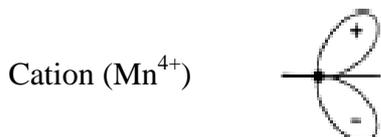
b- Interaction de super-échange

Dans les pérovskites, la plus courte distance entre cations B voisins correspond à l'arête de la maille, ces cations sont donc séparés par des ions oxygène O^{2-} . Les interactions magnétiques impliquent alors les orbitales 2p des anions. Pour qu'elles existent, il est nécessaire que le cation possède des orbitales d à moitié remplies susceptibles d'accueillir les électrons de l'oxygène. On parle de super-échange.

| Cas | Configuration orbitale | Couplage par super-échange |
|-----|---|---|
| 1 |  $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+}$ | Couplage antiferromagnétique fort |
| 2 |  $Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ | Couplage antiferromagnétique fort faible |
| 3 |  $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ | Couplage ferromagnétique faible |



Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g à demi remplie pointant dans la direction de l'anion O^{2-} .



Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion O^{2-} .

Anion (O^{2-})



Orbitale 2p

Figure I-6: Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson de super-échange.

Goodenough, Kanamori et Anderson [24] ont établi un certain nombre de règles permettant de connaître la nature du couplage entre cations voisins schématisées sur la **figure I-6**. Dans la configuration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale e_g ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$). Cette dernière étant dirigée vers l'une des orbitales p de l'oxygène. Chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g à condition que son spin soit antiparallèle aux électrons e_g (principe de Pauli), les spins des électrons 2p étant antiparallèles,

ceux des électrons e_g le seront aussi et le couplage est par conséquent antiferromagnétique. De même la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ aboutit à un couplage antiferromagnétique. En effet les orbitales e_g du manganèse sont vides, chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g . D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale 2p sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} . Dans le cas de la configuration $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ on a un couplage ferromagnétique faible qui se déduit d'une situation mixte aux deux configurations précédentes. En effet les orbitales e_g de l'ion manganèse Mn^{4+} sont vides, chacun des électrons 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale e_g . D'après la règle de Hund l'énergie doit être minimale, donc les spins des électrons de l'orbitale 2p sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} de l'ion Mn^{4+} . Pour Mn^{3+} chaque ion manganèse a un électron dans l'orbitale e_g ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$). D'après le principe de Pauli l'électron de O^{2-} s'hybride d'une façon antiparallèle avec celui de e_g . Ce qui donne donc un couplage ferromagnétique faible de superéchange.

c- Interaction de double échange

Le mécanisme de double échange proposé à son origine par Zener [23] assure une interaction de type ferromagnétique fort. Il se produit dans le cas de la configuration $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron e_g de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale e_g vide de Mn^{4+} (voir figure I-7). Les deux électrons: celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui de l'orbitale du Mn.

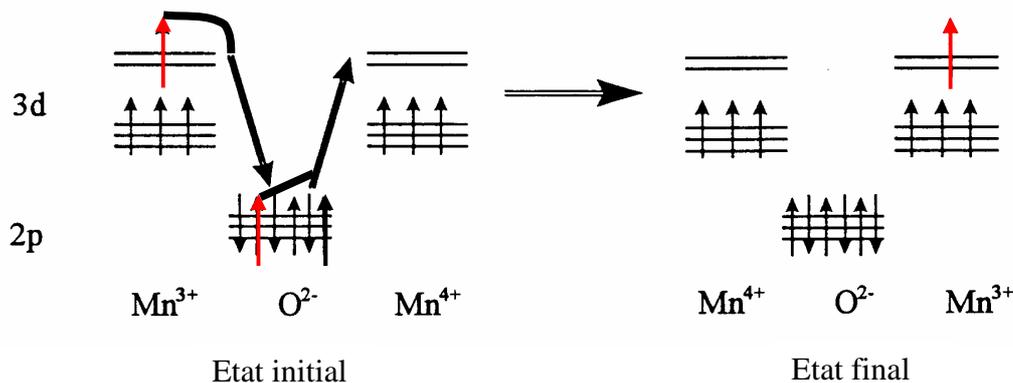


Figure I-7: Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre Mn^{3+} et Mn^{4+} via l'anion O^{2-}

Anderson et Hasegawa [25] ont généralisé le mécanisme de double échange en considérant les interactions entre une paire d'ions magnétiques à direction quelconque des spins. Ils ont montré que l'énergie du transfert de l'électron e_g de Mn^{3+} à son voisin Mn^{4+} est:

$t = t_0 \cos \frac{\theta}{2}$; t_0 est l'intégrale du transfert normale qui dépend des fonctions d'onde spatiale, le terme $\cos \frac{\theta}{2}$ est due à la fonction d'onde de spin et θ est l'angle entre les deux spins S_i et S_j des ions manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} . Dans le cas d'un couplage fort de Hund $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ (**figure I-8**).

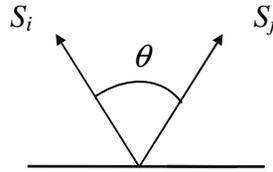


Figure I-8: Angle entre spins localisés d'ions manganèse voisins

Le processus de transfert d'électron lève la dégénérescence des configurations $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ et $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, menant à deux niveaux d'énergie $E_t = 0 \pm t_0 \cos \frac{\theta}{2}$. Le gain d'énergie de la configuration spins parallèles $\theta = 0$ qui maximalise t , révèle le caractère ferromagnétique de l'interaction de double échange. Néanmoins la dépendance angulaire en $\cos \frac{\theta}{2}$ du double échange est tout à fait différente de celle du super échange où le couplage entre les spins est proportionnel à $\cos \theta$. La compétition entre les interactions de super échange et de double échange est à l'origine de la complexité des diagrammes de phases magnétiques des manganites, en fonction du taux de substitution x aussi bien en site A qu'en site B de la perovskite. En effet De Gennes [26] a étudié le cas de la faible substitution x dans le composé $LaMnO_3$ et a montré qu'en général les électrons mobiles dans le réseau antiferromagnétique type A présentent une certaine inclinaison dans l'arrangement des spins. Tenant compte de cet ordre antiferromagnétique et de la dépendance en $\cos \frac{\theta}{2}$ dans l'énergie d'échange $t = t_0 \cos \frac{\theta}{2}$ démontrée par Anderson, De Gennes a trouvé que la configuration magnétique la plus adéquate est celle d'un état magnétique AB à spin "canté" (incliné) et que l'angle de cantage entre les aimantations des plans atomiques adjacents est proportionnel à la concentration des porteurs de charge.

II-4- Propriétés électriques des oxydes, Polaron Jahn-Teller

a- Définition d'un polaron

Un polaron est un électron se déplaçant dans un cristal, accompagné d'un nuage de polarisation ». Il attire alors les ions positifs et repousse les ions négatifs. La **figure I-9** illustre d'une manière schématique la formation d'un polaron.

b- Polaron Jahn- Teller

Le modèle de double échange (DE) de Zener ne fournit qu'une interprétation qualitative de la CMR. En effet des études ont montré que le mécanisme de DE tout seul est insuffisant pour expliquer les origines de l'effet de magnétorésistance colossale [27]. Dans ce contexte une certaine localisation de l'électron itinérant e_g par les distorsions Jahn-Teller des octaèdres d'oxygène entourant les ions manganèse Mn^{3+} a été considérée. Cette distorsion Jahn - Teller prend place lorsqu'un électron "saute" sur une orbitale e_g vide. Suite à ce saut d'un site à l'autre, l'électron déforme localement son environnement octaédrique et cette distorsion se propage dans le cristal. L'électron accompagné de cette distorsion du réseau forme une entité ou quasi particule appelée "polaron de réseau" ou "polaron Jahn- Teller". Entouré d'atomes d'oxygène, le polaron se comporte comme une particule chargée négativement avec une masse plus grande et une mobilité plus réduite que celle d'un électron isolé. Il attire alors les ions positifs et repousse les ions négatifs comme l'illustre la représentation schématique de la **figure I-9**.

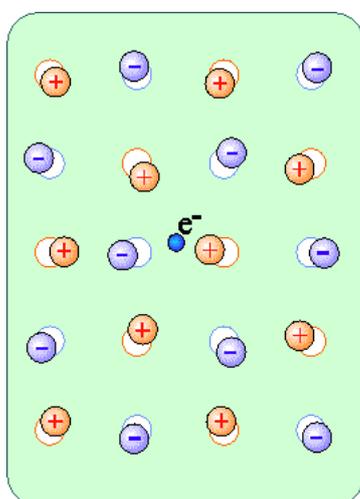


Figure I-9: Représentation schématique de la déformation du réseau ionique mettant en évidence les interactions du polaron avec les anions et les cations [28].

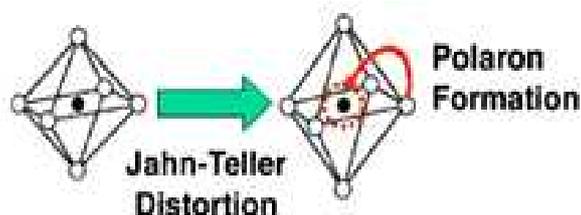


Figure I-10: Formation du polaron Jahn -Teller suite à la déformation de l'octaèdre MnO_6 de l'ion Mn^{3+} .

Dans les manganites la formation du polaron résulte de l'interaction d'un électron e_g de Mn^{3+} avec le réseau créant ainsi une déformation Jahn -Teller de l'octaèdre MnO_6 (**figure I-10**), ce qui forme un puits de potentiel qui piège l'électron. La polarisation du milieu suite à la

formation du polaron s'effectue jusqu'à une distance r_p (rayon du polaron). La taille du polaron dépend de l'interaction électron-réseau:

- Si cette interaction est forte, la distorsion autour du porteur de charge est limitée aux atomes plus proches voisins. On parle alors de petit polaron.

- Si cette interaction est faible (polaron peu lié au réseau), la charge peut se déplacer facilement d'un site à l'autre. Elle n'entraîne que des "petites" réorganisations de la polarisabilité, le polaron se déplace sans contrainte comme une charge quasi-libre. On parle alors de grand polaron.

Pour la première fois, cela a fourni un regard direct dans la formation de polaron dans un matériau CMR, indiquant que la localisation des électrons comme des polarons est une caractéristique déterminante de tous les matériaux CMR.

Selon le domaine de température envisagé, deux mécanismes de transport des polarons dans les solides peuvent être envisagés.

A des températures inférieures à la moitié de la température de Debye $\theta_D (T < \frac{\theta_D}{2})$, le mécanisme de conduction correspond à un saut assisté par phonons, qui peut être associé à un processus de saut à distance variable ou VRH, comme "variable range hopping", pour lequel la variation de la conductivité en fonction de T suit la loi de Mott.

Pour des températures supérieures à $\frac{\theta_D}{2}$, le mécanisme de conduction est selon le modèle par saut du petit polaron SPH, comme "small polaron hopping". Plus de détails sont indiqués dans le chapitre III de ce manuscrit.

II-5- Diagramme de phases du système $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

Les propriétés magnétiques et électriques des manganites sont très sensibles aux conditions d'élaboration en particulier, la température de recuit des échantillons [2, 29-31] ainsi qu'au taux de dopage de la terre rare. Une représentation schématique du diagramme de phases magnétiques et électriques du système $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (taux x de Ba en fonction de la température de transition) est représentée sur la **figure I-11**.

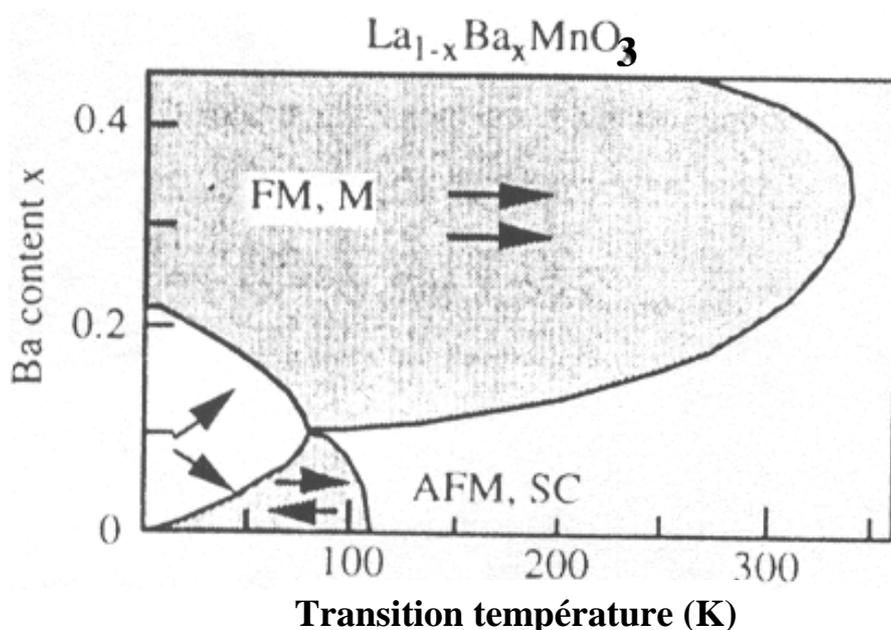


Figure I-11: Représentation schématique du diagramme de phases du système manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. AFM signifie antiferromagnétique, SC : semi-conducteur. LaMnO_3 devient ferromagnétique (FM) et métallique (M) si le La^{3+} est substitué par du Ba^{2+} . Des diagrammes de phases similaires ont été rapportés pour des substitutions par du Sr^{2+} ou Ca^{2+} [29].

Le comportement anti ferromagnétique isolant du composé mère non dopé LaMnO_3 est régi par des interactions de super échange entre ions manganèse via l'anion oxygène menant à une structure en couches de spins couplées antiferromagnétiquement et un ordre ferromagnétique dans une même couche [32] (**figure I-5 type A**). Un couplage ferromagnétique faible a été observé même dans ce composé non dopé et a été interprété comme une propriété intrinsèque [33] ou résultante d'un excès δ d'oxygène [29]. Si le taux de dopage augmente, une proportion de Mn^{3+} est transformée en Mn^{4+} et le comportement magnétique et électrique commence à changer. On remarque sur la **figure I-11** que pour un taux $x \leq 0.1$ et $T \leq 110\text{K}$ le système $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ peut demeurer AF, isolant (voir région symbolisée par deux flèches anti parallèles) alors que pour $x \leq 0.21$ et $T \leq 75\text{K}$ un état de spin canté, qui est un mélange de couplage antiferromagnétique et une légère composante ferromagnétique due à un couplage fort de Hund, se manifeste. Au-delà de 110 K et pour des concentrations faibles de Ba ($x \leq 0.15$) le comportement est paramagnétique. Pour des concentrations de Ba telles que $0.1 \leq x \leq 0.45$ le comportement est ferromagnétique métallique de DE de Zener.

II-6- Effet de la substitution en site B du manganèse par un élément de transition sur les propriétés magnétiques et électriques des manganites

Une grande partie des travaux de recherche effectués dans le domaine des manganites ont été focalisés sur les composés avec un taux de substitution $x = 0.33$, par exemple $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{0.33}\text{MnO}_3$. Ce choix est justifié par le fait que pour cette composition le ferromagnétisme et la magnétorésistance colossale sont optimales au voisinage des températures de transitions magnétiques et électriques [2, 29, 34]. Cependant ces températures de transition s'écartent d'avantage de l'ambiante (370 K pour Sr^{2+} [35], 260 K pour Ca^{2+} [36] et 350 K pour Ba^{2+} [3]). Un des moyens pour faire rapprocher les températures de transitions électrique et magnétique de l'ambiante, ce qui est préférable pour des applications potentielles se basant sur la CMR ou l'effet magnétocalorique (MCE), est de doper dans ces manganites prototypes le Mn par un métal de transition tel que le Fe, ou le chrome. La majorité des études de ce type de dopage ont été effectuées sur des manganites en Sr et Ca, mais rarement en système Ba. Nous développerons dans les chapitres III et IV, l'effet du dopage du Mn par du Fe sur les propriétés magnétiques et électriques ainsi que les mécanismes de conduction dans les manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et nous nous contentons de rappeler dans la partie suivante de ce chapitre bibliographique quelques résultats de la littérature des systèmes manganites en Sr et Ca.

a- Concept du polaron magnétique Jahn-Teller

Lorsque le dopage s'effectue par un ion de transition de rayon très voisin de celui du manganèse, par exemple le Fe^{3+} , respectivement Cr^{3+} ayant des rayons pratiquement égaux à Mn^{3+} , respectivement Mn^{4+} , on peut s'attendre à ce qu'il n'y ait pratiquement pas de distorsion de l'octaèdre MnO_6 due à un effet de taille (le facteur de Goldschmidt t_G ne varie pratiquement pas) et par conséquent pas d'influence structurale sur les propriétés physiques de ces manganites suite à ce type de substitution. Cependant le nombre d'orbitales e_g du manganèse diminue suite à cette substitution et les propriétés de magnéto transport seront donc gouvernées par les interactions d'échange magnétique et par le couplage électron phonon et électron-magnon émergeant de la distorsion Jahn-Teller. Cette distorsion Jahn-Teller génère des polarons dans le réseau cristallin qui tendent à localiser partiellement les porteurs de charge et par conséquent diminuer la conductivité [22]. Par ailleurs les polarons dans le réseau peuvent être à courte ou à longue portée. Cependant des résultats expérimentaux ont montré que les manganites à état de spin polarisé (demi-métaux) sont inhomogènes au point de vue magnétisme et le concept de polarons du réseau tout seul ne permet pas de bien expliquer les

propriétés de magnéto transport des manganites. Un autre concept de polaron magnétique Jahn-Teller a été proposé en se basant sur la diffusion neutronique et la spectroscopie Mössbauer de ce système de spins polarisés [37]. Dans le concept du polaron magnétique le porteur de charge est piégé, le long du système de spin polarisé dans une certaine direction, par un site ionique. Au-dessus de la température de transition isolant -métal, T_{IM} , notée aussi T_P , les polarons magnétiques précipitent dans une matrice paramagnétique. En diminuant la température ou en appliquant un champ magnétique, ces polarons magnétiques peuvent croître et générer une phase ferromagnétique, donnant lieu à une chute significative de la résistivité électrique. Par conséquent, il est d'une grande importance qu'une observation directe de polarons magnétiques doit être considérée dans les systèmes manganites où l'effet de distorsion due à la taille est pratiquement négligeable comme c'est le cas d'un dopage par Fe ou Cr, atomes les plus près du Mn dans le tableau périodique des éléments. D'un autre côté les atomes Mn, Fe et Cr à valence multiple ont une similarité dans les niveaux énergétiques. La structure électronique de Cr^{3+} étant la même que celle de Mn^{4+} , il y a alors une possibilité d'interactions de double échange entre Mn^{3+} et Cr^{3+} , comme il a été rapporté par Maignan et al. [38] pour le système $Sm_{0.56}Sr_{0.44}Mn_{1-x}Cr_xO_3$. Contrairement l'ion Fe^{3+} de structure électronique ($Ar\ 3d^5$) possédant deux électrons au niveau e_g (orbitale pleine), ne peut jouer aucun rôle dans les interactions de double échange (DE). Ahn et al. [36] ont observé que le dopage par du Fe en site Mn renforce le comportement anti - ferromagnétique et supprime les interactions de DE. Cette réduction du comportement ferromagnétique est en fait due à la diminution des couples $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ de DE et l'établissement de couples $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ de super échange. Cette coexistence de chaînes Mn-O-Mn et Fe-O-Fe renforce les inhomogénéités magnétiques.

Cai et al. ont observé des petits domaines ou "clusters" ferromagnétiques dispersés dans d'autres domaines antiferromagnétiques plus grands dans $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ [39]. Liu et al. ont étudié les propriétés de transport des manganites $Pr_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ dopés au Fe et ont montré que le mécanisme de conduction de leurs matériaux est régie par le saut à longue étendue du polaron ou ce qui est communément appelé VRH ("variable range hopping") [40].

b- Etat de verre magnétique dans les manganites dopés par un élément de transition en site Mn

Les états de verre magnétique (verre de spins ou petits domaines (clusters) de spin) sont fréquents dans les manganites dopés en site Mn, en particulier ceux dopés par du Fe.

Nous donnons à titre d'exemple dans ce chapitre bibliographique ce qu'ont trouvé Cai et al. dans leur étude du manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LCMFO) [39].

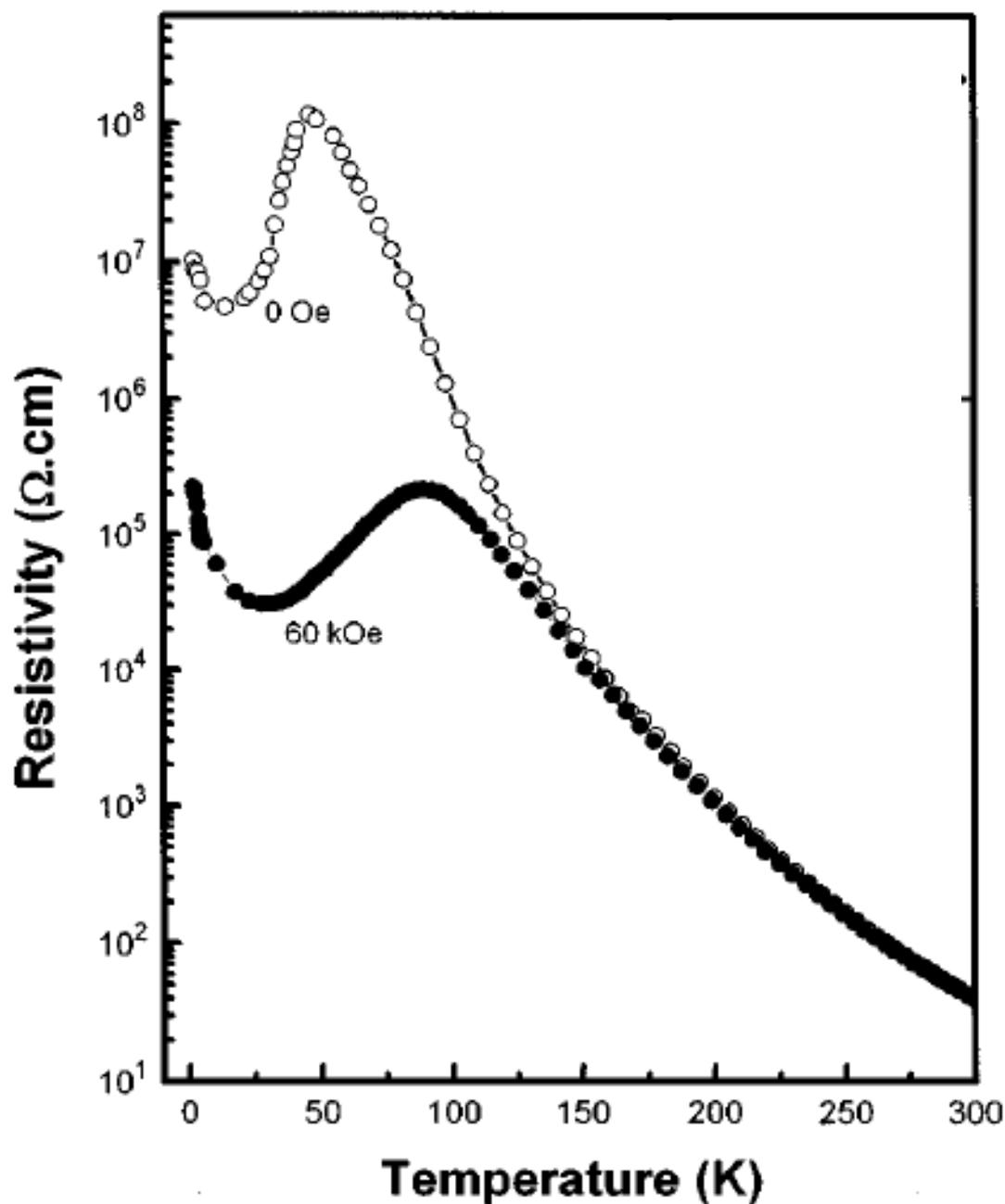


Figure I-12: Variation de la résistivité en fonction de la température ρ (T) sous deux différentes valeurs du champ magnétique du manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LCMFO) [39].

La **figure I-12** représente la variation de la résistivité en fonction de la température du composé LCMFO en absence de champ magnétique et sous un champ de 6 T (10 kOe= 1T). Sous champ nul cette courbe présente un creux profond vers environ 15 K et un pic intense vers 45 K. Le matériau présente un comportement métallique entre 15 et 45 K. A cette température 45 K, notée T_{MI} , le comportement électrique du matériau transite de métallique vers semi-conducteur (ou isolant). Alors que pour les températures plus faibles (au dessous de 15 K) le comportement est isolant. L'application du champ magnétique change considérablement le comportement électrique de LCMFO. En effet le minimum et le maximum se décalent vers des températures plus élevées (30 K et 90 K respectivement) et la résistivité décroît significativement à basse température. Donnant lieu à une magnétorésistance:

$$CMR = \frac{\rho_{0T} - \rho_{6T}}{\rho_{6T}} = 3,5.10^5\%$$

La figure **I-13** représente la variation de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ sous différents champs magnétiques appliqués en mode ZFC (on refroidit l'échantillon en absence du champ puis on applique le champ et on déclenche les mesures $M(T)$ tout en augmentant la température) et en mode FC (on refroidit sous champ puis on effectue les mesures tout en augmentant la température).

On remarque bien sur ces courbes que le comportement est paramagnétique vers les hautes températures. De plus l'amplitude de $M(T)$ est faible (surtout vers les basses températures) si on compare à celle d'un comportement ferromagnétique. D'un autre coté même à bas champ (100e) la courbe FC ne présente pas un changement de pente raide lorsque T décroît de la région à comportement paramagnétique (haute température) vers la région des basses températures. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de transition paramagnétique-ferromagnétique dans cette zone de changement de pente. Alors que le comportement électrique (figure **I-12**) présente une transition métal- isolant. De plus vers les basses températures le comportement n'est pas ferromagnétique (bifurcation très marquée entre les courbes ZFC et FC) alors qu'il est métallique puis isolant du coté électrique (figure **I-12**). Cette différence entre le comportement électrique et celui magnétique dans LCMFO peut être régie par des séparations de phases magnétique et électrique [41]. En examinant le comportement de l'aimantation $M(T)$ on constate que la courbe ZFC colle bien avec celle FC pour les hautes températures puis montre une chute très importante vers T_g (= 43K, très proche de la température de transition électrique T_{MI}) pour un champ faible de 10 Oe et que de plus en plus que le champ augmente cette chute devient de plus en plus faible donnant lieu à une bosse plus

large dont le maximum se décale vers les basses températures et que pour un champ de 6T, les deux courbes $M(T)$ ZFC et FC coïncident bien pour toute température. La bifurcation très prononcée à faible champ entre les deux régimes FC et ZFC à cette température T_g ($= 43$ K) donnant lieu à une forme en λ est un signe d'un état de verre magnétique dans LCMFO. Cet état de verre magnétique est un mélange de phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques (plus prépondérantes) et le comportement magnétique au dessous de T_g ne peut pas être complètement antiferromagnétique car la courbe FC demeure constante au dessus de T_g et ne présente pas de chute habituelle à une température de Néel T_N [39].

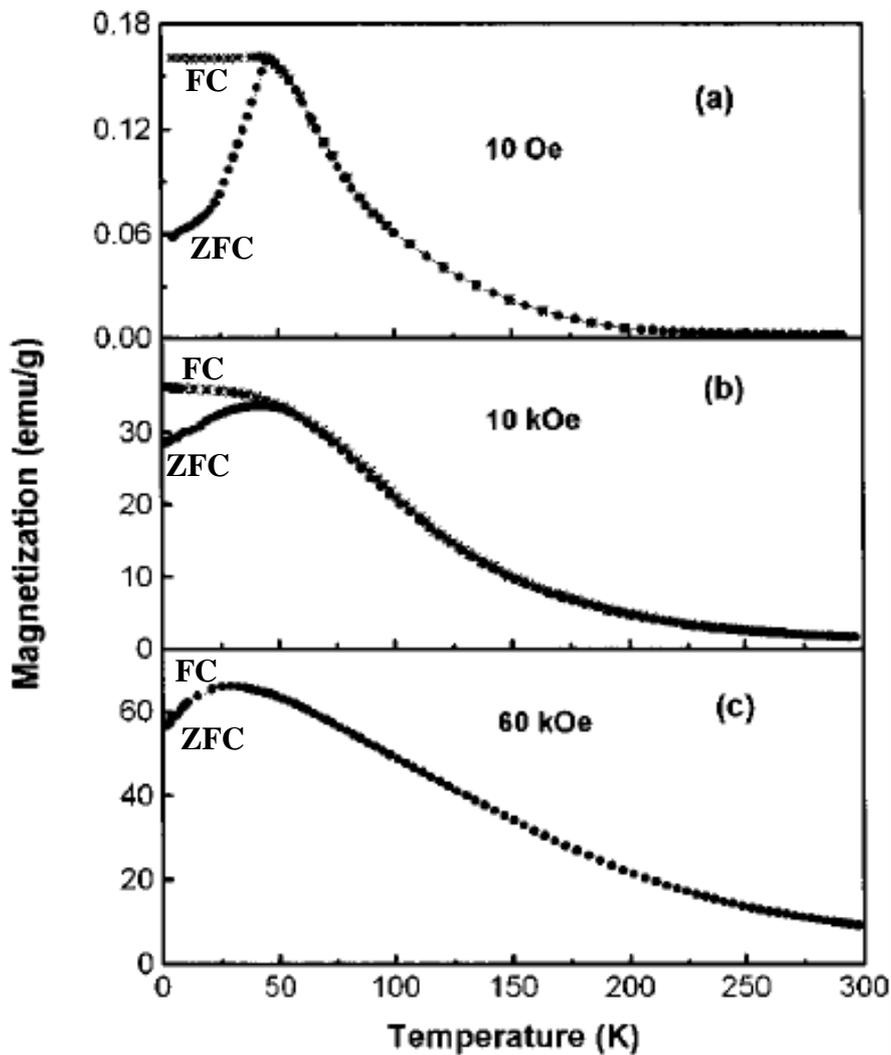


Figure I-13: Variation de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ en modes ZFC et FC sous différentes valeurs du champ magnétique du manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LCMFO) [39].

Références

- [1]G.H. Jonker, *Physica* **22**(1956) 707
- [2]R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331-2333.
- [3]S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6929-6933.
- [4]F. Bridges, C.H. Booth, G.H. Kwei, J.-J. Neumeir and G.-A. Swatzky, *Phys. Rev. B* **61**(2000) R9237-9240.
- [5]J. Yang, Y. Q. Ma, R. L. Zhang, B.-C. Zhao, R. Ang, W.-H. Song, Y.-P. Sun, *Solid State Commun.* **136** (2005) 268-272
- [6] M. Foldeaki, R. Chachine, T.K. Bose, *J. Appl. Phys.* **77** (7) (1995) 3528
- [7] Y. Su, X.J. Xu, Y.H. Zhang, *J. Magn. Mater.* **219** (2000) 183.
- [8] S. Zemni, M. Baazaoui, Ja. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine, *Mat. Lett.* **63**, 489-491(2009)
- [9] M. Foldeaki, R. Chachine, T.K. Bose, *J. Appl. Phys.* **77** (7) (1995) 3528
- [10] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature* **415** (2002) 150.
- [11] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103.
- [12] D.C. Worledge, G.J. Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5158.
- [13] G.J. Snyder, R. Hiskers, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**(1996) 14434.
- [14] G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy, *Solid State Commun.* **136** (2005) 114.
- [15] V. Sen, N. Panwar, G.L. Bhalla, S.K. Agarwall, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 1685.
- [16]R.Schannon.*Acta.Cryst.A*, **32**, 751, 1976.
- [17]V.Goldschmidt, *Geochemistry* (Oxford University Press) (1958)
- [18]J.B.A.A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen and B.O. Loopstra *J. Solid State Chem.* **3** (1971), p. 238.
- [19]S.Geller.*Crystallographic studies of perovskites-like compunds.IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. Acta Crystallographia*, **10**:243, 1957
- [20]W. C. Koehler and E. O. Wollan. *Acta Cryst.*, **6** :741, 1953.
- [21] M. Baazaoui, S. Zemni, M. Boudard, H. Rahmouni, A. Gasmi, A. Selmi, M. Oumezzine *Mater. Lett.* **63** (2009) 2167.
- [22]H.A.Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, **A161**, 220, 1937.
- [23]C.Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

- [24] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **10**, 87 (1959); P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959); J. Goodenough et al., *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961)
- [25] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 675.
- [26] P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)
- [27] A. J. Millis et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995)
- [28] J. T. L. Devreese, *Moles agitamentem. Ontwikkelingen in de fysika van de vaste stof. Rede uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van buitengewoon hoogleraar in de fysika van de vaste stof, in het bijzonder de theorie van de vaste stof, bij de afdeling der technische natuurkunde aan de Technische Hogeschool Eindhoven, March 9, 1979.*
- [29] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950)
- [30] L. Haupt, R. von Helmolt, U. Sondermann, K. Bärner, Y. Tang, E. R. Griessinger, E. Ladizinsky, and R. Braunstein, *Phys. Lett. A* **165**, 473 (1992). [Inspec] [ISI]
- [31] J. Cho, M. Gomi, and M. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1686 (1990).
- [32] E. O. Wohllan and W. C. Köhler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [33] G. Matsumo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [34] C.N.R. Rao and B. Raveau, *Colossal Magneto resistance charge ordering and related properties of manganese oxide* (World Scientific, Singapore, 1998).
- [35] Y. L. Chang, Q. Huang, and C. K. Ong, *J. Appl. Phys.* **91** (2002)2
- [36] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 15299
- [37] K. Ghosh, S.B. Ogale, R. Ramesh, T. Venkatesan, K.M. Gapchup, R. Bathe, S.I. Patil, *Phys. Rev.* **59** (1999) 533.
- [38] A. Maignan, F. Damay, A. Barnabe, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* **356** (1998) 1635.
- [39] J.W. Cai, C. Wang, B.G. Shen, J.G. Zhao, W.S. Zhan, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 1727.
- [40] J.-M. Liu, T. Yu, Q. Huang, J. Li, Z.X. Shen, C.K. Ong, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) L141.
- [41] J.E. Gordon, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 129.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II

Techniques expérimentales

Pour élaborer nos échantillons nous avons utilisé la méthode céramique classique en diffusion à l'état solide, pour toutes les compositions x . Les échantillons ainsi élaborés ont été caractérisés par des mesures de diffraction des rayons X sur poudre cristalline au technopole de Borj Cédria (Tunisie) et au LMGP de Grenoble et par diffraction neutronique à l'aide du diffractomètre **DIB** de l'ILL à Grenoble. Ces mesures nous ont permis, en utilisant la méthode de Rietveld et le logiciel FULLPROF, d'affiner la structure cristalline des échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

La morphologie de nos échantillons a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Philips XL 30, équipé d'un canon à électrons, avec une tension accélératrice de 20 kV et leur composition chimique a été déterminée par la technique de spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB.

Dans le but de voir l'influence de la substitution du manganèse par du Fe sur les propriétés magnétiques de ces échantillons, des mesures d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ et en fonction du champ $M(H)$ ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel à Grenoble dans la gamme de température 10 K - 300 K à l'aide du magnétomètre à extraction linéaire (nommé BS2) et dans la gamme 300 K – 400 K à l'aide d'un second magnétomètre (nommé BS1) fonctionnant à haute température, pour le composé non dopé, à base de lanthane.

La méthode des quatre pointes de Vander Paw fonctionnelle au laboratoire de physique des semi-conducteurs de la F.S. Monastir (Tunisie) nous a permis d'effectuer des mesures de résistivité électrique en fonction de la température (entre 80 K et 320 K) et d'étudier les phénomènes de transport électrique ainsi que les différents mécanismes de conduction dans ces matériaux. Des mesures plus précises et plus complètes (entre 4.2 K et l'ambiante) de la résistivité électrique en fonction de la température ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel à Grenoble sur trois échantillons de la série à base de Pr.

I- Elaboration des échantillons

La technique conventionnelle en diffusion à l'état solide ou méthode céramique nous a permis d'élaborer les manganites à base de lanthane $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et celles à base de Pr $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les deux composés mère $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ ont été dopés en site Mn en remplaçant une partie du manganèse par du Fe tel que ($0 \leq x \leq 0.2$) pour $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et ($0 \leq x \leq 0.15$) pour $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Les différents précurseurs que nous avons utilisés pour l'élaboration de nos échantillons par cette méthode sont : La_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaCO_3 , Mn_2O_3 et Fe_2O_3 tous de pureté supérieure à

Le premier traitement thermique consiste à porter l'échantillon à une température qui monte progressivement selon l'inertie du four puis se stabilise par la suite à 800°C pendant 24h. Ce premier traitement thermique inclut l'étape de décarbonatation pendant laquelle il y a élimination du dioxyde de carbone CO₂ et du dioxygène O₂.

Suite à cette première étape, les échantillons sont refroidis lentement puis sortis du four. Ils sont ensuite finement broyés dans un mortier en agate pendant une trentaine de minutes dans le but d'améliorer le mélange des grains, et surtout de réduire leur taille pour que la surface de réaction soit grande ce qui favorisera la diffusion en phase solide lors des prochains recuits thermiques. Suite à ce broyage les échantillons ont été mis dans des creusets de platine puis porté à une température de 1000°C pendant 24 h. Ces échantillons ont subi par la suite un deuxième broyage fin et un troisième traitement thermique pendant 72h à 1100°C. Par la suite ils ont été finement broyés de nouveau puis pastillés sous une pression de l'ordre de 4 tonnes par cm². Les pastilles obtenues sont mises dans des creusets de platine puis frittées pendant 72h à 1180°C.

Un traitement supplémentaire à température plus élevée (1400°C) pendant 48 h a été effectué au LMGP Grenoble sur quelques uns de nos échantillons.

Les matériaux ainsi élaborées ont subi un contrôle préliminaire par diffraction de rayons X pour contrôler la qualité cristalline et leur pureté.

II- Techniques d'analyses structurales sur poudre cristalline

II-1- Méthode de Debye et Scherrer

La **figure II-2** représente schématiquement le principe de la méthode de Debye et Scherrer.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ monochromatique sur un échantillon sous forme de poudre cristallisée, finement broyée. Le faisceau est diffracté par les plans réticulaires (hkl) en mode transmission. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Avec d_{hkl} : distance réticulaire

θ : angle de Bragg (rad)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

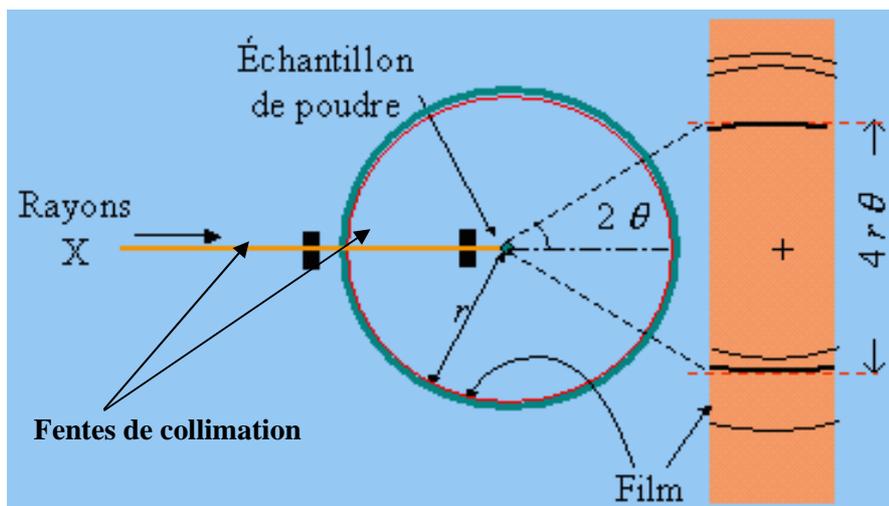


Figure II-2: Principe de la méthode de Debye et Scherrer

L'échantillon placé au centre de la chambre cylindrique de rayon r , est éventuellement mis en rotation autour de lui-même, pour amener le maximum de familles de plans (hkl) en position de Bragg. Les faisceaux diffractés font un angle 2θ avec le faisceau incident. Comme les cristallites sont orientées dans n'importe quelle direction tout en conservant la condition de Bragg, les raies diffractées se placent sur la surface de cônes dont le demi-angle au sommet (l'échantillon) est égal à l'angle 2θ . La méthode de Debye et Scherrer consiste à mesurer la longueur L correspondant à cet arc selon la relation $L = 4r\theta$. Par suite on remonte aux distances inter réticulaires et aux indices de diffraction h , k et l par la loi de Bragg et à l'aide des fiches ICDD ("International Crystallographic Diffraction Data") dont l'ancienne appellation est ASTM ("American Society for Testing Materials").

Cette méthode pratiquement ancienne et très lente au point de vue résultats et surtout ne permettant pas de quantifier avec précision les intensités des pics cristallins et ne fournissant aucune information sur le profil global du diagramme de diffraction a été pratiquement abandonnée dans les laboratoires de recherche mais reste toujours un bon support pédagogique pour la formation des étudiants.

II-2- Diffractomètre automatique à deux cercles

Avec le développement de l'instrumentation, les méthodes classiques de diffraction ont laissé place à des dispositifs très sophistiqués et performants permettant des mesures de diffraction de rayon X ou de neutrons très rapides et entièrement automatisées. C'est le cas en particulier du dispositif de diffractométrie à deux cercles sur poudre cristalline ou sur des films minces poly ou mono cristallins.

Dans notre étude nous avons utilisé un diffractomètre bien conçu pour l'étude des poudres cristalline.

b Principe général d'un diffractomètre automatique à deux cercles

Le principe d'un diffractomètre automatique à deux cercles (θ - 2θ) est donné à la **figure II-3-a**.

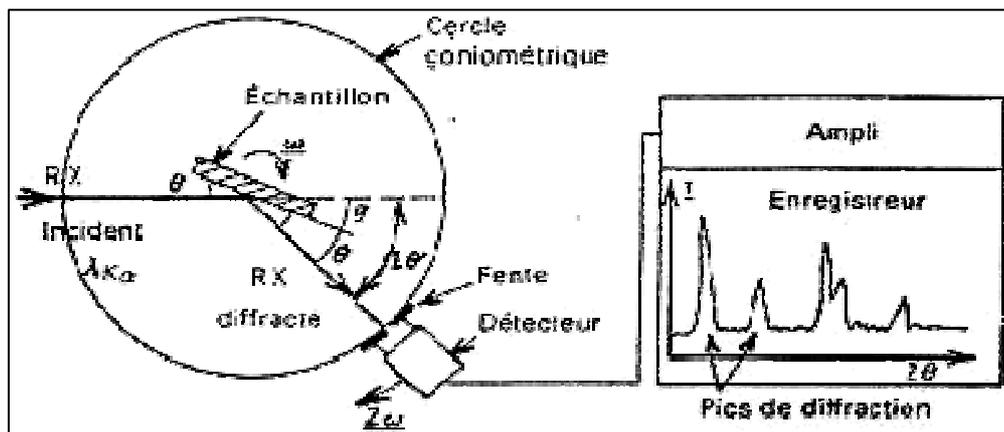


Figure II-3-a: Schéma de principe d'un diffractomètre automatique à deux cercles.

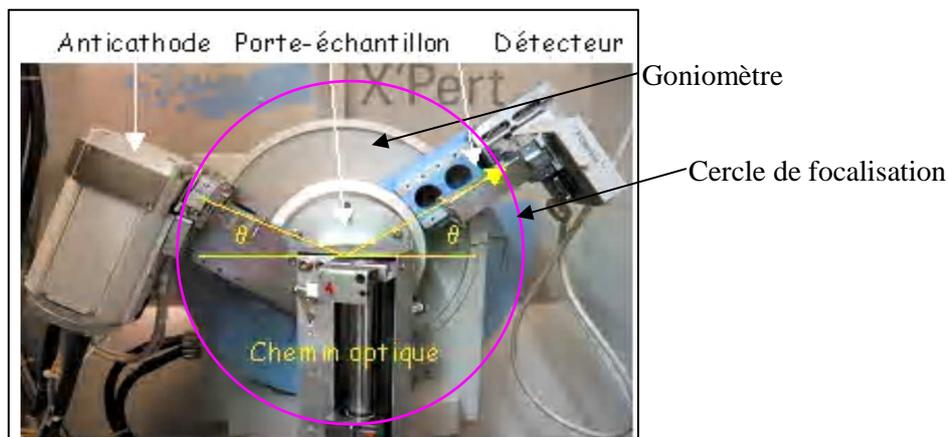


Figure II-3-b: Photographie d'un diffractomètre automatique à deux cercles.

Le faisceau de rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Une partie du faisceau est sélectionnée par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les rayons X

collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer le profil du diffractogramme de diffraction du rayonnement X. En particulier les positions angulaires de Bragg 2θ qui permettent l'identification des phases cristallines par des logiciels tels qu'EVA, Celref etc.... Ces positions angulaires des pics de diffraction sont ensuite identifiées en les comparant avec celles répertoriées dans le fichier de l'International Centre de Diffraction Data (ICDD) qui rassemblent toutes les données aux rayons X des structures connues. On peut alors, par comparaison avec ces fichiers, identifier un échantillon cristallin de structure inconnue.

L'analyse de tout le profil du diffractogramme par la méthode de Rietveld permet l'affinement de la structure cristalline (**voir paragraphe II-4**).

b Mesures des données expérimentales de diffraction RX

Les mesures de diffraction aux rayonnements X sur nos échantillons polycristallins ont été effectuées au sein du service des rayons X au technopôle de Borj Cedria (Tunisie) à l'aide du diffractomètre automatique à deux cercles "Panalytical X'Pert PRO Systems" (voir la **Figure II-3-b**), qui assure l'acquisition des données. Les caractéristiques de ce diffractomètre sont les suivantes :

- le rayon du goniomètre est de 240mm.
- le balayage angulaire est θ - 2θ en géométrie Bragg –Brentano (c. a. d. en réflexion) pouvant varier de 0° à 160° avec un pas de mesure réglable selon les besoins entre 0.0020 et 0.65° (ce système est sans monochromateur (système diffractant sélectionnant la raie $K\alpha_1$, de longueur d'onde 1.54056 \AA pour un tube au cuivre) permettant l'élimination de $K\alpha_2$).
- la fente de divergence est fixée à la valeur 0.25mm .
- la longueur d'onde est celle du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) avec filtre de nickel (Ni), ou du cobalt ($\lambda = 1.71 \text{ \AA}$) avec filtre de fer (Fe). Ce qui permet une bonne atténuation du diffractogramme de freinage (fond continu) ainsi que de la raie $K\beta$.
- le détecteur est le X' Celerator (détecteur multicanal).

Nous avons effectué aussi des mesures supplémentaires de DRX au LMGP Grenoble sur le diffractomètre **Bruker D8 advance** utilisant la radiation $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, muni d'un monochromateur avant en germanium qui permet de supprimer les longueurs d'onde $K\alpha_2$ du cuivre. Les échantillons sont analysés par balayage du domaine $2\theta = 10 - 110^\circ$ par pas de $0,015^\circ$ avec un temps de comptage de 10 s par pas.

II-3- Diffraction des neutrons

La diffusion totale des neutrons par un échantillon est la somme des contributions nucléaire et magnétique qui n'interfèrent pas entre elles. Il est ainsi possible de déterminer la structure cristallographique nucléaire et celle magnétique, et de manière simultanée.

a- Structure nucléaire

La diffusion et diffraction neutronique sont des techniques très puissantes et très coûteuses dont on ne fait recours que dans des cas où les rayons X ne peuvent pas suffire et satisfaire. Dans le cas de la diffusion qui est un phénomène plus général que la diffraction, les neutrons sont primordiaux surtout dans le cas des liquides (H_2O , acétamide, formamide etc..) où il y a des atomes légers comme l'hydrogène et l'oxygène (donc un pouvoir diffusant aux RX faible). Comme les neutrons interagissent avec les noyaux de la matière, ces neutrons vont donc être significativement diffusés par les liquides ou les solides amorphes ou diffractés par les milieux périodiques tels que les cristaux et on obtient un signal bien détectable et mesurable. Dans notre cas nous avons utilisé la diffraction neutronique pour mieux localiser les atomes d'oxygène et quantifier leur ' 'tilt' ' dans les sites octaédriques de la pérovskite.

b- Structure magnétique

Les neutrons sont des fermions, possédant donc de spins. Lorsqu'ils sont polarisés, ces spins constituent un moment magnétique nucléaire qui interagit avec les moments magnétiques de la matière (les deux cas extrêmes sont le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme). Dans le cas du ferromagnétique la maille cristalline est la même que la maille magnétique au moins dans la direction de l'aimantation du matériau, alors que dans le cas de l'antiferromagnétique la maille magnétique est une maille double dans cette direction. Entre ces deux états il y a des états intermédiaires (ferrimagnétisme, héliamagnétisme, spin ' 'canté' ' etc...). La diffraction des neutrons par le réseau de spins du matériau magnétique, grâce à l'interaction du moment magnétique des neutrons avec les moments magnétiques dans la matière explorée permet de voir le type d'arrangement des spins dans cette matière en particulier quantifier l'amplitude de l'aimantation dans un sens ou dans l'autre dans le matériau, trouver l'angle de ' 'cantage' ' entre les spins. C'est ce que nous envisageons étudier dans le cas du système des manganites $Pr_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ possédant plusieurs sous réseaux de spins (les sous réseaux des Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} et (Pr^{3+} , qui est contrairement au La^{3+} , magnétique)).

c- Dispositif Expérimental

Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées sur les deux séries d'échantillons $(La, Pr)_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ sur le diffractomètre à neutrons **D1B** de l'ILL Grenoble.

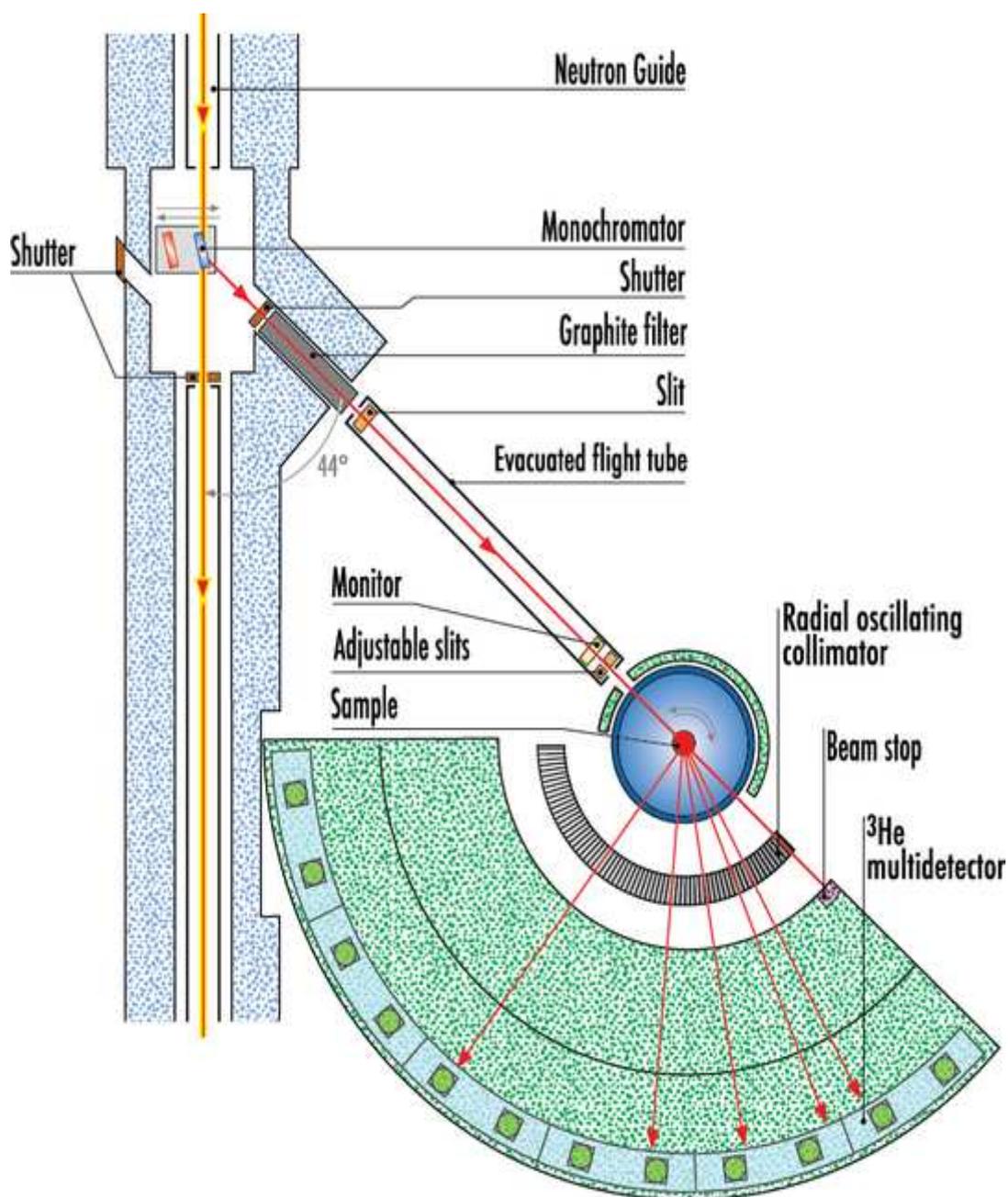


Figure II-4: Représentation schématique du diffractomètre à neutrons, le **D1B** de l'ILL de Grenoble

Le **D1B** est un diffractomètre deux axes (monochromateur et échantillon) à haut flux situé sur le guide d'onde des neutrons H22, à l'ILL de Grenoble (**figure II-4**). Les longueurs d'onde utilisées sont $\lambda = 2.52\text{\AA}$ (à basse température), sélectionnée grâce à un monochromateur de graphite pyrolytique et $\lambda = 1.28\text{\AA}$ (à haute température) avec un monochromateur de Ge (311) [1]. Le calibrage de la longueur d'onde est réalisé avec un échantillon référence d' Al_2O_3 . La réflexion de Bragg sur ce monochromateur se fait à un angle de $44^\circ 2'$. La taille du faisceau est d'environ $2 \times 5 \text{ cm}^2$. Les neutrons diffusés sont collectés par un multi détecteur courbe au

$^3\text{He/Xe}$, comprenant 400 cellules actives [1]. Le flux de neutrons très important couplé au système multi détecteur permet l'enregistrement d'un diagramme exploitable en 1-2 minutes seulement. Ce diffractomètre possède un faible bruit de fond car il est situé loin du réacteur.

II-4- Principe de l'affinement de la structure cristalline par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [2] est une méthode d'analyse en diffractométrie des rayons X ou de neutrons sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle pour que le diffractogramme simulé soit le plus proche envisageable du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

La base de la méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. Si on connaît :

- la structure du cristal
- la nature et la position des atomes au sein de la maille
- les facteurs de diffusion atomiques
- les coefficients d'absorption.

Alors on est capable de déterminer la position des pics de diffraction, mais aussi leur aire à un facteur près (ce facteur dépend de la puissance de la source du rayonnement, du rendement du détecteur, etc...).

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique, à priori, sans signification spécifique, par exemple une fonction gaussienne, lorentzienne, ou une fonction de pseudo-Voigt (qui est un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne), et affiner sa largeur à mi-hauteur \mathbf{H} (FWHM, "Full Width at Half Maximum" en anglais). On a par conséquent autant de largeurs à affiner que de pics.

Cependant, on sait que la largeur est une fonction dépendante de la position 2θ du pic de diffraction, on peut par conséquent lier les largeurs des pics appartenant à une même phase par cette fonction et affiner les paramètres de la fonction.

Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit [3]:

$$M = \sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée, w_i est le poids associé à l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par moindres carrés, w_i est pris égal à $\frac{1}{Y_{ci}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est le nombre de coups calculés au pas i et défini par [3]:

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k J_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

Où ϕ = indice de sommation sur les différentes phases en présence,

k = indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas angulaire i ,

Avec

Y_{bi} intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$

S_{ϕ} facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées,

$J_{\phi k}$ facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion

$Lp_{\phi k}$ facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité

$O_{\phi k}$ fonction d'orientation préférentielle

A facteur d'absorption

$|F_{\phi k}|$ facteur de structure

$\Omega_{i\phi k}$ fonction de profil expérimental décrivant les pics

La fonction de Voigt Ω_{ik} peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [4], qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta)$$

η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximale, la largeur à mi-hauteur FWHM:

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$$

Les premiers paramètres U , V , et W , liées à l'instrumentation sont ajustables, tout comme le paramètre de mélange η .

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld procèdent par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées.

On utilise fréquemment le facteur de profil du spectre pour rendre compte de la qualité de l'affinement :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k}$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « *goodness of fit* » : χ^2

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \text{ avec}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i \cdot Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \cdot Y_i^2 \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement.

Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.

L'affinement peut commencer en effectuant dans l'ordre:

- 1) Les trois premiers termes du polynôme représentant le bruit de fond
- 2) Le zéro
- 3) Le facteur d'échelle
- 4) Le W

- 5) Les facteurs a , b , c et α , β , γ (attention, ne pas raffiner les angles : 90, 120, ...)
- 6) U et V
- 7) Ensuite, on décoche tout (c'est-à-dire on fixe tous les paramètres ci-dessus)
- 8) On raffine les facteurs x , y , z des différents éléments.
- 9) Ne jamais affiner les positions fixes (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, ...)
- 10) Affiner les orientations préférentielles (c'est-à-dire les grains s'orientent, non pas totalement d'une manière aléatoire, mais préférentiellement selon une ou plusieurs directions particulières) tout en veillant à ne jamais affiner en même temps les orientations préférentielles et les positions atomiques car les deux ont une influence sur l'intensité des raies).

III- Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

III-1- Principe de fonctionnement

La **figure II-5** ci-dessous illustre le schéma de principe d'un MEB:

Dans une colonne sous vide secondaire (10^{-6} Torr) un "canon à électrons" permet de produire une sonde électronique fine. Un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs) jouant le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que celui des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique, permet de focaliser le faisceau incident des électrons sur l'échantillon. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau incident et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision ou à toute une gamme de balayages plus lents. Les lentilles électromagnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la **colonne électronique**.

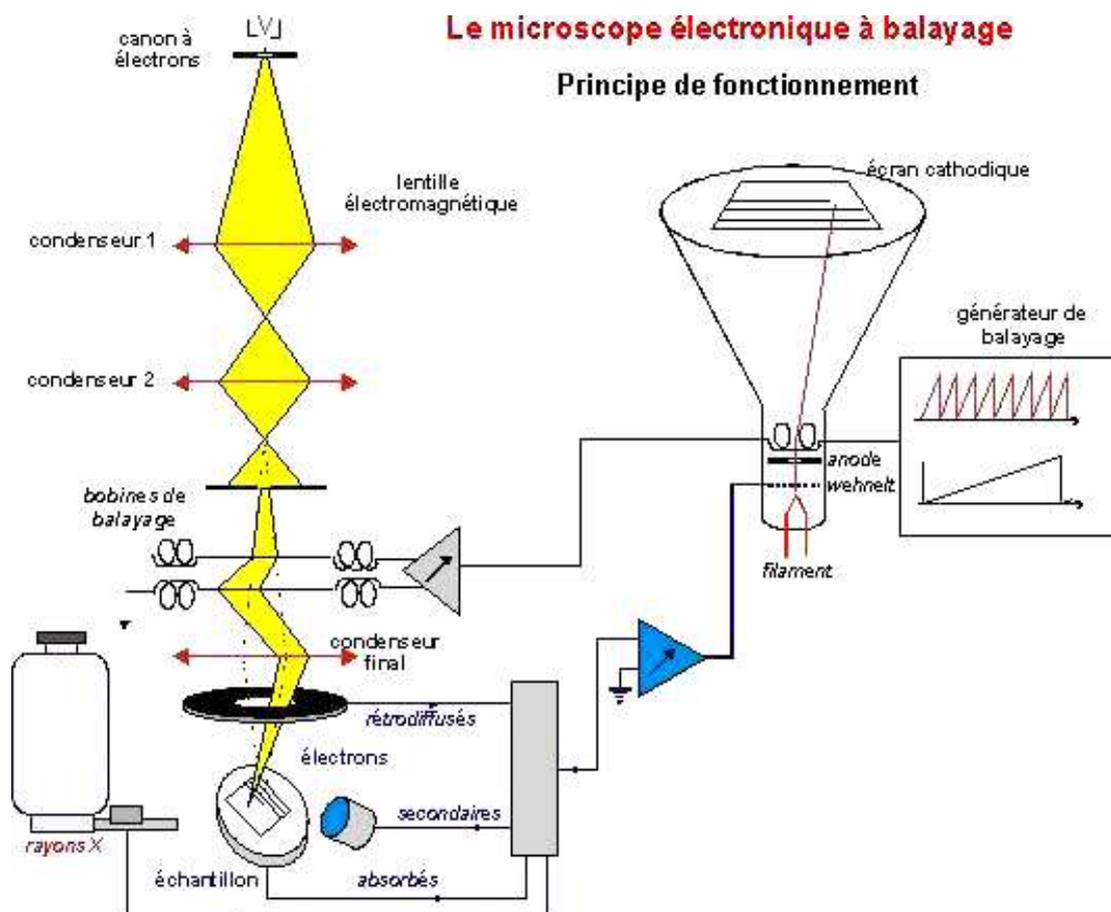


Figure II-5: Schéma du principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage.

III-2- Interaction électrons- matière

L'interaction entre la sonde électronique incidente et l'échantillon génère plusieurs types d'émission : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, fluorescence X ou électron Auger etc...

a- Les électrons secondaires

Lors d'un choc entre électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de l'atome provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Cet électron éjecté est appelé électron secondaire. Ces électrons possèdent généralement une énergie faible (environ 50eV). Ce type d'image possède la meilleure résolution et permet de visualiser les contrastes topographiques et morphologiques de la surface de l'échantillon.

b- Les électrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30keV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent provenir d'une profondeur plus importante, ce qui permet d'effectuer grâce au contraste de numéro atomique Z, une image avec un contraste chimique, sauf qu'on perd en résolution et l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

c- Les photons et électrons Auger

Un électron primaire, du faisceau incident, peut éjecter un électron d'une couche profonde d'un atome de l'échantillon. Cet atome passe dans un état excité et "cherche" à repasser à l'état fondamental d'équilibre par émission:

- soit d'électrons Auger
- soit de rayonnements X caractéristique de l'atome excité
- soit émission de lumière de longueurs d'ondes visibles sur certains matériaux: cathodoluminescence.

Les électrons Auger qui sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. On parle alors d'analyse Auger ou de spectrométrie Auger.

Le niveau du vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, de l'ordre de 10^{-10} Torr.

III-3- Détection d'électrons

En MEB on détecte généralement les électrons secondaires (mode "SE") et ceux rétrodiffusés (mode "BSE").

Les différents détecteurs servant à capter les flux d'électrons rétrodiffusés ou secondaires sont eux aussi situés dans la chambre porte échantillon, directement en regard de la surface à observer. Souvent pour cartographier l'échantillon on détecte les électrons

secondaires sauf dans certains cas où on soupçonne la présence de phases secondaires on fait recours aux électrons rétrodiffusés.

a- Détection d'électrons secondaires

Les électrons secondaires sont issus suite à des collisions inélastiques avec les électrons périphériques des couches atomiques. Ces électrons de basse énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

b Détection d'électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés est donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent. Elle dépend donc de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. Ainsi l'image obtenue en électrons rétrodiffusés est caractéristique de la composition chimique : elle donne la distribution des diverses phases dans la "poire" d'émission analysée, en fonction de leur teneur en éléments relativement lourds. Si le détecteur est fixé à un angle petit par rapport au faisceau incident, les phases riches en éléments lourds (Z grand) vont apparaître plus claires que les autres avec moins d'éléments lourds. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal. Ce mode BSE permet donc de distinguer entre différentes phases dans l'échantillon.

III-4- Analyse chimique par la technique en dispersion d'énergie X (EDX)

Le microscope électronique à balayage moderne, est aujourd'hui généralement équipé d'un spectromètre de détection des émissions X, qui le transforme en un puissant outil d'analyse. L'analyse chimique de l'échantillon réalisée grâce à ces spectromètres, exploite les phénomènes d'excitation ou de désexcitation de l'électron atomique de l'échantillon. Pour l'analyse X, le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes. Lors de la désexcitation, le remplissage des niveaux énergétiques de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse des ces rayons permet

d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. En détectant ces rayons X, on peut identifier les éléments contenus dans l'échantillon (analyse qualitative), mais on peut aussi déterminer la concentration de ces mêmes éléments (analyse quantitative).

IV- Magnéto­métrie: Magnéto­mètres à extraction linéaire BS₁ et BS₂

Les mesures magnétiques permettent de déceler le comportement des différents échantillons en fonction de leur composition chimique pour le domaine des basses et hautes températures et en particulier une éventuelle transition magnétique à une température donnée. Dans le cas où la terre rare est non magnétique (cas de La³⁺) le magnétisme provient pour ces manganites des ions manganèses.

Il est donc possible en exploitant l'aimantation à saturation dans les courbes M(H), en appliquant un champ magnétique suffisamment intense, de comparer le taux expérimental des ions manganèse Mn à leur taux nominal. Dans le cas où la terre rare est magnétique ceci est généralement délicat et des recours à des diffractions neutroniques sont nécessaires, comme on le verra dans le chapitre IV.

Ces mesures d'aimantation peuvent être réalisées sous champ constant et à température variable (courbe M(T)), à température constante et sous champ variable (courbe M(H)) ou sous champ variable et à différentes températures (isothermes M(T, H) pour une étude magnéto­calorique).

Pour la détermination des différentes propriétés magnétiques de nos échantillons, nous avons utilisé deux magnéto­mètres à extraction linéaire BS1 et BS2 situés au laboratoire Louis Néel à Grenoble, fonctionnant respectivement à haute (resp.) à basse température, afin de mesurer l'aimantation en fonction de la température ou en fonction du champ appliqué.

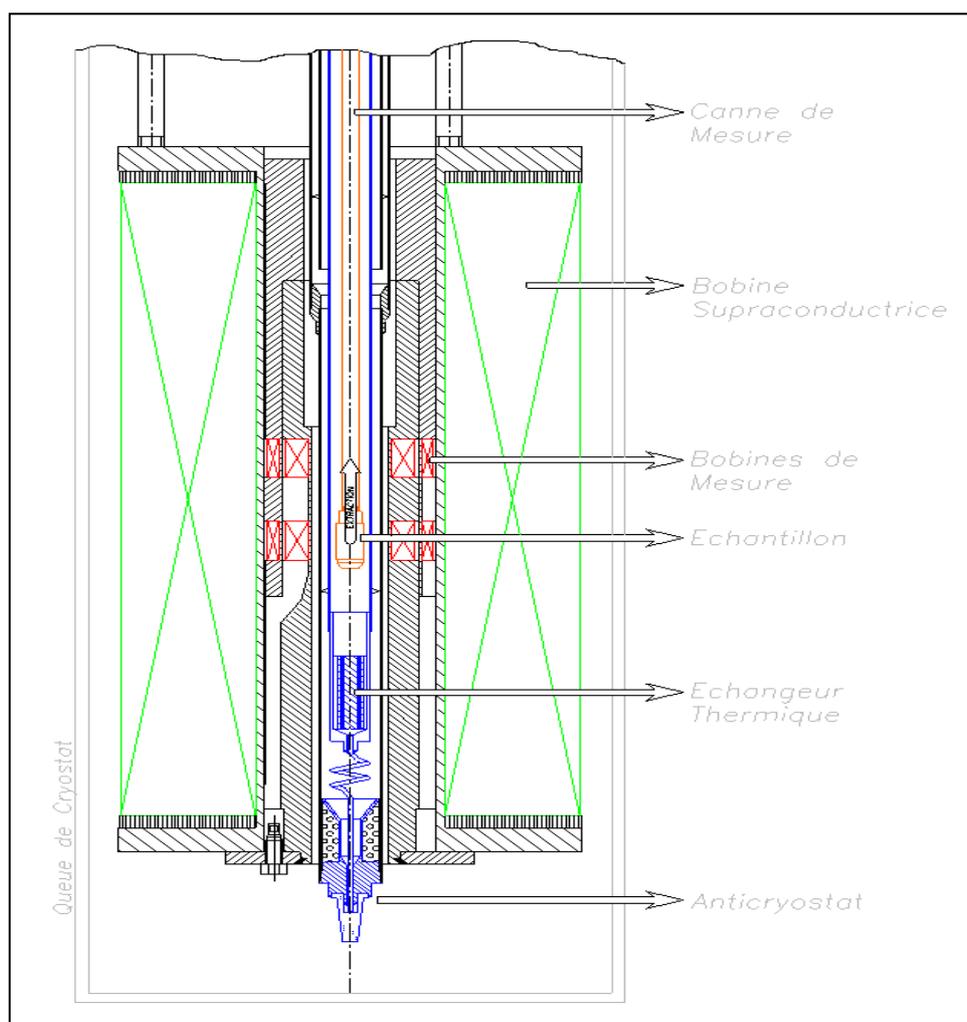


Figure II-6: Schéma du principe du magnétomètre BS1 et BS2.

Le principe du magnétomètre à extraction (extraire la tige de la bobine pour créer une variation du flux) BS1 ou BS2 (**figure II-6**) est le suivant : La circulation d'un courant dans les bobines supraconductrices extérieures crée un champ magnétique ($B = \mu_0 H$ inférieur à 7T pour BS1 et inférieur à 11T pour BS2) qui va entraîner l'apparition d'une aimantation dans l'échantillon. Cette aimantation est alors mesurée par extraction de la canne dans un dispositif de détection constituée de deux bobines en sens inverse montées en série, grâce à la variation du flux induite par le mouvement de l'échantillon passant du centre de la 1^{ère} bobine au centre de la 2^{ème} bobine.

La différence entre ces deux magnétomètres se manifeste au niveau du fonctionnement: le magnétomètre BS1 fonctionne sans avoir besoin d'une circulation d'hélium, alors que le magnétomètre BS2 en a besoin. Ceci peut être expliqué par le fait que la circulation d'hélium

assure le refroidissement du système, puisque le magnétomètre BS2 permet d'avoir les mesures d'aimantation à basse température.

Les performances et caractéristiques des deux magnétomètres sont indiquées dans les tableaux suivants :

- Magnétomètre BS1 (7 Tesla):

Ce magnétomètre permet de réaliser des mesures d'aimantation à haute température. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-dessous:

| Gamme de Température (K) | Champ magnétique | Porte échantillon en cuivre, Dimension du porte échantillon |
|--------------------------|--|---|
| de 300 à 900 K | 7 T $\Delta H = 100 \text{ Oe ou } 10^{-2} \text{ T}$ | $\phi = 4.5 \text{ mm,}$ $h = 5 \text{ mm.}$ |

- Magnétomètre BS2 (11 Tesla):

Ce magnétomètre permet de réaliser des mesures d'aimantation à basse température.

| Température (K) | Champ magnétique | Porte échantillon en plastique, Dimension du porte échantillon |
|-----------------|---|--|
| de 10 à 300 K | 11 T $\Delta H = 100 \text{ Oe ou } 10^{-3} \text{ T}$ | $\phi = 6 \text{ mm,}$ $h = 6 \text{ mm.}$ |

La porte échantillon, renfermant la poudre, est une capsule en plastique pour les manipulations à basse température, et en cuivre pour les hautes températures. Ce porte échantillon est introduit dans la canne du magnétomètre. Cette canne est animée d'un mouvement vertical rectiligne. Après avoir vérifié que notre porte échantillon se trouve dans le vide (cas du magnétomètre BS2), on introduit la canne dans l'anticryostat (ces deux magnétomètres BS1 et BS2 utilisent l'anticryostat pour réguler la température de l'échantillon). Une vanne solidaire du magnétomètre permet la circulation de l'hélium. Les deux magnétomètres sont pilotés par un ordinateur.

V- Effet magnétocalorique, principe de la réfrigération magnétique

V-1 Effet magnétocalorique

Le principe de refroidissement magnétique repose sur les propriétés magnétocaloriques (effet magnétocalorique) de certains matériaux à des températures proches de leur température de transition magnétique à laquelle la variation d'entropie magnétique ΔS_M est maximale. Ces matériaux ont la propriété de s'élever en température, ΔT , lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, et se refroidissent de ce même ΔT lorsque ce champ est éliminé. Ce changement de température est dû à la structure moléculaire des matériaux appartenant à la famille des lanthanides tels que le gadolinium Gd et dans certains manganites. Suite à l'application d'un champ magnétique les moments magnétiques du matériau vont s'aligner, et le système de spins tend vers un état ordonné, ce qui diminue l'entropie magnétique S_M . L'entropie perdue par le système de spins sera transférée au réseau car l'entropie totale (celle de spins et celle du réseau) demeure constante puisqu'il s'agit d'une aimantation adiabatique, ce qui se traduit par **un échauffement** du composé (voir **Figure II-7-a**). Pour rétablir sa température initiale T le matériau magnétique évacuera une chaleur Q_1 vers la source chaude (milieu extérieur) grâce à la circulation d'un fluide caloporteur. Inversement la suppression du champ favorise le désordre des spins qui se répartissent aléatoirement de nouveau tendant vers un système désordonné d'entropie magnétique S_M plus élevée, donc une entropie du réseau plus basse, ce qui fait baisser la température du matériau à la valeur $(T - \Delta T)$.

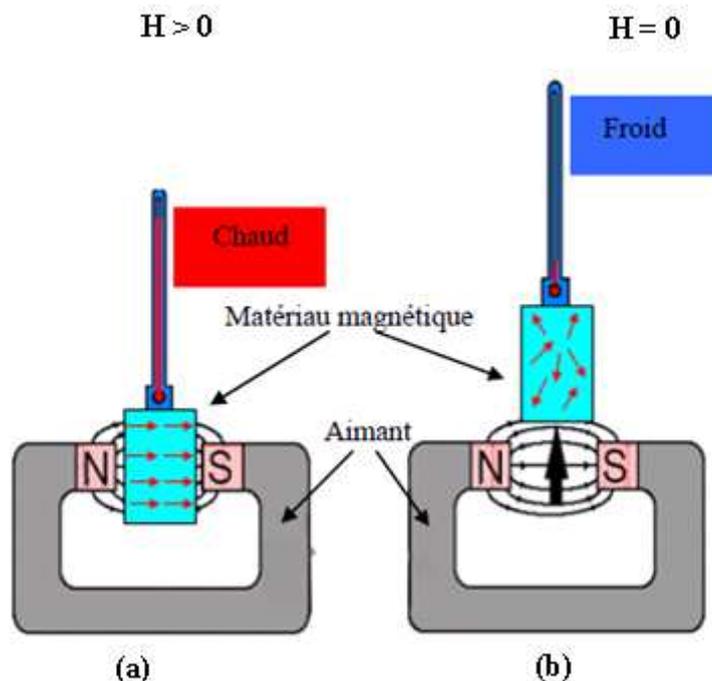


Figure II-7: Schéma de principe de l'effet magnétocalorique.

Pour rétablir sa température initiale T le matériau magnétique absorbe une quantité de chaleur Q_2 de la source froide (substance qu'on veut refroidir) **C'est le refroidissement par désaimantation adiabatique (voir Figure II-7-b)** et le cycle magnétique reprend de nouveau.

L'effet magnétocalorique est maximal au voisinage de la température de transition magnétique et dépend de la nature des transitions. Il devient très important dans le cas des transitions de premier ordre où l'aimantation évolue très rapidement avec la température. On parle de transition de premier ordre quand la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs est discontinue et de transition de second ordre quand la dérivée première de l'énergie de Gibbs est continue et la dérivée seconde est discontinue. Plus simplement, une transition de premier ordre est abrupte dans la courbe $M(T)$ alors qu'une transition de second ordre est plus étalée.

Dans les conditions adiabatiques, l'entropie totale est constante à cause de l'absence d'échange thermique avec l'extérieur. Dans ce cas, l'entropie du réseau S_R et l'entropie électronique S_E varient de $\Delta(S_R+S_E) = -\Delta S_M$ pour satisfaire la condition $\Delta S = 0$. L'entropie électronique étant faible pour des températures suffisamment élevées (voisinage de l'ambiante), on la néglige souvent. Ainsi, la variation ΔS_R de l'entropie du réseau provoque un changement de la température du matériau magnétique en augmentant, respectivement, diminuant l'intensité des vibrations du réseau selon la suppression, respectivement, l'application d'une variation ΔH du champ magnétique. Ce changement de température est appelé variation de la température adiabatique $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$. Le schéma de la **Figure II-8** illustre la relation entre la variation de l'entropie magnétique isotherme et la variation de la température adiabatique. Cette figure montre l'entropie totale d'un matériau ferromagnétique pour deux champs magnétiques différents H_I et H_F , avec $H_F > H_I$. Les quantités $\Delta S_m(T, \Delta H)$ et $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ sont données pour une température T et une variation du champ $\Delta H = H_F - H_I$.

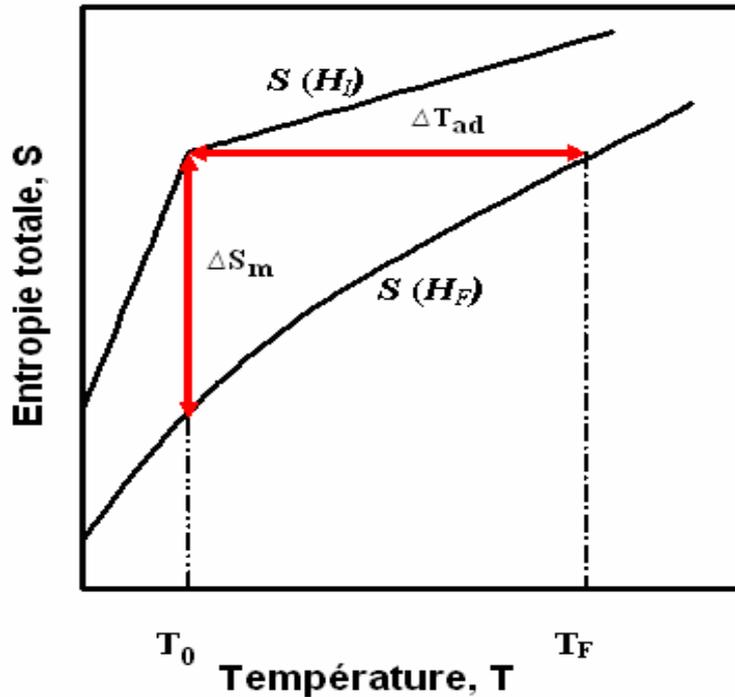
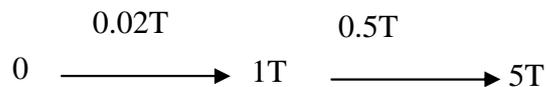


Figure II-8: évolution de l'entropie ΔS_M

V-2 Mesures de l'aimantation et calcul de l'effet magnétocalorique

Les courbes isothermes d'aimantation sont tracées à partir des mesures de l'aimantation en fonction du champ H et de la température T $M(H,T)$. Les mesures correspondantes ont été effectuées au voisinage de la température de transition magnétique (température de Curie, T_C , dans notre cas) dans un intervalle de champ magnétique compris entre 0 et 5 T avec les pas suivants :



La gamme de température analysée est comprise entre $T_C - 50$ K et $T_C + 50$ K, avec un pas de 3 K.

La variation de l'entropie magnétique - ΔS_M en fonction de la température a été déterminée à partir de ces isothermes (**Figure II-9 - a**), pour différentes variations du champ magnétique (**Figure II-9 -b**), à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \sum_j \frac{M(T + \Delta T, H_j) - M(T, H_j)}{\Delta T} \Delta H_j$$

Cela revient, pour chaque température, à calculer l'aire entre les deux isothermes autour de la température en question dans la plage de champ voulue divisée par la différence de température entre ces deux courbes.

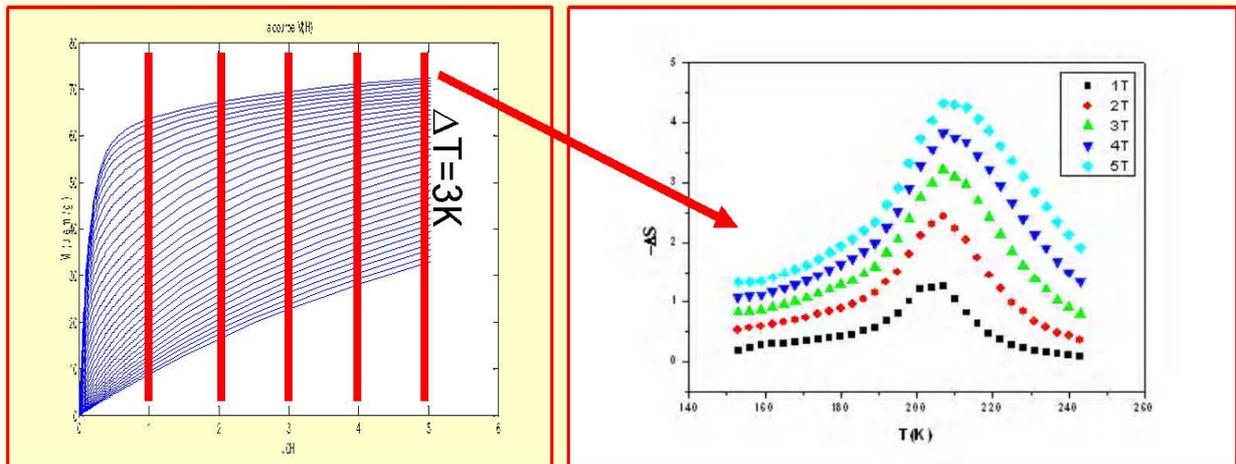


Figure II-9: A gauche : Exemple d'isothermes $M(H, T)$. A droite : la variation de l'entropie magnétique correspondante $-\Delta S_M$ en fonction de la température, déduite de ces isothermes pour différentes valeurs du champ magnétique H .

Aux alentours de la variation d'entropie maximale, en axe de température, les matériaux magnéto-caloriques peuvent être comparés entre eux par leur puissance frigorifique relative ou RCP comme relative cooling power définie par la relation :

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM}$$

et représentée sur la **figure II-10**

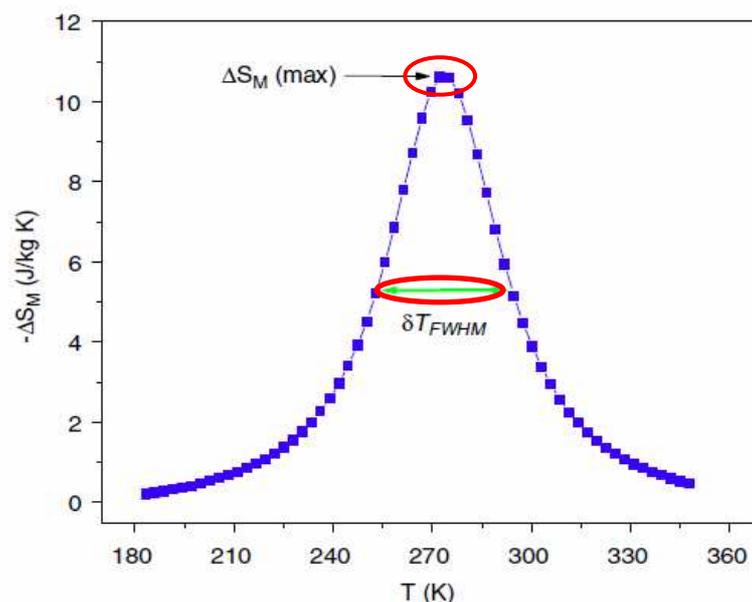


Figure II-10 : Illustration de la méthode pour la détermination de la puissance frigorifique des matériaux par le RCP

V-3 Principe de la réfrigération magnétique

Le principe de fonctionnement de la réfrigération magnétique se décompose en quatre étapes:

- **Aimantation adiabatique:** L'intensité du champ magnétique H est augmentée de manière à ajuster la température du matériau à celle du réservoir chaud.
- **Transfert isotherme d'entropie:** Le matériau est mis en contact thermique avec le réservoir chaud. L'intensité de H est augmentée lentement de manière à avoir un transfert d'entropie du matériau vers le réservoir chaud à température constante.
- **Désaimantation adiabatique:** On isole le matériau thermiquement puis on baisse rapidement l'intensité de H pour ajuster la température du matériau à celle du système à réfrigérer.
- **Transfert isotherme d'entropie:** Le matériau est mis en contact thermique avec le système à réfrigérer. On diminue lentement l'intensité de H de façon à avoir un transfert d'entropie du système vers le matériau à température constante. Le cycle peut alors recommencer.

V-4 Cycles pour la réfrigération magnétique

En général, un cycle de réfrigération magnétique consiste en l'aimantation et la désaimantation, au cours desquelles la chaleur est respectivement rejetée et absorbée. Les cycles possibles sont: le cycle de Carnot, le cycle magnétique d'Ericsson, le cycle de Stirling, et le cycle magnétique de Brayton. Parmi ces cycles, les cycles d'Ericsson et de Brayton sont applicables pour la réfrigération magnétique autour de la température ambiante.

V-4-1 Cycle magnétique d'Ericsson

La **figure II-11** décrit les différentes étapes thermodynamiques à partir des courbes de variation de l'entropie $S(T, H)$.

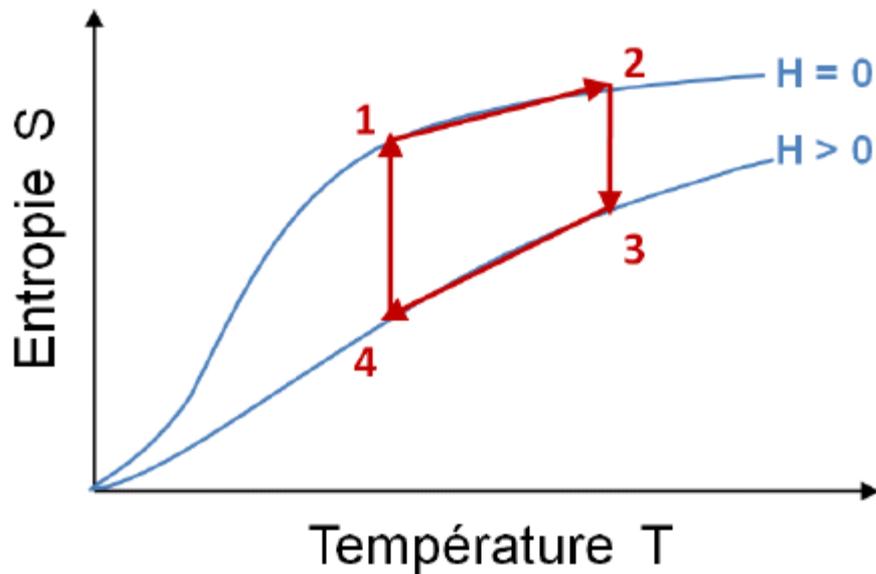


Figure II-11 : Cycle magnétique d'Ericsson

Lors du processus isochamp (champ magnétique constant nul ou H_{\min} (1- 2)), le matériau absorbe la chaleur stockée dans le régénérateur lors du processus isochamp H_{\max} (3-4). Pendant le processus isotherme (2-3), le matériau est aimanté et transfère sa chaleur au régénérateur. Lors du deuxième processus isochamp (3-4), le matériau perd de la chaleur au profit du processus (1-2). Au cours de sa désaimantation (processus (4-1)), le matériau va réabsorber la chaleur du régénérateur.

V-4-2 Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton est l'un des cycles les plus basiques de la réfrigération magnétique. Le mécanisme du cycle, représenté sur la **figure II-12**, repose sur deux étapes isochamps et deux étapes adiabatiques (entropie totale constante). Lorsque le matériau réfrigérant est soumis adiabatiquement à un champ magnétique (1-2); son entropie totale reste constante pendant que sa température augmente. La chaleur du matériau est ensuite évacuée (2-3). Par désaimantation adiabatique, le matériau est refroidit (3-4). Dans la dernière étape (4-1), la chaleur peut être absorbée par la source chaude conduisant à un refroidissement supplémentaire du système.

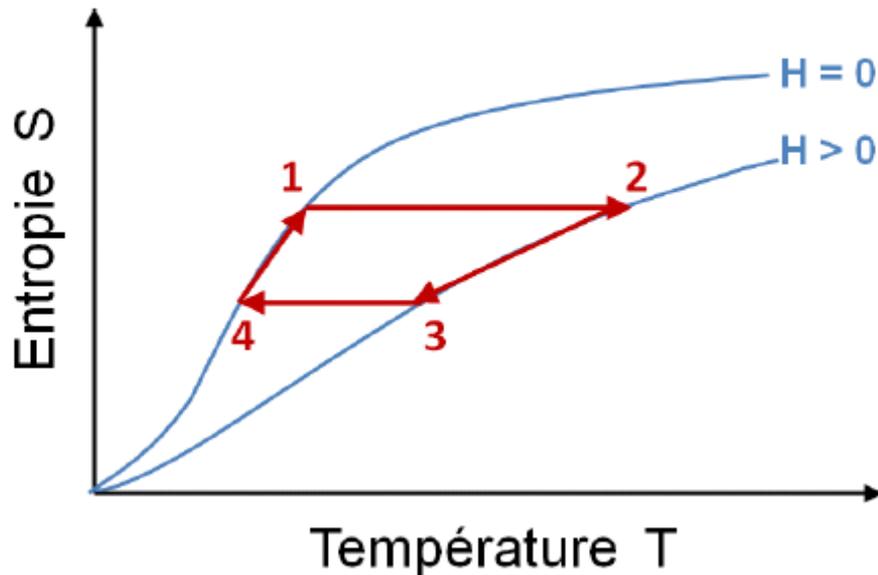


Figure II-12: Cycle de Brayton

VI- Caractérisation électrique

La caractérisation électrique est une technique de base dans le domaine de la physique des matériaux. Différentes techniques de mesure de la résistivité sont utilisées: mesures avec deux contacts, mesures avec quatre contacts alignés, méthodes de Vander Paw (quatre contacts non alignés) etc.....

VI-1 Mesures électrique avec deux contacts

C'est la méthode la plus simple. La mesure consiste à appliquer une tension V sur l'échantillon et à mesurer le courant qui circule entre les deux contacts. La résistivité se calcule en appliquant la loi d'ohm et en tenant compte de la géométrie de l'échantillon. Parmi les inconvénients de cette technique on cite la chute de tension dans les fils et l'influence de la qualité des contacts.

VI-2 Mesures électrique avec méthode à quatre pointes de Van der Paw

Les propriétés de transport de nos échantillons ont été étudiées en effectuant principalement des mesures d'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température ($\rho = f(T)$). Ces mesures ont été effectuées au laboratoire des semi conducteurs de la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie) et au laboratoire Louis Néel à Grenoble en utilisant la méthode à quatre pointes de Van der Paw [5]. Il s'agit de prendre quatre contacts aux périphéries de l'échantillon d'épaisseur d , d'appliquer un courant électrique entre deux contacts consécutives et mesurer la tension aux bornes des deux autres contacts comme le montre la **figure II-13**. La résistivité de l'échantillon est déduite à partir de ces mesures.

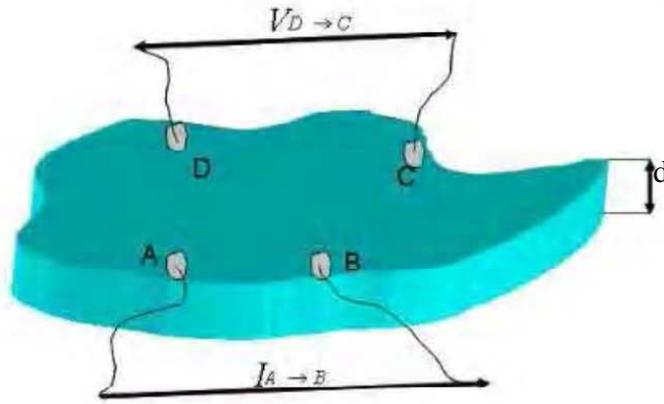


Figure II-13: Echantillon de forme quelconque comportant quatre contacts.

Van der Paw a démontré dans ces travaux [5, 6] la relation suivante liant $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$ pour un échantillon de forme quelconque comportant quatre contact A, B, C et D (voir **figure II-13**) indiquée ci -dessus:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad \text{avec } R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad \text{et } R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}}$$

La résolution de cette équation pour ρ donne :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \tag{1}$$

Où f est un facteur du rapport $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ comme l'indique la **figure II-14**.

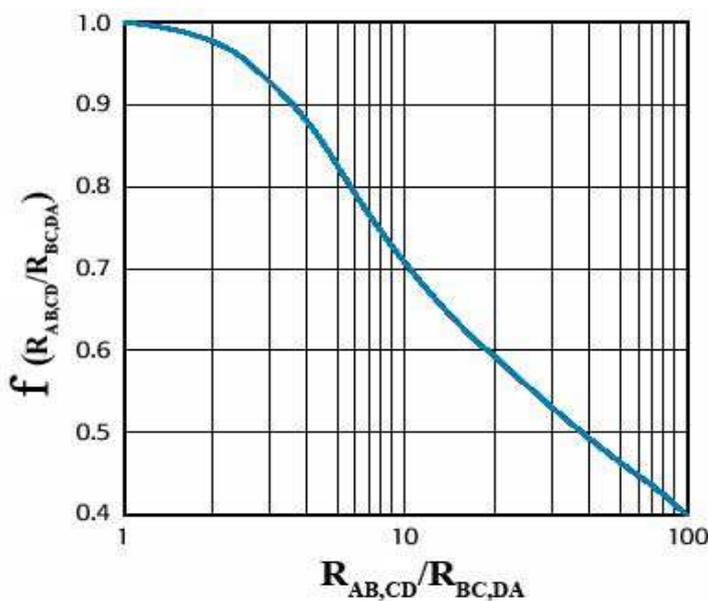


Figure II-14: Coefficient correcteur pour la relation (1) entre la résistivité et les résistances de van der Paw

Références

- [1] Vasile Ovidiu GÂRLEA, Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés MCuO_{2+d} de type Delafossite excédentaires en oxygène, Thèse de doctorat Université Joseph-Fourier –Grenoble (13-11-2001) p17
- [2]H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear band magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65- 71.
- [3]Said SAMAH, Master 2 Professionnel Contrôle de l'environnement Industriel (ensicaen, 2006/2007) p9
- [4]Synchrotron X-ray powder diffraction Hastings J. B., Thomlimson W., Cox D. E., *J. Appl. Cryst.*, **17** (1984) 85
- [5]L.J. P. Van der Pauw A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Repts.*, **13** (1958) 1-9.
- [6]Van Der Pauw, L.J., A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Tech. Rev.* **20** (1958) 220-224.

Chapitre III

Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Chapitre III

Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites

$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

I- Introduction

Les oxydes de manganèse à valence mixte type pérovskite de formule générale $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ où R est un métal de terre rare trivalent et A un alcalineux terreux sont des matériaux ayant des propriétés magnétiques et électriques très intéressantes. En particulier la magnétorésistance colossale (CMR) découverte il y a une quinzaine d'années dans ces manganites, faisant de ces matériaux des candidats pour des applications potentielles pour l'enregistrement magnétique et les capteurs magnétorésistifs [1-4]. Afin d'expliquer ces propriétés, le modèle de double échange (DE) a été initialement proposé [5-7]. Cependant, une étude récente [8] a montré que le mécanisme de double échange tout seul est insuffisant pour expliquer les origines de la CMR et un effet Jahn-Teller a été considéré. Les propriétés de la CMR peuvent être améliorées en fonction de la substitution chimique en site A ou B de la pérovskite ABO_3 . En particulier plusieurs auteurs ont étudié la substitution du manganèse par des éléments de transition [9-15]. Suivant cette ligne le dopage par du Fe en site Mn a été étudié d'une façon intensive dans une large gamme de composition pour les systèmes manganites en Sr, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [16-19] et en Ca, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [20-23]. Seulement une gamme réduite de composition a été explorée dans les manganites à base de Ba, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, correspondant à un faible taux x de dopage de Fe ($0 \leq x \leq 0.1$) dans l'unique travail rapporté dans la référence [9]. Dans le but d'explorer d'avantages les propriétés magnétiques, électriques ainsi que les mécanismes de conduction de ce système pour un taux de dopage plus élevé et surtout pour déterminer en particulier la valeur limite de x à laquelle disparaît la transition métal-semi-conducteur (MS), nous avons étudié l'effet de la substitution du manganèse par du fer jusqu'à 20% en taux x de Fe ($0 \leq x \leq 0.2$). Le fer apparaît comme un choix intéressant d'élément dopant car les rayons ioniques de Mn^{3+} et Fe^{3+} sont très proches [24]. On peut s'attendre alors à ce que la structure cristalline ne sera pas affectée par cette substitution. En conséquence, les effets dus à une modification de la structure cristalline peuvent être ignorés et ceux dus à une variation dans la configuration électronique des différents ions doivent être considérés. En résumé le fer peut donc être utilisé comme un paramètre de contrôle pour varier les propriétés magnétiques et de transport des manganites.

II- Elaboration des échantillons

Nous avons élaboré les échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) par la technique conventionnelle en diffusion à l'état solide ou méthode céramique décrite au chapitre II.

III- Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

III-1- Conditions d'obtention des diagrammes DRX

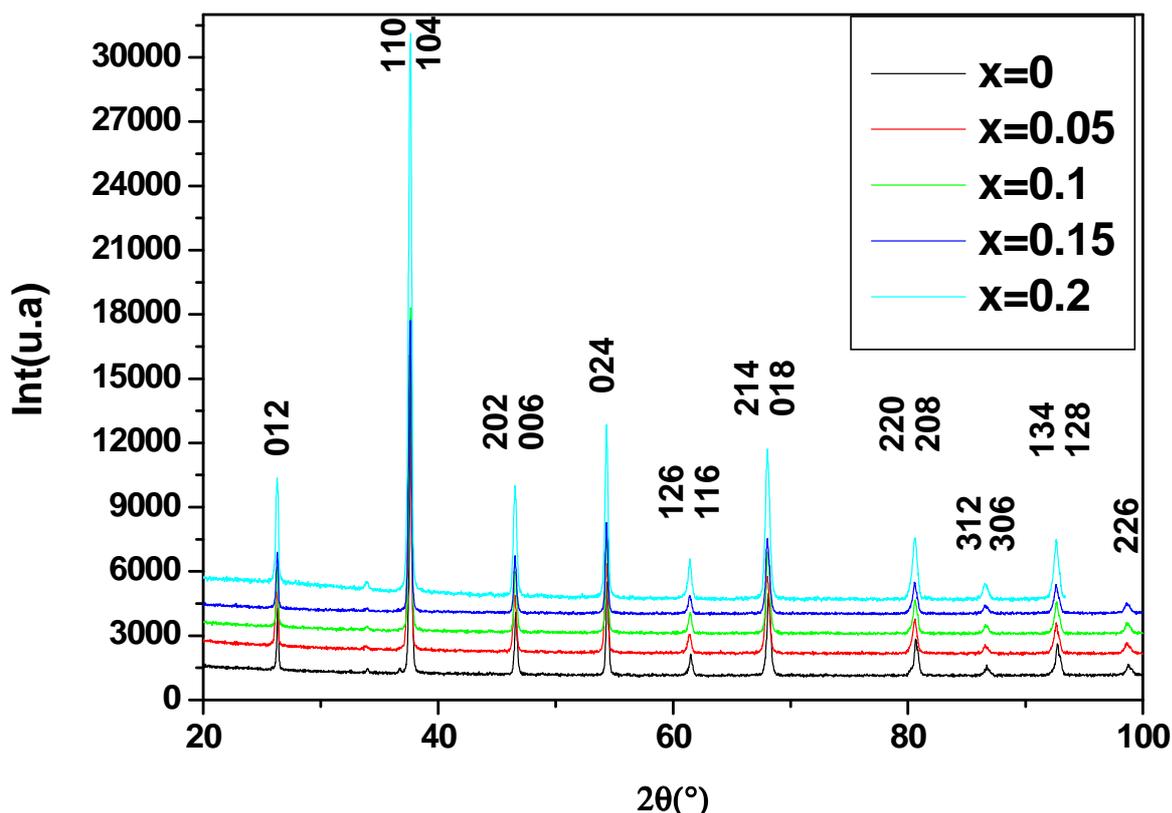


Figure III-1: Diagrammes de diffraction RX des composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ obtenus avec un diffractomètre à deux cercles fonctionnant à la longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$ avec un filtre de Fe.

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur nos échantillons à l'aide du diffractomètre automatique à deux cercles « Panalytical X'Pert PRO système » fonctionnant à la longueur d'onde du cobalt $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.78919 \text{ \AA}$ avec un filtre de fer permettant d'éliminer la raie $\text{K}\beta$. Les mesures ont été effectuées dans la géométrie Bragg Brentano en faisceau divergent, avec un pas de 0.017° et un temps de comptage de 18s par pas dans une gamme angulaire de 10° à 100° en 2θ . Ces mesures nous ont permis d'obtenir les données brutes de DRX présentés à la **figure III-1**. Ces diagrammes montrent des raies fines et intenses d'une phase manganite.

III-2- Affinement de la structure

Tous les diagrammes de diffraction montrent un caractère monophasé des manganites $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les raies de diffraction ont été indexées dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (n° 167) en axes hexagonaux. Ces données brutes de DRX ont été traitées à l'aide de la méthode de profil de Rietveld en utilisant le logiciel FULLPROF [25]. Nous donnons à titre d'exemple sur la **figure III-2** le diagramme de DRX obtenu suite à cet affinement pour la composition $x = 0.15$. On y observe une différence négligeable (indiquée en bleu en bas du spectre) entre les intensités mesurées et calculées, preuve d'un bon affinement de la structure. L'encart de cette figure montre un léger décalage angulaire du pic de diffraction le plus intense, lorsque le taux de fer augmente, signe d'une première indication d'une variation non significative du volume de la maille des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en fonction du taux de Fe.

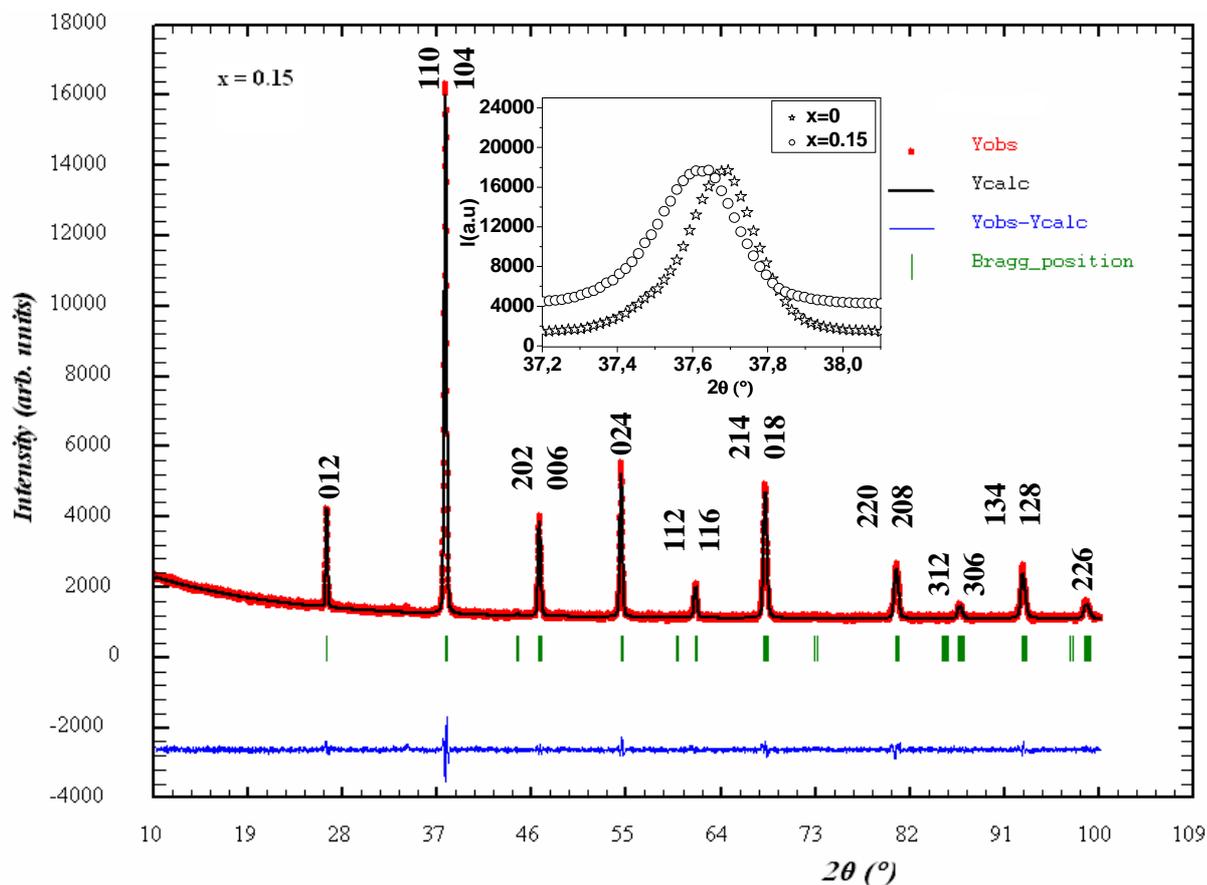


Figure III-2: Profil des intensités mesurées (en rouge) et calculées (en noir) des raies de diffraction des rayons X obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ pour le composé $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$: les positions des réflexions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert. La différence entre les intensités observées et calculées est présentée en bleu en bas du diagramme. L'encart montre un très léger décalage angulaire du pic de diffraction le plus intense.

Tous les pics de diffraction ont été indexés dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ affiné en axes hexagonaux avec les atomes (La, Ba) en position 6a (0, 0, 1/4), (Mn, Fe) en 6b (0, 0, 0) et O en 18e (x, 0, 1/4). Les résultats de cet affinement sont indiqués dans le **tableau III-1**. Dans ce tableau sont indiqués aussi les facteurs de réalisabilité R_{wp} , R_p , R_F et la qualité du fit χ^2 . On peut remarquer à travers les résultats indiqués dans le **tableau III-1**, que le volume de la maille varie légèrement entre 0.35886(3) nm³ pour x = 0.05 et 0.35971(2) nm³ pour x = 0.2. Donc on n'observe pas de changement structural appréciable causé par la substitution du manganèse par du Fe.

Tableau III-1: Paramètres structuraux (affinement Rietveld) à la température ambiante des composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) rhomboédriques $R\bar{3}c$. a et c: paramètres de maille hexagonaux; V: volume de la maille; B_{iso} : paramètre d'agitation thermique isotrope; x: position de l'oxygène; $d_{(Mn,Fe)-O}$: distance moyenne entre (Mn,Fe) et O; $\theta_{(Mn,Fe)-O-(Mn,Fe)}$: angle moyenne (Mn,Fe)-O-(Mn,Fe); W: largeur de bande, G_S : Taille moyenne des grains; les facteurs de reliabilité ou résidus: R_F (facteur de confiance portant sur les facteurs de structure), R_{wp} et R_p respectivement le facteur pondéré et non pondéré portant sur le profil des pics et χ^2 la qualité du fit. Les nombres entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre significatif.

| x | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
|--------------------------------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
| $R\bar{3}c$ phase | | | | | |
| a (nm) | 0.55191(3) | 0.55353(2) | 0.55350(4) | 0.55258(2) | 0.55291(1) |
| c (nm) | 1.35509(9) | 1.35240(8) | 1.3520 (1) | 1.35724(7) | 1.35869(6) |
| V (nm ³) | 0.35752(3) | 0.35886(3) | 0.35872(5) | 0.3589(3) | 0.35971(2) |
| (La/Ba) B_{iso} (nm ²) | 0.00036(5) | 0.00531(0) | 0.002(0) | 0.001(0) | 0.0019 (3) |
| (Mn/Fe) B_{iso} (nm ²) | 0.00298(71) | 0.00609(0) | 0.002(0) | 0.0099(6) | 0.0097(5) |
| (O) x | 0.512 (2) | 0.529 (1) | 0.525(2) | 0.538(2) | 0.467(2) |
| B_{iso} (nm ²) | 0.0101(14) | 0.00870(0) | 0.01614(0) | 0.00803(18) | 0.00860(13) |
| $d_{(Mn,Fe)-O}$ (nm) | 0.1953(2) | 0.1962(6) | 0.1960(7) | 0.1966(1) | 0.1965(1) |
| $\theta_{(Mn,Fe)-O-(Mn,Fe)}$ (°) | 176.27(3) | 170.52(3) | 171.90(3) | 167.74(5) | 169.44(4) |
| W(u. a) | 303 | 298 | 299 | 295 | 296 |
| G_S (nm) | 61 | 41 | 55 | 50 | 43 |
| R_{wp} (%) | 3.11 | 2.62 | 2.78 | 3.01 | 2.40 |
| R_p (%) | 2.35 | 2.03 | 2.15 | 2.33 | 1.83 |
| R_F (%) | 2.54 | 2.23 | 2.96 | 3.49 | 1.56 |
| χ^2 (%) | 1.36 | 1.02 | 1.08 | 1.17 | 1.58 |

Selon Jonker et Ahn et al. [26, 27] le fer pénètre dans les échantillons en état de valence trivalent Fe^{3+} . Ces ions Fe^{3+} remplacent les ions Mn^{3+} présents dans les échantillons. Comme Mn^{3+} et Fe^{3+} ont presque le même rayon ionique 0.645 Å [24], peu ou pas de changement dans les paramètres du réseau suite au dopage par du Fe est attendu. D'autre part la largeur de bande

(W), qui est caractérisé par le chevauchement entre l'orbitale d de Mn et l'orbitale p de O^{2-} et qui peut être décrite de façon empirique par l'équation (1) [28]:

$$W(u.a) \propto \frac{\cos\left[\frac{1}{2}(\pi - \theta_{\text{Mn-O-Mn}})\right]}{(d_{\text{Mn-O}})^{3.5}} \quad (1),$$

demeure pratiquement indépendante de cette substitution (voir **tableau III-1**). Par conséquent les effets du réseau sur les propriétés magnétiques et électriques peuvent être ignorés dans ces matériaux.

III-3- Détermination de la taille des grains cristallins par la méthode de Scherrer

a- On tient compte uniquement de l'effet de taille

Nous avons calculé la taille des grains cristallins en utilisant la formule de Scherrer:

$$T_G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [29] \quad \text{où } \lambda \text{ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, } \theta \text{ est l'angle de}$$

Bragg de la raie la plus intense et sa largeur intégrale β . β doit être corrigé suivant la

formule $\beta = \sqrt{|\beta_x^2 - \beta_{instr}^2|}$, où β_x est la largeur intégrale mesurée (par la suite les largeurs

intégrales sont assimilées aux largeurs à mi hauteur $FWHM$) et β_{instr} est la largeur

instrumentale. Celle-ci est évaluée en mesurant la largeur d'un étalon de silicium Si ce

qui permet de déduire les coefficients U , V et W donnant la dépendance de la largeur

instrumental en fonction de l'angle θ (voir **Figure III-3**) suivant la formule:

$$\beta_{instr}^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$$

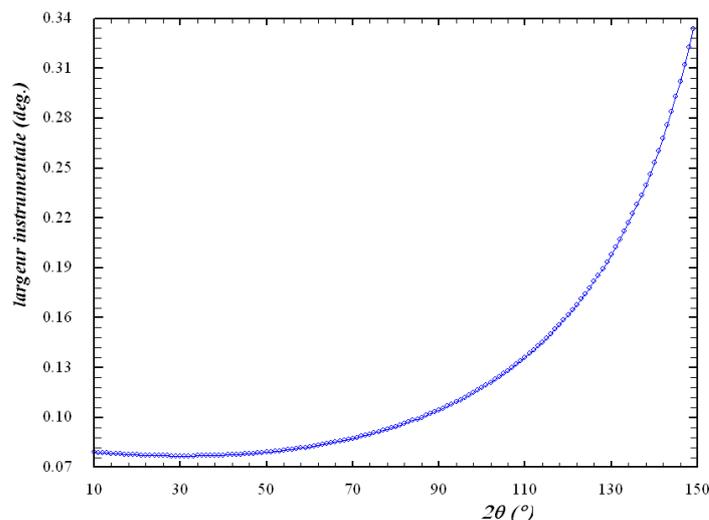


Figure III-3 : Evolution de la largeur instrumentale à mi hauteur en fonction de l'angle de Bragg (Cagliotti).

Tableau III-2: Evolution de la taille des grains déterminée à l'aide de la formule de Scherrer, tout en tenant compte de l'effet de taille uniquement, en fonction du taux de substitution x dans les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

| x | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $2\theta(^{\circ})$ | 37.759 | 37.784 | 37.792 | 37.718 | 37.678 |
| $\theta(^{\circ})$ | 18.879 | 18.892 | 18.896 | 18.859 | 18.839 |
| β_{instr} (rd) | 0.001347394 | 0.001347394 | 0.001347394 | 0.001347394 | 0.001347394 |
| β_x (rd) (104) | 0.003666666 | 0.005057964 | 0.004368558 | 0.004534568 | 0.005081004 |
| T_G (nm) | 49.9 | 33.7 | 40.95 | 39.3 | 34.7 |

On constate, d'après le **tableau III-2**, que la taille des grains est de l'ordre de 40 nm et qu'il n'y a pas par conséquent un effet de taille appréciable lorsque le taux de fer augmente dans les solutions solides $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Toutefois des examens morphologiques au MEB s'avèrent très intéressantes pour confirmer ce non évolution.

b- Détermination de la taille des grains par la méthode de Rietveld

Nous avons aussi calculé la taille des grains cristallins en utilisant la formule d'affinement de Rietveld:
$$G_s = \frac{180\lambda}{\pi\sqrt{IG}} \quad (2),$$

obtenue en utilisant le logiciel FULLPROF [25] où λ est la longueur d'onde des rayons X et IG est le paramètre gaussien de taille donné par l'affinement de Rietveld. Nous avons adopté cette dernière méthode de détermination de la taille des cristallites, que nous considérons la plus précise. Comme on peut le voir dans le **tableau III-1**, la taille des grains cristallins est comprise entre 40 et 50 nm lorsque le taux de Fe varie entre $x = 0.05$ et $x = 0.2$. Donc la substitution du manganèse par du fer n'introduit pas d'effet notable de taille.

IV- Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDX

La morphologie et la taille des grains cristallins de nos échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$, $x = 0.15$ et $x = 0.2$) ont été examinées par le microscope électronique à balayage MEB de type Philips XL 30, équipé d'un canon à électrons, avec une tension accélératrice de 20 kV (voir **figure III-4**).

Pour mettre en évidence d'éventuel contraste chimique nous avons utilisé le mode de détection des électrons rétrodiffusés (BSE) pour lequel les électrons proviennent d'une profondeur assez importante dans l'échantillon. Plusieurs régions de l'échantillon ont été

minutieusement balayées par la sonde électronique, et la détection dans ce mode n'a révélé aucune différence de contraste chimique, ce qui exclue toute phase parasite ou d'impuretés.

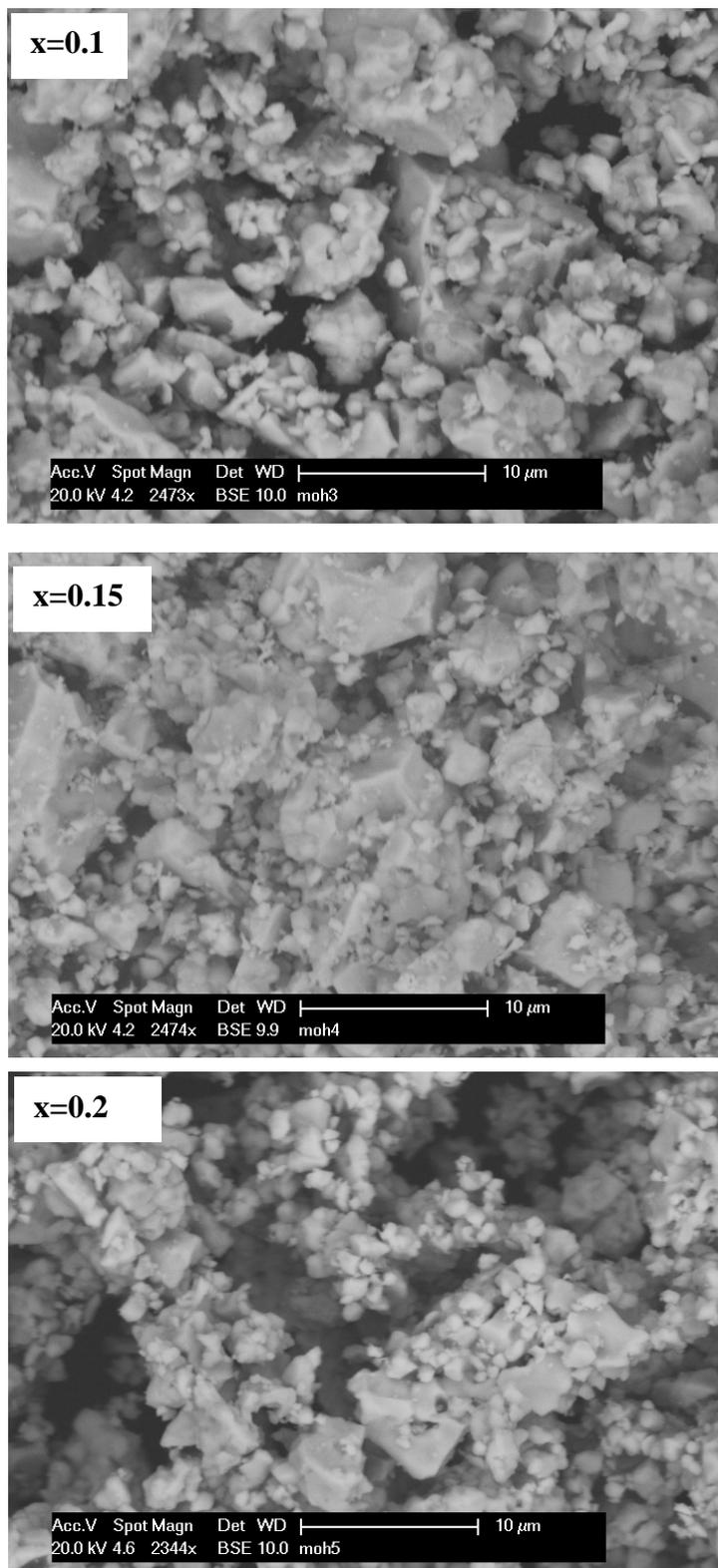


Figure III-4: Photographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) des échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.15$ et 0.2) mettant en évidence un contraste homogène de la phase manganite avec une taille moyenne de $\sim 2\mu\text{m}$ pour les trois échantillons et sans la présence d'aucune phase secondaire.

Les photos MEB indiquées dans la figure **III-4** comportent une morphologie homogène sans aucun contraste chimique entre les grains cristallins. Ce qui exclue toute éventuelle phase secondaire en dehors de la phase manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Ces micrographies montrent que les échantillons sont constitués de particules très petites ($\sim 0.5\mu\text{m}$) et d'autres beaucoup plus grandes ($\sim 5\mu\text{m}$) homogènes et que tous les composés présentent en moyenne une même taille ($\sim 2\mu\text{m}$), nettement plus grande que les valeurs déterminées par la DRX. C'est parce que les observations par les techniques de formation des images, telle que celle du MEB donne souvent la taille des particules secondaires, et l'analyse du profil des raies de diffraction révèle la taille des particules primaires.

L'analyse semi quantitative de la composition chimique par la technique de spectrométrie d'énergie (EDX) sur des régions $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ a indiqué la présence de tous les éléments chimiques (La, Ba, Mn et Fe) constituants des composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et que la composition chimique de ces manganites est proche de celle nominale utilisée lors de la synthèse des composés.

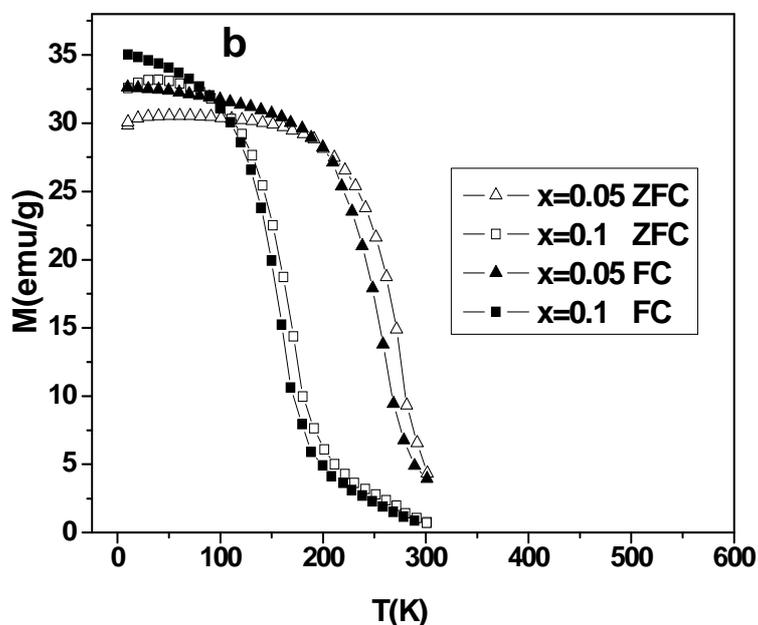
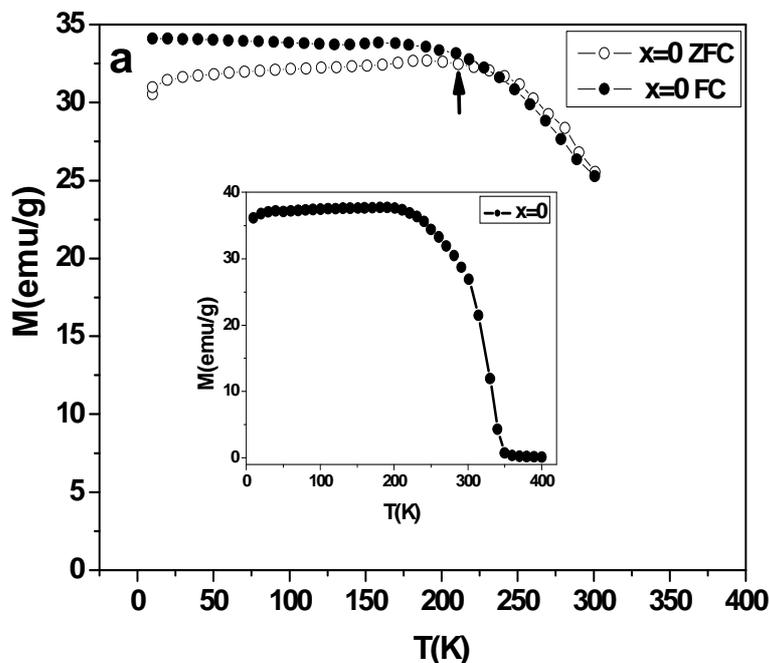
V- Caractérisation magnétique

Des mesures magnétiques en fonction de la température $M(T)$, ont été effectuées au laboratoire Louis Néel pour la série $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2$) sous un champ appliqué $\mu_0H = 0.05$ T, à l'aide de deux magnétomètres à extraction linéaire BS_2 et BS_1 dans les gammes de température $10 - 400$ K et $10 - 300$ K, respectivement pour le composé non dopé ($x = 0$) et pour les composés dans lesquels il y a eu substitution partielle du manganèse par du fer ($x = 0.05 - 0.2$), en modes "field cooled" (FC) et "zéro field cooled" (ZFC). Il est important de préciser que la largeur de la transition magnétique dépend de l'amplitude du champ magnétique H appliqué. En effet, celui-ci va renforcer les corrélations magnétiques et induire un moment magnétique au dessus de la transition réelle, définie théoriquement comme la température à laquelle apparaît une aimantation spontanée en champ nul, d'où l'élargissement de la transition magnétique. Il est donc important de choisir un champ magnétique faible pour avoir une meilleure précision quant à la détermination de la température de Curie T_C . On a aussi effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ à l'aide du magnétomètre BS_2 à $T = 10\text{K}$ et sous un champ allant jusqu'à 10 T dans le but de comparer l'aimantation à saturation expérimentale à celle théorique.

Les courbes d'aimantation $M(T)$ sont données dans la **figure III-5**. La **figure III-5-a** représente la variation de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ pour le composé non dopé $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ dans les deux modes FC et ZFC. L'encart de cette figure représente

la courbe complète $M(T)$ en mode ZFC pour ce composé mère (toutefois nous constatons une légère différence dans l'allure et l'amplitude de l'aimantation, pour la simple raison que ce sont deux mesures différentes sur deux échantillons préparés séparément à des dates différentes, mais dans des conditions de synthèse très similaires).

Sur les **figures III-5-b** et **c** sont indiquées les courbes $M(T)$ pour les compositions $x = 0.05, 0.1, 0.15$ et 0.2 aussi en modes FC et ZFC.



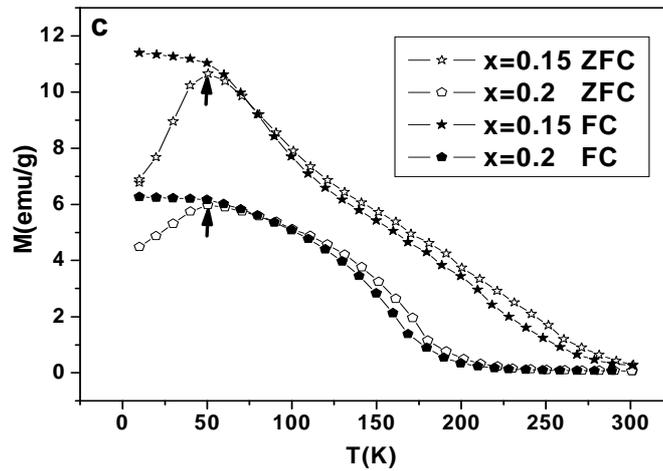
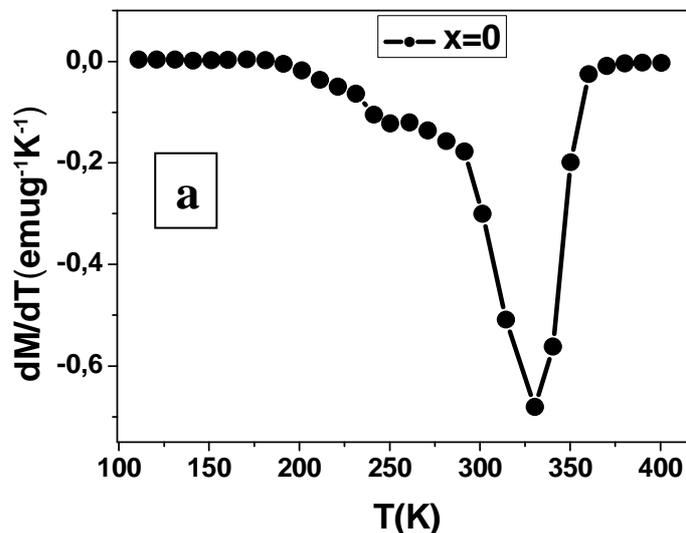


Figure III-5: Courbes $M(T)$ des manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.2$) à $\mu_0 H = 0.05$ T en régimes FC et ZFC. L'encart de (a) représente la courbe complète $M(T)$ ZFC pour $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0$). (c) montre une chute de l'aimantation aux alentours de 50 K indiquée par une flèche dans les courbes ZFC pour $x = 0.15$ et 0.2 . Une telle bifurcation n'est pas significative pour le composé non dopé (voir (a)).

Nous remarquons sur ces courbes un léger décalage, dans la région haute température, entre les mesures FC et ZFC que nous attribuons probablement à des imprécisions du dispositif et à la façon de le manipuler. On constate sur ces courbes que les échantillons ayant un taux de $\text{Fe}^{3+} \leq 10\%$, présentent une transition entre un comportement paramagnétique - ferromagnétique, à la température de Curie T_C lorsque T diminue. T_C est déterminée à partir du pic de la courbe $\frac{dM}{dT} = f(T)$ comme le montre, à titre d'exemple pour $x = 0$, la **figure III-6-a**. Alors que sur la **figure III-6-b** on ne peut pas déceler une transition claire vue la présence de deux pics. La variation de T_C en fonction de x pour les trois échantillons à composition $x = 0, 0.05$ et 0.1 est donnée sur la **figure III-6-c** et les valeurs de T_C déduites des courbes $\frac{dM}{dT} = f(T)$ pour $0 \leq x \leq 0.1$ sont indiquées dans le tableau III-3.



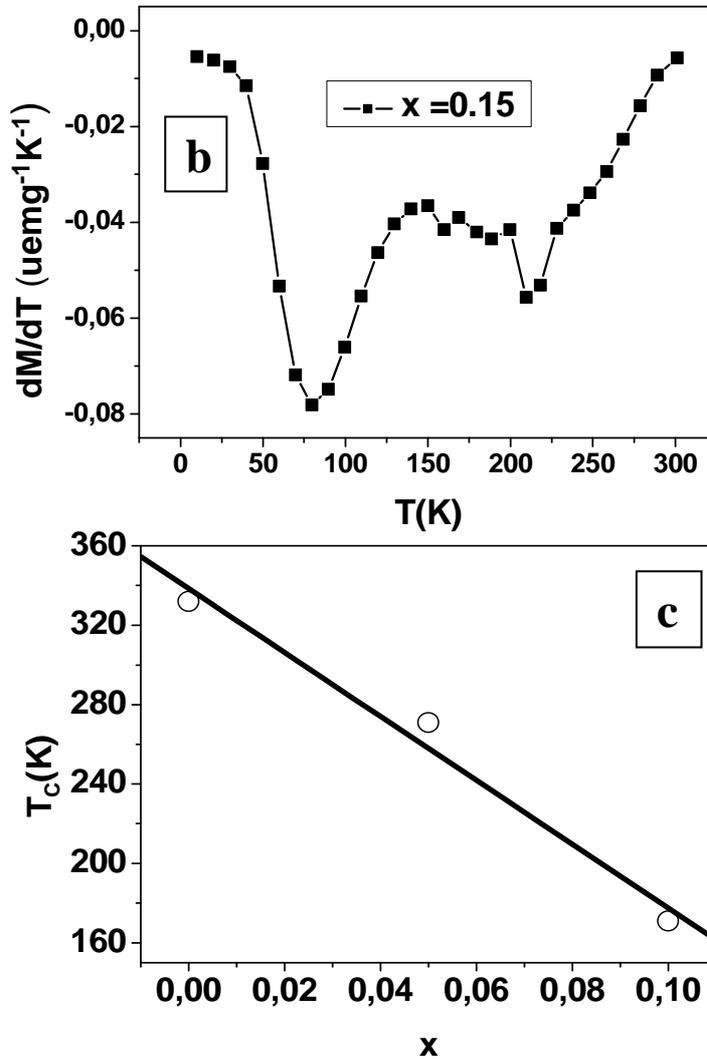


Figure III-6: Les figures (a) et (b) correspondent à la courbe $\frac{dM}{dT} = f(T)$. La figure (b) montre la présence de deux pics par conséquent pas de transition évidente au-dessus de la concentration 10% de Fe^{3+} . La figure (c) montre la variation de T_C en fonction de la concentration du fer pour $x = 0 - 0.1$.

Nos valeurs de T_C sont proches de la température ambiante (332 K pour $x = 0$ et 271 K pour $x = 0.05$) et sont respectivement inférieures de 18 K et 14 K à celles précédemment trouvées par Osthöver et al. [9] (350 K pour $x = 0$ et 285 K pour $x = 0.05$). Cette différence avec nos résultats peut être due à la température de recuit relativement basse (1180°C) en comparaison avec les températures de recuit de leurs échantillons (1400-1500°C) [9] ou à des conditions de synthèse différentes. Il semblerait donc que des recuits aux alentours de 1200°C permettraient d'obtenir des échantillons ayant une température de Curie voisine de l'ambiante. Donc l'optimisation du taux, du type de dopage et de la température de recuit est primordiale pour chercher de bonnes performances (effet magnétorésistif et effet magnéto-calorique aux alentours de l'ambiante) des matériaux synthétisés. De toute évidence, le dopage par du Fe en site Mn provoque une diminution progressive de l'aimantation et de la température de Curie.

La transition de phase PM–FM est relativement abrupte (pente raide) pour l'échantillon non dopé ($x = 0$) et devient plus large pour le système mixte ($x = 0.05$ et 0.1). Ce qui indique une inhomogénéité magnétique due à une large distribution des interactions d'échange magnétique sur le réseau $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$.

Au dessus de 10% en Fe, le comportement magnétique des échantillons devient différent:

(i) on peut voir dans la **figure III-5-c** une bifurcation entre les courbes FC et ZFC et une chute aux alentours de 50 K dans la courbe ZFC, indiquant un comportement de verre magnétique [30]. La nature exacte du verre magnétique ("cluster" de spin ou verre de spin) ne peut pas être déduite de notre expérience et nécessite des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la fréquence. Cette diminution n'est pas significative pour le composé non dopé (comparer les **Fig III-5-a et c**).

(ii) il semble qu'il existe une valeur limite x du taux de Fe ($x = 0.1$) au dessus de laquelle la transition PM-FM disparaît (voir **figure III-5-c** et la **figure III-6-b** qui montre clairement deux pics dans la courbe $\frac{dM}{dT} = f(T)$). Ceci est confirmé par nos mesures de l'aimantation en fonction du champ M (H) à 10 K (voir la **figure III-7**) qui montre qu'au dessous de 10% de Fe^{3+} , les matériaux ont un comportement ferromagnétique, tandis qu'au dessus de cette concentration, le comportement antiferromagnétique est prédominant même à très basse température (10 K).

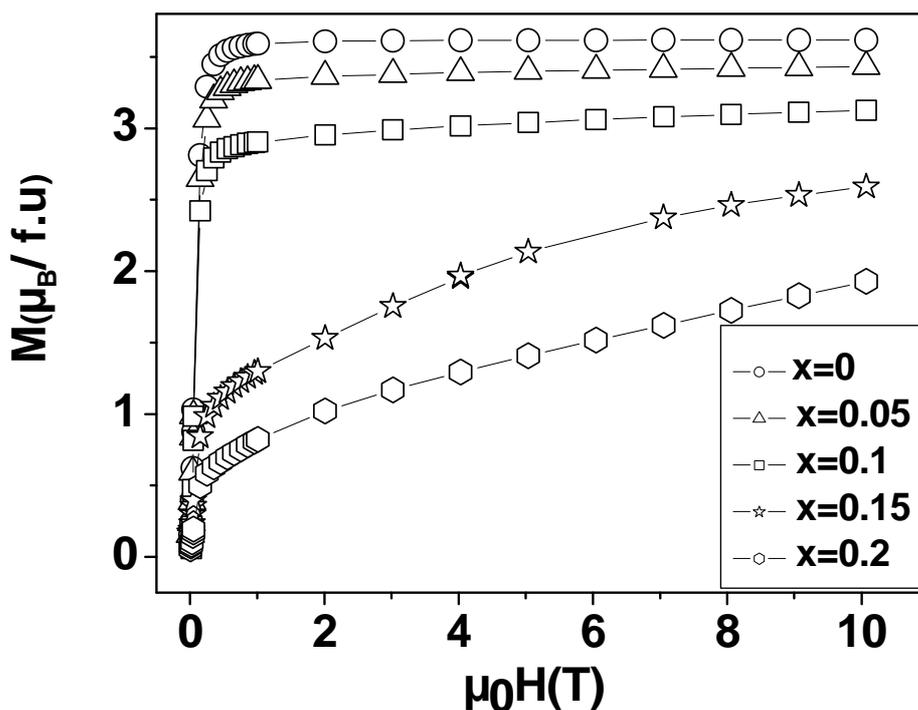


Figure III-7: La figure représente la courbe M (H) à 10 K pour toutes les compositions

Ce comportement est cohérent avec des études expérimentales de spectroscopie Mössbauer [19, 31], qui ont montré que les moments magnétiques des ions Fe^{3+} se couplent antiferromagnétiquement dans le réseau Mn–O ferromagnétique (PM-FM) favorisant ainsi les interactions de super échange. Alors la disparition de la transition para- ferromagnétique et l'établissement du comportement antiferromagnétique pour les taux élevés de Fe devraient être attribués à une forte probabilité de rencontrer des interactions de super échange antiferromagnétiques entre $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$. Ce phénomène de la valeur limite de la quantité Fe^{3+} qui fait disparaître la transition PM-FM est en bon accord avec notre étude électrique développée dans le paragraphe VII.

Le moment magnétique de saturation expérimental à 10 K (M_s^{mes}) pour toutes les compositions x de notre étude est déterminé à partir des courbes M(H) à haut champ (10 T) [32]. Les valeurs de l'aimantation mesurées (M_s^{mes}) et calculées (M_s^{calc}), par l'équation (3), sont indiquées dans le **tableau III-3**

$$M_s^{calc}(\mu_B / f.u) = (0.67 - x)M_{\text{Mn}^{3+}} + 0.33M_{\text{Mn}^{4+}} = 2\mu_B \left((0.67 - x) \times \frac{4}{2} + 0.33 \times \frac{3}{2} \right) \quad (3)$$

Les résultats du **tableau III-3** indiquent une légère différence entre M_s^{mes} et M_s^{calc} au dessous d'un taux de dopage de 10% alors que cette différence devient non négligeable lorsque le taux de fer augmente, en accord avec une contribution d'un arrangement antiferromagnétique des spins des ions Fe^{3+} [19, 31] dans le réseau Mn–O ferromagnétique, non considérée dans la formule (3). Cette contribution devrait diminuer les valeurs M_s^{calc} tout en les rapprochant des M_s^{mes} . Des mesures neutroniques s'avèrent très intéressantes pour quantifier l'angle de cantage entre les ions Mn^{3+} et Fe^{3+} et voir en particulier si ce type de couplage est antiferromagnétique comme il a été évoquée dans les références [19, 31].

Tableau III-3: Paramètres magnétiques et électriques des manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (x = 0- 0.2) T_C : température de Curie, T_P : température de transition métal – semiconducteur, M_s^{mes} et M_s^{calc} : moments magnétiques à la saturation expérimental et calculé.

| x | T_C (K) | T_P (K) | $\Delta T = T_C - T_P$ | $M_s^{mes}(\mu_B)$ | $M_s^{calc}(\mu_B)$ | $M_s^{calc} - M_s^{mes}(\mu_B)$ |
|------|-----------|-----------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| 0 | 332 | 297 | 35 | 3.61 | 3.67 | 0.07 |
| 0.05 | 271 | 230 | 41 | 3.44 | 3.47 | 0.03 |
| 0.1 | 171 | 114 | 56 | 3.12 | 3.27 | 0.15 |
| 0.15 | - | - | - | 2.58 | 3.07 | 0.49 |
| 0.2 | - | - | - | 1.92 | 2.87 | 0.95 |

VI- Etude par diffraction neutronique

VI-1- Etude par diffraction neutronique en fonction de la température

Contrairement aux RX qui ne pénètrent que peu dans la matière (10 à 100 μm selon l'énergie), les neutrons peuvent traverser plusieurs mm. L'analyse des données de diffraction neutronique nous permet d'avoir des informations complémentaires aux RX sur le plan structural et/ou sur le plan magnétique.

Pour avoir une idée plus claire sur le comportement magnétique de nos matériaux surtout dans la région des basses températures nous avons effectué des expériences de diffraction de neutrons à l'aide du diffractomètre D1B, sur les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et 0.2). La diffraction neutronique a été réalisée en positionnant le multidétecteur de façon à couvrir la plage angulaire en 2θ : $10^\circ - 85^\circ$ et en utilisant une longueur d'onde de $2,52 \text{ \AA}$ afin de tirer profit du flux important des neutrons ($6,510^6 \text{ neutrons.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) à cette longueur d'onde. Un spectre d'alumine a été acquis afin de calibrer la longueur d'onde ($2,52 \text{ \AA}$), en utilisant un barreau d'alumine (Al_2O_3).

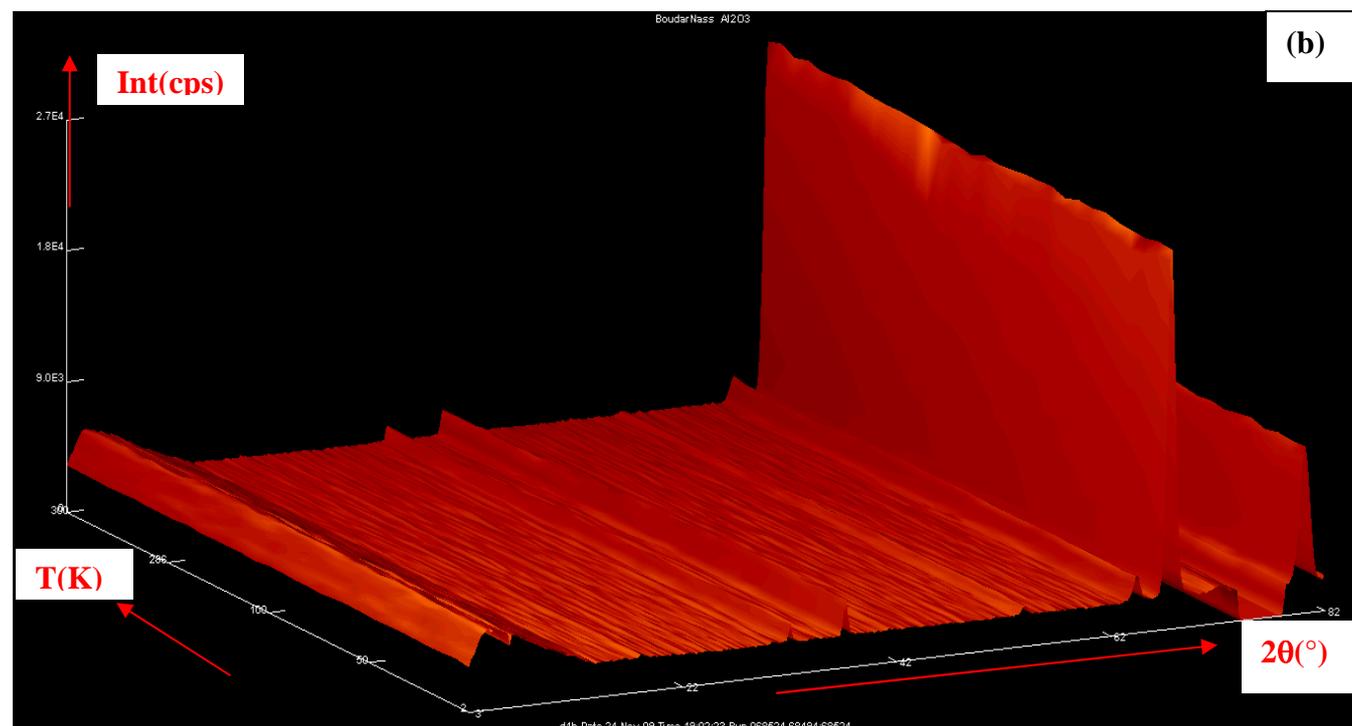
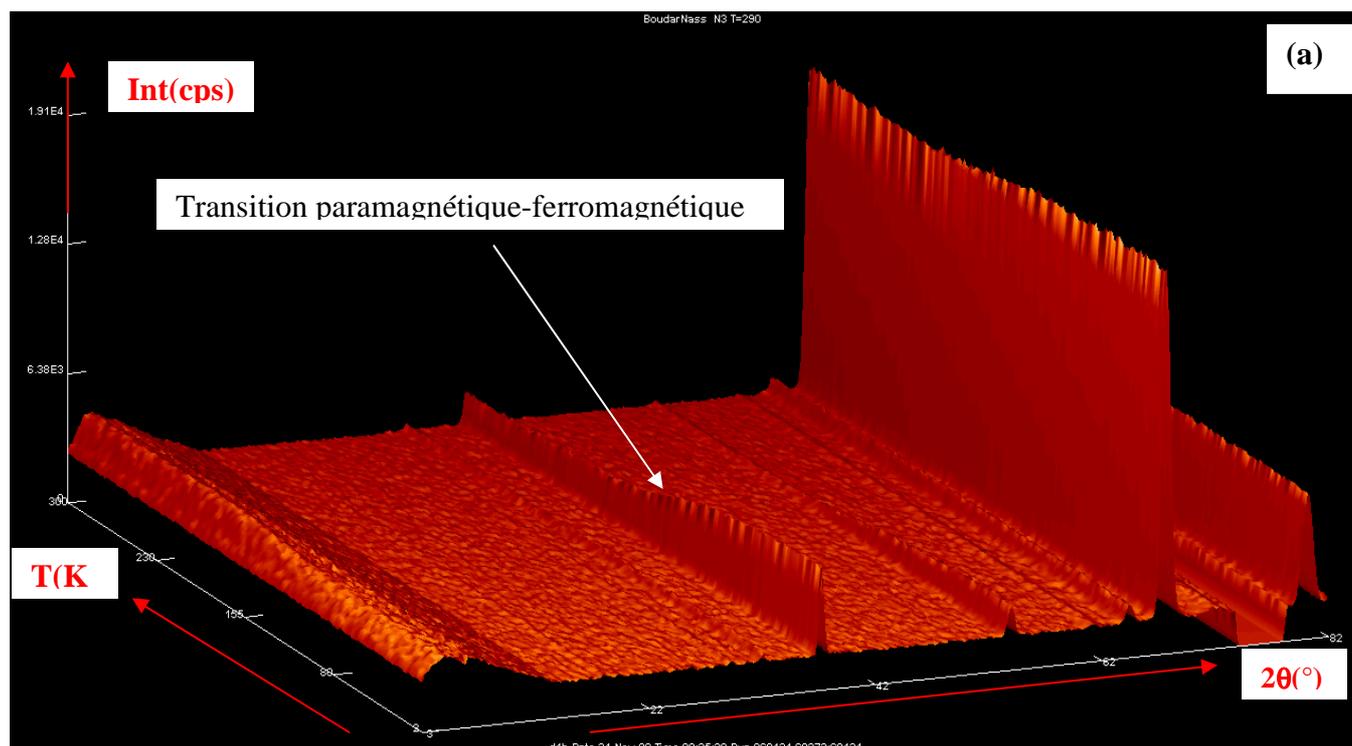


Figure III-8: évolution des diagrammes de diffraction neutronique en fonction de la température pour les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ((a): $x = 0.1$ et (b): $x = 0.2$).

Sur la figure **III-8** ci-dessus, nous représentons les diagrammes obtenus par la diffraction neutronique en fonction de la température pour les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ **Fig. III-8** (a) et $x = 0.2$ **Fig. III-8** (b)). On remarque pour le composé $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ **Fig. III-8** (a)) qu'en diminuant la température en dessous de 155 K on a une augmentation de l'intensité de certaines réflexions qui est très marquée pour la réflexion de Bragg (012) située à 37.57° en 2θ . Ceci indique la présence d'un ordre ferromagnétique qui s'établit vers 155K. Au-dessus de 155K, on n'observe pas de variation. Par contre pour le composé $x = 0.2$ nous n'avons remarqué aucune variation de l'intensité des réflexions qui puisse être associée à une transition ferromagnétique. Dans tous les cas ($x = 0.1$ et 0.2) nous n'avons pas observé des pics supplémentaires en dehors des réflexions nucléaires dus à un comportement antiferromagnétique. Ceci exclut des interactions antiferromagnétiques à longue portée. Cependant on ne peut pas exclure de l'ordre à courte distance du à des interactions antiferromagnétique (par exemple Mn/Mn et Mn/Fe super échange) ou à des interactions ferromagnétique (double échange Mn dans le cas de $x = 0.2$). La bifurcation à $T_m = 50\text{K}$, observée entre les courbes FC et ZFC dans la **Figure III-5** ne peut donc être relié à un ordre antiferromagnétique à longue distance. Elle pourrait être due à la présence d'un comportement type verre de spin. L'origine de ce comportement est en général attribuée à la présence d'interactions magnétiques en concurrence.

VI-2- Etude par diffraction neutronique à l'ambiante

a- Obtention des diagrammes de diffraction

Les diffractogrammes de la **figure III-9** représentent les diagrammes obtenus par diffraction neutronique pour les composés $x = 0.1$ et $x = 0.2$ de la série $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à la température ambiante en utilisant la longueur d'onde $2,52 \text{ \AA}$. Nous indiquons par le symbole (*) la position d'un faible pic situé à 72.8° qui est dû au signal du porte-échantillon en vanadium et par une flèche une région du détecteur présentant des cellules défectueuses. Ces diffractogrammes montrent des raies intenses d'une phase manganite avec une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (décrite en axes hexagonaux) comme nous allons le montrer par affinement Rietveld (**paragraphe VI- 2-b**).

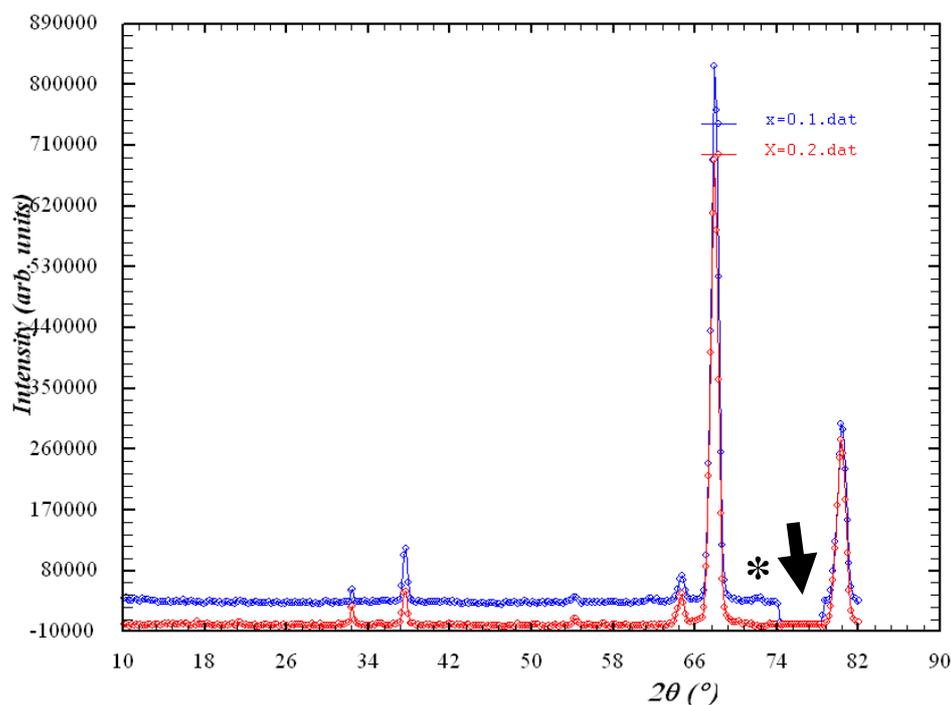
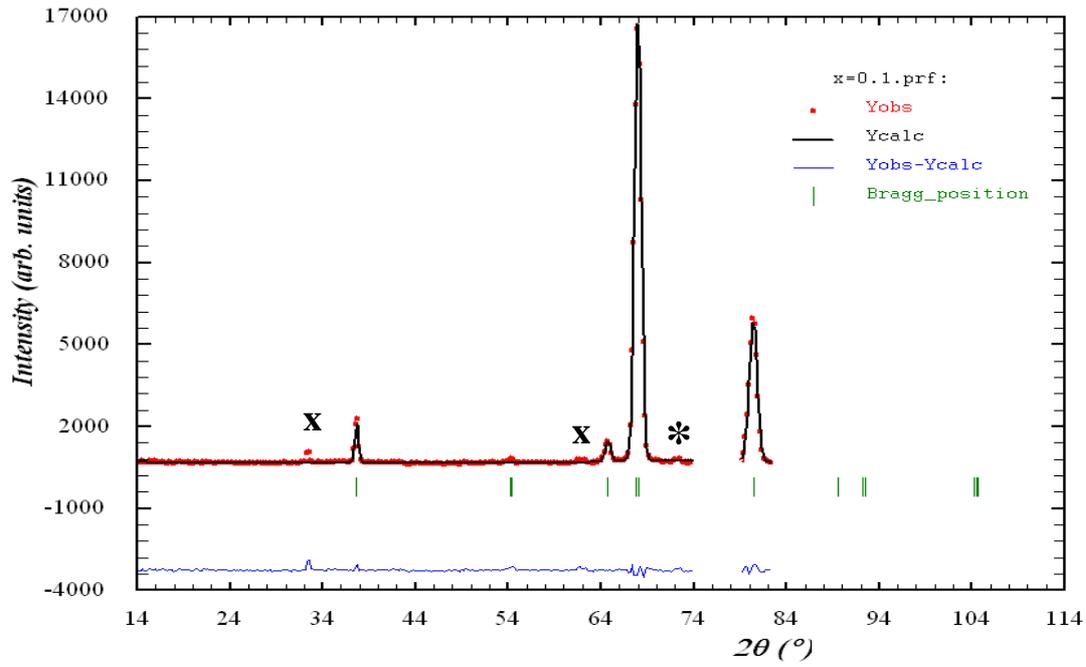


Figure III-9: Diagrammes de diffraction neutronique à la température ambiante pour les composés $x = 0.1$ (en bleu) et $x = 0.2$ (en rouge) de la série $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. La flèche indique des cellules défectueuses et l'astérisque la présence d'un pic de vanadium du au porte échantillon.

b- Affinement de la structure par Rietveld

Les données de diffraction neutronique pour les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et 0.2) à la température ambiante ont été analysées par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof. La **figure III-10** représente les diagrammes de diffraction neutronique ainsi que les affinements obtenus. On remarque que les intensités calculées suivent bien les intensités mesurées et que tous les pics s'indexent dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $\bar{R}3c$ (décrite en axes hexagonaux). Nous indiquons par le symbole (*) la position du faible pic situé à $72,8^\circ$ qui est dû au signal du porte-échantillon en vanadium et par le symbole (x) la position des faibles pics qui sont dus au signal de longueur d'onde $\lambda/2$.

La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O₃ poudre



La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O₃ poudre

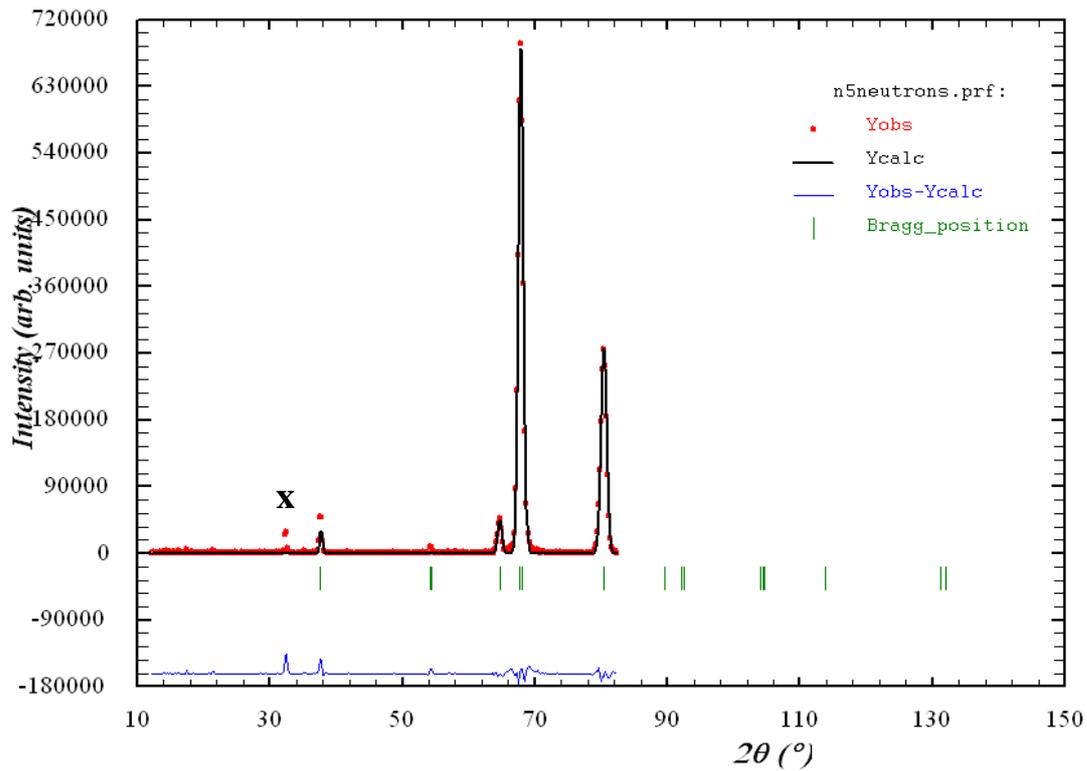


Figure III-10: Profil des intensités mesurées (en rouge) et calculées (en noir) pour la phase nucléaire pour les composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et 0.2) obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$: les positions des réflexions de Bragg pour la phase nucléaire sont marquées par des traits verticaux en vert. La différence entre les intensités observées et calculées est présentée en bleu en bas du diagramme.

Le tableau **III-4** regroupe les résultats d'affinements des deux échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et 0.2) à température ambiante. Nous remarquons d'après ce tableau que les paramètres de maille, les angles $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ et la distance moyenne entre (Mn,Fe) et O restent constantes même que le taux de fer augmente, ce qui est en accord avec la presque égalité entre les rayons des ions substituant et substitué. Ceci est suggéré par une distorsion octaédrique constante.

Tableau III-4: Résultats des affinements structuraux par la méthode de Rietveld données expérimentales de diffraction neutronique à la température ambiante pour les échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et $x = 0.2$)

| x | | 0.1 | 0.2 |
|-------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|
| <i>Paramètre de la maille</i> | | | |
| | a(nm) | 0.5513(2) | 0.55147(7) |
| | b(nm) | 1.3559(4) | 1.3578(4) |
| | V(nm ³) | 0.3569(2) | 0.3576(1) |
| <i>Atomes</i> | | | |
| La/Ba | B _{iso} (nm ²) | 0.004 | 0.0042 |
| Mn/Fe | B _{iso} (nm ²) | 0.008 | 0.0085 |
| O(1) | x | 0.4698(8) | 0.468(1) |
| | B _{iso} (nm ²) | 0.018(6) | 0.013(2) |
| <i>Paramètres Structuraux</i> | | | |
| | d _{Mn-O} (nm) | 0.19589(4) | 0.19610(5) |
| | $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ (°) | 170.25(2) | 169.71(2) |
| <i>Facteurs de qualité</i> | | | |
| | R _{wp} (%) | 4.47 | 10.6 |
| | R _p (%) | 3.24 | 8.91 |
| | R _f (%) | 2.66 | 4.44 |

VII- Propriétés électriques et mécanismes de conduction

VII-1- Etude de la résistivité électrique en fonction de la température

La résistivité des échantillons a été mesurée dans le laboratoire de physique des semi conducteurs de la Faculté des sciences de Monastir à l'aide de la méthode des quatre pointes de Wander PAW sur des pastilles denses de dimensions de l'ordre de 5x7x1mm³ dans les gammes de température 80-320 K et 80-300 K, respectivement pour le composé non dopé ($x = 0$) et les composés dopés ($x = 0.05 - 0.2$).

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température de ces manganites est représentée par les courbes expérimentales (ronds vides) de la **figure III-11**. Cette figure montre que les échantillons dont le taux de fer est tel que $0 \leq x \leq 0.1$ présentent un comportement métallique ($dp/dT > 0$) à basse température.

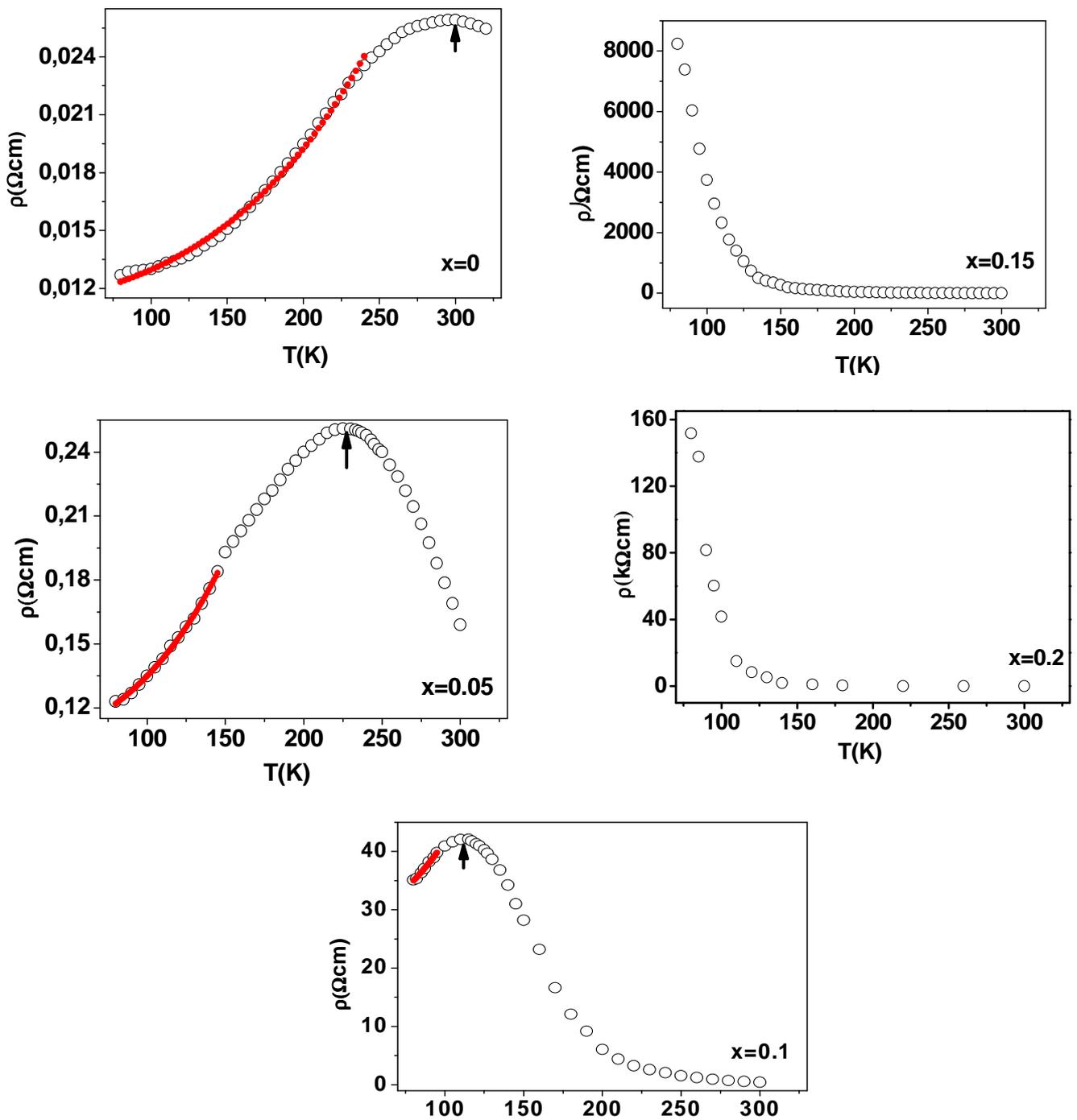


Figure III-11: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$, des manganites céramiques $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2$). Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en noir) représentent le meilleur ajustement de ces données au dessous de T_P pour les taux 0%, 5% et 10% en fer à l'aide de l'équation (6) : $\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}$.

Lorsque la température augmente, une transition métal - semi-conducteur est observée à la température de transition électrique notée T_P , très proche de l'ambiante (~ 297 K) pour le composé non dopé. Cette transition électrique à T_P est indiquée par une flèche sur la **figure III-11**. La pente de la courbe est telle que $d\rho/dT < 0$ au dessus de T_P , caractéristique d'un comportement semi- conducteur. La valeur maximale de la résistivité ρ_{max} augmente et T_P se décale vers les basses températures lorsque le taux de fer augmente (voir **tableau III-3**). On peut remarquer dans ce tableau que T_C et T_P sont différents. Cette différence notée $\Delta T = T_C - T_P$, augmente avec le dopage par du Fe, probablement due à la formation des polarons magnétiques [33] et à la possibilité d'une séparation de phases magnétiques et électriques [34, 35]. Aucune transition métal - semi-conducteur (MS) n'a été observée au-dessus du taux $x = 0.1$ de Fe (voir **Figure III-11**). Ainsi, la concentration 0.1 en fer est la valeur limite qui élimine la transition ferromagnétique - métallique (FMM) - paramagnétique semi - conducteur (PS) dans ces composés. Ce comportement a été rencontré dans des travaux précédents étudiant des composés similaires $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.15$) [18] et $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.12$) [36].

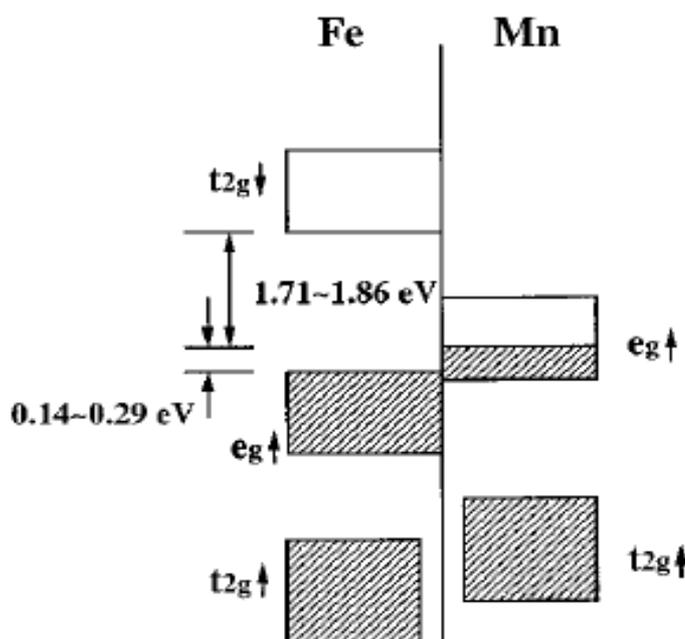


Figure III-12: Structure de bande des ions Fe^{3+} et Mn^{3+} où la bande $\text{Fe } e_g\uparrow$ du fer est complètement remplie et la bande $\text{Mn } e_g\uparrow$ du manganèse n'est que partiellement remplie. Ce qui suggère que seule la bande $\text{Mn } e_g\uparrow$ du manganèse est électroniquement active [12].

La diminution de T_P (en accord avec la diminution de T_C) lorsque le taux de Fe^{3+} augmente dans notre système de formule développée (tenant compte de l'équilibre des charges électriques) $\text{La}^{3+}_{0.67}\text{Ba}^{2+}_{0.33}\text{Mn}^{3+}_{0.67-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Mn}^{4+}_{0.33}\text{O}^{2-}_3$, devrait être attribuée à la diminution du

rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Ce qui affaiblit fortement les interactions de double échange $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Le comportement de nos matériaux peut être expliqué en considérant la structure de bande électronique du matériau [19, 20, 37] représentée schématiquement par la **figure III-12**.

En effet, dans un champ cristallin octaédrique, le niveau d d'oxydes de métaux de transition se scinde en des états à spin haut $t_{2g}\uparrow e_{g\uparrow}$ et des états à spin bas $t_{2g}\downarrow e_{g\downarrow}$. La configuration électronique est respectivement $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$, $t_{2g\uparrow}^3$ et $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^2$ pour Mn^{3+} , Mn^{4+} et Fe^{3+} qui sont tous présents dans nos échantillons ($\text{La}^{3+}_{0.67}\text{Ba}^{2+}_{0.33}\text{Mn}^{3+}_{0.67-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Mn}^{4+}_{0.33}\text{O}^{2-}_3$). La bande Fe $e_{g\uparrow}$ du fer est complètement remplie alors que la bande Mn $e_{g\uparrow}$ du manganèse n'est que partiellement remplie (voir **figure III-12**). Ceci suggère que le bas de la bande Mn $e_{g\uparrow}$ devrait être au même niveau ou un peu plus élevée que le haut de la bande Fe $e_{g\uparrow}$. Par conséquent seule la bande Mn $e_{g\uparrow}$ est électroniquement active, dans laquelle le "saut" d'électrons peut se produire entre Mn^{3+} et Mn^{4+} . Etant donné que Fe^{3+} remplace Mn^{3+} dans ces manganites, le dopage avec Fe provoque la diminution du nombre de "sauts" d'électrons et affaiblit donc l'interaction de DE, ce qui réduit considérablement le caractère métallique et renforce le comportement semi-conducteur du système [27].

VII-2- Les différents mécanismes de conduction

L'étude que nous développons dans cette partie sur les différents mécanismes de conduction dans $\text{La}^{3+}_{0.67}\text{Ba}^{2+}_{0.33}\text{Mn}^{3+}_{0.67-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Mn}^{4+}_{0.33}\text{O}^{2-}_3$ est une étude expérimentale confrontée à des modèles théoriques.

a- Comportement électrique à basse température ($T < T_P$)

Dans la région des basses températures ($T < T_P$) le comportement des manganites est généralement métallique pouvant être modélisé par les équations suivantes qui sont souvent utilisées pour l'ajustement des données expérimentales de la résistivité électrique en fonction de la température :

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 \quad (4),$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5} \quad (5),$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \quad (6),$$

Avec :

- ρ_0 représente la partie la plus importante de la résistivité. Elle est due aux effets de diffusion des électrons par les joints de grains et par les défauts ponctuels [38, 39].

- Le terme $\rho_2 T^2$ des équations (4) et (6) représente la contribution à la résistivité due à la diffusion électron - électron [40].

- $\rho_{2.5}T^{2.5}$ est la contribution due au processus de diffusion électron - magnon dans les phases ferromagnétiques [41].

- $\rho_{4.5}T^{4.5}$ est un mélange des processus de diffusion électron - électron, électron - magnon et électron - phonon [42, 43].

Tableau III-5: Les meilleurs paramètres d'ajustement obtenus à partir des données expérimentales de la résistivité du comportement métallique (au dessous de T_P) et du comportement semi-conducteur (au dessus de T_P) des manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2$)

| x | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| ρ_0 (Ωcm) | 0.011 | 0.127 | 25.4 | - | - |
| ρ_2 (ΩcmK^{-2}) | 1.60×10^{-7} | 2.43×10^{-6} | 13×10^{-4} | - | - |
| $\rho_{4.5}$ ($\Omega\text{cmK}^{-4.5}$) | 6.85×10^{-14} | 2.1×10^{-12} | 3.42×10^{-9} | - | - |
| R^2 | 0.996 | 0.991 | 0.995 | - | - |
| θ_D (K) | - | 512 | 361 | - | - |
| T_0 (10^6K) | 0.0004 | 0.018 | 11.4 | 77 | 137 |
| $N(E_F)$ ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$) | 463×10^{22} | 113×10^{21} | 18×10^{19} | 2.65×10^{19} | 1.5×10^{19} |
| E_a (meV) | - | 73 | 152 | - | - |

Les données expérimentales de la résistivité en fonction de la température (ronds vides de la **figure III-11**) dans la région $T < T_P$, pour les échantillons de compositions $x = 0, 0.05$ et 0.1 en Fe, ont été ajustées à l'aide de ces trois équations. La qualité de l'ajustement, est généralement évaluée en comparant le carré du coefficient de corrélation linéaire noté (R^2) obtenu pour chaque équation (voir **tableau III-5**). Les meilleurs résultats de cet ajustement sont obtenus avec l'équation (6). Ces ajustements selon le modèle de l'équation (6) sont représentés en symboles rouges sur les courbes expérimentales de la résistivité en fonction de la température de la **figure III-11**. On y remarque un très bon accord entre les mesures expérimentales et l'ajustement de ces mesures selon le modèle de l'équation (6) dans l'intervalle choisi de température. Ceci suggère que la résistivité électrique dans ces manganites est régie principalement par la diffusion aux joints de grains (ρ_0), la diffusion électron- électron ($\rho_2 T^2$) et à une moindre mesure par la diffusion (électron - magnon) – (électron - phonon) ($\rho_{4.5} T^{4.5}$).

Ces résultats montrent que les paramètres ρ_0 , ρ_2 et $\rho_{4.5}$ augmentent en fonction du taux de Fe, comme indiqué au **tableau III-5**, en parfait accord avec la réduction des interactions de

DE réduisant le transfert des électrons entre les ions manganèses suite à la substitution du manganèse par du fer.

b- Comportement électrique à haute température ($T > T_P$)

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température au dessus de T_P peut être expliquée en se basant sur deux modèles distincts dans deux gammes de températures de frontière la température de Debye $\theta_D/2$ définies comme suit :

- juste au dessus de T_P telle que $T_P < T < \theta_D/2$
- au-delà de la moitié de la température de Debye, $T > \theta_D/2$

Pour expliquer la conductivité électrique juste au dessus de T_P , dans la gamme $T_P < T < \theta_D/2$, le modèle de Mott du ‘saut’ de polaron à étendu variable ou VRH (‘variable range hopping’): ce modèle décrit le saut d’un porteur de charge d’un état localisé à un autre état localisé, le plus énergétiquement favorisé qui n’est pas forcément le voisin le plus proche; d’où cette notion de saut à portée variable) a été suggéré, tandis que le modèle du ‘saut’ de petit polaron (SPH) a été considéré pour $T > \theta_D/2$. Dans ce dernier cas, on peut penser qu’un polaron peut être pris au piège dans un puits local de potentiel de hauteur l’énergie d’activation E_a et, si un champ magnétique est appliqué, un côté du puits est légèrement abaissée par rapport à l’autre. Ce qui permet au polaron de ‘sauter’ plus facilement dans la direction du niveau le plus bas [44].

Les données expérimentales de la résistivité pour $T_P < T < \theta_D/2$ pour les compositions 5% et 10% de Fe, pour $T > T_P$ pour 0% et pour toute température pour 15 et 20% de Fe ont été ajustées avec l’équation

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4} \quad (7),$$

σ étant la conductivité électrique qui est l’inverse de la résistivité électrique. Dans la formule (7) on a: σ_0 est une constante qui dépend de la longueur de localisation et de la densité d’état au niveau de Fermi, T_0 est la température de Mott, c’est une constante telle que :

$T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$. T_0 est liée à la hauteur de barrière d’énergie rencontrée par un porteur de charge lors du transport par saut. k_B la constante de Boltzmann, $N(E_F)$ la densité des états au niveau de Fermi et α décrit l’étendu spatial de la fonction d’onde localisée. Nous avons utilisé la valeur de cette constante comme dans la référence [45] ($\alpha = 2.22\text{nm}^{-1}$). La valeur de T_0 est calculée à partir de la pente de la courbe représentative de la fonction $\ln(\sigma) = f(T^{-1/4})$ (Figure III-13). Le modèle de Mott est développé pour caractériser la conductivité par saut d’électron dans un réseau conducteur 3D. L’exposant [1/4] de l’éq. (7) peut s’écrire [1/(d+1)], où d représente la dimensionnalité du système.

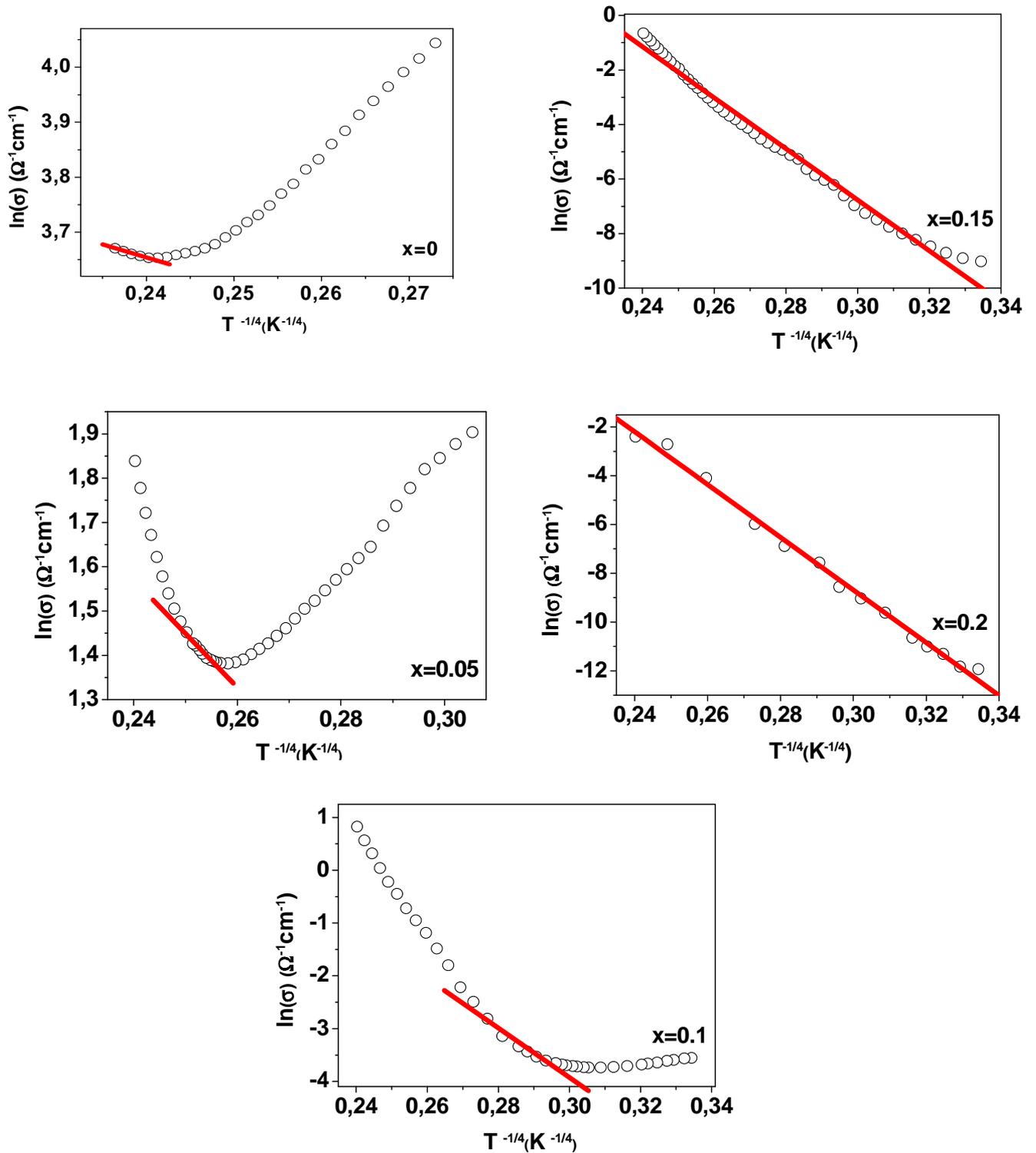


Figure III-13: Variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $T^{-1/4}$ pour $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.2$). Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données selon l'équation (7): $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$.

Les valeurs calculées de T_0 et $N(E_F)$ indiquées au **tableau III-6** sont en bon accord avec celles de la référence [19]. Comme le montre le **tableau III-6** T_0 augmente en fonction du taux de Fe, alors que $N(E_F)$ décroît lorsque le taux de fer augmente. Ce qui est en bon accord avec la diminution des interactions de DE.

Tableau III-6: Quelques paramètres de transport électrique des manganites $\text{Ln}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln: La, Nd ; M: Sr, Ba, Ca) obtenus dans la littérature, montrant un bon accord avec ceux trouvés dans notre travail

| Manganites | $\rho_{\max}(\Omega\text{cm})$ | $T_p(\text{K})$ | $\rho_0(\Omega\text{cm})$ | $\rho_2(\Omega\text{cmK}^{-2})$ | $\rho_{4.5}(\Omega\text{cmK}^{-4.5})$ | $T_0(10^6\text{K})$ | $N(E_F)(\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3})$ | $E_a(\text{meV})$ | $\Theta_D(\text{K})$ |
|---|--------------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--|-------------------|----------------------|
| $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}$ [*] | 0.026 | 297 | 0.011 | 1.60×10^{-7} | 6.85×10^{-14} | 0.0004 | 463×10^{22} | - | - |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}$ (films minces) [19] | | | | | | | | | |
| Non recuits | 4.0×10^{-3} | 324 | - | - | - | - | 4.17×10^{21} | 50 | - |
| recuits | 2.9×10^{-3} | 340 | - | - | - | - | 4.82×10^{21} | 46 | - |
| $\text{La}_{0.68}\text{Ba}_{0.32}\text{Mn}$ (monocristaux) [20] | 2.4×10^{-3} | 370 | - | - | - | - | - | - | - |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ [*] | 0.25 | 230 | 0.127 | 2.43×10^{-6} | 2.1×10^{-12} | 0.018 | 113×10^{21} | 73 | 512 |
| $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ [10] | 0.61 | 187.8 | - | - | - | - | - | - | - |
| $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}$ [11] | 1.29 | 125 | 0.909 | 2.519×10^{-5} | - | 0.052 | 1.52×10^{18} | 64.3 | 421.48 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ [18] | 32 | 150 | - | - | - | - | - | 135.10 | - |

[*] Ce travail

Le mécanisme de conduction de ces manganites à haute température ($T > \Theta_D/2$) pour les composés tels que $x = 0.05$ et 0.1 est gouverné par le modèle du petit polaron selon deux approximations possibles, l'approximation dite adiabatique et celle appelée non adiabatiques [46]. Ces deux approximations sont données par les équations (8) et (9) suivantes:

$$\rho = BT \exp(E_a/k_B T) \text{ (adiabatique)} \quad (8)$$

$$\rho = B' T^{3/2} \exp(E_a/k_B T) \text{ (non- adiabatique)} \quad (9)$$

où E_a est l'énergie d'activation pour la conduction par "saut" et B est un coefficient de résistivité donné par :

$$B = \frac{2k_B}{3ne^2 a^2 v}$$

avec n est la concentration des polarons, e est la charge électronique, a est la distance de "saut" au site proche voisin et v est la fréquence caractéristique du phonon optique longitudinal qui transporte le polaron à travers le réseau cristallin.

Selon Jung [46], des valeurs élevées (deux à trois ordres de grandeur que celles des oxydes semi - conducteurs usuels) de $N(E_F)$ des systèmes manganites peuvent être dues à leur conductivité relativement élevée. En outre ces valeurs élevées de $N(E_F)$ sont des signatures de l'applicabilité de l'approximation adiabatique dans ce mécanisme par "saut". Comme les valeurs de $N(E_F)$ trouvées dans notre étude sont comparables à celles trouvées par Jung [46], les données expérimentales de la résistivité électrique dans la région $T > \theta_D/2$, pour les compositions $x = 0.05$ et 0.1 ont été ajustées par le modèle du petit polaron dans l'approximation adiabatique donnée par l'équation (8). Le meilleur ajustement de la courbe représentative de la fonction $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ indiqué dans la **figure III-14**, nous a permis d'estimer l'énergie d'activation ou énergie du "saut" (voir **tableau III-5**).

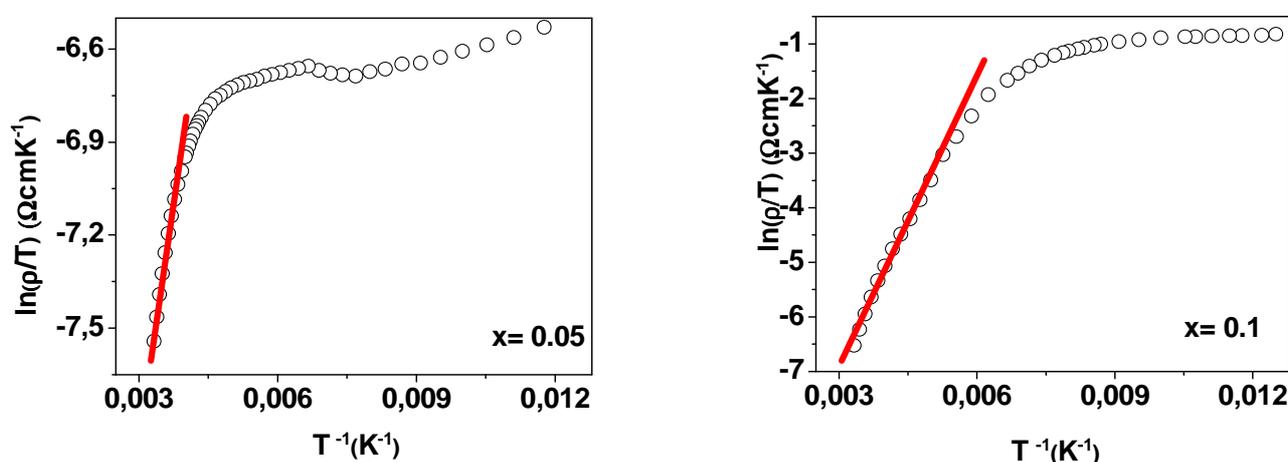


Figure III-14: Variation de $\ln(\rho/T)$ en fonction de T^{-1} pour $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ et 0.1). Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en noir) représentent le meilleur ajustement de ces données selon l'équation (5): $\rho = B T \exp(E_a/k_B T)$.

Les valeurs de la température de Debye θ_D ont été estimées en prenant le point sur la courbe, à partir duquel il y a déviation par rapport à la linéarité, comme correspondent à $\theta_D/2$.

On peut remarquer sur ce le **tableau III-5** que l'énergie du "saut" du polaron ou énergie d'activation E_a augmente en fonction du taux du fer, tandis que θ_D décroît, ce qui est dû à l'affaiblissement de l'interaction de DE, suite à ce type de dopage. Ainsi l'augmentation de l'énergie d'activation reflète l'augmentation du freinage et de la localisation du polaron. En quelque sorte comme si les ions Fe^{3+} "lient" les polarons beaucoup plus que les ions Mn^{3+} dans le réseau cristallin [47].

En examinant les résultats indiqués dans le **tableau III-6**, on peut remarquer que des manganites élaborés en films minces [48] et plus particulièrement sous forme de monocristaux [49] dont les mesures de la résistivité en fonction de température ont été analysées par une étude similaire à la notre, présentent une meilleure conduction que celle des manganites céramiques sous forme massive. Cette différence dans les performances peut être attribuée à l'absence de joints de grains dans les monocristaux et les couches minces épitaxiale. Pour des monocristaux de $\text{La}_{0.68}\text{Ba}_{0.32}\text{MnO}_3$ [49], la transition métal isolant a lieu inhabituellement à une température de transition électrique T_P supérieure à la température de transition ferromagnétique paramagnétique T_C .

Conclusion

Nous avons préparé la série des oxydes de manganèse $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) par la méthode céramique à 1180°C . L'analyse structurale par DRX et la caractérisation morphologique par MEB ont montré que les paramètres structuraux et la taille moyenne des grains cristallins de ces manganites n'ont pas été affectés suite à une substitution du manganèse par du fer pour une concentration en fer relativement élevée. Les mesures magnétiques de l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, et en fonction du champ, $M(H)$, montrent une transition paramagnétique (PM)-ferromagnétique (FM) à T_C et un couplage ferromagnétique fort à basse température comme le montrent les courbes $M(H)$ pour un taux de Fe $\leq 10\%$. Au-delà de ce taux aucune transition magnétique claire n'est apparue et un état de verre magnétique s'est manifesté à basse température. Pour les taux élevés de Fe les courbes $M(H)$ montrent clairement qu'un comportement antiferromagnétique est prédominant même à 10 K. On peut conclure aussi que les résultats obtenus par diffraction neutronique ne prouvent pas la présence d'un comportement antiferromagnétique à longue portée à basse température, donc la bifurcation à 50 K observée entre les courbes FC et ZFC pourrait être due à la présence d'un système verre de spin. L'étude des phénomènes de transport a montré qu'au dessous de 10% de Fe, ces matériaux présentant une transition métal – semi-conducteur à une température T_P très proche de la température ambiante pour le composé mère puis décroît en fonction du taux de dopage. Alors qu'au dessus de 10% ces manganites présentent uniquement un comportement semi-conducteur. Les propriétés électriques sont en bon accord avec celles magnétiques, en particulier les transitions magnétique et électrique se produisent pour les mêmes concentrations en Fe. Fait intéressant, élaborer des échantillons à une température relativement basse ($\sim 1200^\circ\text{C}$) permet d'obtenir des températures de transition T_C et T_P voisines de l'ambiante. En augmentant le taux de Fe, la différence entre T_C et T_P , devient

importante, probablement due à la formation des polarons magnétiques et la possibilité d'une séparation de phases magnétiques et électriques. Dans la région métallique ($T < T_P$), les données expérimentales de la résistivité sont bien ajustées avec l'équation $\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}$, tandis que dans la région semiconductrice ($T > T_P$) les propriétés de conduction ont été approchées par les modèles de Mott de "saut" de polarons à étendu variable (VRH) et par le modèle du "saut" de petit polaron (SPH). Les changements dans ces propriétés de conduction ont été interprétés en se basant sur le fait que la substitution de Mn^{3+} par Fe^{3+} réduit le nombre des sites $\text{Mn } e_g \uparrow$ disponibles pour les sauts d'électrons, ce qui affaiblit d'avantage les interactions de double échange (DE) et non sur des effets de réseau structural qui ont été absents dans ces matériaux à cause de la taille très voisine des deux ions Mn^{3+} et Fe^{3+} .

Références

- [1] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2331-2333.
- [2] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, J. Appl. Phys. **76** (1994) 6929-6933.
- [3] F. Bridges, C.H. Booth, G.H. Kwei, J.J. Neumeir and G.-A. Swatzky, Phys. Rev. **B 61**(2000) R9237-9240.
- [4] J. Yang, Y. Q. Ma, R. L. Zhang, B.-C. Zhao, R. Ang, W.-H. Song, Y.-P. Sun, Solid State Commun. **136** (2005) 268-272.
- [5] C. Zener, Phys. Rev. **B 82** (1951) 403.
- [6] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. **100** (1955) 675.
- [7] P.G. Degennes. Phys. Rev. **118** (1960) 141.
- [8] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Chairman, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 5144.
- [9] C. Osthöver, P. Grünberg, R.R Arnos, J. Magn. Mater. **177** (1998) 854-855.
- [10] S.M. Yusuf, M. Sahana, K. Dorr, U.K. Röbler, K.H. Muller, Phys. Rev. **B 66** (2002) 064414.
- [11] V. Sen, N. Panwar, G.L. Bahla, S.K Agarwal, J. Phys. Chem. Solids **68** (2007) 1685-1691, J. Alloy. Compd. **439** (2007) 205-209.
- [12] L. Li, K. Nishimura, M. Fujii, K. Mori, Solid State Commun. **144** (2007) 10-14.
- [13] H. Rahmouni, M. Nouiri, R. Jemai, N. Kallel, F. Rzigua, A. Selmi, K. Khirouni, S. Alaya J. Magn. Mater. **316** (2007) 23-28.
- [14] K.R. Priolkar, R. Rawat, J. Magn. Mater. **320** (2008) 325-330.
- [15] M. El-Hagary, Y.A. Shoker, S. Mohammad, A.M. Moustapha, A. Abd El-Aal, H. Michor, M. Reissner, G. Hilscher, A.A. Ramadan, J. Alloy. Compd. **468** (2009) 47.

- [16] X. Wen-xu, L. Bao-he, Q. Zheng-nan, J. Han-min, J. Appl. Phys. **86** (1999) 5164.
- [17] Q. Huang, Z.W. Li, J. Li, C.K. Ong, J. Appl. Phys. **89** (2001) 7410, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) 4033.
- [18] Y.L. Chang, Q. Huang, C.K. Ong, J. Appl. Phys. **91** (2002) 789-793.
- [19] A.G. Mostafa, E.K. Abdel-Khalek, W.M. Daoush, S.F. Moustafa, J. Magn. Magn. Mater. **320** (2008) 3356-3360.
- [20] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, Phys. Rev. **B 54** (1996) 15299.
- [21] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, J.Gutierrez, J. M. Barabdiaran, J. Appl. Phys. **81** (1997) 5767.
- [22] J.W. Cai, C. Wang, B.G. Shen, J.G. Zhao, W.S. Zhan, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1727.
- [23] S.K. Hasanain, M. Madeem, w.h. Sah, M.J. Akhtar, M.M. Hasan,
- [24] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. **A 32** (1976) 751-764.
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF 2000 –2005, Laboratoire Leon Briouillon (CEA-CNRS).
- [26] G.H. Jonker, Physica (Amsterdam) **20** (1954) 1118.
- [27] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, J. Appl. Phys. **81** (1999) 5505.
- [28] P.-G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.-Y. Hwang, S-W. Cheong, J.-D. Jorgensen, D.-N. Argyriou, Phys. Rev. **B 56** (1997) 8265-8276.
- [29] A. Guinier, in: X. Dunod (Eds), Théorie et Technique de la Radiocristallographie, 3rd edition 482 (1964).
- [30] J.A. Mydosh, in Spin Glass: An experimental Introduction (Taylor & Francis, London, 1993).
- [31] S. B. Ogale, R. Shreekala, R. Bathe, S.K. Date, S.I. Patil, B. Hannoyer, F. Petit, G. Marest, Phys. Rev. **B 57** (1998) 7841.
- [32] H. Terashita, J.J. Neumeir, Phys. Rev. **B 71**, (2005) 134402-1 S. Zemni, A. Gasmi, M. Boudard, M. Oumezzine, Mater. Sc. Eng. B, **144**, (2007), 117
- [33] B. Martinez, V. Laukhin, J. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Phys. Rev. **B 66** (2002) 054436
- [34] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344** (2001) 1
- [35] N. Ihzaz, M. Boudard, H. Vincent, M. Oumezzine, J. Alloy. Compd., **479** (2009), 445
- [36] M.S. Sahasrabudhe, S.I. Patil, S.K. Date, K.P. Adhi, S.D. Kulkarni, P.A. Joy, R.N. Bathe, Solid State Commun. **137** (2006) 595.

- [37] S. Bhattacharya, S. Pal, R.K. Mukherjee, B.K. Chaudhuri, S. Neeleshwar, Y.Y. Chen, S. Mollah, H.D. Yang, *J. Magn. Magn. Mater* **269** (2004) 359.
- [38] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103.
- [39] D.C. Worledge, G.J. Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5158.
- [40] M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8067.
- [41] V. Sen, N. Panwar, G.L. Bhalla, S.K. Agarwall, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 1685.
- [42] G.J. Snyder, R. Hiskers, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14434.
- [43] G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy, *Solid State Commun.* **136** (2005)114.
- [44] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, J.J. Du, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 2943.
- [45] D. Emin, T. Holstein, *Ann. Phys.* **53** (1969) 439.
- [46] W.H. Jung, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 1317
- [47] S.L. Younga, H.Z. Chena, M.C. Koa, L. Horngb, Y.T. Shihb, *J. Mag. Mag. Mater.***303** (2006) 351
- [48] Lei Chang, Yijian Jiang, Lingfei Ji, *Sol. State Commun.* **141** (2007) 582.
- [49] S.N. Barlio, G.L. Bychkov, L.A. Kurnevich, S.V. Shiryaev, L. A. Kurochkin, J. W. Lynn, L. Vasiliu-Doloc, *J. Crystal Growth* **211** (2000) 480.

Chapitre IV

Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Chapitre IV

Propriétés structurales, magnétiques et électriques des pérovskites

$\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

I- Introduction

Dans le **chapitre III**, nous avons étudié l'effet de la substitution du manganèse par un trivalent magnétique (Fe^{3+}) sur les propriétés magnétiques et électriques dans le système $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). Nos résultats [1, 2], ont montré qu'une transition d'un état ferromagnétique/métallique (FM/M) à basse température vers un état paramagnétique/semi-conducteur (PM/SC) à haute température est présente jusqu'à un taux de $\text{Fe} = 10\%$ alors qu'au dessus de ce taux ces transitions magnétiques et électriques disparaissent. Etant donné que le lanthane est non magnétique (et ne contribue donc pas a priori à de telles propriétés magnétiques et électriques), nous avons voulu examiner la même substitution (Mn substitué par du Fe) pour des manganites dans lesquelles la terre rare utilisée (le Pr^{3+}) est magnétique (le Pr^{3+} (Xe $4f^2$) diffère de La^{3+} (Xe) par son système de spin dû aux électrons 4f). L'étude du système $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, qui à notre connaissance n'a pas été étudiée dans la littérature, pourrait aider à la compréhension des rôles du Mn et du Pr dans ce système et en particulier l'effet sur le magnétisme dû à la terre rare. Nous traitons dans ce chapitre la structure cristalline et les propriétés magnétiques et électriques du système $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) qui paraissent être semblables à celles du système à base de La. Néanmoins notre étude a montré des particularités dues au remplacement du La par Pr, en particulier la non saturation de l'aimantation même à haut champ, des valeurs plus faibles des températures de transition et un taux de dopage plus faible pour lequel disparaissent les transitions magnétiques et électriques.

II- Elaboration des échantillons

Nous avons élaboré les échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) par la méthode céramique décrite au **chapitre II**, en utilisant les précurseurs Pr_6O_{11} , BaCO_3 , Mn_2O_3 et Fe_2O_3 tous de pureté supérieure à 99.9% et à une température de 1180°C. Un traitement supplémentaire sur les mêmes échantillons a été réalisé dans un creuset en platine à une température de 1400°C pendant 48 h. Les deux élaborations donnent des résultats légèrement différents et nous comparerons par la suite les élaborations à 1180°C et 1400°C.

III- Caractérisation des échantillons par DRX

III-1- Diagrammes de DRX des échantillons élaborés à 1180°C

Les échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ synthétisés à 1180°C ont été caractérisés par DRX (longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$, filtre de Fe) en géométrie Bragg Brentano en faisceau divergent, avec un pas de 0.017° et un temps de comptage de 18s par pas dans une gamme angulaire de 20° à 100° en 2θ . Les diagrammes de DRX obtenus sont présentés à la **figure IV-1**.

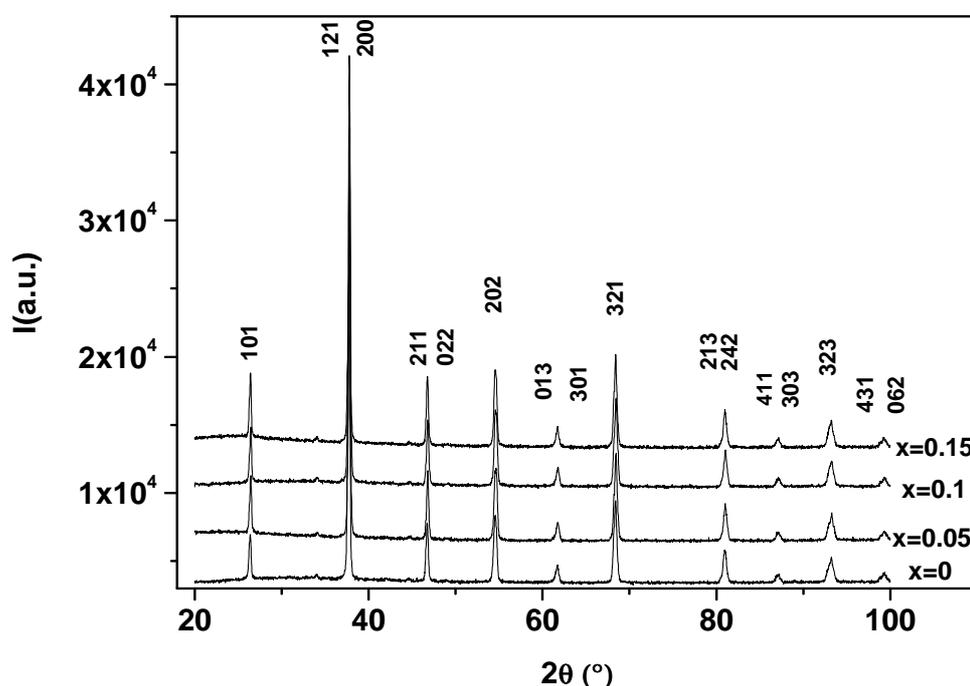


Figure IV-1 : Diagrammes de DRX des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) à 1180°C (longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$ avec un filtre de Fe). Les pics sont indexés en symétrie Imma.

Ces diagrammes montrent des raies relativement fines et intenses caractéristiques d'une phase manganite cristallisant dans une structure dont les raies de diffraction peuvent en majorité être indexées en symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$ ou en symétrie orthorhombique Imma comme va le montrer l'affinement structural par la méthode de Rietveld (paragraphe III-3). L'indexation présentée sur cette figure est donnée en symétrie Imma pour pouvoir comparer avec les résultats du paragraphe III-3 (**figure IV-2 et IV-3**). Le léger élargissement des pics de diffraction qui est présent (les résultats Rietveld donnent des tailles de grains de l'ordre de 50

nm voir table **IV-1**) rend en effet difficile la détermination du groupe d'espace. Dans le but d'éclaircir ce point et de confirmer la bonne cristallisation des échantillons nous avons fait des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec un recuit supplémentaire à 1400°C . Nous avons également utilisé un diffractomètre ne présentant que la raie $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ ce qui facilite l'identification des pics.

III-2- Comparaison entre les diagrammes de DRX des échantillons synthétisés à 1180°C et à 1400°C

Les diagrammes de DRX des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ synthétisés à 1400°C et à 1180°C ont été mesurés avec une longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ et sont représentés sur la **figure IV-2** pour l'échantillon $x = 0.15$ dans la région correspondant à une raie unique indexée 024 en utilisant une symétrie $R\bar{3}c$ et à deux raies indexées 202 et 040 en utilisant une symétrie Imma. Nous avons superposé également le diagramme DRX obtenu avec la longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$ et un filtre de Fe pour les échantillons obtenus à 1180° qui présente une raie élargie et sans dédoublement clair. Un dédoublement de la raie est observé pour les diagrammes obtenus avec $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$, quelque soit la température d'élaboration ce qui permet d'exclure la symétrie $R\bar{3}c$. Ce dédoublement est bien plus clair pour les échantillons synthétisés à 1400°C qui présentent des raies plus fines et qui peuvent toutes être indexées en utilisant la symétrie Imma. L'élargissement des raies pour l'échantillon à 1180°C est essentiellement dû à un effet de taille (voir chapitre **III**) ce qui signifie que la croissance des grains est favorisée à haute température mais une éventuelle inhomogénéité liée à une réaction incomplète à basse température ne peut pas être exclue. Les valeurs des tailles de grains, obtenues en utilisant la formule d'affinement de Rietveld, sont incluses dans la table **IV-1**. Par exemple pour l'échantillon $x = 0.15$ elle passe de 61 nm à 1180°C (similaires à celles trouvées pour les échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ voir paragraphe **III-3-a** du chapitre **III**) à 327 nm pour 1400°C .

La **figure IV-3** donne une comparaison des profils obtenus par affinement Rietveld en utilisant le groupe d'espace Imma pour l'échantillon $x = 0.15$ obtenu à 1180°C (**figure IV-3-a**) et à 1400°C (**figure IV-3-b**). On observe pour l'échantillon $x = 0.15$ obtenu à 1180°C un pic supplémentaire (indiqué par * sur la figure **IV-3-a**) qui ne peut pas être indexé dans le groupe d'espace Imma et qui pourrait être dû à une inhomogénéité. Ceci met en valeur l'effet bénéfique de la température des traitements thermiques sur la qualité des échantillons.

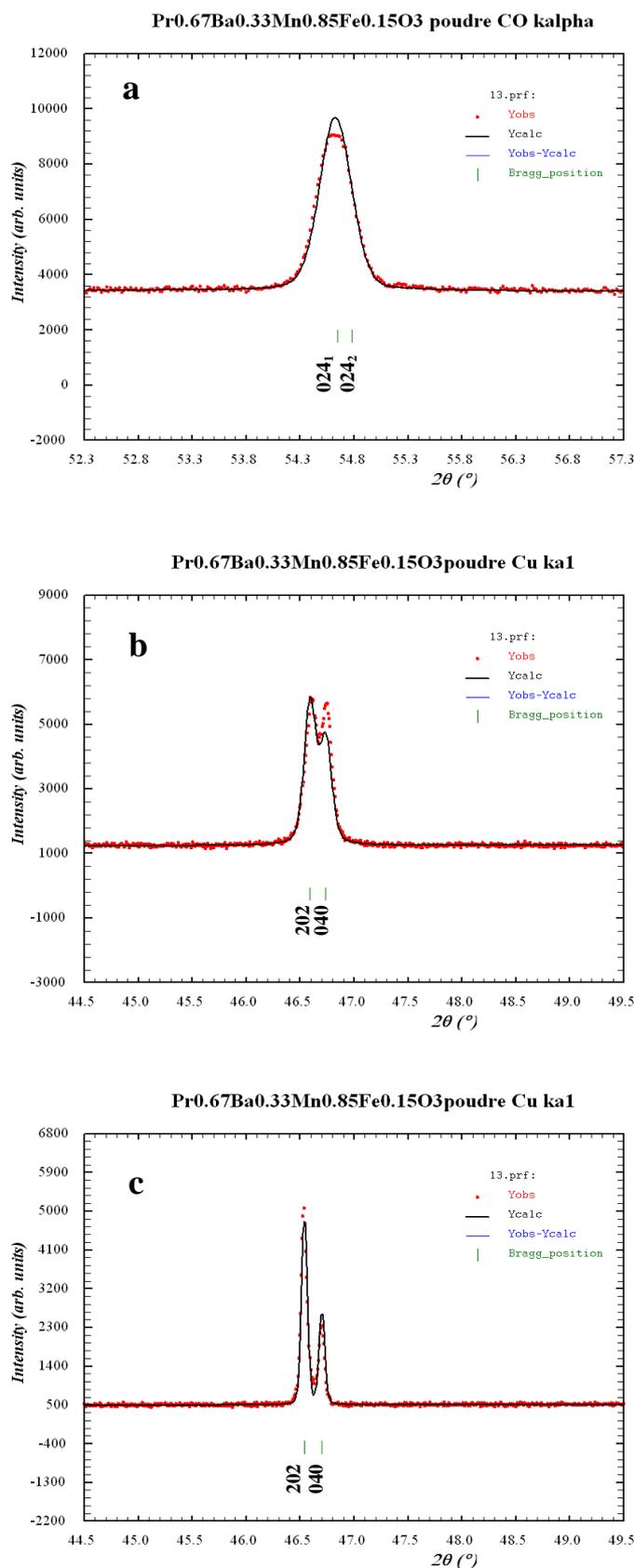


Figure IV-2: Comparaison d'une raie unique indexée 0 2 4 (les indices 1 et 2 identifient les composants $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1}$ et $\lambda_{\text{CoK}\alpha 2}$) en utilisant une symétrie $R\bar{3}c$ ($\lambda_{\text{CoK}\alpha}$) pour l'échantillon $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ à 1180°C (a) et à deux raies indexées 2 0 2 et 0 4 0 en utilisant une symétrie Imma ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$) pour l'échantillon $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ à 1180°C (b) et 1400°C (c).

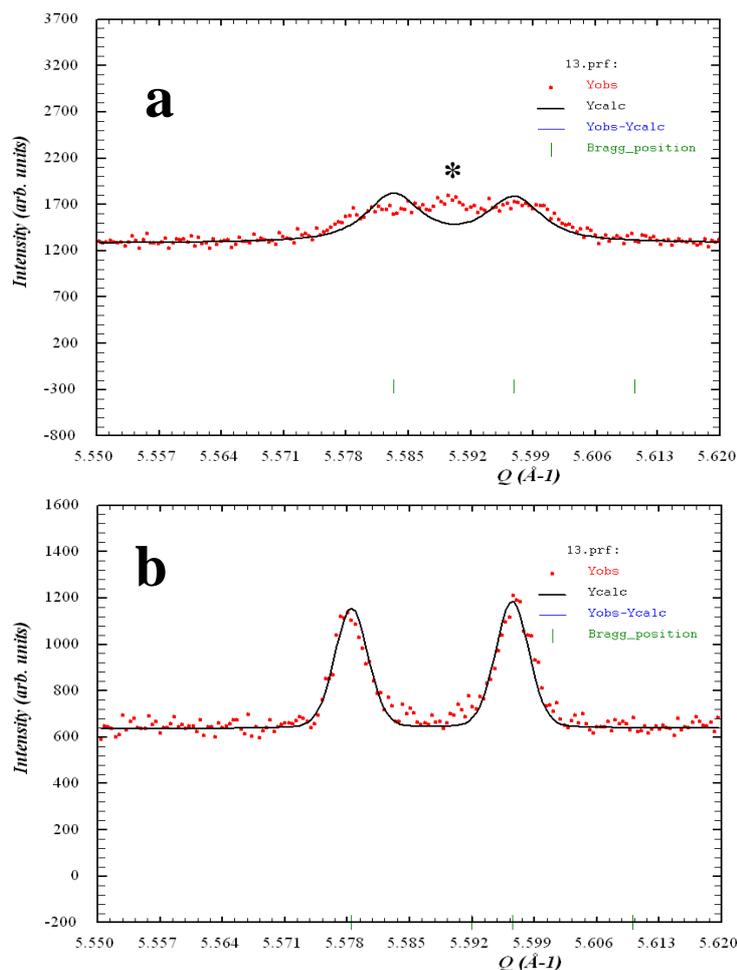


Figure IV-3: Comparaison du profil des intensités mesurées au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$) (en rouge) et calculées (en noir) des raies de diffraction des rayons X obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace Imma pour l'échantillon $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$: (a) à 1180°C et (b) à 1400°C

III-3- Affinement de la structure

La structure cristalline a été affinée par la méthode de Rietveld [3] en symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace Imma avec les atomes (Pr, Ba) et O_1 en position $4e$ $(0, 1/4, z)$; (Mn, Fe) en $4b$ $(0, 0, 0.5)$ et O_2 en $8g$ $(1/4, -y, 3/4)$. Les profils des diagrammes observés et ceux calculés ainsi que leur différence sont indiqués par les diagrammes de la **figure IV-4**. Les paramètres structuraux obtenus suite à cet affinement sont indiqués dans le **tableau IV-1**.

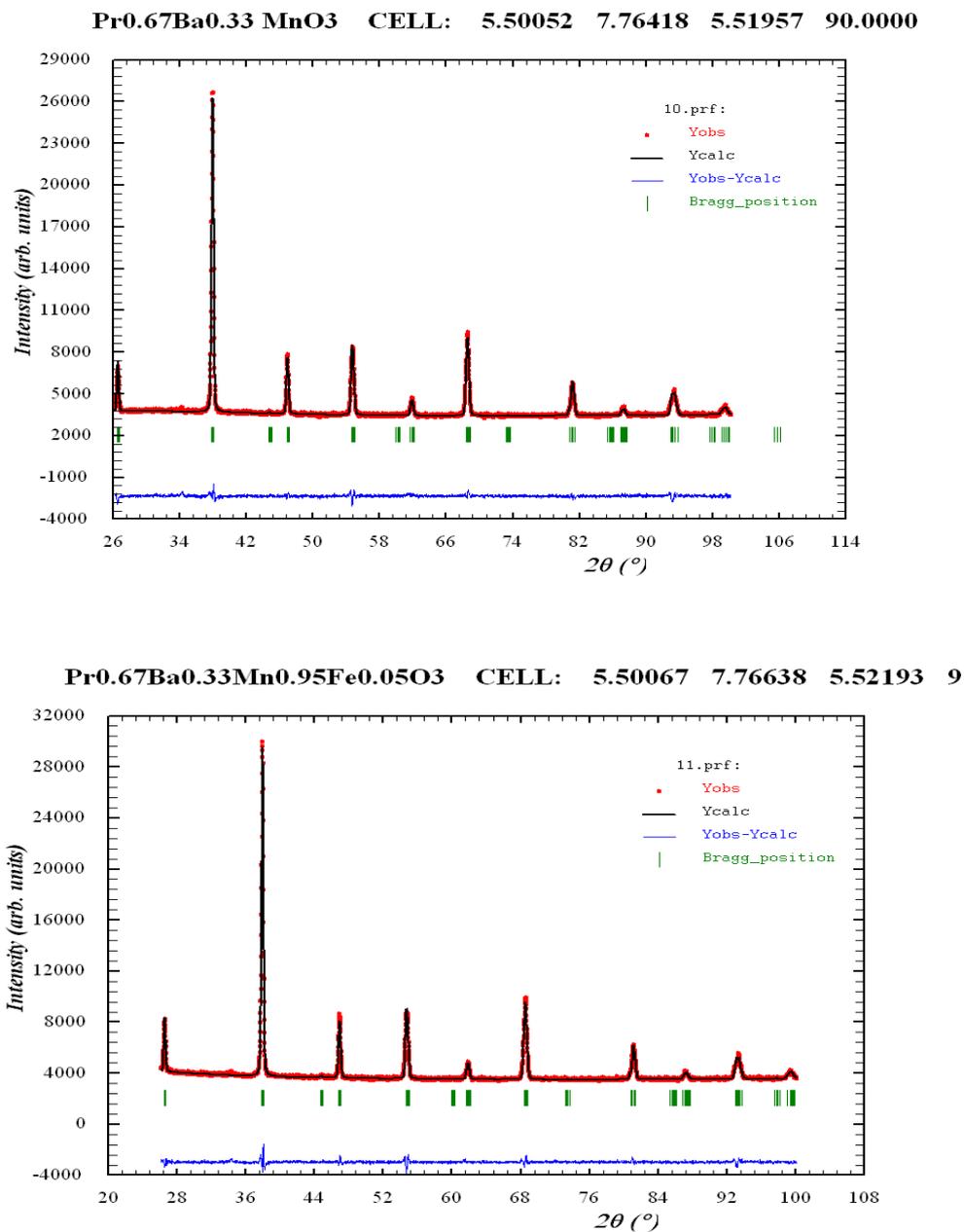


Figure IV-4: Profil des intensités mesurées (en rouge) et calculées (en noir) des raies de diffraction des rayons X obtenues par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace Imma pour les composés $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C ($x = 0$, $x = 0.15$). Les positions des réflexions de Bragg sont marquées par des traits verticaux en vert. La différence entre les intensités observées et calculées est présentée en bleu en bas du diagramme.

Tableau IV-1: Paramètres structuraux (affinement Rietveld) à la température ambiante des composés $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) à 1180°C et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ et 0.15) orthorhombique Imma. a, b et c: paramètres de maille; V: volume de la maille; B_{iso} : paramètre d'agitation thermique isotrope; x: position de l'oxygène; $d_{\text{Mn-O}}$: distance moyenne entre (Mn,Fe) et O; $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$: angles (Mn,Fe)-O-(Mn,Fe); les facteurs de reliabilité ou résidus: R_{F} (facteur de confiance portant sur les facteurs de structure), R_{wp} et R_{p} respectivement le facteur pondéré et non pondéré portant sur le profil des pics et χ^2 la qualité du fit. Les nombres entre parenthèses sont les erreurs sur le dernier chiffre significatif.

| Diffraction | x | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| | 0 à 1180°C DRX | 0 à 1400°C DRX | 0.05 à 1180°C DRX | 0.1 à 1180°C DRX | 0.15 à 1180°C DRX | 0.15 à 1400°C DRX | |
| <i>Paramètres de la maille</i> | | | | | | | |
| a(nm) | 0.55004(2) | 0.54991(1) | 0.55007(2) | 0.54995(2) | 0.55009(1) | 0.550124(1) | |
| b(nm) | 0.77641(3) | 0.77688(1) | 0.77664(2) | 0.77669(2) | 0.77686(2) | 0.77732(1) | |
| c(nm) | 0.55194(2) | 0.55255(1) | 0.55220(2) | 0.55227(2) | 0.55219(1) | 0.552806(1) | |
| V(nm ³) | 0.23571(2) | 0.23606(1) | 0.23590(1) | 0.23589(1) | 0.23598(1) | 0.23639(1) | |
| <i>Atomes</i> | | | | | | | |
| Pr/Ba | z | 0.0056(9) | 0.003(2) | 0.006(1) | -0.005 (1) | 0.004(1) | -0.000(1) |
| | B_{iso} (nm ²) | 0.0042(3) | 0.0046(5) | 0.0060(3) | 0.006(3) | 0.0065(3) | 0.005 |
| Mn/Fe | B_{iso} (nm ²) | 0.0007(3) | 0.0055(8) | 0.0058(5) | 0.0039(5) | 0.0080(4) | 0.0005 |
| | O(1) | z | 0.553 | 0.55 | 0.548(5) | 0.545(4) | 0.555(3) |
| O(2) | B_{iso} (nm ²) | 0.019(4) | 0.024(7) | 0.017(6) | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | y | 0.001(1) | -0.006 | -0.00 (2) | -0.010(4) | -0.007(7) | -0.007 |
| | B_{iso} (nm ²) | 0.02 | 0.028(4) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| <i>Paramètres Structuraux</i> | | | | | | | |
| $d_{\text{Mn-O}}$ (1) (nm) | 0.1969297(1) | 0.1961753(3) | 0.1960(4) | 0.1958(3) | 0.1966(3) | 0.1970(3) | |
| $d_{\text{Mn-O}}$ (2) (nm) | 0.1949(2) | 0.1949372(2) | 0.1949(1) | 0.1950(1) | 0.1949 (2) | 0.1950407(2) | |
| $\theta_{\text{Mn-O(1)-Mn}}$ | 162.846(1) | 163.8080(4) | 164. 5(2) | 165.40(1) | 162.2(1) | 161.3(1) | |
| $\theta_{\text{Mn-O(2)-Mn}}$ | 177. 3(1) | 177.4880(3) | 178.63(6) | 175.43(5) | 176.80(6) | 176.9764(3) | |
| G_{s} (nm) | 48.5 | 397 | 54.86 | 52.46 | 60.61 | 327 | |
| <i>Facteurs de qualité</i> | | | | | | | |
| R_{wp} (%) | 1.99 | 7.09 | 1.98 | 1.99 | 1.79 | 6.56 | |
| R_{p} (%) | 1.47 | 5.56 | 1.43 | 1.47 | 1.37 | 4.44 | |
| R_{F} (%) | 4.08 | 4.59 | 2.71 | 4.11 | 2.42 | 13.2 | |
| χ^2 | 1.50 | 1.18 | 1.53 | 1.54 | 1.22 | 2.66 | |

On peut remarquer sur le tableau **IV-1** que les paramètres de maille, le volume, les distances $d_{\text{Mn-O}}$ et les angles de liaison pour une même température ne sont pratiquement pas altérés par ce dopage. De même la variation de ces paramètres, en particulier $d_{\text{Mn-O}}$, $\theta_{\text{Mn-O(1)-Mn}}$ et $\theta_{\text{Mn-O(2)-Mn}}$ est relativement constante pour une même composition x à différentes températures ce qui suggère une distorsion octaédrique constante.

IV- Etude de la morphologie par MEB et analyse semi quantitative par EDX

IV-1- Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie et la taille des grains cristallins de nos échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ élaborés à 1180°C et à 1400°C ont été examinées par le microscope électronique à balayage (MEB) (voir **figure IV-5**). L'image MEB en mode BSE de l'échantillon $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ à 1180°C (indiquée dans la figure **IV-5-a**) montre un contraste homogène de la phase manganite, sans la présence d'impuretés et avec une taille moyenne des grains cristallins de l'ordre de 1 micron. Les photos MEB des échantillons à 1400°C indiquées dans les **figures IV-5-b** et **c** montrent une bonne interconnexion entre les grains cristallins donnant lieu à une porosité minimale dans nos matériaux. Ces manganites ont aussi une composition chimique voisine de la composition nominale (voir l'analyse EDX qui suivra). On remarque sur ces photos l'absence de contraste chimique (ce qui exclue toute sorte d'impuretés) et une morphologie homogène. Cependant la croissance cristalline est meilleure donnant une taille moyenne des grains supérieure à 5µm pour tous les échantillons. Par conséquent le traitement thermique à température élevée améliore la qualité cristalline et fait augmenter la taille des grains cristallins.

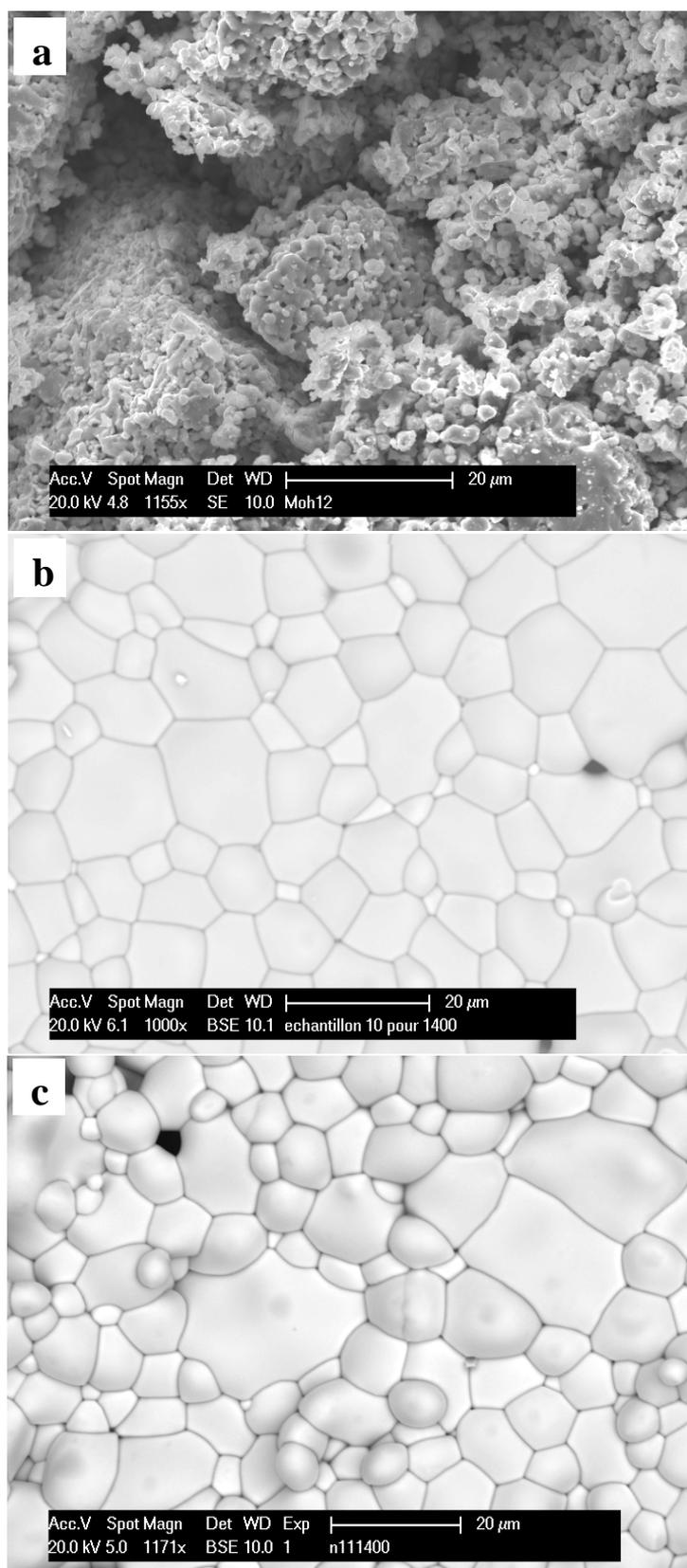


Figure IV-5: Photographies MEB enregistrées avec un Philips XL 30 à 20 kV sur échantillon non pastillé : $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) à 1180°C et sur des pastilles denses: $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b) à 1400°C et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (c) à 1400°C

IV-2- Analyse chimique

Sur la **figure IV-6** nous donnons les spectres d'analyse chimique EDX des deux échantillons, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (b), synthétisés à 1400°C . On remarque sur ces spectres la présence de tous les éléments chimiques (Pr, Ba, Mn et Fe) constituants des ces composés. Toutefois on détecte des traces de Sr qui sont probablement dues à une contamination minime du précurseur BaCO_3 par SrCO_3 (interaction avec d'autres utilisateurs de ce précurseur). Les valeurs de cette analyse semi quantitative de nos échantillons (voir **tableau IV-2**) montrent que la composition chimique de ces manganites est proche de celle nominale utilisée lors de la synthèse des composés (voir la colonne "Atomic proportion"): le rapport $\frac{Pr + Ba}{Mn + Fe}$ obtenu par cette analyse est tel que $0.93 \leq \frac{Pr + Ba}{Mn + Fe} \leq 1.13$, le nominal étant égal à 1.

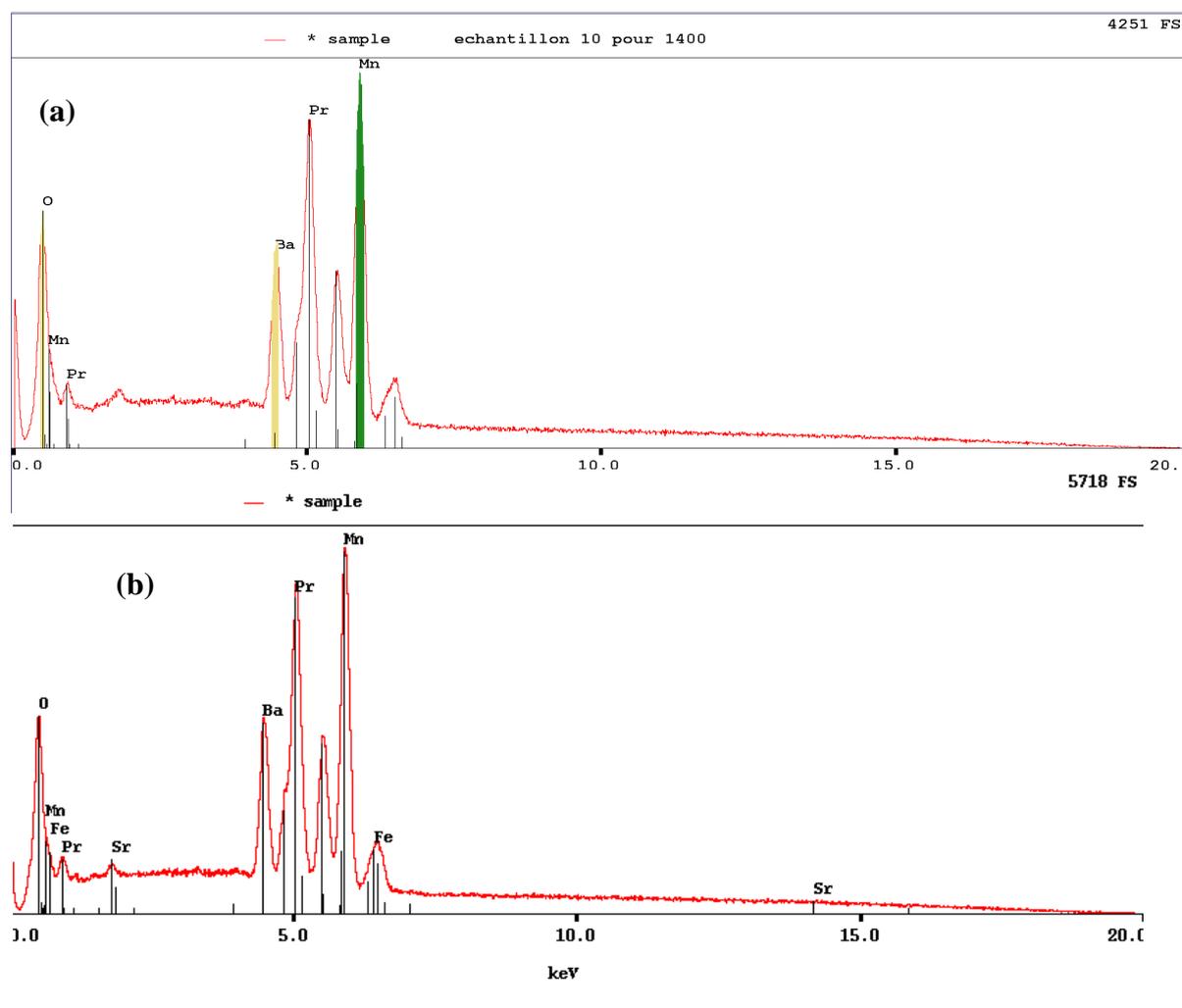


Figure IV-6: Spectres d'analyse semi quantitative EDX des échantillons élaborés à 1400°C : $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (b)

TableauIV-2: Résultats de l'analyse chimique semi quantitative EDXS couplée au MEB des échantillons élaborés à 1400°C : $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

| Elément chimique | $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ | | $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ | |
|------------------|--|------------|--|------------|
| | %massique | % atomique | %massique | % atomique |
| Pr | 48.12 | 34.12 | 44.01 | 29.86 |
| Ba | 26.09 | 18.98 | 26.1 | 18.18 |
| Mn | 25.79 | 46.89 | 27.67 | 48.14 |
| Fe | | | 2.22 | 3.82 |

En conclusion l'analyse chimique, structurale et morphologique de nos échantillons a révélé que nos composés synthétisés sont purs, de formule chimique proche de la nominale. La substitution du manganèse par du fer n'affecte pas la taille des grains cristallins pour une même température, mais pour un même échantillon la taille des grains augmente en fonction de la température. La structure des composés $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est orthorhombique Imma. Les paramètres de maille et le volume n'ont pas été affectés par ce type de substitution. De même les distances d_{Mn-O} et les angles de liaison $\theta_{Mn-O-Mn}$ sont pratiquement non altérés par ce dopage. Ceci est strictement relié au fait que l'ion fer Fe^{3+} , substituant l'ion manganèse Mn^{3+} , possède un rayon ionique égal à celui de l'ion substitué ($R_{\text{Mn}^{3+}} = R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645\text{\AA}$). En conséquence tout changement des propriétés magnétiques et électriques n'est pas en relation avec la structure des échantillons. D'éventuels changements seront donc strictement reliés à la structure électronique des éléments de transition et de l'ion de terre rare magnétique Pr^{3+} .

V- Caractérisation magnétique

Nous avons effectué des mesures de l'aimantation en fonction de la température pour la détermination des propriétés magnétiques des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) élaborés à 1180°C et à 1400°C. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du magnétomètre à extraction linéaire BS_2 fonctionnant à basse température, sous un champ magnétique $\mu_0 H$ de 0.05 Tesla pour les mesures de l'aimantation en fonction de la température, et sous un champ variable entre 0 et 10 Tesla à température constante (10 K) pour les mesures de l'aimantation en fonction du champ.

V-1- Etude de l'aimantation en fonction de la température

Nous présentons dans la **figure IV-7** les courbes de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) dans la gamme de température 10 K-300 K (en mode ZFC et FC pour les échantillons élaborés à 1180°C et en ZFC pour ceux élaborés à 1400°C).

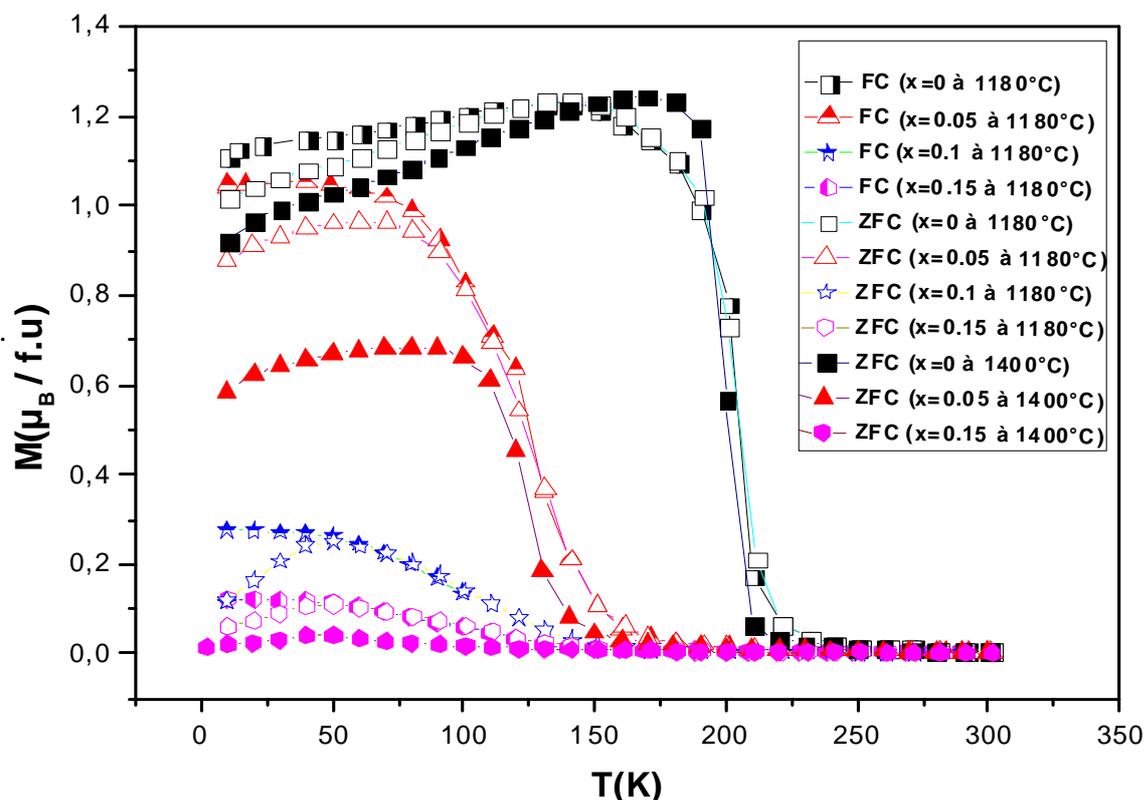


Figure IV-7: Aimantation en fonction de la température sous un champ de 0.05 T des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ élaborés à 1180°C et 1400°C.

On constate à partir de ces courbes que les échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ de composition $x = 0$ et 0.05 présentent une transition ferromagnétique - paramagnétique à la température de Curie T_C (cette transition est d'autant plus raide que la température de recuit est plus élevée). Cette transition se déplace vers les basses températures avec un élargissement de la zone de transition lorsque le taux du fer augmente. Les valeurs de T_C ont été estimées en prenant la température du minimum du pic de la dérivée de $M(T)$, $dM(T)/dT$, (voir **tableau IV-3**). Pour le composé non dopé, notre valeur de T_C , 205 K, est proche de celle rapportée dans la littérature allant de 167 K à 195 K (par exemple $T_C = 180$ K pour $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [4] et $T_C = 167$ K pour $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ [5]). Une diminution de T_C est observée pour l'échantillon $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$. De toute évidence, le dopage du Mn par du Fe affaiblit les

interactions ferromagnétiques de double échange et réduit par conséquent la température de Curie T_C (voir le **tableau IV-3**).

Au dessus de 5% du taux de Fe, le comportement magnétique des échantillons devient différent: on peut voir dans la **Figure IV-7** une bifurcation entre les courbes FC et ZFC et une chute aux alentours de 50 K dans la courbe ZFC, indiquant un comportement de verre magnétique ("cluster" de spin ou verre de spin) [6]. Les interactions FM et AFM sont discutées ci-dessous. Il est toutefois important de noter que la transition paramagnétique ferromagnétique pour ces échantillons à base de Pr disparaît pour un taux de fer $x > 0.05$ alors que pour la série d'échantillons à base de lanthane étudiée au **chapitre III** cette transition disparaît pour un taux plus important $x > 0.1$.

V-2- Etude de l'aimantation en fonction du champ magnétique

Nous avons représenté sur la **figure IV-8** les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique variant de 0 à 10T sous une température de 10 K pour les différents taux de substitution de la série d'échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) élaborés à 1180°C et pour les deux taux de substitution, $x = 0.05$ et 0.15 de la série d'échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ élaborés à 1400°C.

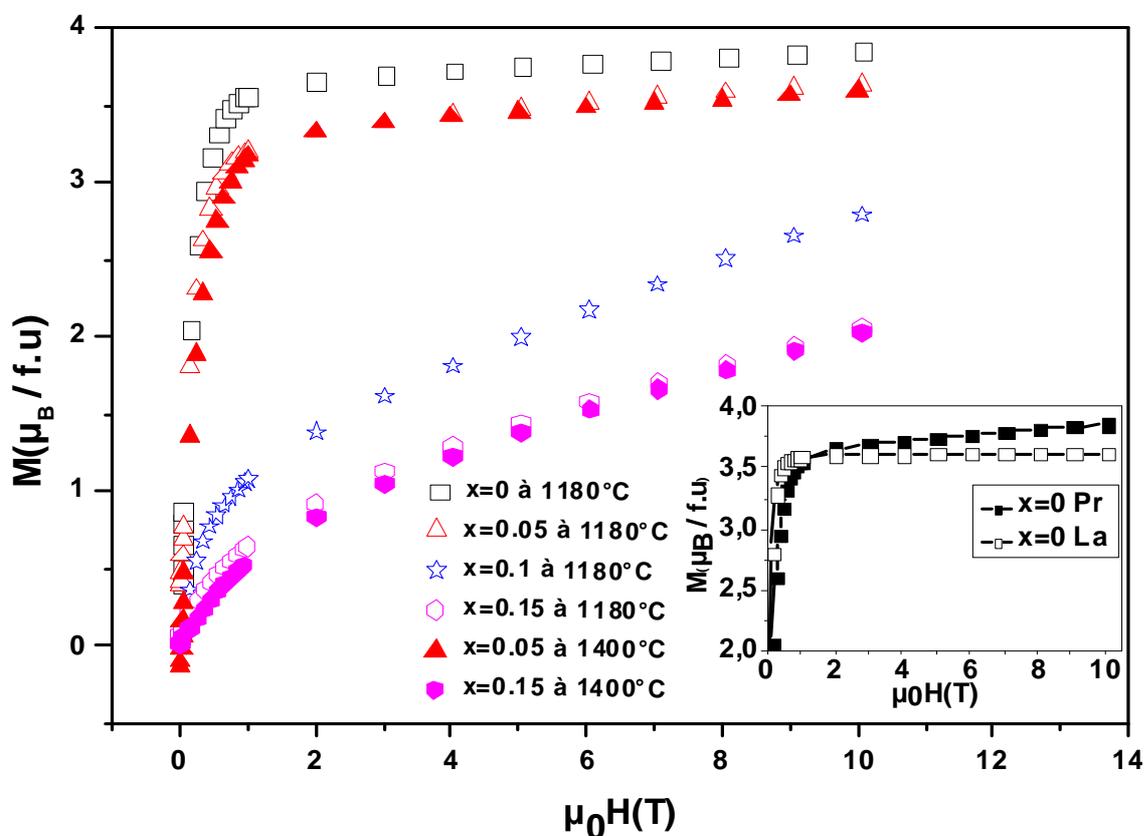


Figure IV-8: Variation d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ à 10K des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ et 0.15) synthétisés à 1180°C et $x = 0.05$ et 0.15 synthétisés à 1400°C.

On remarque sur cette figure que les courbes $M(H)$ à 10 K pour les échantillons élaborés à 1180°C ($x = 0, 0.05, 0.1$ et 0.15) et celles des échantillons élaborés à 1400°C (0.05 et 0.15) sont presque superposables. L'effet de la température des recuits des échantillons n'influe pratiquement pas sur l'aimantation dans notre cas. Nos mesures de l'aimantation en fonction du champ $M(H)$ à 10 K (voir la **figure IV-8**) montrent que l'aimantation pour $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ et 0.15) à 1180°C et à 1400°C ne présente pas un régime ferromagnétique. Ceci est dû à l'absence d'une forte augmentation de l'aimantation lorsque le champ appliqué augmente et il n'y a aucune indication de valeur de saturation qui pourrait correspondre à l'alignement parallèle de spin. Par contre les courbes $M(H)$ pour les échantillons à $x = 0$ et 0.05 (à 1180°C et à 1400°C) où le Pr est magnétique $\text{Pr}^{3+}[\text{Xe}4f^2, J = 4]$ ne saturent pas même sous un champ fort (10T) et l'aimantation croît légèrement au dessus de 1T, dépassant en valeurs celles des composés à base de La où le lanthane est non magnétique $\text{La}^{3+}[\text{Xe}, J = 0]$. L'aimantation de ces derniers composés atteint rapidement la saturation, même sous un champ faible (1T) [1] signe d'un alignement parallèle des spins Mn (voir l'encart de la **figure IV-8** dans lequel nous comparons les deux aimantations des composés non dopés à base de Pr et de La). Cette différence dans le comportement magnétique à basse température (10 K) pour les échantillons du Pr est due au réalignement des spins du Pr^{3+} par le champ externe. Ce réalignement pourrait être dû, soit à un ordre à longue distance des spins Mn/Pr soit à une polarisation supplémentaire de Pr superposée au champ interne des spins de Mn).

L'aimantation expérimentale à 10 K (M_s^{mes}) est légèrement non saturée même à haut champ. Nous avons donc supposé une valeur "saturée" de cette aimantation (valeur maximale de l'aimantation pour un champ magnétique appliqué $\mu_0 H = 10$ T). Les valeurs du moment à saturation mesuré μ_s^{mes} en magnéton de Bohr par unité de formule atomique d'après la formule $\mu_s^{\text{mes}} = M_s^{\text{mes}} * (M_m / N_a) (\mu_B / \text{f.a.})$ (N_a le nombre d'Avogadro, M_m la masse molaire) sont données dans le **tableau IV-3**. Pour les échantillons tels que $x \leq 0.05$ à 1180°C μ_s^{mes} peut être comparé à μ_s^{cal} dans la limite $T = 0$ K correspondant à un état où les spins sont complètement alignés dans le même sens. Les valeurs de μ_s^{cal} données dans le **tableau IV-3** ont été obtenues par la formule suivante:

$$\mu_s^{\text{calc}} (\mu_B / \text{f.u.}) = (0.67 - x) M_{\text{Mn}^{3+}} + 0.33 M_{\text{Mn}^{4+}} = 2 \mu_B \left((0.67 - x) \times \frac{4}{2} + 0.33 \times \frac{3}{2} \right) \quad (1),$$

Tableau IV-3: Paramètres magnétiques et électriques des manganites $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) préparés à 1180°C , T_C : température de Curie, μ_s^{mes} et μ_s^{cal} : moments magnétiques à saturation expérimental et calculé, Θ : la température de Curie Weiss, ($\mu_{\text{eff}}^{\text{mes}}$) et ($\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$): moments paramagnétiques effectives expérimental et calculé.

| x | T_C ou T_m (K) | μ_s^{cal} ($\mu_B/\text{f.u.}$) | μ_s^{mes} ($\mu_B/\text{f.u.}$) | Θ (K) | $\mu_{\text{eff}}^{\text{mes}}$ (μ_B) | $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$ (μ_B) |
|------|--------------------|--|--|--------------|---|--|
| 0 | 205 | 3.67 | 3.86 | 215 | 7.25 | 5.44 |
| 0.05 | 128 | 3.47 | 3.63 | 155 | 7.77 | 5.49 |
| 0.1 | 50 | 3.27 | 2.79 | 134 | 5.69 | 5.44 |
| 0.15 | 50 | 3.07 | 2.05 | 112, -16 | 7.10 | 5.59 |

Il en résulte de ce qui précède que le dopage du Mn par du Fe réduit les interactions du double échange FM (en raison des liaisons $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$) et renforce les interactions de super-échange AFM. On remarque d'après ce tableau que les valeurs expérimentales μ_s^{mes} sont très proches de celles μ_s^{cal} pour les composés $x \leq 0.05$, alors que cette différence devient non négligeable lorsque le taux de fer augmente, en accord avec une contribution d'un arrangement antiferromagnétique des spins des ions Fe^{3+} [7, 8] dans le réseau Mn–O ferromagnétique, non considérée dans la formule (1). Cette contribution devrait diminuer les valeurs μ_s^{calc} tout en les rapprochant des μ_s^{mes} . D'autre part on remarque que μ_s^{mes} est plus faible que pour le cas où la terre rare est le La (chapitre III), par exemple pour $x = 0.15$ il valait $2.58 \mu_B$ pour La alors qu'il vaut $2.05 \mu_B$ pour Pr dans le présent chapitre. Ceci est sans doute dû à un certain cantage du sous réseau des spins des ions Pr^{3+} avec les ions manganèse. Des mesures neutroniques à basse température s'avèrent très intéressantes pour quantifier l'angle de cantage entre les ions Mn^{3+} , Pr^{3+} et Fe^{3+} et voir en particulier si ce type de couplage est antiferromagnétique comme il a été évoquée dans les références [7, 8].

V-3- Etude de la susceptibilité magnétique des matériaux

a- Etude de la susceptibilité des échantillons synthétisés à 1180°C

La susceptibilité est la mesure de la réponse linéaire magnétique d'un matériau à un champ magnétique: $M = \chi \cdot H$. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (déduite des mesures de $M(T)$ de la **figure IV-7** de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C est présentée sur la **figure IV-9**. Au-dessus de T_C , les courbes pour $x = 0, 0.05$ et 0.1 suivent la loi de Curie - Weiss (CW):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2)$$

C est la constante de Curie et Θ , la température de Curie – Weiss.

Le moment paramagnétique effectif μ_{eff}^{mes} et la température de Curie – Weiss Θ sont déterminées par le fit linéaire de la courbe $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T (**figure IV-9**). Ces valeurs expérimentales peuvent être comparées à celles théoriques (μ_{eff}^{th}) [9].

Tenant compte du fait que le moment orbital est bloqué pour les métaux de transition Mn^{3+} , Mn^{4+} et Fe^{3+} , le moment paramagnétique effectif pour chaque cation peut être donné par $\mu_{eff}^{th} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$, où ‘S’ est le spin du cation et ‘g’ est le facteur gyromagnétique. Ceci donne: $\mu_{eff}^{th}(\text{Mn}^{3+}) \sim 4.90\mu_B$, $\mu_{eff}^{th}(\text{Mn}^{4+}) \sim 3.87\mu_B$ et $\mu_{eff}^{th}(\text{Fe}^{3+}) \sim 5.92\mu_B$. Pour Pr^{3+} , g et le moment cinétique total (J) sont respectivement 8/10 et 4, ce qui conduit à $\mu_{eff}^{th}(\text{Pr}^{3+}) \sim 3.58\mu_B$. Compte tenu du couplage rigide de Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} et Pr^{3+} , le moment paramagnétique effectif théorique par unité de formule de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est déterminé par:

$$\mu_{eff}^{th}(\text{PrBaMnFeO}) = \sqrt{0.67[\mu_{eff}^{th}(\text{Pr}^{3+})]^2 + (0.67-x)[\mu_{eff}^{th}(\text{Mn}^{3+})]^2 + x[\mu_{eff}^{th}(\text{Fe}^{3+})]^2 + 0.33[\mu_{eff}^{th}(\text{Mn}^{4+})]^2} \quad (3).$$

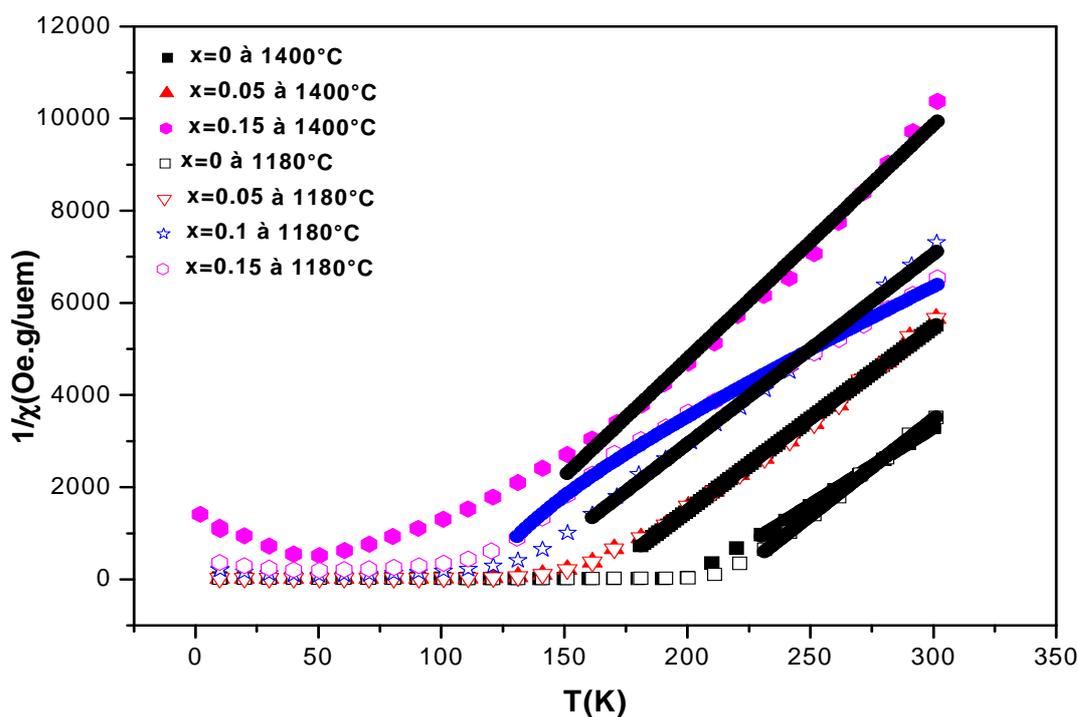


Figure IV-9: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) synthétisés à 1180°C et pour $x = 0, 0.05$ et 0.15 synthétisés à 1400°C.

Comme on le voit dans le **tableau IV-3**, Θ et T_C décroissent lorsque x augmente pour les échantillons $x = 0$ et 0.05 . Les valeurs expérimentales μ_{eff}^{mes} pour ces échantillons FM sont

beaucoup plus élevées que les valeurs théoriques μ_{eff}^{th} (voir **tableau IV-3**). Ce résultat est couramment observé dans les manganites (voir par exemple les travaux de Blanco et al.[10, 11]) et il est généralement attribué à l'existence d'interactions FM à courte distance au-dessus de T_C . Pour les échantillons non FM tels que $x = 0.1$ et $x = 0.15$, un comportement différent est observé. Pour l'échantillon $x = 0.1$ (**figure IV-9**) nous avons observé un comportement bien linéaire au-dessus de T_m avec une valeur de μ_{eff}^{mes} presque égale à la valeur théorique μ_{eff}^{th} , donc un comportement paramagnétique. Alors qu'un comportement complexe est observé pour l'échantillon $x = 0.15$ au-dessus de T_m . Cette allure de la courbe $1/\chi$ (T) au dessus de T_m pour ce taux de dopage, semble être un signe de certaines inhomogénéités (ségrégation de phases) [9, 12]. Cette allure suivant une loi de Curie – Weiss modifiée, pour $x = 0.15$, peut être ajustée à l'aide de la relation suivante:

$$\chi = \beta \frac{C}{T - \Theta_F} + (1 - \beta) \frac{2C}{T - \Theta_N} \quad (4),$$

Où β (fixé à 0.5) correspond à la proportion de la phase AFM et Θ_N est la température de Néel négative. Les résultats de cet ajustement indiqués par la ligne bleue dans la **figure IV-9** sont donnés dans le **tableau IV-3**. La valeur négative de Θ_N est une indication forte de la contribution AFM dans cet échantillon. En particulier ce problème pourrait également être un signe fort d'une séparation de phase [9, 12] du système au-dessus de 10% du taux Fe.

b- Etude de la susceptibilité magnétique des échantillons synthétisés à 1400°C

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (déduite des courbes $M(T)$ de la **figure IV-7**) des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ préparés à 1400°C est présentée dans la **figure IV-9**. Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec l'équation 2 pour les échantillons $x = 0, 0.05$ et $x = 0.15$ sont indiqués dans le **tableau IV-4**. On peut remarquer d'après ce tableau que l'effet de température de recuit sur les propriétés magnétiques est négligeable pour les échantillons $x = 0$ et $x = 0.05$ mais pour l'échantillon $x = 0.15$ cet effet est non négligeable. En effet les valeurs de T_C , Θ , μ_{eff}^{mes} et μ_{eff}^{th} pour les échantillons $x = 0$ et $x = 0.05$ élaborés à 1400°C sont très voisines à celles des échantillons préparés à 1180°C (comparer les **tableaux IV-3 et IV-4**) mais pour $x = 0.15$ élaboré à 1400°C, la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est différente que celle pour $x = 0.15$ préparée à 1180°C.

Tableau IV-4: Paramètres magnétiques et électriques des manganites $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ et 0.15) préparés à 1400°C , T_C : température de Curie, Θ : la température de Curie Weiss, ($\mu_{\text{eff}}^{\text{mes}}$) et ($\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$): moments paramagnétiques effectives expérimental et calculé.

| x | T_C ou T_m (K) | μ_S^{cal} ($\mu_B/\text{f.u.}$) | μ_S^{mes} ($\mu_B/\text{f.u.}$) | Θ (K) | $\mu_{\text{eff}}^{\text{mes}}$ (μ_B) | $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$ (μ_B) |
|------|--------------------|--|--|----------------|---|--|
| 0 | 200 | 3.67 | 3.86 | 202 | 7.60 | 5.44 |
| 0.05 | 120 | 3.47 | 3.63 | 163 | 6.973 | 5.49 |
| 0.15 | - | 3.07 | 2.05 | $\Theta_F=105$ | 6.22 | 5.59 |

VI- Etude par diffraction neutronique

VI-1- Etude par diffraction neutronique en fonction de la température

Nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons à l'aide du diffractomètre D1B. La diffraction neutronique a été réalisée en positionnant le multidétecteur de façon à couvrir la plage angulaire en 2θ : $37^\circ - 117^\circ$ et en utilisant une longueur d'onde de $2,52 \text{ \AA}$.

La **figure IV-10** représente l'évolution des diagrammes de diffraction neutronique en fonction de la température pour les composés $x = 0.05$ et $x = 0.15$ de la série $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C . On remarque que l'intensité du pic (020) situé à 37.77° en 2θ pour l'échantillon $x = 0.05$, chute à $T = 114 \text{ K}$. Cette chute correspond à la perte de la contribution magnétique à basse température lors d'une transition ferromagnétique-paramagnétique.

Pour le composé $x = 0.15$, nous n'avons observé aucune variation de l'intensité des pics de diffraction en fonction de la température (ce qui exclue un ordre magnétique à longue distance).

De plus aucune apparition de pics supplémentaires (en dehors des pics de Bragg) dus à un comportement antiferromagnétique à basse température n'a été observée pour les échantillons. Ceci exclue des interactions ferromagnétique ou antiferromagnétique à longue portée. Cependant on ne peut pas exclure de l'ordre à courte distance du à des interactions antiferromagnétique (par exemple Mn/Mn et Mn/Fe superéchange) ou à des interactions ferromagnétique (double échange Mn). La bifurcation à $T_m = 50\text{K}$, observée entre les courbes FC et ZFC dans la **figure IV-7** ne peut donc être relié à un ordre antiferromagnétique à longue distance. Elle pourrait être due à la présence d'un comportement type verre de spin. L'origine de ce comportement est en général attribuée à la présence d'interactions magnétiques en concurrence. Dans le cas présent ceci pourrait s'expliquer car l'addition de Fe diminue les

interactions de double échange qui ne peuvent plus donner un ordre à longue distance et favorise des interactions de superéchange (Fe/Mn Mn/Mn) antiferromagnétique. L'état microscopique du magnétisme nécessite cependant plus d'observations.

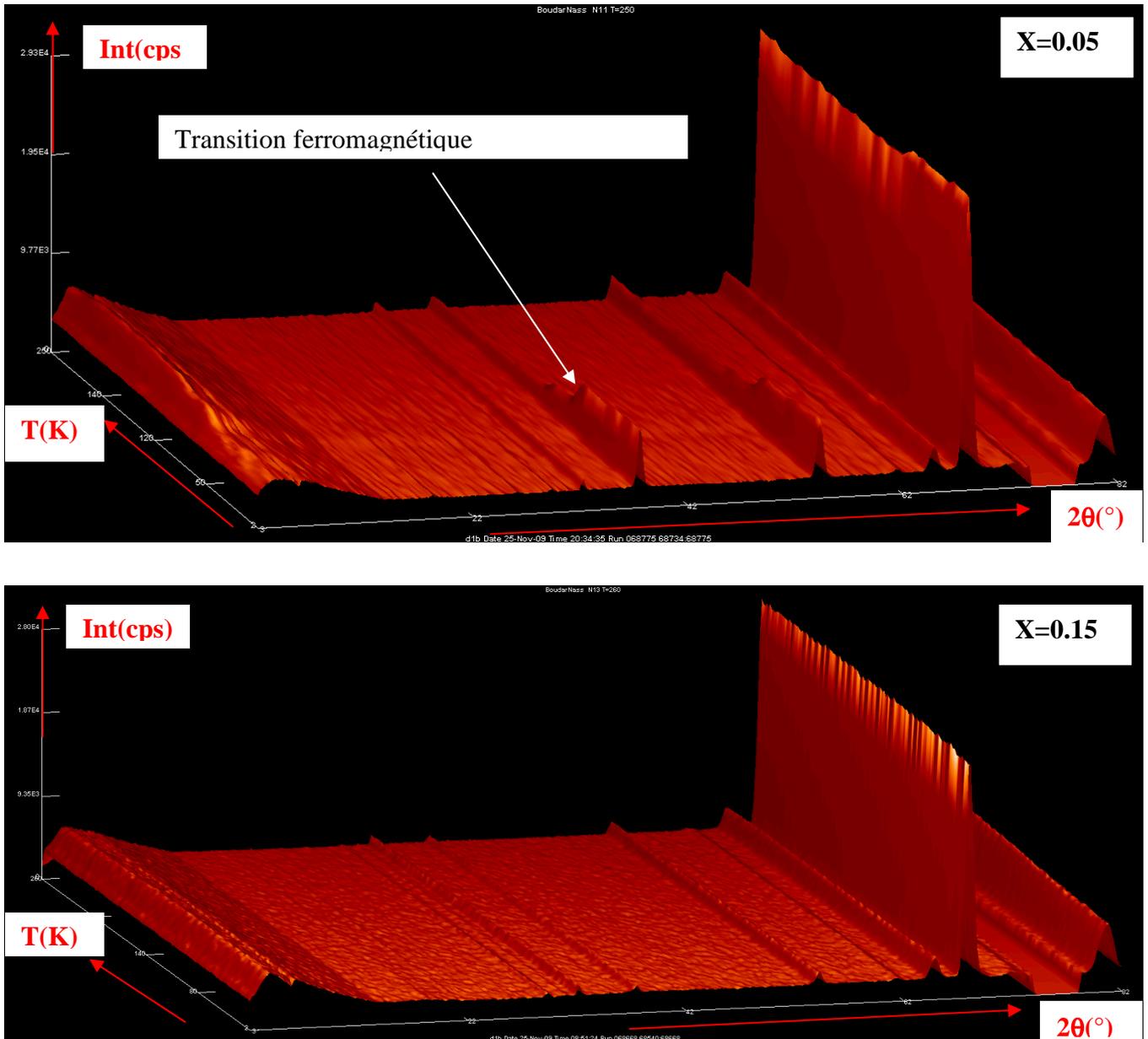


Figure IV-10: évolution des diagrammes de diffraction neutronique en fonction de la température pour les composés $x = 0.05$ et $x = 0.15$ de la série $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C .

VI-2- Etude par diffraction neutronique à l'ambiante

a- Obtention des diagrammes de diffraction

Les diffractogrammes de la **figure IV-11** représentent les diagrammes obtenus par diffraction neutronique pour les composés $x = 0.05$ et $x = 0.1$ de la série $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à la température ambiante en utilisant la longueur d'onde $2,52 \text{ \AA}$. Nous indiquons par le symbole (*) la position d'un faible pic situé à 72.8° qui est dû au signal du porte-échantillon en vanadium et par une flèche une région du détecteur présentant des cellules défectueuses. Ces diffractogrammes montrent des raies fines et intenses d'une phase manganite cristallisant dans une structure orthorhombique Imma comme nous allons le montrer par affinement Rietveld (**paragraphe VI- 2-b**).

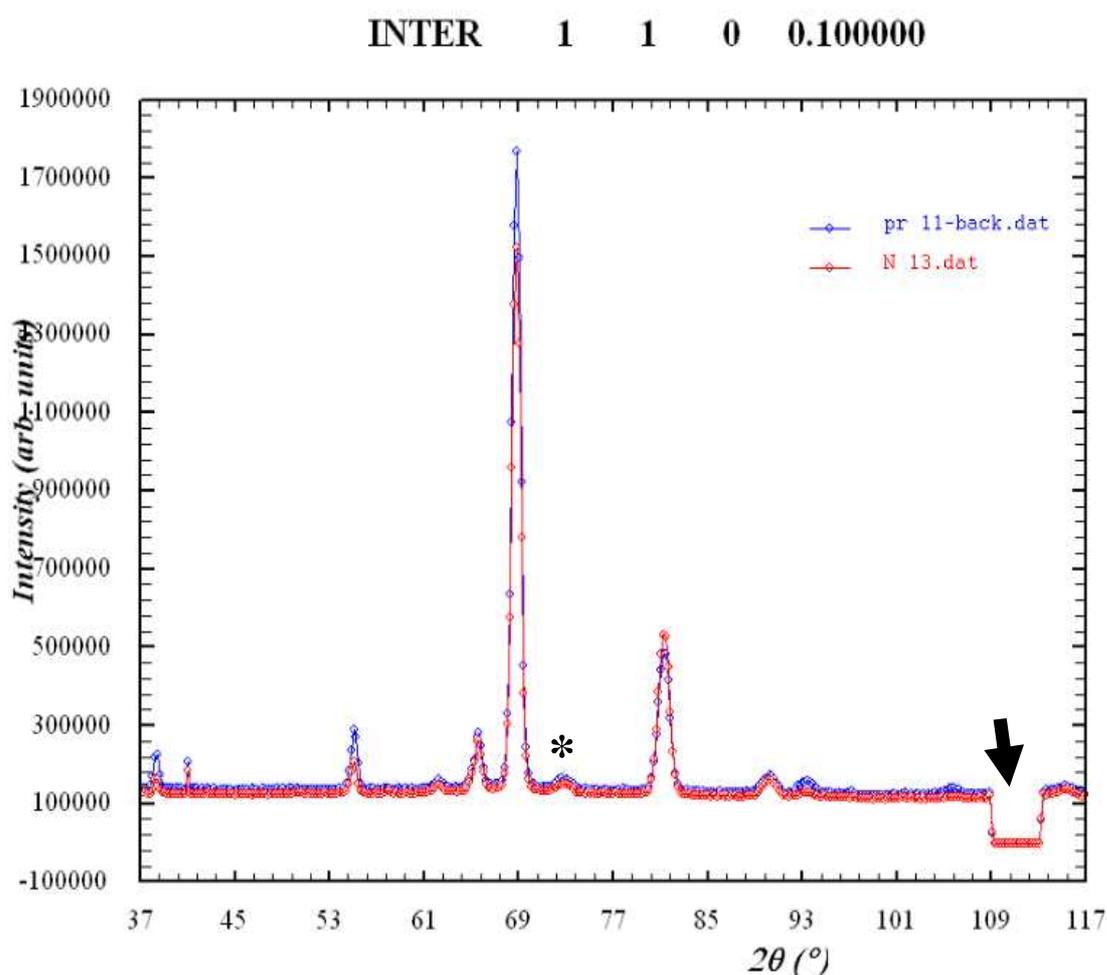
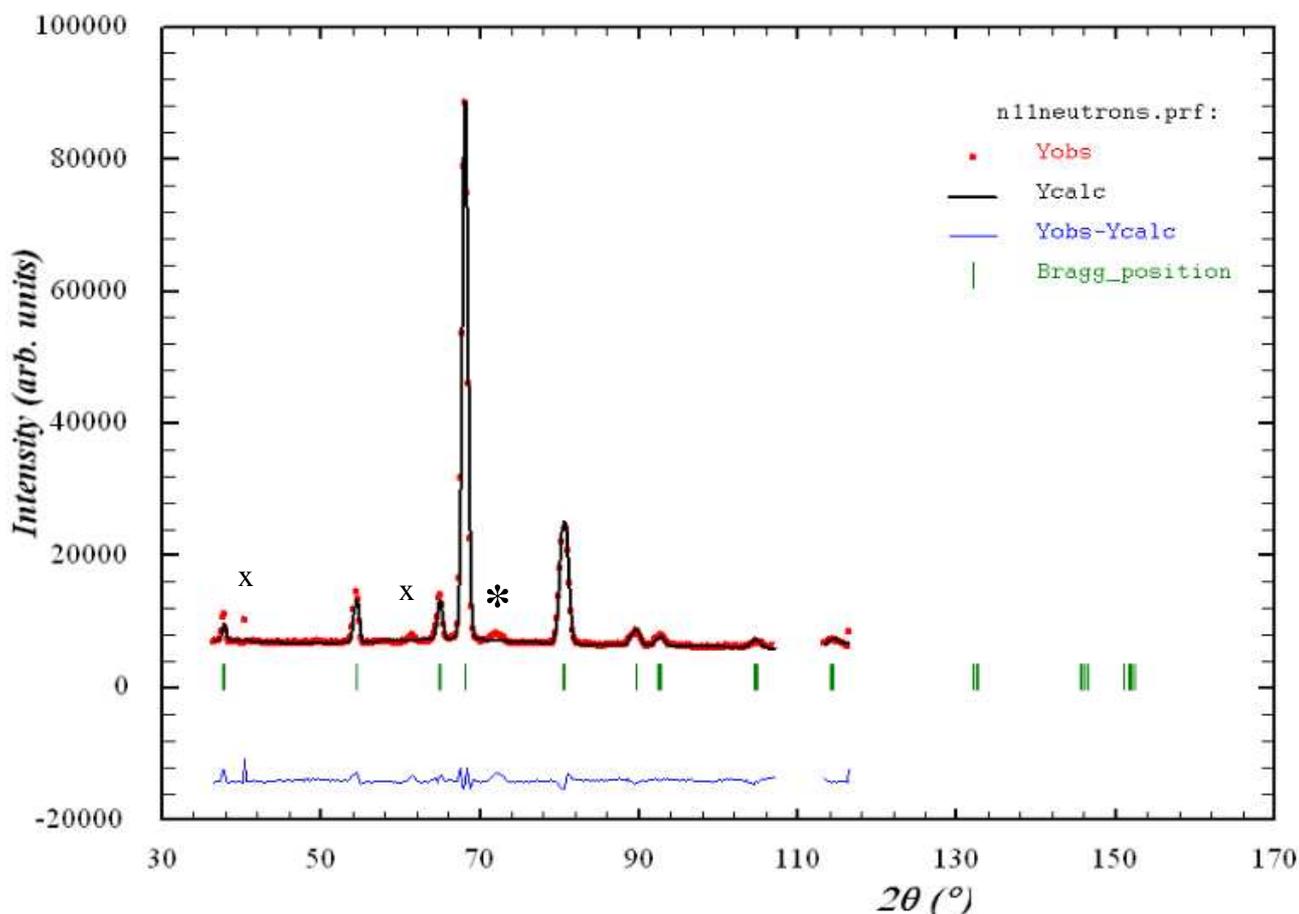


Figure IV-11: diagrammes de diffraction neutronique à la température ambiante pour les composés $x = 0.05$ (en bleu) et $x = 0.15$ (en rouge) de la série $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C .

b- Affinement de la structure cristalline par la méthode de Rietveld

Les données de diffraction neutronique pour les composés $x = 0.05$ et $x = 0.1$ de la série d'échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont été analysées par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof. La **figure IV-12** représente les diagrammes de diffraction neutronique obtenus suite à cet affinement. Cet affinement montre une bonne corrélation entre les profils des raies observées et calculées. Nous indiquons par le symbole (*) la position du faible pic situé à $72,8^\circ$ qui est dû au signal du porte-échantillon en vanadium et par le symbole (x) la position des faibles pics qui sont dus au signal de longueur d'onde $\lambda/2$. Nous n'avons pas tenu compte de ces raies dans notre affinement.

Pr0.67Ba0.33 Mn0.95Fe0.05O3poudre CELL: 5.50283 7.80887 5.50



Pr_{0.67}Ba_{0.33} Mn_{0.85}Fe_{0.15}O₃ poudre CELL: 5.52130 7.78093 5.51

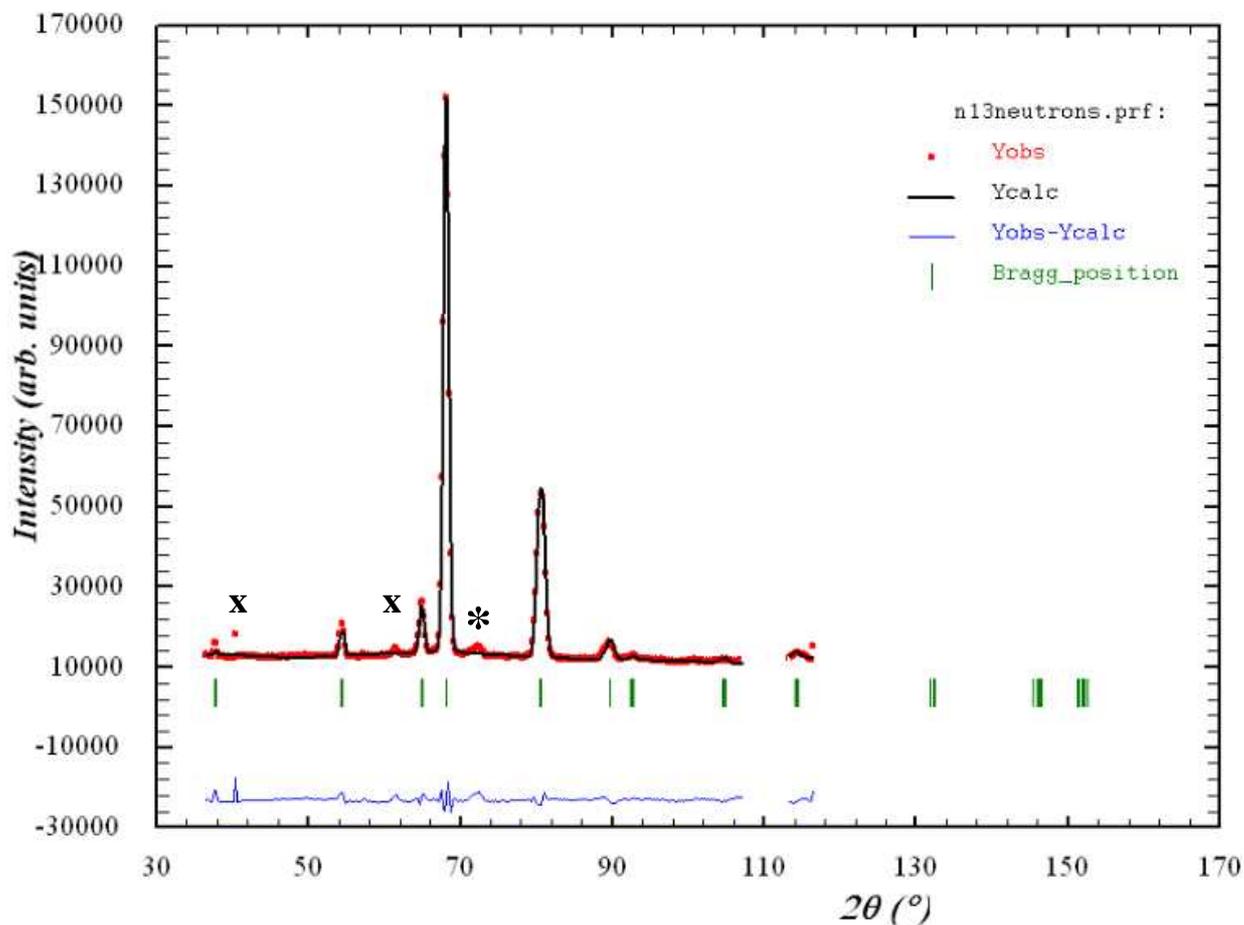


Figure IV-12: Diagrammes mesurés (rouge), spectres calculés (noir) et positions de Bragg pour la phase nucléaire dans les composés $x = 0.05$ et $x = 0.15$ de la série $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à 1180°C .

La structure cristalline par diffraction neutronique a été affinée en symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace Imma avec les atomes (Pr, Ba) et O_1 en position $4e$ $(0, 1/4, z)$, (Mn, Fe) en $4b$ $(0, 0, 0.5)$ et O_2 en $8g$ $(1/4, -y, 3/4)$. Les résultats de cet affinement sont indiqués dans le **tableau IV-5**. Nous indiquons aussi, à titre comparatif, dans ce tableau les résultats de l'affinement Rietveld des données DRX. Les deux types de résultats sont proches.

Tableau IV-5: Paramètres structuraux pour DRX à 1180°C et PND (affinement Rietveld) à la température ambiante des composés $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ et 0.15) orthorhombique Imma. a, b et c: paramètres de maille; V: volume de la maille; B_{iso} : paramètre d'agitation thermique isotrope; x: position de l'oxygène; $d_{\text{Mn-O}}$: distance moyenne entre (Mn,Fe) et O; $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$: angles (Mn, Fe)-O-(Mn, Fe); les facteurs de réliabilité ou résidus: R_{F} (facteur de confiance portant sur les facteurs de structure), R_{wp} et R_{p} respectivement le facteur pondéré et non pondéré portant sur le profil des pics

| x | 0.05 | | 0.15 | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|-------------|------------|
| | PND | DRX | PND | DRX | |
| <i>Paramètre de la maille</i> | | | | | |
| | a(nm) | 0.55028(4) | 0.55007(2) | 0.55213(3) | 0.55009(1) |
| | b(nm) | 0.78089(4) | 0.77664(2) | 0.77809(4) | 0.77686(2) |
| | c(nm) | 0.55084(4) | 0.55220(2) | 0.55108(3) | 0.55219(1) |
| | V(nm ³) | 0.2367(2) | 0.23590(1) | 0.2368(1) | 0.23598(1) |
| <i>Atomes</i> | | | | | |
| Pr/Ba | z | 0.034(2) | 0.006(1) | 0.035(2) | 0.004(1) |
| | B_{iso} (nm ²) | 0.00195 | 0.0060(3) | 0.006(4) | 0.0065(3) |
| Mn/Fe | B_{iso} (nm ²) | 0.0029 | 0.0058(5) | 0.00244 | 0.0080(4) |
| O(1) | z | 0.56 | 0.548(5) | 0.56 | 0.555(3) |
| | B_{iso} (nm ²) | 0.01 | 0.017(6) | 0.01 | 0.01 |
| O(2) | y | -0.0006 | -0.00(2) | -0.0009 | -0.007(7) |
| | B_{iso} (nm ²) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| <i>Paramètres Structuraux</i> | | | | | |
| | $d_{\text{Mn-O (1)}}$ (nm) | 0.19800(1) | 0.1960(4) | 0.19731(1) | 0.1966(3) |
| | $d_{\text{Mn-O (2)}}$ (nm) | 0.19465(1) | 0.1949(1) | 0.195023(7) | 0.1949(2) |
| | $\theta_{\text{Mn-O(1)-Mn}}$ | 160.78(1) | 164.5(2) | 160.71(1) | 162.2(1) |
| | $\theta_{\text{Mn-O(2)-Mn}}$ | 179.73(1) | 178.63(6) | 179.635(9) | 176.80(6) |
| <i>Facteurs de qualité</i> | | | | | |
| | R_{wp} (%) | 4.15 | 1.98 | 3.74 | 1.79 |
| | R_{p} (%) | 2.79 | 1.43 | 2.51 | 1.37 |
| | R_{F} (%) | 2.12 | 2.71 | 2.01 | 2.42 |

L'analyse de nos échantillons par la diffraction neutronique à l'ambiante a révélé que les paramètres de maille, le volume et les angles de liaison moyenne $\langle \theta_{Mn-O-Mn} \rangle$ sont pratiquement non altérés par le dopage par du fer. Ceci est strictement relié au fait que l'ion Fe^{3+} , substituant l'ion Mn^{3+} , possède un rayon ionique égal à celui de l'ion substitué ($R_{\text{Mn}^{3+}} = R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$). En conséquence on peut conclure que les résultats d'affinement de diffraction neutronique à la température ambiante coïncident avec les résultats d'affinement des rayons X à la température ambiante.

VII- Propriétés électriques

La variation de la résistance en fonction de la température $R(T)$ des échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ élaborés à 1180°C et à 1400°C est représentée sur la **figure IV-13**. Les échantillons à $x = 0$ et 0.05 élaborés à 1400°C , montrent une transition métal - semiconducteur à la température de transition électrique notée T_p indiquée par une flèche sur la **figure IV-13**. Les valeurs de T_p pour nos échantillons diminuent avec l'augmentation du taux de fer ($T_p = 137 \text{ K}$ pour $x = 0$ et $T_p = 75 \text{ K}$ pour $x = 0.05$). Heilman et al. [4] ont rapporté une valeur plus faible que la notre ($T_p = 120 \text{ K}$ pour $x = 0$). La diminution de T_p en fonction du taux de dopage dans nos échantillons peut être attribuée à la diminution du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et à une probabilité non négligeable de rencontrer des interactions de super échange (SE) antiferromagnétiques dans les unités $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, qui affaiblissent considérablement l'influence des interactions de double échange dans $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ [7, 13]. Ceci diminue le transfert des électrons entre ions manganèse de valence différente et renforce le comportement isolant. Pour $x = 0.15$, la diminution du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ semble être trop importante pour conserver un état métallique: le comportement semi-conducteur a été observé dans toute la gamme de température.

Nous remarquons aussi d'après cette figure que la résistance de ces échantillons diminue lorsque la température de frittage augmente, ce qui fait augmenter considérablement la taille des grains cristallins (comparer la photo MEB (a) à celles (b) et (c) de la **figure IV-5**) et par suite les joints de grains diminuent d'une façon très significative ce qui fait chuter les diffusions par les joints de grains et diminue par conséquent la résistance électrique. Cependant nous avons vu que l'homogénéité des échantillons élaborés à 1180°C n'est pas parfaite ce qui pourrait aussi jouer un rôle.

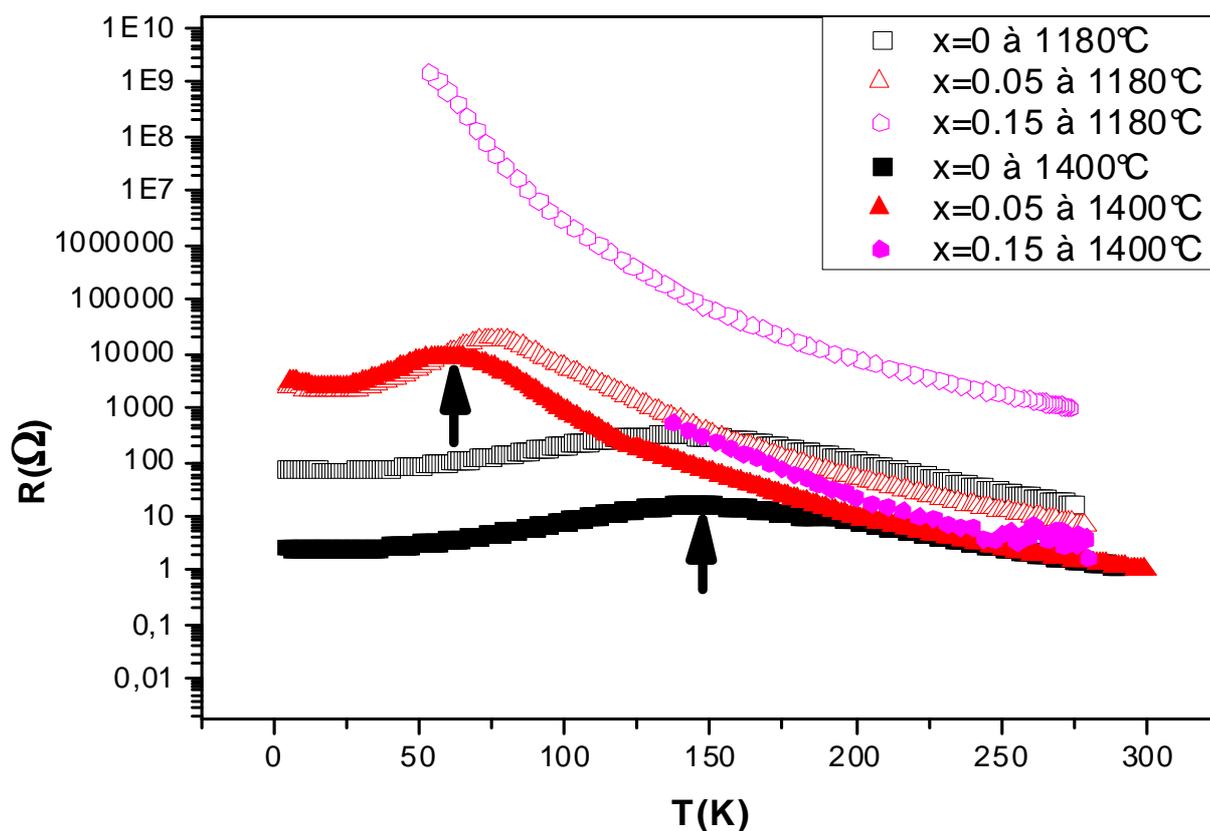


Figure IV-13: Variation de la résistance en fonction de la température sous 0T pour les échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$, $x = 0.05$ et $x = 0.15$) à 1180°C et à 1400°C . Les flèches indiquent la température de transition électrique T_p .

Conclusion

En résumé, nous avons étudié l'effet du dopage du Mn par du Fe sur les propriétés électriques et magnétiques de la série des oxydes de manganèse $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Ces propriétés ont été interprétées en se basant sur les interactions de double échange et de super échange. L'analyse structurale par DRX et PND et la caractérisation morphologique par MEB ont montré que les paramètres structuraux et la taille moyenne des grains cristallins de ces manganites n'ont pas été affectés suite à une substitution du manganèse par du fer. Les mesures magnétiques et électriques montrent une transition ferromagnétique / métallique (FMM) - paramagnétique / isolant (PMI) avec une réduction de la température de Curie T_C et de la température de transition I-M T_p et une diminution (respectivement une augmentation) de l'aimantation (respectivement de la résistance électrique) avec l'augmentation du taux de Fe. Dans la région paramagnétique, les données magnétiques ont été bien ajustées

par la loi de Curie-Weiss pour les échantillons $x = 0 - 0.1$, alors pour le composé $x = 0.15$ peut être ajustée par la loi de Curie –Weiss modifiée, ce dernier taux de dopage semble être un signe de certaines inhomogénéités. Les mesures $M(T)$ en mode ZFC montrent un état magnétique compliqué probablement liée à la compétition d'états FM et AFM en dessous de 50 K pour les composés $x = 0.1$ et 0.15 . Les mesures $M(H)$ à 10 K pour les matériaux en taux de Fe^{3+} $x = 0$ et 0.05 présentent un comportement FM à aimantation légèrement non saturée, même à haut champ en raison de la contribution du système de spin de Pr^{3+} tandis qu'au-delà de cette concentration les mesures $M(H)$ à 10 K ne présentent pas un comportement ferromagnétique. On peut conclure aussi que les résultats obtenus par diffraction neutronique ne prouvent pas la présence d'un comportement antiferromagnétique à longue portée à basse température, donc la bifurcation à 50 K observée entre les courbes FC et ZFC pourrait être due à la présence d'un système verre de spin. Les changements dans ces propriétés ont été analysés sur la base que la substitution de Mn^{3+} par Fe^{3+} de structure électronique très différente. Ce qui réduit le nombre de "sauts" des électrons $e_g(\uparrow)$ des ions Mn^{3+} et supprime le double échange (DE), et non sur des effets de réseau structural qui ont été absents dans ces matériaux à cause de la taille très voisine des deux ions Mn^{3+} et Fe^{3+} .

Références

- [1] M. Baazaoui, S. Zemni, M. Boudard, H. Rahmouni, A. Gasmi, A. Selmi, M. Oumezzine *Matter. Lett.* **63** (2009) 2167.
- [2] M. Baazaoui, S. Zemni, M. Boudard, H. Rahmouni, M. Oumezzine A. Selmi, *Physica B: Condensed Matter*, **405** (2010) 1470.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF 2000 –2005, Laboratoire Leon Briouillon (CEA-CNRS).
- [4] A.K. Heilman, Y.Y. Xue, B. Lorenz, B.J. Campbell, J. Cmaidalka, R.L. Meng, Y.S. Wang, C.W. Chu, Distinct insulating state below the Curie point in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214423-214425.
- [5] D.C. Krishna, P. Venugopal Reddy, Magnetic transport behavior of nano-crystalline $\text{Pr}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Pb and Ba) manganites, *J. Alloy. Compd.* **479** (2009) 661–669.
- [6] J.A. Mydosh, in *Spin Glass: An experimental Introduction*, Taylor & Francis ed. London 1993.
- [7] A.G. Mostafa, E.K. Abdel-Khalek, W.M. Daoush, S.F. Moustafa, *J. Magn. Mater.* **320** (2008) 3356-3360.

- [8] S. B. Ogale, R. Shreekala, R. Bathe, S.K. Date, S.I. Patil, B. Hannoyer, F. Petit, G. Marest, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7841.
- [9] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation, *Phys. Rep.* **344** (2001) 1-153.
- [10] J.J. Blanco, M. Insausti, I. Gil de Muro, L. Lezama, T. Rojo, Neutron diffraction and magnetic study of the $\text{Nd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) perovskites, *J. Sol. Stat. Chem.* **179** (2006) 623-631.
- [11] J.J. Blanco, L. Lezama, M. Insausti, J. Gutierrez, J.M. Barandiaran, T. Rojo, Study of the $\text{Nd}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A = Pb, Cd; B = Fe, Co, Ni; x = 0, 0.1) Phases: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3464-3469.
- [12] M. Tovar, M.T. Causa, C.A. Ramos, D. Laura-Ccahuana, Phase separation in La–Ca manganites: Magnetic field effects, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 523-527.
- [13] S. Bhattacharya, S. Pal, R.K. Mukherjee, B.K. Chaudhuri, S. Neeleshwar, Y.Y. Chen, S. Mollah, H.D. Yang, Development of pulsed magnetic field and study of magnetotransport properties of K-doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{K}_y\text{MnO}_3$ CMR materials *J. Magn. Magn. Mater.* **269** (2004) 359-371.

Chapitre V

Effet magnéto-calorique dans les manganites $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln=La ou Pr)

Chapitre V

Effet magnétocalorique dans les manganites



I- Introduction : Réfrigération magnétique autour de la température ambiante

La réfrigération magnétique autour de la température ambiante est une alternative à la réfrigération basée sur la technique conventionnelle à cycle de vapeur. Grâce à ses avantages économiques et environnementaux, en particulier son rendement énergétique, cette technique est prometteuse pour l'avenir de la réfrigération. On peut réaliser ainsi magnétiquement l'équivalent d'un cycle thermodynamique classique avec une meilleure efficacité énergétique et sans gaz à effet de serre.

Les objectifs fixés dans ce domaine sont:

La synthèse, l'optimisation et la mise en œuvre des matériaux à fort pouvoir magnétocalorique qui soient efficaces, économiques, écologiques et de mise en action pratique à moyen terme dans des systèmes frigorifiques pilotes.

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui est une propriété thermodynamique intrinsèque des matériaux magnétiques se traduisant par une variation de la température de la substance sous l'action d'un champ magnétique. En effet dans un matériau magnétique l'alignement des spins sous l'effet d'un champ magnétique, diminue l'entropie magnétique du système de spin (état ordonné). Si ce processus est effectué adiabatiquement, cette diminution de l'entropie de spin est accompagnée d'une augmentation de l'entropie du réseau et la température du matériau s'élèvera. Réciproquement, quand le champ est supprimé, les spins sont désorientés, ce qui augmente l'entropie du système de spins (état désordonné) et diminue en conséquent l'entropie de l'échantillon. Ce réchauffement et ce refroidissement sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur est appelé EMC. Le solide magnétique présentant l'EMC est la partie la plus importante du réfrigérateur magnétique. Le gadolinium (Gd) est une terre rare dont la température de Curie T_C est proche de l'ambiante. Actuellement c'est le seul matériau magnétique métallique disponible à l'état pur qui possède un EMC important au voisinage de sa température de Curie (293K) [1, 2]. Bien qu'il soit le premier choix pour des recherches académiques dans le domaine de la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante, son utilisation est limitée dans le commerce parce qu'il s'oxyde facilement et il est très cher (~ 4000\$/kg). Ces dernières années un EMC assez important a été trouvé dans les

oxydes de manganèse de type perovskite [3-6]. C'est pour cette raison que ces matériaux attirent de plus en plus l'attention. Les principaux avantages de cette série de manganites sur le Gd et les alliages GdSiGe [7], sont le faible coût de production, la non oxydation ainsi qu'une perte minimale de courant [8]. De plus la température de Curie (T_C) de ces manganites peut être facilement ajustée, par des techniques d'élaboration et de proportions de dopage, dans une gamme de température voisinant l'ambiante [9, 10].

A notre connaissance il n'y a pas d'études, mentionnées dans la littérature, sur l'effet magnétocalorique dans les manganites types $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln= La, Pr). Dans ce chapitre, nous avons étudié un double effet dans ces matériaux:

* celui de la terre rare (La^{3+} non magnétique, ou Pr^{3+} magnétique) en site A de la perovskite.

*celui de la substitution du manganèse par du fer, tous les deux magnétiques, en site B de la perovskite.

Ces deux effets nous ont permis de dégager des propriétés magnétocaloriques intéressantes, en particulier de bonnes performances au voisinage de l'ambiante pour les manganites à base de lanthane et des valeurs d'entropie magnétique plus élevées et une meilleure répartition de la variation de cette entropie aux alentours de T_C , mais avec T_C plus faible que dans le cas de La. Nous nous sommes limités dans notre étude aux faibles compositions $x = 0$ et 0.05 .

L'élaboration, l'analyse morphologique structurale magnétique et électrique des échantillons ont été étudiés en détail dans les chapitres III et IV. Dans ce chapitre nous rappelons les propriétés magnétiques vues dans les chapitres précédents qui vont nous servir pour l'étude magnétocalorique

II- Caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec les magnétomètres par extraction linéaire BS2 et BS1 dont les principes de fonctionnement ont été décrits au chapitre II. Trois type de mesures ont été faites : mesures magnétiques de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ à faible champ tel que $H = 0.05$ Tesla (T) en mode "Field cold"(FC), mesures d'aimantation en fonction du champ à $T = 10\text{K}$ et enfin des mesures d'aimantation isothermes ont été réalisées pour accéder à la variation d'entropie magnétique. Les isothermes $M(T, H)$ de nos quatre composés ont été mesurées dans des gammes de température prises aux alentours de la température de Curie T_C pour chaque échantillon, sous un champ magnétique

appliqué variant entre 0 et 5T. Le pas en température pour les différentes isothermes est $\Delta T = 3\text{K}$ et les pas en champ pour une isotherme sont 0.02T entre 0 et 1T et 0.5T entre 1 et 5T.

La figure V-1 illustre la variation de l'aimantation en fonction de la température pour les composés $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln = La ou Pr) avec $x = 0$ et 0.05, notés LBMO, LBMFO pour les composés à base de La et PBMO, PBMFO pour les composés à base de Pr. La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à température constante $T=10\text{ K}$, $M(H)$ est illustrée dans l'encart de la figure V-1 pour les quatre échantillons.

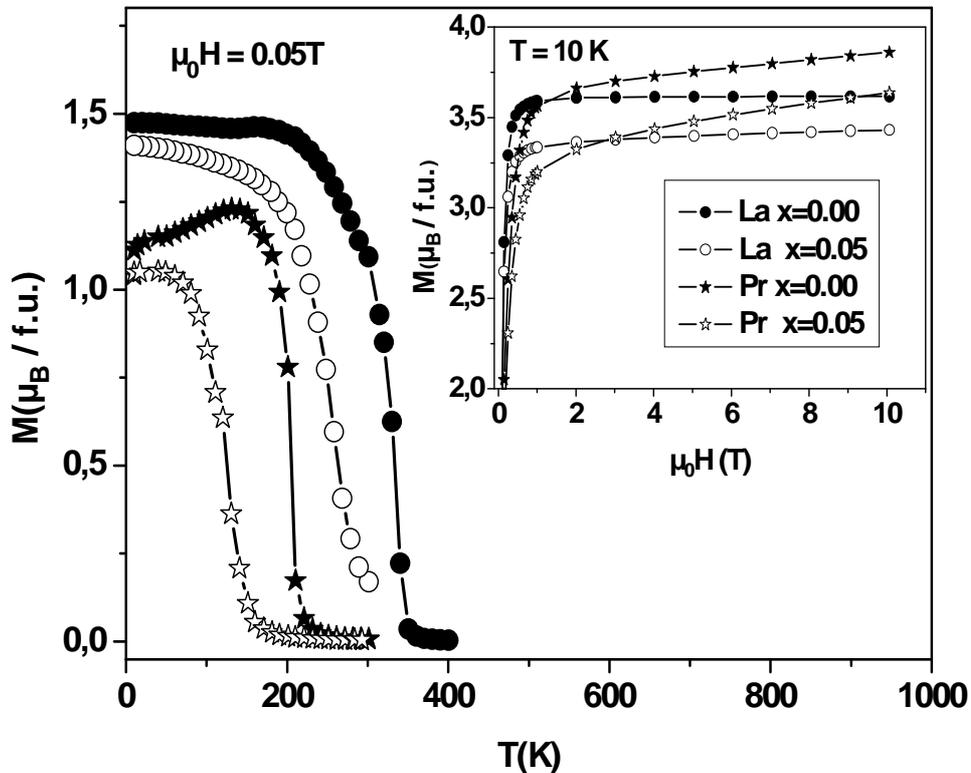


Figure V-1: variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons PBMO, PBMFO, LBMO et LBMFO sous un champ magnétique de 0.05 T. L'encart de la figure représente les courbes des mesures $M(H)$ à 10K pour un champ appliqué variant entre 0 et 10 T.

Dans la figure V-1, une transition de phase ferromagnétique – paramagnétique (FM-PM) est clairement observée pour les quatre composés. Celle-ci correspond à une augmentation de l'aimantation M lorsque la température diminue. On remarque aussi que la transition est plus aigue pour le composé PBMO non dopé puis devient moins aigue suite au dopage par du

Fe. Les courbes $M(H)$ de LBMO et LBMFO (encart de la figure **V-1**) où le lanthane est non magnétique $\text{La}^{3+}[\text{Xe}, J = 0]$, atteignent rapidement la saturation, même sous champ faible (1T), signe d'un alignement parallèle des spins Mn. Par contre les courbes $M(H)$ de PBMO et PBMFO où le Pr est magnétique $\text{Pr}^{3+}[\text{Xe}4f^2, J = 4]$ ne saturent guère même sous fort champ (10T) et l'aimantation croît légèrement au dessus de 1T, dépassant en valeurs celles des composés à base de La. Cette différence dans le comportement magnétique à basse température (10K) pour les échantillons au Pr est due au réalignement des spins du Pr^{3+} par le champ externe. Ce réalignement pourrait être dû, soit à un ordre à longue distance des spins Mn/Pr et/ou à l'état de désordre magnétique.

Les valeurs de la température de transition PM-FM, T_C (la méthode de détermination T_C à partir des courbes $M(T)$ a été décrite au chapitre **III** et **IV**) pour les quatre échantillons sont indiquées dans le tableau **V-1**. Nous remarquons en examinant les courbes, $M(T)$ et $M(H)$ et les valeurs de T_C , que le dopage par du fer en site Mn affaiblit les interactions ferromagnétiques de double échange et réduit en conséquence T_C et l'amplitude de l'aimantation [**12**, **13**]. Cet effet est couramment observé dans les manganites substitués par du Fe en site Mn. En effet la substitution des ions Mn^{3+} par Fe^{3+} réduit le nombre de sauts des électrons e_g grâce à l'interaction de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} induisant la réduction de l'échange ferromagnétique et la conduction métallique [**14**, **15**].

D'après le tableau **V-1**, on peut observer que les valeurs de T_C sont proches de la température ambiante pour les composés LBMO et LBMFO, alors qu'elles deviennent plus faibles pour les composés PBMO et PBMFO.

III- Détermination de la variation d'entropie magnétique

Un effet magnéto-calorique important correspondant à la variation de l'entropie magnétique ($\Delta S_M(T, \Delta H)$) se manifeste généralement au voisinage de T_C à laquelle cette entropie admet sa valeur maximale, ΔS_M^{max} pour les matériaux manganites. $\Delta S_M(T, \Delta H)$, ayant lieu lorsque le champ magnétique varie de zéro à une valeur non nulle du champ H, peut être calculée à travers la mesure des différentes isothermes $M(T, H)$, en utilisant l'équation:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH' \quad [\mathbf{16}], \quad (1)$$

tout en tenant compte de la relation de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2)$$

Comme nos mesures ont été effectuées avec des pas de température et de champ discrets, l'intégrale de l'équation (1) devrait être remplacée par une somme discrète sur l'ensemble des champs magnétiques appliqués discrets H_j et la dérivée partielle $\frac{\partial M}{\partial T}$ peut être évaluée pour chaque champ discret H_j à partir de deux mesures à des températures successives T et $T + \Delta T$ par $\frac{M(T + \Delta T, H_j) - M(T, H_j)}{\Delta T}$ où $M(T, H_j)$ désigne l'aimantation mesurée à la température T pour un champ H_j .

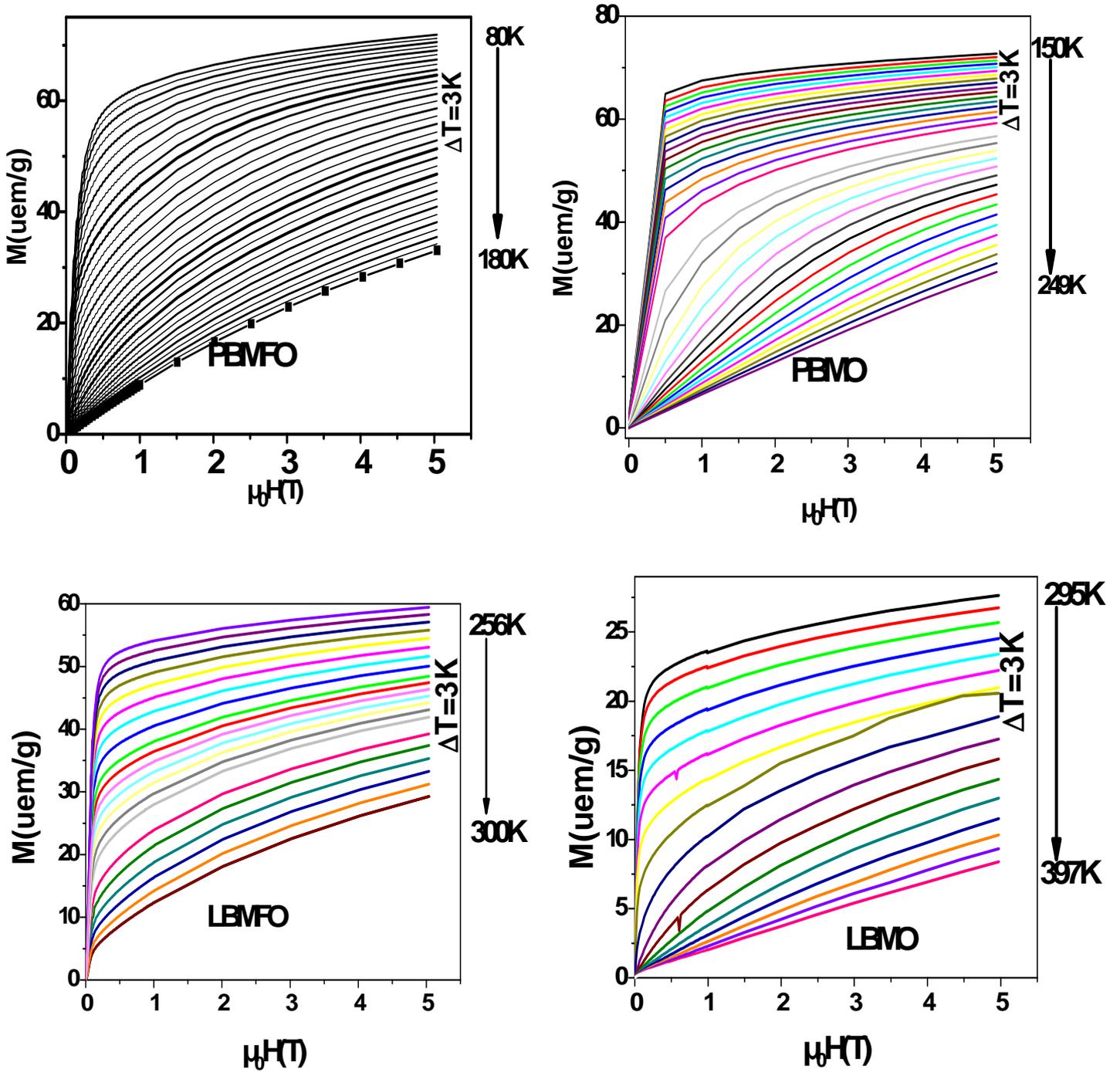


Figure V-2: Isothermes $M(T, H)$ des échantillons LBMFO, LBMO, PBMFO et PBMVO mesurées à différentes températures choisies aux alentours de T_C , en fonction du champ magnétique appliqué.

Alors l'équation (1) peut être approximé par l'équation (3) [2]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \sum_j \frac{M(T + \Delta T, H_j) - M(T, H_j)}{\Delta T} \Delta H_j \quad (3)$$

où ΔH_j est le pas de la variation du champ magnétique ($H_{j+1} = H_j + \Delta H_j$).

La figure **V-2** illustre les isothermes de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique, $M(T, H)$, mesurées dans les conditions indiquées au paragraphe **II**, pour les quatre échantillons PBMO, PBMFO, LBMO et LBMFO. L'exploitation de ces isothermes au moyen de l'équation (3) nous a permis de déterminer la variation de l'entropie magnétique, $\Delta S_M(T, \Delta H)$, en fonction de la température T . La figure **V-3** illustre les courbes $\Delta S_M(T, \Delta H) = f(T)$ pour des intervalles de champ magnétique $\Delta H = 1\text{T}, 2\text{T}, 3\text{T}, 4\text{T}$ et 5T , respectivement du bas vers le haut de la figure. On remarque bien sur cette figure, en accord avec l'équation (3), que l'entropie magnétique admet sa valeur maximale, ΔS_M^{\max} , à une température voisine de la température de Curie T_C , où la variation de l'aimantation avec la température est la plus rapide. Ce maximum devient plus élevé lorsque le champ augmente. On note aussi un léger déplacement de ce maximum vers les hautes températures au fur et à mesure que le champ magnétique augmente. Ceci est comparable au comportement magnéto résistif des manganites, où l'on assiste à une augmentation de la température du maximum de la résistivité lorsque le champ magnétique augmente. Les différentes valeurs du maximum d'entropie ΔS_M^{\max} de nos échantillons à 1T et 5T, sont comparées avec certaines autres de la littérature dans le **tableau V-1**. On remarque sur la **figure V-3** et le **tableau V-1** que ce Le maximum est plus élevé pour les manganites à base de Pr (PBMO et PBMFO) que pour les manganites à base de La (LBMO et LBMFO) ce qui est probablement due à la contribution du système de spin de l'ion Pr^{3+} et au moment angulaire élevé de Pr^{3+} ($J = 4$) alors que l'élément non magnétique La^{3+} est dépourvu d'un système de spin et son moment angulaire est nul.

L'efficacité du refroidissement magnétique d'un matériau magnétocalorique est évaluée par la puissance de refroidissement relative (RCP , comme relative cooling power) [17, 18] donnée par la relation suivante:

$$RCP = \Delta S_M^{\max} \times \delta_{FWHM} \quad (4)$$

où δ_{FWHM} est la largeur à mi-hauteur de la courbe $\Delta S_M = f(T)$ en fonction de la température (**figure V-3**) et ΔS_M^{\max} est la valeur maximale d'entropie, estimée au voisinage de T_C .

Pour les quatre échantillons ΔS_M^{\max} et RCP présentent une augmentation quasi linéaire lorsque le champ magnétique augmente, comme l'indique la **figure V-4**. Les valeurs maximales sont atteintes à champ magnétique élevé (par exemple pour le composé $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (PBMO) $\Delta S_M^{\max} = 4.37 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $RCP = 230 \text{ J.kg}^{-1}$ à 5T).

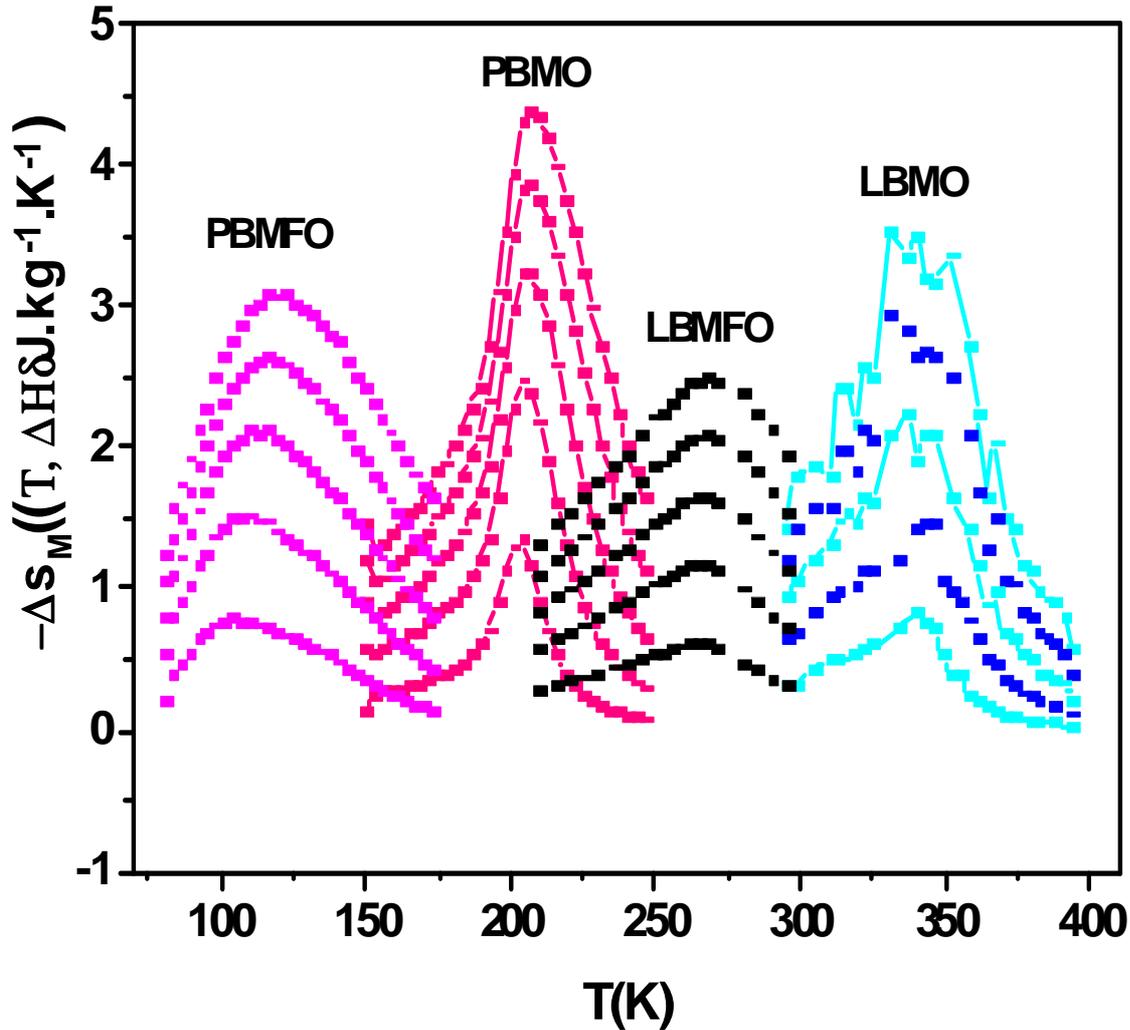


Figure V-3: Variation de l'entropie magnétique, ΔS_M , des échantillons PBMO, PBFMO, LBMO et LBFMO en fonction de la température sous différents champs magnétiques appliqués (de bas vers le haut $\Delta H = 1\text{T}, 2\text{T}, 3\text{T}, 4\text{T}$ et 5T).

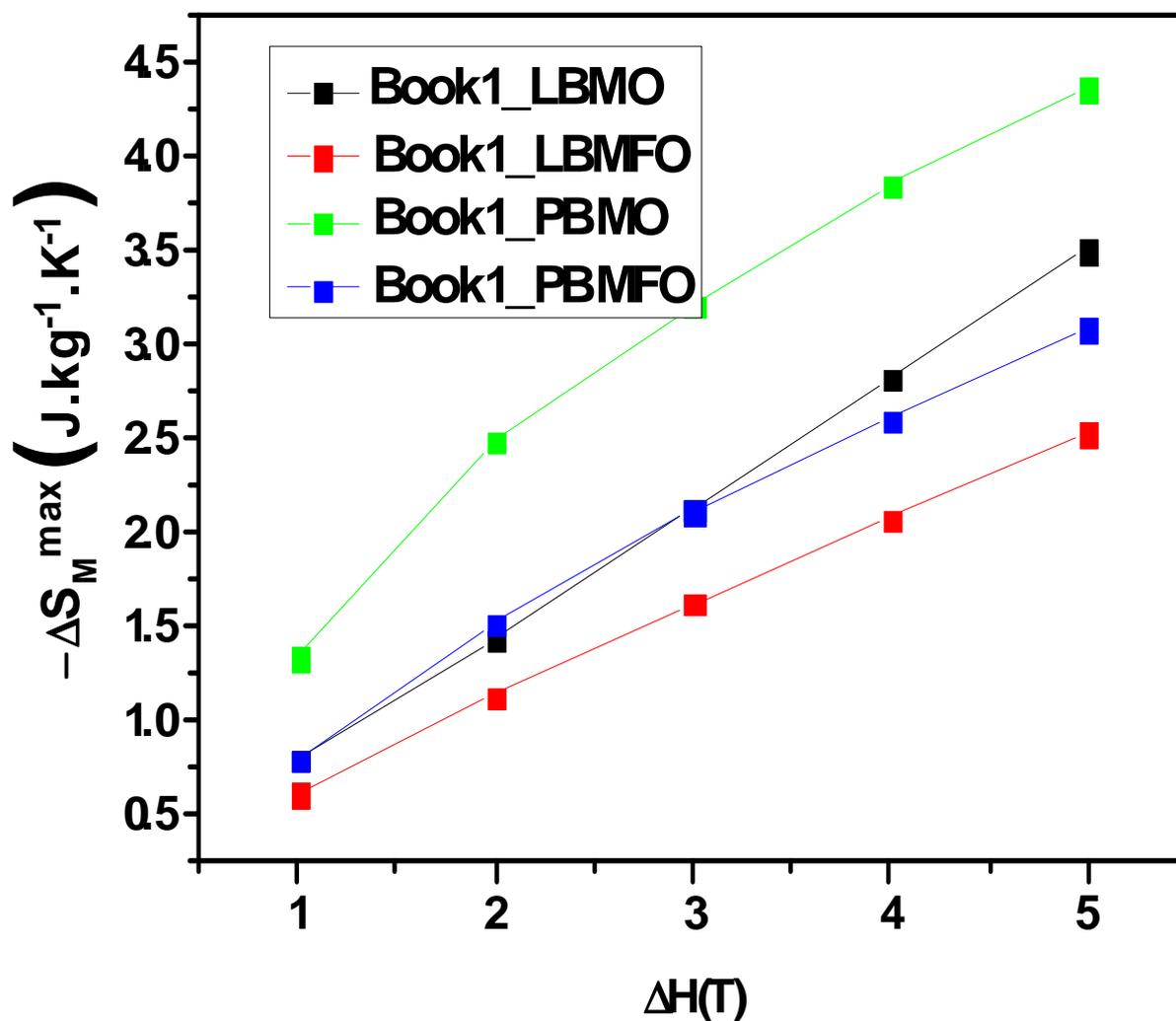


Figure V-4 : la figure montre une augmentation quasi linéaire du ΔS_M^{\max} en fonction de ΔH pour les échantillons PBMO, PBMFO, LBMO et LBMFO.

Table V-1: Valeurs maximales de ΔS_M^{\max} et de RCP pour nos échantillons étudiés [*] comparés avec celles rapportées dans la littérature pour quelques matériaux pouvant être considérés pour la réfrigération magnétique à la température de Curie T_C sous différentes valeurs du champ magnétique appliqué ΔH .

| Composition | T_C (K) | ΔH (T) | $-\Delta S_M^{\max}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) | RCP ($J.kg^{-1}$) |
|---|-----------|----------------|---|---------------------|
| Gd [2] | 293 | 1 | 3.25 | - |
| Gd [7,21] | 293 | 5 | 9.5 | 410 |
| Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ [7, 21] | 275 | 5 | 18.5 | 535 |
| La _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₃ [20] | 337 | 1 | 2.70 | 68 |
| La _{2/3} Ba _{1/3} MnO _{2.98} [20] | 312 | 1 | 2.60 | 65 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ [*] | 332 | 1 | 0.80 | 40 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.98} Ti _{0.02} O ₃ [22] | 314 | 1 | 0.93 | 45 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ [*] | 271 | 1 | 0.62 | 50 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ [19] | 292 | 5 | 1.48 | 161 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ [*] | 332 | 5 | 3.51 | 235 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ [*] | 271 | 5 | 2.54 | 246 |
| La _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.98} Ti _{0.02} O ₃ [22] | 314 | 5 | 3.24 | 307 |
| Pr _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ [*] | 205 | 1 | 1.34 | 28 |
| Pr _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ [*] | 205 | 5 | 4.37 | 230 |
| Pr _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ [*] | 128 | 1 | 0.8 | 49 |
| Pr _{0.67} Ba _{0.33} Mn _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ [*] | 128 | 5 | 3.09 | 287 |

Dans le tableau V-1, nous avons comparé l'effet magnéto-calorique (MCE) de nos échantillons à ceux de quelques matériaux à base de Gd, ainsi qu'à ceux de quelques manganites substitués au Ba. Notre $\Delta S_M^{\max} = 1.34 J.kg^{-1}.K^{-1}$ à 1T, de l'échantillon PBMO est de l'ordre de 45 % de celle du Gd [2] et ~ 25% de celle de l'alliage Gd₅Si₂Ge₂ [7, 21]. Concernant le composé LBMO, Il est clair qu'une certaine différence existe avec les résultats rapportés dans la littérature. En effet les valeurs de l'entropie magnétique ΔS_M^{\max} que nous avons obtenues sont plus élevées que celle de La_{0.67}Ba_{0.33}MnO₃ dans la référence [19], mais

sont légèrement inférieures à celles du composé $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et des composés déficitaires en oxygène $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ étudiés dans la référence [20].

Cependant, si on examine le RCP on note que nos échantillons présentent une puissance relative de refroidissement suffisamment élevée ($RCP = 235 \text{ J.kg}^{-1}$ à 5T pour LBMO) avec T_C (332K) proche de l'ambiante, ce qui est demandé pour la réfrigération magnétique. Concernant le PBMO et le PBMFO, bien que la température de Curie soit plus faible que l'ambiante ($T_C \sim 200\text{K}$), l'entropie maximale ΔS_M^{\max} et le RCP sont meilleurs que pour le LBMO et le LBMFO. Nos valeurs de RCP sont de l'ordre de 40% à 50% de celles obtenues pour le gadolinium Gd [2] et $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [7,21]. En conséquence vu les avantages, mentionnés dans l'introduction, que présentent les manganites, nos échantillons peuvent être utilisés comme réfrigérants magnétiques actifs dans une gamme de température relativement large et avec une variation d'entropie magnétique relativement importante.

Conclusion

En résumé, nous avons élaboré par la méthode céramique des échantillons manganites à base de La et Pr dopés au Fe, $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln = La ou Pr) avec $x=0$ et $0,05$. Les caractérisations morphologique et structural ont montré que le dopage par du fer n'affecte pas la structure cristalline et la taille des grains. Les mesures magnétiques effectuées sur nos matériaux, ont montré que tous les composés présentent une transition ferromagnétique-paramagnétique avec une augmentation de l'aimantation M lorsque la température diminue et avec une diminution de T_C lorsque le taux de Fe augmente et le La est remplacé par du Pr. Le dopage par du fer fait chuter la température de Curie T_C , mais n'affecte pratiquement pas le ΔS_M^{\max} et la puissance relative de refroidissement (RCP) au voisinage de T_C . La variation d'entropie maximale est $\Delta S_M^{\max} = 4.37 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 5T pour PBMO et $\Delta S_M^{\max} = 3.51 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 5T pour LBMO. Les valeurs de RCP sont environ de 250 J.kg^{-1} à 5T pour nos échantillons. Ces valeurs sont relativement élevées et nos échantillons peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs qui peuvent être utilisés dans la technologie de la réfrigération magnétique qui est une alternance écologique à celle de la RCG (réfrigération classique par les gaz).

Références

- [1] G.V. Brown, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3673.
- [2] M. Foldeaki, R. Chachine, T.K. Bose, J. Appl. Phys. **77** (7) (1995) 3528
- [3] Z. B. Guo and Y. W. Du, Appl. Phys. Lett **70** (1997) 904

- [4] H. Huang, Z. B. Guo and Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **173** (1997) 302
- [5] P. Chen and Y.W. Du: *Chin. J. Phys.* **39** (2001) 357.
- [6] W. Chen, L.Y. Nie, X. Zhao, W. Zhong, G.D. Tang, A.J. Li, J.J. Hu, Y. Tian, *J. Solid State Commun.* **138** (2006) 165.
- [7] V. K. Pecharsky, Jr K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* **78** (23) (1997) 4494
- [8] Anis Biswas, Samanta Tapas, S. Banerjee, I. Das, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 212502.
- [9] C. Osthover, P. Grunberg, R.R. Arnos, *J. Magn. Magn. Mater.* **177** (1998) 854–855.
- [10] W. Zhong, W. Chen, C.T. Au, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **261** (2003) 238.
- [11] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751-764.
- [12] M. Baazaoui, S. Zemni, M. Boudard, H. Rahmouni, A. Gasmi, A. Selmi, M. Oumezzine *Mater. Lett.* **63** (2009) 2167
- [13] M. Baazaoui, M. Boudard and, S. Zemni *Mat. Lett.* **65** (2011) 2093–2095.
- [14] Ahn K H, Wu X W, Liu K and Chien C L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15299
- [15] Simopoulos A, Pissas M, Kallias G, Devlin E, Moutis N, Panagiotopoulos I, Niarchos D, Christides C and Sonntag R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1263
- [16] X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Marinez-Sarrion, S. Tripp and R. Black: *J. Magn. Magn. Mater.* **208** (2000) 85.
- [17] Samanta Tapas, I. Das, S. Banerjee. *Appl Phys Lett*; **91**(2007)082511
- [18] M.H. Phan, S.C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* **308** (2007) 325.
- [19] D.T. Morelli, A.M.Mance, J.V. Mantese, A.L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 373.
- [20] W. Zhong, W. Chen, C.T. Au, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **261** (2003) 238.
- [21] V.K. Pecharsky Jr., K.A. Gschneidner, *J. Magn. Magn. Mater.* **167** (1997) L179.
- [22] Ma. Oumezzine, S. Zemni, O. Peña, *Journal of Alloys and Compounds* **508** (2010) 292-29.

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons présenté dans ce manuscrit concerne, l'élaboration par la méthode céramique, la caractérisation structurale par rayons X et par neutrons, la caractérisation morphologique, la caractérisation magnétique et électrique, l'étude des mécanismes de conduction électrique dans des oxydes manganites à valence mixte type perovskite de formules $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) et l'étude de l'effet magnétocalorique des quatre échantillons $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ en vue de développer de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Pour la première série (en La), l'analyse structurale par DRX et par diffraction des neutrons et la caractérisation morphologique par MEB ont montré que les paramètres structuraux et la taille moyenne des grains cristallins de ces manganites n'ont pas été affectés suite à une substitution du manganèse par du fer. Les mesures magnétiques de l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, et en fonction du champ, $M(H)$, montrent une transition paramagnétique (PM) - ferromagnétique (FM) à T_C et un couplage ferromagnétique fort à basse température comme le montrent les courbes $M(H)$ pour un taux de Fe $\leq 10\%$. Au-delà de ce taux aucune transition magnétique claire n'est apparue et un état de verre magnétique s'est manifesté à basse température. Pour les taux élevés de Fe les courbes $M(H)$ montrent clairement qu'un comportement antiferromagnétique est prédominant même à 10 K. On peut conclure aussi que les résultats obtenus par diffraction neutronique ne prouvent pas la présence d'un comportement antiferromagnétique à longue portée à basse température, donc la bifurcation à 50K observée entre les courbes FC et ZFC est bien due à la présence d'un système de verre de spin. L'étude des phénomènes de transport a montré qu'au dessous de 10% de Fe, ces matériaux présentant une transition métal – semi-conducteur à une température T_P très proche de la température ambiante pour le composé mère puis décroît en fonction du taux de dopage. Alors qu'au dessus de 10% ces manganites présentent uniquement un comportement semi-conducteur. Les propriétés électriques et magnétiques sont en bon accord, en particulier les transitions magnétique et électrique se produisent pour les mêmes concentrations en Fe. Fait intéressant, élaborer des échantillons à une température relativement basse ($\sim 1200^\circ\text{C}$) permet d'obtenir des températures de transition T_C et T_P voisines de l'ambiante. En augmentant le taux de Fe, la différence entre T_C et T_P , devient importante, probablement due à la formation des polarons magnétiques et à la possibilité d'une séparation

de phases magnétiques et électriques. Dans la région métallique ($T < T_P$), les données expérimentales de la résistivité sont bien ajustées avec l'équation $\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}$, tandis que dans la région semiconductrice ($T > T_P$) les propriétés de conduction ont été approchées par les modèles de Mott de "saut" de polarons à étendu variable (VRH) et par le modèle du "saut" de petit polaron (SPH). Les changements dans ces propriétés de conduction ont été interprétés en se basant sur le fait que la substitution de Mn^{3+} par Fe^{3+} réduit le nombre des sites $Mn e_g \uparrow$ disponibles pour les sauts d'électrons, ce qui affaiblit d'avantage les interactions de double échange (DE) et non sur des effets de réseau structural qui ont été absents dans ces matériaux à cause de la taille très voisine des deux ions Mn^{3+} et Fe^{3+} .

Dans la deuxième série (en Pr) l'analyse structurale et morphologique par DRX et PND et MEB ont abouti à des résultats similaires que pour la première série.

Les mesures magnétiques et électriques montrent une transition ferromagnétique/métallique (FMM) - paramagnétique / isolant (PMI) avec une réduction de la température de Curie T_C et de la température de transition I-M, T_P et une diminution (respectivement une augmentation) de l'aimantation (respectivement de la résistance électrique) avec l'augmentation du taux de Fe. Dans la région paramagnétique, les données magnétiques ont été bien ajustées par la loi de Curie-Weiss pour les échantillons $x = 0 - 0.1$, alors que le comportement du composé $x = 0.15$ peut être ajustée par la loi simple de Curie - Weiss modifiée, ce dernier taux de dopage semble être un signe de certaines inhomogénéités. Les mesures $M(T)$ en mode ZFC montrent un comportement magnétique compliqué lié à la compétition entre deux états FM et AFM en dessous de 50 K pour les composés $x = 0.1$ et 0.15 . Les mesures $M(H)$ à 10 K pour les matériaux $x = 0$ et 0.05 de Fe^{3+} présentent un comportement FM à aimantation légèrement non saturée, même à haut champ, en raison de la contribution du système de spins de Pr^{3+} tandis qu'au-delà de cette concentration les mesures $M(H)$ à 10 K ne présentent pas un comportement ferromagnétique. On peut conclure aussi que les résultats obtenus par diffraction neutronique ne prouvent pas la présence d'un comportement antiferromagnétique à longue portée à basse température, donc la bifurcation à 50 K observée entre les courbes FC et ZFC pourrait être due à la présence d'un système verre de spin. Les changements dans ces propriétés ont été analysés sur la base que la substitution de Mn^{3+} par Fe^{3+} de structure électronique très différente, réduit le nombre de "sauts" des électrons $e_g(\uparrow)$ des ions Mn^{3+} et supprime le double échange (DE), et non sur des effets de réseau structural qui ont été absents dans ces matériaux à cause de la taille très voisine des deux ions Mn^{3+} et Fe^{3+} .

Dans la troisième partie, nous avons élaboré par la méthode céramique des échantillons manganites à base de La et Pr dopés au Fe, $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln = La ou Pr) avec $x = 0$ et 0.05 . Les caractérisations morphologique et structurale ont montré que le dopage par du Fe n'affecte pas la structure cristalline et la taille des grains. Les mesures magnétiques effectuées sur nos matériaux, ont montré que tous les composés présentent une transition ferromagnétique-paramagnétique avec une augmentation de l'aimantation M lorsque la température diminue. Le dopage du Mn par Fe fait chuter la température de Curie T_C , mais n'affecte pratiquement pas le ΔS_M^{\max} et la puissance relative de refroidissement (RCP) au voisinage de T_C . La variation d'entropie maximale est $\Delta S_M^{\max} = 4.37 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 5T pour PBMO et $\Delta S_M^{\max} = 3.51 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 5T pour LBMO. Les valeurs de RCP sont environ de 250 J.kg^{-1} à 5T pour nos échantillons. Ces valeurs sont relativement élevées et nos échantillons peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs qui peuvent être utilisés dans la technologie de la réfrigération magnétique qui est une alternance écologique à celle de la RCG (réfrigération classique par les gaz).

En perspective nous envisageons :

- Effectuer une étude des propriétés des pérovskites doubles dont le but de comprendre l'influence de l'ordre cationique sur les propriétés magnétiques et ferroélectriques (magnéto-électricité).
- Effectuer une étude électrique en fonction de la température sous différents champs magnétiques sur les échantillons $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en vue d'examiner leur comportement magnétorésistif.
- Effectuer des études plus complètes sur les expériences de diffraction des neutrons (réalisées à l'ILL Grenoble) des composés $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, ce qui permettra de suivre l'évolution en température de la structure magnétique.

Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite

Résumé

Des manganites de formule $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont été synthétisés par voie céramique et leurs propriétés structurales et physiques ont été étudiées. Les échantillons présentent une transition paramagnétique-ferromagnétique pour un taux de Fe $\leq 10\%$ (resp. 5%) pour la série de La (resp. Pr) alors qu'un comportement type verre de spin est observé au delà de ces taux. Une transition métal-semiconducteur est associée aux transitions ferromagnétiques et un comportement semiconducteur sur toute la gamme de température est observé lorsqu'il n'y a pas de transition ferromagnétique. Les propriétés physiques peuvent s'interpréter par le mécanisme de double échange qui s'affaiblit pour des taux croissants de substitution. La conduction métallique est due à la diffusion des électrons (par les phonons et les joints des grains) alors que le caractère semiconducteur est dû à la présence de polarons.

L'étude magnétocalorique sur $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ montre que nos matériaux sont prometteurs pour être utilisés dans la technologie de la réfrigération magnétique.

Mots clefs : Pérovskite, propriétés magnétiques, propriétés électriques, mécanisme de conduction, propriétés magnétocaloriques.

Synthesis and study of structural, magnetic, electrical and magnetocaloric properties of perovskite-type mixed oxides

Abstract

Manganites of formula $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ were synthesized by ceramic route and their structural and physical properties were studied. The samples exhibit a paramagnetic-ferromagnetic transition for Fe rate $\leq 10\%$ (resp. 5%) for the La (resp. Pr) series, while a typical behavior of spin glass is observed beyond this rate. This ferromagnetic-paramagnetic transition is associated to a metallic-semiconductor transition and a semiconductor behavior throughout the whole temperature range is observed when there is no ferromagnetic transition. The physical properties can be interpreted by the double exchange mechanism which weakens for increasing rates of substitution. The metallic conduction is due to electron scattering (by phonon and grain boundaries), while the semiconductor character is due to the presence of polarons.

Magnetocaloric study for $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ shows that our materials are promising to be used in magnetic refrigeration technology.

Keywords: Perovskite, magnetic properties, electrical properties, conduction mechanism, magnetocaloric properties.