

République algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université de Jijel

N° d'ordre :
Série :



Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Spécialité: Génie des procédés
Option: Génie des matériaux

Par :

M^{me} Chihoub Rima

Thème

Effet des dopages dans les manganites
Re(A)MnO₃ (Re=terre rare, A=alcalin).

Devant le jury composé de :

Présidente: M ^{me} Yamina BEGGAH-BENKINIOUAR	Professeur à l'université de Jijel
Rapporteur : Mr. Abderrezak AMIRA	professeur à l'université de Jijel
Examineurs : Mr Samir KHENE	Professeur à l'université de Annaba
Mr Zineddine OUILI	Professeur à l'université de Constantine 1

Soutenue le : 26/02/2017

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Essais Non destructifs (LENDD)

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à adresser mes vifs remerciements et ma très haute estime à Monsieur Amira abderrezak « professeur à l'université de Jijel » qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Ses conseils et remarques constructives m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux et de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma très vive gratitude à Madame Yamina BEGGAH-BENKINIOUAR « professeur à l'université de Jijel » pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant, avec amabilité, de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Zineddine OUILI « Professeur à l'université de Constantine 1 » et à Monsieur Samir KHENE « Professeur à l'université de Annaba » d'avoir accepté de faire partie des jurys, je tiens aussi à les remercier pour avoir montré de l'intérêt pour mon travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de matériaux à l'université de Bolu (Turquie) pour leur humble et sympathique accueil ainsi que pour leur disponibilité et leur aide pour réaliser mon travail.

Je tiens également à remercier mon mari, ma famille « mes parents ainsi que mes sœurs » et ma belle famille, pour leur soutien moral durant toutes ces années et pour leurs encouragements qui m'étaient d'une aide inestimable pour la réalisation de mon travail. Je ne les remercierais jamais assez. Ce travail leur est légitimement dédié.

Enfin je ne saurais oublier tous les collègues et les membres du laboratoire LEND, qui m'ont toujours témoigné leur amitié, je les remercie pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté. Sans oublier bien-sûr tous mes amis(es) pour leur soutien et leurs encouragements, je les remercie tous très sincèrement.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I Manganites à valence mixte	
Introduction	4
I- Manganites à valence mixte	4
I-1-La structure idéale des manganites de type pérovskite	4
I-2- Paramètres influençant la stabilité de la structure pérovskite.....	5
I-2-1- Importance du Facteur de tolérance.....	5
I-2-2- le degré d'iconicité des liaisons.....	6
I-2-3- L'électroneutralité de la structure	7
I-3- la structure distordue des manganites dopés.....	7
I-3-1- les effets d'encombrement stériques	7
I-3-2- les effets électroniques : Effet Jahn Teller	7
I-4- Effet de la taille des ions	8
I-4-1- Rayon ionique du cation dans le site A $\langle r_A \rangle$	8
I-4-2 -La variance (\dagger^2_A)	9
I-5-Diagramme des phases	10
I-6-Propriétés magnétiques des manganites	12
I-6-1-Rappel sur le magnétisme	12
I-6-1-a- Les différentes classes des matériaux	12
I-6-1-b- Comportement des matériaux en fonction de la température.....	13
1-b-1-Température de Curie.....	13
1-b-2-Température de Néel.....	13
I-6-2-Les différents types de phases présentes dans les manganites.....	14
I-6-2-a- La phase paramagnétique	14
I-6-2-b- La phase ferromagnétique.....	14
2-b-1- Cycle d'hystérésis.....	15
I-6-2-c- La phase antiferromagnétique.....	17
I-6-2-d- La phase ferrimagnétique.....	18
I-6-2-e- La phase d'ordre de charge.....	18
I-7- Configuration électronique	18
I-7-1- Modèle ionique	18
I-8-Dégénérescence des orbitales et Effet Jahn-Teller.....	19
I-9-Interactions d'échange.....	21

I-9-1-Double échange et corrélations ferromagnétiques.....	21
I-9-2-Super échange: les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.....	23
I-10- Propriétés électriques des manganites.....	24
I-10-1- Mécanisme de conduction	24
I-10-1-a- Basses températures $T < T_c$	24
I-10-1-b- Hautes températures $T > T_c$	27
I-10-1-b-1- Modèle VRH (variable range hopping)	27
I-10-1-b-2- Le modèle SPH (small polaron hopping)	28
I-10-1-c- Le model de percolation.....	28
I-11- Propriété magnétiques des manganites.....	30
I-11-1- Magnétorésistance	30
I-11-2- Pérovskites et Effet CMR	31
I-11-3- Origine de l'effet CMR.....	31
I-11-4- L'effet CMR et les facteurs qui le gouvernent.....	32

Chapitre II : Variation des propriétés structurales et physiques des manganites

Introduction.....	33
II-1- Variation des propriétés Structurales et physiques des manganites dopés	33
II-1-1- Les Composés LaMnO_3 et CaMnO_3	33
II-1-2- Effet du Dopage sur le site A	35
II-1-2-a - Composé $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$	35
II-1-3- Effet du Dopage sur le site Mn.....	46
II-1-4- Effet de la stœchiométrie d'oxygène	50

Chapitre III Méthode de préparation des échantillons et techniques de caractérisation

Introduction	55
III-1- Synthèse par Réaction à l'état solide	55
III-2- Elaboration des différentes séries d'échantillons	56
III-3-Techniques de caractérisation	59
III-3-1- Diffraction des rayons X.....	59
III-3-1-a- Exploitation des diagrammes de DRX	61

III-3-2- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
III-3-2-a- Principe	63
III-3-3- La microanalyse X (EDAX).....	65
III-3-3-a- Principe	66
III-3-4- Mesure de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique.....	66
Chapitre IV	Résultats et discussions
Introduction	70
Partie IV-I	
IV-I-1- Etude de la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).....	70
IV-I-1-1- Etude structurale et microstructurale	70
IV-I-1-1-a- Diffraction des rayons X (DRX)	70
IV-I-1-1-b- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
IV-I-1-1-c- Analyse EDAX.....	74
IV-I-1-2- Susceptibilité magnétique, résistivité électrique et magnétorésistance.....	78
IV-I-1-2-1- Mesures de la susceptibilité en fonction de la température	78
IV-I-1-2-2- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique	79
IV-I-1-2-3- Magnétorésistance	84
IV-I-1-3- Mécanisme de conduction	85
IV-I-1-3-1- Etudes du mécanisme de transport pour la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	86
IV-I-1-3-1-a- Comportement à basses températures ($T < T_P$).....	86
IV-I-1-3-1-b- Comportement à hautes températures ($T > T_P$).....	92
IV-I-1-3-1-c- Simulation dans toute la gamme de température (modèle de percolation).....	101
Partie IV- II	
IV-II-2- Etude de la série $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$).....	103
IV-II-2-1- Etude structurale et microstructurale	103
IV-II-2-1-a- Diffraction des rayons X (DRX)	103
IV-II-2-1-b- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	106
IV-II-2-1-c- Analyse par spectroscopie EDAX.....	107

IV-II-2-2- Résistivité électrique et magnétorésistance.....	109
IV-II-2-2-1- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique.	109
IV-II-2-2-2- Magnétorésistance.....	113
IV-II-2-3- Mécanisme de conduction	116
IV-II-2-3-1- Etudes du mécanisme de conduction de la série $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	116
IV-II-2-3-1-a- Comportement à basses températures ($T < T_P$).....	116
IV-II-2-3-1-b- Comportement à hautes températures ($T > T_P$).....	124
IV-II-2-3-1-c- Simulation dans toute la gamme de température (modèle de percolation).....	128
Conclusion générale.....	134

Introduction
Générale

Introduction générale

La riche diversité des propriétés des manganites dopés $A_{1-x}B_xMnO_3$ a suscité beaucoup d'intérêt pour ce type de matériaux. Suite à la découverte de leurs propriétés de magnétorésistance colossale (CMR) dans les années 50 par Jonker et Van Santen [1], ces composés offrent de nombreuses applications technologiques telles que magnétiques, magnétoélectroniques, comme dispositifs photoniques, détecteurs infrarouge, de faible champs sur des supports d'enregistrement des disques dur [1,2].

Ces matériaux montrent une large variété de compositions chimiques facilement maniables conduisant à l'interaction complexe entre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. La nature de charge, d'orbitale et de l'ordre de spin est fortement influencée par diverses perturbations telles que les effets du désordre des éléments de terres rares et de la transition des sites métalliques, du champ magnétique et électrique et par la taille des grains [3].

Une multitude d'expérience a montré que les manganites possèdent des propriétés électroniques et magnétiques complexes ainsi qu'un riche diagramme de phase [4]. Presque tous les degrés de liberté connus dans la physique des solides, à savoir les charges itinérantes, les spins localisés, les orbitales électroniques et les vibrations du réseau, sont mis en jeu. Divers états de base sont possibles en fonction du taux de dopage et de la température T . Le diagramme des phases des manganites montre des régions paramagnétiques (PM), antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (FM). Ceci dit, en général les manganites sont paramagnétiques à hautes températures. D'autre part, sous certaines conditions et dans la région antiferromagnétique, les électrons se localisent dans un ordre particulier dans le cristal, cet état est connu sous le nom d'ordre de charge.

La particularité des manganites à valence mixte est qu'ils présentent une transition d'un état isolant vers un état métallique à une certaine température (T_{IM}). L'apparition de l'état ferromagnétique métallique à basse température a été expliqué par le mécanisme du double échange (DE) proposé par Zener en 1951 [5]. Ce phénomène a été traduit par un transfert instantané de l'électron d'une orbitale d de l'ion Mn^{3+} vers celle de l'ion Mn^{4+} via l'électron d'une orbitale p de l'oxygène qui les sépare. Cependant, des études plus

approfondies ont montré que le model du DE est insuffisant pour expliquer certains phénomènes trouvés dans ces composés ainsi que le fort couplage électron- phonon dû aux déformations de type Jahn Teller [6].

Les propriétés physico-chimiques des manganites sont liées aux avantages qu'offrent leur structure lors de la substitution dans les sites A et/ou B par des cations de même valence ou de valence différente. Parmi les manganites qui offrent des propriétés remarquables, notamment l'effet de la magnétorésistance colossale (CMR), on trouve les lanthanides LaMnO_3 . Ces composés à la base sont isolants, avec un ordre antiferromagnétique établi par les ions Mn^{3+} via les interactions du super échange (SE).

Ces composés dopés avec un faible taux sur le site de lanthane montrent une grande distorsion de la structure, qui influe directement sur les propriétés électriques et magnétiques de ces composés. Ceci nous a incités à étudier les composés $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) et $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) afin de voir l'effet du dopage dans le site de Lanthane sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques que peuvent présenter ces phases.

Après élaboration par la réaction à l'état solide, les échantillons sont analysés du point de vue structural par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse EDAX. Leurs propriétés de transport électrique, magnétiques ainsi que leur magnétorésistance sont étudiés sous différents champs magnétiques.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Le premier présente les connaissances actuelles sur les pérovskites de manganèse ainsi que leurs propriétés physiques et structurales. La description de la structure cristallographique et les différents états électroniques seront d'abord abordés, pour ensuite exposer les différents mécanismes tels que l'effet Jahn-Teller, le double échange, le super échange et enfin l'effet de magnétorésistance colossale (CMR).

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'influence des dopages sur la structure et les propriétés magnétiques et électriques des différents composés tels que l'effet du dopage sur le site A et sur le site de Mn et enfin, l'effet de la stœchiométrie d'oxygène.

Le troisième chapitre est consacré à la description de la procédure et des conditions d'élaboration des échantillons ainsi que des techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail.

Dans le quatrième chapitre, on présentera les résultats de nos mesures, notamment les mesures de résistivité et de magnétorésistance, le fit des courbes de résistivité avec les discussions correspondantes.

Une conclusion générale résume tous les résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Manganites à valence mixte

Introduction

Les manganites à valence mixte sont des matériaux avec des propriétés physiques remarquables. La variation de leur structure est parmi les principaux paramètres qui influent directement sur leurs propriétés. C'est pourquoi, nous avons jugé important de décrire la structure cristallographique et électronique de ces matériaux. Nous nous sommes intéressés également à la description des plus importants concepts théoriques pour comprendre tout les phénomènes observés à savoir l'effet Jahn Teller (JT), le processus du double échange (DE) et de super échange (SE). Nous nous sommes arrêtés également sur les différents mécanismes de conduction afin de voir l'effet des différentes interactions sur les propriétés électriques des manganites dopées. Enfin, nous évoquerons l'effet de magnétorésistance (CMR) et les différents facteurs qui le gouvernent.

I-Manganites à valence mixte

I-1-La structure idéale des manganites de type pérovskite

La structure idéale des manganites est une structure pérovskite de formule générale ABO_3 . Celle-ci cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, où A est une terre rare ou un alcalino-terreux et B est un métal de transition [7]. Dans le cas des manganites B représente l'ion manganèse Mn. La structure des manganites de type pérovskite est une structure tridimensionnelle dans laquelle les ions manganèses se trouvent dans un environnement octaédrique (MnO_6) qui forment des cubes reliés entre eux par les sommets. Le cation A se situe au centre du polyèdre constitué de 12 oxygènes qui sont reliés entre eux par des faces carrées (figure I-1).

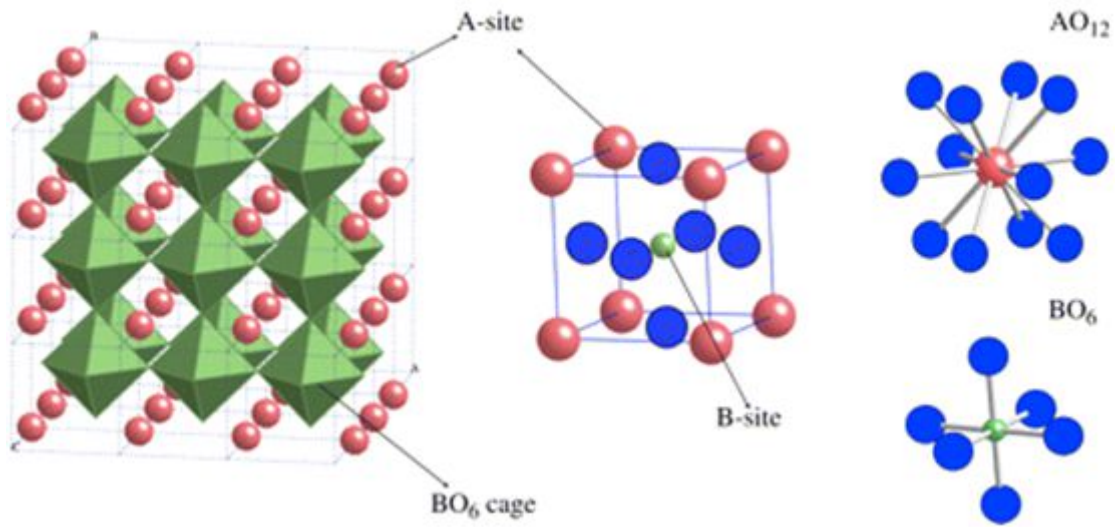


Figure I-1 : structure idéale des manganites de type pérovskite ABO_3 [7].

I-2- Paramètres influençant la stabilité de la structure pérovskite

I-2-1- Importance du facteur de tolérance

Le facteur de tolérance permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite. Cependant, plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique due à plusieurs facteurs tels que la déformation ou l'inclinaison de l'octaèdre BO_6 , ou bien le déplacement du cation B dans les octaèdres. Pour cela, Goldschmidt [8,9] a défini le facteur de tolérance t qui permet de déterminer à partir des rayons ioniques la structure des différents composés (figure I-2).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \dots\dots\dots (I-1)$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et de l'oxygène.

La structure pérovskite est plus stable pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.6. Celle-ci cristallise dans une structure cubique pour $t=1$. Pour des valeurs comprises entre $0.75 < t < 0.96$, la structure subit une distorsion orthorhombique comme celle observée dans le

composé $GdFeO_3$ (Pnma) [10]. Pour des valeurs $0.96 < t < 0.99$ la structure est rhomboédrique comme le cas du composé $LaAlO_3$ (R-3c) [11].

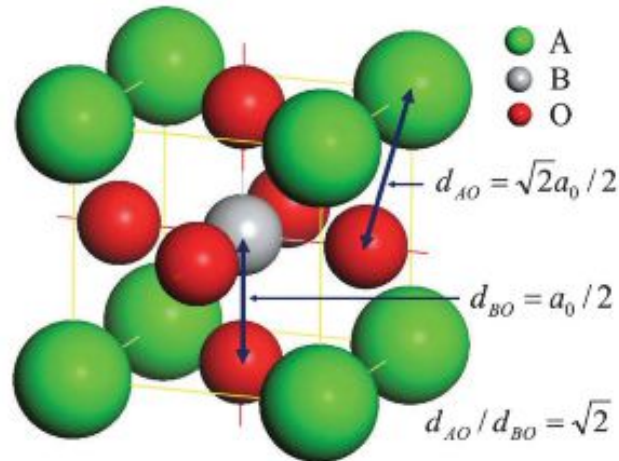


Figure I- 2: la maille pérovskite idéale (ABO_3) et la relation entre les paramètres de structure [12].

I-2-2- Le degré d'ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les cations et les anions qui constituent la structure pérovskite conduit à la déformation de cette dernière. On parle alors du degré d'ionicité de la liaison qui est quantifié à partir de cette différence d'électronégativité.

On détient une structure stable si le caractère ionique est plus prononcé, comme le cas de la structure cubique des pérovskites. Cependant, il existe plusieurs tables d'électronégativité dans l'échelle de Pauling [13].

La différence d'électronégativité est déterminée par l'électronégativité moyenne \bar{x} selon l'équation :

$$\bar{x} = \frac{x_{A-O} + x_{B-O}}{2} \dots\dots\dots(I-2)$$

Où x_{A-O} et x_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les atomes d'oxygènes associés [14].

I-2-3- L'électronéutralité de la structure

L'électronéutralité des manganites de structure pérovskite a suscité la curiosité de plusieurs chercheurs en raison de son effet sur leurs propriétés. Celle-ci se traduit par la somme des charges des cations A et B qui doit être égale à la charge des anions (oxygène). Cependant, la structure pérovskite offre la possibilité d'une substitution partielle des cations de même valence ou de valence différente ce qui provoque une non stœchiométrie.

Selon Tofield et Scott [15], cette non stœchiométrie est due à une lacune au niveau des cations et non pas au niveau de l'oxygène. D'autre part le dopage des manganites provoque des lacunes au niveau des sites A et B. Pour assurer alors l'électronéutralité du réseau, le cation Mn^{3+} s'oxyde partiellement en Mn^{4+} (valence mixte). Ceci a été observé également par Van Roosmalen [16] en étudiant le composé $LaMnO_3$.

I-3- La structure distordue des manganites dopés

I-3-1- Les effets d'encombrement stériques

Pour minimiser les effets d'encombrement sur le site A de la structure pérovskite, l'octaèdre MnO_6 subit des déformations causées en premier lieu par la différence d'électronégativité entre les ions du site A et l'oxygène qui possède un caractère plus ionique que la liaison entre les ions Mn et l'oxygène, et en second lieu, par la différence de taille des ions lors de la substitution. Ceci perturbe la symétrie de la structure cristalline ainsi que la structure électronique des composés permettant d'avoir une multitude de structures de symétrie plus basse de la structure idéale [17].

I-3-2- Les effets électroniques, effet Jahn Teller

La différence entre la configuration électronique des atomes dans la structure pérovskite est un critère important qu'il faut prendre en compte, en plus des effets structuraux. Ceci cause des modifications de la structure électronique. Ce type de distorsions a été observé dans le composé $LaMnO_3$ étudié par Elemen et al. [18]. Ce phénomène est connu sous l'effet Jahn Teller qui sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

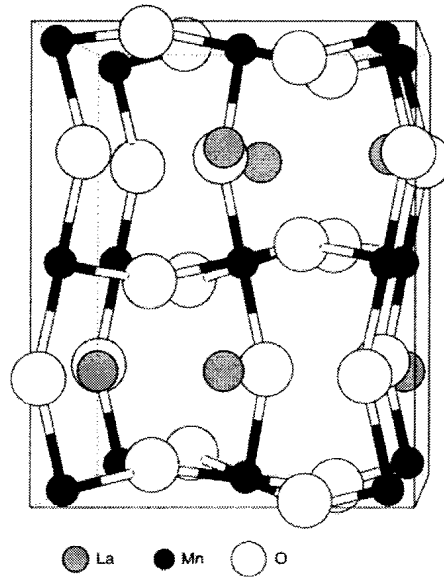


Figure I-3 : Structure orthorhombique de LaMnO_3 avec une distorsion Jahn Teller [19].

I-4- Effet de la taille des ions

Les facteurs clés qui contrôlent les propriétés physiques des manganites de structure pérovskite sont le rayon moyen $\langle r_A \rangle$ du site A, le désaccord de taille des cations du site A qui est quantifié par la variance (σ^2) et la valence mixte du manganèse.

I-4-1- Rayon ionique $\langle r_A \rangle$ du cation dans le site A

La variation du rayon $\langle r_A \rangle$ du site A, peut être déterminé en utilisant la relation suivante :

$$\langle r_A \rangle = \sum x_i r_i \dots \dots \dots (I-3)$$

Ou r_i est le rayon ionique du cation i.

x_i correspond au taux de l'atome i par maille élémentaire.

Dans le cas des manganites mixtes, un changement du rayon ionique du site A donne lieu à des distorsions structurales de l'angle Mn-O-Mn qui à son tour, modifie l'octaèdre MnO_6 pour $t < 1$, et réduit ainsi la largeur des bandes électroniques affectant le transport des électrons [20].

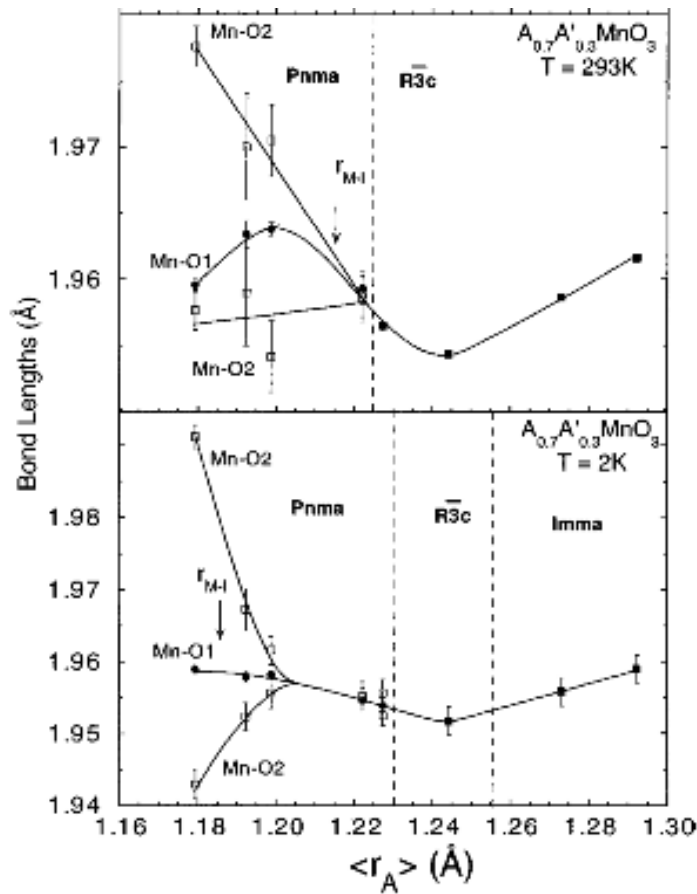


Figure I-4- distance Mn-O en fonction du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ d'après L.M. Rodriguez-Martinez et al. [21].

I-4-2 -La variance

Ce facteur fut introduit pour la première fois par L.M. Rodriguez-Martinez and J.P. Attfield [21]. Il représente le désaccord de taille des cations du site A (quantifié par la variance σ_A^2) qui est calculé à partir de la relation suivante :

$$\sigma_A^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \dots\dots\dots(I-4)$$

Où :

r_i est le rayon ionique du cation i, x_i correspond au taux de l'atome i par maille élémentaire, et $\langle r_A \rangle$ est le rayon ionique moyen.

La substitution sur le site A par d'autres ions de taille différente (ion divalent ou trivalent) entraîne un changement de la taille moyenne du cation de l'élément de terre rare. Si la taille du cation dopant est comparable à celle du cation A il y'aura de faibles distorsions, et donc peu de déformations structurales. Dans ce cas, les deux cations vont se distribuer de façon aléatoire sur le site A. Par contre, si la taille du cation dopant est très différente de celle du cation de l'élément de terre rare, la structure subit des déformations importantes.

Lorsque cet écart de taille est suffisamment important pour que la symétrie structurale soit modifiée, il gouverne les propriétés de transport. En effet, ces structures ont dans certaines directions, des angles Mn-O-Mn égaux à 180°. Le caractère métallique est alors favorisée dans ces directions.

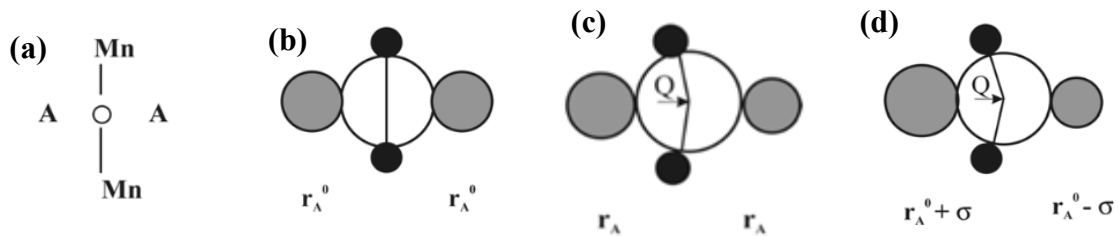


Figure I-5 : Modèle représentant les déplacements d'oxygène dans les pérovskites ABO_3 . Un fragment de la structure cubique idéale avec un cation de rayons r_A^0 est représenté schématiquement dans (a), (b) représente les ions sphériques. (c) changement de la taille des cations qui donne lieu à des déplacements aléatoire de l'oxygène $Q = \sigma$ et une réduction du rayon de site A. (d) montre les déplacements ordonné de l'oxygène $Q = r_A^0 - r_A$ [21].

I-5-Digramme de phases

Le fort couplage entre les propriétés sutructrules, electriques et magnétiques conduisent à des diagrammes de phase très riches et complexes qui dépendent fortement de la valeur moyenne et de la variance des rayons ioniques des espèces occupant le site A [22].

Les différentes phases mangétiques sont représentées en fonction de deux variables : le taux du dopage x et la température T . Ce type de digramme permet de bien visualiser les différentes phases ainsi que l'effet de tous ces paramètres sur les propriétés des manganites.

La coexistence des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} dans les manganites à valence mixte est due au dopage. Ceci conduit à l'apparition du mécanisme du double échange qui entre en compétition avec le mécanisme du super échange du composé parent . Pour un taux de dopage

bien déterminé, l'antiferromagnétisme est favorisé si le taux dépasse un certain seuil. Les interactions du double échange deviennent plus importantes, ce qui favorise le comportement ferromagnétique. Ce dernier dépend fortement de la taille du cation dopant sur le site A.

Prenons l'exemple du diagramme de phases du composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ proposé par P. Schiffer et al.[23] et qui est illustré dans la figure I-6 . Pour un taux de dopage inférieur à 0.2, à haute température, le composé reste dans un état isolant paramagnétique et il devient ferromagnétique isolant en diminuant la température. La transition d'un état ferromagnétique isolant vers un état Ferromagnétique métallique se fait aux environs de $x=0.18$. Pour un taux >0.4 , le composé passe d'un état ferromagnétique métallique vers un état antiferromagnétique isolant.

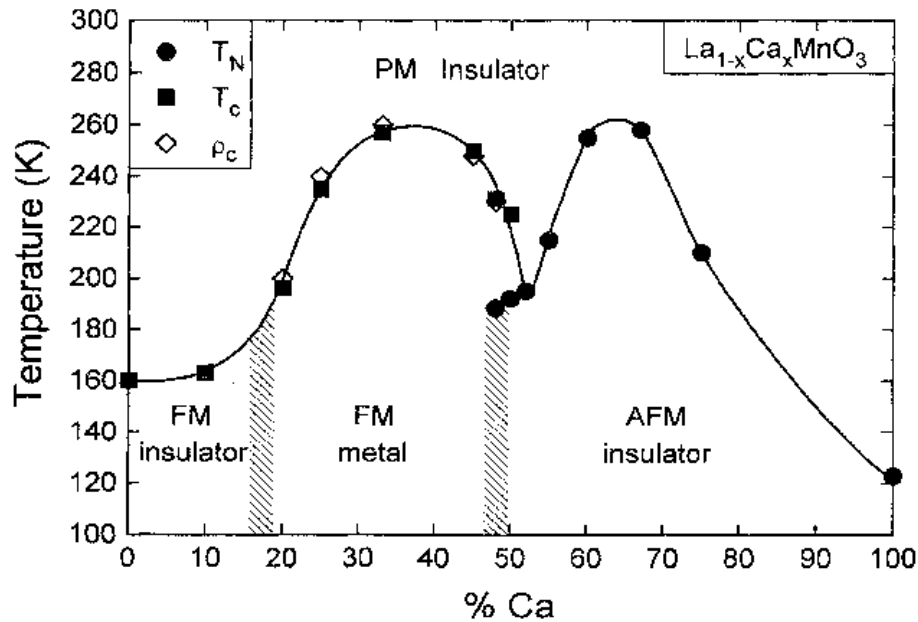


Figure I-6 : Diagramme de phases du composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ par P. Schiffer et al. [23].

Les manganites subissent un désordre non magnétique dû au dopage par d'autres ions sur le site A, ainsi que par l'effet Jahn Teller et un désordre magnétique qui apparaît lorsque la température augmente et s'approche de la température critique T_c . Ceci conduit à la formation des polarons (auto-piégeage des porteurs de charge). La formation de ces derniers a été mise en évidence par plusieurs études [24-26].

I-6- Propriété magnétiques des manganites

I-6-1- Rappel sur le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec des charges électriques en mouvement. Ces objets, dits magnétisables, sont susceptibles de réagir au champ magnétique par une réaction d'orientation et/ou de déplacement dépendante de la force et de l'orientation. Cette force s'effectue par l'intermédiaire du champ magnétique et est produite par des charges en mouvement ou des aimants.

I-6-1-a- Les différentes classes de matériaux

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H). L'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (H) et à l'aimantation (M) de la façon suivante :

$$B = \mu_0 (H + M) \dots\dots\dots (I-5).$$

Où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ V.s.A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi H \dots\dots\dots (I-6).$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \dots\dots\dots (I-7).$$

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6} .

Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} .

Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand il peut atteindre 10^5 et varie avec H.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie T_C .

I-6-1-b- Comportement des matériaux en fonction de la température

1-b-1- Température de Curie

La température de Curie T_C correspondant à la transition d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique. Elle peut être déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe d'aimantation en fonction de la température ou bien à partir du digramme de la résistivité en fonction de la température où la résistivité sera maximale au voisinage de la température de Curie T_C .

1-b-2- Température de Néel

La température de Néel T_N est la température au dessus de laquelle l'agitation thermique devient comparable à la force d'échange et détruit donc l'arrangement des dipôles. Le corps devient paramagnétique. La température de Néel est équivalente à la température de Curie T_C d'un corps ferromagnétique.

Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes en mesurant la susceptibilité magnétique de différents corps en fonction de la température (figure I-7) :

- 1-le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ.
- 2-plus la température est élevée, plus la susceptibilité paramagnétique est petite.
- 3-au-delà d'une certaine température critique (T_C), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques. Ceci s'explique par le fait que lorsqu'on augmente la température, on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables.

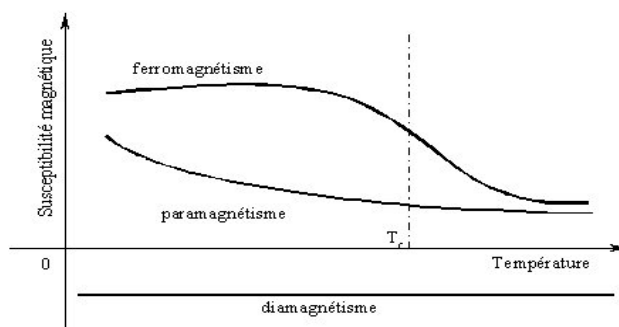


Figure I-7 : Comportement des matériaux en fonction de la température.

I-6-2- Les différents types de phases présentes dans les manganites

I-6-2-a- La phase paramagnétique

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Dans cette phase, les atomes possèdent un moment magnétique permanent. En absence d'un champ extérieur, ces moments seront dirigés au hasard et leur résultante sera nulle.

Par contre, si un champ magnétique est appliqué il va tendre à orienter les moments parallèlement à sa direction. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation des moments. Le moment résultant des atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T . De ce fait, l'aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée (l'agitation thermique est importante). Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé, donc il n'y a pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme.

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée respectivement par Langevin et Brillouin. Elle prend une valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques), en général assez faible. Son expression est la suivante :

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \dots\dots\dots(I-8)$$

Où

μ : le module du moment magnétique de l'atome.

k : la constante de Boltzmann ($k=1,38.10^{-23}$ J/K).

C : représente la constante de Curie.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

I-6-2-b- Phase ferromagnétique

Dans cette phase, tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement (figure I-8), c'est à dire dans le même sens. Cependant il apparaît une aimantation spontanée sans champ magnétique appliqué. Ce qui fait que la susceptibilité soit importante .

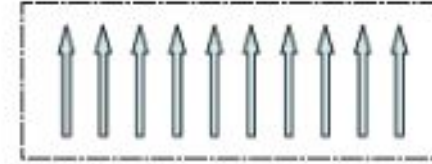


Figure I-8: Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.

L'application d'un champ magnétique est nécessaire pour saturer entièrement l'échantillon. Ceci s'explique par la présence des domaines ferromagnétiques, dans lesquels l'aimantation saturée localement n'est pas dirigée de la même façon pour tous les domaines. Cette aimantation spontanée n'existe que si T est inférieur à une certaine température T_C (température de Curie), au dessus de cette température on dit qu'on est en présence d'une phase paramagnétique.

L'alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire, ce dernier est une approximation de l'interaction d'échange de la mécanique quantique.

L'énergie d'interaction des atomes i, j portant les spins S_i, S_j possède un terme :

$$E = -2J_e S_i \cdot S_j \dots\dots\dots(I-9)$$

L'équation (I-9) est appelée modèle d'Heisenberg.

J_e : représente l'intégrale d'échange qui est liée au recouvrement des distributions de charge des atomes i, j . Il est responsable de l'orientation des moments de spin. Ce terme est très sensible à la distance inter-atomique.

L'énergie d'échange est due à l'interaction spin-spin des couches non saturées responsables des moments. Elle peut être positive, négative ou nulle, et elle dépend:

1-de la distance entre les atomes voisins comparée au diamètre de la couche électronique responsable du moment de spin,

2-de l'angle entre les moments des deux atomes.

2-b-1- Cycle d'hystérésis

La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont deux propriétés importantes des substances ferromagnétiques. Le cycle d'hystérésis est la représentation de

l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué (figure I-9).

Si le champ varie entre deux valeurs extrêmes ($-H_m$, $+H_m$), la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis.

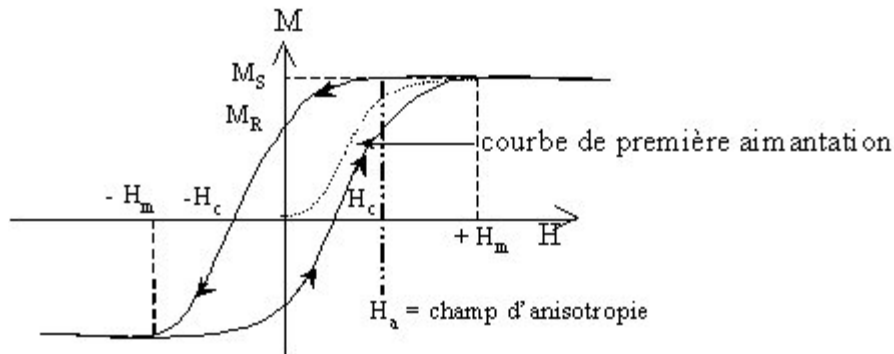


Figure I-9 : Cycle d'hystérésis d'un corps ferromagnétique.

La courbe de première aimantation (représentée par des pointillés) est la variation de l'aimantation due au changement dans la répartition de domaines par déplacement des parois lors de l'application du champ magnétique.

Le parcours du cycle d'hystérésis implique un échauffement du matériau et donc des pertes de puissances. Ces pertes sont appelées pertes par hystérésis. Elles sont d'autant plus fortes que le l'aire du cycle d'hystérésis est importante.

M_s : La valeur de l'aimantation à saturation où tous les spins sont parallèles

L'aimantation correspondant à $H=0$ s'appel aimantation rémanente ou rémanence, noté M_R .

Pour annuler totalement l'aimantation dans le matériau, il faut lui imposer l'excitation coercitive, notée H_c . Il représente la valeur du champ à partir de laquelle le retournement des moments devient possible. Grâce à celui-ci, on peut définir deux catégories de matériaux :

1- matériaux durs : ce sont des matériaux à grand champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m). Ils se désaimantent difficilement. Ces derniers sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de mémoire.

2- les matériaux doux : ils possèdent une faible valeur du champ coercitif (quelques A/m) Ils se désaimantent facilement et seront sièges de pertes par hystérésis faibles.

Ils constituent des circuits magnétiques pour transformateurs ou des pièces de blindage magnétique.

I-6-2-c- Phase antiferromagnétique

Dans cette phase, les moments magnétiques sont orientés antiparallèlement (figure I-10), causé par les interactions entre atomes voisins (interaction d'échange), où tous les moments magnétiques ont le même module.

L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué.

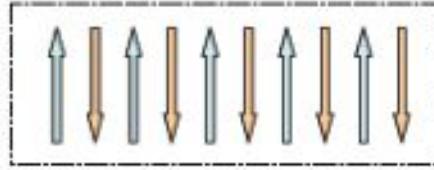


Figure I-10 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

Ceci confond L'antiferromagnétisme avec le paramagnétisme, seulement ils sont différents de comportements lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, cette différence peut être confirmée par la technique de diffraction des neutrons.

Le mécanisme de super échange est le responsable de l'antiferromagnétisme.

Pour favoriser ce mécanisme, il faut optimiser le recouvrement entre les orbitales e_g (t_{2g}) de l'ion métallique M en environnement octaédrique et les orbitales 2p de grande extension spatiale de l'oxygène.

Pour un recouvrement maximal, il faut donc considérer deux paramètres :

- Une distance M-O courte.
- Un angle M-O-M proche de 180° .

Ces deux types de recouvrement permettent le transfert d'électrons entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales d métalliques, conduisant à un couplage antiferromagnétique : c'est le super échange de Goodenough.

Cette phase est caractérisée par la température de Néel T_N , lorsque la température T devient supérieure à T_N , on est en présence d'une phase paramagnétique. Ici la susceptibilité est faible et positive.

I-6-2-d- phase ferrimagnétique

Dans cette phase, le composé ferrimagnétique possède deux sous-réseaux magnétiques de nature différente en interaction antiferromagnétique entre eux.

Ici, les moments magnétiques n'ont pas le même module (figure I-11), il en résulte une aimantation spontanée pour une température critique T_{FN} , cette dernière est parfois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme.

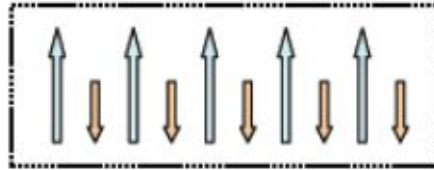


Figure I-11 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux de nature différente dans un domaine ferrimagnétique conduisant à l'apparition d'une aimantation spontanée.

I-6-2-e- Phase d'ordre de charge

Dans cet état, il existe un ordre spatial des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} résultant de localisation des électrons e_g sur le réseau cristallin de façon périodique. Ceci supprime le double échange. Ainsi le super échange entre les ions Mn provoque un ordre antiferromagnétique des spins ce qui conduit à une transition vers un état antiferromagnétique isolant à la température de Néel (T_N) qui peut être inférieure à la température de transition d'ordre de charge (T_{CO}).

La mise en ordre des charge des ions manganèses Mn^{3+}/ Mn^{4+} s'accompagne des déplacements coopératifs d'atomes, ceci peut conduire à l'apparition de structures modulées.

I-7- Configuration électronique

I-7-1- Modèle ionique

Les ions Mn dans les manganites à effet CMR possèdent une valence mixte Mn^{3+} et Mn^{4+} . Il est indispensable de considérer les configurations électroniques de ces ions pour comprendre les propriétés physiques de ces composés.

Les ions manganèses Mn^{3+} et Mn^{4+} possèdent une configuration électronique $3d^4$ et $3d^3$, respectivement. Tous les électrons du cation Mn occupent le même niveau d'énergie 3d. En

ce qui concerne les ions Mn^{4+} , les orbitales t_{2g} , sont demi-occupées et les orbitales e_g sont vides. Donc cet ion n'est pas concerné par la levée de dégénérescence. Seuls les ions Mn^{3+} sont concernés par cet effet. Parmi les quatre électrons de l'ion Mn^{3+} , trois d'entre eux sont situés sur les orbitales t_{2g} qui ont un faible niveau d'énergie. L'une des deux orbitales de e_g doublement dégénérées sera alors occupée par un seul électron. Cela permet de baisser l'énergie de Mn et de faciliter les échanges d'électrons entre les cations Mn et l'oxygène en suivant la loi de Hund.

L'oxygène provoque ainsi un champ électrostatique qui perturbe l'ion libre, ce qui conduit à une séparation du champ cristallin en deux sous niveaux [27]. Le premier (t_{2g}) triplement dégénéré (orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et le second (e_g) doublement dégénéré (orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), comme le montre la figure I-12.

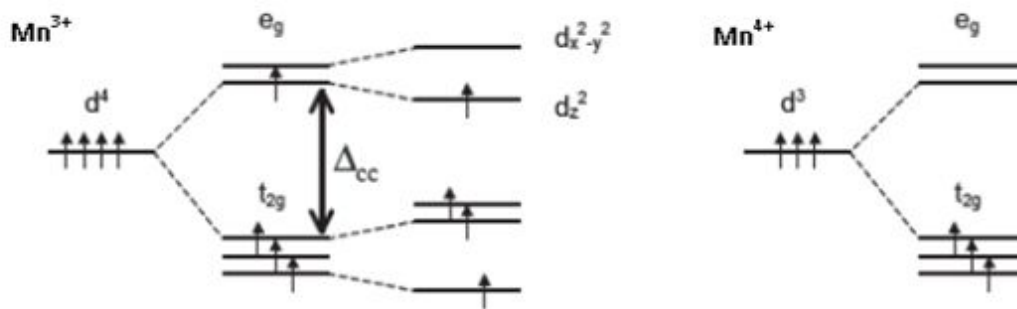


Figure I-12 : Occupation des niveaux d'énergie pour Mn^{3+} et Mn^{4+} [27, 28].

I-8-Dégénérescence des orbitales et effet Jahn-Teller

L'effet jahn Teller est une déformation structurale de l'octaèdre MnO_6 causé par la répulsion électrostatique entre les orbitales de Mn et les électrons de l'oxygène [27,29].

Selon cette théorie, toute molécule non linéaire possédant un état d'énergie fondamentale dégénéré va subir une distorsion géométrique qui lève la dégénérescence de l'orbitale e_g afin de minimiser l'énergie du système. Ce qui provoque une déformation de la structure [27].

Dans les manganites, les cinq orbitales d du manganèse se divisent en deux sous-niveaux, e_g doublement dégénéré et t_{2g} triplement dégénéré. Cette levée de dégénérescence conduit alors à une déformation structurale appelée distorsion de Jahn Teller (figure I-13) [26].

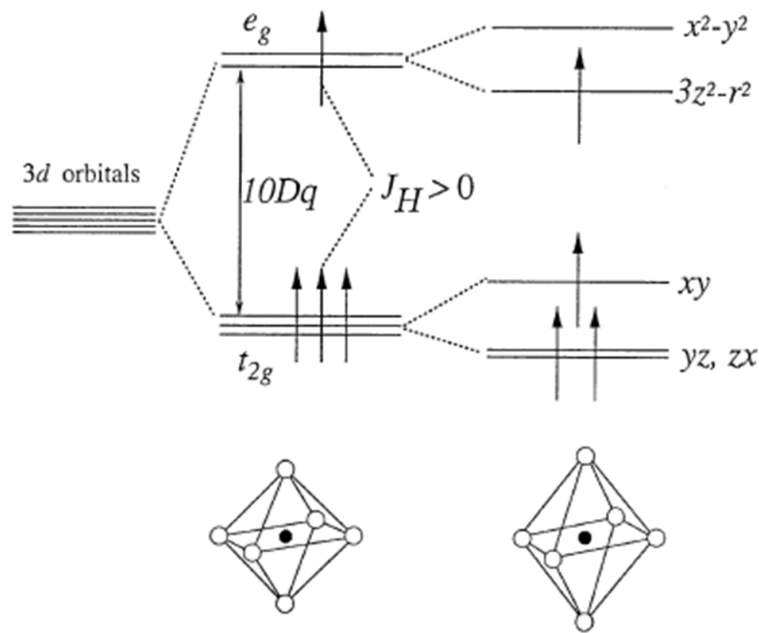


Figure I-13 : Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et effet Jahn Teller [30].

Deux types de distorsions sont associées à l'effet de Jahn Teller. On en trouve Q_2 qui représente une distorsion orthorhombique obtenue par superposition des orbitales $3z^2-r^2$ et x^2-y^2 (figure I-14-c). Q_3 représente une distorsion tétragonale qui résulte d'une élongation ou contraction de l'octaèdre MnO_6 correspondant à l'orbitale $3z^2-r^2$ ou bien à l'orbitale x^2-y^2 (figure I-14 a, b) [31, 32].

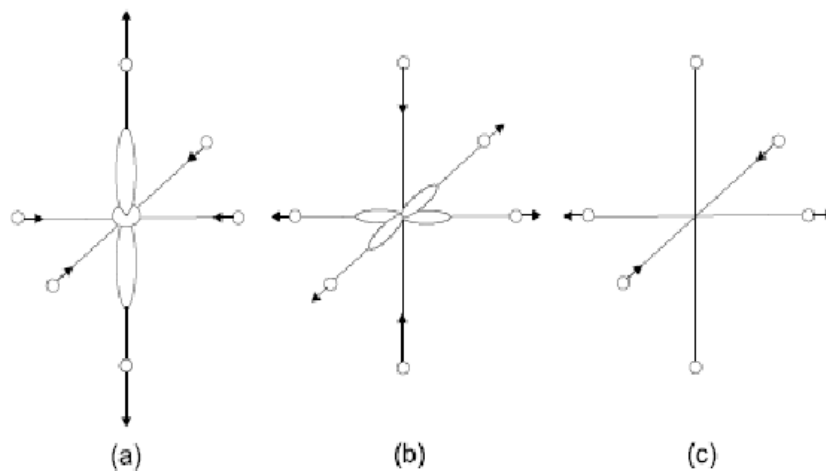


Figure I-14 : (a) et (b) représentent une distorsion Q_3 , (c) distorsion Q_2 [31,32].

I-9-Interactions d'échange

I-9-1-Double échange et corrélations ferromagnétiques

Juste après la découverte des manganites, Zener a établi en 1951 un modèle appelé le modèle du double échange pour donner une explication aux fortes corrélations ferromagnétiques observées dans les manganites dopées. Ce modèle décrit un couplage d'échange indirect d'un manganèse à l'autre via l'oxygène, où les spins d'électrons de transfert sont parallèles. Cet échange entre les ions Mn permet un gain d'énergie au système en délocalisant l'électron e_g de l'ion Mn^{3+} [5].

Ce modèle a été développé quelques temps plus tard par P.Anderson et H.Hasegawa en 1955 avec de Gennes en introduisant un état intermédiaire dans le processus d'échange en faisant intervenir toutes les conditions du double échange [33]. Le transfert d'un électron est possible lorsque les directions des moments \vec{S}_i et \vec{S}_j forment un certain angle θ (figure I-

15). La probabilité de transfert est proportionnelle à $\cos \frac{\theta}{2}$:

$$t = t_0 \cos \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots (I-10)$$

Si \vec{S}_i et \vec{S}_j sont parallèles, la probabilité de transfère est maximale.

Si \vec{S}_i et \vec{S}_j sont opposés, elle est minimale.

La distorsion de la maille et la modification de l'angle θ entre Mn^{3+} -O- Mn^{4+} entraînent une modification de l'intégrale de transfert et des propriétés de conduction.

Le saut est maximum si l'angle θ est nul, par contre aucun saut est possible si l'angle est égal à π .

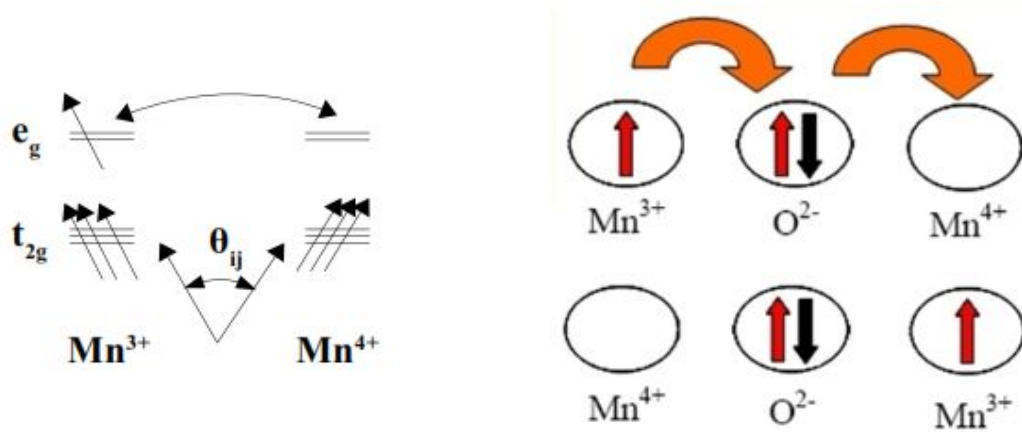


Figure I-15 : Interaction du double échange entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} [33].

Le mécanisme du double échange a été observé par Sugawara et al. [34] en étudiant le composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Le composé parent $LaMnO_3$ est antiferromagnétique isolant, il devient ferromagnétique métallique lorsqu'il est partiellement dopé par le strontium (figure I-16).

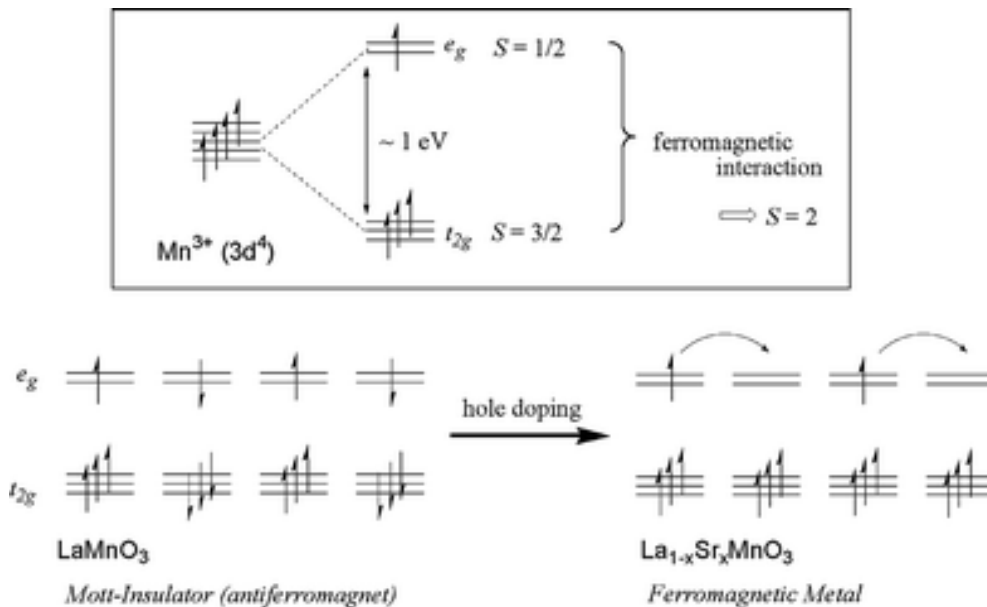


Figure I-16 : Mécanisme du double échange (DE) dans le composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [34].

I-9-2- Super échange: les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson

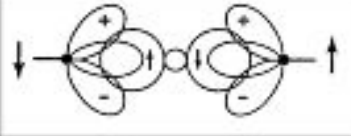
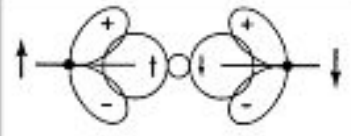
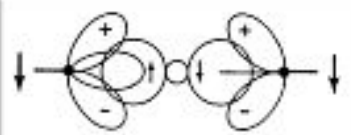
Le modèle de super échange a été proposé par Kramers en 1934 [35] suite à une interaction d'échange entre les ions Mn observé dans les oxydes de manganèse. Puis développé quelques années plus tard par Anderson et Goodenough [36] permettant ainsi de connaître la nature du couplage entre cations voisins pour des angles Mn-O-Mn de 180° dans le cas des manganites (figure I-17).

Le super échange est une interaction magnétique qui s'effectue par l'intermédiaire de l'ion d'oxygène qui se trouve entre chaque couple d'ions de manganèses. Ce dernier peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique. L'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales. Cependant dans le cas de Mn^{3+} -O- Mn^{4+} , il dépend de l'orientation des orbitales de l'ion Mn^{3+} .

1-Le couplage est antiferromagnétique (AF) dans le cas d'un échange entre des orbitales d demi-remplies, comme le cas où les orbitales d_z^2 et P_z sont alignées.

2- Le couplage est antiferromagnétique faible dans le cas d'une configuration où il n'ya aucun électron dans les orbitales $d_x^2-y^2$. L'échange se fait entre orbitales vides qui induisent la polarisation des autres électrons d pour donner une configuration antiferromagnétique (AF).

3- Le couplage est ferromagnétique (F) relativement faible dans le cas d'un échange entre orbitale d vide et une orbitale d demi-remplie.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

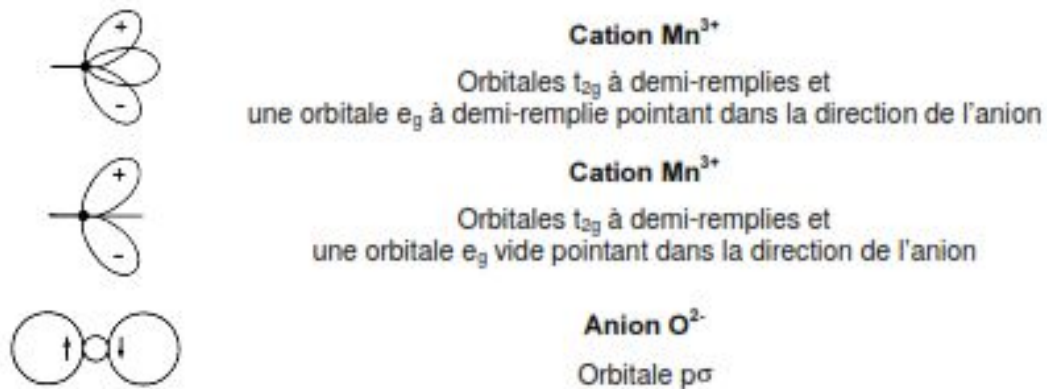


Figure I-17 : Illustration des règles de super échange de Goodenough – Kanamori [36].

I-10- Propriétés électriques des manganites

I-10-1- Mécanisme de conduction

I-10-1-a- Basses températures $T < T_c$

A basses températures ($T < T_c$ où T_c est la température de curie), plusieurs mécanismes de transport peuvent jouer un rôle important sur la variation de la résistivité. On en trouve certains tels que : les interactions électron –électron, électron-phonon et électron- magnon qui participent à l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la température.

Cependant, Zhao et Keller [37] ont établie le terme $T^{9/2}$ qui montre la semi-métallicité des manganites à basses températures. Ce dernier, calculé par Kubo et Ohata [38] dans le cadre du modèle du double échange, montre que la résistivité est dominée par ce terme qui provient du processus de diffusion d'ordre 2 des électrons par les magnons. Calderon et Brey [39] ont introduit un autre paramètre $T^{5/2}$ dû à la diffusion par les magnons, la résistivité est donc décrite par les équations suivantes [40-42] :

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_2 T^2 \dots\dots\dots (I-11)$$

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_{2.5} T^{2.5} \dots\dots\dots (I-12)$$

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \dots\dots\dots (I-13)$$

ρ_0 est la résistivité résiduelle due aux joins de grains et les défauts ponctuels [43]. $\rho_2 T^2$ est due à l'interaction électron-électron [44]. $\rho_{2.5} T^{2.5}$ est due aux interactions électron –magnon dans la phase ferromagnétique [45]. $\rho_{4.5} T^{4.5}$ est due aux interactions électron –magnon [45].

D'autres mécanismes comme la localisation faible des électrons (weak localization) et l'effet Kondo peuvent provoquer un autre phénomène de retour de la résistivité à très basses températures (<50K). De ce fait, d'autres modèles ont été développés pour expliquer la résistivité à basses températures [46-48] :

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_e T^{1/2} - \rho_s \ln T+ \rho_p T^5 \dots\dots\dots(I-14)$$

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s \ln T+ \rho_p T^5 \dots\dots\dots(I-15)$$

$$\rho(T)=\rho_0+ \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} - \rho_s \ln T+ \rho_p T^5 \dots\dots\dots(I-16)$$

Où $\rho_e T^{1/2}$ est dû à la contribution des électrons corrélés. $\rho_s \ln T$ est dû aux interactions entre le moment magnétique et les électrons de conduction (effet Kondo) et $\rho_p T^5$ est dû aux interactions électrons – phonons dans les régions à basses températures.

D'après la théorie de Bruggeman, la conductivité efficace σ_m d'un composé biphasé est décrite par [49] :

$$f_F \frac{\sigma_F - \sigma_m}{\sigma_F + 2\sigma_m} + f_P \frac{\sigma_P - \sigma_m}{\sigma_P + 2\sigma_m} = 0 \dots\dots\dots(I-17)$$

Où σ_F et σ_P sont les conductivités électriques des deux phases ferromagnétique et paramagnétique, respectivement.

f_F et f_P sont les fractions des deux phases ferromagnétique et paramagnétique, respectivement.

$$\text{Avec } f_P = 1 - f_F$$

L'équation (I-12) peut être réécrite en remplaçant σ par ρ sachant que $\rho = 1/\sigma$:

$$f_F \frac{\rho_m - \rho_F}{\rho_m + 2\rho_P} + f_P \frac{\rho_m - \rho_P}{\rho_m + 2\rho_P} = 0 \dots\dots\dots(I-18)$$

Pour trouver la résistivité totale ρ_m , l'équation (I-18) est arrangée suivant une équation de 2eme ordre :

$$\rho_m^2 + \gamma\rho_m - 2\rho_F\rho_P = 0 \dots\dots\dots(I-19)$$

$$\text{Avec } \gamma = (2-3f_F)\rho_F + (2-3f_P)\rho_P$$

La résolution de cette équation donne comme solution :

$$\rho_m = \frac{1}{2} (-\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 8\rho_F\rho_P}) \dots\dots\dots(I-20)$$

En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'équation (I-20) peut être simplifiée, ce qui donne la résistivité de la phase ferromagnétique :

$$\rho_F(T) = \rho_0 \exp\left[\frac{2E_a}{\omega_0} N(\omega_0)\right] \dots\dots\dots(I-21)$$

Où ρ_0 est un terme indépendant de la température et E_a est l'énergie activation des polarons,

ω_0 est la fréquence des magnons.

$$\text{Avec } N(\omega_0) = \left[\exp\left(\frac{\omega_0}{K_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \dots\dots\dots(I-22)$$

L'équation (I-21) peut être alors modifiée de la manière suivante :

$$\rho_F = \rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp\left(\frac{B}{T}\right) - 1} \right] \dots\dots\dots(I-23)$$

$$\text{Avec } A = \frac{2E_a}{\omega_0} \text{ et } B = \frac{\omega_0}{K_B}.$$

La résistivité de la phase paramagnétique est alors :

$$\rho_P = \rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \dots\dots\dots(I-24)$$

Où ρ_a est un terme indépendant de la température et E_a est l'énergie activation des polarons.

I-10-1-b- Hautes températures $T > T_C$

Dans la région des hautes températures, la conduction se fait par saut et le transport est thermiquement activé. La résistivité peut être décrite par le modèle de conduction par saut à distance variable VRH (variable range hopping) et le modèle de conduction par le petit saut de polaron SPH (small polaron hopping) [50,51].

I-10-1-b-1- Le modèle VRH (variable range hopping)

Ce modèle est utilisé afin d'expliquer les propriétés de transport électrique à $T_P < T < \theta_D/2$ Où θ_D est la température de Debye.

La résistivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \rho_0 \exp (T_0/T)^n \dots\dots\dots(I-25)$$

Lorsque $n=1/4$ on a une conduction à trois dimensions (3D), $n=1/3$ pour une conduction à deux dimensions (2D), $n=1/2$ pour une conduction mixte (3D et 2D) ou par gap de coulomb et enfin $n=1$ si la conduction est thermiquement activée.

Avec

$$T_0 = 27 a^2/4 K_B N(E_F) \text{ pour } n=1/3(2D).$$

$$T_0 = 16 a^3 /K_B N(E_F) \text{ pour } n=1/4(3D).$$

$N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, a est le rayon de localisation des porteurs de charge. La valeur de $N(E_F)$ diminue avec l'augmentation de la non stœchiométrie en oxygène [52].

I-10-1-b-2- Le modèle SPH (small polaron hopping)

Ce modèle est utilisé pour donner des explications au mécanisme de conduction des manganites à haute température $T > \theta_D/2$.

Le modèle SPH est dû soit aux approximations adiabatiques ou bien non adiabatiques données par les relations suivantes [53] :

$$\text{Adiabatique (ASPH)} : \quad \rho = \rho_\alpha T \exp (E_a /K_B T) \dots\dots\dots (I-26)$$

$$\text{Non adiabatique (NASPH)} : \quad \rho = \rho_\alpha T^{3/2} \exp (E_a /K_B T) \dots\dots\dots (I-27)$$

Où

ρ_α : la résistivité résiduelle et est donnée par $\rho_\alpha = 2K_B/3ne^2a^2\nu$. K_B : constante de Boltzmann.

e : la charge électrique, n : la densité de porteurs de charge.

a : la distance du saut d'un site à l'autre.

ν : la fréquence du phonon optique longitudinale.

E_a : l'énergie d'activation.

I-10- 1-C- Le modèle de percolation

Afin de mieux comprendre le mécanisme de transport dans toute la gamme de température, Li et al. [54] ont mis au point un nouveau modèle en se basant sur le phénomène de séparation de phases appelé approche de percolation. Ils montrent qu'il ya une compétition entre la

région ferromagnétique et la région paramagnétique ou bien entre la région métallique et isolante. Ce phénomène est déjà observé par Uehara et al. [55] qui montrent que cette séparation de phases se produit même lorsque le système est refroidi à une température inférieure à sa température de Curie.

Li et al. [54] établissent alors l'équation de la résistivité en supposant que f_F et f_P sont les fractions des régions ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM) avec $f_P = 1 - f_F$

La résistivité est donc décrite par :

$$\rho(T) = \rho_{FM} f_F + \rho_{PM} f_P = \rho_{FM} + \rho_{PM} (1 - f_F) \dots\dots\dots(I-28)$$

Où :

$$f_F = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{K_B T}\right)} \dots\dots\dots I-29$$

Et

$$f_P = 1 - f_F = \frac{\exp\left(\frac{\Delta U}{K_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{K_B T}\right)} \dots\dots\dots I-30$$

Lorsque la température augmente, la région paramagnétique domine. Quand $T_C = T_C^{mod}$, il y a une coexistence des deux régions PM et FM, dans ce cas $\Delta U = 0$.

ΔU c'est la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique(FM) et paramagnétique (PM)

L'expression de ΔU peut être décrite par :

$$\Delta U \approx -U_0 \left(1 - \frac{T}{T_C^{mod}}\right) \dots\dots\dots(I-31)$$

T_C^{mod} c'est la température de transition FM-PM et elle est proche ou égale à la température T_C . U_0 est la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et paramagnétique à $T=0K$.

D'après les équations I-29, I-30 et I-31 on peut déduire que :

1. $f_F = 0$ lorsque $T > T_C^{mod}$, $f_F = 1$ lorsque $T < T_C^{mod}$ et $f_F = f_C = 1/2$ pour $T = T_C^{mod}$
2. $f_P = 1$ lorsque $T > T_C^{mod}$, $f_P = 0$ lorsque $T < T_C^{mod}$ et $f_P = f_C = 1/2$ pour $T = T_C^{mod}$

Avec : f_C est le seuil de percolation [54].

I-11- Propriété magnétiques des manganites

I-11-1- Magnétorésistance

La magnétorésistance consiste à une variation de la résistivité sous l'effet du champ magnétique. Celle-ci est un sujet de recherche intense depuis des années. Cet effet a été observé dans plusieurs matériaux mais à faibles valeurs (voisine de quelques pourcents) tels que les alliages ferromagnétiques nommé permalloy (Ni80Fe20) découvert par Gustav Elmen en 1914, qui présentent une faible Magnétorésistance (voisine de 3%).

La magnétorésistance (MR) est donnée par :

$$MR\% = \left(\frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \right) \times 100 \dots\dots(I-32)$$

ρ_0 et ρ_H sont la résistivité en absence du champ et sous champ magnétique, respectivement, à une température bien déterminé.

Lors de l'application d'un champ magnétique, la magnétorésistance peut être positive dans le cas où le système devient plus conducteur. Elle peut être négative si le système devient plus résistif.

Quelque années plus tard et en 1988, une magnétorésistance géante (GMR) fut découverte dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. En effet, Albert Fert ainsi que Peter Grünberg ont découvert une GMR dans des multicouche (Fe/Cr et Fe/Cr/Fe) [56], qui fut récompensés par l'attribution du prix Nobel de Physique en 2007. Cette découverte à permit la naissance et l'essor d'une nouvelle branche des nanosciences l'électronique de spin, régie par une physique fondamentale très riche et qui est purement quantique et dont les applications à travers des dispositifs dédiés sont nombreuses.

L'application la plus couramment répandue est le stockage d'informations dans les disques durs, qui se fait depuis 1997 grâce à des têtes de lecture à effet GMR.

Vient ensuite la découverte d'une magnétorésistance plus grande, proche de 100%, appelée colossale (CMR) et qui est observée dans les oxydes de manganèse à structure pérovskites.

Cette découverte à déclenché un nombre considérable d'investigations sur ces matériaux, aussi bien sous la forme de monocristaux, de couches minces ou composé massifs.

I-11-2- Pérovskites et effet CMR

L'études des manganites à structure pérovskite a débuté dans les années 50 par les chercheurs Jonker et Van Santen [1] qui ont montré que les composés $AMnO_3$ (avec A : La, Ca, Sr, Ba) présentent des propriétés magnétiques.

Quelques années plus tard, en 1989, R. M. Kurters et al.[57] ont découvert une magnétorésistance géante à $T_C=170K$ dans le composé $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$. Ce composé est métallique à basse température et isolant paramagnétique à plus haute température.

En 1993 Von Helmolt et al.[58] ont découvert une magnétorésistance de 60% à 300K dans un film mince de $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$.

Deux ans après au CRISMAT, A. Maignan et al.[59] ont découvert un autre composé, $Pr_{0.7}Sr_{0.04}Ca_{0.26}MnO_3$, isolant à basse température avec une magnétorésistance de plus de 11 ordres de grandeur. Dans la même année Y. Tomioka et al.[60] ont révélé des magnétorésistances de plus de 8 ordres de grandeur à basse température dans les composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, pour $0.3 < x < 0.5$ Ainsi le terme colossal est alors apparu pour qualifier la magnétorésistance de tels matériaux.

I-11-3- Origine de l'effet CMR :

L'effet CMR réside dans l'existence d'une transition isolant-métal induite par un champ magnétique qui se produit à la température de Curie T_C . Son origine peut être due au désordre de spin des électrons de conduction. L'application d'un champ magnétique aligne les spins et favorise le double échange ainsi que la délocalisation des électrons. Ceci provoque l'apparition d'une phase métallique qui tend à réduire la valeur de la résistivité, le matériau devient alors conducteur [58,61].

Plusieurs approches ont tenté de donner une explication à l'effet CMR. En 1995 , Millis et al.[62] ont montrer qu'il faut tenir compte des interactions électron-phonon traduit par la formation des polarons , en plus du double échange qui s'est avéré insuffisant pour donner une explication de l'effet CMR. Cette approche confirmé en 1997 par Teresa et al.[63] en étudiant le composé $(La_{1-x}Y/Tb_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ainsi que par M. Hennion et al. [64] en 1998 avec le composé $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.05-0.08$) à basse température (15K).

I-11-4- L'effet CMR et les facteurs qui le gouvernent

La densité des porteurs de charge positifs et le recouvrement des orbitales du manganèse ainsi que de l'oxygène jouent un rôle primordiale sur les propriétés magnétiques des manganites. D'un point de vue chimique, sachant que les manganites de type pérovskite possèdent la formule générale ReMnO_3 (Re : terre rare), le taux des porteurs de charge positifs peut être modifié par le dopage, en variant le taux du cation divalent A (Ca, Sr, Ba) dans les manganites $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [65-67].

De même, la variation de la taille du cation dopant, entraîne des modifications de l'angle Mn-O-Mn et de la distance (Mn-Mn) entre deux octaèdres adjacents MnO_6 . Provoquant ainsi un changement du recouvrement des orbitales d du manganèse et des orbitales p des oxygènes, ce qui donne des propriétés magnétiques différentes aux manganites. Maignan et al. [68] ont montré que la température critique est très sensible à ces deux paramètres. En effet, pour une valence mixte moyenne des ions manganèse, l'augmentation de la taille du cation dopant entraînant bien sûr l'augmentation du rayon moyen $\langle r_A \rangle$, provoque une augmentation de la température critique (T_C). Pour un rayon moyen fixe, l'augmentation du taux des porteurs de charge provoque une diminution de la température critique (T_C). Ceci faciliterais le contrôle des différents paramètres pour atteindre l'objectif de trouver un effet CMR à température ambiante.

Cependant, certains auteurs ont évoqué un autre paramètre qui pourra également entrainer des modifications sur les propriétés magnétiques des manganites. Cet effet est le désordre structural qui est due à une différence de taille entre les ions réparties sur les cages de la structure pérovskite, provoquant une déformation locale des octaèdres.

Les études de Rodriguez-Martinez et al . [69] ont montré que pour un même rayon moyen $\langle r_A \rangle$, les composés $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.11}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$ et $\text{Sm}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ présentent une température critique différente. Cette dernière est de 360K et 60k, respectivement. Ces travaux montrent qu'il faut prendre en considération le désordre structural qui est aussi important que les autres paramètres.

Chapitre II

*Variation des propriétés
structurales et physiques des
manganites*

Introduction

Le dopage des manganites a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années suite à la découverte de leurs propriétés remarquables qui sont fortement liées à la nature de l'ion dopant ainsi qu'au taux du dopage.

Depuis, plusieurs travaux publiés concernent l'étude des manganites de terre rare où des cations ont été substitués par des ions trivalents tels que Pr^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , ou divalents tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} sur le site A [65-67]. D'autres ont été réalisés sur le site Mn par des ions divalent tels que Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} ou par d'autres ions de plus grande valence ou mixte tels que Ta^{5+} , $\text{Ru}^{4+/3+}$, $\text{V}^{3+/4+}$, $\text{Co}^{2+/3+/4+}$ [70-72].

Cette substitution entraîne une oxydation de l'ion manganèse Mn^{3+} en Mn^{4+} . Le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ qui est directement liée au taux du dopage, est l'un des plus importants éléments qui définissent les propriétés structurales et magnétiques des manganites.

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques exemples de manganites à valences mixtes étudiées par plusieurs auteurs, où la variation d'un seul paramètre tel que le taux du dopage ou bien le type de l'ion dopant provoque des comportements différents et des transitions structurales et magnétiques complexes.

II-1- Variation des propriétés structurales et physiques des manganites dopées

II-1-1- Les composés LaMnO_3 et CaMnO_3

Les composés LaMnO_3 et CaMnO_3 sont antiferromagnétiques isolants. Ses composés non dopés peuvent présenter une non stœchiométrie en oxygène. Ceci dit, l'obtention d'une stœchiométrie parfaite est quasiment impossible et très rare à réaliser à cause de l'instabilité du cation Mn^{3+} . La configuration électronique de Mn^{3+} montre un remplissage partiel des orbitales, par conséquent l'énergie de stabilisation du champ cristallin diminue provoquant ainsi une déformation de la structure cristalline. Pour réduire cette instabilité, le composé devient non stœchiométrique. Le composé CaMnO_3 étudié par Zeng et al.[73] a montré que la non stœchiométrie en oxygène peut être un atout puisque le composé $\text{CaMnO}_{2,89}$ possède une magnéto-résistance de 40% .

Cependant, le composé LaMnO_3 possède un comportement ferromagnétique lorsqu'il est préparé sous atmosphère d'oxygène [74] et un comportement antiferromagnétique lorsqu'il est préparé

aux alentours de 1400 K sous atmosphère d'azote [75]. De nombreuses structures ont été trouvées pour ce composé, rhomboédrique [76], orthorhombique [77,78] et cubique [79].

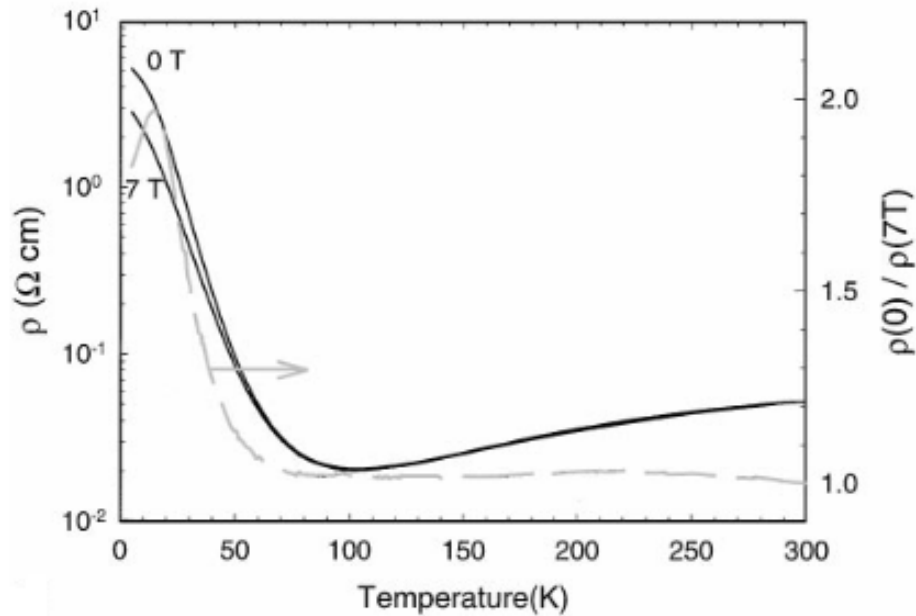


Figure II-1 : Magnétorésistance et Résistivité en fonction de la température du composé $\text{CaMnO}_{2.95}$ d'après Raveau [80].

D'autre part, le composé BiMnO_3 a récemment suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa structure pérovskite fortement distordue [81]. Il cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Ce composé a été présenté comme un matériau multi-ferroïque en raison de la coexistence des propriétés ferromagnétique et ferroélectrique [82,83]. Plusieurs études ont montré que ce composé devient ferromagnétique à basse température (inférieure à 105K) montrant que les propriétés magnétiques de ce composé dépendent de la stœchiométrie en oxygène en plus de sa structure cristalline [84].

Dans la littérature, il a été montré que le dopage des composés ReMnO_3 par d'autres ions de taille plus petite que celle de l'ion Re^{3+} augmente les distorsions de la structure pérovskite. En effet, une transition d'une structure tétragonale vers une structure orthorhombique ou pseudo cubique [85] ou bien d'une structure rhomboédrique ou orthorhombique vers une structure pseudo cubique est observée [86,87].

II-1-2- Effet du dopage sur le site A

Les manganites de structure pérovskite ABO_3 présentent des propriétés remarquables tel que l'effet CMR une fois dopées sur le site A. Ce dopage peut modifier l'angle Mn-O-Mn et la distance Mn-O, ce qui peut créer des changements dans les propriétés magnétiques et électriques des manganites. Depuis la découverte de la magnétorésistance dans ces matériaux, les recherches se multiplient sur ces composés afin d'obtenir de meilleures propriétés.

II-1-2-a- Composé $La_{1-x}A_xMnO_3$

Le composé parent $LaMnO_3$ devient ferromagnétique lors du dopage ou bien par la présence d'une lacune sur le site A. Dopé par les ions Ca^{2+} , il subit des modifications structurales et électroniques. Ceci est dû au remplacement progressif des ions La^{3+} (1.216Å) par les ions Ca^{2+} (1.34Å) qui crée un déficit de charge se percutant sur le site de manganèse qui perd un électron et dévient Mn^{4+} au lieu de Mn^{3+} .

Le composé $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ étudié par N. Kambhala et al.[88] cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $pbnm$ avec les paramètres de maille $a=5.445(19)$ Å, $b=7.709(13)$ Å et $c=5.464(4)$ Å. Les mesures de résistivité ont révélé une température de transition isolant-métal $T_{IM} = 264K$. Une diminution de la résistivité à T_{IM} est enregistrée lors de l'application d'un champ magnétique (Figure II-2).

R. Mahesh et al.[89] ont étudié l'effet de la taille des grains sur la résistivité et la magnétorésistance du composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. La résistivité ainsi que la magnétorésistance augmentent lorsque la taille des grains diminue. La résistivité passe de 0.5 à 320 $\Omega \cdot cm$ lorsque la taille des grains varie de 3.5 μm à 0.025 μm . Pour une taille de grains comprise entre 1.5 et 3.5 μm , le composé montre une forte transition isolant-métal par rapport à celle où la taille des grains est égale à 0.025 μm . La température de transition est plus faible dans le composé qui possède la plus grande taille des grains.

D'après Mitra et al. [90], le composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ a un comportement isolant dans toute la gamme de température, contrairement au composé $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ qui présente un comportement quasi métallique.

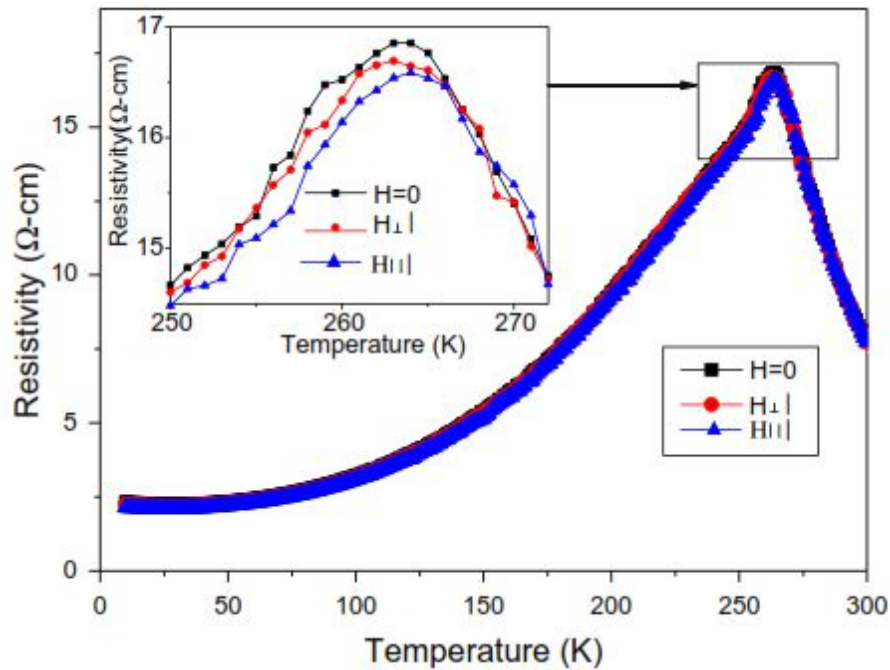


Figure II-2 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.67}Ca_{0.3}MnO_3$ [88].

Dans une étude précédente [91], le composé $LaCaMnO_3$ présente un excès de Mn lorsqu'il subit un traitement thermique sous oxygène pendant une heure à $800C^\circ$. Dans ce cas, la température T_C augmente grandement de 180K à 279K pour le composé $La_{0.79}Ca_{0.08}MnO_3$ et à 296K pour le composé $La_{0.55}Ca_{0.09}MnO_3$.

Cependant, la présence d'une lacune sur le site A implique la conversion partielle de Mn^{3+} vers Mn^{4+} . L'étude du composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ a montré que la présence de cette lacune (1%) sur le site de lanthane provoque la réduction de la longueur de liaison Mn-O et une augmentation de l'angle Mn-O-Mn [92]. Ce comportement est inversé dans le cas où cette lacune est présente sur le site de calcium. Ce composé montre une température T_C à 150K et qui augmente à 205K pour $La_{0.67-\square}Ca_{0.3}MnO_3$ et à 200K pour $La_{0.7}Ca_{0.29-\square}MnO_3$ [93].

La coexistence d'une phase paramagnétique isolante (PI) et ferromagnétique métallique (FM) a été détectée par la spectroscopie tunnel dans le composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [94], la phase ferromagnétique métallique (FM) et la phase d'ordre de charge isolante par microscopie d'électron pour la composé $La_{5/8-Y}Pr_YCa_{3/8}MnO_3$ ($0 < x < 0.4$) [55] et la phase ferromagnétique

métallique et ferromagnétique isolante par la résonance magnétique nucléaire pour les composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.5$) [95]. Toutes les recherches théoriques et expérimentales concluent que l'effet CMR des manganites est dominé par l'inhomogénéité sous forme d'une compétition entre les phases qui coexistent dans le système [96].

Le remplacement progressif de l'ion La^{3+} par Bi^{3+} provoque une augmentation des distorsions Mn-O-Mn. Comme on l'a déjà mentionné, les deux composés LaMnO_3 et BiMnO_3 présentent des propriétés structurales et physiques très différentes. Ceci a rendu l'étude du composé $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ très intéressante, vue que les deux ions La^{3+} et Bi^{3+} possèdent la même valence et leur rayon ionique est très proche ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$). Ce même composé a été étudié pour la première fois par Troyanchuk et al. [97].

Les propriétés des manganites à base de Bismuth dépendent du comportement des électrons polarisés de l'ion Bi^{3+} . L'analyse par diffraction de rayons X des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Ce, Sr) révèle une structure tétragonale pour $\text{Bi}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, monoclinique pour le composé $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ et triclinique pour le composé $\text{Bi}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{MnO}_3$. Tous ces composés possèdent un comportement isolant dans toute la gamme de température. Dans le cas de $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$, l'application d'un champ magnétique de 5T, provoque une transition isolant métal à 286K et une large magnéto-résistance $\text{MR} = 70.7\%$ [98] (voir Figure II-3).

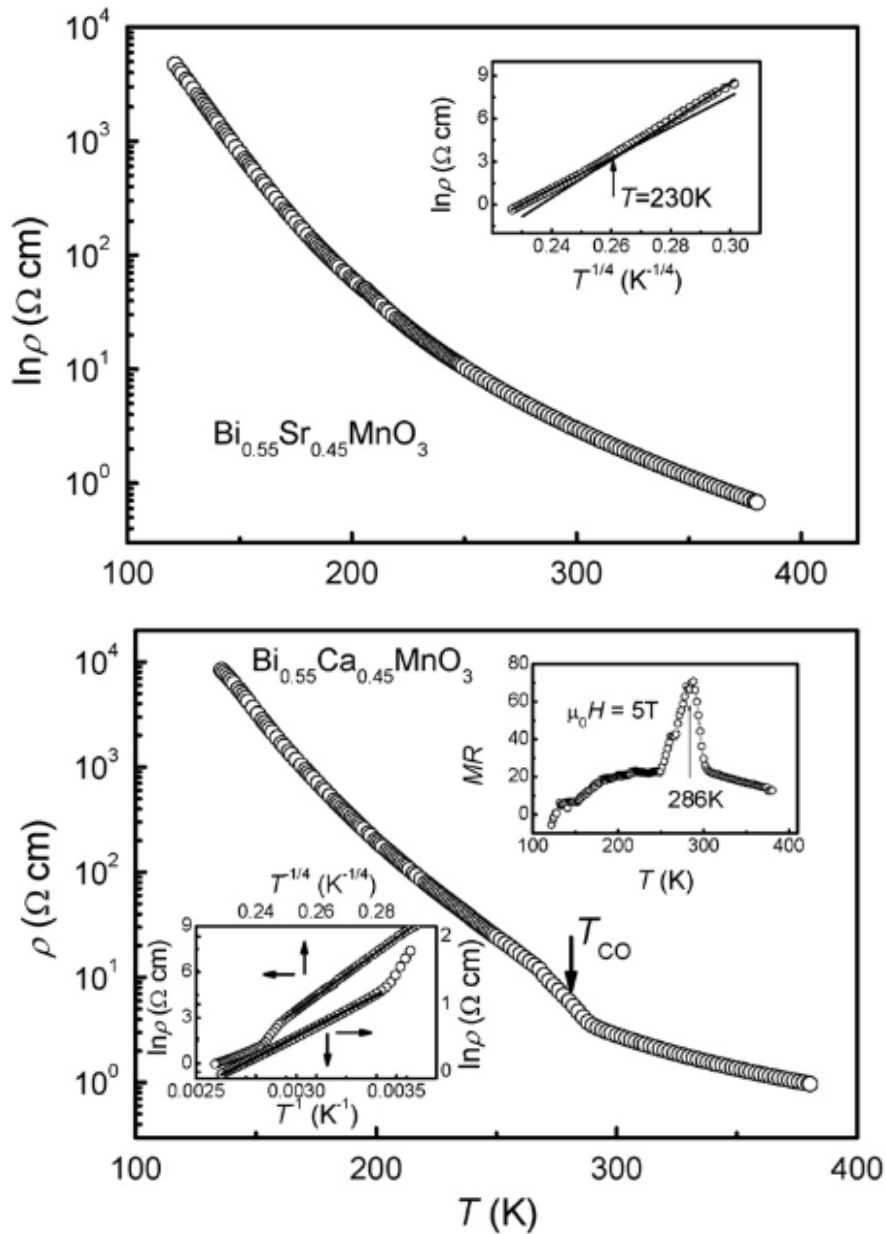


Figure II-3 : Résistivité en fonction de la température des composés $\text{Bi}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ et $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ [98].

Le dopage par le bismuth sur le site de Lanthane ($\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$)) donne une structure rhomboédrique au composé. Dans le cas où $x \geq 0.6$, une phase parasite de Bi_2O_3 apparaît. Ce qui montre que la substitution de Bi^{3+} sur le site de La^{3+} est difficile malgré qu'ils ont la même valence et presque le même rayon ionique [99, 100]. Les mesures de la résistivité illustrées sur la figure II-4 montrent une transition isolant-métal pour $x=0.2$ et 0.25 avec un minimum de résistivité observé à basse température [80]. Un cas similaire a été observé pour les

composés $\text{LaMnO}_{3+\sigma}$ [101] et $\text{La}_{(2-x/3)}\text{Nd}_{x/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [102]. Dans le cas où $x \geq 0.4$, la transition isolant métal disparaît et les composés deviennent isolants.

La résistivité augmente avec l'augmentation du taux de Bi et diminue lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. Ce composé présente une magnétorésistance négative égale à -59% pour $x=0.2$ et -74% pour $x=0.25$ à $H=5\text{T}$. Un résultat similaire a été observé pour $\text{La}_{0.94}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$ [103] et $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ [104].

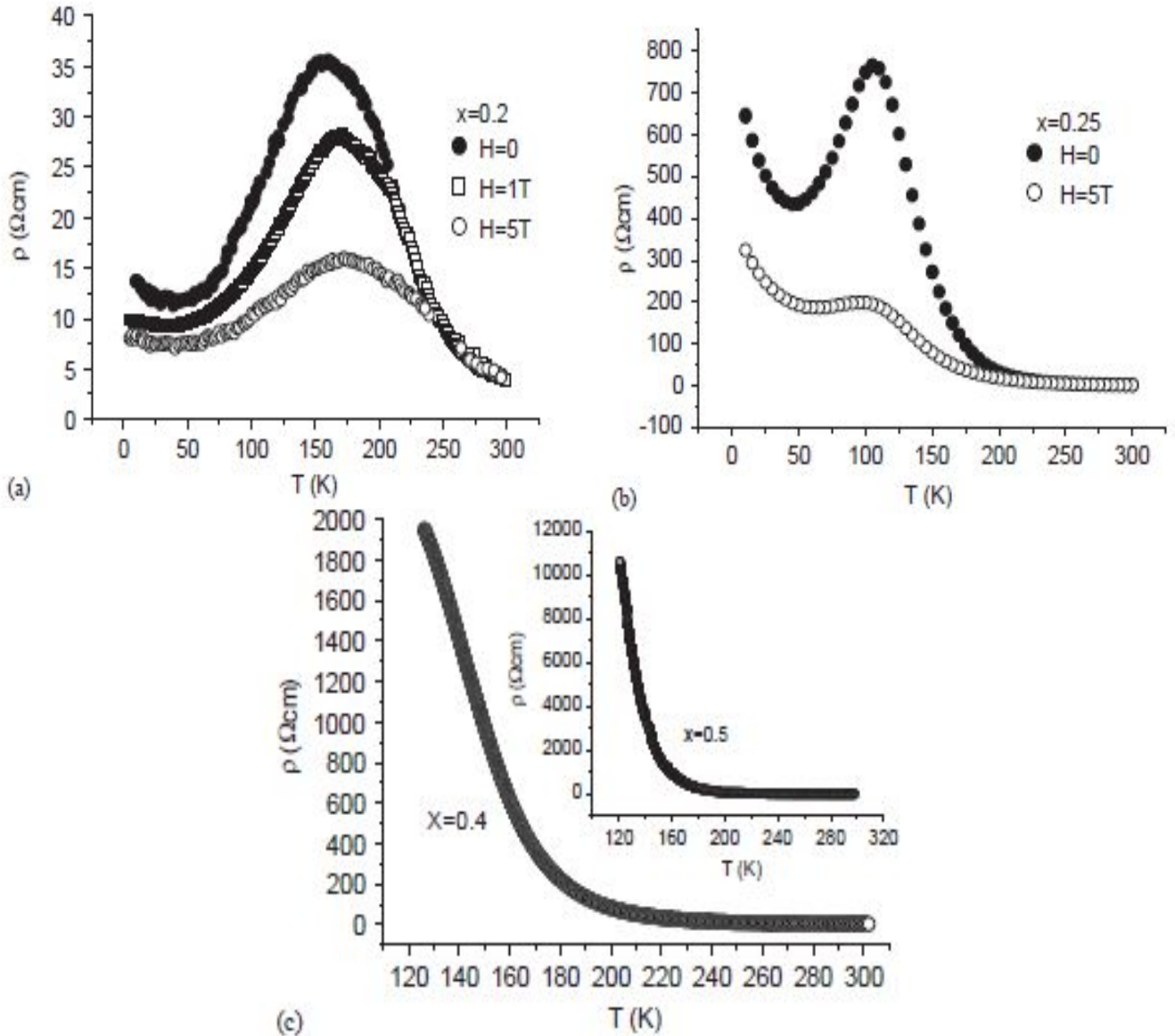
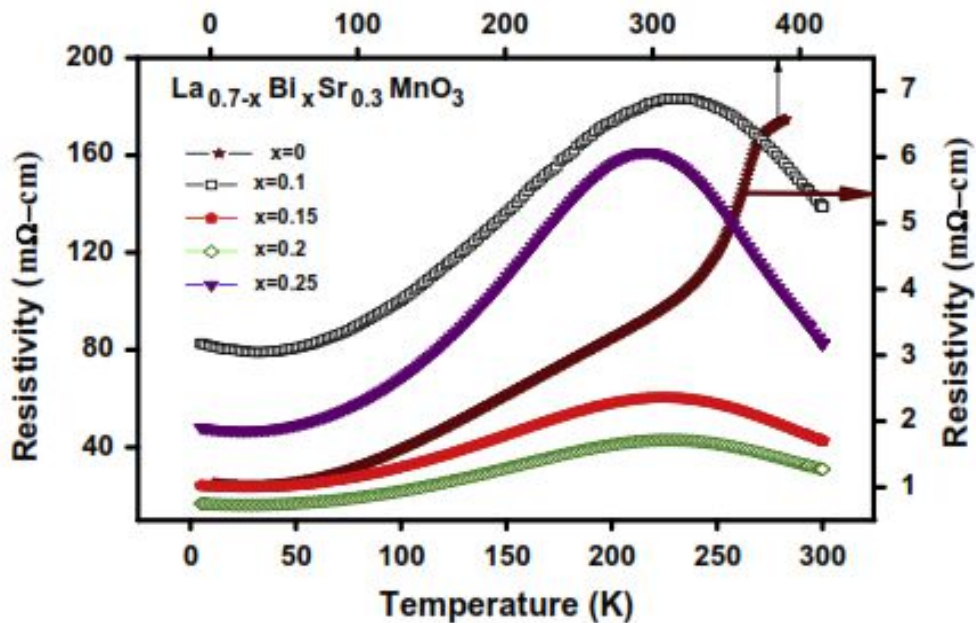


Figure II-4 : Résistivité en fonction de la température du composé $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ [80].

D'après des études récentes [105,106], la magnétorésistance des composés dopés au bismuth augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Aussi, les mesures de chaleur spécifique ont montré que le dopage par Bi^{3+} provoque l'augmentation de l'inhomogénéité magnétique dans le composé dopé.

L'étude du composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) montre qu'il cristallise dans une structure rhomboédrique (R-3C). Le volume diminue avec l'augmentation du taux de Bi, ce résultat peut être dû à la présence des polarons magnétiques qui résultent d'une compétition entre les plus grands rayons ioniques provoquant un double échange ferromagnétique et un état d'ordre de charge [107]. La température de transition (T_{IM}) diminue avec l'augmentation du taux de Bi (voir figure II-5).

Pour le composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), il cristallise dans une structure orthorhombique et possède un comportement isolant dans toute la gamme de température [108].



*Figure II-5 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [107].*

Le dopage par l'yttrium sur le site de lanthane conduit à une augmentation du désordre qui est dû à la différence entre les deux rayons ioniques de Y^{3+} et La^{3+} [109]. Une augmentation de la résistivité est alors enregistrée comme dans le cas du composé $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [110]. Cependant, le dopage par l'yttrium dans le composé $La_{0.67-x}Y_xBi_{0.23}Ca_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) ne présente aucune phase parasite. Il cristallise dans une structure rhomboédrique (R-3C). Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant métal à une température $T_{IM}=325K$ pour $x=0$. La résistivité augmente avec l'augmentation du taux de dopage qui est peut être due à l'augmentation du rayon ionique moyen du site A (figure II-6) [111].

Un tel comportement a été également observé dans le composé $La_{0.5-x}Y_xSr_{0.5}MnO_3$ ($x=0,0.1$). Ce dernier présente une transition isolant métal à 325K pour $x=0$ qui diminue pour $x=0.1$ et prend la valeur de 260K. Ce composé devient isolant pour un taux $x \geq 0.2$ (figure II-7) [112]. Cependant, le composé $La_{0.9-x}Y_xTe_{0.1}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) montre également le même phénomène et présente deux températures de transition pour $x=0.1$ ($T_{p1}=168K$ et $T_{p2}=206K$). L'augmentation du taux de dopage provoque également la disparition de la transition isolant métal pour $x=0.15$, le composé devient alors isolant [113].

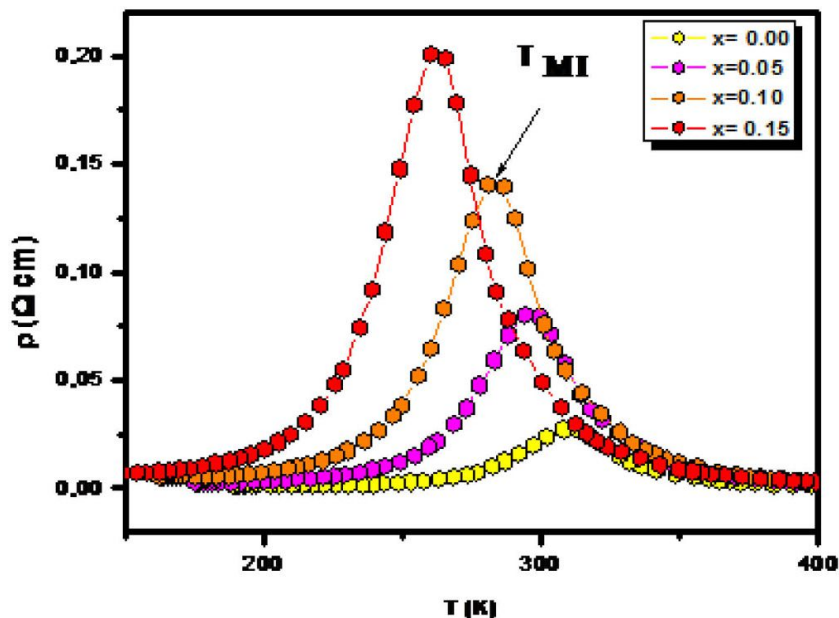
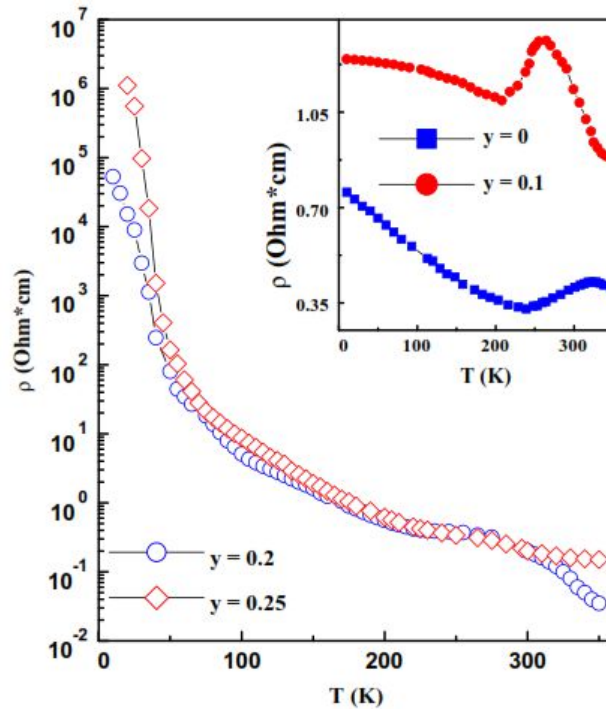


Figure II-6 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $La_{0.67-x}Y_xBi_{0.23}Ca_{0.3}MnO_3$ [111].



*Figure II-7 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $La_{0.5-x}Y_xSr_{0.5}MnO_3$ [112].*

D'autre part, le dopage par des cations tétravalent tels que (Ce^{4+} , Te^{4+} , Sb^{4+}) à été largement étudié [114-117]. Le composé $La_{0.85}Te_{0.15}MnO_3$ sous champ nul, présente une double transition isolant métal ($T_{P1}=178K$ et $T_{P2}= 74K$) avec un minimum de résistivité enregistré à basse température (figure II-8). Lors de l'application du champ magnétique, une diminution de la résistivité est enregistrée donnant l'effet CMR. Aussi, les températures se décalent vers les valeurs les plus élevées [116]. D'après la théorie du double échange (DE), l'effet CMR résulte du fait que le champ magnétique supprime les fluctuations de spin, la dispersion des porteurs de charges s'affaiblit et le saut des électrons est ainsi favorisé. La température de transition T_{P1} disparaît et T_{P2} augmente et prend les valeurs de 220K et 240K sous 5T et 8T, respectivement. Cette double transition est attribuée à des facteurs extrinsèques tels que la taille des grains (GS), joints de grains (GB) et la stœchiométrie d'oxygène [118,119]. Un cas similaire à été observé dans le composé dopé au cérium [120]. Cependant, ce composé donne une magnétorésistance colossale $MR=88\%$ (5T) et 93% (8T).

Le dopage par le cérium sur le site de lanthane, provoque de grands changements, non seulement au niveau structural mais aussi au niveau électrique et magnétique. Pour les composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.2$) [121] et $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [122] le dopage conduit à une diminution de la température de transition métal- isolant.

Le composé $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) étudié par D. Varshney et al [123] montre que le dopage par le cérium provoque une augmentation du rayon ionique moyen sur le site A ainsi qu'une distorsion de la structure. Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant-métal pour $x \leq 0.4$. Lorsque le taux de dopage augmente, le composé devient isolant (figure II-9).

Le même composé étudié par A. Khare et al [124] avec ($0 \leq x \leq 0.2$) révèle la présence d'une phase parasite (CeO_2) sur les diagrammes de rayons X. L'intensité de cette phase augmente avec l'augmentation du taux de dopage. La température de transition isolant-métal $T_{\text{IM}}=265\text{K}$ pour le composé non dopé. Les valeurs de résistivité augmentent avec l'augmentation du taux de dopage et la température de transition diminue pour un taux de dopage inférieur à 0.15. Pour $x=0.2$, celle-ci augmente. Il est important de prendre en considération les états de valence de Ce et Mn puisque la température de transition est très sensible à la concentration de Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} et également aux lacunes d'oxygène. Le dopage par Ce^{4+} conduit à une diminution de la concentration relative des trous et par conséquent, la résistivité augmente alors que la température de transition diminue.

L'étude du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) a montré que ce dernier est isolant dans toute la gamme de température (voir figure II-10). Le dopage provoque une augmentation des valeurs de résistivité [125]. La transition isolant métal est gouvernée par une compétition entre deux effets principaux, les interactions du double échange qui peuvent augmenter l'énergie cinétique des électrons et donc délocalisent les porteurs de charge et d'autre part, la délocalisation des porteurs de charge dans la distorsion du réseau est due aux forts couplages de Jahn Teller.

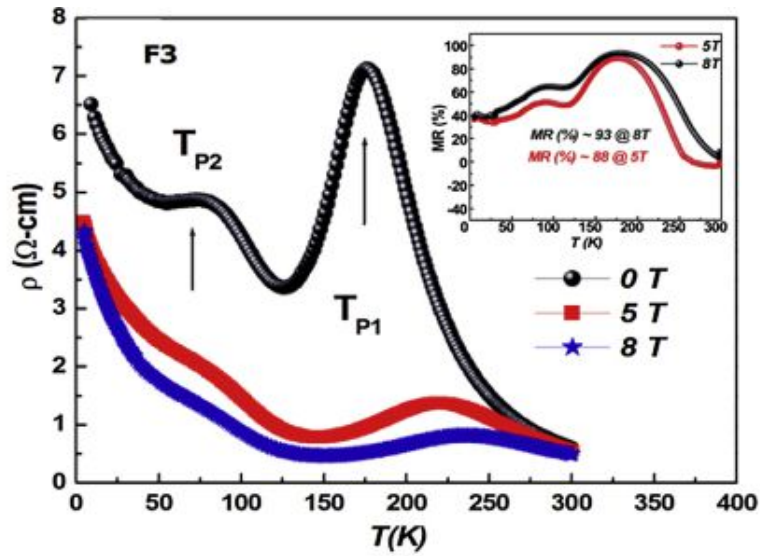


Figure II-8 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $La_{0.85}Te_{0.15}MnO_3$ [116]

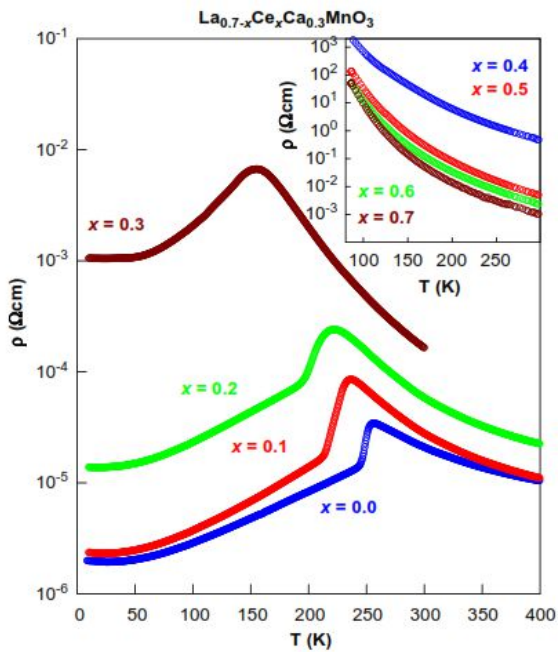


Figure II-9 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $La_{1-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) [123].

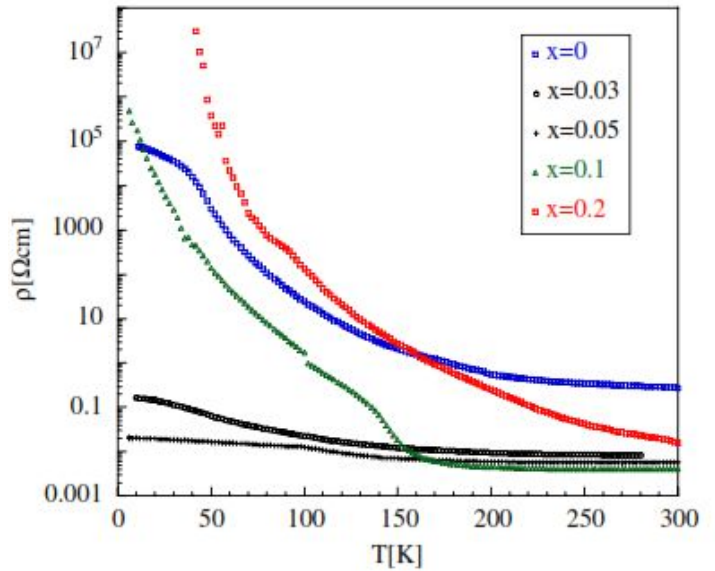


Figure II-10 : Résistivité en fonction de la température
Du composé $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [125].

Le composé LaMnO_3 dopé par Ag^+ (1.15 Å), qui possède un rayon ionique plus petit que celui du La^{3+} (1.216Å) ainsi que de Ca^{2+} (1.34Å), provoque une grande distorsion de la structure cristalline. Il cristallise dans une structure rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3C. Les paramètres de maille diminuent avec l'augmentation du taux de dopage.

Ce composé présente une transition isolant- métal $T_{\text{IM}} = 252\text{K}$, avec un minimum de résistivité enregistré à basses températures. La résistivité diminue lors de l'application du champ magnétique [126] (figure II-11). Le même composé étudié par Y.Lakshmi [127] montre que le dopage provoque une augmentation de la température de transition isolant-métal ainsi que de la magnétorésistance.

Le dopage par Ag^+ crée une distribution aléatoire des ions sur le site A qui est peut être due à la différence d'électronégativité entre Ag^+ et La^{3+} . Ceci provoque une inhomogénéité électronique.

Le composé dopé avec Na^+ (1.39Å) cristallise dans la même structure orthorhombique. Une diminution des paramètres de maille avec le taux du dopage est enregistrée. Les mesures de résistivité montrent une transition isolant- métal (figure II-12). Pour $x=0.1$, la température de transition $T_{\text{IM}} = 253\text{K}$. Cette dernière augmente avec le dopage ($x=0.15$) est prend la valeur de 282K [128].

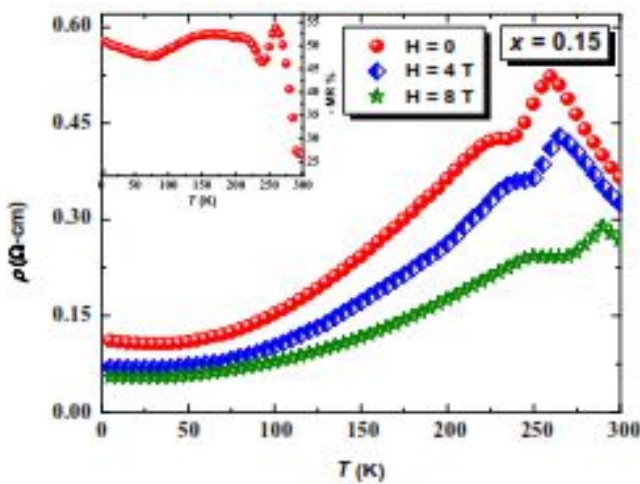


Figure II-11 : Résistivité en fonction de la température Du composé $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [126].

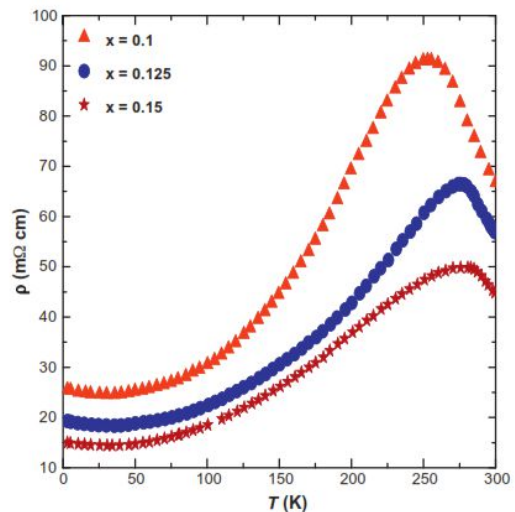


Figure II-12: Résistivité en fonction de la température du composé $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ [127].

II-1-3- Effet du dopage sur le site Mn

Le dopage sur le site de Mn à un effet direct sur l'angle Mn-O-Mn et le mécanisme du double échange ainsi que sur les interactions ferromagnétiques et le mécanisme de super échange antiferromagnétique [129].

Le dopage par des éléments magnétiques tels que Fe et Ru conduit à l'apparition d'un état ferromagnétique ou antiferromagnétique, tandis que le dopage par des éléments non magnétique, tels que Al et Ga, provoque une séparation de phase avec la coexistence d'un état antiferromagnétique de type A. Théoriquement, la grande sensibilité de la charge et de l'ordre orbital antiferromagnétique au désordre sur le site B est liée au défaut structural, à la densité des porteurs de charge et aux interactions magnétiques des ions dopants [130].

La présence du phénomène de l'ordre de charge à été mis en évidence dans les composés non dopés sur le site B avec un rayon ionique du site A plus petit.

Pour voir l'effet du dopage sur le site de Mn, Le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été étudié avec différent éléments dopants (Cr, Ni, Co et Fe). Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique montrent que le dopage avec tous ces éléments possèdent un comportement ferromagnétique (figure II-13). Dans le cas du dopage par Cr^{3+} et Fe^{3+} , il ya une diminution du nombre de saut d'électrons et des sites disponibles entre Mn^{3+} et Mn^{4+} . Ceci affaiblit grandement le mécanisme du double échange. Dans le cas du remplacement partiel de Mn^{3+} par Cr^{3+} , le mécanisme du super échange ferromagnétique $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ est plus faible que les interactions du mécanisme du double échange $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. Pour le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, la température T_C est égale à 89.95K. Elle augmente à 104.97K, 109.97K et 139.7K pour les composés $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, respectivement. Cette différence de température est liée à la nature magnétique de l'élément dopant [129].

Manjunatha et al. [131] ont étudié également l'effet du dopage par Cr^{3+} sur le site de Mn dans le composé $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.07$) (figure II-14). Ce composé préparé par réaction à l'état solide cristallise dans une structure rhomboédrique (R-3C). Le dopage par Cr^{3+} provoque une légère diminution des paramètres de maille, une diminution de l'angle Mn-O-Mn ainsi que de la distance Mn-O. Les composés avec un taux $x \leq 0.3$ montrent une transition isolant-métal claire, contrairement aux composés avec $x=0.5$ et 0.7 .

La température de transition T_{IM} diminue avec l'augmentation du taux de dopage, elle passe de 196K pour $x=0$ à 187K pour $x=0.07$. Ceci est peut être dû à la perturbation du mécanisme du double échange par le dopage, en réduisant le rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} .

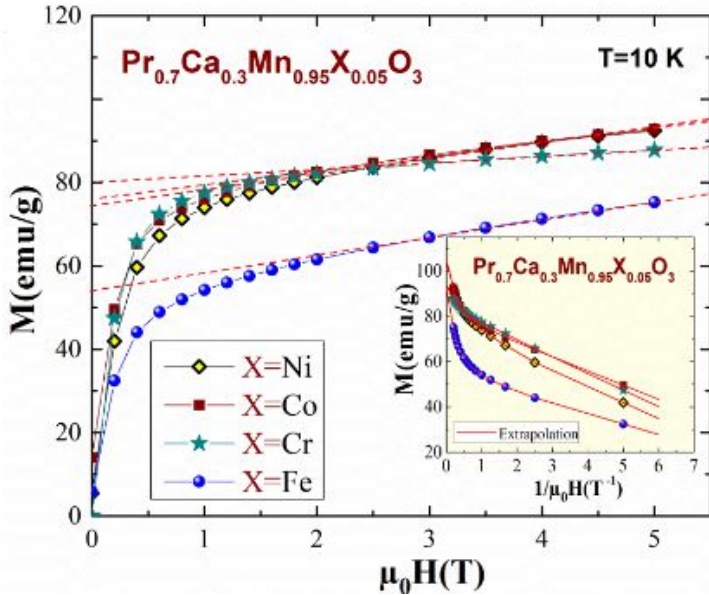


Figure II-13 : Mesures d'aimantation du composé $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.95}X_{0.05}O_3$ [129].

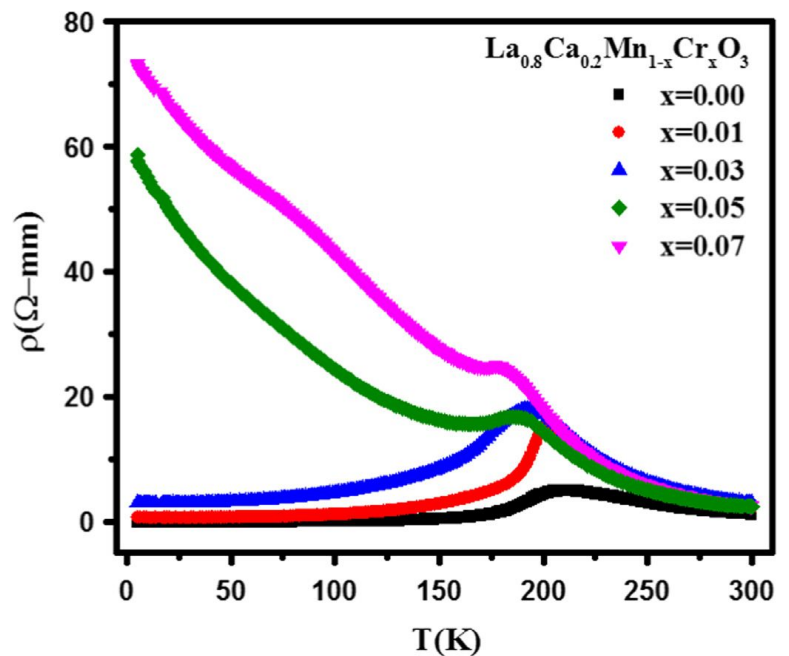


Figure II-14 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ [131].

L'étude du composé $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.3}\text{Pb}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ dopé avec Co, Ni, Cu et Zn est intéressante, vue que ces éléments possèdent différentes valences et différents rayons ioniques. Tous ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique (R-3C) [132]. Les composés dopé au Ni et Zn ont des paramètres de maille plus grands.

D'après les mesures de l'aimantation en fonction de la température, la transition isolant- métal est observée dans tout les composés dopés avec une température critique T_c de 198, 223, 223 et 204 K pour Co, Ni, Cu et Zn, respectivement. Pour le composé non dopé, elle est de 286K. Il est clair que le dopage provoque une diminution de la température T_c qui peut être due à la perturbation des interactions du double échange des ions Mn et les distorsions de l'octaèdre MnO_6 .

D'après Ulyanova et al. [133], le dopage par un rayon ionique plus grand que celui de Mn^{3+} , provoque une élongation de la liaison Mn-O et une diminution de l'angle Mn-O-Mn, ceci conduit à une diminution de la température T_c .

Le composé non dopé ainsi que celui dopé au cuivre présentent deux température de transition T_{IM} (voir figures II -15 et II-16). Ce double pic de résistivité peut être attribué à une séparation de phase électronique. Le remplacement progressif de Mn par le cuivre produit plus d'ions Mn^{4+} en raison de l'état de valence du cuivre, ce qui favorise l'inhomogénéité électronique et provoque la formation des régions riches en Mn^{3+} et Mn^{4+} . Cette inhomogénéité électronique conduit à la formation d'une phase antiferromagnétique isolante, ferromagnétique isolante et ferromagnétique métallique. Pendant la transition isolant-métal, la plus grande partie de phase devient ferromagnétique et la résistivité diminue grandement. Alors si la température est inférieure à T_{P1} , la phase ferromagnétique métallique domine les autres phases isolantes et une seconde transition apparaît sur les courbes de résistivité.

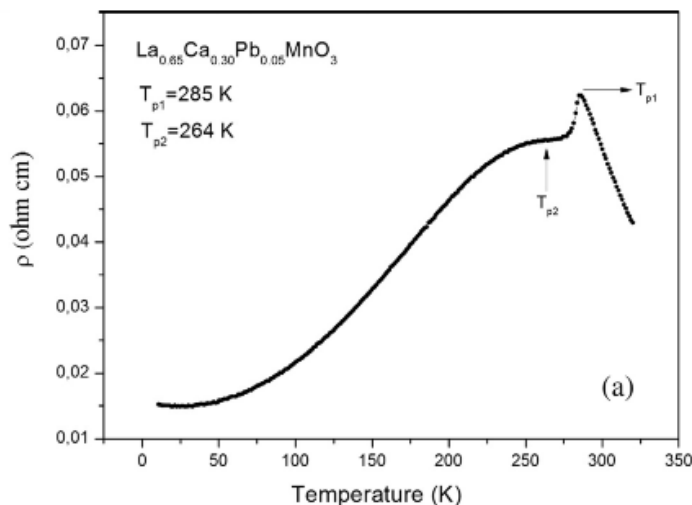


Figure I-15: Résistivité en fonction de la température du composé $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.3}\text{Pb}_{0.05}\text{MnO}_3$ [132].

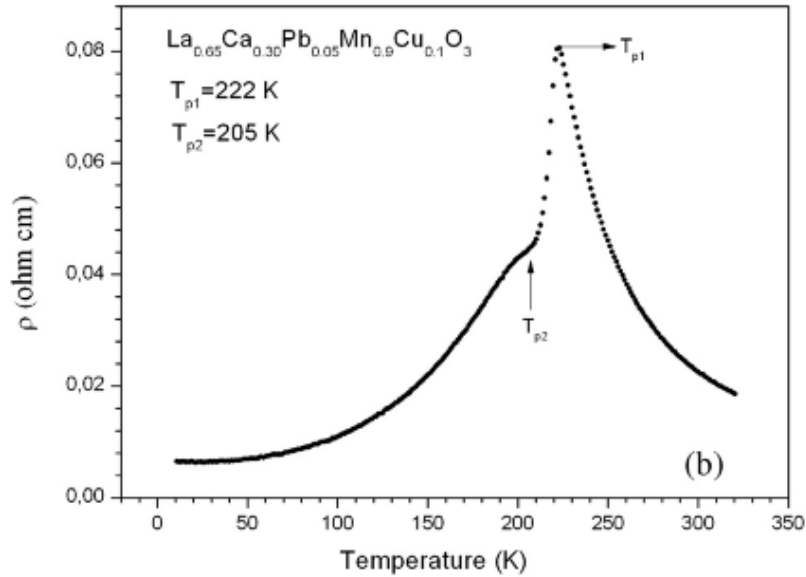


Figure II-16 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.65}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ [132].

Chen et al.[134] ont étudié l'effet des lacunes sur le site de Mn dans le composé $La_{0.65}Ca_{0.3}Mn_{1-x}O_3$, avec $0 \leq x \leq 0.06$. La présence d'une lacune sur le site de Mn influe sur les propriétés structurales et physiques des manganites de la même façon que dans les composés dopés sur le site A.

L'analyse de diffraction des rayons X montre que ce composé cristallise dans une structure orthorhombique. L'augmentation de la concentration de lacune sur le site de Mn provoque une augmentation des paramètres de maille du composé. D'après les mesures d'aimantation en fonction de la température, la température T_C diminue avec l'augmentation de la concentration de lacune sur le site Mn.

Cette diminution de la température de Curie peut être liée à la déformation de la structure pérovskite. Une étude précédente [135,136] montre l'existence d'une relation entre la température de transition et le facteur de tolérance t .

Les fortes distorsions du réseau cristallin conduisent à un changement de la distance Mn-O et de l'angle Mn-O-Mn, qui affecte la température de transition.

Vergara et al.[137] ont rapporté également que T_C diminue avec l'augmentation de la concentration des lacunes sur le site de Mn dans les composés La-Na-Mn-O.

D'autre part, Wang et al. [138] ont aussi étudié l'effet d'une non stœchiométrie sur le site de Mn dans le composé $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ avec $x=0, \pm 0.05$ et ± 0.1 . Dans ce composé, un excès ou bien un déficit sur le site de Mn n'a pas d'influence sur la structure du composé qui demeure orthorhombique (Pbnm) pour tous les composés. Par contre, cette non stœchiométrie influe grandement sur les propriétés électriques et magnétiques du composé. Les composés avec $x = -0.05, 0, 0.05$ et 0.1 montrent une transition isolant-métal à 220, 240, 248 et 222K, respectivement. Pour $x=0.1$, le composé est antiferromagnétique. La température T_C augmente lorsque $-0.05 \leq x \leq 0.05$.

II-1-4-Effet de la stœchiométrie d'oxygène

La stœchiométrie d'oxygène est liée au dopage sur le site A ou B. Elle peut être également modifiée par les conditions de synthèse et les différents traitements thermiques [139]. L'obtention d'un composé stœchiométrique est pratiquement impossible. Cela dit, cette stœchiométrie peut être bénéfique pour les propriétés électriques et magnétiques des composés.

L. Malavasi et al. [140] ont étudié l'effet de la stœchiométrie d'oxygène du composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. Le composé peut présenter un excès ou bien un déficit d'oxygène ce qui provoque des distorsions de la structure. Les paramètres de maille diminuent avec un excès d'oxygène. Le volume est égale à 59.31\AA^3 et 58.64\AA^3 pour les composés $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{2.986}$ et $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.054}$, respectivement.

Cette effet est directement lié à la diminution progressive de Mn^{3+} et l'augmentation de Mn^{4+} lorsqu'il ya un excès d'oxygène et une augmentation du taux de Calcium.

Les mesures de résistivité en fonction de la température pour $x=0.1$ montrent que dans le cas de $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{2.986}$ et $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, les composés ont un comportement semi-conducteur sur toute la gamme de température. Dans le cas du composé $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.054}$ une transition isolant-métal à 210K et un second pic à 190K sont enregistrées.

Dans le cas de $x=0.3$, tous les composés présentent une transition isolant-métal à une température T_P qui dépend fortement de δ . Cette température de transition diminue avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le composé. Pour $\delta=0$, $T_P=271\text{K}$. Pour $\delta=-0.01$, le composé possède deux température de transition à 261K et 239K. Pour $\delta=-0.025$, T_P diminue et prend la valeur de 229K (voir figures II-17 et II-18).

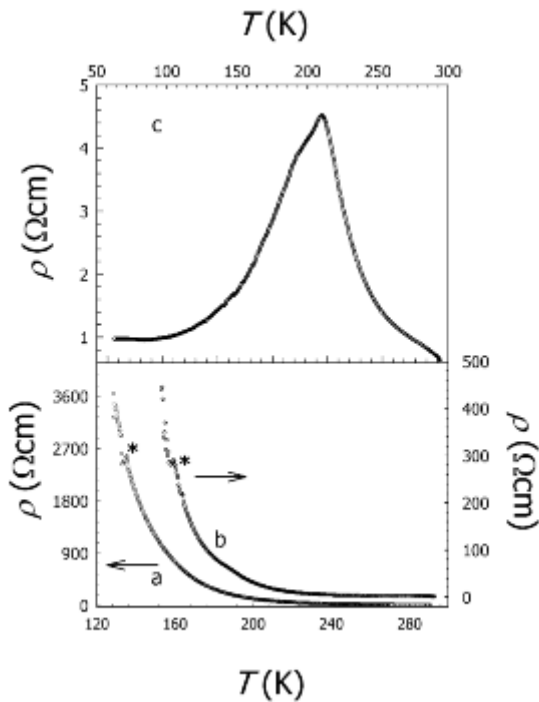


Figure II-17 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3+\delta}$ avec $\delta=0(a)$, $\delta=-0,014(b)$ et $\delta=-0,054(c)$ [140].

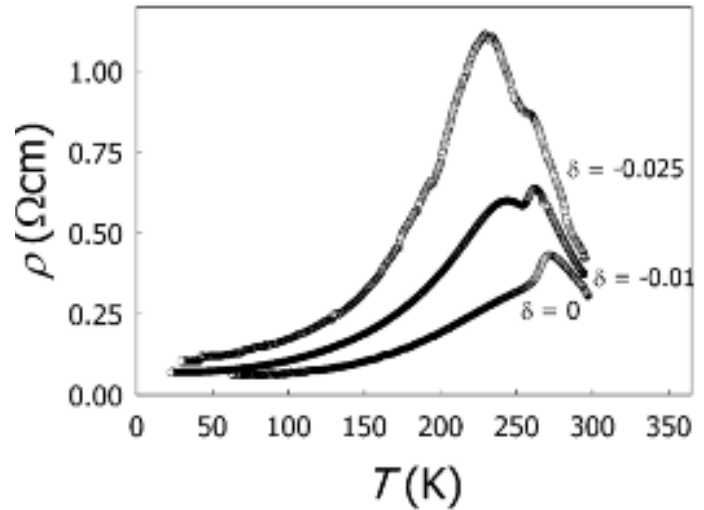


Figure II-18 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3+\delta}$ [140].

L'étude du composé $LaMn_{0.9}Cr_{0.1}O_{3+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.12$) a montré que la stœchiométrie d'oxygène peut avoir un réel impact sur les propriétés structurales et physiques des manganites. En effet, l'analyse par diffraction de rayons X montre que pour $0 \leq \delta \leq 0.1$, les composés cristallisent dans une structure orthorhombique (pnma). Pour $\delta=0.11$ le composé présente deux types de structure, ce qui laisse penser à une coexistence de deux types de phases, orthorhombique (pnma) et rhomboédrique (R-3C). Pour $\delta=0.12$, le composé cristallise dans une structure rhomboédrique [141].

Un cas similaire a été observé dans le composé $LaMn_{0.85}Cr_{0.15}O_{3+\delta}$ qui présente également différentes structures selon la valeur de δ . Les résultats d'analyse DRX révèlent que ces composés cristallisent dans une structure orthorhombique (Pnma) pour $0 \leq \delta < 0.09$ et lorsque $0.09 \leq \delta < 0.11$, les composés sont biphasés et présentent deux type de structure, orthorhombique (Pnma) et rhomboédrique (R3-C). Les mesures de résistivité pour $3+\delta=3.04$ montrent que le composé possède un caractère isolant (figure II-19) [142]. Ce phénomène à été également

observé par Sun et al.[143] qui montrent que les composés dopés par le Cr ont un comportement semi- conducteur et isolant dans l'état ferromagnétique.

Lorsque la valeur de $3+\delta$ augmente, la résistance diminue. Ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des électrons entre Mn^{3+} et Mn^{4+} .

Un autre effet important est l'apparition d'un désordre causé par la substitution sur le site A ainsi que l'augmentation des défauts (un déficit de charge).

Ceci dit, tous les composés présentent une magnétorésistance (MR) même dans le régime paramagnétique lorsque $3+\delta=0$. Le composé $LaMnO_3$ ne présente pas de MR dans toute la gamme de température. Le dopage par le chrome est important pour les interactions du double échange entre les ions Mn et Cr qui est en accord avec le modèle proposé par Morales et al. [144].

Dans l'intervalle $3.03 \leq 3+\delta < 3.09$, lorsque δ augmente, la valeur maximum de MR diminue.

Pour $3+\delta=3.09$ et lorsque la température diminue, la MR augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la concentration des ions Mn^{4+} qui est causée par la substitution des ions de Cr^{3+} sur le site de Mn. Ceci augmente un désordre induit par la compétition entre les interactions multiples des différents ions.

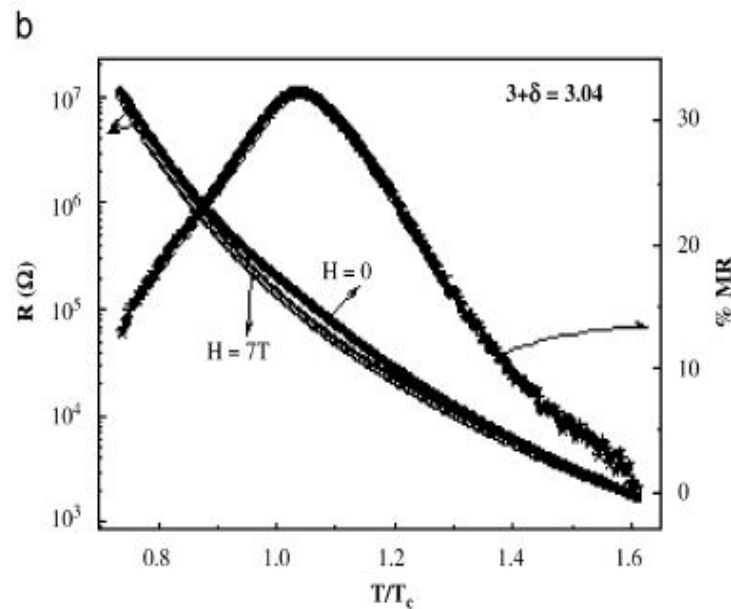


Figure II-19 : Résistivité en fonction de la température à $H=0$ et $7T$ et la magnétorésistance du composé $LaMn_{0.85}Cr_{0.15}O_{3+\delta}$ ($3+\delta=3.04$) [142]

Le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.15$) a été étudié par Dhahri et al. [145] (figure II-20). La diffraction des rayons X montre que les composés avec ($0 \leq \delta \leq 0.075$) cristallisent dans une structure rhomboédrique qui correspond à une concentration en Mn^{4+} entre 30-15%. La structure devient orthorhombique pour les composés avec $0.1 \leq \delta \leq 0.15$ ($\text{Mn}^{4+} \leq 10\%$). Les paramètres de maille augmentent avec l'augmentation de δ . Ce résultat peut être attribué à la réduction de Mn^{4+} qui possède un rayon ionique plus petit que celui de Mn^{3+} [146,147].

Une transition similaire a été remarqué par Töpfer et Goodenough [148] dans le composé $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.06 \leq \delta \leq 0.09$) avec $82\% \leq \text{Mn}^{3+} \leq 88\%$ et Urishabara et al. [149] dans la composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.175$) avec $82.5\% \leq \text{Mn}^{3+} \leq 85\%$. Cette transition de structure est causée par les distorsions dues à l'effet Jahn Teller.

L'augmentation de δ entraîne une diminution de la température critique qui est de 359K et 130K pour $\delta=0$ et 0, respectivement. Ceci peut être expliqué par la réduction de la paire ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) causé par la diminution des interactions des électrons e_g .

Dans le cas où $\delta \leq 0.075$, tous les composés sont ferromagnétiques métalliques au dessous de la température de transition isolant-metal T_p ($T < T_p$) et deviennent paramagnétiques, semi-conducteur au dessus de T_p . Les valeurs de la résistivité augmentent avec l'augmentation de δ . Lorsque $\delta=0.1$, le composé possède un comportement isolant dans toute la gamme de température

D'autre part, le même composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ étudié par N. Abdelmoula et al. [139] montre lorsque $\delta=0.1$, un comportement différent des autres composés. Ce dernier est ferromagnétique isolant à basse température et devient ferromagnétique métallique entre les températures $T_{\text{FM}}=115\text{K}$ et $T_p =180\text{K}$. Au dessus de T_p , ce composé est paramagnétique semi-conducteur (figure II-21). Un cas similaire à été observé par Pinsard et al. [150] dans le composé $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$.

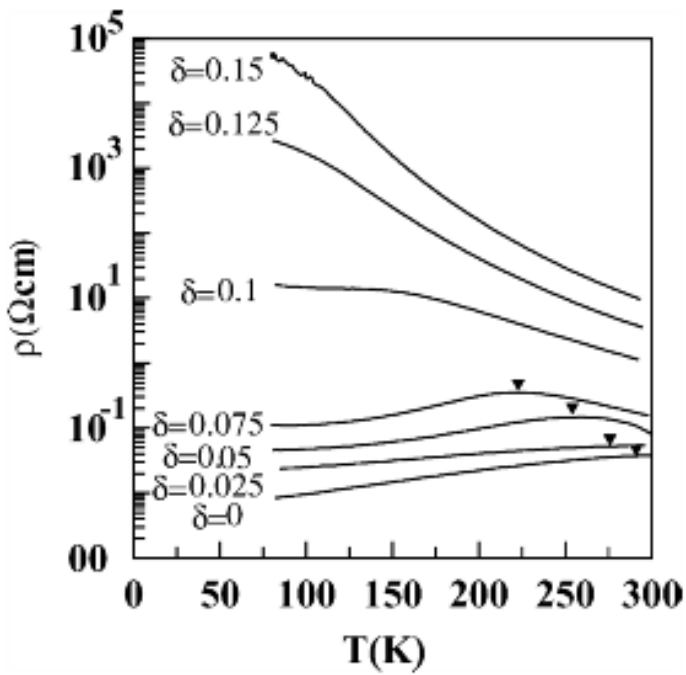


Figure II-20 : la résistivité en fonction de la température des composés $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ d'après Dhahri et al[145].

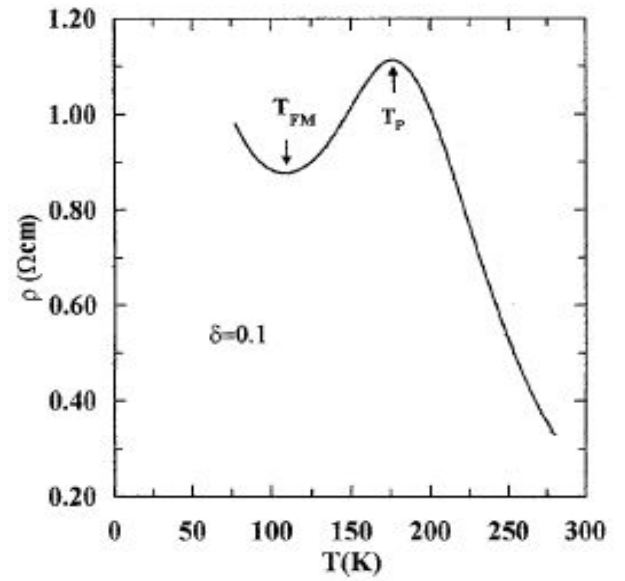


Figure II-21 : Résistivité en fonction de la température du composé $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ avec $\delta=0.1$ d'après N. Abdelmoula et al[139]

Chapitre III

*Méthode de préparation des
échantillons et Techniques de
Caractérisation*

Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour leur préparation. Parmi ces méthodes on cite la réaction à l'état solide, mécanosynthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la coprécipitation. Le choix de la technique de préparation repose sur le type de matériau à préparer, sa composition et aussi l'état sous lequel il doit être utilisé. Toutes ces méthodes jouent un rôle très important dans les propriétés chimiques et physiques des matériaux.

Dans ce chapitre seront présentées toutes les techniques utilisées tout au long de ce travail, depuis la synthèse jusqu'aux méthodes de caractérisation des échantillons.

Pour cela, nous avons choisi de synthétiser deux séries d'échantillons par la réaction à l'état solide. Les échantillons ainsi obtenus seront étudiés sur le plan structural par la diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et sur le plan physique par des mesures magnétique et de résistivité électrique sous l'effet du champ magnétique.

III-1- Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse des oxydes par voie solide est l'une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre et la plus utilisée dans la chimie du solide. Cette méthode est basée sur les réactions par traitements thermiques entre deux ou plusieurs composés sous forme solide qui sont intimement mélangés et broyés pour assurer une parfaite homogénéité. L'obtention d'un mélange homogène facilite la cinétique des réactions. Dans cette méthode, la granulométrie des particules joue un rôle primordial sur la vitesse des réactions et sur l'homogénéité du composé obtenu. Des broyages intermédiaires sont nécessaires car la diffusion à l'état solide est lente.

L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. Malgré la simplicité de cette méthode, elle présente quelques inconvénients comme la persistance des impuretés dues à la contamination du broyeur par d'autres composants. Un mélange mal préparé (défauts de précision des pesés), mal broyé donne des défauts d'homogénéités.

Cette technique demande de grandes quantités d'énergie (hautes températures) dans un temps très lent, ceci peut provoquer l'apparition d'une phase liquide, ou des composés instables qui se décomposent à haute température.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs. Souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et broyé à nouveau pour renouveler les surfaces de contact et ainsi accélérer la réaction.

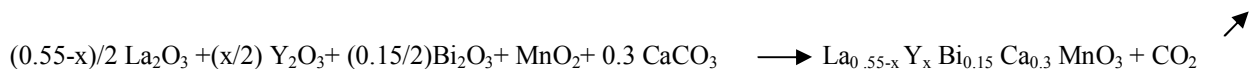
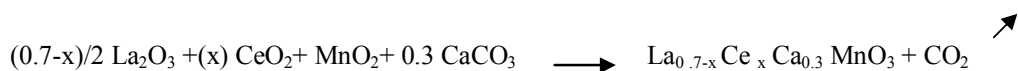
III-2- Elaboration des différentes séries d'échantillons

Dans ce travail, nous avons élaborés deux séries d'échantillons en utilisant la méthode par réaction à l'état solide.

Nous avons choisis ces deux séries à base de lanthane afin de voir l'effet du dopage par le cérium (Ce) sur le site de La du composé $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ($x=0,0.1, 0.2, 0.3$). L'effet du dopage par l'yttrium (Y) sur le site de Lanthane est également étudié pour le composé $La_{0.55-x}Y_xBi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$ ($x=0,0.1, 0.2$).

Les différents oxydes utilisés sont : La_2O_3 , CeO_2 , Bi_2O_3 , Y_2O_3 , $CaCO_3$ et MnO_2 . Ces oxydes ont été d'abord pesés dans les proportions stœchiométriques prévues par les équations de réaction. Ensuite ils ont été mélangés manuellement dans un mortier en agate et broyés afin d'obtenir les composés désirés.

Les réactions mises en jeu sont :



L'étape de calcination consiste à porter l'échantillon à haute température où se produisent diverses réactions telles que le départ de l'eau d'humidité (l'eau libre se vaporise) et l'eau de constitution. Le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone. Dans notre cas la calcination est effectuée à la température de $900C^\circ$ pendant 20h pour tous les échantillons. Après la décarbonatation, le produit est broyé à nouveau dans le mortier en agate, pastillé puis soumis aux traitements thermiques de frittage (figure III-1).

Ce dernier est l'un des traitements thermiques les plus délicats, il correspond à la consolidation thermique d'un matériau sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. Au cours du cycle thermique, des liaisons chimiques sont formées entre les particules, où les pores entre les particules sont plus ou moins comblés [151].

Ici, nous avons effectué trois frittages, dont le premier était porté à 1000C° pendant 20h, le second à 1050C°/20h et le dernier à plus haute température 1180C° pendant 20h. Tout en réalisant des broyages et pastillages intermédiaires entre chaque frittage suivit d'un recuit à 800C° pendant 10h après le dernier frittage.

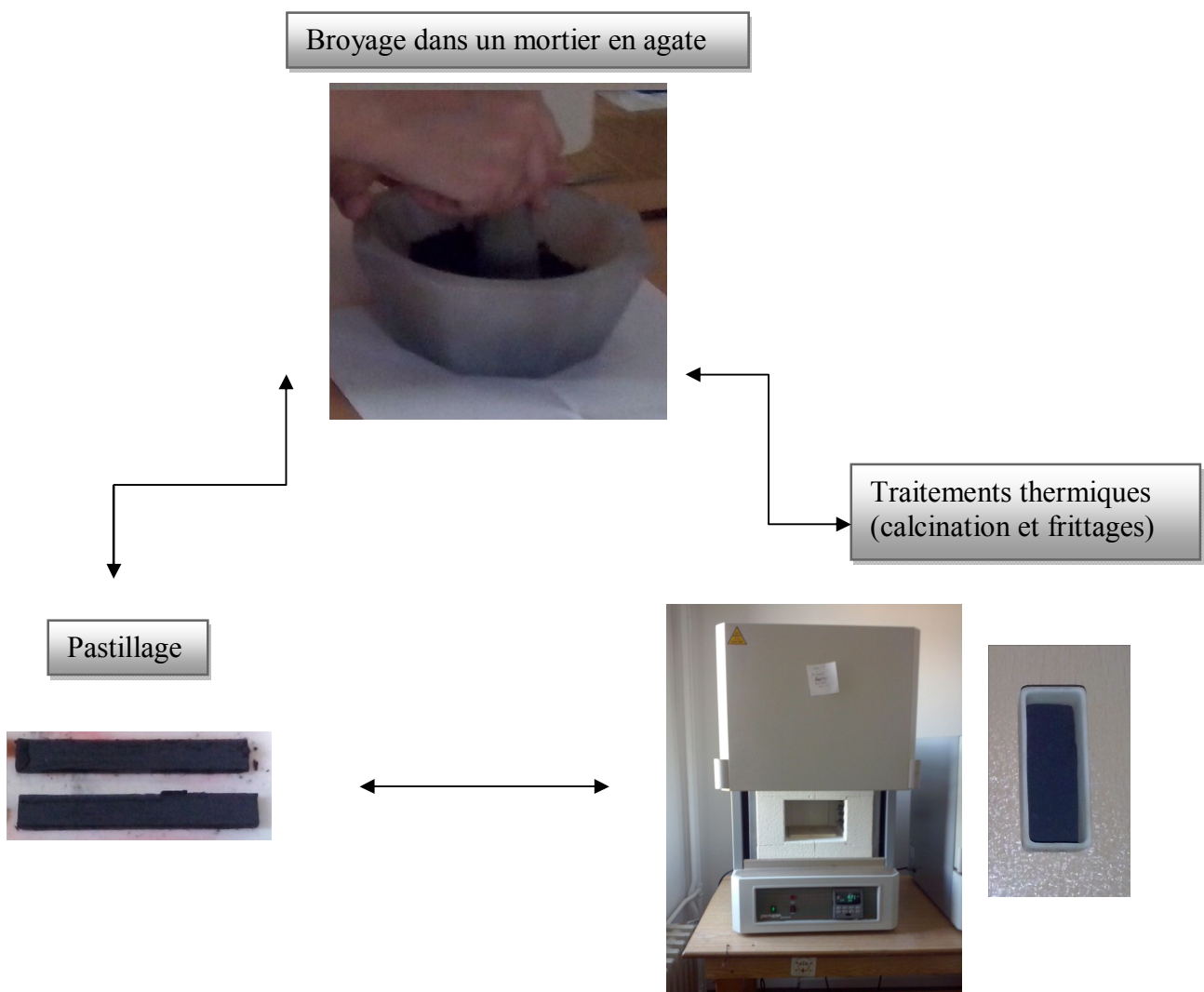


Figure III-1 : Illustration du procédé de synthèse des échantillons

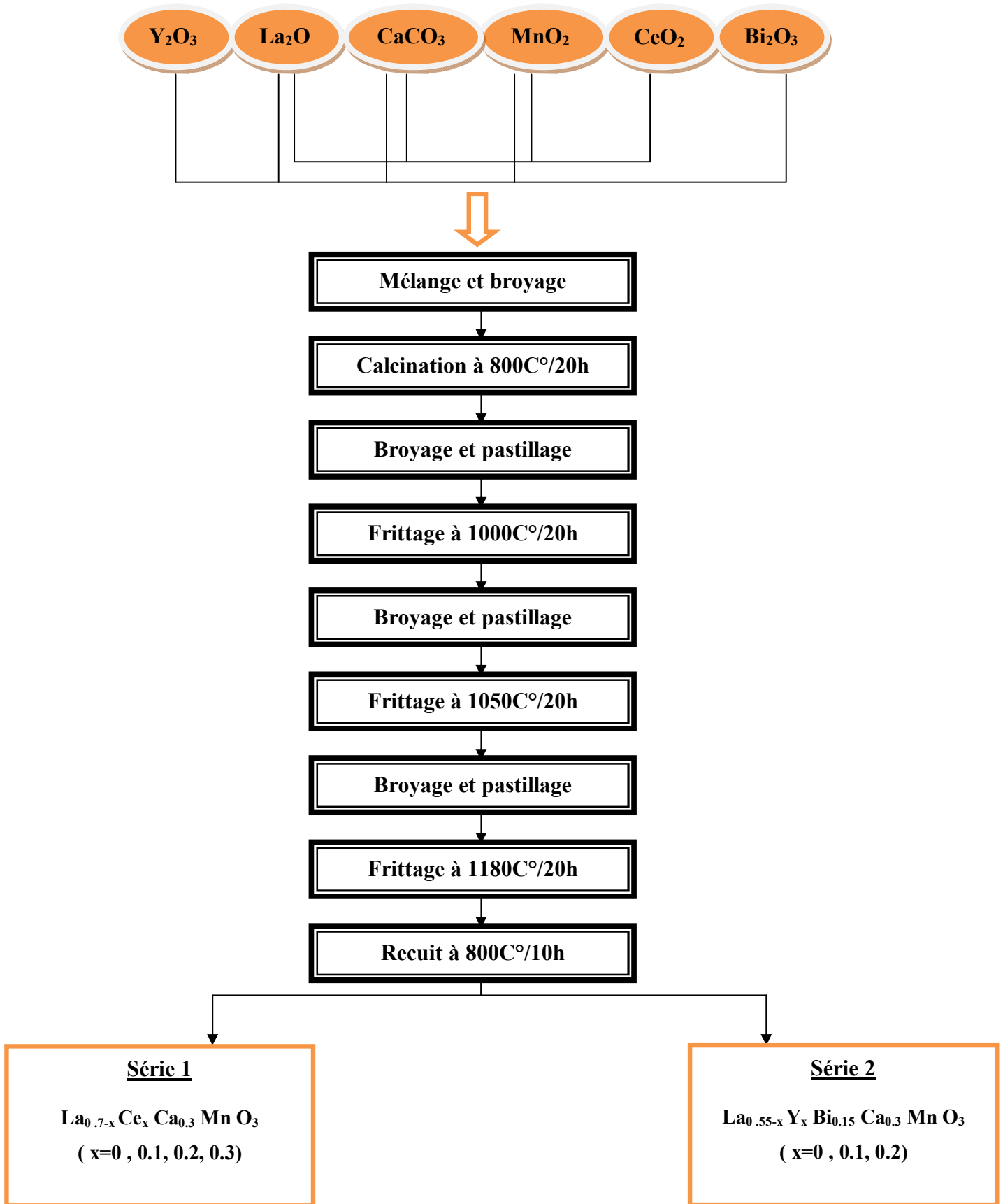


Figure III-2 : Organigramme de la procédure de synthèse de nos échantillons.

III-3-Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation structurale de nos échantillons, nous avons utilisé la technique de Diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la Microanalyse à dispersion d'énergie (EDAX).

Pour l'étude des propriétés de magnéto-transport nous avons réalisé des mesures de résistivité en fonction de la température et du champ magnétique ainsi que des mesures de susceptibilité magnétique.

III-3-1- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [152] et indépendamment par Hull en 1917 [153] après la découverte des rayons X par Rontgen en 1895.

Cette technique de diffraction s'applique seulement aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle donne des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues)

L'interprétation des diagrammes de diffraction et le développement des applications ont immédiatement entraîné une activité importante dans cette discipline. Ainsi, dès 1917, Runge [154] publiait les fondements de l'indexation d'un diagramme, mis en pratique dans l'un des programmes modernes d'indexation automatique [155].

Le principe de cette technique repose sur le bombardement de l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée comme on peut le voir sur la figure III-3.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance interréticulaire.

θ : angle d'incidence des rayons X.

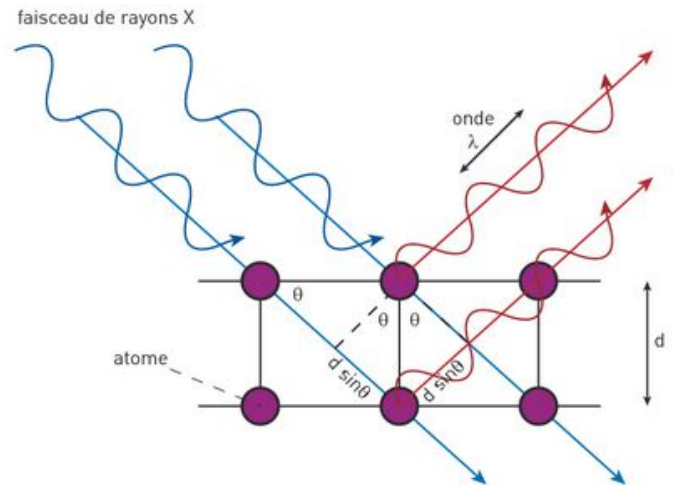


Figure III-3 : Illustration de la loi de Bragg

D'un point de vue instrumental, ils existent plusieurs montages : chambre de Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. Cette dernière est la plus utilisée car l'enregistrement est fait à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible (figure III-4).

La diffraction des rayons X fournit une liste de pics (ou raies) de diffraction. Chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society for Testing Materials).

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker-D8 Advance du laboratoire des matériaux de l'université de Bolu en Turquie avec les conditions d'enregistrement suivantes :

- goniomètre vertical θ - 2θ en géométrie Bragg Brentano.
- la radiation incidente contient deux longueurs d'onde provenant des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre.

La longueur d'onde moyenne associée à ces deux raies vaut $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

- fente divergente et antidiffusion programmable.
- diagramme des échantillons enregistré sur un domaine angulaire compris entre : 20 - 80° par pas de 0.02° avec un temps de comptage $2s/pas$.

III-3-1-a- Exploitation des diagrammes de DRX

La détermination des paramètres cristallins d'un matériau à partir de son diagramme de diffraction passe en général par l'utilisation d'un logiciel d'affinement de paramètres.

Ces logiciels calculent les paramètres cristallins qui permettent d'ajuster au mieux l'ensemble des positions expérimentales des raies de diffraction.

Après analyse par DRX, on obtient des diagrammes sous format .RAW. Une conversion vers un format .DAT est nécessaire pour adopter ce fichier aux logiciels tel que « Origine8 » qui contient la fonction de déterminer les positions des pics des spectres ainsi que leurs intensités intégrés.

Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) en faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc, la détermination de la composition de l'échantillon analysé.

L'affinement des paramètres de maille consiste à calculer les valeurs qui conduisent aux angles de diffraction en ajustant les positions expérimentales et théoriques des raies de diffraction.

Dans notre cas, l'affinement des paramètres de maille est réalisé par le logiciel « Jana 2006 » qui est une nouvelle version du calcul cristallographique [156]. Pendant plus de 20 ans de développement, il est devenu un système largement répandu, focalisé à la solution, à l'amélioration et à l'interprétation des structures difficiles et particulièrement modulées. Il calcule des structures ayant jusqu'à trois vecteurs de modulation à partir des diagrammes de diffraction de rayon X ou de neutrons.

La solution de structure peut être faite en utilisant l'algorithme intégré ou en appelant un programme direct externe [157]. Ce programme donne un sens physique plus exact au profil des paramètres et les rapproche au mieux des données expérimentales [158].

L'affinement des paramètres à l'aide de ce logiciel se fait en plusieurs cycles jusqu'à ce que les deux facteurs (R_p , R_{wp}) deviennent constants. Ces deux facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités de raies de diffraction ainsi que du bruit de fond. On obtient ainsi les diagrammes superposés de ceux calculés et expérimentaux. L'erreur sur les paramètres de maille est de l'ordre de 10^{-4} .

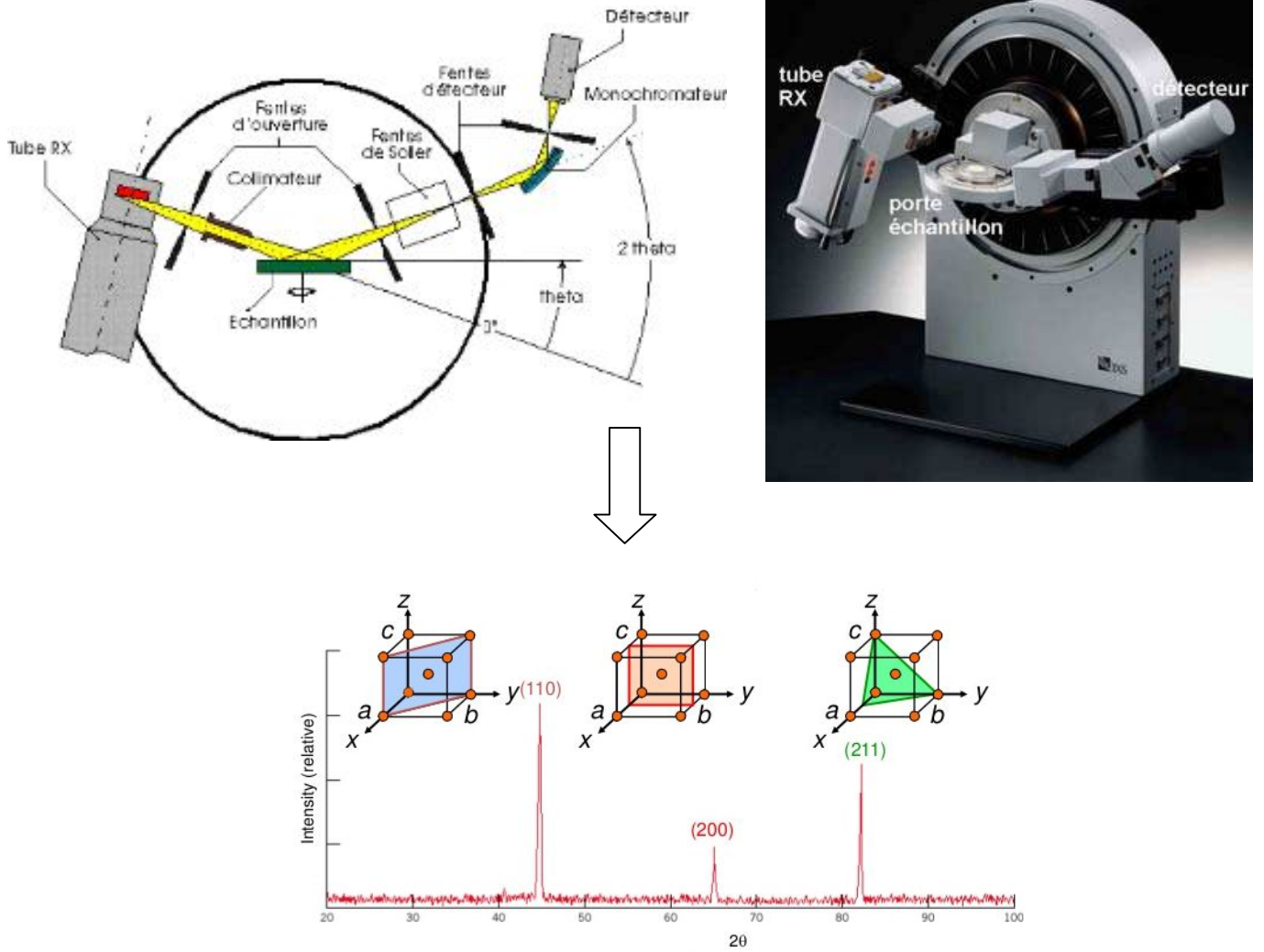


Figure III-4 : Principe de diffraction de Rayon X en utilisant un Goniomètre vertical θ - 2θ en géométrie Bragg Brentano.

III-3-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

III-3-2-a Principe

Le principe du MEB repose sur le balayage de l'échantillon par un faisceau électronique où sont détectés les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon (figure III-5). Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit.

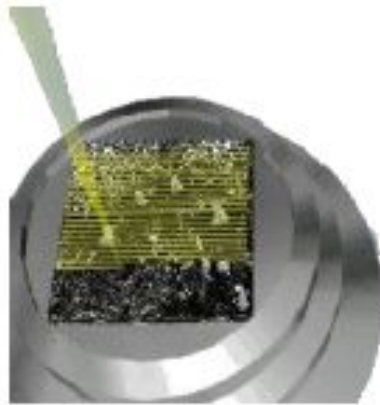


Figure III-5 : L'échantillon est balayé par un faisceau d'électron formant une sonde de taille très réduite.

Sur un écran vidéo, balayé en parfaite synchronisation avec l'échantillon, apparaît un point dont l'intensité lumineuse est proportionnelle au signal détecté (figure III-6).

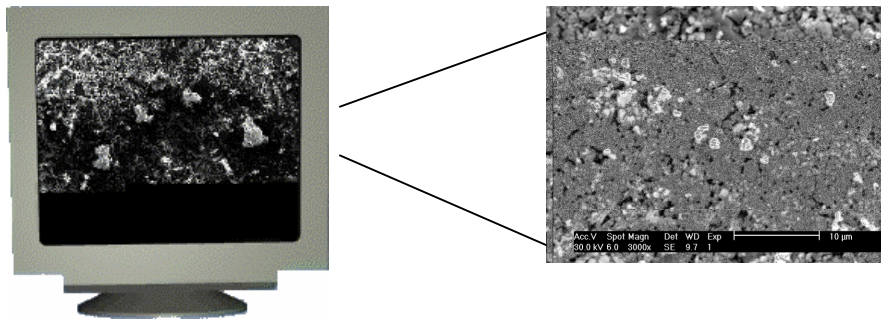


Figure III-6 : image obtenue sur l'écran

Le microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et des détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (figure III-7).

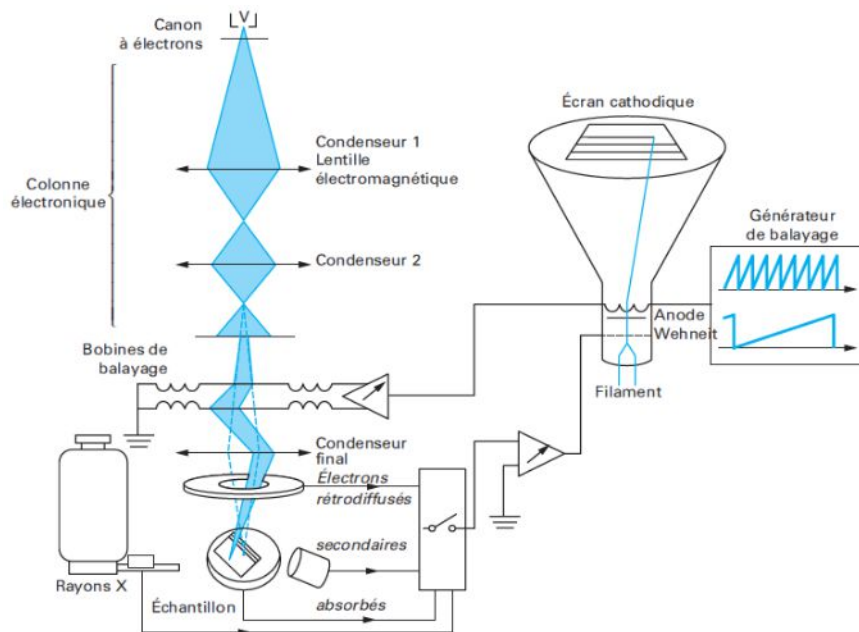


Figure III-7 : schéma de principe du microscope électronique à balayage

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope de type JEOL JSM-6390 LV du laboratoire des matériaux de l'université de Bolu en Turquie (figure III-8). Ce dernier équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX)



Figure III-8 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 LV.

III-3-3 Microanalyse X (EDAX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») est une technique analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET).

L'utilisation de cette technique permet d'avoir une analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse

peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

III-3-3- a- Principe

Ce mécanisme génère l'émission de rayons X. En plaçant un détecteur semi-conducteur, en général du silicium dopé au Lithium Si(Li), dans la chambre du microscope. Ce rayonnement peut être détecté et enregistré.

Les photons X incidents créent des paires électrons / trous. Grâce à la polarisation du détecteur, les électrons migrent vers l'anode et un courant de fuite est enregistré. Ce courant est proportionnel à l'énergie du photon X incident. Les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre. La surface de chacun des pics est corrélée à la teneur de l'élément dans le composé et à l'énergie du faisceau primaire [159].

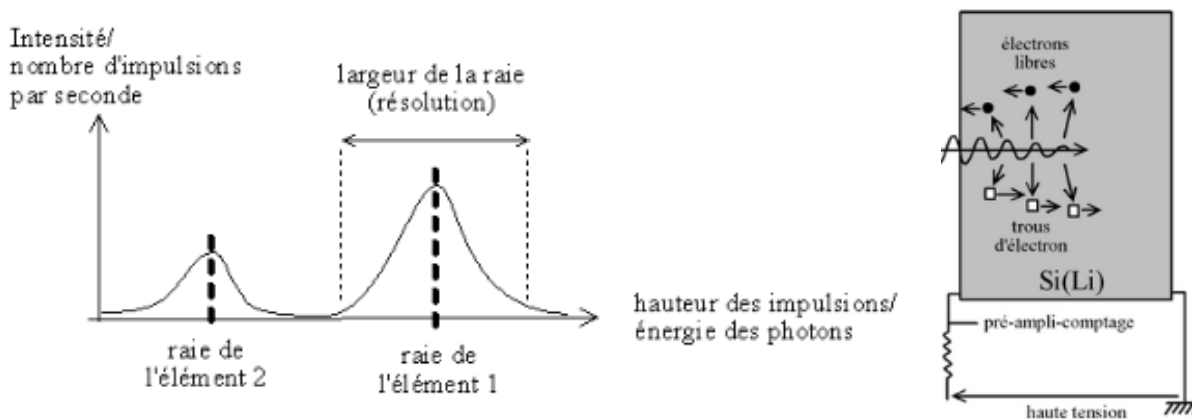


Figure III-9 : Spectre obtenue par EDAX

III-3-4- Mesure de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique

La résistivité d'un matériau (ρ), représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique, celle-ci dépend de la température. Sa mesure nous donne des informations sur le comportement magnéto-électrique de l'échantillon.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode de mesure à quatre points. Les échantillons destinés pour cette méthode sont découpés dans une forme parallélépipédique allongée. Les contacts en laque d'argent (figure III-10 et III-11) sont déposés et les fils sont soudés avec l'étain.

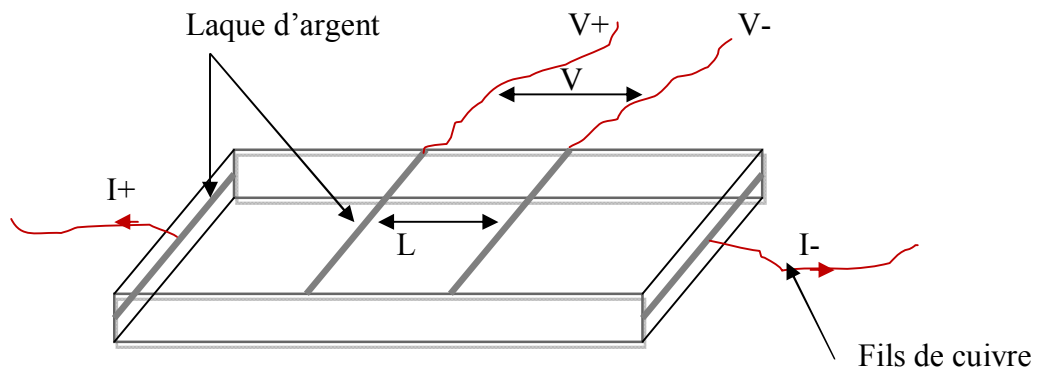


Figure III-10 : Représentation schématique de la géométrie utilisée pour les mesures de résistivité par la méthode des quatre contacts.

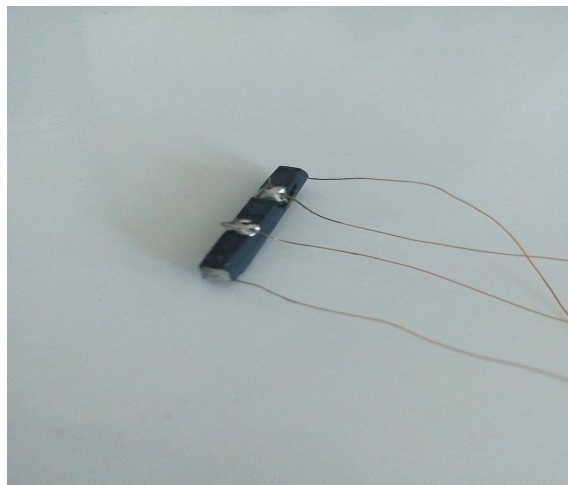


Figure III-11 : Echantillon préparé pour les mesures de la résistivité.

La résistivité ρ d'une pièce rectiligne d'un matériau de résistance $R(m\Omega)$, de longueur L (millimètres) et de section droite d'aire S (millimètres carrés) vaut donc :

$$\rho = R \frac{S}{L} \dots\dots\dots\text{III-1}$$

Avec $R=V/I \dots\dots\dots\text{III-2}$

Où I est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon. (mA)

V : est la tension mesurée (mV).

Les mesures de la résistivité de nos échantillons sont faites par l'injection d'un courant alternatif et d'amplitude constante de 1 mA. Ces mesures sont réalisées au laboratoire des matériaux de l'université de Bolu en Turquie. Nous avons utilisé un appareillage constitué d'un cryogénérateur (cryostat) de marque CRY (figure III-12).

Les échantillons sont placés sur un porte échantillon où ils sont fixés avec une pâte électriquement isolante et thermiquement conductrice.

Cet appareillage permet de faire des mesures dans un intervalle de température qui va de 2K à 400K sous un champ magnétique qui peut atteindre 7 Tesla.

L'enregistrement des points de mesure de température et de tension est réalisé par microordinateur doté d'un logiciel LabView 7.0 de National Instrument.

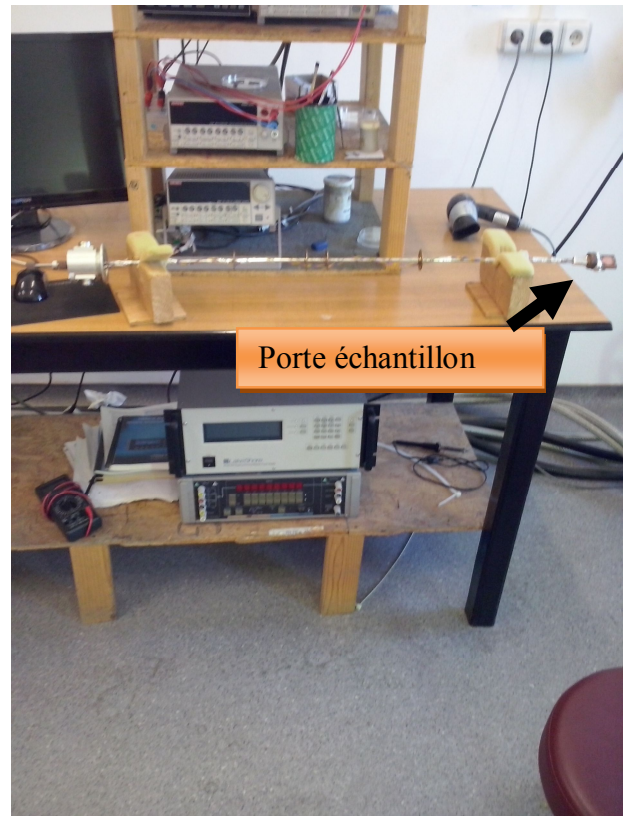


Figure III-12 : Cryostat de mesure de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus au cours de ce travail. Dans un premier temps et après élaboration, on présentera les résultats obtenus par l'analyse DRX sur nos échantillons. Celle-ci nous donne des informations structurales ainsi qu'une idée sur la pureté des échantillons obtenus. Ensuite, une analyse par MEB et par EDAX nous renseigne sur la morphologie microstructurale et compositionnelle de nos composés. Les mesures de résistivité en fonction de la température et du champ magnétique et de susceptibilité magnétique seront présentées et analysées.

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première est consacré à l'étude de la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3) et la seconde à celle de $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1$ et 0.2). Ces études permettent de voir l'effet du dopage sur le site de lanthane pour ces deux séries.

Partie IV-I

IV-I-1- Etude de la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

IV-I-1-1- Etude structurale et microstructurale

IV-I-1-1-a- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de DRX obtenus pour chaque échantillon sont présentés sur la figure IV-1. Pour la suite de la discussion, on note les composés $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ par LC_0 , $\text{LC}_{0.1}$, $\text{LC}_{0.2}$ et $\text{LC}_{0.3}$, respectivement. Pour l'analyse des composés, nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker-D8 Advance muni d'un système d'acquisition en géométrie Bragg Brentano, en utilisant la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) décrit dans le chapitre III. Cette analyse nous a permis de déterminer non seulement la structure des composé mais aussi les paramètres de maille et la présence éventuelle de phases parasites. L'affinement des paramètres a été réalisé avec le logiciel Jana 2006 [156].

En comparant les résultats obtenus avec les fiches ASTM, on trouve que la plupart des pics caractéristiques des phases sont présents avec des intensités importantes. Ce type de

composé a été largement étudié par plusieurs auteurs que se soit sous forme massif ou bien en couches minces [122, 160-162].

Sur la figure IV-1, certains pics de diffraction, marqués par une étoile (*), appartiennent à la phase CeO_2 qui n'a pas réagi au cours de la préparation des échantillons dopés. Les deux pics caractéristiques de cette phase parasite sont observés aux environs de $2\theta=28.5^\circ$ et 56.3° pour lesquelles les intensités augmentent avec l'augmentation du dopage. Ces résultats ont été également observés dans le composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [123] et le composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [163].

Selon certains auteurs, le dopage en faibles quantités éviterait l'apparition de la phase secondaire CeO_2 [162,164]. La difficulté du dopage par cet élément réside dans le fait que CeO_2 est un matériau réfractaire qui ne réagit pas facilement avec les autres matériaux [165]. Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous avons procédé à l'affinement des paramètres en tenant comptes des deux phases. La structure orthorhombique de groupe d'espace (pbm) [163, 166-168] et la structure cubique de groupe d'espace (Fm3m) [161] sont utilisées pour la phase $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ et pour la phase secondaire CeO_2 , respectivement.

La figure IV-2 montre la superposition des diagrammes calculés et observés pour tous les composés. Les résultats d'affinement ainsi obtenus sont en bonne corrélation avec ceux déjà trouvés par d'autres auteurs [123]. Ces résultats sont regroupés dans le tableau IV-1. On note une diminution des paramètres de maille, du rayon ionique moyen ainsi que du facteur de tolérance t. Ceci peut être dû au fait que l'ion dopant Ce^{4+} (0.97 Å) est de plus petite taille que l'ion La^{3+} (1.216 Å) [122,169, 170].

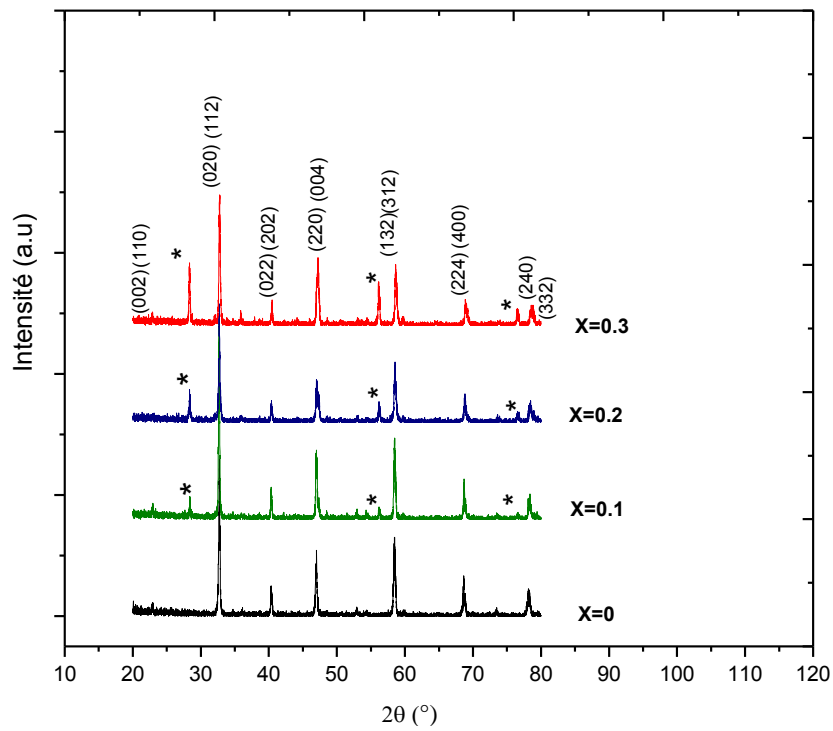


Figure IV-1 : Diagrammes de DRX des composés $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3).

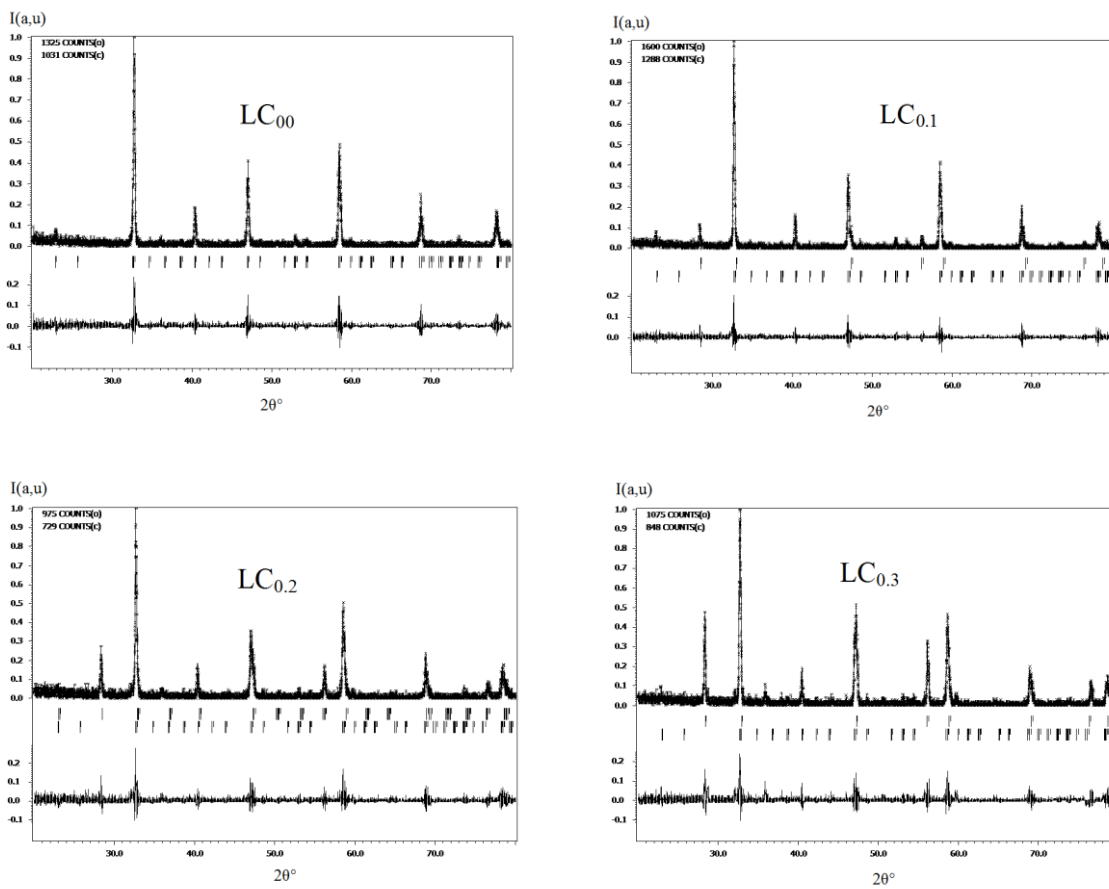


Figure IV-2 : Superposition des diagrammes calculés et observés des composés

$\text{LC}_0, \text{LC}_{0.1}, \text{LC}_{0.2}$ et $\text{LC}_{0.3}$.

<i>composés</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>V(Å³)</i>	<i><r_A></i>	<i>T</i>
LC₀	5.470(1)	5.486(1)	7.728(1)	231.98(4)	0.626	0.72
LC_{0.1}	5.467(3)	5.473(3)	7.710(4)	230.43(1)	0.409	0.64
LC_{0.2}	5.452(4)	5.468(3)	7.704(6)	229.70(2)	0.400	0.64
LC_{0.3}	5.447(7)	5.469(5)	7.700(1)	229.43(2)	0.392	0.63
<i>Type de structure</i>	<i>Orthorhombique (G.S : Pbnm) pour La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}Mn O₃ et Cubique (Fm3m) pour CeO₂</i>					

Tableau IV-1 : Résultats d'affinement des composés LC₀, LC_{0.1}, LC_{0.2} et LC_{0.3}.

IV-I-1-1-b- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV-3 montre les images obtenues par Microscopie électronique à balayage avec des grossissements x3000. L'observation microstructurale des composés révèle un changement de la morphologie des grains avec le dopage. Une diminution de la porosité est aussi observée. Ceci conduit à une bonne interconnexion entre les grains.

La taille des grains est calculée à partir des diagrammes des Rayons X en utilisant la formule

de Scherrer [171] :
$$S_g = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots IV-1$$

Où S_g est la taille des grains, θ est l'angle de diffraction exprimé en radian, λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X utilisés et β est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Cette dernière est prise à partir des résultats d'affinement donnés par le logiciel. Les valeurs obtenues de S_g sont 34, 90,8, 104,6 et 37,9 nm pour $x = 0, 0,1, 0,2$ et $0,3$, respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus pour le composé $La_{0.7-x} Ce_x Sr_{0.3} Mn O_3$ [122] où la taille des grains augmente jusqu'à $x=0.15$ et diminue par la suite pour de grandes valeurs de x . Il faut noter ici que cette estimation concerne les grains nanométriques qui forment les gros grains observés par MEB.

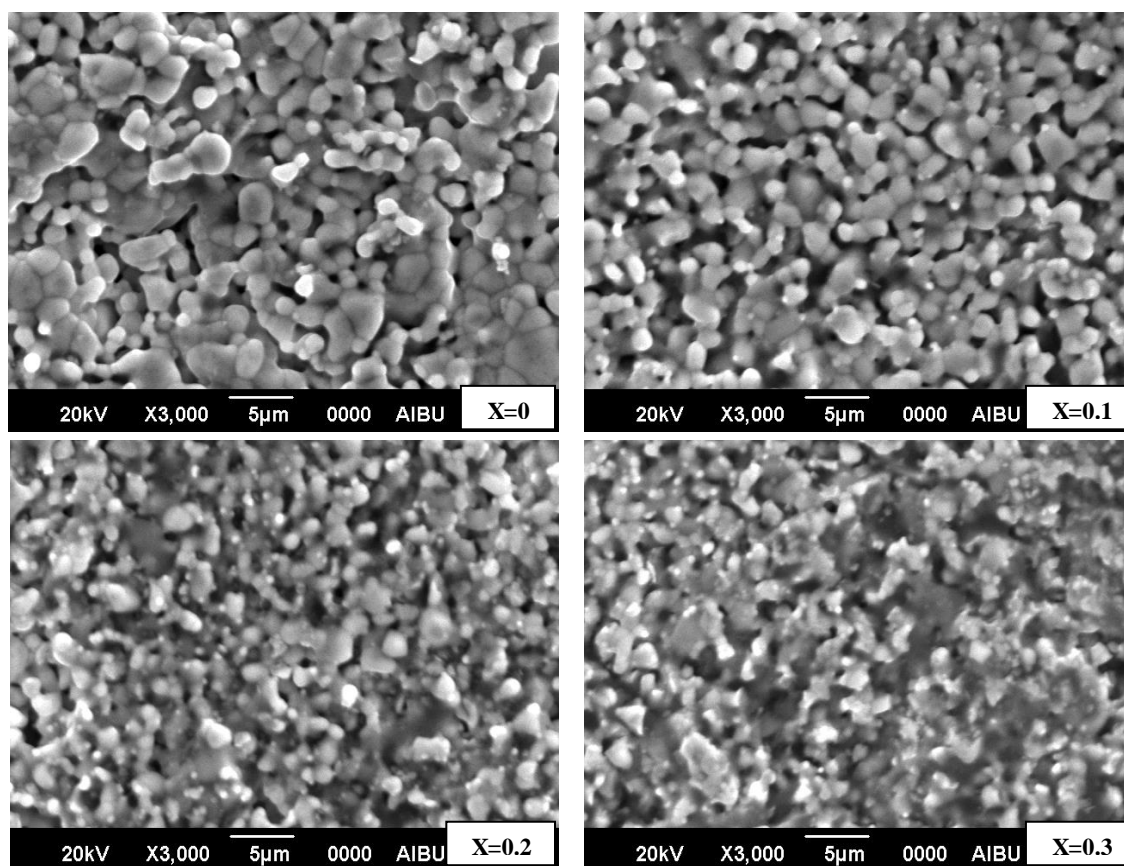


Figure IV-3 : Images MEB des composés LC_0 , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$.

IV-I-1-1-c- Analyse EDAX

Cette analyse consiste à enregistrer les raies caractéristiques émises par chaque élément et à la détermination de leurs intensités relatives. Ceci permet d'accéder aux proportions relatives de chacun des éléments dans l'échantillon.

Ils existent plusieurs paramètres qu'il faut prendre en considération afin d'avoir les meilleurs résultats d'analyse. L'échantillon à analyser doit être plan, poli, conducteur et stable sous le faisceau de rayon X dans la zone d'analyse.

Les spectres obtenus par analyse EDAX de tous les composés sont illustrés dans la figure IV-4. Cette analyse confirme que tous les éléments utilisés pour la préparation de nos échantillons sont présents. On note qu'il ya deux petits pics non identifiés appartenant au

carbone à 0.277 Kev qui correspond à la raie K_{α} et au silicium à 1.740 Kev et 1.837 Kev qui correspondent aux raies K_{α} , K_{β} , respectivement. Ces pics sont représentés respectivement par les symboles (+) et (*) sur les spectres. Ces deux éléments peuvent être à l'origine des traces restantes au cours de la manipulation, soit de la calcination ou de la colonne du MEB (pompe à diffusion), du four utilisé pour les traitements thermiques, ou bien des portes échantillons. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau IV-2.

On voit clairement la présence de Ce dans les composés dopés. L'intensité des pics caractéristiques de cet élément augmente avec l'augmentation du taux de dopage dans l'échantillon, en bonne relation avec les quantités prises pour l'élaboration.

Cette technique d'analyse nous a permis également de déterminer la stoechiométrie des composés. Ces calculs confirment que le Cérium ne réagit pas complètement avec tous les autres éléments, d'où la phase parasite de CeO_2 (Tableau IV-3). On remarque qu'il y a un déficit de cérium dans tous les composés, avec un excès en oxygène. L'augmentation de cette dernière peut être expliquée par la différence de valence de Ce (4+) et de La (3+) qui doit être compensées par l'introduction d'atomes d'oxygène supplémentaires au cours des traitements thermiques.

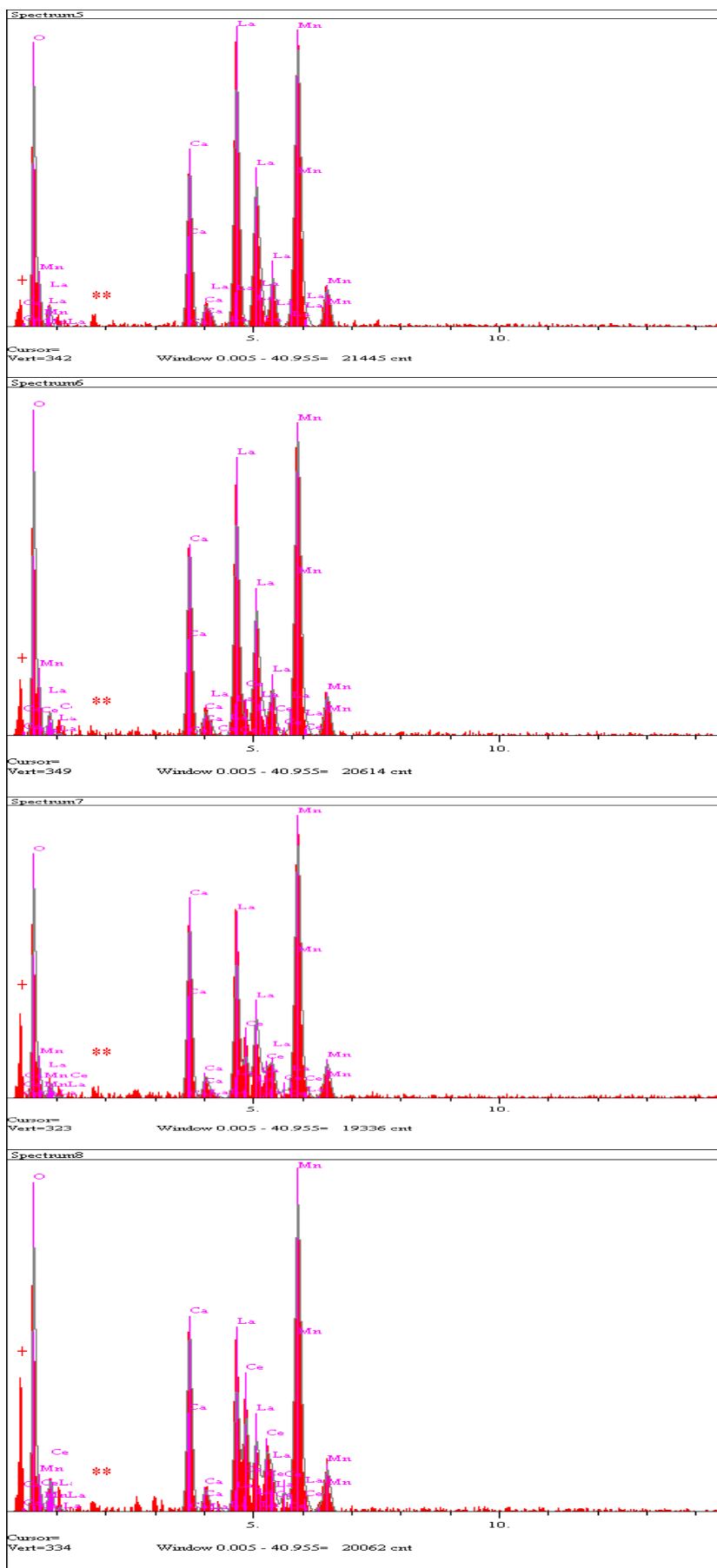
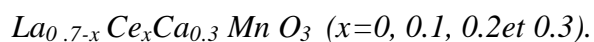


Figure IV-4 : Images EDAX des composés LC_0 , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$.

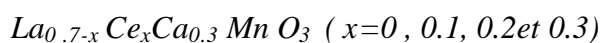
Elt.	Line	Intensity (C/S)				Conc				Units
		<i>x=0</i>	<i>x=0.1</i>	<i>x=0.2</i>	<i>x=0.3</i>	<i>x=0</i>	<i>x=0.1</i>	<i>x=0.2</i>	<i>x=0.3</i>	
O	Ka	57.03	56.60	49.68	54.00	24.484	26.640	27.176	27.602	wt.%
Ca	Ka	56.32	60.25	61.83	54.93	6.044	6.904	7.925	6.823	wt.%
Mn	Ka	115.50	110.77	105.19	110.32	21.739	22.193	23.441	23.642	wt.%
La	La	95.01	76.30	52.99	41.02	47.734	40.723	31.246	23.179	wt.%
Ce	La	-----	6.33	16.50	31.60	-----	3.540	10.212	18.755	wt.%
						100.000	100.000	100.000	100.000	Total

Tableau IV-2 : Composition en éléments des composés



Eléments	$LC_0 (x=0)$	$LC_{0.1} (x=0.1)$	$LC_{0.2} (x=0.2)$	$LC_{0.3} (x=0.3)$
Cérium (Ce)	0	0.05	0.15	0.28
Oxygène (O)	3,2	3.5	3.6	3.6

Tableau IV-3 : Stœchiométrie du Cérium (Ce) et de l'Oxygène (O) dans les composés



IV-I-1-2- Susceptibilité magnétique, résistivité électrique et magnétorésistance

IV-I-1-2-1- Mesures de la susceptibilité en fonction de la température

La figure IV-5 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La transition de l'état paramagnétique (PM) vers l'état Ferromagnétique (FM) est clairement observée et se produit à la température de curie (T_C). Cette dernière peut être estimée à partir du minimum des courbes d'aimantation [122,123]. Sur le tableau IV-4, on note que les valeurs de la température de curie (T_C) diminuent avec le dopage et passent de 260K pour $x=0$ à 120K pour $x=0.3$. Cette diminution de T_C peut être expliquée par le changement des rayons ioniques des cations du site A ainsi que la densité des porteurs de charge [172,173]. Les températures T_P sont plus importantes que les températures T_C , cette discordance a été également observée dans les couches minces de manganite. Celle-ci peut être due à des inhomogénéités locales dans les réponses de transport électriques et magnétiques. Ces inhomogénéités peuvent être à l'origine d'un désordre causé par le dopage sur le site A, d'un désordre de spin, d'une non stœchiométrie en oxygène et des joints de grain [174-176].

On peut également observer sur les courbes de susceptibilité un petit pic à basses températures (aux alentours de 20K). Ce dernier est présent seulement dans les composés dopés. Sa magnitude augmente avec le dopage. Un cas similaire a été observé par Vashney et al. [123] dans le composé $La_{1-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ et par Anwar et al. [122] dans le composé $La_{1-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$. Ils suggèrent que son origine peut être due à un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Ce et Mn. Puisque dans notre cas ce pic augmente avec le dopage, on peut affirmer que cette interprétation est correcte.

On remarque également sur la figure IV-5 une légère courbure dans les courbes des composés dopés (marqué par une flèche (\downarrow)) après la transition. Cette dernière est observée à 250, 200 et 160K pour $x=0.1$, 0.2 et 0.3, respectivement. Son origine peut être associée à la présence d'impuretés (phases secondaires) avec une fraction volumique inférieure au seuil détecté par la technique de DRX (4%) [177]. On suggère que ceci a une relation avec la phase $(La,Ce)MnO_3$ pour laquelle les températures de transition T_C diminuent avec l'augmentation du taux de Ce [162]. On peut également observer sur la même figure que la transition PM-FM est plus abrupte pour le composé non dopé. Un cas similaire est rapporté par Vashney et al. [123]. Pour $x=0.3$, l'addition de CeO_2 dans le composé $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ présente le même comportement [174]. Ceci peut être lié à la relation entre les deux potentiels magnétique et de

coulomb avec la distribution aléatoire de Ce avec des teneurs assez élevées, qui tendent d'affaiblir le domaine ferromagnétique [174, 178].

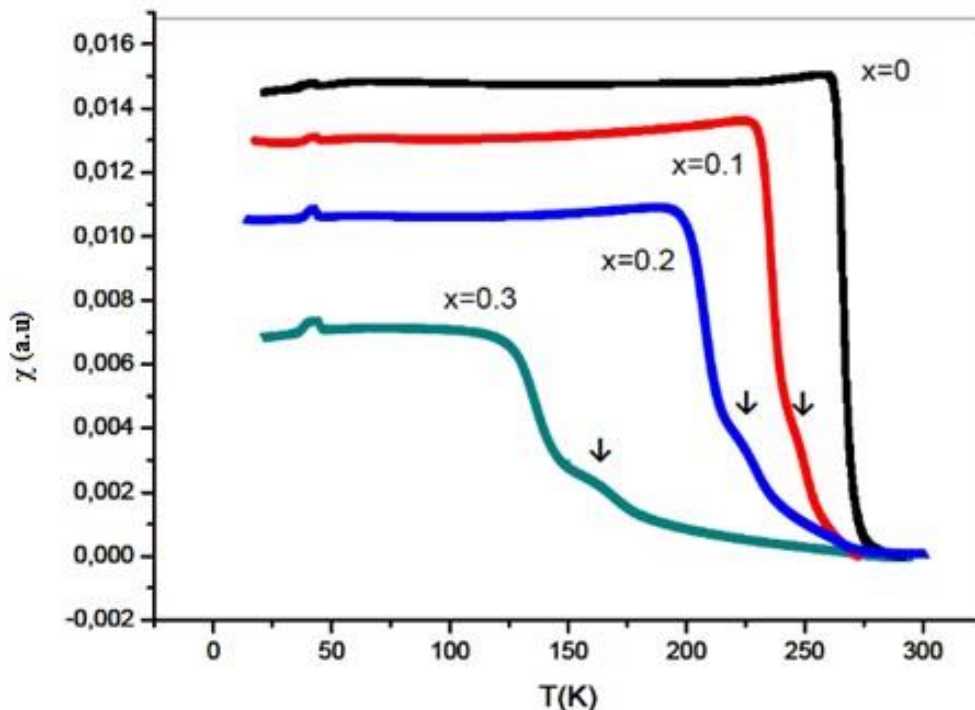
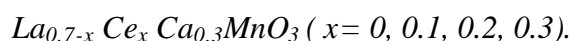


Figure IV-5 : Mesure de susceptibilité des composés



IV-I-1-2-2- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique

La figure IV-6 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température des composés LC_0 , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$, $LC_{0.3}$. Une Transition isolant métal est clairement observée à la température T_P dont les valeurs, sous champ nul, sont regroupées dans le tableau IV-4.

Le dopage par Ce provoque une diminution de la température de transition isolant-métal (T_P) (figure IV-7). Cet effet a été également observé par Vashny et al. [123]. Cependant, cette diminution de T_P , ne peut pas être observée pour les faibles dopages [164].

Si on prend en compte la ségrégation du composé CeO_2 dans les composés dopés, et la diminution du taux de lanthane au cours du processus d'élaboration, on peut penser à une éventuelle installation d'un mécanisme d'auto-dopage dans les composés. D'autre part,

Skini et al. [179] montrent une augmentation de T_P avec l'augmentation de x dans le composé $La_{0.8-x}Ca_xMnO_3$ auto-dopé. Ceci nous laisse conclure que la diminution de T_P dans notre cas peut être due à une substitution partielle de La^{3+} par Ce^{4+} plutôt qu'à un auto-dopage. La ségrégation de CeO_2 peut aussi provoquer une diminution de T_P dans le composé $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Ce_xO_3$ [174].

Une augmentation de la résistivité est aussi observée lors de l'augmentation du taux de dopage par (Ce). Ceci est en accord avec les résultats obtenues pour d'autres composés dopés au Ce [123,162,164]. Selon Mavani et Paulose [180], cette augmentation de la résistivité, peut être expliquée par le remplacement progressif de La^{3+} par Ce^{4+} qui possède un rayon ionique plus faible que celui de La^{3+} , ce qui provoque d'importants défauts locaux ainsi qu'un désordre sur le site A.

L'application d'un champ magnétique de 5T provoque une diminution de la résistivité qui cause l'effet CMR comme on peut le voir sur les figures IV-8 et IV-9. Aussi, les températures T_P se décales vers des valeurs plus élevées (tableau IV-4). D'après la théorie du double échange (DE), l'effet CMR résulte du fait que le champ magnétique supprime les fluctuations de spin, la dispersion des porteurs de charges s'affaiblit et le saut des électrons est ainsi favorisé [181].

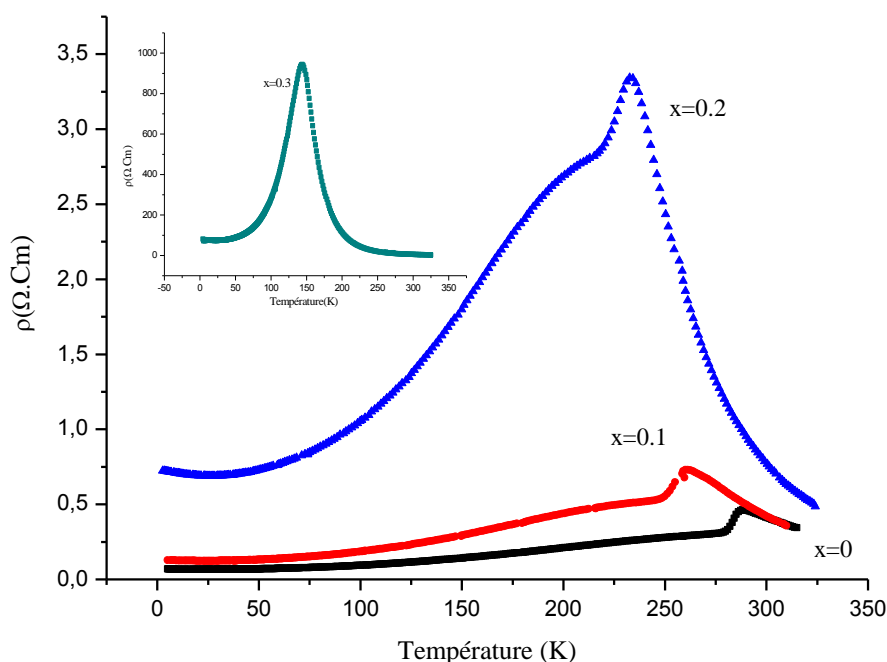


Figure IV-6 : Résistivité en fonction de la température sous champ nul

des composés $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$).

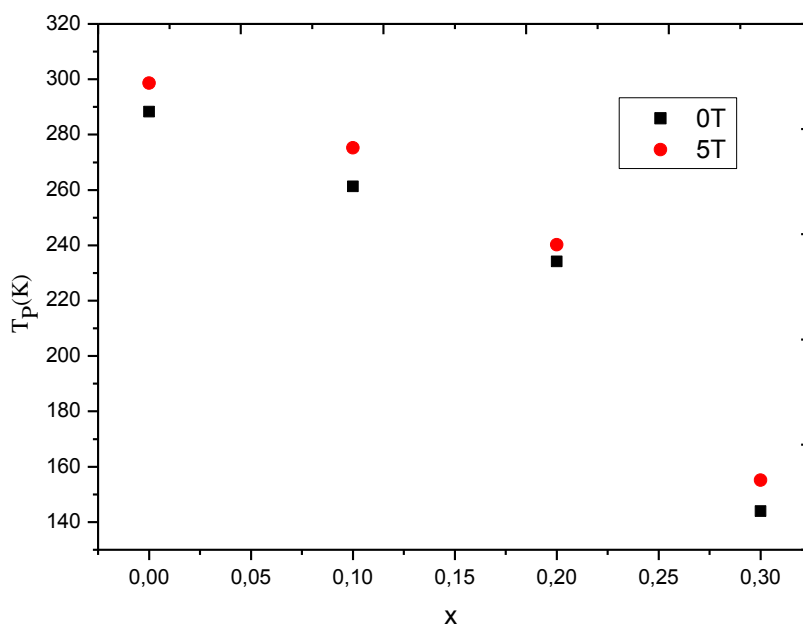


Figure IV-7 : Température de transition T_P en fonction du taux de dopage x pour $H=0$ et $5T$

Composés	LC_{00}	$LC_{0.1}$	$LC_{0.2}$	$LC_{0.3}$
Température de transition T_P (K) à $H=0T$	288K	261K	233K	144K
T_P (K) à $H=5T$	298K	275K	240K	155K
T_C (K)	260 K	226 K	193 K	120 K

Table IV- 4: Températures de transition (T_P) et température de curie (T_C) des composés

LC_{00} , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$.

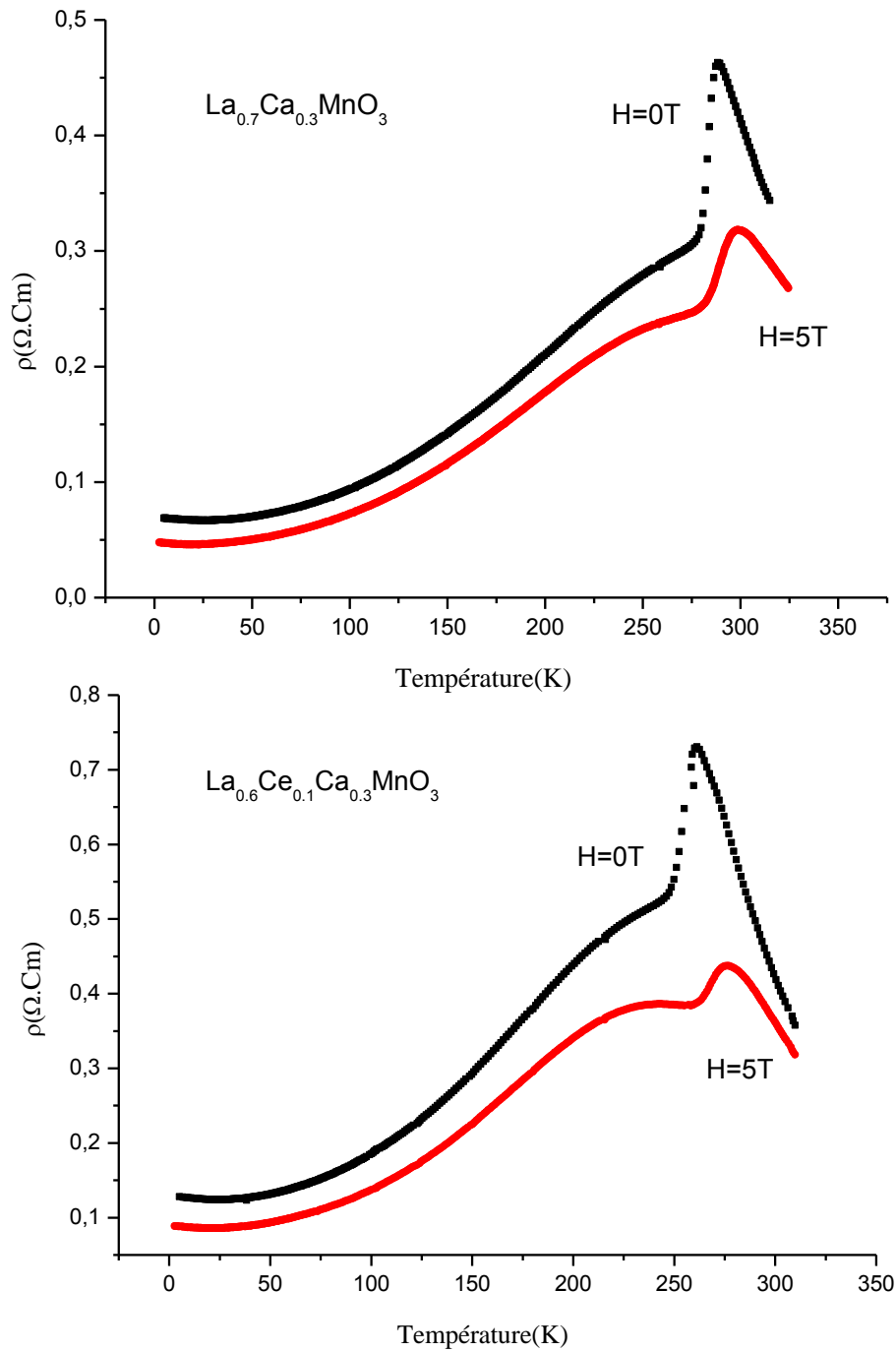
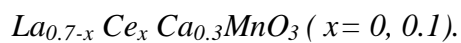


Figure IV-8 : Effet du champ magnétique sur la résistivité des composés



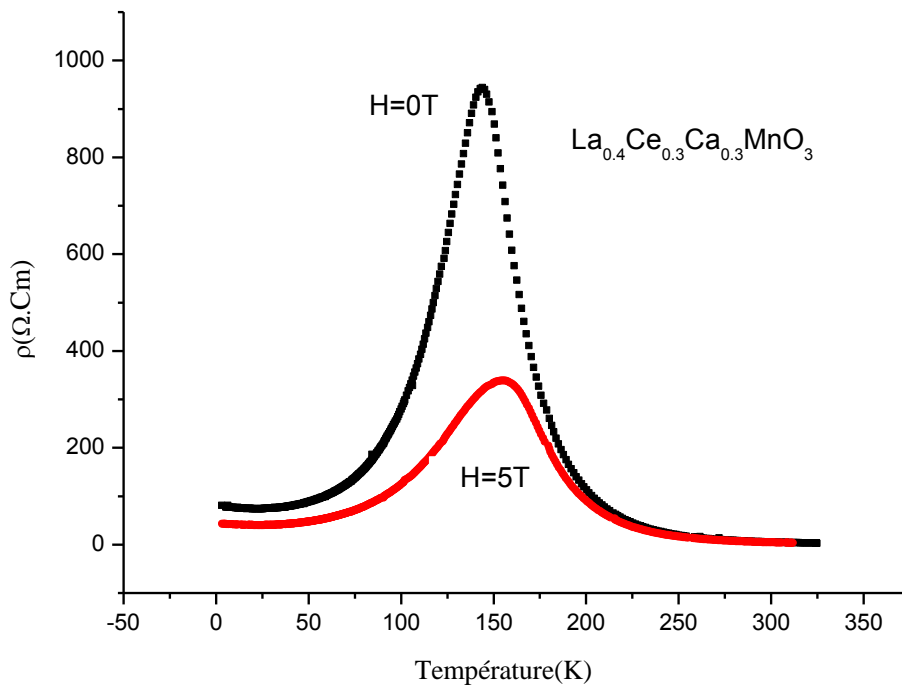
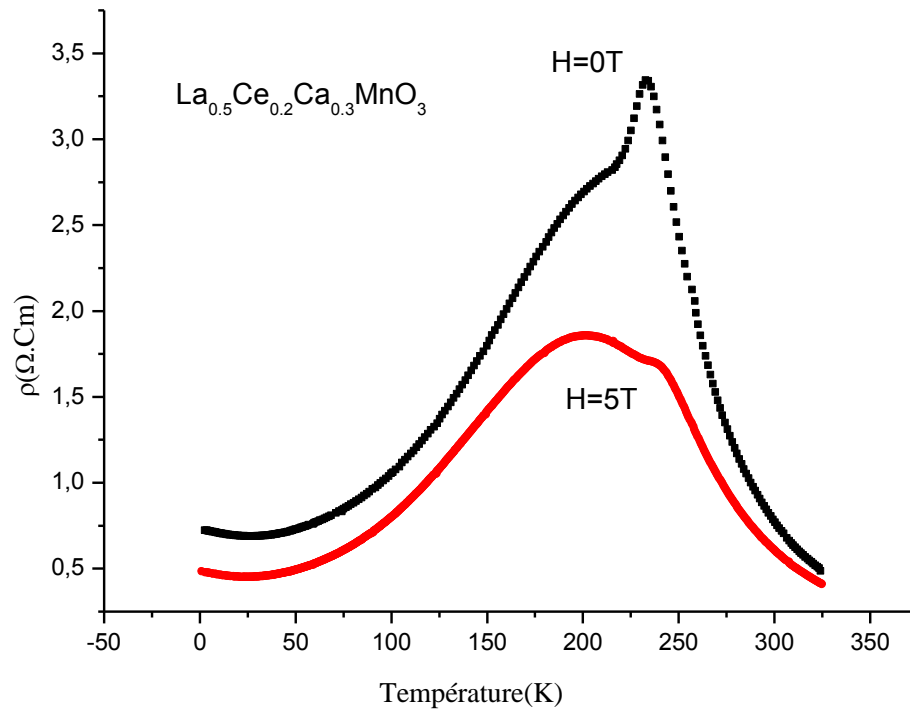
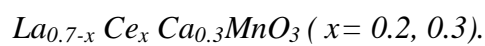


Figure IV-9 : Effet du champ magnétique sur la résistivité des composés



IV-I-1-2-3- Magnétorésistance

Les courbes de variation de la Magnétorésistance (MR) en fonction de la température de nos échantillons sont représentées sur la figure IV-10.

La MR est calculé en utilisant la relation I-32 à différentes températures. Les maximums des valeurs de MR sont regroupés dans le tableau IV-5. On remarque que l'augmentation du taux de dopage améliore les valeurs de MR, celle-ci passe de 39,52% pour $x=0$ à 66,18% pour $x=0.3$. Aussi, pour $x=0.1$ et 0.2 les valeurs de MR_{Max} sont proche même si elles ne sont pas visibles à la même température T_{Max} (tableau IV-5), cette dernière est estimée à 260K et 230 K pour les deux composés, respectivement. La grande sensibilité de ces composés au taux du dopage, fait qu'ils sont des candidats potentiels pour les différentes applications technologiques à effet CMR.

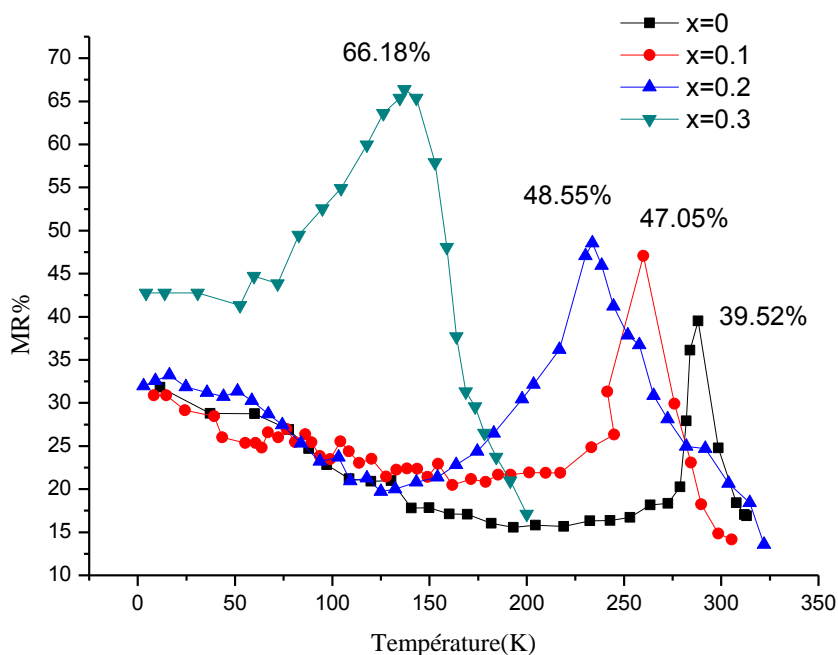


Figure IV-10 : Magnétorésistance en fonction de la température des composés

LC_{00} , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$.

<i>x</i>	<i>0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>0.3</i>
$MR_{max}(\%)$	39.52	47.05	48.55	66.18
$T_{MRmax} (K)$	288	260	230	137

Tableau IV-5 : Valeurs de $MR_{max}(\%)$ et $T_{MRmax} (K)$ des composés

LC₀₀, LC_{0.1}, LC_{0.2} et LC_{0.3} .

IV-I-1-3- Mécanisme de conduction

Les comportements des résistances des manganites sont très complexes. Ces matériaux présentent dans la plus grande majorité des cas une transition isolant-métal à une température T_P . Cela dit, leurs comportement à basses températures est différent de celui à haute températures. De ce fait, de nombreuses théories ont tenté de proposer des mécanismes pour comprendre au mieux le comportement de ces matériaux. Le retournement de spin peut se produire que si l'énergie thermique est suffisante pour rendre accessible des états de spins minoritaires. De même pour les interactions électron –magnons et les interactions du premier ordre qui induisent un retournement de spins des électrons e_g . Par conséquent toutes ces interactions sont donc proscrites à basse température [39].

Dans la région à hautes températures apparait un désordre magnétique. Ce dernier coexiste avec un désordre non magnétique dû au dopage par d'autres ions et les distorsions suturales à savoir l'effèt jahn Teller, provoquant ainsi une localisation des porteurs de charge. Ceci conduit à la formation des polarons qui à été mise en évidence par plusieurs études [25, 182]. Dans cette région, la conduction s'effectue par saut et le transport est thermiquement activé.

Afin de comprendre le mécanisme de conduction de nos composés, nous avons utilisé plusieurs modèles théoriques qui sont décrit dans le chapitre I. Pour cela, nous avons divisé les courbes de résistivité en deux parties, la première pour $T \leq T_P$ qui représente la partie conductrice et la seconde pour $T \geq T_P$, la partie isolante, en se basant sur la valeur du coefficient R^2 qui reflète la qualité de la simulation des courbes de résistivité mesurées.

IV-I-1-3-1- Etude du mécanisme de conduction pour la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

IV-I-1-3-1-a - Comportement à basses températures ($T < T_p$)

Afin de comprendre le comportement de nos échantillons à basses températures, nous avons choisis les deux modèles décrits dans le chapitre I. L'équation empirique I-13 qui tient compte des interactions électron –électron et électron-magnon et l'équation empirique I-23 relative au modèle simple de petit saut de spin-polarons.

Le fit de la courbe de résistivité du composé LC_0 à $H=0\text{T}$ avec ces deux équations est illustré sur la figure IV-11. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-6.

On remarque que tous les paramètres diminuent lors de l'application du champ magnétique. La résistivité ρ_0 est un paramètre indépendant de la température qui reflète le désordre dans les manganites. Cette diminution peut être due aux propriétés intrinsèques du système [48].

D'autre part, le champ magnétique cause une diminution des valeurs des charges localisées qui favorisent la conduction. Ainsi, le saut d'électrons aura besoin de moins d'énergie, ce qui explique la diminution de l'énergie d'activation. On note également que la résistivité ainsi que l'énergie d'activation augmente grandement avec l'augmentation du taux de dopage. Par conséquent, le désordre est plus important dans le cas du composé $\text{LC}_{0.3}$. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par H.Song et al. [183] pour le composé $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ceci dit, nous avons choisi de simuler tous les autres composés avec l'équation I-18 tant que la valeur de R^2 est meilleure (figures IV-12 à IV-19).

Paramètres	LC ₀₀		LC _{0.1}		LC _{0.2}		LC _{0.3}	
	H=0T	H=5T	H=0T	H=5T	H=0T	H=5T	H=0T	H=5T
ρ_0 (Ωcm)	0.066	0.045	0.123	0.085	0.695	0.443	72.593	38.930
ω_0 (ev)	0.0153	0.0112	0.0138	0.0131	0.0167	0.0118	0.0157	0.0128
E_a (mev)	1.29	0.711	1.13	1.10	2.09	1.03	5.57	2.55
R^2	0.99983	0.99921	0.99953	0.99971	0.99931	0.99988	0.99953	0.99963
ρ_0 (Ωcm)	0.062	0.042	0.117	0.079	0.645	0.405	74.589	35.930
ρ_2 ($\Omega\text{Cm K}^{-2}$)	$3.426 \cdot 10^{-6}$	$3.306 \cdot 10^{-6}$	$6.746 \cdot 10^{-6}$	$6.062 \cdot 10^{-6}$	$0.442 \cdot 10^{-6}$	$0.386 \cdot 10^{-6}$	0.00169	0.0008
$\rho_{4.5}$ ($\Omega\text{Cm K}^{4.5}$)	$3.249 \cdot 10^{-13}$	$5.310 \cdot 10^{-15}$	$3.244 \cdot 10^{-12}$	$9.715 \cdot 10^{-13}$	$1.88 \cdot 10^{-11}$	$1.88 \cdot 10^{-11}$	$1.91 \cdot 10^{-7}$	$3.92 \cdot 10^{-8}$
R^2	0.99776	0.99815	0.99774	0.99751	0.99774	0.99774	0.99967	0.99631

Tableau IV-6 : Résultats du fit des courbes de résistivité des composés LC₀, LC_{0.1}, LC_{0.2} et LC_{0.3} (H=0 et 5T)

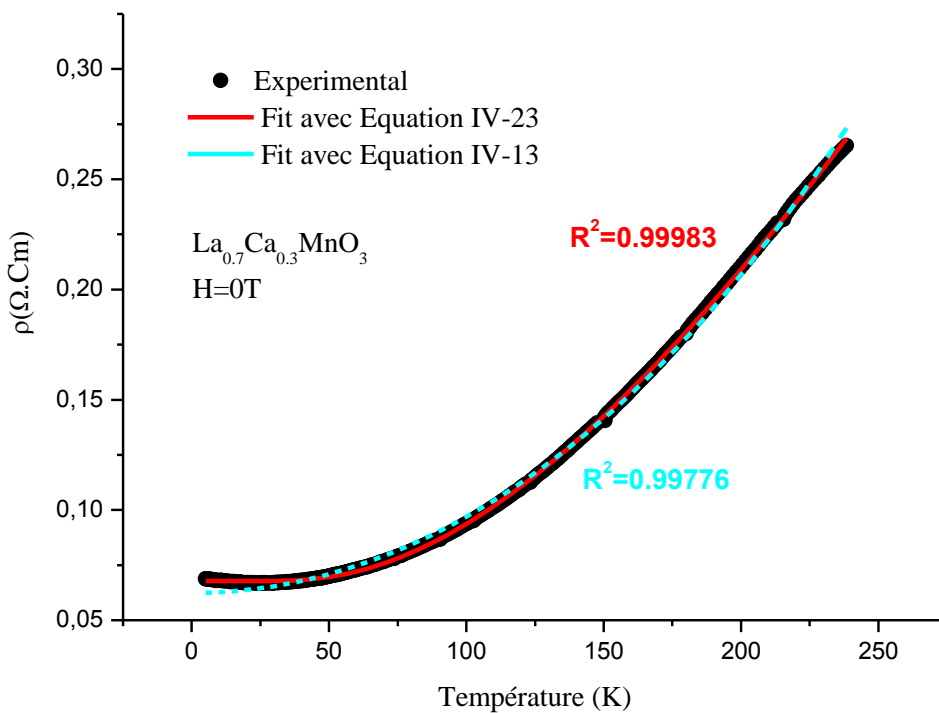


Figure IV-11- Fit de la courbe de résistivité à basses températures du composé

$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$) avec les équations I-13 et I-23.

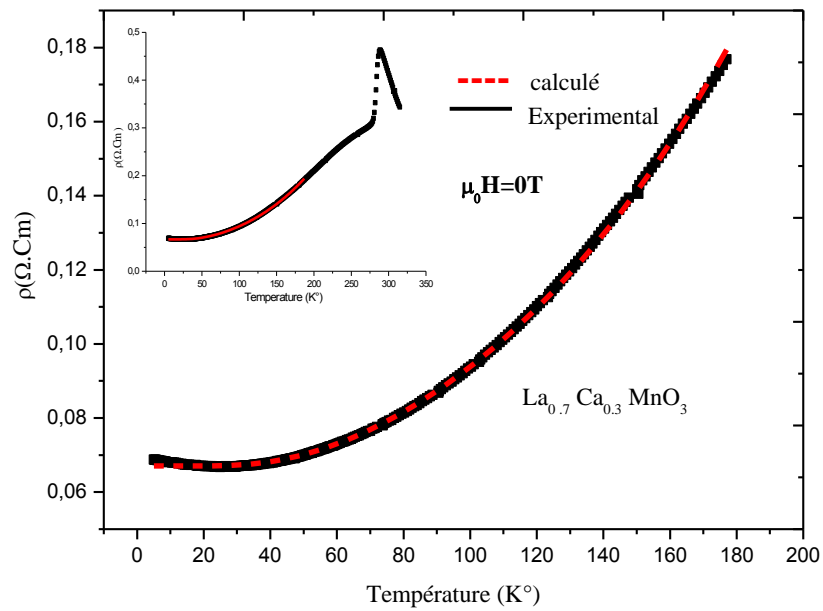


Figure IV-12- Fit de courbe de résistivité à basses températures sous champ nul du composé LC_0 avec l'équation I-23.

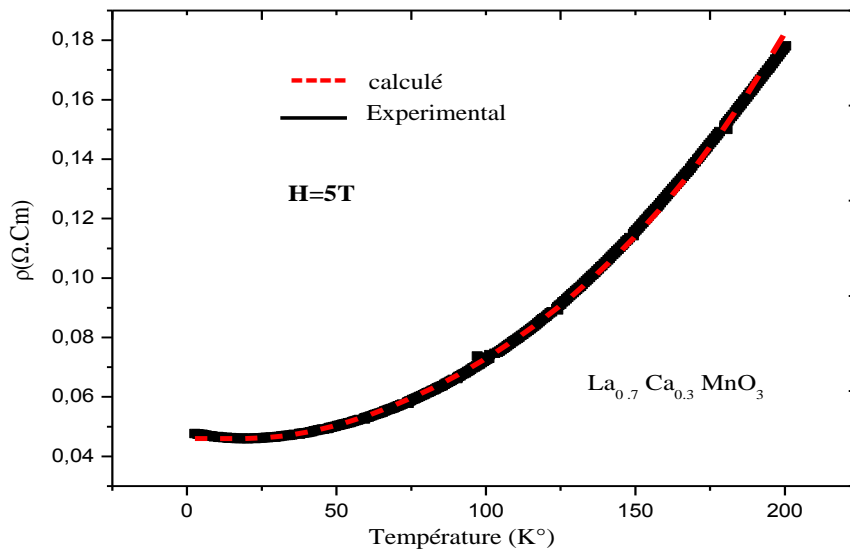


Figure IV-13- Fit de la courbe de résistivité à basses températures sous 5 Tesla du composé LC_0 avec l'équation I-23.

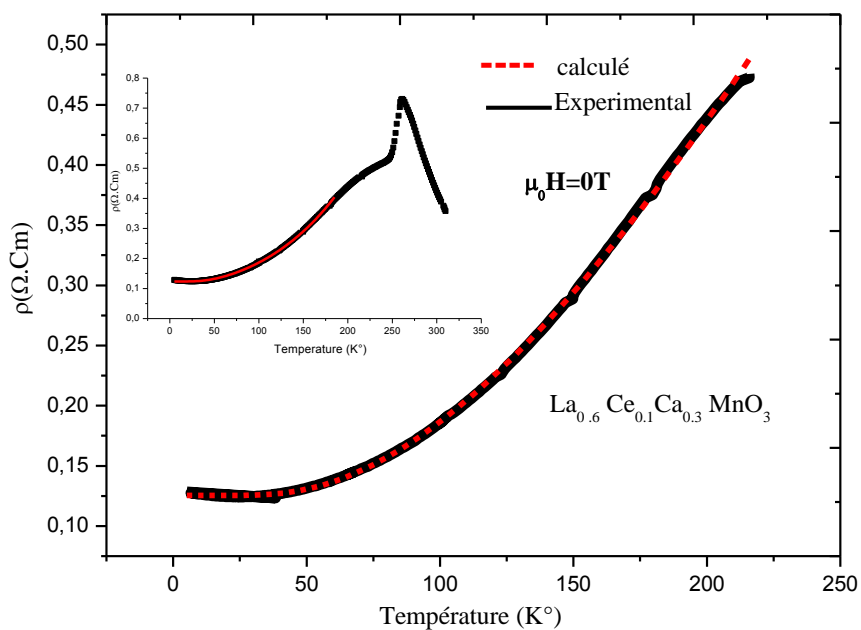


Figure IV-14- Fit de courbe de résistivité à basses températures sous champ nul

du composé $\text{LC}_{0.1}$ avec l'équation I-23.

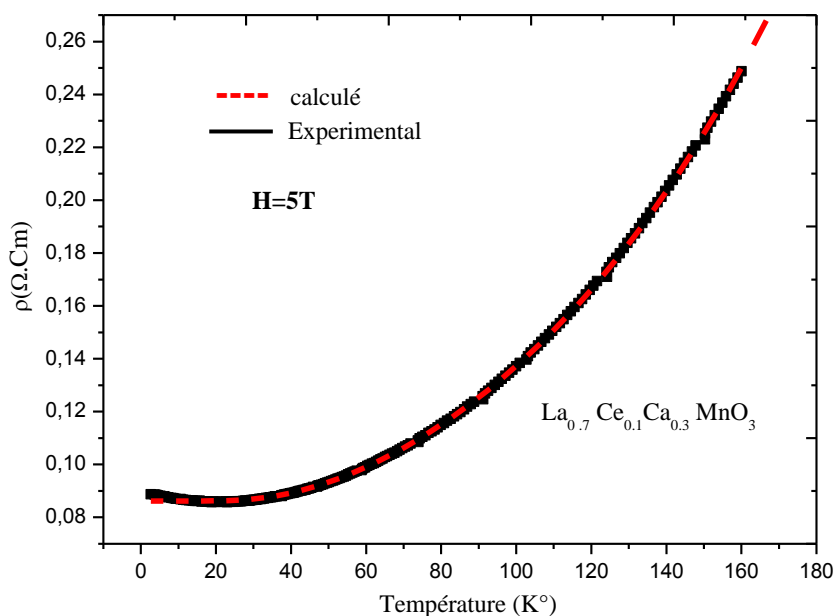


Figure IV-15- Fit de la courbe de résistivité à basses températures sous 5 Tesla

du composé $\text{LC}_{0.1}$ avec l'équation I-23.

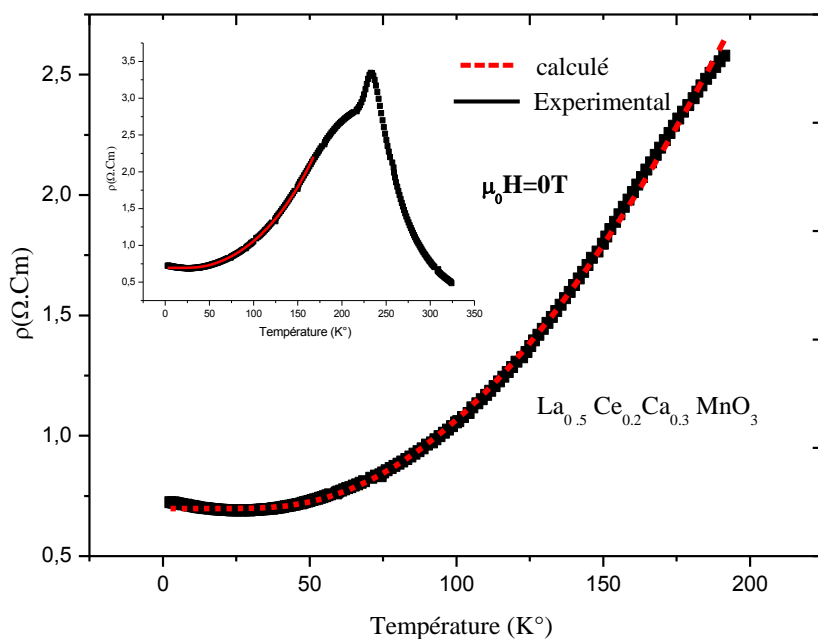


Figure IV-16- Fit de courbe de résistivité à basses températures sous champ nul du composé $\text{LC}_{0.2}$ avec l'équation I-23.

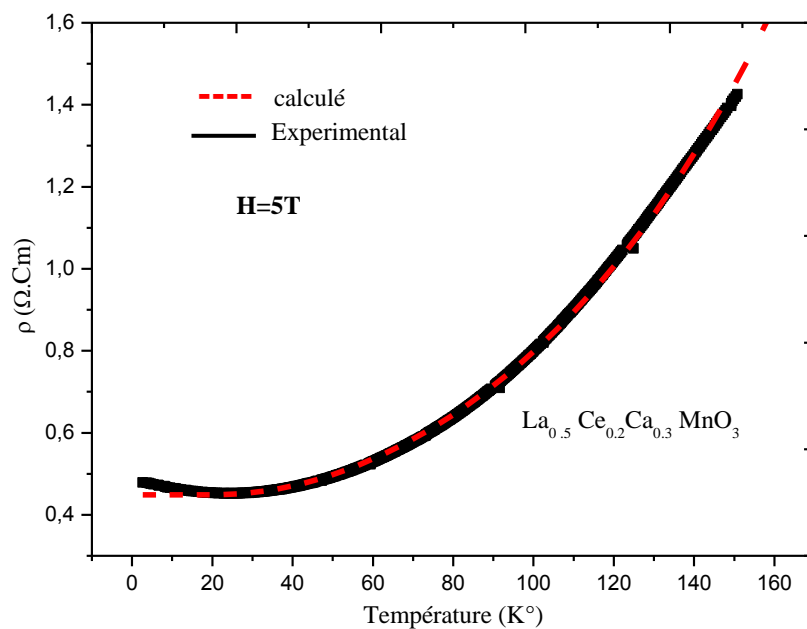


Figure IV-17- Fit de courbe de résistivité à basses températures sous 5 Tesla du composé $\text{LC}_{0.2}$ avec l'équation I-23.

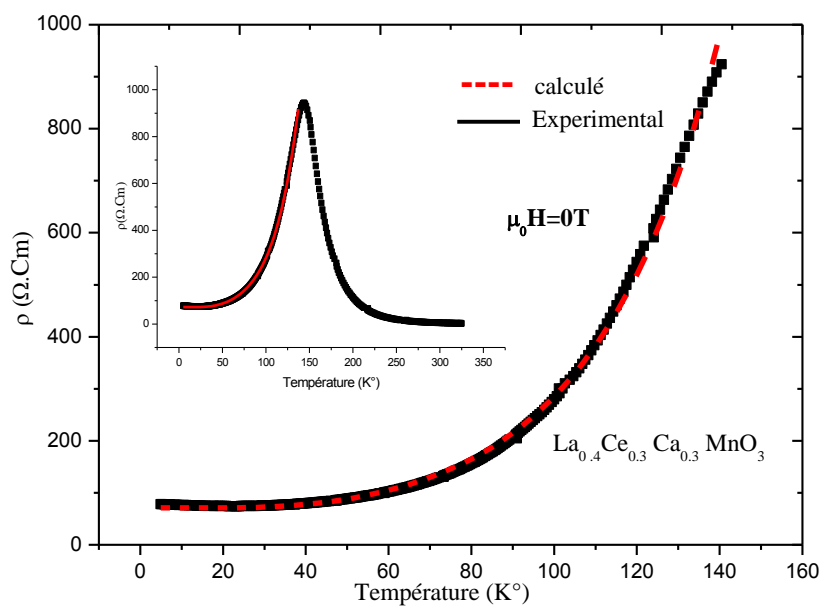


Figure IV-18- Fit de la courbe de résistivité à basses températures sous champ nul

du composé $\text{LC}_{0.3}$ avec l'équation I-23.

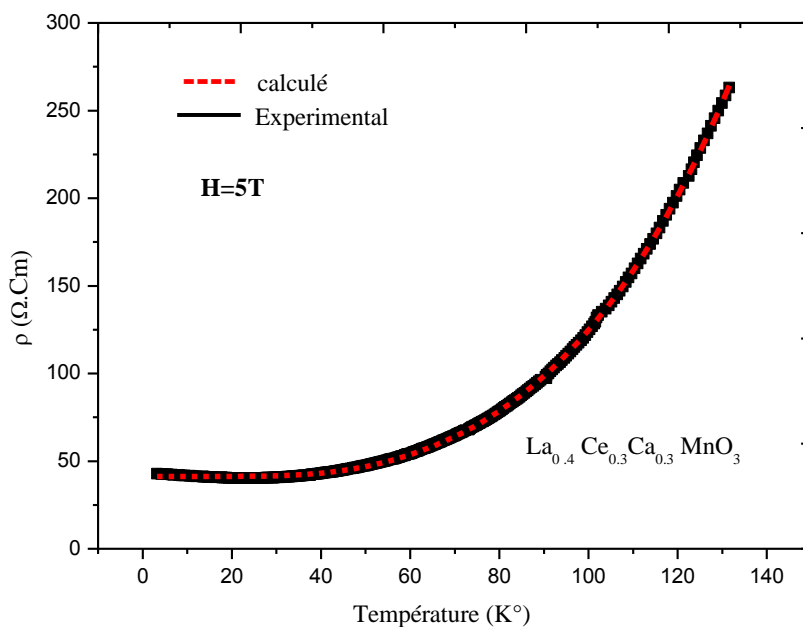


Figure IV-19- Fit de la courbe de résistivité à basses températures sous 5 Tesla du composé $\text{LC}_{0.3}$ avec l'équation I-23.

IV-I-1-3-1-b- Comportement à hautes températures ($T > T_p$)

Le mécanisme de conduction à hautes températures peut être décrit par différents modèles. Afin d'expliquer ce comportement juste après la température de transition T_p , nous avons utilisé le modèle de conduction par saut à distance variable à trois dimensions (3D VRH) de Mott [184] donné par l'équation :

$$\rho = \rho_0 \exp (T_{Mott} / T)^{1/4} \dots\dots\dots (IV- 2)$$

Avec $T_{Mott} = 16 a^3 / K_B N(E_F)$ où $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, a est le rayon de localisation des porteurs de charge qui est égal à 2.22 nm^{-1} (calculé par Viret et al. [185]).

Ce model est utilisé dans une gamme de température comprise entre T_p et $\theta_D/2$, où θ_D représente la température de Debye. Cette dernière est obtenue à partir de la courbe $\ln(\rho/T)$ vs. $(1/T)$ illustrée dans les figures IV-20 et IV-21.

La courbe de simulation de la courbe $\ln(\rho)$ vs. $(T^{-1/4})$ avec le modèle VRH (3D) du composé $LC_{0.3}$ est donnée sur la figure IV-22.

Dans le domaine $T > \theta_D/2$, nous avons utilisé le modèle de conduction par le petit saut adiabatique de polaron (ASPH) donnée par l'équation I-26 décrite dans le chapitre I.

Les courbes de simulation de tous les composés avec le modèle ASPH sont illustrées sur les figures de IV-23 à IV-30. Les résultats du fit des courbes de résistivité obtenues sont résumés dans le tableau IV-7.

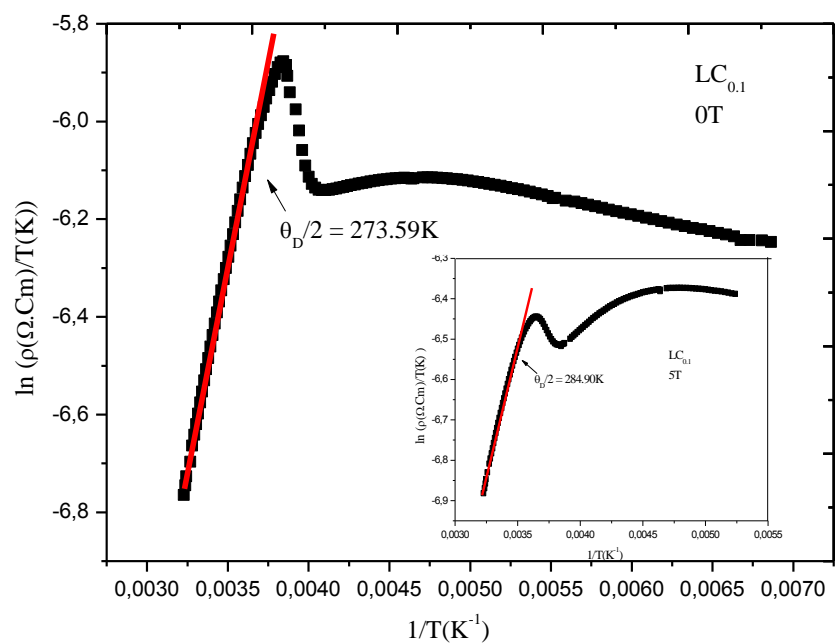
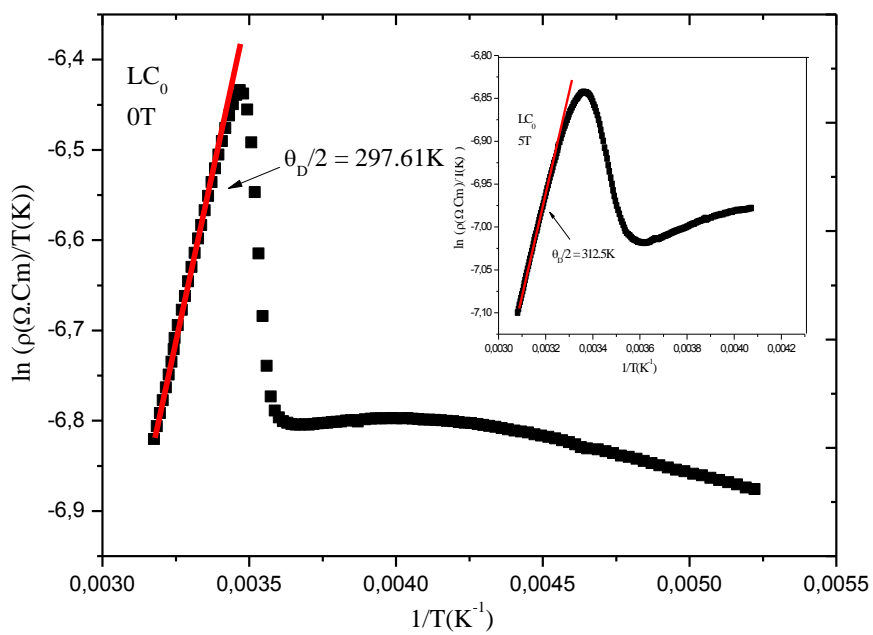


Figure IV-20 : Détermination de la température de Debye des composés LC_0 et $LC_{0.1}$

Sous $H=0$ et $5T$

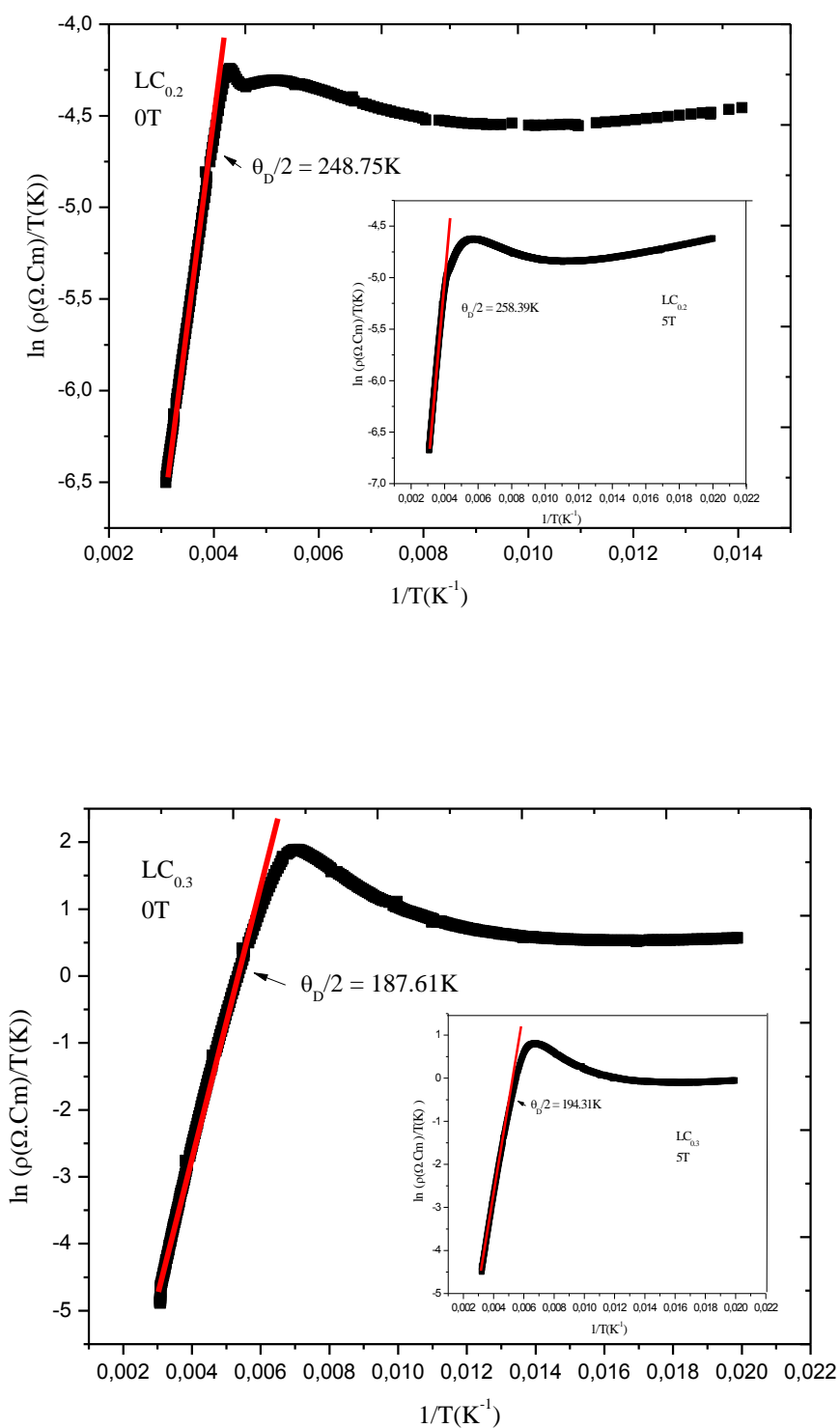


Figure IV- 21 : Détermination de la température de Debye des composés $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$

Sous $H=0$ et 5T

	$\theta_D/2(K)$	$\rho_0(\Omega cm)$	$E_a (mev)$	$T_{Mott} (K)$	$N(E_F)(eV^{-1} Cm^{-3})$	
	0T	297.61	9.766×10^{-6}	128.074	8.023×10^6	2.529×10^{20}
LC_0	5T	312.50	2.278×10^{-5}	100.508	2.445×10^6	8.301×10^{20}
	0T	273.59	3.841×10^{-6}	152.659	9.806×10^6	2.069×10^{20}
$LC_{0.1}$	5T	284.90	8.516×10^{-6}	128.142	2.735×10^6	8.063×10^{20}
	0T	248.75	2.928×10^{-6}	175.551	65.72×10^6	0.308×10^{20}
$LC_{0.2}$	5T	258.39	5.957×10^{-6}	150.787	20.24×10^6	1.002×10^{20}
	0T	187.61	4.138×10^{-5}	163.948	127.5×10^6	0.159×10^{20}
$LC_{0.3}$	5T	194.31	3.235×10^{-5}	164.930	66.73×10^6	0.304×10^{20}

Tableau IV-7 : Résultats de simulation des courbes de résistivité à haute température des composés LC_0 , $LC_{0.1}$, $LC_{0.2}$ et $LC_{0.3}$ ($H=0$ et 5T)

On note une augmentation de T_{Mott} par le dopage, contrairement à la densité d'état qui diminue. Ceci montre que la capacité de conduction est réduite lors du dopage par le Cérium. Cependant, T_{Mott} diminue lorsqu'on applique le champ magnétique et la densité d'état augmente. Ceci peut être dû à la suppression de la diffusion magnétique de domaine par l'application du champ magnétique. Les grandes valeurs de la densité d'état indiquent un comportement de saut adiabatique des porteurs de charge selon Jung [186]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux des autres auteurs [187-189].

D'autre part, le dopage entraîne une diminution de la résistivité résiduelle et une augmentation de l'énergie d'activation, à l'exception du composé $LC_{0.3}$, où l'on note une augmentation de la résistivité résiduelle et une diminution de l'énergie d'activation. Ainsi, nous pouvons dire que le désordre est plus important dans ce composé.

L'application du champ magnétique provoque l'augmentation de la résistivité résiduelle et la diminution de l'énergie d'activation E_a (pour $x=0$, 0.1 et 0.2), ceci peut être dû à la diminution de la localisation des porteurs de charge sous l'influence de champ magnétique [166]. Cependant, pour $x=0.3$ on note une diminution de la résistivité résiduelle et une légère augmentation de l'énergie d'activation par l'application du champ magnétique. Le dopage par le Cérium dans le site de Lanthane provoque une perturbation dans l'interaction

ferromagnétique du double échange (DE) et l'interaction antiferromagnétique de super échange (SE), ce qui conduit à la variation de l'énergie d'activation [190-193].

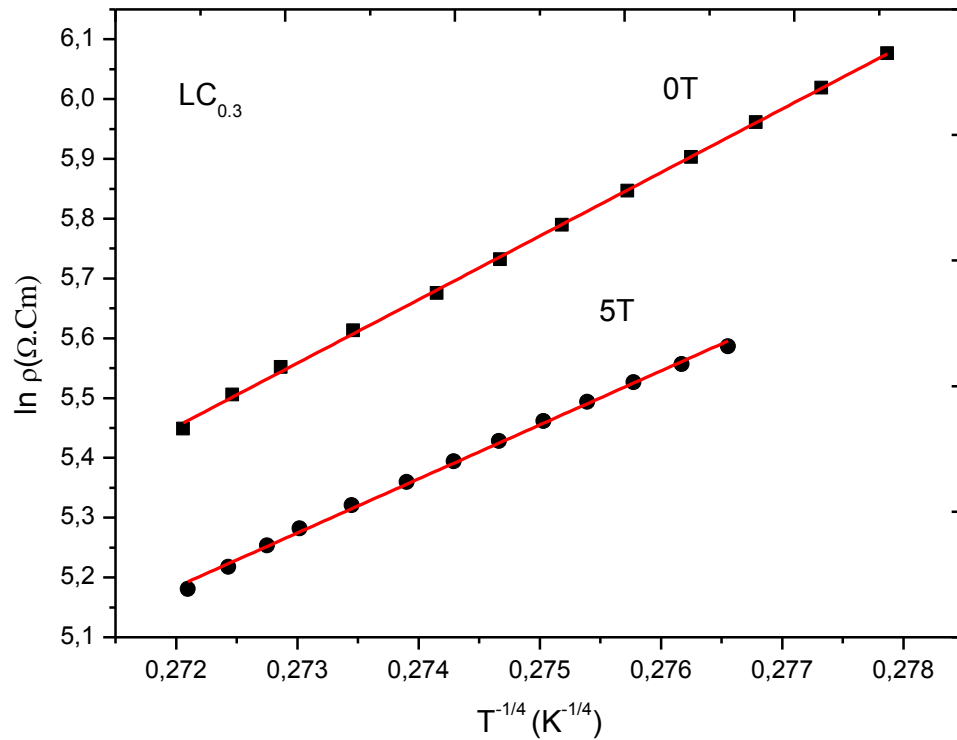


Figure IV- 22 : Simulation de la courbe $\ln(\rho)$ vs. $T^{-1/4}$ par le model de Mott's 3D VRH dans le domaine de température $T_P < T < \theta_{D/2}$ du composé $LC_{0.3}$.

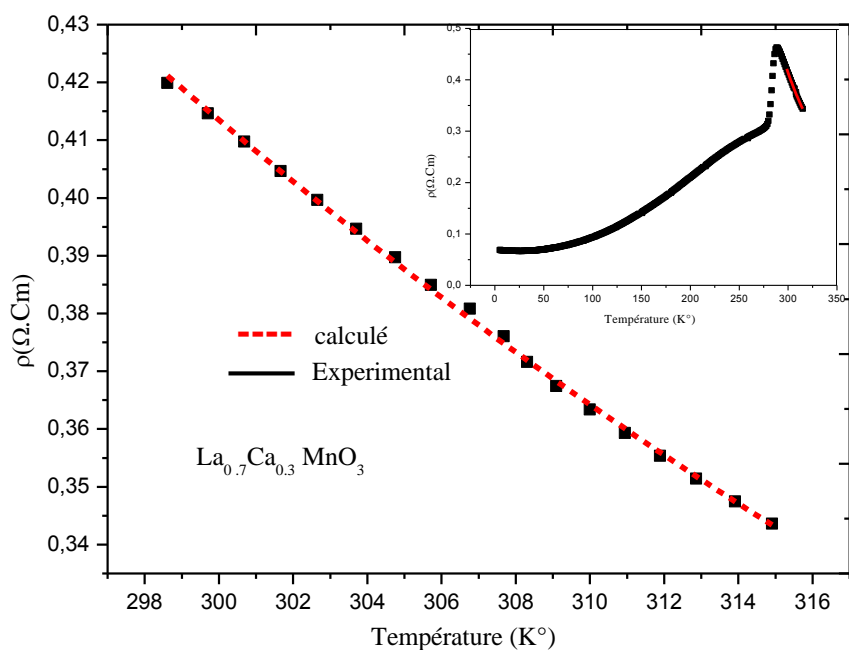


Figure IV-23 : Fit de la courbe de résistivité du composé LC_0 , à haute température sous champ nul dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

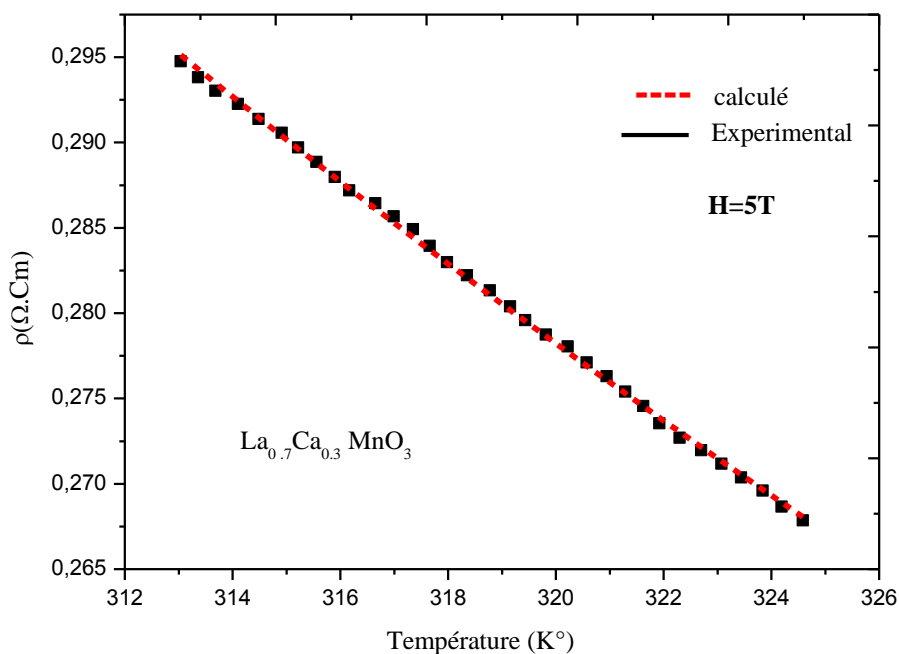


Figure IV-24 : Fit de la courbe de résistivité du composé LC_0 , à haute température sous 5Tesla dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

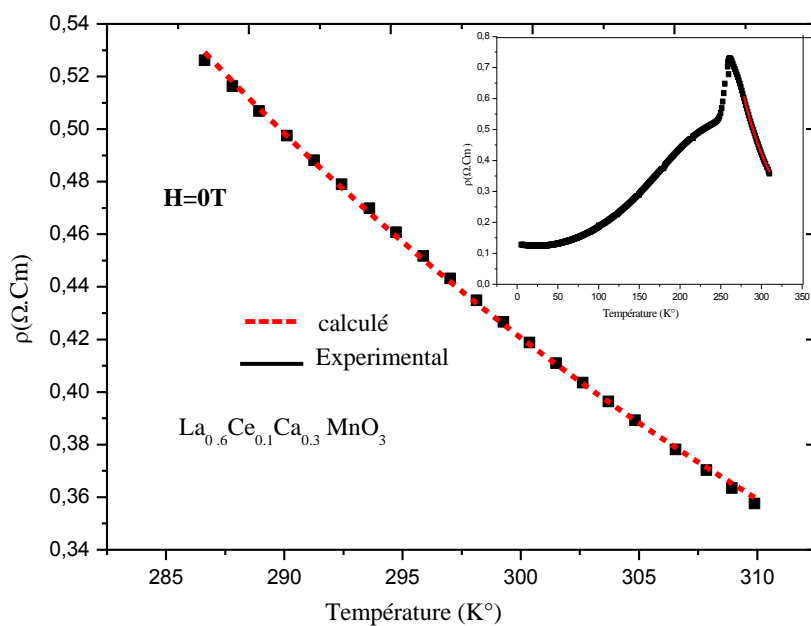


Figure IV-25: Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.1}$, à haute température sous champ nul dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

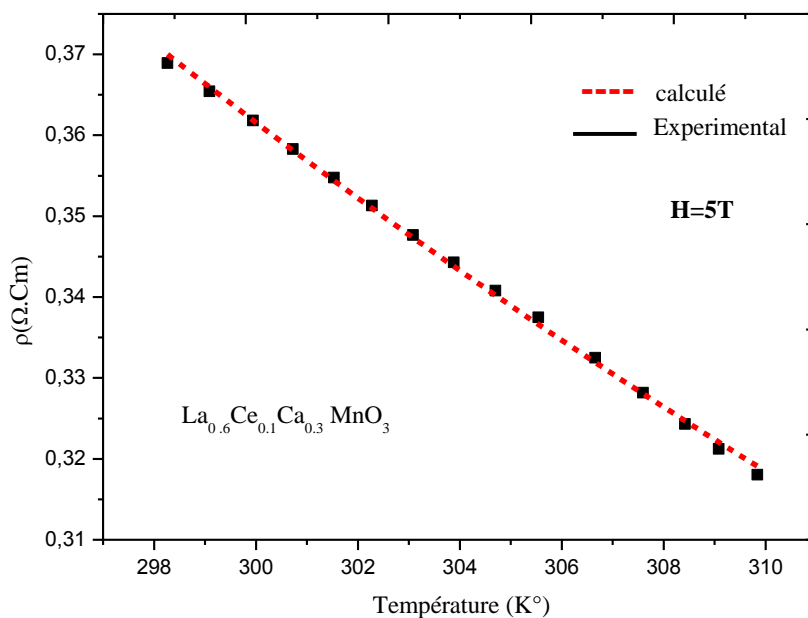


Figure IV-26: Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.1}$, à haute température sous 5Tesla dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

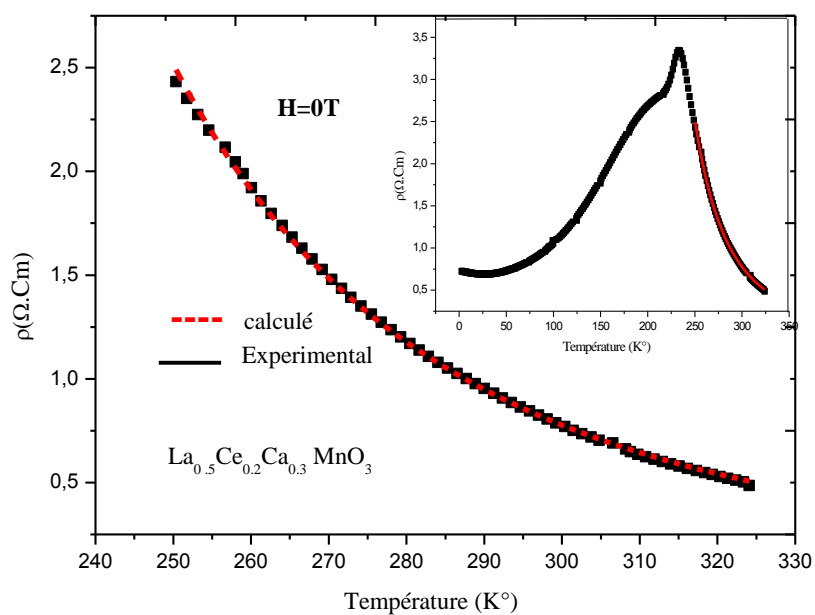


Figure IV-27 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.2}$, à haute température sous champ nul dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

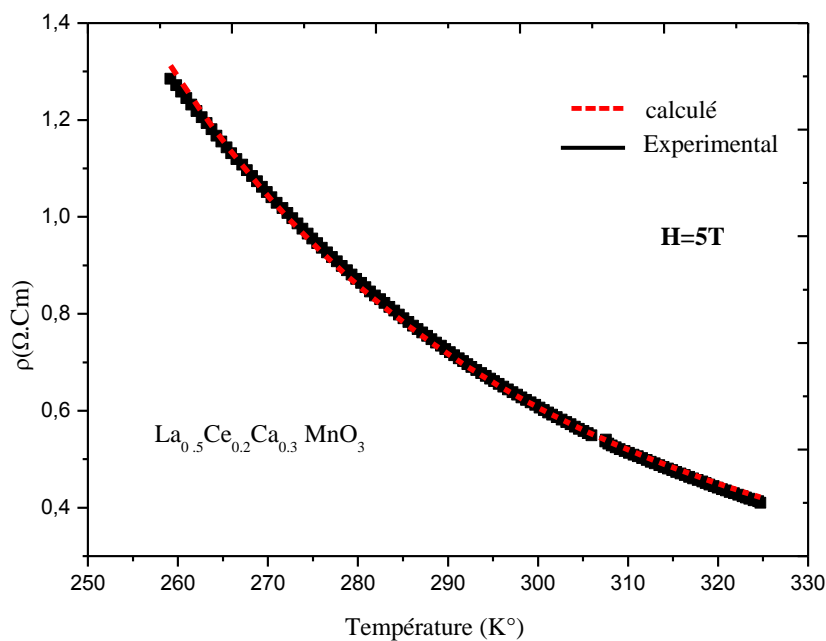


Figure IV-28 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.2}$, à haute température sous 5Tesla dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

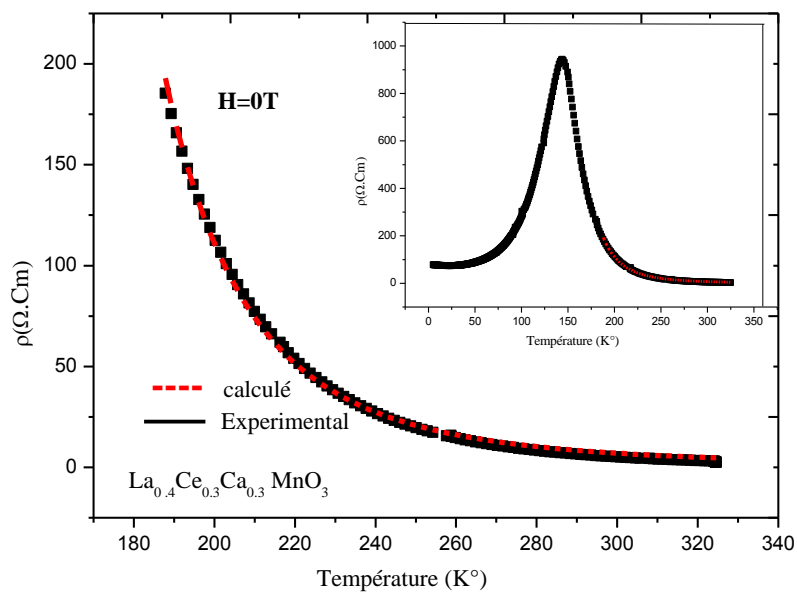


Figure IV-29 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.3}$, à haute température sous champ nul dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

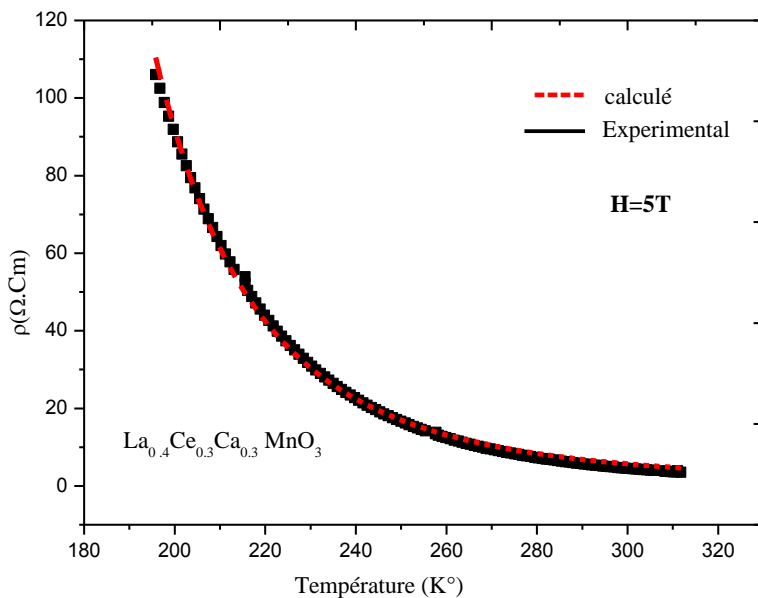


Figure IV-30 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LC}_{0.3}$, à haute température sous 5Tesla dans le domaine de température $T > \theta_{D/2}$

IV-I-1-3-1-c- Simulation dans toute la gamme de température (modèle de percolation)

Nous avons étudié le mécanisme de magnéto-transport du composé $LC_{0.3}$ dans toute la gamme de température en utilisant le modèle de percolation (décrit dans le chapitre I) donné par l'équation (I-28).

Selon cette approche le mécanisme de magnéto-transport est essentiellement généré par une compétition entre la région ferromagnétique et paramagnétique

Dans la région paramagnétique, nous avons utilisé le model de conduction par le petit saut adiabatique de polarons (ASPH) donné par l'équation (I-26), et dans la région ferromagnétique, nous avons utilisé l'équation (I-23) qui tient compte des interactions électron –électron et électron-magnon.

La figure IV-31 montre le fit de la courbe de résistivité du composé $LC_{0.3}$ dans toute la gamme de température. Les résultats du fit sont résumés dans le tableau IV-8.

D'après la figure IV-31, il est clair que cette équation simule bien le mécanisme de magnéto-transport du composé $LC_{0.3}$ dans toute la gamme de température.

L'application du champ magnétique provoque une diminution de la résistivité résiduelle et de la différence d'énergie à 0K (U_0), ainsi qu'une augmentation de l'énergie d'activation E_a et T_c^{mod} . L'augmentation de T_c^{mod} est en relation avec l'augmentation de la température T_P , qui se décale vers les plus hautes températures par l'application du champ magnétique. Sous champ nul, $T_c^{mod}=153K$ et $T_P=144K$, celles-ci augmentent à 167.35K et 155K, respectivement, pour $H=5T$. Ces résultats sont on bonne corrélation avec ceux d'autres auteurs [194,195].

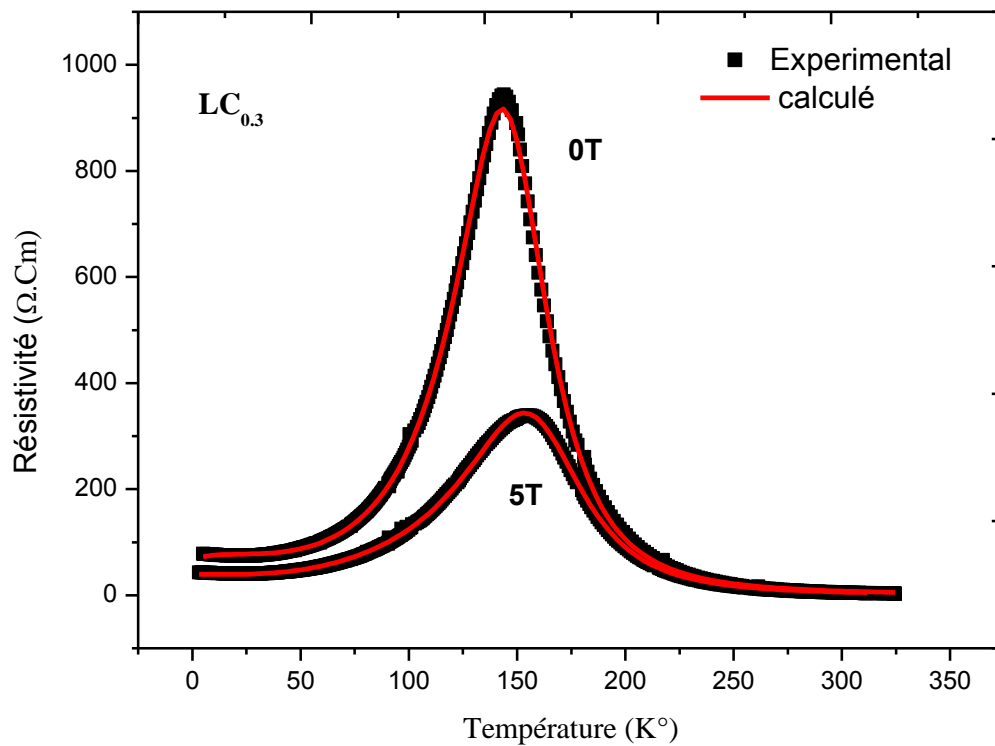


Figure IV-31 : Fit de la courbe de résistivité du composé $LC_{0.3}$ dans toute la gamme de température sous 0 et 5Tesla

$LC_{0.3}$	0T	5T
ρ_0 ($\Omega.Cm$)	5.581×10^{-5}	1.700×10^{-5}
E_a/K_b (K)	1807.723	1910.920
ω_0 (eV)	0.020	0.013
U_0/K_b (K)	2963.99	2713.086
T_C^{mod} (K)	153.872	167.350

Tableau IV-8 : Résultats du fit par le modèle de percolation pour le composé $LC_{0.3}$.

Partie II

IV-II-2- Etude de la série $\text{La}_{0.55-x} \text{Y}_x \text{Bi}_{0.15} \text{Ca}_{0.3} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$)

IV-II-2-1- Etude structurale et microstructurale

IV-II-2-1-a- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de DRX obtenus pour chaque échantillon sont représentés sur la figure IV-32. Les composés $\text{La}_{0.55-x} \text{Y}_x \text{Bi}_{0.15} \text{Ca}_{0.3} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$) seront notés ci-après par LBCM ($x=0$), $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$ ($x=0.1$) et $\text{LY}_{0.2}\text{BCM}$ ($x=0.2$), respectivement.

L'analyse des pics observés, montre que la majorité des pics caractéristiques des phases obtenues après l'élaboration des échantillons sont présents avec des intensités considérables. Les composés ainsi obtenus sont monophasés et cristallisent dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma (N°62). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [196-197].

La superposition des diagrammes calculés et observés obtenus par le logiciel jana 2006 sont illustrés sur la figure IV-33. Les résultats d'analyse sont résumés dans le tableau IV-9.

On note une diminution du volume, du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ ainsi que du facteur de tolérance t . Ce résultat est dû au dopage par Y^{3+} (1,019Å) qui possède un rayon ionique plus petit que celui de La^{3+} (1,36Å) [170]. Cette différence de taille provoque des distorsions de l'octaèdre MnO_6 qui mène à une structure moins symétrique que celle du composé non dopé, entraînant une diminution du facteur de tolérance [114, 199].

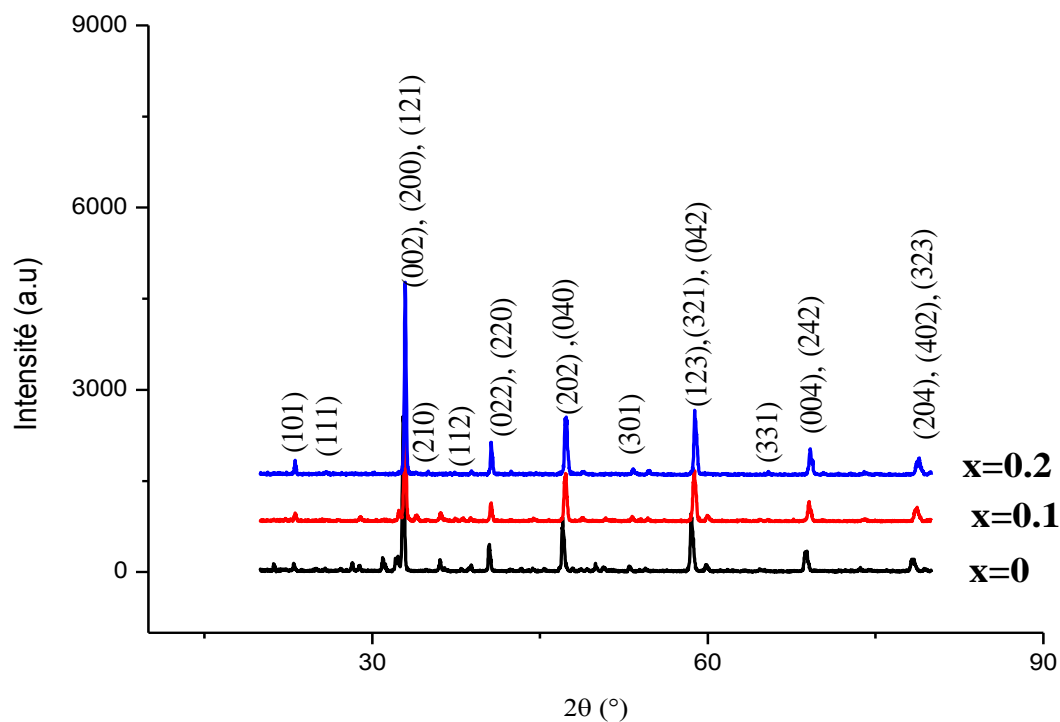


Figure IV-32 : Digrammes de DRX des composés $La_{0.55-x}Y_xBi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$
($x=0, 0.1, 0.2$)

Composés	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$R_F(\%)$	$R_{WP}(\%)$	Gof	$\langle r_A \rangle$	t
LBCM	5.4587(5)	5.4445(5)	7.7289(5)	229.7(3)	17.89	28.62	2.02	0.434	0.66
$LY_{0.1}BCM$	5.4407(4)	5.4245(3)	7.7002(5)	227.3(1)	14.36	23.74	1.57	0.319	0.62
$LY_{0.2}BCM$	5.4323(3)	5.4374(4)	7.6644(2)	226.4(7)	7.34	11.30	0.90	0.311	0.61
Type de structure	Orthorhombique								
Groupe d'espace	Pnma								

Tableau IV-9 : Résultats d'affinement par le logiciel Jana 2006.

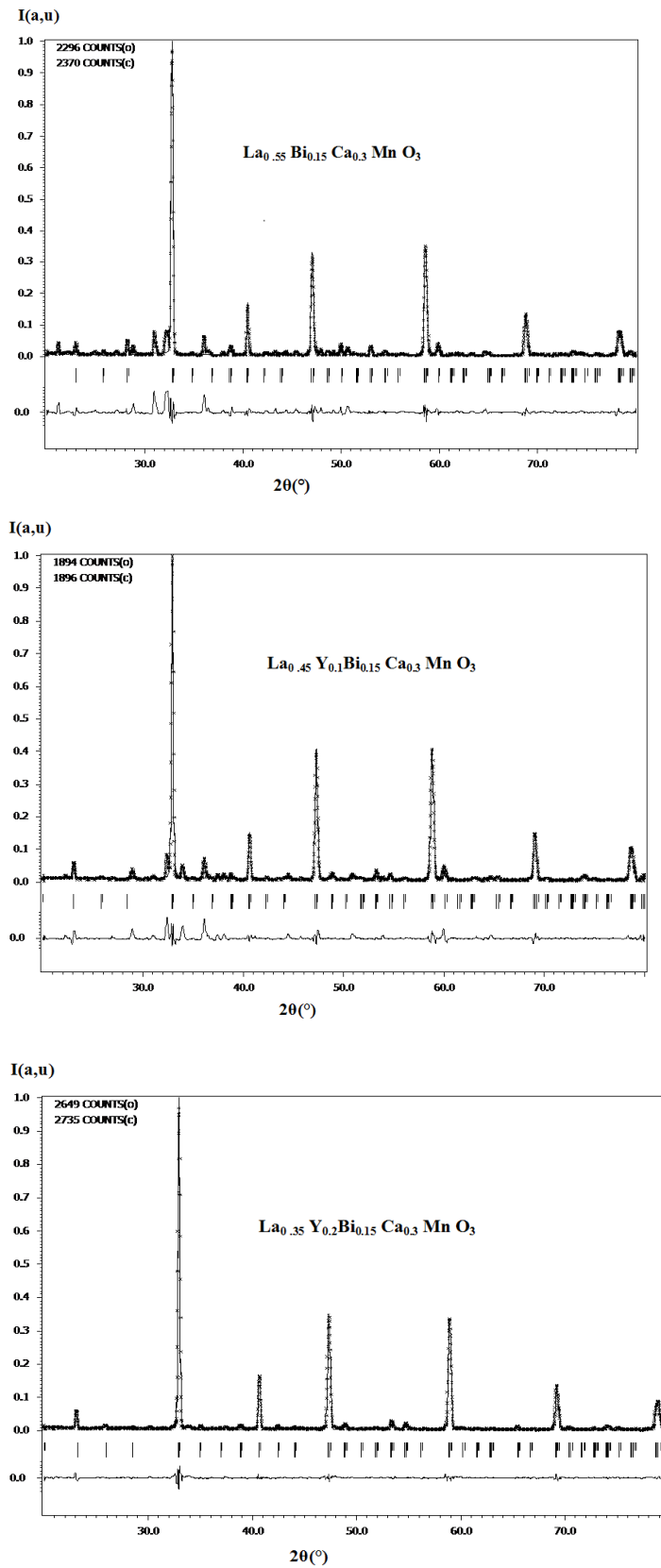


Figure IV-33- Superposition des diagrammes de DRX calculés et observés des échantillons LBCM , $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$, $\text{LY}_{0.2}\text{BCM}$.

IV-II-2-1-b- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation microstructurale des composés a été réalisée avec des grossissements x3000. Les images obtenues sont données dans la figure IV-34. On observe clairement un changement de la taille des grains et de la microstructure des composés par le dopage.

La taille des grains est comprise entre 2 et 10 μm . Cette dernière augmente avec le dopage et change de forme pour un taux de 0.2, les grains prennent une forme allongée, sous forme de bâtonnets de différentes dimensions. Ces derniers forment un réseau granulaire parfaitement connecté.

La taille des grains est aussi calculée à partir des diagrammes de Rayons X en utilisant la formule de Scherrer. Celle-ci est de 34.5, 54.1 et 50.5 nm pour LBCM, $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$ et $\text{LY}_{0.2}\text{BCM}$, respectivement. Ces valeurs sont plus petites que celles déterminées par MEB. Ceci est dû au fait que l'observations par des techniques d'imagerie telles que le MEB donnent souvent la taille des particules secondaires par contre l'élargissement des raies de l'analyse de rayons X révèle la taille des particules primaires [114, 196]. On note également une augmentation de la porosité dû à l'augmentation du taux du dopage.

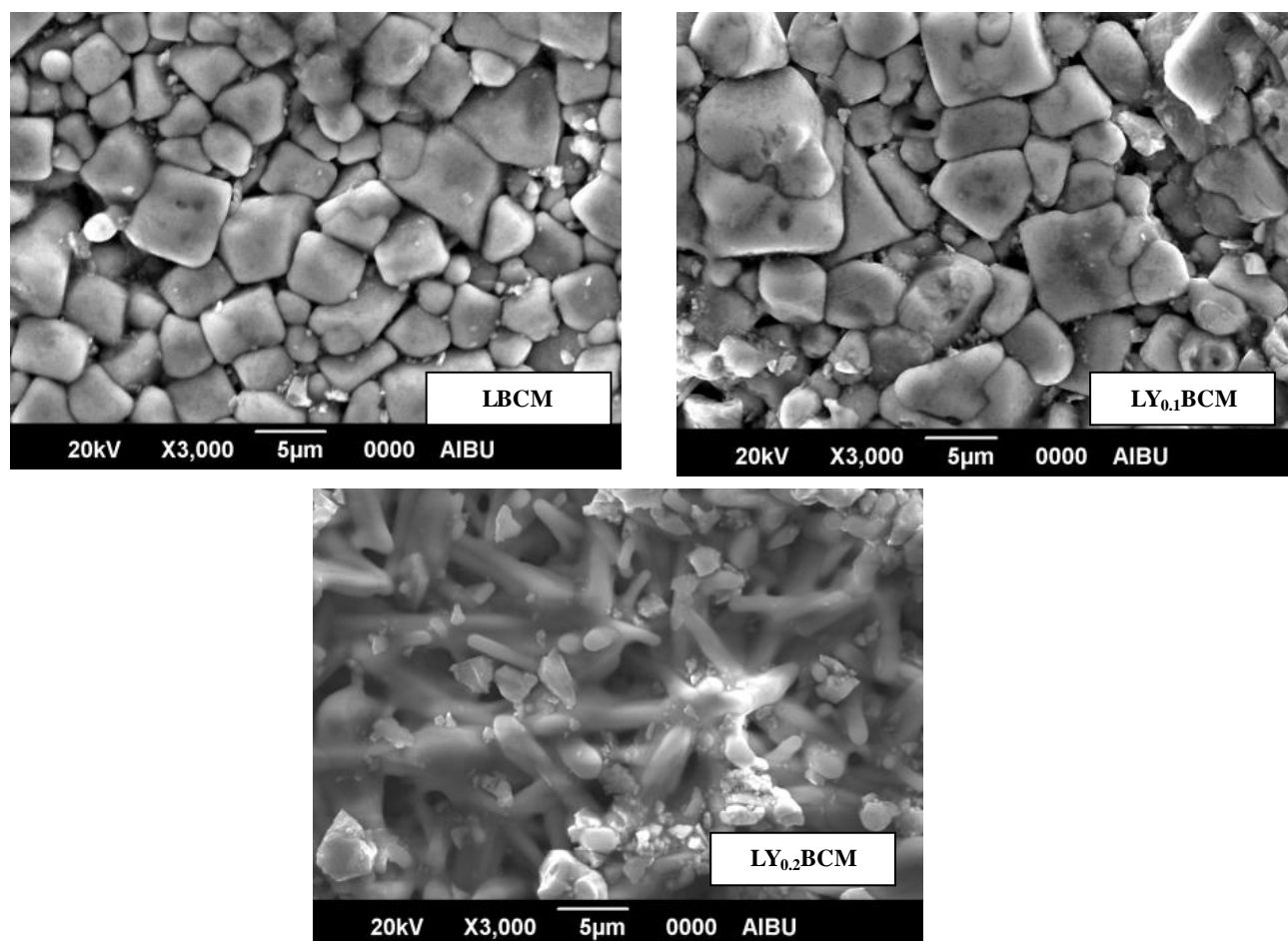
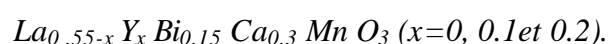


Figure IV-34- Images MEB des composés



IV-II-2-1-c- Analyse par spectroscopie EDAX

Les spectres de l'analyse EDAX de tous les composés sont illustrés dans la figure IV-35. Tous les éléments utilisés au cours de la préparation de nos échantillons sont bien présents. On note également la présence du carbone à 0.277 Kev ainsi que du silicium à 1.740 Kev et 1.837 Kev de la même manière que la série précédente.

On voit bien la présence de l'yttrium dans les deux composés dopés (LY_{0.1}BCM et LY_{0.2}BCM) à 1.92 Kev et 1.99 Kev mais avec une intensité faible en relation avec la faible quantité de cet élément dopant prise dans l'élaboration.

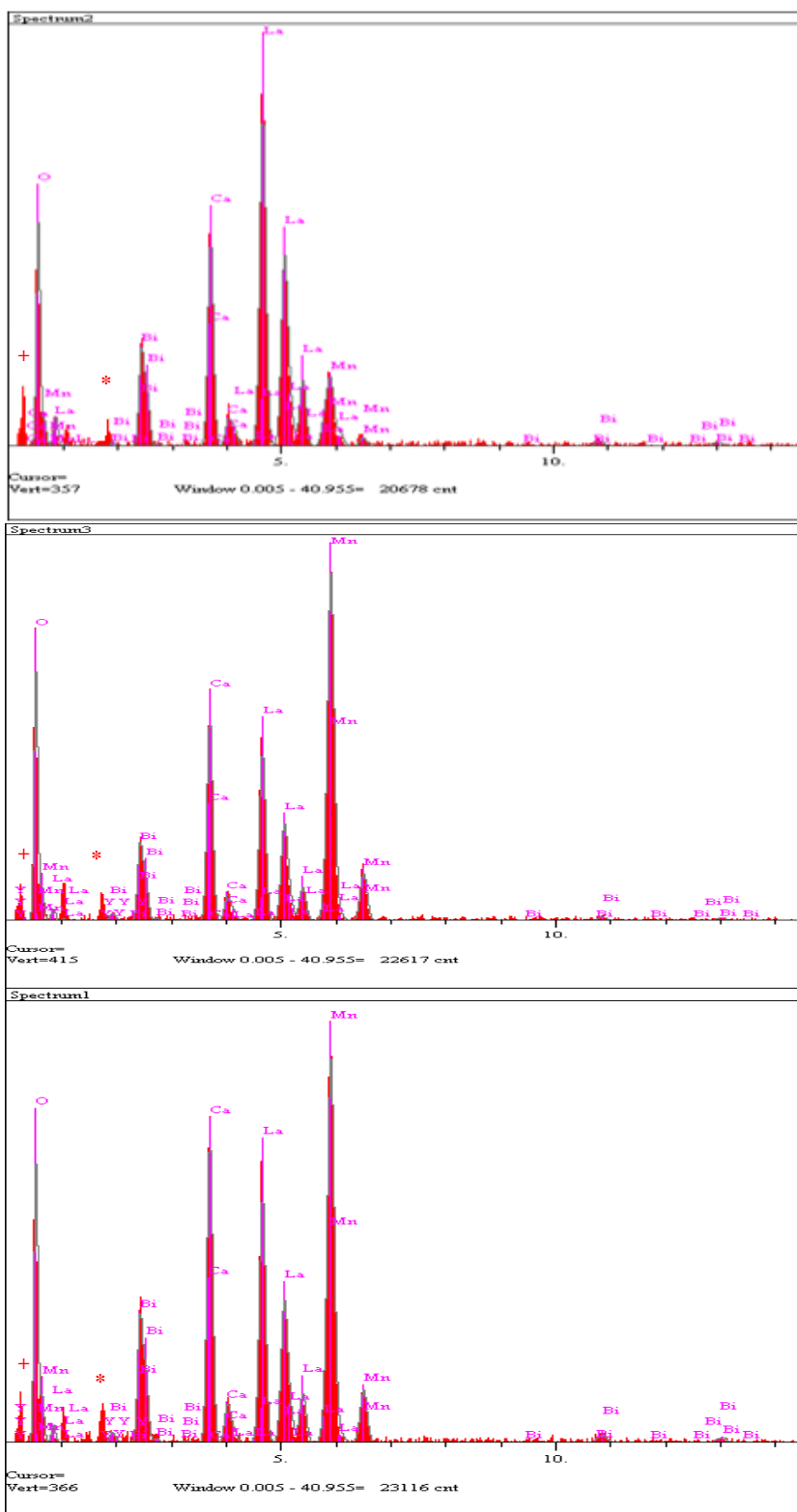


Figure IV-35 : Spectres EDAX des composés $LBCM$, $LY_{0.1}CM$, $LY_{0.2}CM$.

IV-II-2-2- Résistivité électrique et magnétorésistance

IV-II-2-2-1- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique

L'influence du dopage par l'Yttrium (Y) sur les propriétés électriques des composés élaborés a été étudiée par les mesures de résistivité et de magnétorésistance en fonction de la température en appliquant un champ magnétique de 1 à 5T. Ces mesures ont été effectuées à l'aide de la technique de mesure par quatre points décrite dans le chapitre III. Les figures IV-36, IV-37, IV-38 montrent l'évolution de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique pour nos échantillons.

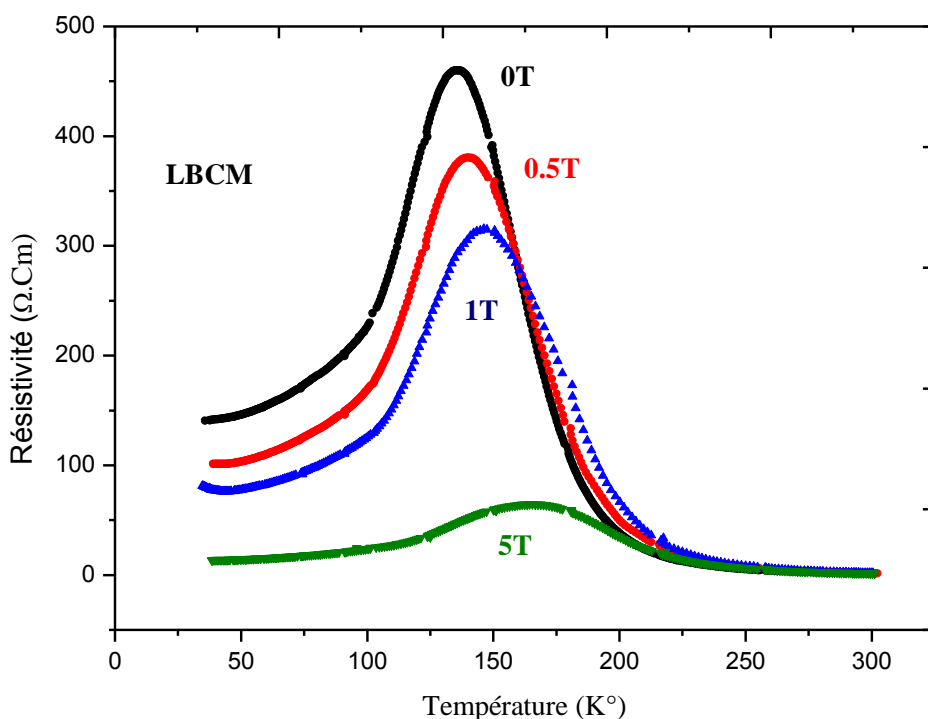


Figure IV-36 : Résistivité en fonction de la température du composé LBCM

Sous différents champs magnétiques.

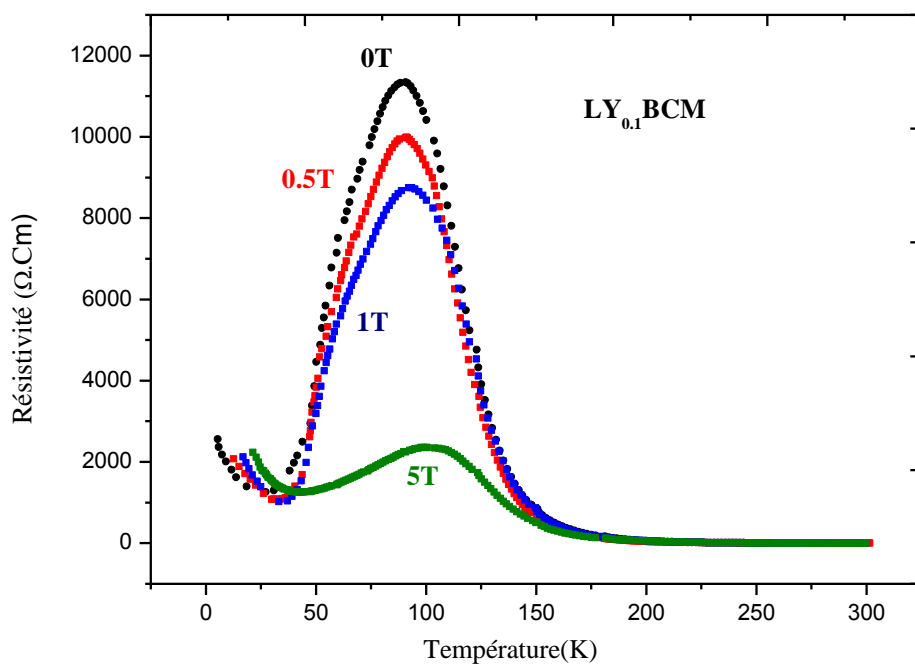


Figure IV-37 : Résistivité en fonction de la température du composé $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$ Sous différents champs magnétiques.

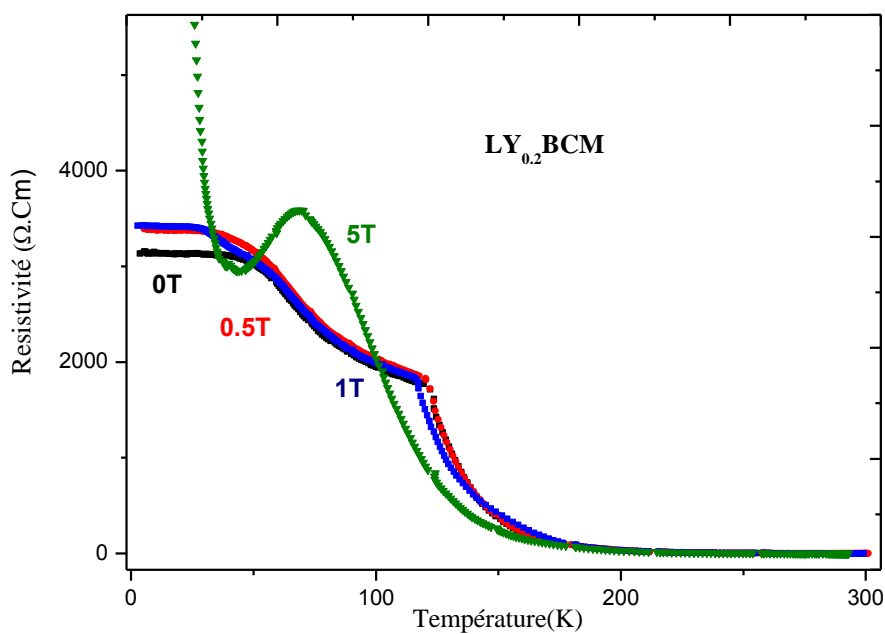


Figure IV-38 : Résistivité en fonction de la température du composé $\text{LY}_{0.2}\text{BCM}$ Sous différents champs magnétiques

D'après les résultats de mesures de la résistivité, on note que l'effet CMR est bien présent dans tous les composés. La transition isolant-métal à la température T_P est clairement observée.

Un minimum de résistivité à basse température est enregistré pour le composé, $LY_{0.1}BCM$. En absence du champ magnétique, ce minimum est observé aux alentours de 27K (T_{min}) pour $x=0.1$. Des cas similaires ont été observés dans différents composés dopés en couches minces [86, 200-202].

Cependant, ce minimum de résistivité a été observé auparavant dans les alliages des métaux nobles formé d'impuretés magnétiques (tels que : Cr, Fe, Mn, Mo, Os) dopés par d'autres éléments non magnétiques (Cu, Ag, Au) [202], ceci donne naissance à des interactions entre les atomes magnétiques et les électrons de conduction. Ce phénomène a été expliqué par Jun Kondo d'où le nom de ce mécanisme "effet Kondo"[203].

Selon la théorie de Lee et Ramakrishnan [204], un tel comportement peut être attribué aux interactions électron-électron qui résultent de l'inhomogénéité.

Ceci dit, l'explication de ce minimum de résistivité reste un peu complexe. Plusieurs théories ont été proposées par différents auteurs qui présentent des explications selon la nature du composé étudié. En effet, selon Rozenberg et al. [205] ainsi que Xu et al.[47], le minimum de résistivité observé à basses températures peut être dû à la concurrence entre les faibles états localisés tandis que Kumar et al. [202] explique ce phénomène par les interactions électrons-électrons et électrons-phonons.

Dans le cas du composé $LY_{0.2}BCM$, la transition isolant- Métal disparaît. Ce composé possède un comportement isolant dans toute la gamme de température. Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux d'autres auteurs [206]. Le dopage par l'yttrium avec un taux $x \geq 0.2$ donne un comportement isolant au composé dopé à cause du désordre provoqué par le dopage sur le site A.

Cependant, l'application d'un champ magnétique plus fort (5T) donne naissance à une autre transition I-M aux alentours de $T_{IM} = 67.73$ K avec un minimum de résistivité observé à basses températures. Ce phénomène a été également observé dans le composé $La_{0.67-x}Eu_xCa_{0.33}MnO_3$ [207]. Ce comportement peut être expliqué par une modification du réseau cristallin dû au dopage sur le site de Lanthane par un ion de rayon inférieure tel que Y ou bien Eu. Ceci entraîne des déformations de l'octaèdre MnO_6 et diminue l'angle $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$.

Par conséquent, la probabilité de transfert de charge entre l'ion Mn et les autres ions diminue. Ce qui provoque la disparition de la transition isolant-métal. Ce comportement a été aussi observé par W.J. Li et al. [208] dans les composés $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnCu}_{0.02}\text{O}_3$. Cet état isolant a été expliqué par un excès de cuivre. Ainsi l'application d'un champ magnétique plus fort conduit à un ordre de charge et un ordre orbital dans la région paramagnétique, provoquant ainsi une transition isolant-métal [209].

On remarque aussi que le dopage par Y provoque une diminution de la température de transition isolant-métal (T_P), similaire au résultat obtenu par Vashny et al. [123].

On note également que le champ magnétique provoque une diminution de la résistivité provoquant l'effet CMR. La valeur de résistivité est de $456.89 \Omega \cdot \text{cm}$ à $T=136\text{K}$ pour le composé non dopé LCM. En appliquant un champ magnétique de 5T, la résistivité diminue et prend la valeur de $48.5 \Omega \cdot \text{cm}$ à la même température. Aussi, la température de transition I-M (T_{IM}) est enregistrée à 136.62 K à 0T et augmente avec l'augmentation du champ magnétique pour prendre la valeur de 164.43 K sous un champ magnétique de 5T. Toutes les valeurs de résistivité et des températures de transition sont regroupées dans le tableau IV-10.

En variant le champ magnétique de 0 à 5T, on favorise énergétiquement la phase ferromagnétique par rapport à la phase paramagnétique. En conséquence, le domaine ferromagnétique augmente grandement. Ainsi la température de transition I-M se décale vers les plus hautes températures et la dispersion des porteurs de charges s'affaiblit, ce qui provoque la diminution de la résistivité [209].

<i>Composé</i>	U_0H	$T_P(K)$	$\rho(\Omega.Cm) / T_P$
LBCM	0	136.627	459.894
	0.5	139.972	380.429
	1	146.177	315.253
	5	164.432	64.593
LY_{0.1}BCM	0	88.454	11323.841
	0.5	90.193	9976.665
	1	92.193	8744.942
	5	100.549	2348.196
LY_{0.2}BCM	0	-	-
	0.5	-	-
	1	-	-
	5	67.73	3585.427

Tableau IV-10 - Valeurs de la température de transition (T_P) et de résistivité (ρ) sous différents champs magnétiques.

IV-II-2-2-2- Magnétorésistance

L'effet CMR se traduit par la variation de la résistivité d'un composé lors de l'application d'un champ magnétique extérieur.

La Magnétorésistance (MR) est calculée en utilisant la relation I-32 à différentes températures. Les courbes de variation de MR en fonction de la température de nos échantillons sont représentées sur les figures IV-39, IV-40 et IV-41.

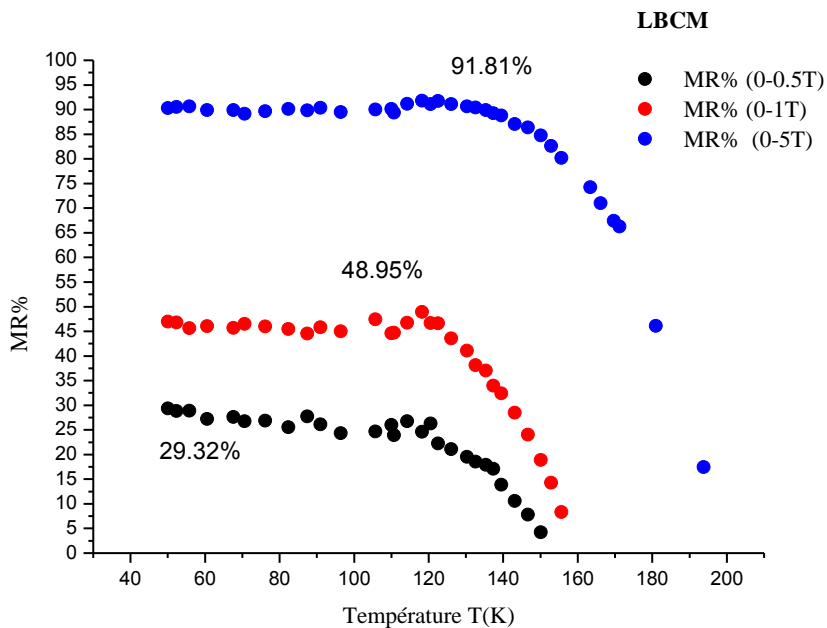


Figure IV-39 : Magnétorésistance en fonction de la température du composé LBCM.

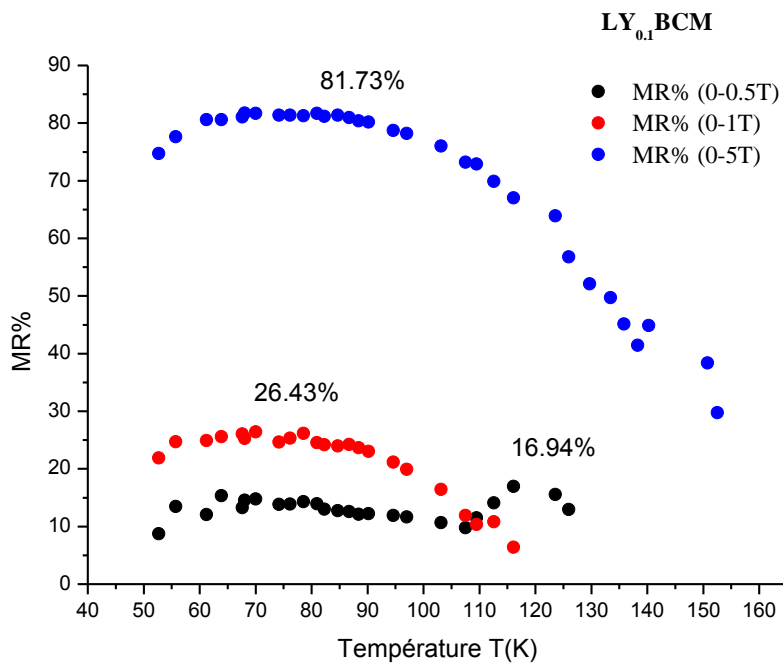


Figure IV-40 : Magnétorésistance en fonction de la température du composé LY_{0.1}BCM.

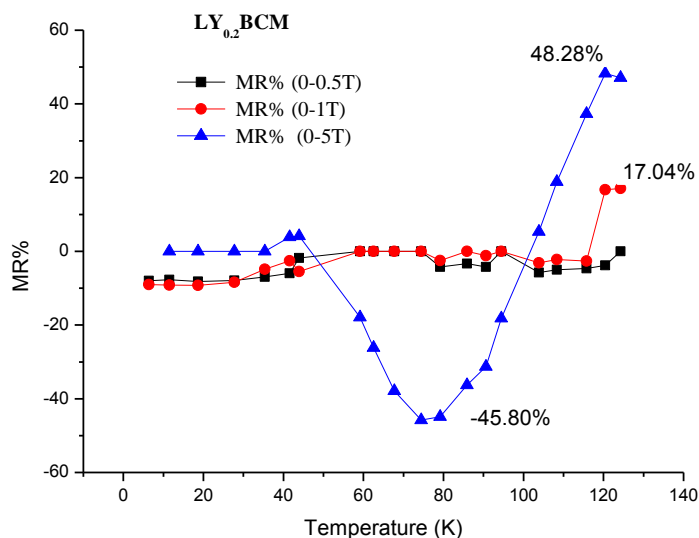


Figure IV-41 : Magnétorésistance en fonction de la température du composé $LY_{0.2}BCM$.

D'après ces figures, on constate pour les deux composés LCM et $LY_{0.1}CM$ une diminution de la MR à partir d'une certaine température. Par contre, les valeurs de MR augmentent avec l'augmentation du champ magnétique. On enregistre de grandes valeurs de MR de l'ordre de 91.81% pour le composé non dopé et de 81.73% pour $x=0.1$ sous un champ de 5T.

On note que le composé $LY_{0.2}CM$ présente une MR négative (-45,8%) sous un champ de 5T. Ce phénomène est une caractéristique des manganites polycristallins généralement avec un taux de dopage aux environs de 3%. Des cas similaires ont été observés dans le composé $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ avec une MR négative (-45%). Dans ce cas le transfert des spins aux joints de grains polarisé par effet tunnel est responsable de cet effet. Ce même phénomène a été également observé dans le composé $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) [86] avec une magnétorésistance négative égale à -59% pour $x=0.2$ et -74% pour $x=0.25$ à $H=5T$. Les composés $La_{0.94}Mn_{0.98}O_3$ [210] et $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ [211] montrent le même comportement.

IV-II-2-3- Mécanisme de conduction

IV-II-2-3-1-Etude du mécanisme de conduction de la série $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

IV-II-2-3-1-a- Comportement à basses températures

Pour le fit de la courbe de résistivité du composé $\text{La}_{0.55}\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$), nous avons utilisé plusieurs modèles théoriques décrites dans le chapitre I, les deux équations empirique I-11 et I-13 qui tiennent compte des interactions électron-électron et électron-magnon, et l'équation empirique I-23 relative au modèle simple de petit saut de spin-polarons.

Le fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 0T est illustré sur la figure IV-42. Les résultats obtenus du fit sont résumés dans le tableau IV-11.

Le fit des courbes de résistivité sous différents champs magnétiques à été réalisé avec l'équation (I-23) car celle-ci donne de meilleurs résultats (Figures IV-43, IV-44, IV-45 et IV-46).

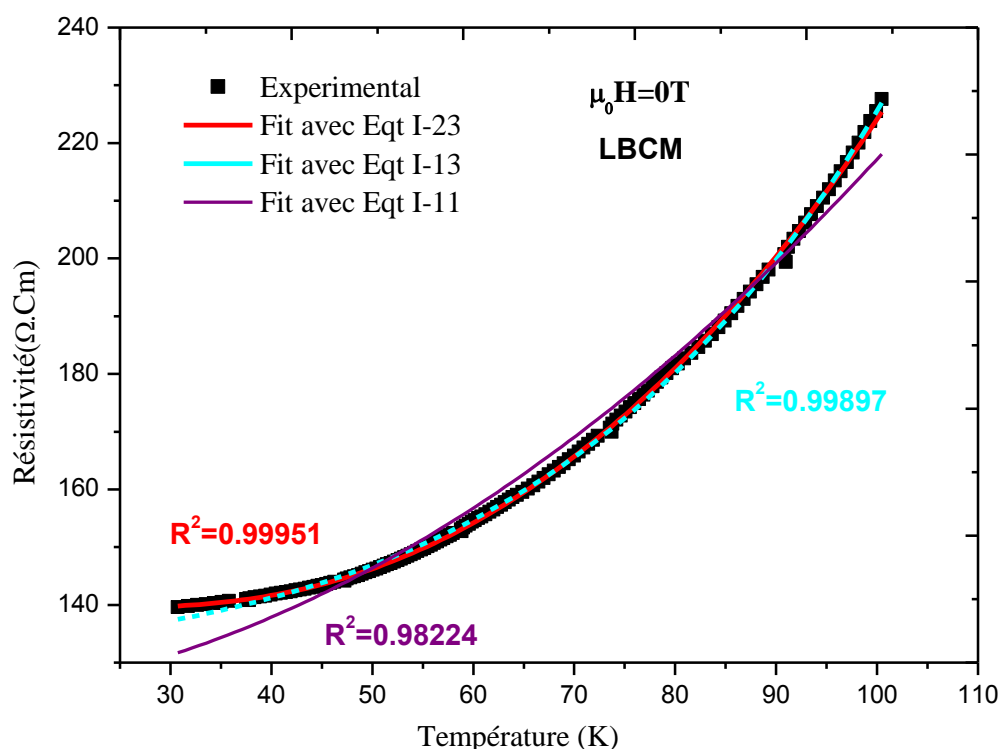


Figure IV-42: Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 0T avec les équations I-11, I-13 et I-23.

Parametres	$\rho_0(\Omega cm)$	$\rho_2(\Omega cm)$	R^2
Fit avec Equation I-6	122.761	0.00944	0.98224

Parametres	$\rho_0(\Omega cm)$	$\rho_2(\Omega cm)$	$\rho_{4.5}(\Omega cm)$	R^2
Fit avec Equation I-8	132.594	0.00495	4.353×10^{-8}	0.99897

Parametres	$\rho_0(\Omega cm)$	$\omega_0 (ev)$	$E_a (mev)$	R^2
Fit avec Equation I-18	139.552	0.00189	35.93	0.99951

Tableau IV-11 : Résultats de simulation des courbes de résistivité sous champs nul du composé LBCM avec les équations I-11, I-13 et I-23.

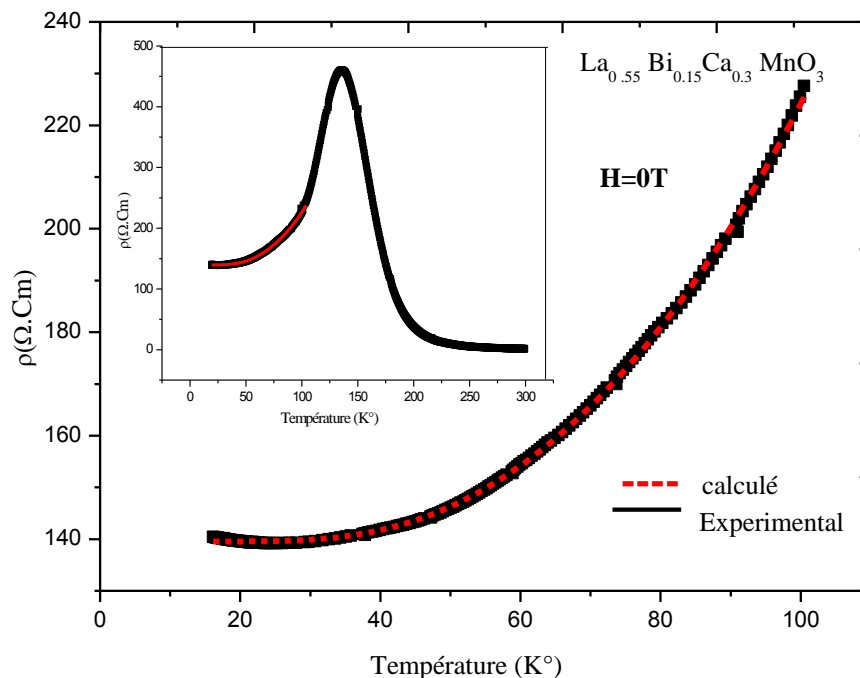


Figure IV-43: Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 0T avec l'équation I-23

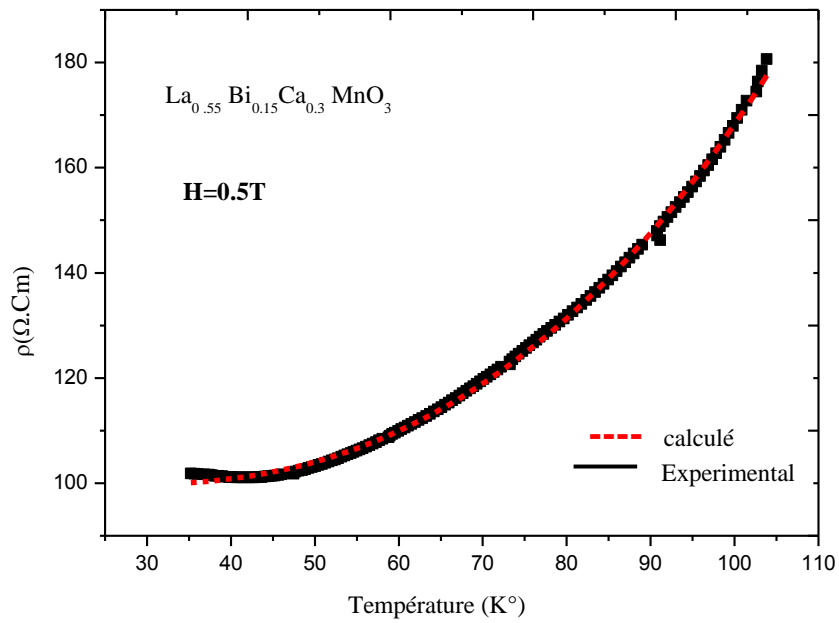


Figure IV-44: Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 0.5T avec l'équation I-23

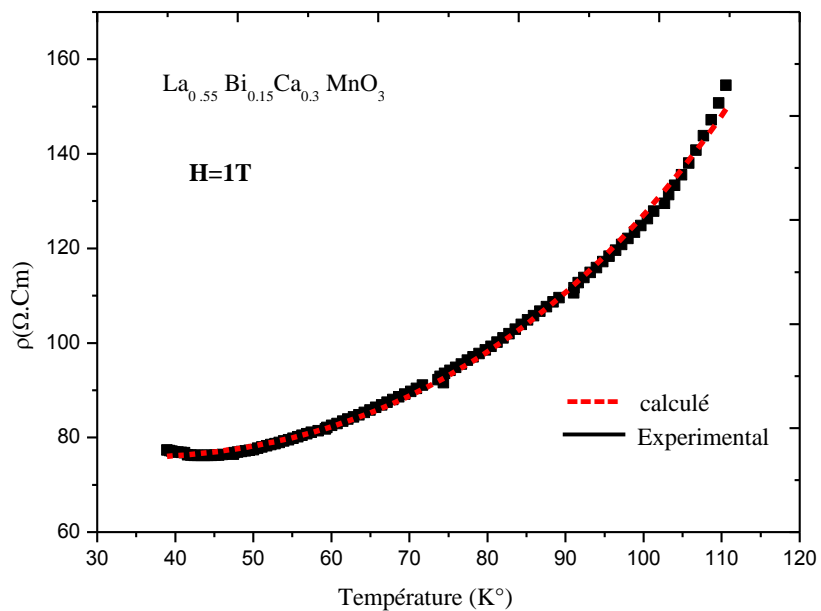


Figure IV-45: Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 1T avec l'équation I-23

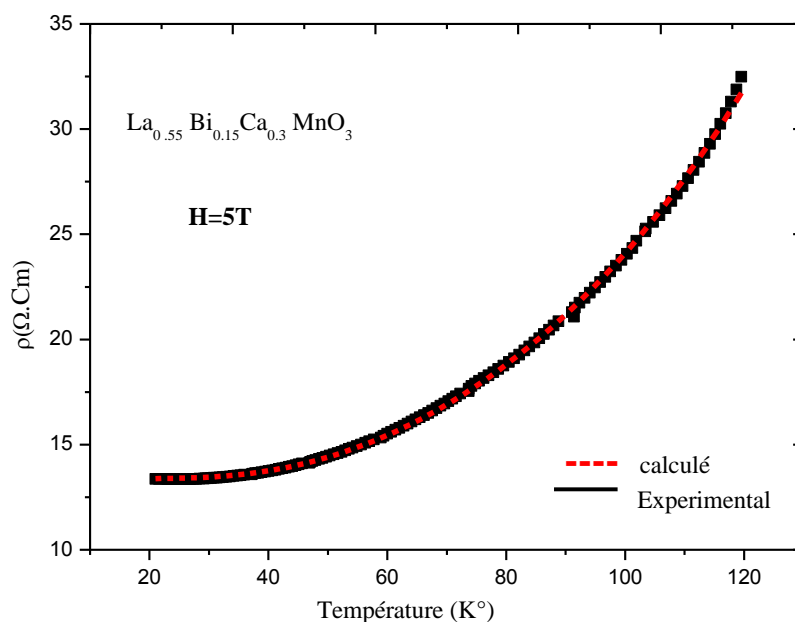


Figure IV-46: Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM à 5T avec l'équation I-23.

Cependant, nous avons ajouté le terme $(\rho_s \ln(T))$ pour $x \geq 0.1$, ce terme tien compte du minimum de résistivité. Les expressions utilisées sont donc données par:

$$\rho_F = \rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp\left(\frac{B}{T}\right) - 1} \right] - \rho_s \ln T \dots\dots\dots(IV-3)$$

et

$$\rho(T) = \rho_0 - \rho_{0.5} T^{0.5} + \rho_2 T^2 + \rho_5 T^5 - \rho_s \ln T \dots\dots\dots(IV-4)$$

$\rho_s \ln T$ est dû aux interactions entre le moment magnétique et les électrons de conduction (effet Kondo).

Le fit de la courbe de résistivité à basses températures avec les équations IV-3 et IV-4 du composé LY_{0.1}BCM à 0T est illustré sur la figure IV-47.

Les résultats du fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.1}BCM$ à 0T sont résumés dans le tableau IV-12.

Le fit des courbes de résistivité des composés $LY_{0.1}BCM$ et $LY_{0.2}BCM$ sous différents champ magnétique à été réalisé avec l'équation IV-3 car celle-ci donne de meilleurs résultats (Figures IV-48, IV-49, IV-50, IV-51).

Les résultats du fit des courbes de résistivité sont résumés dans le tableau IV-13.

L'application du champ magnétique provoque une diminution de la résistivité résiduelle qui augmente d'une manière très importante par le dopage. Ceci peut être dû au désordre causé par le dopage sur le site de lanthane. L'énergie d'activation augmente par le dopage et diminue lors de l'application d'un champ magnétique. Ce dernier tente d'aligner les spins ce qui favorise la conduction et diminue la capacité des charges localiser par conséquent le saut des électrons demande moins d'énergie, ce qui explique la diminution de l'énergie d'activation [110].

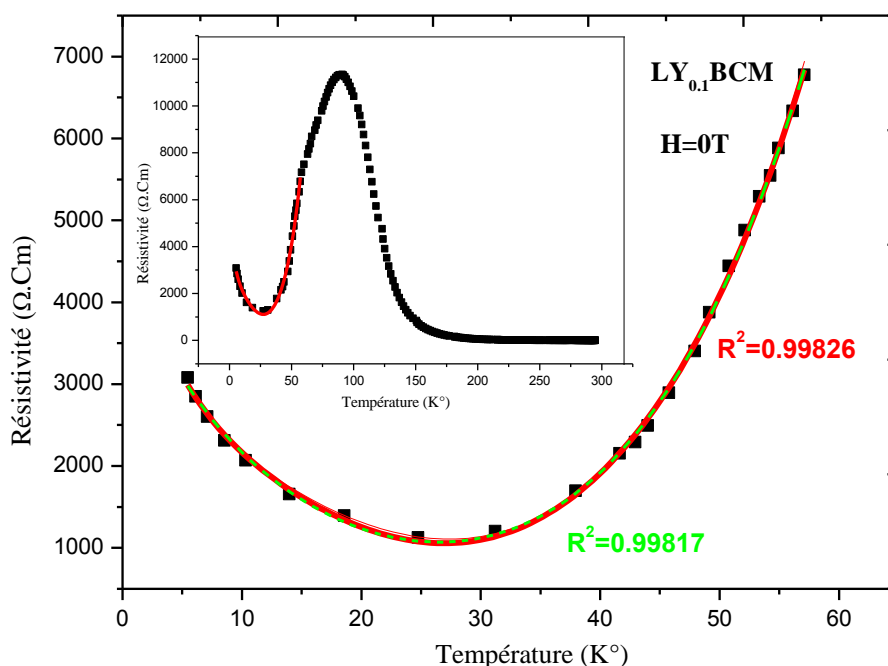


Figure IV-47: Fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.1}BCM$ à 0T avec les équations IV-3 et IV-4.

Parametres	$\rho_0(\Omega cm)$	$\omega_0(ev)$	$E_a(mev)$	$\rho_s(\Omega cm)$	R^2
Fit avec Equation IV-3	5306.468	0.00125	62.87	1364.062	0.99826

Parametres	$\rho_0(\Omega cm)$	$\rho_{0.5}(\Omega cm)$	$\rho_2(\Omega cm)$	$\rho_5(\Omega cm)$	R^2
Fit avec Equation IV-4	5569.399	1131.044	1.759	6.730×10^{-6}	0.99817

Tableau IV-12 : Résultats du fit de la courbe de résistivité sous champs nul du composé $LY_{0.1}BCM$ avec les équations IV-3 et IV-4.

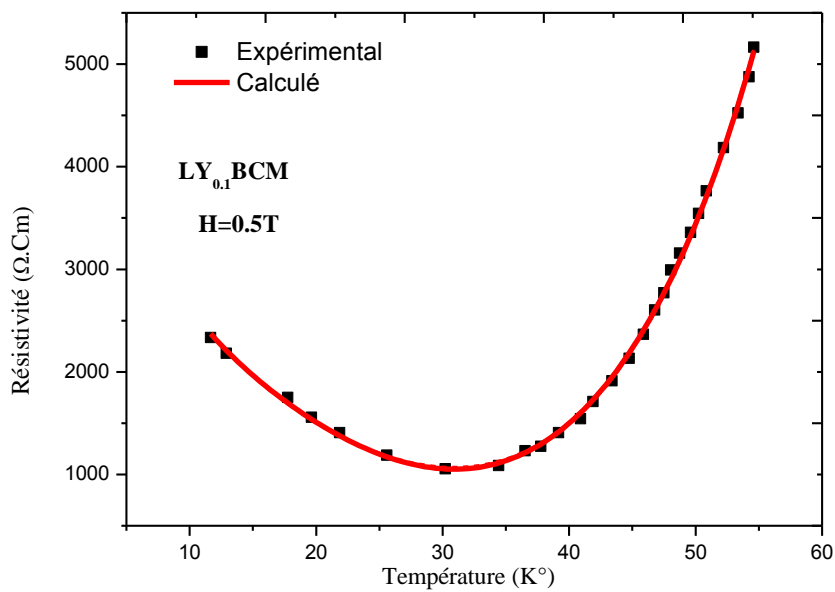


Figure IV-48: Fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.1}BCM$ à 0.5T

avec l'équation IV-3

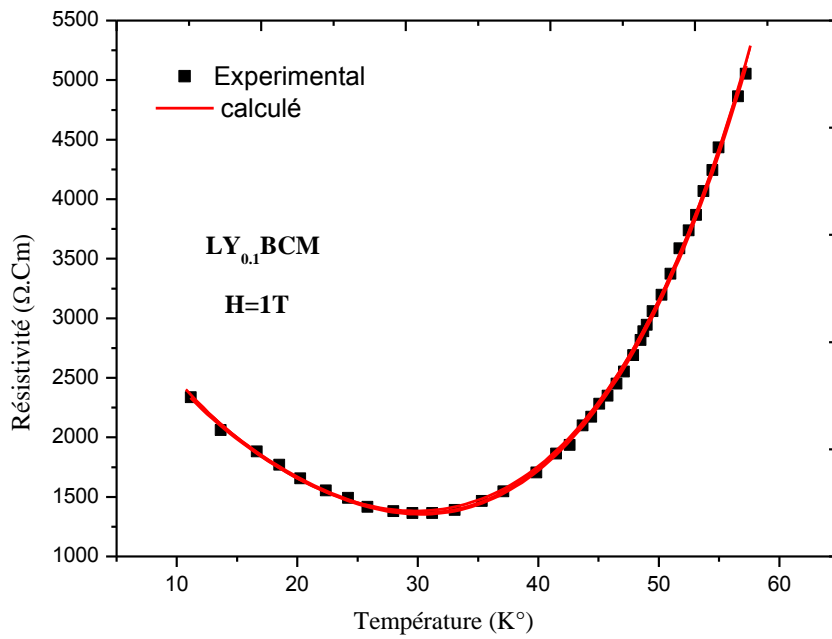


Figure IV-49: Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$ à 1T

avec l'équation IV-3

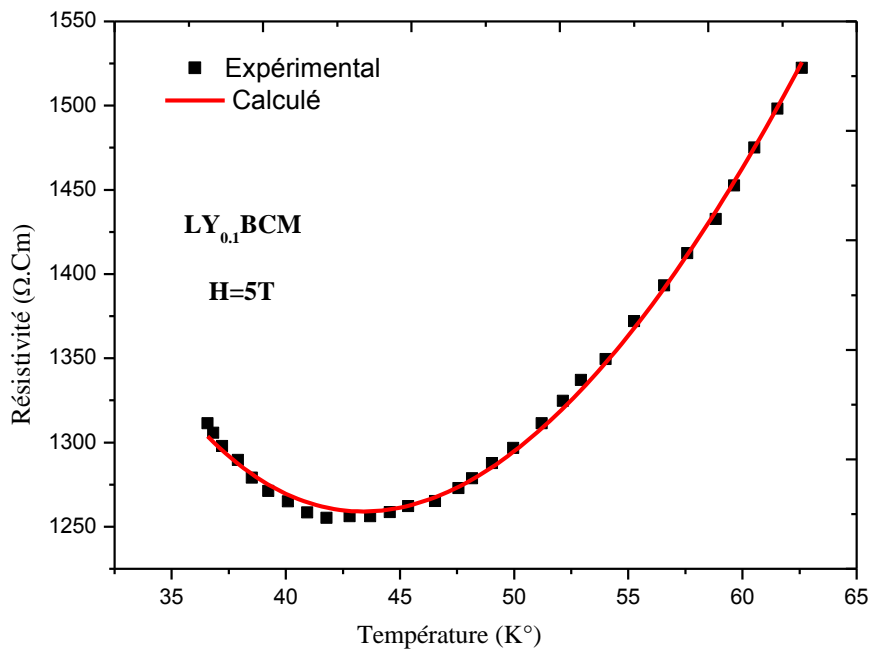


Figure IV-50: Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$ à 5T avec l'équation IV-3.

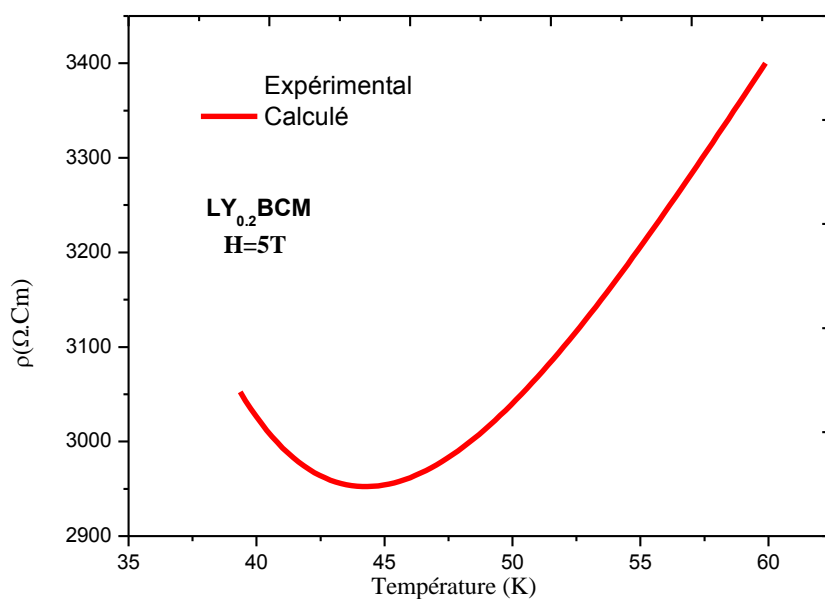


Figure IV-51: Fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.2}BCM$ à 5T avec l'équation IV-3

	0T	0.5T	1T	5T
LBCM				
ρ_0 (Ωcm)	139.552	99.469	75.387	13.382
ω_0 (ev)	0.0189	0.020	0.022	0.0167
E_a (mev)	35.99	31.99	30.81	29.59
$LY_{0.1}BCM$				
ρ_0 (Ωcm)	5306.468	5231.36	5159.84	2305.659
ω_0 (ev)	0.0125	0.0166	0.0157	0.0151
E_a (mev)	62.87	60.85	58.28	47.23
ρ_s (Ωcm)	1364.06	1612.11	1770.009	2163.13
$LY_{0.2}BCM$				
ρ_0 (Ωcm)	-	-	-	2951.121
ω_0 (ev)	-	-	-	0.0142
E_a (mev)	-	-	-	52.47
ρ_s (Ωcm)	-	-	-	3531.903

Tableau IV-13 : Résultats du fit à basse température des composé LBCM, $LY_{0.1}BCM$ et $LY_{0.2}BCM$ avec l'équation IV-3.

IV-II-2-3-1-b- Comportement à hautes températures ($T > T_p$)

Dans cette gamme de température $T > T_p$, le mécanisme de conduction peut être réalisé par les deux modèles décrits dans le chapitre I, le modèle de conduction par saut à distance variable à trois dimensions (3D VRH) et le modèle de conduction par le petit saut adiabatique de polaron (ASPH).

Les courbes de fit de tous les composés avec les deux modèles sont illustrées sur les figures IV-52, IV-53, IV-54. Les résultats du fit des courbes de résistivité obtenues sont résumés dans les tableaux IV-14

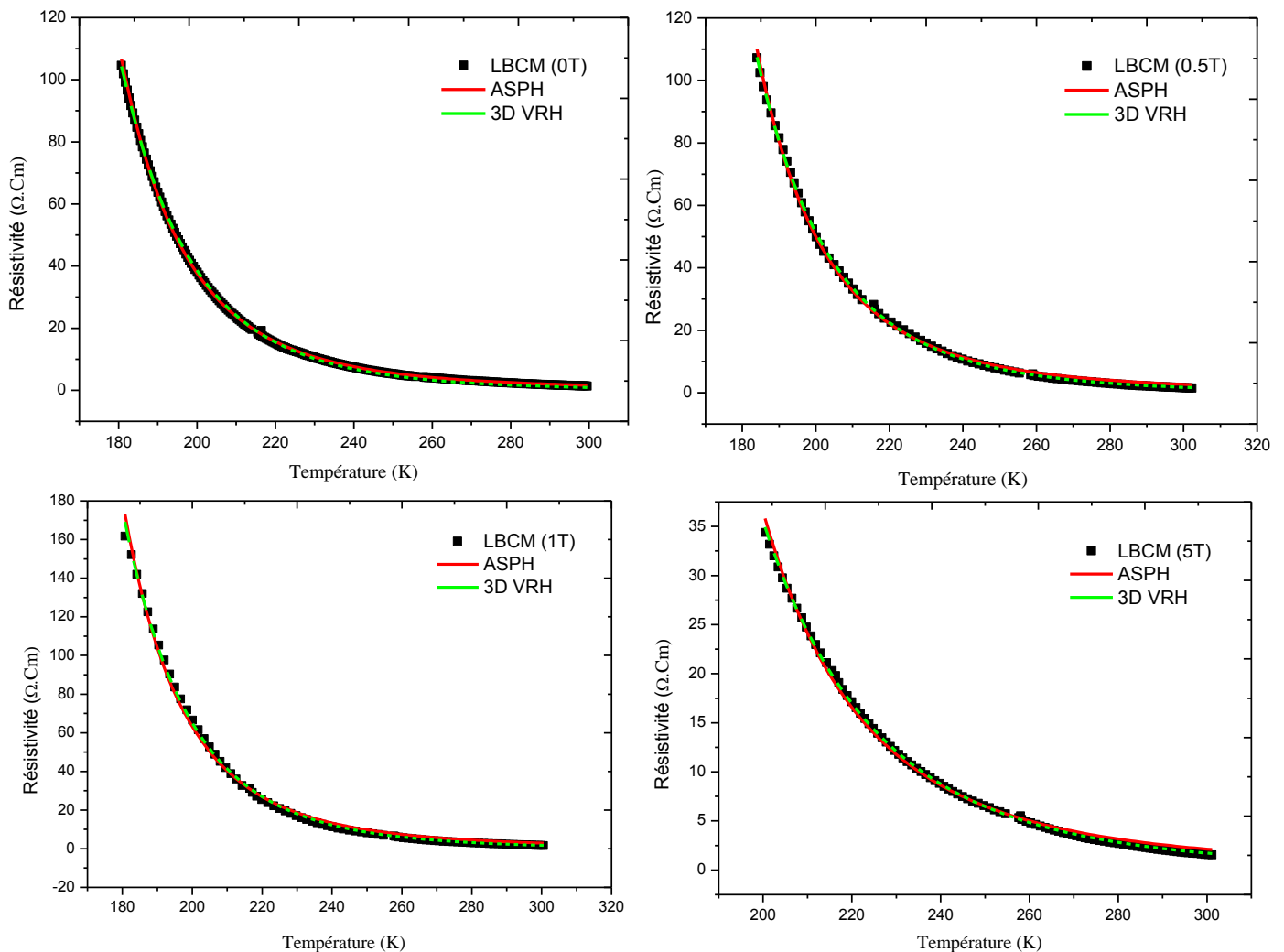


Figure IV-52 : Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM, à haute température sous 0, 0.5, 1 et 5T avec les deux modèles (ASPH et 3D VRH).

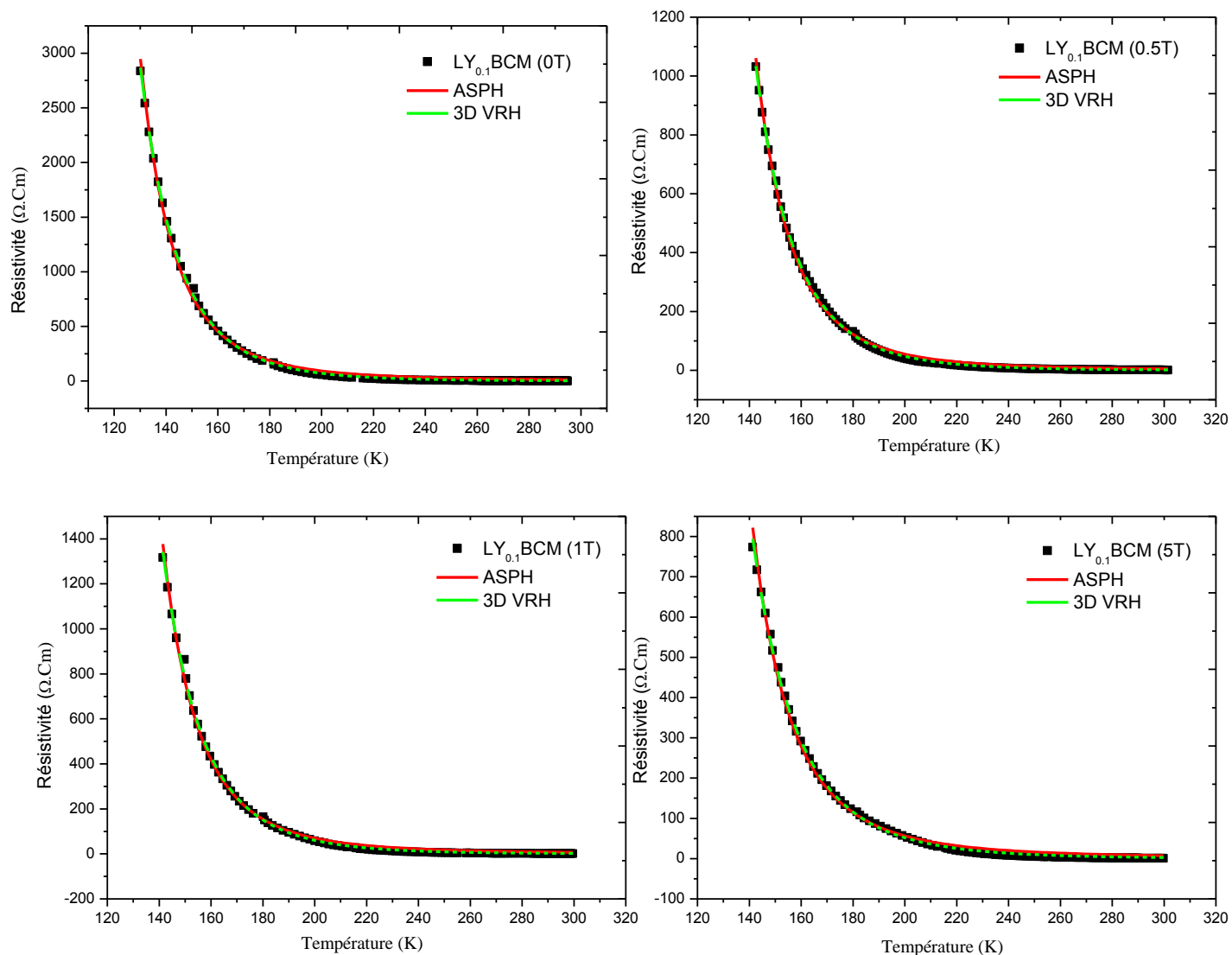


Figure IV-53 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LY}_{0.1}\text{BCM}$, à haute température sous 0, 0.5, 1 et 5T avec les deux modèles (ASPH et 3D VRH).

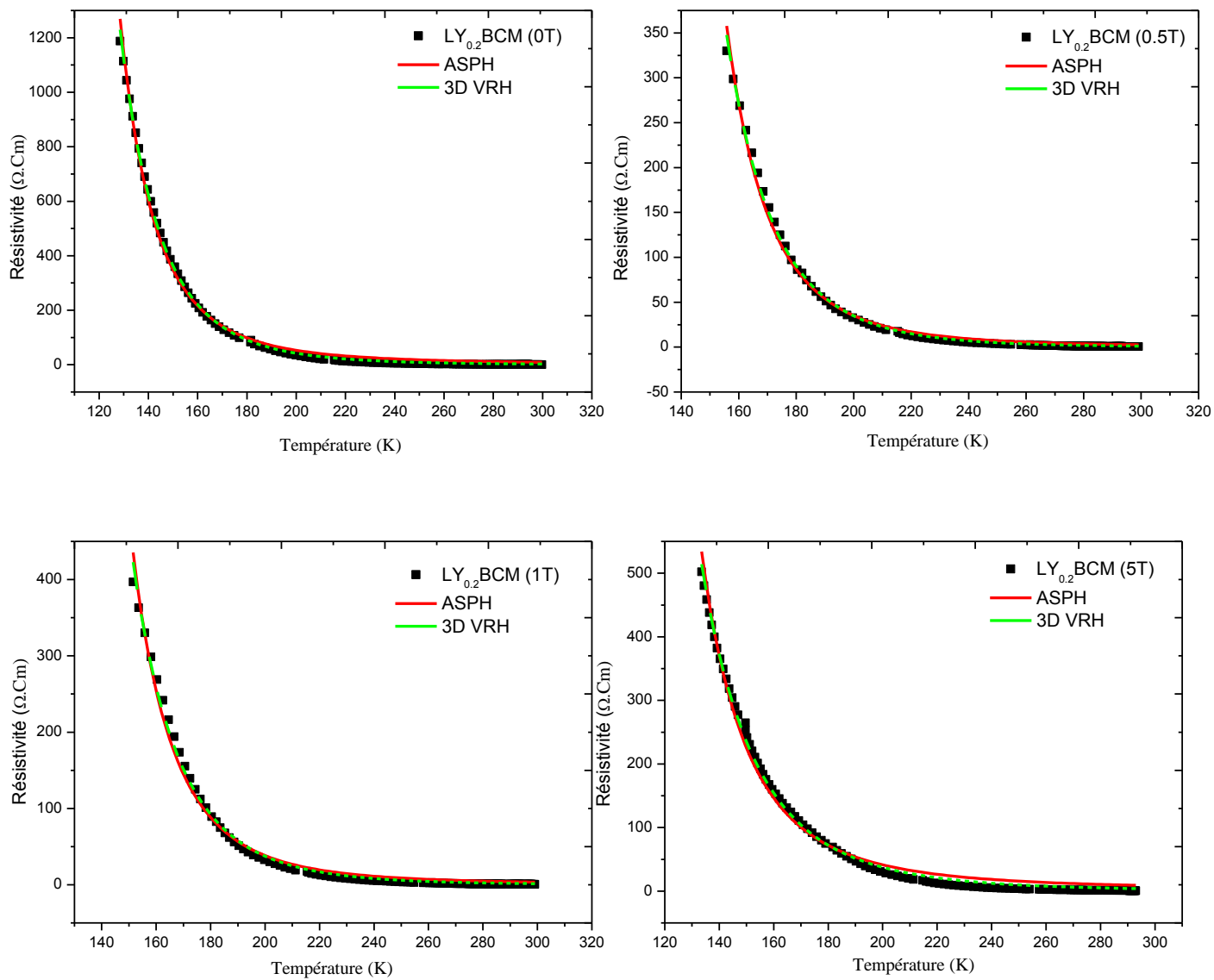


Figure IV-54 : Fit de la courbe de résistivité du composé $\text{LY}_{0.2}\text{BCM}$, à haute température sous 0, 0.5, 1 et 5T avec les deux modèles (ASPH et 3D VRH)

	(ASPH) : $\rho = \rho_0 T \exp (E_a / K_B T)$			(3D VHR) : $\rho = \rho_0 T \exp (T_{Mott} / T)^{1/4}$			
	$\rho_0 (\Omega.Cm)$	$E_a (ev)$	R^2	$\rho_0 (\Omega.Cm)$	$T_{Mott} (K)$	$N(E_F)$ ($eV^{-1} Cm^{-3}$)	R^2
LBCM							
0T	$4.150.10^{-6}$	0.185	0.99971	$5.308.10^{-16}$	$4.545.10^8$	$4.465.10^{18}$	0.99955
0.5T	$1.118.10^{-5}$	0.173	0.99848	$3.045.10^{-14}$	$3.022.10^8$	$6.716.10^{18}$	0.99973
1T	$9.342.10^{-6}$	0.179	0.99653	$3.938.10^{-15}$	$3.889.10^8$	$5.219.10^{18}$	0.99898
5T	$1.078.10^{-5}$	0.168	0.99726	$8.268.10^{-13}$	$1.942.10^8$	$10.45.10^{18}$	0.99962
LY_{0,1}BCM							
0T	$3.317.10^{-4}$	0.125	0.99703	$5.040.10^{-13}$	$2.254.10^8$	$9.004.10^{18}$	0.99961
0.5T	$7.575.10^{-5}$	0.141	0.99753	$3.499.10^{-14}$	$2.949.10^8$	$6.882.10^{18}$	0.99952
1T	$1.162.10^{-4}$	0.138	0.99654	$8.093.10^{-14}$	$2.751.10^8$	$7.377.10^{18}$	0.99889
5T	$1.943.10^{-4}$	0.126	0.9958	$4.497.10^{-12}$	$1.636.10^8$	$12.40.10^{18}$	0.99914
LY_{0,2}BCM							
0T	$3.971.10^{-4}$	0.112	0.99549	$1.235.10^{-11}$	$1.387.10^8$	$14.63.10^{18}$	0.99922
0.5T	$2.036.10^{-5}$	0.156	0.99373	$9.917.10^{-15}$	$3.282.10^8$	$6.184.10^{18}$	0.99802
1T	$4.028.10^{-5}$	0.146	0.99024	$8.443.10^{-14}$	$2.587.10^8$	$7.845.10^{18}$	0.99624
5T	$5.391.10^{-4}$	0.102	0.99063	$7.503.10^{-10}$	$7.365.10^7$	$27.55.10^{18}$	0.99761

Tableau IV-14 : Résultats du fit à haute température des composé LBCM ,
LY_{0,1}BCM et LY_{0,2}BCM

On note une augmentation de la résistivité et de la densité d'état $N(E_F)$ par le dopage et par l'application du champ magnétique. L'augmentation de $N(E_F)$ peut être due à la suppression de la diffusion magnétique de domaine par le champ magnétique. Les grandes valeurs de la densité d'état indiquent un comportement de saut adiabatique des porteurs de charge selon Jung [186]. Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux d'autres auteurs [187,188].

D'autre part l'énergie d'activation E_a et T_{Mott} diminuent par le dopage et par le champ magnétique. La diminution de E_a peut être due à la diminution de la localisation des porteurs de charge sous l'influence du champ magnétique [166].

On note également que plus le taux du dopage augmente plus on remarque que le modèle VRH (3D) est plus adapté pour la simulation des courbes de résistivité à hautes températures.

IV-II-2-3-1-c- Simulation dans toute la gamme de température (modèle de percolation)

Nous avons étudié le mécanisme de magnéto-transport du composé $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec ($x=0, 0.1, 0.2$) dans toute la gamme de température en utilisant les modèles de percolation suivants.

Pour $x=0$ nous avons utilisé les deux équations IV-5 et IV-6 :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\frac{A}{\exp\frac{B}{T} - 1}\right] f + \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{K_b T}\right) (1-f) \dots\dots\dots(\text{IV-5})$$

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\frac{A}{\exp\frac{B}{T} - 1}\right] f + \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} (1-f) \dots\dots\dots(\text{IV-6})$$

Dans le cas où $x=0.1$ et 0.2 , nous avons ajouté le terme $\rho_s \ln(T)$ qui tien compte du minimum de résistivité. Les équations utilisées sont donc données par :

$$\rho(T) = (\rho_0 \exp\left[\frac{A}{\exp\frac{B}{T} - 1}\right] - \rho_s \ln(T)) f + \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{K_b T}\right) (1-f) \dots\dots\dots(\text{IV-7})$$

$$\rho(T) = (\rho_0 \exp\left[\frac{A}{\exp\frac{B}{T} - 1}\right] - \rho_s \ln(T)) f + \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} (1-f) \dots\dots\dots(\text{IV-8})$$

Le fit des courbes de résistivité de tous les composés dans toute la gamme de température est illustré sur les figures de IV-55 à IV-60. Les résultats du fit sont résumés dans le tableau IV-15.

$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp \frac{B}{T} - 1} \right] f + \rho_0 T \exp \left(\frac{E_a}{K_b T} \right) (1-f)$				$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp \frac{B}{T} - 1} \right] f + \rho_0 \exp \left(\frac{T_{Mon}}{T} \right)^{\frac{1}{4}} (1-f)$			
	$U_0/K_b(K)$	$T_C^{mod} (K)$	R^2	$U_0/K_b(K)$	$T_C^{mod} (K)$	R^2	
LBCM							
0T	2597.136	152.409	0.99789	2401.663	153.858	0.99687	
0.5T	2623.818	156.684	0.99743	2380.847	159.297	0.99849	
1T	2722.797	164.394	0.99761	2452.326	165.461	0.99785	
5T	2790.403	183.495	0.99525	2222.278	180.205	0.99756	
$\rho(T) = \left(\rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp \frac{B}{T} - 1} \right] - \rho_s \ln(T) \right) f + \rho_0 T \exp \left(\frac{E_a}{K_b T} \right) (1-f)$				$\rho(T) = \left(\rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp \frac{B}{T} - 1} \right] - \rho_s \ln(T) \right) f + \rho_0 \exp \left(\frac{T_{Mon}}{T} \right)^{\frac{1}{4}} (1-f)$			
LY_{0,1}BM							
0T	1091.54	106.99	0.99776	1268.273	104.713	0.99789	
0.5T	1058.44	107.29	0.99956	1284.092	104.622	0.99967	
1T	955.553	108.47	0.99869	1294.109	108.040	0.99786	
5T	903.701	131.85	0.99666	1410.136	120.285	0.99754	
LY_{0,2}BM							
5T	884.373	92.310	0.98764	873.381	91.049	0.99976	

Tableau IV-15 : Résultats du fit dans toutes la gamme de température des composé LBCM ,

LY_{0,1}BCM et LY_{0,2}BCM

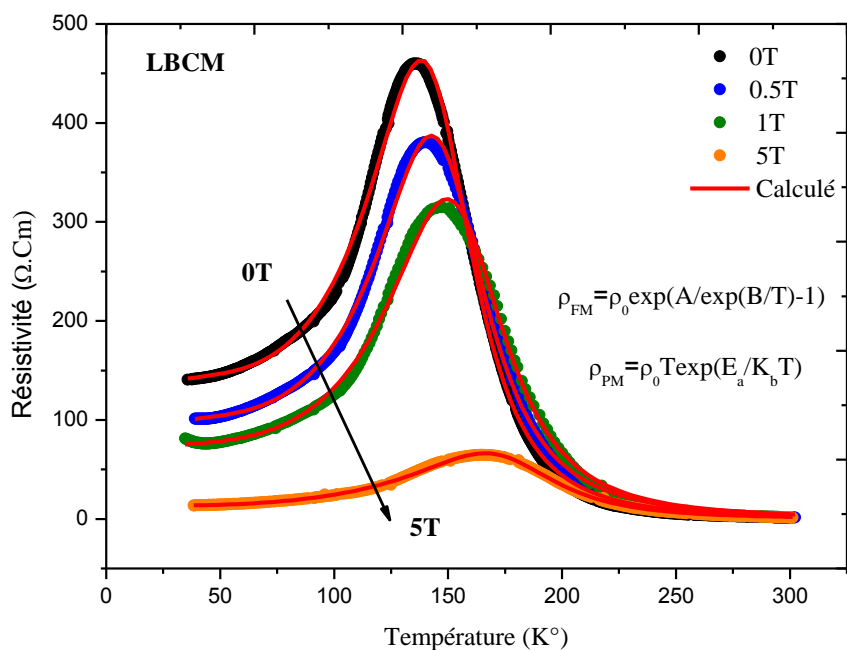


Figure IV-55 : Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM avec l'équation IV-5

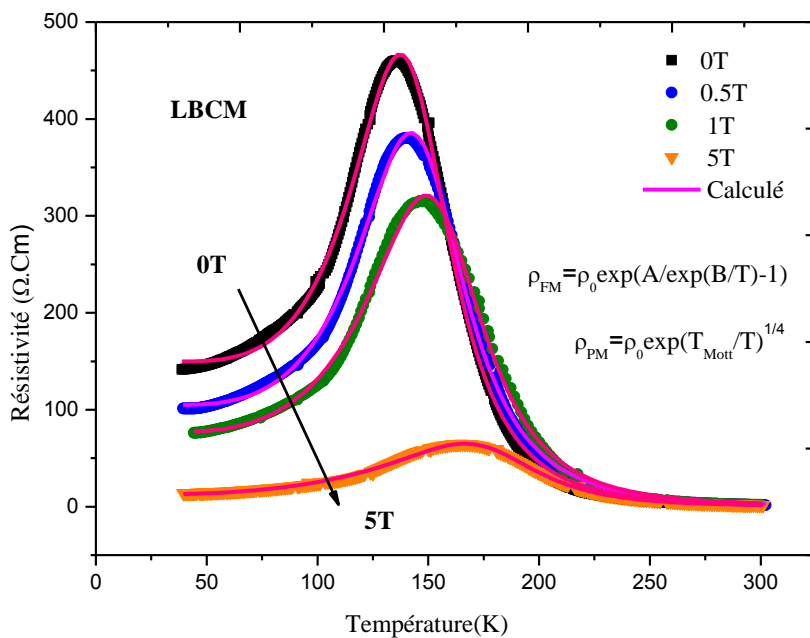


Figure IV-56 : Fit de la courbe de résistivité du composé LBCM avec l'équation IV-6

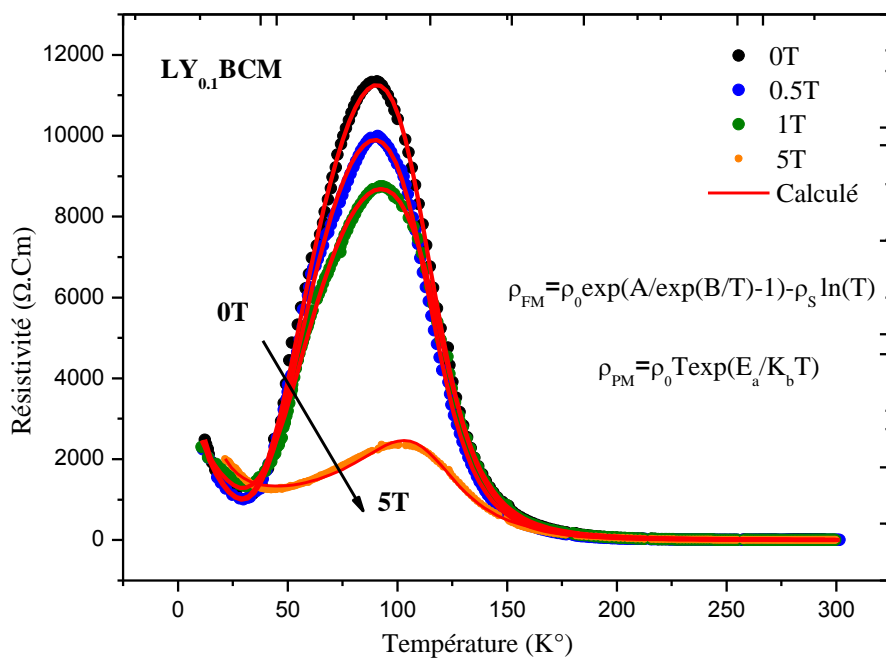


Figure IV-57 : Fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.1}BCM$ avec l'équation IV-7

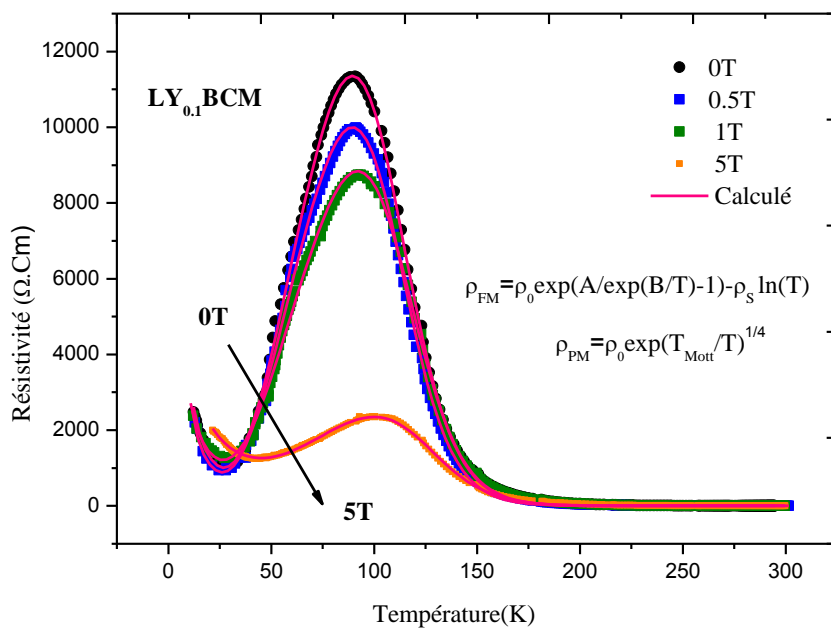


Figure IV-58 : Fit de la courbe de résistivité du composé $LY_{0.1}BCM$ avec l'équation IV-8

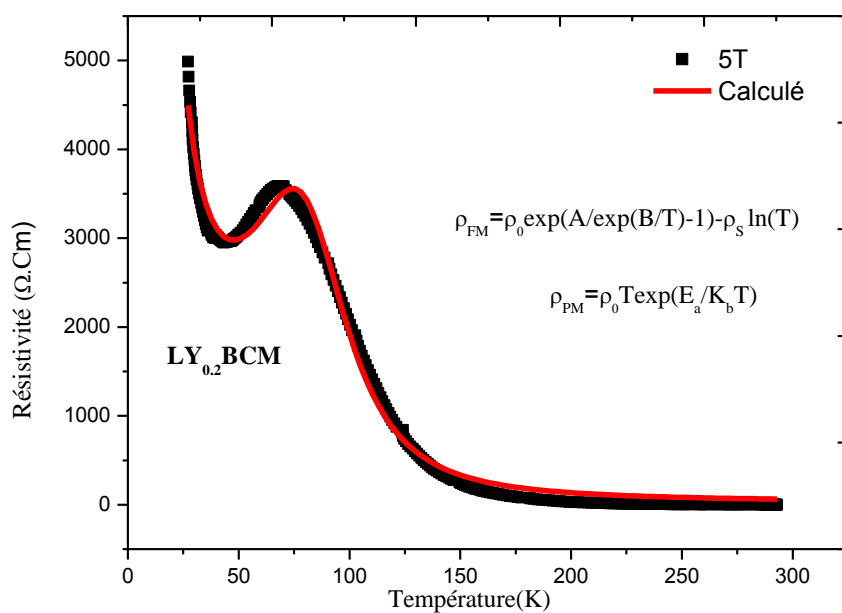


Figure IV-59 : Fit de la courbe de résistivité du composé LY_{0.2}BCM avec l'équation IV-7

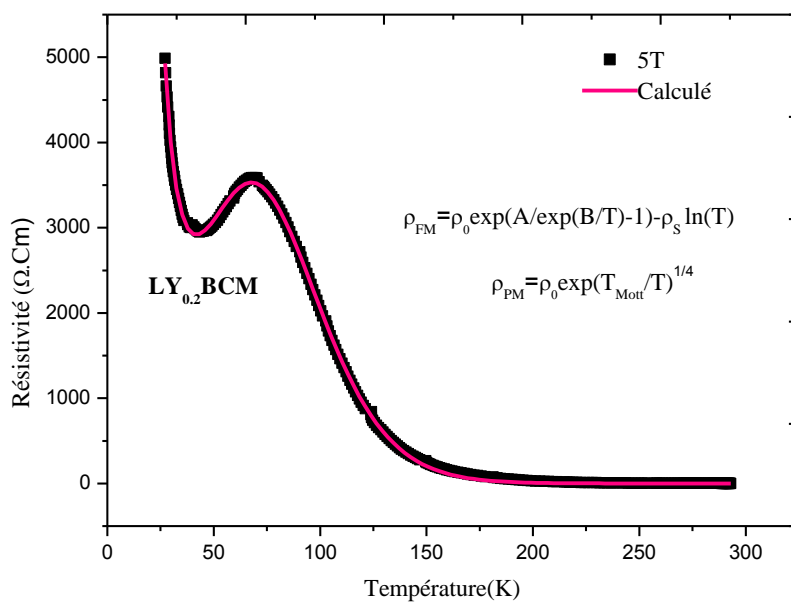


Figure IV-60 : Fit de la courbe de résistivité du composé LY_{0.2}BCM avec l'équation IV-8

On remarque que les deux modèles simulent bien les courbes de résistivité. Dans le cas du composé $LY_{0.2}BCM$, on note que le modèle IV-8 est plus adapté pour la simulation des courbes de résistivités. Une diminution de T_C^{mod} et U_0 par le dopage est enregistrée. On note également une augmentation T_C^{mod} par le champ magnétique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'autres auteurs [194,195].

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse est consacré à l'étude de l'effet du dopage par des éléments de terres rares sur les propriétés structurales et de magnéto-transport des composés $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.55}\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ élaborés par la réaction à l'état solide.

Nous avons étudié dans un premier temps l'effet du dopage par le cérium dans la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Les échantillons obtenus ont été tout d'abord caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) qui nous a permis de déterminer les paramètres de maille des composés de structure orthorhombique, et de voir leur pureté par la présence éventuelle de phases parasites. Une légère diminution de ces paramètres avec le dopage est alors enregistrée.

L'observation microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé un changement de la morphologie des grains avec le dopage. Une diminution de la porosité a été également observée. L'analyse par spectroscopie EDAX a confirmé que les éléments utilisés lors de l'élaboration sont présents dans les composés.

Les propriétés électriques et magnétiques de nos composés ont été étudiées à travers les mesures de susceptibilité magnétique et de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique. Ces mesures montrent une transition isolant-métal dans tous les composés à une température T_P qui diminue avec le dopage. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la résistivité. La transition de l'état paramagnétique (PM) vers l'état Ferromagnétique (FM) a été clairement observée par les mesures de susceptibilité qui se produit à la température critique de Curie T_C qui diminue aussi en fonction du dopage, résultat en bon accord avec ceux de la résistivité électrique.

Le calcul de la magnétorésistance (MR) montre que le dopage par le cérium améliore les valeurs de MR. En effet, Le composé $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, ayant le plus fort taux de dopage, montre une magnétorésistance de 66.18% sous un champ de 5 Tesla, alors qu'elle n'est que de 39.52% dans le composé non dopé.

Le fit des courbes de résistivité a été réalisé en utilisant plusieurs modèles théoriques pour comprendre le mécanisme de conduction de nos composés et les différentes interactions qui entrent en jeu. L'effet du dopage sur les différents paramètres de conduction est présenté et analysé. Dans la partie isolante, les courbes de résistivité ont été modélisées par rapport à la température θ de Debye en utilisant le modèle de conduction par saut à distance variable à trois dimensions VRH (3D) (variable range hopping) pour $T < \theta/2$, et le modèle de conduction par le petit saut adiabatique de polarons ASPH (adiabatic small polaron hopping) pour $T > \theta/2$.

Le modèle simple de petit saut de spin de polarons est le plus adapté pour décrire les courbes de résistivité dans la partie métallique. L'analyse des résultats a montré une dépendance des paramètres de conduction du champ magnétique appliqué et du dopage.

D'autre part, nous avons également étudié l'effet du dopage par l'yttrium dans le site de lanthane de la série $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). L'analyse des rayons X a montré que tous les composés obtenus cristallisent dans une structure orthorhombique. Une légère diminution des paramètres de maille a été enregistrée en fonction du dopage. L'observation microstructurale des composés par MEB a montré un changement de la taille des grains et de la microstructure des composés. L'analyse EDAX a confirmé la présence des éléments pris dans l'élaboration.

Les mesures de résistivité ont permis de voir l'effet du dopage sur le comportement des échantillons. En plus de l'observation d'un minimum de résistivité observé à basses températures, la transition isolant-métal à la température T_p est clairement observée pour $x=0$ et 0.1 contrairement pour $x=0.2$ où le composé présente un comportement isolant dans toute la gamme de température $5-320$ K. Pour ce dernier, l'application d'un champ magnétique de 5 Tesla induit une transition métal-isolant. Comme dans le cas de la première série et dans le cas de la transition métal-isolant, le dopage par Y provoque une diminution de la température de transition T_p . Une large magnétorésistance a été aussi observée sous un champ de 5 Tesla dans les deux composés avec $x=0$ et 0.1 . Elle est de l'ordre de 91.81% et 81.73% pour les deux échantillons, respectivement. Pour $x=0.2$, le composé montre une magnétorésistance négative de -45.8% sous le même champ.

Le fit des courbes de résistivité a été également réalisé pour cette série. Dans la partie isolante, les courbes sont décrites par l'utilisation des deux modèles VRH (3D) et ASPH. La partie métallique quant à elle est modélisée par le modèle simple de petit saut de spin de polarons. Le minimum observé dans les courbes à basses températures pour $x \geq 0.1$ est pris en compte à travers l'ajout d'un terme logarithmique de la température.

*Références
Bibliographiques*

- [1] Van Santen, J. H. Jonker, G. H. Physica 16 (1950) 599.
- [2] S. Jin, T.H. Tifel, M. Mc Cormack, R.A. Fastenacht, R. Ramesh, L.H. Chen, Science 264 (1994) 413.
- [3] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3184.
- [4] P. E. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3336.
- [5] C. Zener, Phys. Rev. 82 (1951) 403,
- [6] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 5144.
- [7] Prasanna V. Balachandran, Scott R. Broderick and Krishna Rajan . Proc. R. Soc. 467 (2011) 2271.
- [8] V. M. Goldshmidt, VII, VIII, (1927).
- [9] Goldschmidt, V. (1958). Geochemistry. Oxford University Press
- [10] S.Geller .Crystal structure of gadolinium orthoferrite , GdFeO. Journal of Chemical physics 24 (1956) 1019.
- [11] S.Geller and E.A.Wood. Acta Crystallographica 9 (1956) 563.
- [12] ZhenHua Zeng,Federico Calle-Vallejo, Mogens B. Mogensen and Jan Rossmeisl. Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 7526.
- [13] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc, vol. 53 (1931)1367.
- [14] J.Livage, M.Henry, C.Sanchez , sol gel chemistry of transition metal oxides , prog.Solids St. Chem.18 (1988) 259-341.
- [15] Tofield B., Scott W. Journal of Solid State Chemistry,10(3) (1974) 183.
- [16] Van Roosmalen J., Cordfunke E. Journal of Solid State Chemistry, 110(1) (1994) 106.
- [17] P. Woodward, T. Vogt, D. Cox, A. Arulraj, C. Rao, P. Karen etA. Cheetham. Chem. of Mat., 10(11), (1998) 3652-3665.
- [18] Elemens .B. Van Laar, K.R.Van Der Veen and B.O.Loopstra . Journal of solid state chemistry 3(1971),238-242.
- [19] Pickett, W. E. and Singh, D. J. Phys. Rev. B., 53 (3) (1996) 1146 – 1160.
- [20] P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S. W. Cheong, J.D. Jorgensen and D.N. Argyriou, Phy. Rev. B, 56 (1997) 8265.
- [21] L.M. Rodriguez-Martinez and J.P. Attfield, Phy. Rev. B, 58 (1998) 2426.
- [22] J. Fontcuberta, Phys. World 12 (1999)33.

- [23] P.Schiffer , A.P.Ramirez, w.Bao, and S-W . Cheong ; Physical-Review-letters 75(18) (1995) 33-36.
- [24] J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, et A. del Moral, Nature (London) 387 (1997) 256 .
- [25] G. Allodi, D. de Renzi, et G. Guidi, Phys. Rev. B 57 (1998) 1024.
- [26] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, W. Kocemba, G.J. Tomka, M.R. Ibarra, J.M. de Teresa, M. Viret, et J.M.D. Coey, J. Phys. Cond. Mat. 11 (1999) 4079.
- [27] A. H. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London Ser. 161(1937) 220.
- [28] J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 7 (1939) 72.
- [29] H. A. Jhan and Teller. Proc. Roy. Soc. London,164 (1938)117.
- [30] Y. Tokura, Y. Tomioka/Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200 (1999) 1-23.
- [31] K.I. Kugel and D.I. Khomskii, Usp. Fiz. Nauk 136 (1982) 621.
- [32] J. Kanamori, J. Appl. Phys. 31 (1960) 14S.
- [33] P.W.Anderson, H. Hasegawa. Physical Review, 100(2) (1955) 675.
- [34] Tadashi Sugawara and Michio M. Matsushita J. Mater. Chem. 19 (2009) 1738–1753.
- [35] H. A. Kramers, Physica 1 (1934) 182.
- [36] J. B.Goodenough, A.Wold, R. J. Arnett, N. Menyux. Physical Review, 124(2) (1961) 373.
- [37] G.M. Zhao et H. Keller, cond-mat. 0008151 (2000).
- [38] K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. 33 (1972) 21.
- [39] M.J. Calderon and L. Brey, Physical Review, 64 (2001) 140403.
- [40] A. Banerjee and S Pal, BK Chaudhuri . J. Chem. Phys. 115 (2001) 1550.
- [41] A. Banerjee and S Pal, BK Chaudhuri J. Appl. Phys. 91 (2002) 5125.
- [42] G.J. Snyder, Ron Hiskes, Steve DiCarolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe . Phys. Rev. B 53 (1996) 14434.
- [43] J.M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina, P. A. Algarabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter, and R. von Helmolt. Phys. Rev. B 54 (1996) 1187.

- [44]- A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 51, (1995) 14103.
- [45] L. Pi, Lei Zheng and Yuheng Zhang. Phys. Rev. B 61 (2000) 8917.
- [46] J. Zhang, Y. Xu, S. Cao, G. Cao, Y. Zhang, C. Jing, Phys. Rev. B 72 (2005) 54410
- [47] Y. Xu, J.C. Zhang, G.X. Cao, Ch. Jing, S.X. Cao, Phys. Rev. B 73 (2006) 224410.
- [48] G. Lalitha, P.V. Reddy. Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 476.
- [49] R. Landauer, in: J.C. Garland, D.B. Tanner (Eds.), American Institute of Physics, New York, (1978), pp. 2-45.
- [50] D.C. Worledge, G.J. Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe, J. Appl. Phys. 80 (1996) 5158.
- [51] Y. K. Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal, P. V. Reddy. Phys B 403 (2008) 3059.
- [52] L. Malavasi, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, G. Chiodelli, G. Flor, Solid State Commun. 123 (2002) 321.
- [53] D. Emin, T. Holstein, Ann. Phys. 53 (1969) 439.
- [54] G. Li, H.-D. Zhou, S.L. Feng, X-J. Fan, X.G. Li, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1406.
- [55] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong, Nature 399 (1999) 560.
- [56] M.N.Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff . Physical Review Letters, 61, (1998) 21.
- [57]- R. M. Kusters Singleton J, Keen D A, McGreevy R and Hayes W . Phys. B 155 (1989) 362.
- [58]- R. V. Helmolt , J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer . Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 2331.
- [59] A. Maignan, Ch Simon, V Caignaert, B Raveau . Solid Stat. Comm. 96 (1995) 623.
- [60] Y. Tomioka , Asamitsu A, Moritomo Y and Tokura Y . J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3626.
- [61] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kosono, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1990.
- [62] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman al. Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 5144.

- [63] J.M. De Teresa M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral and Z. Arnold . Nature 386 (1997) 256.
- [64] M. Hennion F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1957.
- [65] M. Juhong, Y. Songliu, R. Guangming , X. Xun, Y. Gongqi. Journal of rare earths 25 (2007) 204.
- [66] M. Pekala , J.Szydłowska, K. Pekala , V. Drozd . Journal of Alloys and Compounds 685 (2016) 237-241
- [67] A. Gholizadeh, H. Yousefi , A. Malekzadeh ,F. Pourarian. Ceramics International 42 (2016) 12055–12063
- [68] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, B. Raveau, Z. Phys. B 99 (1996) 305-310 .
- [69] Rodriguez-Martinez. L.M.Attfield J.P.Phys.rev., B.54 (1996) R 15622.
- [70] L. Li, K. Nishimura, M. Fujii, K. Mori. Solid State Communications 144 (2007) 10.
- [71] A. Gholizadeh. A. Malekzadeh . M. Ghiasi. Ceramics International 42 (2016) 5707–5717
- [72] H. Yang. S.Hua, P. Zhang, S. Zhang, H. Ge, M. Pan. Journal of Alloys and Compounds 680 (2016) 768-772
- [73] Z. Zeng, M. Greenblatt, and M. Croft, Phys. Rev. B 59 (1999) 8784.
- [74] Jonker (G.J.) and Van Santen (J.H.), Physica, (1950)16,337
- [75] Jonker (G.J.) , Physica, ,22 (1956) 707.
- [76] B.C. Tofield, W.R. Scott, J. Solid State Chem. 10 (1974) 183.
- [77] Y. Takeda, S. Nakai, T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G.Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, T. Abe, Mater. Res. Bull. 26 (1991) 153.
- [78] J.B.A.A. Elemans, B. van Laar, K.R. van der Veen, B.O. Loopstra, J. Solid State Chem. 3 (1971) 238
- [79] M. Verelst, W. Rangavittal, C.N.R. Rao, A. Rousset, J. Solid State Chem. 104 (1993) 74.
- [80] B. Raveau, Y. M. Zhao, C. Martin, M. Hervieu, and A. Maignan Journal of Solid State Chemistry 149 (2000) 203-207.
- [81] Ramesh. R and Spaldin N. A. Nat. Mater. 6 (2007)21.
- [82] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Phys. Rev. B 67 (2003) 180401.

- [83] A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 971.
- [84]. A. A. Belik, T. Kolodiazhnyi, K. Kosuda, and E. Takayama-Muromachi, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1593.
- [85] Y. D. Zhao, Jonghyurk Park, R.J. Jung, H.-J. Noh, S.-J. Oh, *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 404.
- [86] T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, Y. Koizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 8666.
- [87] T. Izgi, V.S. Kolat, N. Bayri, H. Gencer, S. Atalay, *J. Magn. Magn. Mater.*, 372 (2014) 112.
- [88] N. Kambhala, S. Angappane . *Physica B* 411 (2013) 72–76.
- [89] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao .*Appl. Phys. Lett.* 68 (16) (1996). 15.
- [90] J. Mitra, J. Rivas, A. Moreno-Gobbi, M. P. Macho, F. Rivadulla. *Physical Review B*, V. 68 (2003). 134428
- [91] P. B. Tavares, V. S. Amaral, J. P. Araujo, J. B. Sousa, A. A. C. S. Lourenco, and J. M. Vieira., *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 5411 .
- [92] J.C. Debnath, A.M. Strydom *Physica B* (2014), 96–99
- [93] J. Makni-Chakroun, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou . *Journal of Alloys and Compounds* 650 (2015) 421-429.
- [94] Fath M, Freisem S, Menovsky A A, Tomioka Y, Aarts J and Mydosh J. *Science* 285(1999) 1540.
- [95] Papavassiliou G, Fardis M, Belesi M, Maris T G, Kallias G, Pissas M and Niarchos D. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 761.
- [96] Kapusta C, Riedi P C, Sikora M and Ibarra M R. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4216.
- [97] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, O.S. Mantytskaya, S.N. Pastushonok, *JETP* 78 (1994) 212.
- [98] B.C. Zhao, Y.N. Huang , C.Y. Hao, G.L. Kuang, Y.P. Sun. *Physica B* 407 (2012) 3457–3462
- [99] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 25 (1968) 1553; F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20 (1965) 1529.
- [100] H. Chiba, T. Atou, Y. Syono, *J. Solid State Chem.* 132 (1997) 139.
- [101] J. Töpfer, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 117.
- [102] G.H. Rao, J.R. Sun, J.K. Liang, W.Y. Zhou, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3742.

- [103] V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, Phys. Rev. B 63(2001) 054423.
- [104] Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. B 56 (1997) 12190.
- [105]- Mamatha D. Daivajna, Neeraj Kumar, Bhasker Gahtori, V.P.S. Awana, Y.K. Kuo, Ashok Rao, Bull. Mater. Sci. 37 (2014) 47.
- [106] Mamatha D. Daivajna, Neeraj Kumar, V.P.S. Awana, Bhasker Gahtori, J. Benedict Christopher, S.O. Manjunath, K.Z. Syu, Y.K. Kuo, Ashok Rao, J. Alloys Comp. 588 (2014) 406.
- [107] Mamatha D. Daivajna, Ashok Rao, G.S. Okram Journal of Alloys and Compounds 617 (2014) 345–351.
- [108] R. Li, Zhe Qu, Jun Fang. Physica B 406 (2011) 1312–1316.
- [109] F. C. Fonseca . J. A. Souza .E. N. S. Muccillo R. Muccillo . R. F. Jardim. J Mater Sci 43(2008) 503–509.
- [110] Neetika Sharma , A. Das , C.L. Prajapat, Amit Kumar , M.R. Singh. Materials Research Bulletin 77 (2016) 284–290.
- [111] Mounira Abassi, N. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil. Chemical Physics 436-437 (2014) 40–45.
- [112] Subhrangsu Taran, C.P. Sun, C.L. Huang, H.D. Yang, A.K. Nigam, B.K. Chaudhuri, S. Chatterjee. Journal of Alloys and Compounds 644 (2015) 363–370.
- [113] G.H. Zheng, Y.P. Sun , X.B. Zhu, W.H. Song. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1394–1400.
- [114] A. Thiessen, E. Beyreuther, R. Werner, D. Koelle, R. Kleiner, L.M. Eng Journal of Physics and Chemistry of Solids, V 80, (2015), 26–33.
- [115] S. Middey, P. J. Ryan, M. Kareev, J. W. Freeland, D. Meyers, X. Liu, and J. Chakhalian Y. Cao, S. Tripathi, D. Yazici, M. B. Maple, Applied Physics Letters. 104, 202409 (2014).
- [116] Irshad Bhat, Shahid Husain, S.I. Patil Materials Chemistry and Physics 160 (2015) 66-72.
- [117] G. Venkataiah, J.C.A. Huang, P. Venugopal Reddy. Journal of Alloys and Compounds 562 (2013) 128–133.
- [118] H.D. Zhang, M. Li, Y.K. An, Z.H. Mai, J. Gao, F.X. Hu, Y. Wang, C.J. Jia, J. Appl. Phys. 100 (2006) 013911.
- [119] J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Ras, C.B. Eom, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3017 .
- [120] P. Mandal and S.Das. Phys. Rev. B 56 (1997) 15 073.
- [121] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5689-5691.
- [122] M.S. Anwar, Faheem Ahmed, Bon Heun Koo, Ceram. Int. 41 (2015) 5821.
- [123] D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W.Q. Lung, Y.K. Kuo Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3276–3285.

- [124] Amit Khare, Ashish Bodhaye, Deepshikha Bhargava, R.J. Choudhary, Sankar P. Sanyal. *Physica B* 404 (2009) 3602–3607.
- [125] M. Matsukawa, A. Tamura, Y. Yamato, T. Kumagai, S. Nimori, R. Suryanarayanan. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 283–285.
- [126] M.W. Shaikh, I. Mansuri, M.A. Dar, Dinesh Varshney. *Materials Science in Semiconductor Processing* 35 (2015) 10–21.
- [127] Y. Kalyana Lakshmi, P. Venugopal Reddy *Solid State Sciences* 12 (2010) 1731-1740.
- [128] Dinesh Varshney, Neha Dodiya, Mohammed Wasim Shaikh. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7447–7457.
- [129] A. Selmi, R. M'nassri and A. Cheikhrouhou, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Chniba Boudjada. *Journal of Alloys and Compounds* (2014) 619- 627.
- [130] Indu Dhiman, A. Das, A.K. Nigam, R.K. Kremer *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 334 (2013) 21–30.
- [131] S.O. Manjunatha, Ashok Rao, P.D. Babu, Tara Chand, G.S. Okram *Solid State Communications* 239 (2016) 37–43.
- [132] A. Coskun, E. Tasarkuyu, A.E. Irmak, M. Acet, Y. Samancioglu, S. Aktürk. *Journal of Alloys and Compounds* 622 (2015) 796–804.
- [133] A.N. Ulyanova, J.S. Kima, G.M. Shina, K.J. Song, Y.M. Kanga, S.I. Yoo, *Physica B* 388 (2007) 16 -19.
- [134] W. Chen, L.Y. Nie, X. Zhao, W. Zhong, G.D. Tang, A.J. Li, J.J. Hu, Y. Tian *Solid State Communications* 138 (2006) 165–168.
- [135] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3336.
- [136] H.Y. Huang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914.
- [137] J. Vergara, R.J. Ortega-Hertogs, V. Madurga, *Phys. Rev. B* 60 (2) (1999) 1127.
- [138] G.F. Wang, Z.R. Zhao, L.R. Li, X.F. Zhang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397, (2016) p. 198-204
- [139]- N. Abdelmoula, K. Guidara, A. Cheikh-Rouhou, E. Dhahri. *Journal of Solid State Chemistry* 151, (2000) 139.
- [140]- Lorenzo Malavasi, Maria Cristina Mozzati, Carlo B. Azzoni, Gaetano Chiodelli, Giorgio Flor *Solid State Communications* 123 (2002) 321–326
- [141]- L. Morales and A. Caneiro *Journal of Solid State Chemistry* 170 (2003) 404–410
- [142]-L. B. Morales, R. Zysler, A. Caneiro. *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1824.
- [143]-Y. Sun, W. Tong, X. Xu, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 1744381.
- [144]-L. Morales, R. Allub, B. Alascio, A. Butera, A. Caneiro, *Phys. Rev. B* 72 (13)(2005) 1323131.

- [145]-R. Dhahri, F. Halouni *Journal of Alloys and Compounds* 385 (2004) 48–52
- [146] C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, S-W. Cheong, *Phys. Rev. B.* 56 (14) (1997) 8902–8911.
- [147] J.A.M.V. Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 212–219.
- [148]- J. Töpfer, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 117.
- [149]- A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 51, (1995) 14103.
- [150]- L. Pinsard, J. Rodriguez-Carvajal, A. H. Moudden, A. Anane, A. Revcolevschi, C. Dupas, *Physica B* 234 (1997) 856.
- [151]- N.J. Shaw. Review of the models. *Powder Metallurgy International*, 21 N 3 (1989) 16.
- [152]- Debye P. and Scherrer P., *Physik. Z.*, 17 (1916) 277.
- [153]- Hull A.W., *Phys. Rev.*, 10 (1917) 661
- [154]- Runge C., *Physik. Z.*, 18 (1917) 509.
- [155]- Visser J.W., *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89.
- [156]- V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Janna 2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [157]- L. Palatinus. *Acta Cryst. A*60 (2004).604
- [158]- R. Cheary, W. et Coelho, A., *J.Appl.Cryst.*, 31 (1998) 851.
- [159]- J. I. Goldstein, Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* Plenum press (second edition), (1992).
- [160] Y.G. Zhao, R.C. Srivastava, P. Fournier, V. Smolyaninova, M. Rajeswari, T. Wu, Z. Y. Li, R.L. Greene, T. Venkatesan, *J. Magn. Magn. Mater.* 220 (2000) 161.
- [161]- C. Mitra, P. Raychaudhuri, S.K. Dhar, A.K. Nigam, R. Pinto, *J. Magn. Magn. Mater.* 226 (2001) 809.
- [162]- S. Das, A. Poddar, B. Roy, S. Giri, *J. Alloy. Compd.* 365 (2004) 94.
- [163]- M.A. Ghani, S.N. Supardan, A.K. Yahya, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 1835.
- [164] A. Khare, R.J. Choudhary, S.P. Sanyal, *Thin Solid Films* 518 (2010) 78.
- [165] C. Mitra, P. Raychaudhuri, J. John, S.K. Dhar, A.K. Nigam, R. Pinto, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 524.
- [166] S.P. Altintas, A. Amira, A. Varilci, C. Terzioglu, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 4501.
- [167] S.P. Altintas, A. Amira, A. Varilci, C. Terzioglu, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1331.
- [168] S.P. Altintas, A. Amira, C. Terzioglu, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2013) 1461.
- [169] N. Zaidi, S. Mnefgui, A. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil, *Physica B* 450 (2014) 155.
- [170] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751
- [171] Mounira Abassi, Neila Dhahri, Jemai Dhahri, E.L.-Kebir Hlil, *Physica B* 449 (2014) 138.

- [172] M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, J. Alloy. Compd. 617 (2014) 893.
- [173] H.S. Im, G.B. Chon, S.M. Lee, B.H. Koo, C.G. Lee, M.H. Jung, J. Magn. Mater. 310 (2007) 2668.
- [174] D.K. Mishra, D.R. Sahu, P.K. Mishra, S.K. Singh, B.K. Mohapatra, B.K. Roul, Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 1501.
- [175] W. Wu, K.H. Wong, X.G. Li, C.L. Choy, Y.H. Zhang, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3006.
- [176] H. Qin, J. Hu, J. Chen, L. Zhu, H. Niu, Mater. Trans. 45 (2004) 1251.
- [177] M.E. Amano, I. Betancourt, J.L. Sanchez Llamazares, L. Huerta, C.F. Sanchez-Valdes, J. Mater. Sci. 49 (2014) 633.
- [178] Ning Liu, Teng Guo, Guo-Qing Yan, Guang Zhu, Huan-Yin Guo, DOI 10.1007/s12598-015-0538-x, Rare Met, In Press
- [179] R. Skini, M. Khelifi, M. Wali, E. Dhahri, E.K. Hlil, P. Lachkar, J. Magn. Mater. 363 (2014) 217.
- [180] K.R. Mavani, P.L. Paulose, Phys. Rev. B 72 (2005) 104421.
- [181] T.G. Reddy, P.Y. Reddy, V.R. Reddy, A. Gupta, M. Gupta, K.R. Reddy, Solid State Commun. 133 (2005) 77.
- [182] G. Allodi, D. de Renzi, et G. Guidi, Phys. Rev. B 57 (1998) 1024.
- [183] Hajung Song, Woo Jin Kim, Soon-Ju Kwon. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 213 (2000) 126-134
- [184] N.F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor & Francis, London, 1990.
- [185] M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, Phys. Rev., B 55 (1997) 8067.
- [186] W. H. Jung, Journal of Materials Science Letters, Vol. 17, No. 15, (1998), 1317- 1319.
- [187] N. Panwar V. Sen. D.K. Pandya. S.K. Agarwal. Materials Letters 61 (2007) 4879-4883
- [188] M. Ghosh, A. Barman, S.K. De, S. Chatterjee. Synthetic Metals 97 (1998) 23-29
- [189] G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy. Solid State Communications 136 (2005) 114-119
- [190] M. Ziese, M.J. Thornton (Eds.), Spin Electronics, Springer, Berlin, Heidelberg, (2001).
- [191] T.A. Kaplan, S.D. Mahanti, Physics of Manganites, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Dordrecht/New York, (1999).
- [192] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 585.
- [193] S.K. Agarwal, Neeraj Kumar, Neeraj Panwar, Bhasker Gahtori, Ashok Rao, P.C. Chang, Y.-K. Kuo. Solid State Communications 150 (2010) 684.
- [194] A. Krichene, M. Bourouina, D. Venkateshwarlu, P.S. Solanki, V. Ganesan, W. Boujelben, D.G. Kuberkar, S. Rayaprol. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 408 (2016) 116-120

Références bibliographiques

- [195] S.O. Manjunatha, Ashok Rao, P. Poornesh, W.J. Lin and Y.K. Kuo, , Physica B: Physics of Condensed Matter, 498, (2016) 82-91.
- [196] F. Damay, L.F. Cohen, J. MacManus-Driscoll, R.S. Freitas, L. Ghivelder. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 214 (2000) 149-154
- [197] F. C. Fonseca. J. A. Souza E. N. S. Muccillo. R. Muccillo . R. F. Jardim. J Mater Sci 43 (2008) 503–509
- [198] S. B. Abdelkhalek , N. Kallel, S. Kallel, Thierry Guizouarn. Octavio Pena, Mohamed Oumezzine Physica B 406 (2011) 4060–4067.
- [199] N. Kallel, S. B. Abdelkhalek, S. Kallel, O. Pena, M. Oumezzine. Journal of Alloys and Compounds 501 (2010) 30–36.
- [200] G. Lalitha, P. Venugopal Reddy Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 476–482.
- [201] M.A. Gusma , L. Ghivelder, R.S. Freitas, R.A. Ribeiro, O.F. de Lima, F. Damay, L.F. Cohen. Solid State Communications 127 (2003) 683–687.
- [202] Kumar ,Sankar , Naryan , Singh , and Majumdar Physical Review B 65 (2002) 094407.
- [203] Jun Kondo. Progress of Theoretical Physics, Vol. 32, (1964).
- [204] Patrick A. Lee and T. V. Ramakrishnan . Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 287.
- [205] E. Rozenberg, M. Auslender, I. Felner, G. Gorodetsky, J. Appl. Phys. 88 (2000) 2578.
- [206] Subhrangsu Taran , C.P. Sun, C.L. Huang, H.D. Yang, A.K. Nigam, B.K. Chaudhuri, S. Chatterjee Journal of Alloys and Compounds 644 (2015) 363–370
- [207] N. Raju , D. Roja Sree, S. Shravan Kumar Reddy, Ch. Gopal Reddy, P. Yadagiri Reddy ,K. Rama Reddy, V. Raghavendra Reddy, Goverdhan Reddy Turpu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 368 (2014) 308–311
- [208]- W.J. Li, B.C. Zhao, R. Ang, W.H. Song, Y.P. Sun, Yuheng Zhang. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302 (2006) 473.
- [209]- J. Barratt, M. R. Lees, G. Balakrishnan, and D. McK Paul. Appl. Phys. Lett. 68 (3) (1996).
- [210]-V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, Phys. Rev. B 63(2001) 054423.
- [211]-Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. B 56 (1997) 12190.

Annexe

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'effet du dopage dans le site de lanthane sur les propriétés structurales et de magnétorésistance des manganites polycristallines $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) et $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Deux séries d'échantillons ont été préparées par la méthode de la réaction à l'état solide, puis caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée par la microanalyse (EDAX) et les mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique.

Pour la série $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), l'analyse par DRX montre que l'élément dopant n'est pas complètement soluble dans les composés dopés. Les paramètres de maille diminuent aussi avec le dopage. L'affinement de ces derniers est réalisé avec une structure orthorhombique en tenant compte de la phase secondaire CeO_2 . L'observation par MEB montre un changement dans la morphologie des grains et de la porosité des échantillons par le dopage. Les courbes d'aimantation en fonction de la température présentent une transition de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique dans tous les composés. Une diminution de la température de Curie T_C par le dopage est révélée. Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant-métal dans tous les composés et dont la température T_p diminue avec le dopage. La magnétorésistance (MR) calculée pour un champ magnétique de 5T augmente progressivement de 39,52% pour $x = 0$ à 66,18% pour $x = 0,3$.

Pour les composés $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), l'analyse DRX montre que tous les composés cristallisent dans une structure orthorhombique et confirme leur pureté. L'observation par MEB montre que le dopage par l'yttrium provoque un changement significatif dans la microstructure des échantillons. Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant-métal dans tous les composés. Pour $x=0.2$ cette dernière est observée seulement pour $H=5T$. Le dopage par l'yttrium provoque une augmentation de la résistivité et une diminution de la température de transition isolant-métal. Une forte magnétorésistance de 91.81% pour $x=0$ et 81.73% pour $x=0.1$ est enregistrée pour un champ magnétique de 5T.

Le fit des courbes de résistivité des deux séries d'échantillons est réalisé en utilisant plusieurs modèles théoriques pour comprendre le mécanisme de conduction de ces composés.

Mots clé : manganites, dopage, magnétorésistance

Effect of substitution in manganites Re(A)MnO_3 (Re= rare earth, A: alkaline)

Abstract

In this work, a study of the effect of Lanthanum substitution with Ce and Y elements on the structural and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) and $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) polycrystalline manganites is presented.

The two series of samples are prepared in air by the solid state reaction method and characterized by X ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with Energy Dispersive Analysis with X ray (EDAX), susceptibility and resistivity measurements.

For $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), the X ray diffraction (XRD) analysis shows that the doping element is not completely soluble in the manganite. The cell parameters values, which decrease with Ce content, are refined in the orthorhombic system by taking into account the unreacted CeO_2 phase. The observation by scanning electron microscopy (SEM) reveals a change in the morphology of the grains and the porosity of the samples by doping. The temperature dependence of magnetization curves shows a transition from paramagnetic to ferromagnetic state in all samples. A decrease of the Curie temperature T_C with doping is revealed. The resistivity of the samples increases with Ce content and shows a clear metal to insulator transition when measured as a function of temperature. The doping also decreases the temperature T_p of this transition, in accordance with the evolution of T_C values. The calculated magnetoresistance (MR) for a magnetic field of 5T increases gradually from 39.52% for $x=0$ to 66.18% for $x=0.3$.

For $\text{La}_{0.55-x}\text{Y}_x\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) compounds, The XRD Analysis shows that all the compounds crystallize in the orthorhombic structure (SG : Pnma). This analysis also confirms their high purity. The observations by SEM show that the yttrium doping causes a significant change in the microstructure of the samples. The presence of all elements taken in the preparation is confirmed by EDAX Analysis, no trace of impurity was observed. The resistivity of the samples shows a clear metal to insulator transition when measured as a function of temperature except for the sample with $x = 0.2$ for which an insulator behavior is observed in all temperature range. A transition is observed in this sample when a magnetic field of 5T is applied. The yttrium doping causes a great increase of resistivity and lowers the insulator-metal transition temperature T_p . The highest obtained MR value is about 91.81% and 81.73% at 5 Tesla for the undoped and the doped samples, respectively.

For the two series, the resistivity curves were fitted using several theoretical models to understand the mechanism of conduction of our compounds.

Keywords: manganites, doping, magnetoresistance.

ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة تأثير التطعيم في موقع اللنتانوم على الخصائص البنيوية و الكهرومقاومية لمركبات المنغانيز $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) و $La_{0.55-x}Y_xBi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

تم تحضير العينات بتقنية التفاعل في الحالة الصلبة ، بعد ذلك تم معاينتها بالأشعة السينية و المجهر الالكتروني الماسح و قياسات المقاومة الكهربائية و المغنطة. بالنسبة للسلسلة الأولى ، العنصر المطعم لا يذوب تماما في مركبات المنغنيز. كما نسجل انخفاضا في وحدات الخلية و الحجم مع زيادة التطعيم. قياس المقاومة بدلالة درجة الحرارة تحت حقل مغناطيسي يساوي 0 و 5 تيسلا يبين أن جميع العينات تبدي الانتقال عازل- ناقل. تم تسجيل اكبر قيمة للكهرومغناطيسية في $La_{0.6}Ce_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$ بنسبة 66.18% .

بالنسبة للسلسلة الثانية ، قياس المقاومة بدلالة درجة الحرارة في حقل مغناطيسي يساوي 0, 0.5, 1 و 5 تيسلا يبين أن جميع العينات تبدي الانتقال عازل- ناقل عدا العينة الأكثر تطعيما $La_{0.35}Y_{0.2}Bi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$. عند إخضاع هذه العينة لحقل مغناطيسي يساوي 5 تيسلا، فإن الانتقال عازل- ناقل يظهر. تم تسجيل اكبر قيمة للكهرومغناطيسية في المركب $La_{0.45}Y_{0.1}Bi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$ (81.73%) و $La_{0.55}Bi_{0.15}Ca_{0.3}MnO_3$ (91.81%) في حقل مغناطيسي يساوي 5 تيسلا. كما تمت دراسة المقاومة الكهربائية عند درجات الحرارة المنخفضة و المرتفعة بواسطة عدة نماذج نظرية.