



HAL
open science

Systèmes magnétiques dilués à base d'oxydes

Claudia Decorse Pascanut

► **To cite this version:**

Claudia Decorse Pascanut. Systèmes magnétiques dilués à base d'oxydes. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00127088

HAL Id: tel-00127088

<https://theses.hal.science/tel-00127088>

Submitted on 29 Jan 2007

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

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

N° d'ordre : 8514

THESE

Présentée par

Claudia PASCANUT DECORSE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Sujet :

Systemes magnetiques dilues à base d'oxydes

Directeur de thèse : Professeur Patrick Berthet

Soutenue le 11 décembre 2006 devant le jury composé de :

M. Abdelmadjid ANANE	MCF, Université Paris Sud	Examineur
M. Philippe BARBOUX	Professeur, ENSCP	Rapporteur
M. Patrick BERTHET	Professeur, Université Paris Sud	Examineur
M. Nita DRAGOE	Professeur, Université Paris Sud	Examineur
M. François GERVAIS	Professeur, Université de Tours	Rapporteur
M. Alexandre REVCOLEVSCHI	Professeur, Université Paris Sud	Président

Thèse préparée au
Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, Université Paris XI, Orsay

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide (LPCES-ICMMO UMR 8182) de l'Université Paris Sud à Orsay. Je tiens à remercier très chaleureusement M. Alexandre Revcolevschi et M. Patrick Berthet, Directeurs successifs du LPCES. Je suis très reconnaissante et très honorée de la confiance qu'ils ont placée en moi en m'accueillant pour préparer cette thèse.

Je remercie sincèrement M. Philippe Barboux, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et M. François Gervais, Professeur à l'Université François Rabelais de Tours, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être rapporteurs. En particulier, l'attention avec laquelle ils se sont plongés dans mon travail et leurs suggestions m'ont été précieuses. Je tiens également à remercier M. Abdelmadjid Anane, Maître de Conférences à l'Université Paris Sud (UMR CNRS-Thales) pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans mon directeur de thèse, M. Patrick Berthet, Professeur à l'Université Paris Sud, que je tiens à remercier tout particulièrement. Ses nombreux conseils, ses qualités scientifiques et humaines, sa très grande disponibilité m'ont apporté énormément et ont contribué à la réussite de ce travail. Je remercie aussi très sincèrement et chaleureusement M. Nita Dragoë, Professeur à l'Université Paris Sud, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour son soutien et ses conseils tout au long de ces années.

Je tiens à remercier tous les membres et les anciens membres du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide : M. Jacques Berthon, M. Guy Dhalenne, Mme Loreynne Pinsard-Gaudart, M. Christian Haut, M. Ramanathan Suryanarayanan, M. Sylvain Franger, Mme Christiane Quesne, M. Raphaël Haumont, M. Claude Severac qui m'ont aidée et fait bénéficier de leurs compétences ; ils ont tous participé à un moment donné au bon déroulement de cette thèse. Enfin, je remercie sincèrement les thésards et anciens thésards du laboratoire, stagiaires et post-docs rencontrés au cours de ces années passées au laboratoire avec qui j'ai partagé de nombreux moments fort agréables.

Enfin, et surtout, j'aimerais remercier Philippe, pour son soutien inconditionnel tout au long du chemin parcouru.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	5
Introduction.....	9
Chapitre I. Présentation générale des nouveaux matériaux magnétiques.....	11
I.1. Généralités.....	11
I.2. Couches minces à base de TiO ₂	14
I.2.1. TiO ₂ dopé Co : Premières observations.....	14
I.2.2. TiO ₂ dopé Co : Synthèse, microstructure et magnétisme.....	15
I.2.3. Origine du ferromagnétisme dans TiO ₂ dopé Co.....	20
I.3. Matériaux à matrice autre que TiO ₂	25
I.4. Matériaux massifs dopés.....	29
Chapitre II. Méthodes expérimentales (Principes et instruments).....	35
II.1. La synthèse.....	35
II.1.1. Synthèse des échantillons réduits par traitement sous CO/CO ₂	36
II.2. Diffraction des RX et des neutrons.....	37
II.2.1. Diffraction des rayons X. Dispositifs utilisés.....	37
II.2.2. Diffraction des neutrons. Principe et appareils utilisés.....	38
II.2.3. Affinements de structure par la méthode de Rietveld.....	39
II.3. Microscopie électronique à balayage.....	43
II.4. Analyse thermogravimétrique.....	44
II.5. Analyse par titrage.....	45
II.6. Mesures des propriétés magnétiques.....	46
II.7. Mesures des propriétés de transport.....	50
Chapitre III. Une matrice et des dopants.....	53
III.1. Une matrice de type pérovskite : SrTiO ₃	53
III.1.1. La structure de type pérovskite ABO ₃	53
III.1.2. Structure de SrTiO ₃ , transition de phase.....	55
III.1.3. Propriétés magnétiques et électriques.....	56
III.2. Les dopants.....	57
III.2.1. Le Cobalt.....	58

III.2.2. Le Fer	59
Chapitre IV. Synthèses et caractérisation de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$; ($x \leq 0.50$)	61
IV.1. Synthèse	61
IV.1.1. Conditions de synthèse	61
IV.2. Microstructure	64
IV.3. Structure cristalline	66
IV.4. Stœchiométrie en oxygène et valence du Co	70
IV.4.1. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère réductrice	71
IV.4.2. Etude par titrage iodométrique	73
IV.4.3. Etude par diffraction des neutrons	74
IV.5. Propriétés magnétiques	76
IV.5.1. Comportement magnétique de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	76
IV.5.2. Etude du comportement magnétiques des échantillons fortement dopés	81
IV.5.3. Conclusions	84
IV.6. Propriétés électriques	85
IV.6.1. Mesures de résistivité	85
IV.6.2. Conclusions	87
IV.7. Conclusions	88
Chapitre V. Etude des échantillons réduits de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$)	91
V.1. Synthèse des échantillons réduits	91
V.1.1. Traitement thermique sous mélange H_2 - Ar	92
V.1.2. Traitement thermique sous mélange tampon CO/CO_2	94
V.2. Caractérisation structurale des échantillons réduits	94
V.2.1. Microstructure	95
V.2.2. Structure cristalline à l'ambiante	95
V.2.3. Structure cristalline à basse température des échantillons réduits sous CO/CO_2	97
V.3. Etude des propriétés magnétiques des échantillons réduits	99
V.3.1. Discussion sur la composante paramagnétique des échantillons réduits sous H_2 - Ar	102
V.3.2. Discussion sur la composante ferromagnétique des échantillons réduits sous H_2 - Ar	103
V.4. Constante diélectrique dans la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2	104
V.5. Conclusions	106
Chapitre VI. Etude des échantillons faiblement dopés de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.01$ et 0.02)	109
VI.1. Synthèse et caractérisation structurale	109
VI.2. Etude des propriétés magnétiques	112

VI.3. Conclusions.....	120
Chapitre VII. Structure et caractérisation de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$).....	123
VII.1. Synthèse.....	123
VII.2. Microstructure et structure cristalline.....	124
VII.3. Propriétés magnétiques.....	129
VII.3.1. Propriétés magnétiques des compositions moyennement dopées ($0.05 \leq x \leq 0.50$).....	129
VII.3.2. Propriétés magnétiques des compositions faiblement dopées ($x=0.01$ et 0.02).....	132
VII.4. Propriétés électriques	135
VII. Conclusions	137
Conclusion	139
Bibliographie.....	143
Annexe	151

Introduction

De nombreuses études ont été effectuées depuis une dizaine d'années dans le domaine des oxydes magnétorésistifs et des résultats remarquables ont montré l'important potentiel des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou "spintronique". Par exemple, l'étude des systèmes de type demi-métaux ferromagnétiques comme les manganites de lanthane substitués $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ($T_C \leq 360$ K) a conduit à la réalisation de dispositifs fonctionnant à la température ambiante [Fontcuberta 2002]. La pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dont la température de Curie ($T_C \sim 420$) est plus élevée que celle des manganites, [Kobayashi 1998] est également particulièrement intéressante. Si le principal problème des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est leur température de Curie trop faible, dans la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ la difficulté réside dans la maîtrise des conditions de synthèse qui influencent des caractéristiques comme la stœchiométrie, les défauts ponctuels ou la microstructure, et par conséquent ses propriétés magnétiques et de transport.

Dans ce contexte, Matsumoto et al., en rapportant l'existence d'un ordre ferromagnétique à longue distance dans des couches minces d'anatase TiO_2 dopées au cobalt ont ouvert une voie de recherche complètement nouvelle [Matsumoto 2001a]. Cet ordre ferromagnétique qui se maintient à la température ambiante est observé pour des concentrations en cobalt inférieures à 8 %.

Depuis l'article de Matsumoto et al. de nombreuses équipes ont commencé à travailler sur ce type de système ; une grande majorité de chercheurs s'est intéressée aux couches minces de TiO_2 faiblement dopées par différents métaux de transition, les plus utilisés étant le cobalt et le fer. L'existence d'un ferromagnétisme intrinsèque à la température ambiante dans ces matériaux est un sujet très controversé : alors que des études récentes confirment les premières observations [Chambers 2001, Park 2002], d'autres associent ce ferromagnétisme à la présence de clusters métalliques ou d'impuretés [Stampe 2002, Kim 2003]. En tenant compte de très faibles concentrations en dopant ainsi que de conditions de synthèse loin de l'équilibre, l'identification non-ambiguë de phases responsables du signal magnétique reste extrêmement difficile.

La recherche d'effets similaires dans des matériaux massifs, poly- et monocristallins a été négligée et reste quasi inexistante, limitée dans un premier temps, peut être à cause des difficultés de synthèse de l'anatase sous forme monocristalline. Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant comme matrice des pérovskites dérivées du titanate de strontium. Dans ce sens les résultats de Zhao et al. sur des couches minces de composition $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont

plutôt prometteurs (observation de ferromagnétisme avec une T_C d'environ 450 K pour seulement 1.5 % de cobalt) [Zhao 2003].

Ainsi, dans un premier temps, ce travail de recherche a été axé sur la synthèse des nouveaux matériaux magnétiques dilués, sous forme massive, par dopage d'une matrice non magnétique (SrTiO_3) avec des ions de métaux de transition (Co, Fe, ...). Ensuite une étude approfondie des propriétés magnétiques de ces composés a été menée.

En utilisant la même approche que dans le cas des couches minces brièvement décrites plus haut, l'objectif recherché était d'obtenir de nouveaux matériaux ferromagnétiques à l'ambiante.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une présentation des travaux déjà publiés sur les nouveaux matériaux magnétiques dilués ; les résultats obtenus sur les couches minces de TiO_2 dopées au cobalt ainsi que ceux sur des couches minces à matrice dérivée des titanates étant au centre de l'exposé. Les quelques essais dans la direction des composés massifs sont aussi présentés.

Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes de synthèse et caractérisation employées pour cette étude sont décrites et les détails expérimentaux sont exposés.

Le troisième chapitre est consacré à une courte description de la structure et des propriétés magnétiques et de transport de la matrice, SrTiO_3 , ainsi qu'à un rappel des caractéristiques les plus importantes des dopants utilisés (Co et Fe).

Les trois chapitres suivants sont dédiés à l'étude du système $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$). Ils concernent d'abord des solutions solides avec des teneurs moyennes en cobalt ($0.05 \leq x \leq 0.50$) dont les propriétés structurales, magnétiques et de transport ont été déterminées. A partir des résultats obtenus, deux axes de recherche complémentaires ont été abordés et font l'objet chacun d'un chapitre, d'une part, la modification de la stœchiométrie en oxygène de certaines des compositions précédentes, et d'autre part, la préparation de compositions à plus faible teneur en cobalt. Les propriétés magnétiques de ces composés très faiblement dopés, synthétisés sous air ou partiellement réduits ont été étudiées et sont présentées en détail.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation du système $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$). Dans ce cas aussi, des composés très faiblement dopés ont été préparés ($x \leq 0.02$) et l'étude de leurs propriétés magnétiques est exposée.

Chapitre I. Présentation générale des nouveaux matériaux magnétiques

I.1. Généralités

Depuis une dizaine d'années, de plus en plus de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou « spintronique ». Si l'électronique classique utilise principalement des interactions mettant en jeu la charge de l'électron, l'exploitation de ces nouveaux matériaux fait intervenir le spin de l'électron plutôt que sa charge. La réalisation de dispositifs exploitant ce concept nécessite des matériaux dont la conductivité électrique varie fortement sous l'influence d'un champ magnétique aux températures d'utilisation. Ces matériaux doivent donc être ferro ou ferrimagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante. La conductivité des métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel) est peu sensible à leur aimantation et il en est de même pour la plupart des alliages métalliques à l'exception notable du permalloy qui présente une magnétorésistance saturable par des champs très faibles. La plupart des recherches concernant des matériaux massifs portent donc sur des semi-conducteurs ou des demi-métaux.

Dans la catégorie des demi-métaux, la magnétite (Fe_3O_4), certainement le plus ancien matériau magnétique connu, est aussi un des plus étudié. Ferrimagnétique avec une température de Curie de 860 K et une bande de conduction 3d polarisé en spin, la magnétite présente un énorme potentiel pour l'électronique de spin. Des efforts considérables sont actuellement engagés dans l'étude du phénomène de magnétorésistance observée dans ce système, tant pour comprendre le rôle de divers facteurs qui peuvent l'influencer, comme la stœchiométrie, la structure et la taille des grains ou l'existence des parois d'antiphase, que pour essayer de l'améliorer [Coey 1998, Rybchenko 2005 et 2006].

Dans la même catégorie, les manganites de lanthane substitués $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ont suscité aussi beaucoup d'intérêt [Viret 1997]. Deux types de magnétorésistance (MR) ont été mises en évidence dans les manganites ; d'une part, une MR intrinsèque (intragranulaire) qui peut être colossale sous des champs forts observée que sur quelques dizaines de K autour de la T_C , d'autre part, une MR extrinsèque (intergranulaire), nettement plus faible qui apparaît en champ faible

(LFMR) et qui est au maximum à basse température. C'est cette LFMR qui a permis la réalisation de dispositifs fonctionnant à la température ambiante comme des capteurs de position ou des potentiomètres magnétiques sans contact [Fontcuberta 2002]. Cependant, en pratique, on souhaite développer des dispositifs fonctionnant à plus de 400 K, d'où la nécessité de rechercher d'autres matériaux de type demi-métal ferromagnétique présentant une plus haute T_C .

Un candidat très intéressant est la pérovskite double Sr_2FeMoO_6 . Avec une T_C d'environ 420 K, la magnétorésistance à champ faible ($< 1T$) peut atteindre les 5 % à la température ambiante [Kobayashi 1998]. Il faut noter que les propriétés magnétiques et de transport de ce système sont fortement influencées par la structure (l'ordre cationique fer-molybdène, défauts d'oxygène) ainsi que la microstructure (taille des grains, éventuelles inhomogénéités dans la composition des joints de grains). Des efforts considérables sont investis dans l'optimisation des conditions de synthèse afin de finement contrôler et d'améliorer les propriétés de ce système.

Une autre catégorie de matériaux à laquelle les chercheurs se sont intéressés est une variété de semiconducteurs appelée « *semiconducteurs magnétiques dilués* » (DMS).

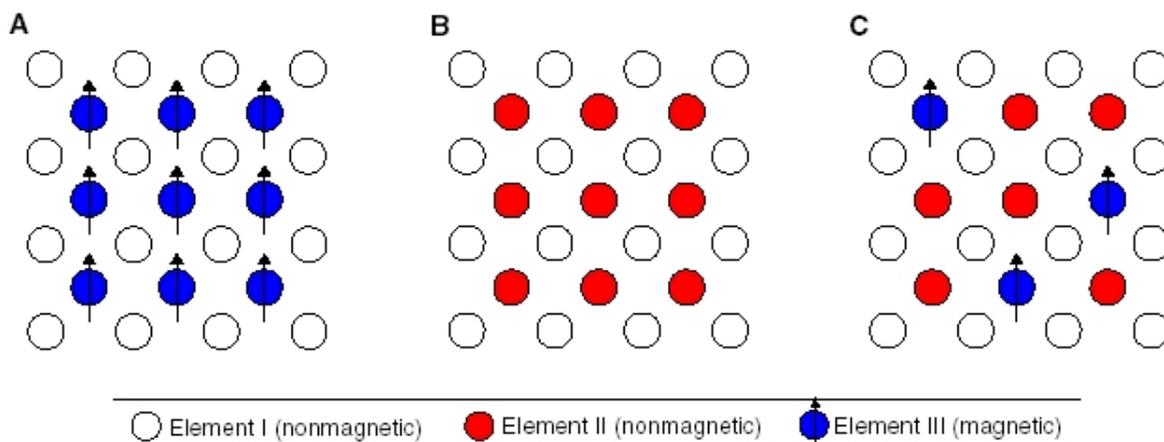


Figure I.1 : Différents types de semiconducteurs : A semiconducteur magnétique ; B semiconductor non-magnétique; C semiconducteur magnétique dilué DMS [Janisch 2005].

Ce type de composés sont des « alliages » entre un semiconducteur non-magnétique et un élément magnétique (voir figure I.1). Plusieurs DMS de type III-V (GaAs) ou II-VI (CdTe) ont été obtenus en dopant les semiconducteurs avec des impuretés magnétiques (par exemple Mn) mais à cause des températures de Curie (T_C) assez basses l'intérêt pour de possibles applications est restreint [Ohno 1998, Furdyna 1988, Dietl 2002].

Une étude théorique de Dietl *et al.* [Dietl 2000] montre que la température de Curie pourrait atteindre des valeurs au dessus de l'ambiante dans des DMS obtenus par dopage au Mn de divers semiconducteurs de type p et un des meilleurs candidats est l'oxyde de zinc ZnO (figure I.2). Ces travaux ont constitué un premier pas dans la direction des « *semiconducteurs magnétiques dilués* à

base d'oxydes », également appelés O-DMS. Une voie nouvelle a été ouverte par Matsumoto *et al.* [Matsumoto 2001a] qui ont mis en évidence l'existence d'un ordre ferromagnétique à longue

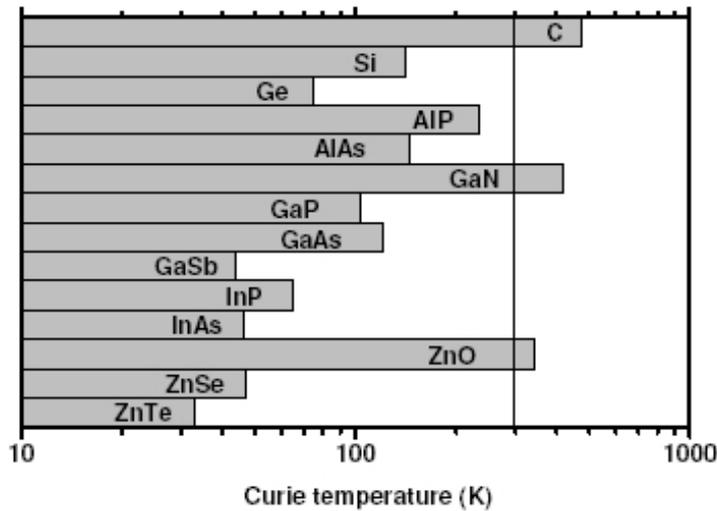


Figure I.2 : Valeurs de T_C estimées à partir des calculs théoriques pour différents semiconducteurs de type p dopés à 5% de Mn et qui contiennent $3.5 \cdot 10^{20}$ lacunes par cm^3 [Dietl 2000].

distance dans des couches minces d'anatase TiO_2 dopées au cobalt ; elle a constituée le point de départ de travaux des nombreux groupes de recherche. Les résultats obtenus dans le domaine des O-DMS peuvent être organisés en plusieurs groupes distincts : les matériaux à base de ZnO ($Zn_{1-x}M_xO$, $M=Co, Mn, V, Fe...$) ; les matériaux à base de TiO_2 , anatase et rutile, dopés avec divers métaux de transition mais surtout dopés au cobalt et les matériaux à matrice de type perovskite ou autre ($BaTiO_3, SrTiO_3, (La,Sr)TiO_3, SnO_2,$

Cu_2O et autres dopés par des métaux de transition). Les différentes matrices utilisées sont des oxydes peu conducteurs, présentant des largeurs de bande interdite similaires, plus grandes que celles des semi-conducteurs classiques comme Ge ou Si (tableau I.1).

Tableau I.1 : Largeur de la bande interdite pour quelques semi-conducteurs et isolants utilisés comme matrice dans le design des nouveaux O-DMS

Composé	$E_g(eV)$
Ge ^a	0.67
Si ^a	1.11
GaAs ^a	1.35
CdTe ^a	1.44
ZnO ^a	3.2
TiO ₂ (anatase) ^b	3.2
TiO ₂ (rutile) ^b	3.0
BaTiO ₃ ^c	3.2
SrTiO ₃ ^c	3.4
SnO ₂ ^d	3.5
Cu ₂ O ^d	2.0

^a[Kittel 1998] ; ^b[Pearton 2004], ^c[Maruccio 2004], ^d[Coey 2005]

Par la suite, nous allons nous intéresser à deux groupes, les matériaux à base de TiO_2 ainsi que ceux à matrice de type pérovskite.

I.2. Couches minces à base de TiO_2

I.2.1. TiO_2 dopé Co : Premières observations

Le ferromagnétisme à température ambiante dans TiO_2 dopé au Co a été observé pour la première fois par Matsumoto *et al.* [Matsumoto 2001a]. Il s'agit de couches minces de composition $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$), synthétisées en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire sur des substrats LaAlO_3 (001) et SrTiO_3 (001) à des températures de 680-720°C et sous pression partielle d'oxygène contrôlée ($10^{-6} - 10^{-5}$ torr). L'analyse des diffractogrammes de rayons X montre une évolution des paramètres de maille avec le contenu en Co suivant la loi de Vegard et les images MET (microscopie électronique en transmission) ne montrent aucun signe de ségrégation ni la présence de phases parasites.

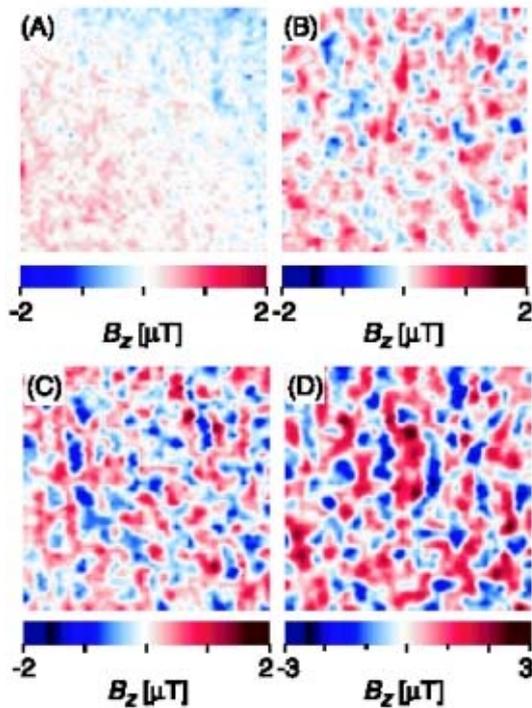


Figure I.3: Observation de domaines magnétiques dans des couches minces d'anatase dopées à différents taux de Co : A ($x=0$) ; B ($x=0.02$) ; C ($x=0.03$) et D ($x=0.06$) [Matsumoto 2001a]

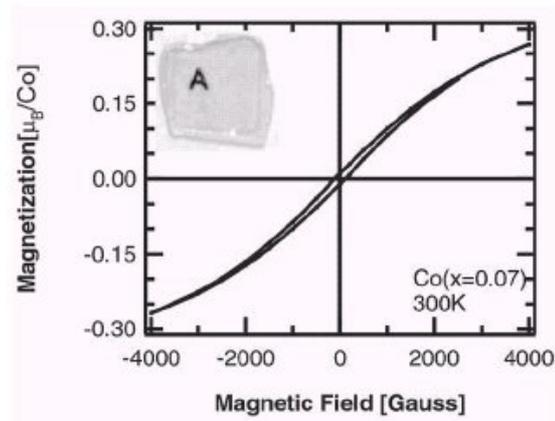


Figure I.4 : Aimantation en fonction du champ pour une couche mince de composition $\text{Co}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ [Matsumoto 2001a]

Les auteurs ont conclu que le cobalt est distribué d'une manière homogène dans la matrice d'anatase, en substituant les atomes de titane. Les images magnétiques prises à l'aide d'un microscope SQUID à 3K (figure I.3) montrent dans tous les échantillons étudiés une structure en domaines magnétiques de diamètres d'environ 20 μm ce qui suggère un ordre ferromagnétique à

longue distance. La mesure du moment magnétique à température ambiante en fonction du champ (figure I.4) montre la présence d'une hystérésis ce qui indique que ces couches minces d'anatase dopées au Co sont ferromagnétiques à l'ambiante. La température de Curie est estimée supérieure à 400K à partir des courbes d'aimantation en fonction de la température. Le moment magnétique par atome de cobalt obtenu à partir de l'aimantation à saturation est de $0.32 \mu_B$ ce qui suggère que les ions de cobalt sont présents dans un état de bas spin.

1.2.2. TiO₂ dopé Co : Synthèse, microstructure et magnétisme

Les résultats de Matsumoto *et al.* ont encouragé un nombre important de chercheurs à s'intéresser à ce type de matériau et un travail intense a été mené depuis 2001. Actuellement, de plus en plus de publications regroupent les résultats obtenus par les différentes équipes [Prellier 2003, Pearton 2004, Janisch 2005].

Les couches minces de TiO₂ (anatase ou rutil) dopées au Co ont été synthétisées en utilisant une large variété de techniques : PLD « *pulsed laser deposition* » (dépôt par laser pulsé) ; LMBE « *laser molecular beam epitaxy* » (épitaxie par jet moléculaire assisté par laser) ; OPA-MBE « *oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy* » (épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma d'oxygène) ; MOCVD « *metal-organic chemical-vapour deposition* » (déposition chimique des vapeurs organo-metalliques) ; « *reactive co-sputtering* » (pulvérisation réactive) et même par méthode sol-gel. La concentration en dopant varie de 1 à 15 % ; la plupart des auteurs s'intéressent plutôt à des faibles taux de dopage ($\leq 5\%$).

Plusieurs types de substrats ont été utilisés ; le choix du substrat peut influencer ou même déterminer le type de TiO₂ qui se forme. On trouve dans la grande majorité des cas, indépendamment de la méthode de synthèse, *l'anatase* quand le substrat utilisé est LaAlO₃(001) ou SrTiO₃(001) [Matsumoto 2001a, Chambers 2001, Chambers 2002a, Cui 2004, Hong 2004a, Griffin 2005] et *le rutil* quand le substrat utilisé est Si(100) ou Al₂O₃(0001) [Matsumoto 2001b, Park 2002, Stampe 2003, Hong 2004a, Toyosaki 2004 et 2005]. Les paramètres de croissance comme la température, la vitesse de croissance et la pression partielle d'oxygène jouent un rôle important pour la qualité cristalline ainsi que la microstructure de la couche mince. Chambers *et al.* ont établi que des vitesses de croissance faibles ($\leq 0.03 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$) conduisent à des couches monocristallines de haute qualité alors que des vitesses de croissance plus élevées ($\geq 0.04 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$) conduisent à des couches polycristallines avec précipitation d'autres phases [Chambers 2002a]. Pour les températures de croissance les valeurs se situent entre 600 K et 1000 K, en fonction de la méthode de synthèse utilisée.

Un des sujets de controverse sur ces matériaux est la distribution du cobalt dans les couches minces et les facteurs qui l'influencent. Si de nombreux auteurs soutiennent une distribution homogène du cobalt dans la structure du TiO_2 presque autant d'autres indiquent la présence de clusters métalliques ; pour l'instant aucune liaison évidente avec la température ou la vitesse de croissance utilisées n'a été trouvée. Dans le cas des couches polycristallines ou polyphasées (présence simultanée d'anatase et de rutile) le cobalt a tendance à ségréger et des régions enrichies apparaissent [Chambers 2002a, Chambers 2003]. Les traitements thermiques après la croissance des couches peuvent entraîner une redistribution du cobalt. Ainsi, si dans certains cas un tel traitement thermique provoque l'incorporation du Co dans la matrice TiO_2 [Shinde 2003], dans d'autres cas, au contraire, le traitement thermique favorise la formation des clusters métalliques et leur migration vers la surface et/ou interface de la couche mince [Kim 2005].

Un autre facteur qui pourrait influencer la distribution du cobalt est la présence de lacunes d'oxygène. L'étude de Kim *et al.* qui porte sur l'influence de la pression partielle d'oxygène pendant la croissance sur la distribution du cobalt dans la couche mince montre que des couches minces synthétisées à une pression partielle d'oxygène d'environ 10^{-5} torr ne présentent pas d'inhomogénéités de distribution du Co, tandis que celles synthétisées à des pressions partielles d'oxygène d'environ 10^{-7} torr contiennent des nanoclusters de Co métalliques [Kim 2002]. Une faible pression partielle d'oxygène pendant la croissance augmente le nombre des lacunes d'oxygène dans le système et explique la formation de clusters métalliques par une plus grande mobilité du cobalt dans le réseau TiO_2 dans ce cas.

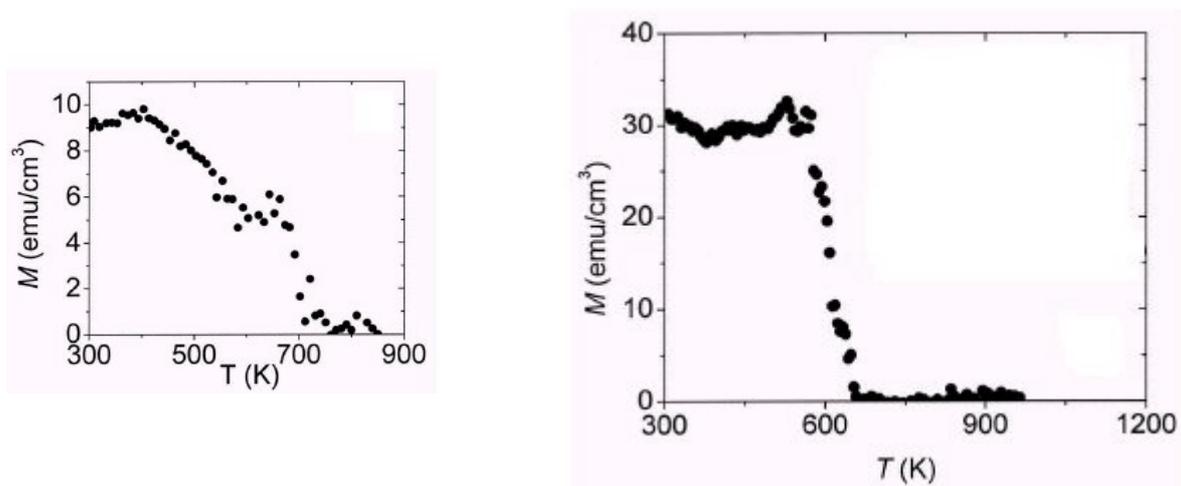


Figure 1.5 : Aimantation en fonction de la température pour des couches minces de composition $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$: (a) $x=0.07$ et (b) $x=0.01$ [Shinde 2003].

Un grand nombre des chercheurs ont rapportés l'existence du ferromagnétisme à l'ambiante dans des couches minces de TiO_2 dopées au cobalt [Matsumoto 2001a, Chambers 2001, Chambers 2002a, Hong 2004a, Hong 2004b, Park 2002]. Généralement ils annoncent des températures de Curie (T_C) supérieures à 350 K ou 400 K mais très peu d'équipes font des mesures d'aimantation à

plus haute température afin de déterminer la T_C . Un résultat intéressant est celui de Shinde *et al.* qui annoncent une T_C d'environ 650 K (figure I.5), [Shinde 2003].

L'état d'oxydation du cobalt dans ces couches minces a été déterminé par plusieurs équipes comme étant (+2) en utilisant des techniques comme l'XPS (spectroscopie de photoélectrons X) ou l'XAS (spectroscopie d'absorption des rayons X). Par contre, la discussion est ouverte en ce qui concerne l'état de spin car les moments magnétiques déterminés expérimentalement par les nombreux groupes qui ont travaillé sur ce sujet couvrent deux possibilités pour le Co^{2+} en environnement octaédrique (figure I.6), haut spin (HS) ou bas spin (BS).

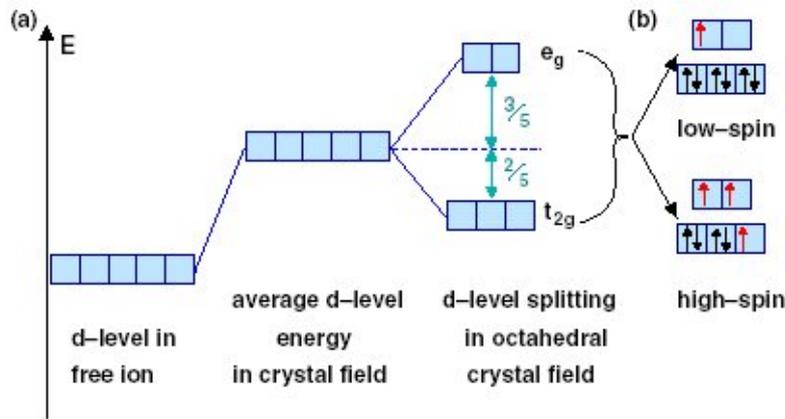


Figure I.6 : Eclatement de la couche d dans un champ cristallin octaédrique (a) et les schéma d'occupation possibles pour un ion Co^{2+} ($3d^7 4s^0$) (b).

Les valeurs du moment magnétique à l'ambiante obtenues par les différents groupes varient de $0.16 \mu_B/Co$ à $1.7 \mu_B/Co$ ou même plus, quelques exemples sont présentés sur la figure I.7.

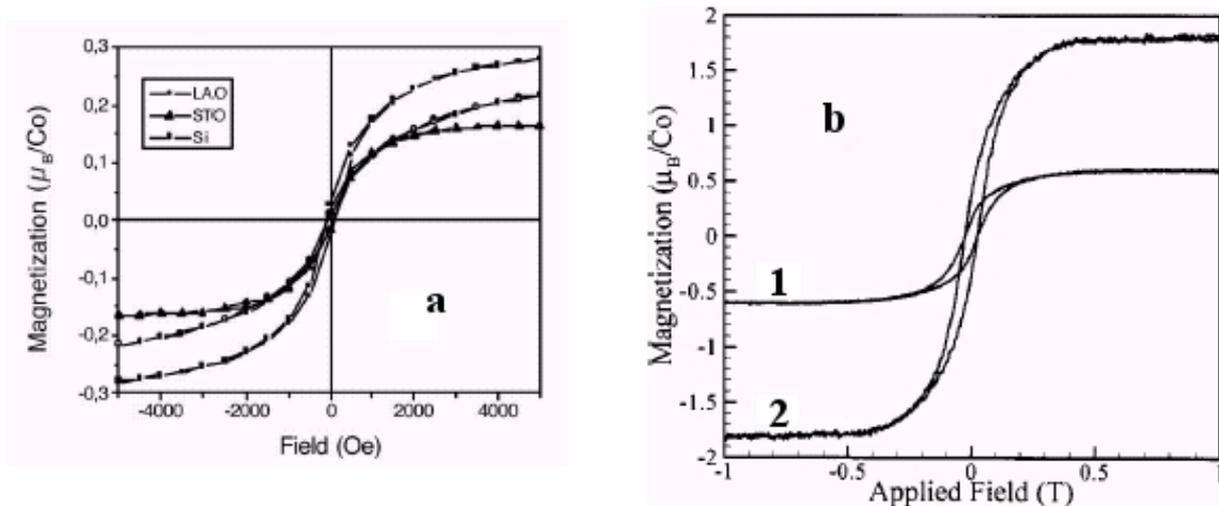


Figure I.7 : Courbes d'aimantation en fonction du champ à l'ambiante pour des couches minces de composition $Ti_{1-x}Co_xO_2$: (a) $x \approx 0.1$, divers substrats [Hong 2004a] ; (b) $x=0.07$, substrat 1 - Al_2O_3 et 2 - LAO [Stampe 2003].

Dans le tableau I.2 est regroupée une partie des résultats obtenus sur les couches minces à base de TiO_2 (anatase ou rutile) dopées au cobalt ; pour chaque référence sont donnés la structure de

la matrice, le taux de cobalt, les conditions de synthèse (méthode utilisée, température du substrat, pression partielle d'oxygène, conditions du traitement thermique postérieur si il y a lieu), la température de Curie et les propriétés magnétiques.

Tableau I.2 : Quelques résultats obtenus sur les couches minces à base de TiO_2 (anatase ou rutile) dopées au cobalt

Matrice	Co	Substrat	Méthode de synthèse	$T_{\text{synthèse}} (^{\circ}\text{C})$	P_{O_2} (torr)	Traitement thermique	T_c (K)	Propriétés magnétiques	Référence
anatase	<0.08	LAO, STO	PLD	677-727	10^{-6}	-	>400	ferro, $0.32 \mu_B/\text{Co}$	[Matsumoto 2001a]
anatase	0.01-0.1	STO	OPA-MBE	550-750	2×10^{-5}	-	>300	ferro, $1.26 \mu_B/\text{Co}$	[Chambers 2001]
anatase	0.03-0.12	SiO_2/Si	MOCVD	400-500	1	700°C , 1h, 1×10^{-6} torr	>RT	ferro, 20-40 emu/cm ³	[Seong 2002]
anatase	0.04	STO	PLD	600	$10^{-7} - 10^{-4}$	-	-	Co métallique, 1.7-2.3 μ_B/Co	[Kim ¹ 2002]
anatase	0.01-0.07	LAO, STO	PLD	750	10^{-3}	-	-	Co clusters, $1.7 \mu_B/\text{Co}$	[Stampe 2002]
anatase	0.01-0.08	LAO, STO	OPA-MBE	300-750	2×10^{-5}	-	500	ferro, $1.2-1.4 \mu_B/\text{Co}$	[Chambers 2002a]
anatase	0-0.15	LAO, STO	PLD	700	$10^{-5} - 10^{-4}$	-	≥ 650	$1.4 \mu_B/\text{Co}$	[Shinde 2003]
anatase	0.04-0.1	LAO	PLD	650	$10^{-6} - 10^{-5}$	400°C , 20 mn, 10^{-6} torr	-	Co clusters, $1.55 \mu_B/\text{Co}$	[Kim ² 2003]
anatase	0.12	LAO, STO	PLD	700	$10^{-6} - 10^{-5}$	-	>400	ferro, $0.23 \mu_B/\text{Co}$ (LAO) ferro, $0.16 \mu_B/\text{Co}$ (STO)	[Hong 2004a]
anatase	0-0.02	LAO	PLD	700	$10^{-8} - 10^{-4}$	-	300	ferro	[Higgins 2004]
anatase	0.02	LAO	Sputtering	550	5×10^{-7}	450°C , 1h, UHV	>300	ferro, $1.1 \mu_B/\text{Co}$	[Griffin 2005]
anatase	0.03, 0.05	STO	PLD non-dopée+ implantation ionique	-	-	900°C , 30 mn, $10^{-6} - 10^{-1}$	-	Co clusters, $1.7 \mu_B/\text{Co}$ superparamagnetic	[Kim ¹ 2005]
	0.04	STO	PLD	600	3.3×10^{-7}	idem	-	Co clusters à l'interface $1.7 \mu_B/\text{Co}$	
rutile	0-0.05	r-saphire	PLD	700	1×10^{-6}	-	>400	ferro, $1 \mu_B/\text{Co}$	[Matsumoto 2001b]
rutile	0.01-0.1	Si	Sputtering	250-450	$5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$	-	>400	ferro, $0.94 \mu_B/\text{Co}$	[Park 2002]
rutile	≤ 0.05	SiO_2	LD-MOCVD	400	-	700°C , 1h, 10^{-6} torr	>300	ferro, 20-40 emu/cm ³ ferro, 60-80 emu/cm ³ , clusters	[Seong 2002]
polycristallin	>0.05	SiO_2							
rutile	0.01-0.07	Al_2O_3	PLD	-	10^{-3}	-	>300	ferro, $0.6 \mu_B/\text{Co}$	[Stampe 2003]
rutile	0.01-0.12	Si	Sputtering	250-450	$5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$	-	300	Co clusters, 10-40 emu/cm ³	[Punnoose 2003]
rutile	0.12	Si	PLD	700	$10^{-6} - 10^{-5}$	-	>400	ferro, $0.31 \mu_B/\text{Co}$	[Hong 2004a]
rutile	0-0.02	Al_2O_3	PLD	700	2×10^{-8}	-	300	ferro	[Higgins 2004]
rutile	0.01-0.07	Al_2O_3	PLD	-	$5 \times 10^{-6} - 3.4 \times 10^{-3}$	-	300	ferro, de 0.16 à 2.24 μ_B/Co , clusters métalliques	[Kennedy 2004]
rutile	0.01-0.01	r-saphire	L-MBE	400	$10^{-7} - 10^{-4}$	-	300	ferro, $1.5 \mu_B/\text{Co}$	[Tovosaki 2005]

1.2.3. Origine du ferromagnétisme dans TiO_2 dopé Co

L'origine du ferromagnétisme dans les couches minces de TiO_2 dopées Co est un sujet d'intense débat dans le monde scientifique : à côté d'un important potentiel technologique, ces matériaux sont aussi d'un grand intérêt pour la physique fondamentale. Même si un certain nombre de chercheurs l'ont attribuée à la présence des nanoclusters de cobalt métallique [Kim 2002, Kim 2003], de plus en plus de résultats expérimentaux soutiennent l'origine intrinsèque du ferromagnétisme observé dans ces matériaux [Shinde 2003, Toyosaki 2004 et 2005, Griffin 2005, Zhao 2005 et Quilty 2006]. Le mécanisme par lequel l'ordre ferromagnétique s'installe dans ces matériaux suscite beaucoup de controverses et reste encore non élucidé. Il faut tenir compte du fait que dans ces matériaux la concentration en ions magnétiques se trouve bien en dessous de la limite de percolation et donc un mécanisme simple qui implique le superéchange ou le double échange est pratiquement impossible à appliquer.

Au moment de la découverte du ferromagnétisme dans les couches minces de TiO_2 dopées Co, Dietl et al. avaient déjà proposé un modèle théorique basé sur celui de Zener afin d'expliquer le ferromagnétisme observé dans les semiconducteurs magnétiques dilués de type $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ ou $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Te}$ [Zener 1951], [Dietl 2000]. Ils ont suggéré que l'interaction à longue portée entre les spins localisés des impuretés magnétiques a lieu par l'entremise des porteurs de charge et leurs calculs prévoient pour les systèmes GaN et ZnO dopés à 5% par Mn des T_C plus grandes que la température ambiante (voir figure I.1). Même si Dietl et al. ne traitent que le cas d'un seul oxyde (ZnO) leur modèle théorique a certainement incité des recherches plus vastes dans le domaine des O-DMS. Actuellement dans la littérature plusieurs théories sont proposées afin d'expliquer le ferromagnétisme observé dans les couches minces de TiO_2 dopées Co ; nous présentons brièvement quelques unes.

En 2002 Chambers propose un mécanisme dans lequel des lacunes d'oxygène jouent un rôle décisif dans l'établissement de l'ordre ferromagnétique [Chambers 2002b]. Le TiO_2 pur ainsi que les couches minces ferromagnétiques $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ sont des semi-conducteurs de type n comme le révèlent les mesures d'effet Hall. Dans le TiO_2 la conduction a pour origine des lacunes d'oxygène chargées qui créent des niveaux donneurs d'électrons peu profonds dans la bande interdite, c. a. d. proches de la bande de conduction (figure 1.8 ; calcul LSDA+U ~ approximation de la densité de spin locale en tenant compte de la répulsion Coulomb).

La substitution du titane par du cobalt (sous forme des ions Co^{2+}) dans TiO_2 implique la présence de lacunes d'oxygène afin de préserver la neutralité électrique. Ces lacunes d'oxygène qui assurent la neutralité électrique ne génèrent pas de porteurs de charge et donc seule la présence de

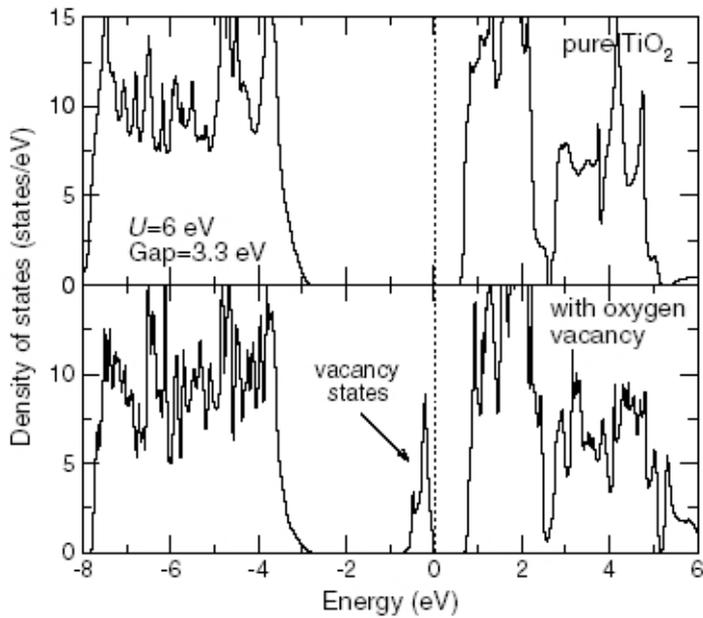


Figure I.8 : Densité d'états totale obtenue par calculs LSDA+U pour TiO_2 - stœchiométrique en oxygène (en haut) ainsi que pour TiO_{2-x} - non-stœchiométrique en oxygène (en bas) [Anisimov 2006].

lacunes supplémentaires et non associées aux atomes de cobalt peut rendre compte des propriétés électriques de ces couches minces. Ainsi, Chambers propose que le ferromagnétisme dans ces couches minces soit du à un échange entre les ions de cobalt via les électrons de conduction qui sont dus à la présence d'un excès de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Si des lacunes d'oxygène en excès par rapport à celles nécessaires à la neutralité électrique ne sont pas présentes, les couches minces restent isolantes et non magnétiques.

A partir des résultats de mesure des propriétés de transport (résistivité de Hall) sur des couches minces de rutile dopées Co, Toyosaki et al. arrivent à la même conclusion que Chambers et plus précisément que les porteurs de charge polarisés en spin jouent le rôle critique d'intermédiaires dans l'échange ferromagnétique entre les spins éloignés et localisés des impuretés magnétiques [Toyosaki 2004 et 2005].

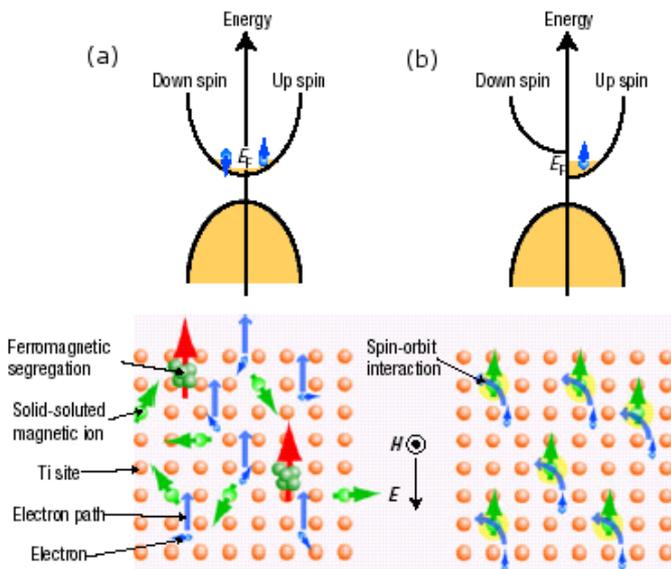


Figure I.9 : Schéma des sources extrinsèques et intrinsèques de ferromagnétisme dans un semiconducteur dopé par des impuretés magnétiques : (a) ferromagnétisme du à la ségrégation d'une deuxième phase et absence d'effet Hall anormal (AHE) (les flèches bleues) du à la non polarisation des porteurs ; (b) le ferromagnétisme est causé par une interaction d'échange entre les impuretés magnétiques solubilisées dans la structure (flèches vertes) et les porteurs de charge polarisés en spin et génèrent un AHE [Toyosaki 2004].

La mise en évidence d'un effet Hall anormal dans ces couches minces (AHE, présence d'une tension perpendiculaire à la direction du champ électrique et du champ magnétique appliqués,

proportionnelle à l'aimantation, voir figure I.9) est considérée comme une réponse « ferromagnétique » des porteurs de charge ; l'observation d'AHE dans un nouveau matériau ferromagnétique apparaîtrait donc comme un des tests pour le désigner comme ferromagnétique intrinsèque.

Contrairement au modèle proposé par Chambers, l'équipe de Griffin *et al.* montre à l'aide d'une étude expérimentale que la présence de porteurs de charge libres n'est pas nécessaire pour que ce matériau soit ferromagnétique [Griffin 2005]. Leurs résultats indiquent que des couches minces de TiO₂ dopées Co peuvent être dans un même temps intrinsèquement ferromagnétiques et hautement isolantes. D'autres groupes de chercheurs comme celui de Zhao *et al.* arrivent au même résultat : ferromagnétisme dans des couches minces TiO₂ dopés Co isolantes [Zhao 2005]. Ces chercheurs proposent comme possible explication du ferromagnétisme observé plusieurs théories : celle des polarons magnétiques liés qui percolent (BMP de l'anglais « bound magnetic polarons »), une théorie développée dans le contexte des matériaux DMS hautement isolants par Kaminski et Das Sarma [Kaminski 2002, Kaminski 2003] et Das Sarma 2003] ainsi qu'un modèle proposé par Coey *et al.* se basant sur la formation des centres de type F [Coey 2004 et Coey 2005].

La théorie proposée par Coey *et al.* se base sur un échange indirect par l'entremise des électrons des niveaux donneurs peu profonds qui forment des « polarons magnétiques liés » qui se chevauchent et provoque une séparation magnétique de la bande d'impuretés « *spin split impurity band* » [Coey 2005].

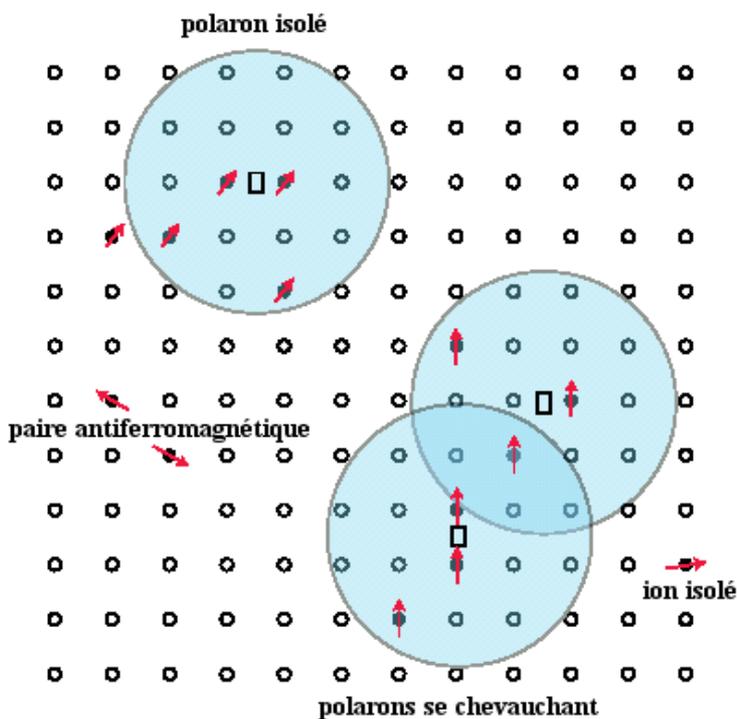


Figure I.10 : Représentation des polarons magnétiques. La figure est dessinée pour une valeur de $x=0.1$ et $\gamma=12$; les sites cationiques sont représentés sous forme des petits cercles, les oxygènes ne sont pas montrés et les lacunes d'oxygène sont représentées par des petits carrés . ($r_H=\gamma*a_0$ où r_H est le rayon de l'orbitale hydrogénéoïde dans laquelle se trouve l'électron associé au défaut et a_0 est le rayon de Bohr ; $\gamma=\epsilon(m/m^*)$) [Coey 2005].

Une représentation simplifiée des polarons magnétiques est donnée dans la figure I.10. Un électron associé à un défaut (par exemple une lacune d'oxygène) va se retrouver confiné dans une orbite

hydrogéné de rayon $r_H = \epsilon(m/m^*)a_0 = \gamma a_0$ où ϵ est la constante diélectrique haute fréquence, m la masse de l'électron, m^* la masse effective de l'électron donneur et a_0 le rayon de Bohr. Au fur et à mesure que la concentration en électrons des niveaux donneurs augmente, ces « orbitales » vont se chevaucher pour donner naissance à une bande appelée bande d'impuretés.

En considérant l'interaction entre les ions magnétiques et les électrons des niveaux donneurs, ces derniers ont tendance à former des polarons magnétiques liés aux défauts en couplant d'une manière ferromagnétique les ions magnétiques se trouvant dans leur sphère d'interaction. D'une manière générale le couplage entre deux impuretés magnétiques se trouvant dans le même polaron est ferromagnétique. Le couplage entre les ions magnétiques et les électrons des niveaux donneurs est ferromagnétique quand la couche d de l'ion magnétique est à moins de la moitié remplie et antiferromagnétique quand la couche d est à la moitié remplie ou plus. Les deux grandeurs importantes dans cette théorie sont la limite de percolation des polarons (δ_p) et la limite de percolation des cations magnétiques (x_p) ; elles permettent de tracer un diagramme de phases magnétiques pour les semiconducteurs ferromagnétiques dilués (voir figure I.11).

Dans le cas du TiO_2 sous forme d'anatase la concentration limite pour la percolation des polarons est $\delta_p = 5.9 \cdot 10^{-3}$ lacune/ion oxygène (où $\delta_p = n_{\text{lacunes}}/n_{\text{oxygène}}$; n_{lacunes} est la densité des lacunes d'oxygène et $n_{\text{oxygène}}$ est la densité d'oxygène) et la concentration limite pour la percolation des cations est $x_p = 0.25$, pour une constante diélectrique haute fréquence de $\epsilon = 9$ et un rapport $m/m^* = 1$.

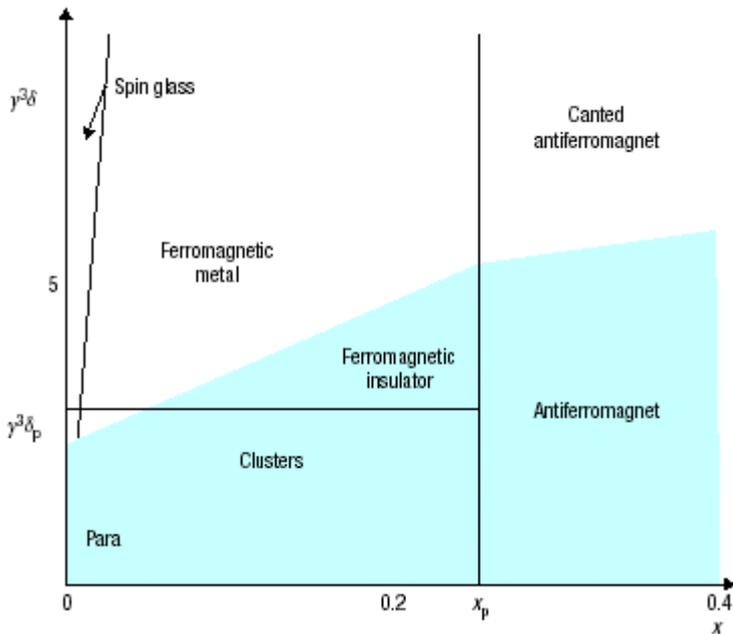


Figure I.11 : Diagramme de phase magnétique pour des semiconducteurs ferromagnétiques dilués. Les électrons sont localisés dans la partie grisée du diagramme ; x_p est la limite de percolation des cations magnétiques et δ_p est la limite de percolation des polarons magnétiques ; γ est la fraction du rayon de l'orbitale hydrogéné du donneur par rapport au rayon de Bohr. [Coey 2005]

La structure électronique nécessaire pour obtenir une température de Curie élevée est schématisée sur la figure I.12(b et c) à côté de la configuration électronique qui conduit à une température de Curie basse (fig. I.12.a). De manière générale dans le cas où les dopants sont des métaux de la première série de transition, l'énergie des niveaux de la bande 3d polarisés en spin diminue quand Z

augmente en s'approchant de plus en plus du haut de la bande 2p des oxygènes. Ainsi, une T_C élevée est attendue pour deux régions dans cette série de transition : une proche du début de la série où la bande $3d\uparrow$ (spin-up) du dopant croise le niveau de Fermi dans la bande d'impuretés (due aux défauts d'oxygène) (fig. I.12.c) et une proche de la fin de la série où cette fois c'est la bande $3d\downarrow$ (spin-down) du dopant qui croise le niveau de Fermi dans la bande d'impuretés (fig. I.12.b).

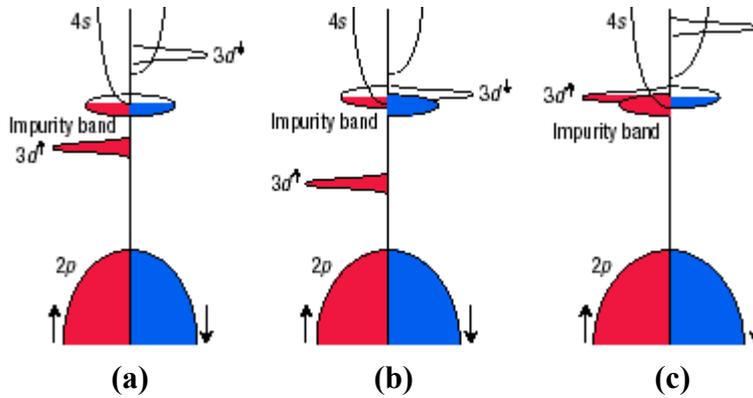


Figure I.12 : Structure de bandes pour un oxyde avec des impuretés 3d et une bande de donneurs polarisée en spin. **a)** la position du niveau 3d pour une T_C basse et l'éclatement de la bande d'impuretés est faible ; **b)** et **c)** la position des bandes 3d spin-up et spin-down qui conduit à des T_C élevés. [Coey 2005]

En ce qui concerne les défauts responsables des niveaux donneurs peu profonds, leur nature n'a pas été spécifiée. Les électrons occupant les lacunes d'oxygène appelées centre F^0 appartient à des niveaux donneurs peu profonds mais ce type de centres ne peut permettre que des échanges antiferromagnétiques faibles. Des lacunes d'oxygène occupées par un seul électron (appelés centres F^+) se trouvent dans la bande interdite et pourront jouer le rôle de médiateurs des échanges ferromagnétiques entre les ions magnétiques.

L'idée des centres F^+ de Coey *et al.* a été reprise par l'équipe de Shinde *et al.*. A partir des observations et des résultats expérimentaux ces chercheurs font des simulations et arrivent à la conclusion que la formation des polarons basés sur ces centres de type F^+ et leur percolation sont à la base du ferromagnétisme dans l'anatase dopé cobalt [Shinde 2005].

Le problème du rôle des impuretés magnétiques ainsi que des lacunes d'oxygène dans l'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux est le sujet des nombreux articles théoriques. En utilisant l'approche LSDA+U (approximation de la densité de spin locale en tenant compte de la répulsion Coulomb), Anisimov *et al.* font des calculs pour plusieurs systèmes modèles : TiO_2 dopé Co sans lacunes d'oxygène supplémentaires à part celles présentes pour assurer la neutralité électrique (le cobalt est sous forme des ions Co^{2+}) ; TiO_2 non dopé mais déficient en oxygène et TiO_2 dopé Co et déficient en oxygène [Anisimov 2006]. Le TiO_2 est considéré sous forme rutil, les atomes de cobalt en état d'oxydation +2 et la concentration en cobalt proche des valeurs expérimentales (8-12%). Ils arrivent à la conclusion que l'interaction entre les atomes de Co est ferromagnétique mais très faible à cause de la distance importante entre ceux-ci et que cette

interaction devient trois fois plus forte quand une lacune magnétique est présente (par lacune magnétique on entend une lacune d'oxygène occupée par un électron, centre de type F^+). Les moments magnétiques obtenus sont de $1 \mu_B$ pour la lacune d'oxygène et de $3 \mu_B$ pour l'atome de cobalt. Un résultat remarquable est le fait que l'interaction entre les moments magnétiques de la lacune et le cobalt est très forte même pour des distances aussi grandes que 4.1 \AA et précisément dans ce cas, la différence énergétique entre les configurations FM et AFM des moments magnétiques des cobalt et des lacunes est de 40 meV , ce qui correspond à environ 500 K . En conclusion, selon les résultats de Anisimov et al., l'interaction forte entre les moments magnétiques du cobalt et des lacunes magnétiques représente la clé pour expliquer les T_C élevées obtenues dans le TiO_2 dopé Co.

Comme nous avons pu voir, l'origine microscopique du ferromagnétisme dans ces couches minces est encore mal comprise. Les quelques théories développées ne suivent pas toujours les données expérimentales et peuvent être contradictoires. Une meilleure compréhension du phénomène étant à la base du ferromagnétisme observé est nécessaire afin de pouvoir exploiter ces matériaux en pratique.

I.3. Matériaux à matrice autre que TiO_2

En dehors de TiO_2 et de ZnO d'autres matériaux ont été utilisés comme hôtes afin de créer des nouveaux systèmes DMS à propriétés remarquables, par exemple SnO_2 , Cu_2O ou des pérovskites ATiO_3 ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$).

En se basant sur les propriétés des couches minces à base de TiO_2 , quelques chercheurs se sont intéressés à d'autres matrices à structure de type rutilite comme le SnO_2 . Ce matériau présente une conduction de type n et des propriétés optiques intéressantes. Des couches minces ont été élaborées par ablation laser sur du saphir pour diverses orientations du substrat, en utilisant soit Mn [Kimura 2002] soit Co [Ogale 2003] comme dopant. Les couches minces dopées au Mn ne sont pas ferromagnétiques et la résistivité augmente rapidement avec la température en dessous de 50K . L'ajout de Sb aux couches minces de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ se traduit par l'obtention d'un comportement métallique avec des porteurs de charge de type n. De plus, ces couches minces présentent une magnétorésistance aussi grande que 15% pour $x=0.05$ et qui peut atteindre 60% à 5K et 8T pour $x=0.15$ [Kimura 2002].

Ogale *et al.* s'intéressent aussi aux couches minces de SnO_2 et utilisent comme dopant le cobalt [Ogale 2003]. Leurs échantillons dopés au Co ($\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$) sont ferromagnétiques avec une température de Curie de 650K . De plus, les couches minces de SnO_2 à 5% Co présentent un

moment magnétique géant d'environ $7 \mu_B$ par atome de cobalt. Quelques résultats obtenus par l'équipe d'Ogale sont présentés sur la figure I.13.

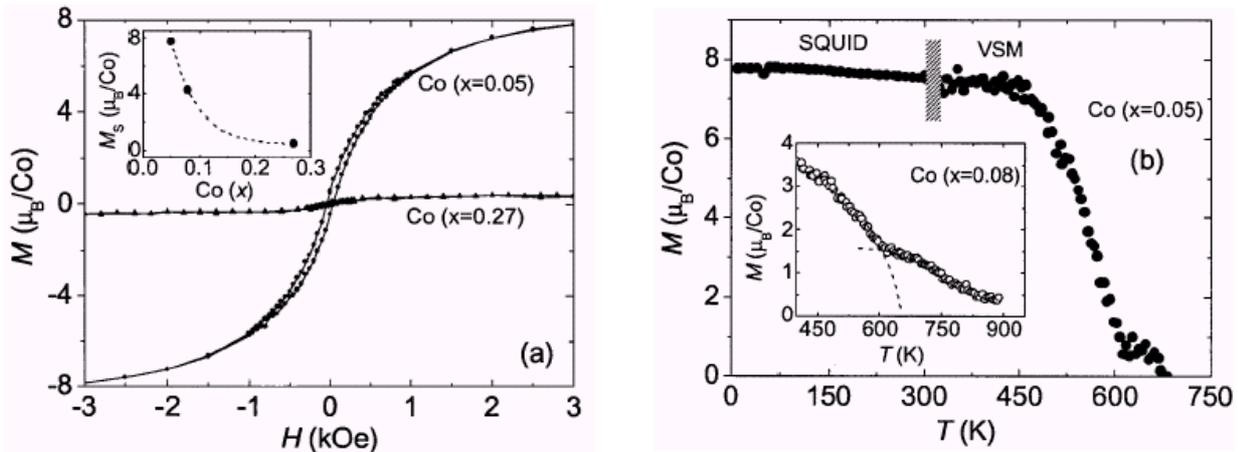


Figure I.13 :(a) Courbes d'hystérésis pour des couches minces de composition $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ et $\text{Sn}_{0.73}\text{Co}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ à 300K, la figure insérée montre la variation du moment magnétique à saturation M_S avec la concentration en Co (x); (b) L'aimantation en fonction de la température pour une couche mince de composition $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, la figure insérée montre la partie haute température pour une couche de composition $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ [Ogale 2003]

Un autre candidat intéressant au rôle d'hôte est Cu_2O , un oxyde semiconducteur de type n (la bande interdite est de 2 eV), à structure cubique. Kale *et al.* ont synthétisé une série de couches minces de composition $\text{Co}_{0.05}\text{R}_{0.005}\text{Cu}_{0.945}\text{O}$ (où le co-dopant R est Al, V ou Zn) sur du MgO comme substrat par la technique PLD [Kale 2003]. Le dopage de Cu_2O avec Co conduit à un comportement de type « spin glass » tandis que l'ajout de Zn ou de V provoque la suppression de ce comportement. Une courbe d'hystérésis bien définie n'est obtenue à l'ambiante, avec un champ coercitif d'environ 50 Oe, que dans un seul cas, celui des couches minces de Cu_2O dopées au Co et co-dopées à 0.5 % Al. Le moment magnétique obtenu par atome de Co est de $0.44 \mu_B$. Les auteurs suggèrent que le mécanisme par lequel l'ordre ferromagnétique s'installe est lié aux défauts.

Un candidat prometteur pour le rôle d'hôte dans le « design » des nouveaux O-DMS est le groupe des pérovskites et surtout les titanates (ATiO_3). Même si une étude théorique prédit que BaTiO_3 dopé avec Mn, Cr, ou Co devrait être ferromagnétique [Nakayama 2001] très peu de travaux ont été réalisés sur ces oxydes. De plus, des jonctions p-n qui sont ferromagnétiques à l'ambiante et présentent de bonnes propriétés de redressement ont été déjà construites à base uniquement d'oxydes de type pérovskite [Zhang 2002].

L'équipe de Norton *et al.* a étudié l'effet de l'implantation directe des ions Mn dans des monocristaux de BaTiO_3 , SrTiO_3 et KTaO_3 [Norton 2003]. Par implantation, les ions Mn sont incorporés jusqu'à une profondeur d'environ 2000 Å pour des concentrations de 3 % et de 5 % ; la faible profondeur d'implantation nous permet d'assimiler ces matériaux à des couches minces. Les échantillons subissent après l'implantation un traitement thermique à environ 700 °C sous N_2 afin

de réparer partiellement l'endommagement provoqué lors de l'implantation. L'introduction de Mn dans BaTiO_3 produit des signes clairs de ferromagnétisme avec une T_C proche de 300K et un champ coercitif ≤ 70 Oe, comme l'avait prédit l'étude théorique de Nakayama *et al.* [Nakayama 2001]. Le même comportement est observé pour les échantillons à base de SrTiO_3 et KTaO_3 , la différence étant que pour les échantillons de SrTiO_3 dopés au Mn, seul celui à 3% présente des signes de ferromagnétisme. Lee *et al.* reprennent l'étude en utilisant comme dopant le cobalt [Lee 2003]. Des résultats similaires sont obtenus, ce qui confirme que ces matériaux présentent un réel potentiel pour le design des nouveaux matériaux destinés à la spintronique.

Des résultats prometteurs ont aussi été obtenus pour des couches minces de pérovskites de composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopées au cobalt [Zhao 2003]. Ces compositions sont très différentes des précédentes car la présence de La^{3+} , avec une concentration aussi élevée que 50 %, implique celle de Ti^{3+} . Plusieurs couches minces de composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ pour $0 \leq x \leq 0.07$ ont été synthétisées sur des substrats de LaAlO_3 (001) à 700°C par la technique PLD. La synthèse a été effectuée à différentes pressions partielles d'oxygène dans le domaine $3 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-2} torr. La qualité cristalline ainsi que la distribution du cobalt dans ces couches minces ont été vérifiées par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS). Comme l'échantillon à 7% montre des inhomogénéités dans la distribution du dopant (des clusters de cobalt d'environ 1-2 nm ont été détectés) seuls les échantillons faiblement dopés ($\sim 2\%$) sont pris en compte pour les mesures d'aimantation et de résistivité. Les résultats obtenus pour les échantillons de composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{3-\delta}$ sont présentés sur la figure I.14.

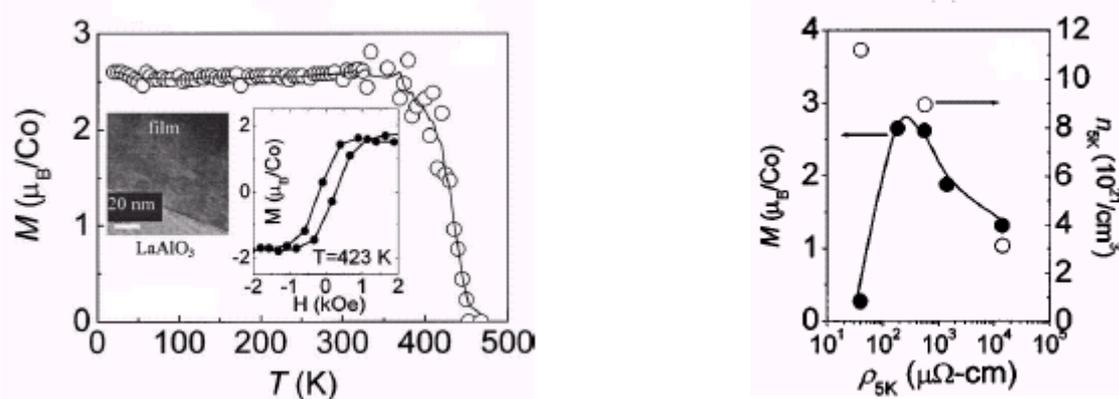


Figure I.14 : à gauche la variation de l'aimantation en fonction de la température pour une couche mince de composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{3-\delta}$, en images insérées l'image STEM et une courbe d'hystérésis prise à 423K ; à droite la variation de l'aimantation en fonction de la résistivité à 5K pour des couches minces de même composition mais synthétisées à des pressions partielles d'oxygène différentes ainsi que la densité des porteurs de charge [Zhao 2003].

Comme on peut le voir sur la figure I.14, un dopage à hauteur de 1.5% en Co se traduit par un comportement ferromagnétique avec une T_C proche de 450K et un champ coercitif d'environ 150 Oe. En ce qui concerne la résistivité pour cette même composition, un comportement faiblement métallique à la température ambiante et semiconducteur à des températures plus basses est observé dans tous les cas. Les données obtenues pour des couches minces de même composition mais synthétisées à différentes pressions partielles d'oxygène montrent que la résistivité diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène pendant la croissance ce qui implique une conduction fortement contrôlée par la concentration en lacunes d'oxygène. Il faut noter que du ferromagnétisme avec un moment magnétique significatif est obtenu pour des échantillons se trouvant dans un domaine de résistivité intermédiaire et que la dépendance moment magnétique - résistivité n'est pas monotone. La valeur du moment magnétique obtenue est légèrement plus grande que les $1.72 \mu_B/\text{Co}$ caractéristiques du cobalt métallique et dépend fortement des conditions de synthèse. Les auteurs suggèrent que ce comportement est dû à la présence et à l'évolution des mélanges HS et BS des ions $\text{Co}(+II)$ et $\text{Co}(+III)$, phénomène connu pour le cobalt dans un environnement octaédrique comme dans les matrices de type pérovskite. Tous ces résultats suggèrent que la densité des porteurs de charge ainsi que leur mobilité peuvent jouer un rôle dans l'instauration de l'ordre ferromagnétique dans ce matériau. Cependant, même si les auteurs ne la mentionnent pas, une autre possibilité qui ne peut pas être écartée est un transfert partiel du moment magnétique sur le titane.

Le même système, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{3-\delta}$, a été étudié récemment par Ranchal *et al.* afin de déterminer l'influence de différents substrats sur les propriétés magnétiques de la couche mince [Ranchal 2005].

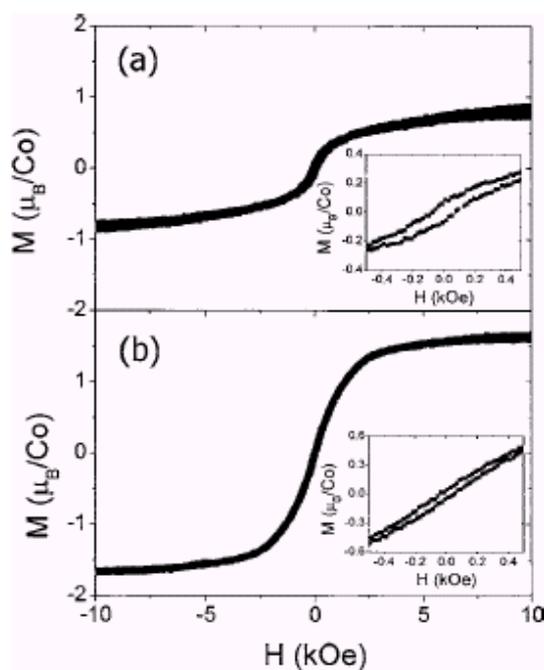


Figure I.15 : Des courbes d'hystérésis obtenues à la température ambiante pour des couches minces d'épaisseur ~ 150 nm de composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{3-\delta}$ sur (a) STO et (b) LAO. Les images insérées montrent les détails dans la région de faible champ [Ranchal 2005].

A partir des résultats obtenus par Zhao *et al.* des échantillons ont été synthétisés en utilisant différents substrats (SrTiO_3 (STO) et LaTiO_3 (LTO)). Les couches minces obtenues sont ferromagnétiques à l'ambiante indépendamment du substrat utilisé. Les moments magnétiques à saturation sont de $0.85 \mu_B/\text{Co}$ pour la couche mince sur STO et de $1.6 \mu_B/\text{Co}$ pour la couche mince sur LAO. Les courbes d'hystérésis obtenues pour ces couches sont présentées dans la figure I.15. La différence majeure entre les échantillons élaborés sur STO et sur LAO est l'obtention de surfaces de structure et propriétés différentes. Alors que les couches minces sur LAO ont une structure partiellement relaxée et une rugosité importante (la surface d'une couche d'épaisseur 150 nm présente des excroissances d'environ 8 nm), celles sur STO ont une structure fortement contrainte et une surface plane. Grâce à leurs morphologie, structure et propriétés magnétiques, les couches minces $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{O}_{3-\delta}$ sur STO réunissent tous les pré-requis nécessaires pour être utilisées comme électrodes magnétiques dans des jonction tunnel.

I.4. Matériaux massifs dopés

Depuis l'observation du ferromagnétisme à l'ambiante dans les couches minces TiO_2 dopées Co en 2001 par Matsumoto *et al.*, un volume impressionnant de travail a été réalisé dans le domaine des DMS et O-DMS afin de confirmer et ensuite de comprendre le comportement magnétique de ces matériaux.

Comme nous l'avons vu, les résultats présentés jusqu'ici concernent, pour la majorité, des couches minces, avec une exception – les échantillons obtenus par implantation ionique (Mn et Co) dans des monocristaux de BaTiO_3 , SrTiO_3 et KTaO_3 . Dans ce cas il s'agit d'une situation particulière car l'incorporation des dopants se fait jusqu'à une profondeur assez faible, d'environ 200 nm, et la structure de la matrice est partiellement endommagée à cause de la méthode de synthèse utilisée.

Le principal problème de ces matériaux sous forme de couches minces est la mauvaise reproductibilité lors de la synthèse, donnée par leur haute sensibilité vis à vis des conditions de croissance des couches comme la qualité des cibles, la température de croissance, la pression partielle de l'oxygène, etc... Une solution possible est de s'intéresser à des échantillons sous forme massive « *bulk* » à la place des couches minces ce qui implique d'abord de réussir à obtenir des échantillons massifs qui sont ferromagnétiques à l'ambiante. Un très petit nombre d'essais a été mené dans ce sens et nous allons les présenter par la suite.

Han *et al.* se sont intéressés à ZnO dopé au fer [Han 2002]. Les auteurs ont étudié des échantillons massifs à la place des couches minces, afin d'écartier tous les problèmes de reproductibilité dus à la haute sensibilité de ces dernières aux conditions de synthèse.

Des échantillons dans le système $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ainsi que $Zn_{0.95-y}Fe_{0.05}Cu_yO$ (y varie de 0 à 0.01) ont été préparés par réaction à l'état solide entre les poudres de départ (ZnO, FeO et CuO) soigneusement mélangées. Après un seul traitement thermique de 24 h à 900 °C sous Ar dans une ampoule scellée en quartz, les données de diffraction des rayons X indiquent la formation d'une phase unique présentant la même structure hexagonale que ZnO pour toutes les compositions à $x \leq 0.07$. Seul le paramètre a de la maille cristalline augmente avec la concentration en dopant en confirmant la substitution des atomes de Zn par des atomes de Fe (le paramètre c restant constant). L'incorporation des atomes de fer dans la structure est mise en évidence aussi par des mesures XAS (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) et l'état d'oxydation des ions fer est majoritairement Fe^{2+} .

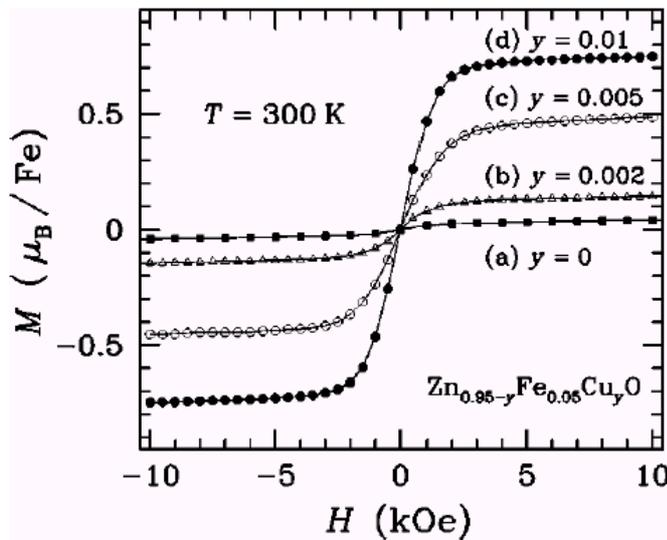


Figure I.16 : Evolution de l'aimantation en champ, à 300 K, pour des échantillons massifs de composition $Zn_{0.95-y}Fe_{0.05}Cu_yO$: (a) $y=0$, (b) $y=0.002$, (c) $y=0.005$ et (d) $y=0.1$

Le dopage de ZnO avec 5% de Fe a comme résultat un très faible comportement ferromagnétique avec une aimantation à saturation d'environ $0.025 \mu_B/Fe$ ce qui est considéré par les auteurs comme trop faible pour des applications (voir figure 16, courbe (a)).

Pour essayer d'augmenter le signal ferromagnétique un co-dopant a été utilisé en très faibles concentrations ($\leq 1\%$). Selon Dietl et al. le dopage en lacunes paraît être le meilleur moyen pour induire du ferromagnétisme par

les porteurs de charge dans les semiconducteurs [Dietl 2000]. Les auteurs ont utilisé le cuivre comme co-dopant ; il avait été montré par Jun et al. que celui-ci pouvait jouer le rôle d'un dopant de type p [Jun 1998].

Effectivement, le cuivre dans ces échantillons est sous forme d'ions Cu^+ plutôt que d'ions Cu^{2+} , selon les mesures d'XAS. Le co-dopage en cuivre augmente sensiblement le signal ferromagnétique observé initialement, les courbes d'hystérésis obtenues pour quelques échantillons de composition $Zn_{0.95-y}Fe_{0.05}Cu_yO$ ($0.002 \leq y \leq 0.01$) sont présentées sur la figure I.16 (courbes b, c et d). Au fur et à mesure que la concentration en cuivre augmente l'aimantation à saturation de

l'échantillon augmente aussi pour atteindre une valeur 30 fois plus grande ($0.75 \mu_B/\text{Fe}$) pour un taux de Cu de 1 % que celle de l'échantillon dopé seulement au Fe. La courbe d'aimantation en fonction de la température (voir figure I.17) indique une T_C d'environ 550K pour l'échantillon de composition $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ ce qui est suffisamment élevé pour envisager l'utilisation de ce matériau pour des applications à la température ambiante.

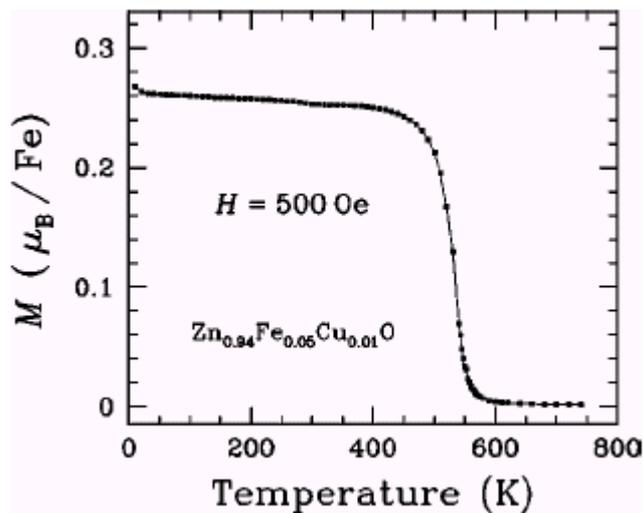


Figure I.17 : L'évolution de l'aimantation avec la température dans un champ de 500 Oe pour un échantillon de composition $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$, [Han 2002].

Les propriétés de transport de ce même échantillon montrent un comportement de type semiconducteur avec une résistivité à l'ambiante de $0.1 \Omega\text{cm}$. Si la magnétorésistance ($\text{MR}=[\rho(H)-\rho(0)]/\rho(0)$) de cette composition est positive et très grande à basses températures elle devient insignifiante au dessus de 100 K ; ce comportement est surprenant en tenant compte que le système est ferromagnétique jusqu'à 550 K.

En conclusion, l'essai d'induire

le ferromagnétisme dans ZnO massif par dopage au Fe semble couronné de succès en utilisant comme co-dopant le Cu, en petite quantité.

Une étude beaucoup plus récente, reprend les résultats de Han *et al.* afin d'étudier plus en détail à l'aide de la RMN (résonance magnétique nucléaire) du ^{57}Fe en champ nul et la diffraction des neutrons, l'origine du ferromagnétisme observé [Shim 2005]. Les auteurs de l'étude d'origine avaient observé de très petits pics d'une deuxième phase, à côté de ceux de la phase principale ($\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$) qui ont été identifiés comme appartenant à ZnFe_2O_4 , un oxyde mixte à structure spinelle qui est paramagnétique à la température ambiante. Dans des conditions particulières le ZnFe_2O_4 nanocristallin peut prendre une structure spinelle partiellement inversée et devient ferrimagnétique à l'ambiante. Ainsi, Shim *et al.* ont étudié en détail les spectres RMN de $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$, de ZnFe_2O_4 à structure spinelle et de ZnFe_2O_4 nanocristallin à structure spinelle partiellement inversée afin de conclure sur la nature intrinsèque ou non du ferromagnétisme observé dans le $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$ sous forme massive. Les spectres obtenus pour les échantillons de composition $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$ avec divers dopages en Cu sont identiques à celui obtenu pour ZnFe_2O_4 à structure spinelle partiellement inversée en ce qui concerne la fréquence de résonance et le profil des courbes (voir la figure I.18). En comparant l'intensité du signal RMN des échantillons $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$ avec celle du ZnFe_2O_4 nanocristallin la quantité d'atomes de Fe qui forment la

phase secondaire ZnFe_2O_4 dans les échantillons de $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$ a pu être évaluée. Cette comparaison montre que la majorité des ions Fe restent dans le réseau de ZnO mais apparaissent magnétiquement inertes.

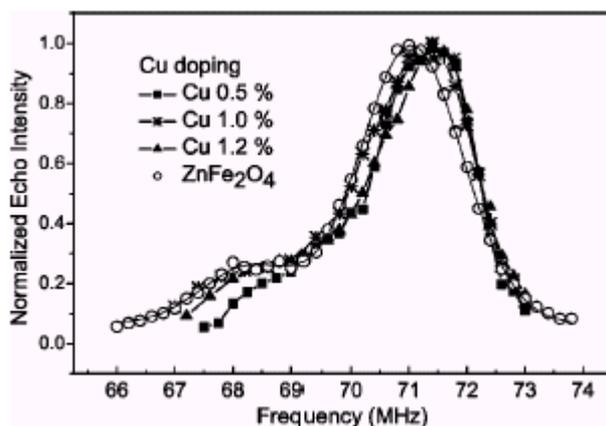


Figure I.18 : Les spectres RMN du ^{57}Fe en champ nul pour ZnFe_2O_4 et $\text{Zn}_{0.95-y}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_y\text{O}$. L'échantillon de ZnFe_2O_4 a été obtenu par mécano-synthèse, il est composé des nanograins à structure spinelle partiellement inversée.

Le dopage par Cu en faible concentration dans $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ peut causer la formation des nanoclusters de ZnFe_2O_4 à structure spinelle partiellement inversée. L'ajout de CuO lors de la synthèse est supposé provoquer une libération d'oxygène et cet oxygène supplémentaire favorise localement la formation de ZnFe_2O_4 nanocristallin. Avec l'augmentation de la quantité de Cu ajouté, la quantité de ZnFe_2O_4 augmente aussi et commence à se transformer en ZnFe_2O_4 à structure spinelle classique qui est paramagnétique à l'ambiante.

Cette étude met bien en évidence une des principales difficultés dans la synthèse des nouveaux matériaux ferromagnétiques par dopage. Plus précisément l'existence d'une phase parasite ferro ou ferrimagnétique, même en quantité infime et donc parfois invisible par les méthodes classiques de caractérisation, peut complètement changer le comportement magnétique d'un matériau.

Suryanarayanan et al. ont étudié des films polycristallins de TiO_2 , rutile ou anatase, dopées au Co ou Fe [Suryanarayanan 2005a, 2005b]. Il s'agit de films d'épaisseur de 500 à 800 nm et qui pourraient, dans un sens, représenter le passage couche mince – matériau massif. Les films dans ce cas sont préparés à partir de précurseurs organo-métalliques. Des gouttes de mélange de précurseurs sont déposées sur le substrat (saphir) qui tourne à une vitesse de 5000 tours/mn pendant une dizaine des secondes, ensuite l'échantillon est traité sous air pendant une minute à 550°C (anatase) ou à 700°C (rutile) ; ces opérations sont répétées une dizaine des fois, jusqu'à ce que le film acquiert l'épaisseur souhaitée. Les films ainsi obtenus sont ferromagnétiques à l'ambiante avec un moment magnétique à saturation très faible (jusqu'à $0.09 \mu_B/\text{at.}$ de Fe pour un dopage à hauteur de 5 % en Fe et jusqu'à $0.15 \mu_B/\text{at.}$ de Co pour un dopage à hauteur de 3% en Co).

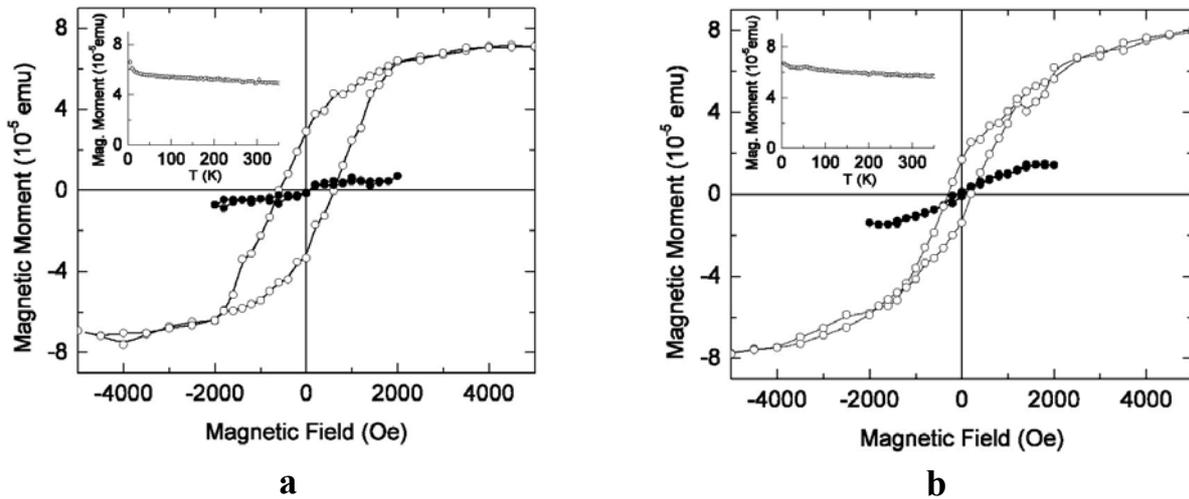


Figure I.19 : Evolution du moment magnétique en fonction du champ appliqué à 300 K dans le cas d'une couche de composition $Ti_{0.97}Fe_{0.05}O_2$, a – anatase et b – rutile (cercles vides – avant traitement thermique sous vide, cercles pleins – après traitement sous vide à 500 °C) les insert présentent l'évolution de l'aimantation avec la température [Suryanarayanan 2005b]

Le traitement thermique sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-5} torr à des températures de 500 ou 600 °C provoque une augmentation considérable du moment magnétique et du champ coercitif. Ainsi, on obtient des moments magnétiques pouvant aller après le traitement sous vide jusqu'à $0.48 \mu_B/\text{at.}$ de Fe (figure I.19) et $0.68 \mu_B/\text{at.}$ de Co (figure I.20). La température de Curie (T_C) de ces échantillons est supérieure à 350 K.

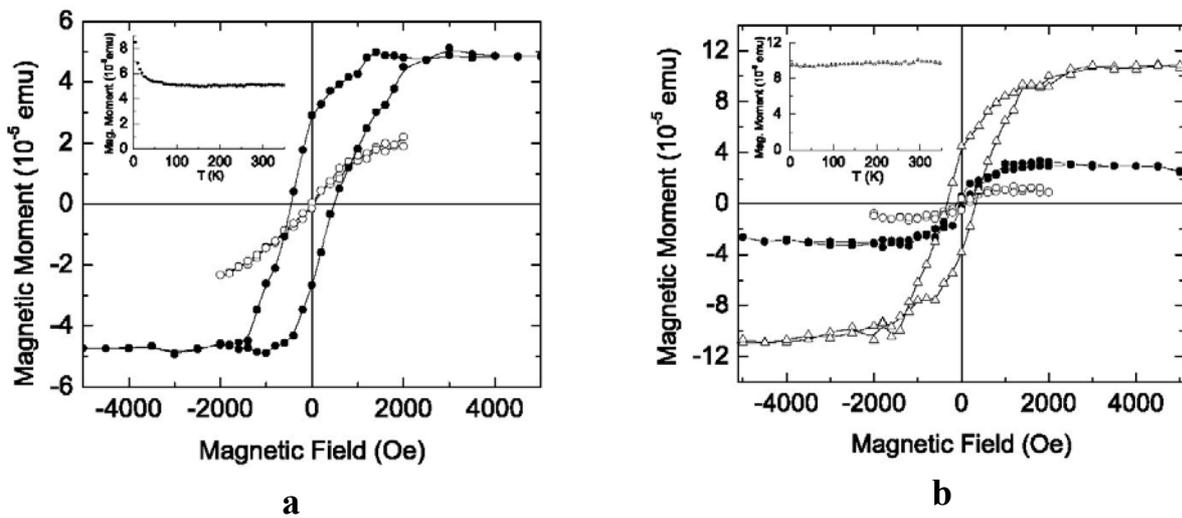


Figure I.20 : Evolution du moment magnétique en fonction du champ appliqué à 300 K dans le cas d'une couche de composition $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$, a – anatase et b – rutile (cercles vides – avant traitement thermique sous vide, cercles pleins – après traitement sous vide à 500 °C et triangles – après traitement sous vide à 600 °C), les insert présentent l'évolution de l'aimantation avec la température [Suryanarayanan 2005a].

Il est évident que le traitement sous vide a un effet drastique sur les propriétés magnétiques de ces couches. Une des explications proposées par les auteurs est la possible formation des lacunes d'oxygène piégeant des électrons qui, selon la théorie proposée par Coey et al., pourraient jouer un rôle décisif dans la mise en place du ferromagnétisme dans ces systèmes dilués. En essayant de

déterminer si les lacunes d'oxygène jouent vraiment un rôle dans le comportement observé, le même échantillon de composition $\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ ayant subi le traitement thermique sous vide est réchauffé sous air, pendant 2 heures à 700 °C. Après ce traitement, le moment magnétique est considérablement réduit (on obtient presque la valeur initiale, $0.12 \mu_B/\text{at. de Fe}$).

Même si la présence des clusters métalliques ne peut pas être complètement écartée, cette étude montre que les lacunes d'oxygène jouent un rôle important dans la mise en place du ferromagnétisme observé. Il faut aussi noter que les auteurs évoquent une autre possibilité et plus précisément que ce traitement sous vide peut induire un changement dans l'état d'oxydation du Ti plutôt que le piégeage d'électrons par des lacunes ; celui du cobalt étant supposé être (+2) et celui du fer étant supposé être (+3).

Chapitre II. Méthodes expérimentales (Principes et instruments)

II.1. La synthèse

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes à structure pérovskite comme la réaction à l'état solide, la mécanosynthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel par procédé Pechini éventuellement modifié, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc... Parmi toutes ces méthodes nous avons choisi d'utiliser pour notre étude la synthèse par réaction à l'état solide.

La synthèse par réaction à l'état solide est une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont intimement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier en agate. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. Le mélange des précurseurs est soumis à un premier traitement thermique de décarbonatation à 950 °C pendant 24 heures et sous air. La poudre ainsi obtenue est de nouveau finement broyée et ensuite compactée sous forme de pastilles à l'aide d'une presse uniaxiale. Plusieurs traitements thermiques (parfois jusqu'à 10, en fonction de la composition) sont effectués à des températures comprises entre 1150 et 1400 °C, sous air. Après chaque traitement les pastilles sont de nouveau réduites sous forme de fine poudres par broyage et re-compactées. Plus de détails sur la synthèse seront donnés dans les chapitres suivants pour les différentes compositions synthétisées.

Les poudres de départ ont été pesées en utilisant une balance électronique Mettler AE 260 ayant une précision de ± 0.1 mg. Les quantités pesées pour la plupart des synthèses représentent des valeurs se situant entre 10 et 0.1 g, dans ce cas l'erreur maximale à la pesée est d'environ 0.1%. Pour les compositions les plus diluées (dopage à hauteur de 1 à 2 % sur le site du Ti), les quantités à peser sont de l'ordre de 20 à 50 mg, ce qui implique une erreur maximale à la pesée d'environ 5 %.

Selon la température à atteindre deux fours différents ont été utilisés : un four à tube ($T \leq 1350$ °C) et un four à moufle ($T \leq 1400$ °C). Il faut noter que la température n'a pas une

distribution uniforme pour toute l'enceinte des fours. Par exemple, dans le cas d'un four tubulaire, la zone de température maximale se trouve au milieu du tube. Afin d'augmenter le plus possible le degré de reproductibilité d'une synthèse à l'autre, nous utilisons toujours les mêmes fours, avec le même nombre de traitements dans chacun, la nacelle contenant les poudres étant placée toujours au même endroit.

II.1.1. Synthèse des échantillons réduits par traitement sous CO/CO₂

Des échantillons réduits ont été préparés par traitement thermique sous pression partielle d'oxygène contrôlée, à partir des échantillons faiblement dopés synthétisés sous air. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène (p_{O_2}) se fait à l'aide de mélanges tampons CO/CO₂. Toutes les expériences sont conduites à l'aide de Monsieur Jacques Berthon qui a développé le dispositif au laboratoire ; le domaine accessible dans ce dispositif pour la p_{O_2} étant à 1100°C (température maximale pouvant être atteinte) de 10^{-7} à environ 10^{-19} atm.

Puisque le but est de réduire les échantillons tout en étant certain de ne pas former de cobalt métallique, le domaine de p_{O_2} a été choisi en utilisant le diagramme d'Ellingham qui est donné en annexe. A partir de cette p_{O_2} optimale on déduit le rapport p_{CO_2}/p_{CO} à utiliser.

L'échantillon sous forme de fritté et pesé préalablement est déposé dans un filet attaché au bout d'un fil ; le fil et le filet étant tous les deux en platine. A l'aide du fil en platine l'ensemble est descendu dans le tube en quartz d'un four vertical par la bas duquel pénètre le mélange CO/CO₂. Le four est ensuite chauffé à la température de travail. Une fois cette température stabilisée, l'échantillon est remonté lentement dans la zone chaude. A la fin du traitement le four est arrêté, l'échantillon est descendu et le mélange CO/CO₂ est remplacé par de l'azote. Une fois tout le système refroidi, l'échantillon est sorti du dispositif et pesé.

La pression partielle en oxygène nécessaire à ces traitements est ajustée en jouant sur le rapport p_{CO_2}/p_{CO} . A l'aide d'une pompe volumétrique un premier mélange à 60 % N₂ et 40 % CO₂ est préparé. A partir de 99 % de ce mélange primaire et 1 % de CO le mélange final est obtenu à l'aide d'une deuxième pompe volumétrique et envoyé vers le four. La pression partielle d'oxygène à l'intérieur du four est ajustée grâce à la réaction :



dont la constante d'équilibre k_p s'écrit (II.1) :

$$k_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} \quad \text{II.1}$$

où p_{CO_2} est la pression partielle en CO_2 et p_{CO} est la pression partielle en CO. A partir de la relation (II.1) on exprime le $\log p_{O_2}$ en fonction du rapport p_{CO_2}/p_{CO} ainsi :

$$\log p_{O_2} = -\log k_p + 2 \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad \text{II.2}$$

Pour $T=1000$ °C la valeur du $\log k_p$ est connue et égale à 14.093.

Selon le diagramme d'Ellingham, à une température de 1000 °C, la réaction $2Co + O_2 \rightarrow 2CoO$ atteint l'équilibre pour $p_{O_2} = 10^{-11.8}$; pour des p_{O_2} plus faibles la formation de cobalt métallique est favorisée et pour des p_{O_2} plus élevées celle du CoO.

II.2. Diffraction des RX et des neutrons

II.2.1. Diffraction des rayons X. Dispositifs utilisés

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées en utilisant un diffractomètre Panalytical PW3040/60 X'Pert Pro ($\theta - 2\theta$). Le principal avantage de cet appareil est la possibilité de travailler en rayonnement monochromatique, $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54059$ Å) grâce à un monochromateur avant de type Johansson (cristal en Ge 111). L'échantillon, réduit en poudre, est placé sur un porte-échantillon tournant (sur un goniomètre) qui se déplace à la vitesse ω . Le comptage est assuré par un détecteur de type X'Celerator PW 3015/20 à technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) (128 détecteurs couvrant simultanément un domaine $2\theta = 2^\circ$) qui se déplace dans le même plan autour de l'échantillon à la vitesse 2ω . La particularité de ce type de détecteur est la détection directe des rayons X diffractés avec la possibilité d'avoir des taux de comptage élevés et efficaces sans perdre en résolution.

Le générateur est utilisé à 40 kV et 30 mA avec une fente de divergence de 1° . On effectue un balayage entre $2\theta = 10$ à 130° , par pas de 0.0167° avec un temps de comptage global de 241 s par pas. Pour les diagrammes de diffraction des rayons X effectués à chaque étape de la synthèse des programmes assez courts sont utilisés (environ 10 minutes). Pour la caractérisation finale des échantillons (affinement Rietveld) le programme habituellement utilisé est plus long, d'environ 4 heures.

La variation du signal obtenu représente la dépendance de l'intensité du rayonnement diffracté avec la position angulaire 2θ ou la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$. Les intensités I_i mesurées sont numérisées en fonction du pas i exprimé en valeurs de 2θ . Sous cette forme, les données peuvent être traitées et interprétées avec des logiciels spécifiques.

II.2.2. Diffraction des neutrons. Principe et appareils utilisés.

La diffraction des neutrons est souvent employée dans la caractérisation des composés cristallins. Un de ses avantages consiste dans le fait que les neutrons « voient » certains éléments légers, en particulier l'oxygène. Contrairement aux rayons X, où l'amplitude de diffusion atomique dépend du numéro atomique Z (ce qui rend les éléments légers invisibles et pose des problèmes de contraste pour les éléments qui se suivent dans le système périodique), pour les neutrons l'amplitude de diffusion atomique ne présente pas de corrélation avec le numéro atomique, varie avec l'isotope considéré et peut être très différente pour deux éléments voisins. De plus les neutrons sont sensibles aux moments magnétiques des ions ce qui permet de détecter et caractériser l'éventuelle mise en place d'un ordre magnétique à longue distance dans un composé. Ces particularités, complémentaires de celles des rayons X, font de la diffraction de neutrons (nucléaire ou magnétique) une technique très puissante.

Dans le cadre de notre travail, les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble (sur le spectromètre haute résolution D2B) avec l'aide Mme. de Maria Theresa Fernandez-Diaz ainsi qu'au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay avec l'aide de Mme. Françoise Damay et M. Giles André (sur le spectromètre haute résolution 3T2 et sur le spectromètre G4.1). Sur le spectromètre haute résolution D2B deux types de mesures ont été effectués, à l'ambiante ainsi qu'à basse température : une première série de mesures a été faite à $\lambda = 1.6 \text{ \AA}$, pour la caractérisation structurale et une deuxième série de mesures a été faite à $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$ afin d'étudier à une échelle microscopique le comportement magnétique de ces matériaux. Sur le spectromètre haute résolution 3T2 les mesures ont été effectués à différentes températures à une longueur d'onde $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$, les données obtenues étant utilisées pour une caractérisation structurale des composés. Une étude en température des compositions à haute concentration en dopant a été réalisée sur le spectromètre G4.1 à une longueur d'onde $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$.

II.2.3. Affinements de structure par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [Rietveld 1967], [Rietveld 1969] permet l'exploitation très efficace des données de diffraction sur poudre (rayons X et neutrons), en donnant accès à des informations comme les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupation sur les différents sites, les facteurs thermiques, etc... Elle repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte.

Pour effectuer des affinements en utilisant la méthode de Rietveld plusieurs logiciels ont été développés, les plus utilisés étant GSAS [Larson 1987], Full Prof [Rodriguez 1990], Rietan [Izumi 1985 et 1989]. Pour l'analyse de nos données de diffraction (rayons X et neutrons) nous avons utilisé le logiciel GSAS ainsi que l'interface graphique EXPGUI [Toby 2001].

En premier on définit **l'histogramme** comme étant la somme des diagrammes de diffraction individuels de chaque phase p présente dans l'échantillon, en sachant que la contribution de chaque diagramme individuel à l'histogramme est proportionnelle à la fraction volumique de chaque phase dans l'échantillon. L'affinement en utilisant l'algorithme de calcul GSAS est basé sur le principe des moindres carrés, en minimisant la fonction suivante :

$$M = \sum_{i=1}^N w_i [(I_0)_i - (I_c)_i]^2 \quad \text{II.4}$$

dans laquelle, pour chaque point de $i=1$ à N du diffractogramme on a :

- w_i - le poids statistique affecté à chaque point de mesure ($w_i = 1/\sigma_i^2$, où σ_i est la variance)
- $(I_0)_i$ - intensité totale normalisée du profil
- $(I_c)_i$ - intensité calculée

Les quantités I_0 ainsi que I_c sont définis par les relations (II.5) et (II.6) respectivement :

$$I_0 = \frac{I'_0}{I_i} \quad \text{II.5}$$

où I'_0 est l'intensité mesurée (nombre de coups) et I_i est l'intensité incidente.

$$I_c = I_b + S_h \sum_p S_{ph} Y_{ph} \quad \text{II.6}$$

Dans l'expression (II.6) I_b est l'intensité de la ligne de base, S_h est le facteur d'échelle total de l'histogramme et pour chaque phase p présente dans l'échantillon S_{ph} est le facteur d'échelle dans l'histogramme et Y_{ph} est la contribution calculée à l'histogramme (l'intensité de Bragg). La ligne de

base (I_b) est modélisée en utilisant une fonction polynomiale Tchebystchev de premier ordre.

L'intensité de Bragg Y_{ph} est décrite par l'expression (II.7) :

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 [H(T - T_{ph})] K_{ph} \quad \text{II.7}$$

où F_{ph} est le facteur de structure (il inclut les positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs thermiques ainsi que les facteurs de diffusion), $H(T - T_{ph}) = H(\Delta T)$ est la valeur de la fonction de profil d'une réflexion donnée, à la position T, déplacée de sa position attendue de T_{ph} et K_{ph} est le produit des divers facteurs géométriques et autres facteurs de correction pour une réflexion donnée.

Nous utilisons dans nos affinements (neutrons ou RX) la même fonction de profil, la fonction No. 2 du code GSAS [Larson 2000]. La fonction de profil de réflexion $H(\Delta T)$ dépend de paramètres instrumentaux ainsi que de paramètres caractéristiques de l'échantillon ; l'élargissement des raies de diffraction, caractérisé par la largeur à mi-hauteur (Γ), est décrit à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt $F(\Delta T')$ (expression II.8), qui est une combinaison des fonctions lorentziennes et gaussiennes :

$$H(\Delta T) = \sum_{i=1}^n g_i F(\Delta T') \quad \text{II.8}$$

$$F(\Delta T') = \eta L(\Delta T', \Gamma) + (1 - \eta) G(\Delta T', \Gamma)$$

Le paramètre η définit la proportion en lorentzienne et il dépend de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction Γ . Le paramètre $\Delta T'$ est décrit par la relation (II.7) et tient compte des modifications apportées par l'asymétrie (A_s) et le déplacement de l'échantillon (shift, S_s) :

$$\Delta T' = \Delta T + \frac{f_i A_s}{\tan 2\theta} + T_s \sin 2\theta \quad \text{II.9}$$

(les quantités g_i et f_i sont des simples coefficients utilisés dans l'intégration selon les règles de Simpson et dépendent du nombre des termes dans la somme)

Les principaux paramètres qui peuvent être ajustés pendant l'affinement sont présentés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1. : Paramètres ajustables utilisés au cours de l'affinement.

Catégorie	Paramètres
paramètres structuraux	- paramètres cristallins - positions atomiques - taux d'occupation des sites - facteurs d'agitation thermique
paramètres de profil des raies	- facteur d'échelle - décalage à l'origine - largeur à mi-hauteur - asymétrie des raies
paramètres relatifs au fond continu	- somme polynomiale

Lors de l'affinement, le programme cherche à rapprocher le plus possible les points calculés des points expérimentaux en minimisant la fonction M (expression II.2) par variations itératives des paramètres ajustables contenus dans le modèle décrit jusqu'ici. Afin d'estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle plusieurs facteurs de confiance sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement. Parmi les facteurs de confiance les plus utilisés il y a :

- le facteur de profil (R_p)

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |(I_o)_i - (I_c)_i|}{\sum_{i=1}^N (I_o)_i} \quad \text{II.10}$$

- le facteur de profil pondéré (R_{wp})

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum_{i=1}^N w_i (I_o)_i^2}} \quad \text{II.11}$$

- la qualité de l'affinement (χ^2)

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M_p}{N - P + C} ; \text{ avec}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i (I_o)_i^2}} \quad \text{II.12}$$

N- nombre de points expérimentaux ;
P- nombre de paramètres affinés ;
C- nombre de contraintes

- Critère statistique de Durbin-Watson (D_{dw})

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2}, \text{ avec} \quad \text{II.13}$$

$$\Delta_i = (I_o)_i - (I_c)_i$$

Le paramètre « R » le plus significatif est R_{wp} car le numérateur contient les résidus à minimiser et de ce fait il représente le paramètre adéquat pour décrire l'avancement de l'affinement. Le paramètre χ^2 est aussi un excellent indicateur, sa valeur doit diminuer et tendre vers 1 pour un bon affinement. La facteur donnée par l'expression (II.13), D_{dw} , représente la corrélation des différences successives dans le diagramme de diffraction et doit tendre vers une valeur idéale égale à 2. Si les profils expérimental et calculé ne se superposent pas bien, les résidus seront fortement corrélés et D_{dw} sera beaucoup plus petit que 2.

Tous ces critères numériques sont des facteurs qui permettent de suivre la qualité de l'affinement mais il ne faut pas oublier que les chiffres sont « aveugles ». Lors des affinements structuraux à partir des diagrammes de diffraction des rayons X ou neutrons, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste la première méthode de détection d'anomalies. L'étude attentive de la courbe représentant la différence entre le profil expérimental et celui calculé est le meilleur indicateur sur les corrections à apporter.

Une fois que l'affinement est considéré comme satisfaisant, dans le fichier de sortie du calcul nous avons accès aux écarts type estimées des paramètres affinés. Ces valeurs sont très souvent utilisées comme indicateurs de précision de l'affinement. Il faut noter que ces écarts type ne tiennent pas compte des vraies erreurs expérimentales, ils représentent l'erreur aléatoire minimale obtenue par l'application d'un modèle théorique sur un jeu de données expérimentales [Young 1996]. Les principales sources d'erreurs expérimentales, dans le contexte d'un diffractomètre de rayons X de laboratoire, sont présentées dans le tableau II.2 :

Tableau II.2. : Quelques sources d'erreur systématiques [Young 1996]

Echantillon à gros grains
Orientation préférentielle des cristallites
Déplacement de l'échantillon
Transparence de l'échantillon
Absorption de la radiation
Erreur de zéro (en 2θ)
Ligne de base du diffractogramme
Forme des raies - choix adéquat de la fonction de profile
Fluctuations du rayon incident
Instabilités électriques ou mécaniques de l'instrument utilisé

Du point de vue expérimental, il est possible de minimiser certaines de ces erreurs. Pour nos mesures, les poudres sont soigneusement broyées pour éviter les gros grains et un porte-échantillon tournant est utilisé systématiquement afin de moyennner l'intensité du signal diffracté. Grâce à un temps de comptage assez élevé, le rapport signal/bruit des diffractogrammes obtenus est très bon ce qui nous permet une extraction facile de la ligne de base lors de l'affinement. L'asymétrie des raies

de diffraction est faible à cause d'un très bon alignement optique du diffractomètre utilisé. Le déplacement vertical de l'échantillon ainsi que l'erreur de zéro sont des quantités qui peuvent être corrigées au mieux pendant l'affinement grâce à des paramètres ajustables inclus dans le modèle.

Pour estimer les erreurs réelles nous avons enregistré les diffractogrammes X des plusieurs échantillons d'un même matériau dans les mêmes conditions. Ensuite, nous avons calculé la valeur du paramètre de maille à l'aide du logiciel GSAS pour chaque série de données obtenue. A partir de ces résultats nous avons pu déterminer un écart type pour le paramètre de maille de $\pm 0.0002 \text{ \AA}$. Cette valeur est environ deux ordres de grandeur plus élevée que la déviation standard donnée dans les fichiers de sortie du calcul et nous allons en tenir compte pour nos résultats.

II.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc...[Eberhart 1991]. Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons – matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des « images » de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis que en mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition. Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent.

Dans le cadre de notre travail, les observations ont été effectuées sur la plate-forme technique de l'ICMMO, par l'intermédiaire de Monsieur Christian Haut. Nous avons utilisé un microscope de type LEO 260 couplé avec la microanalyse EDX. Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV. Le détecteur de rayons X (Si-Li NORAN), est muni de fenêtres organiques minces qui permettent l'analyse des éléments de numéro atomique pouvant descendre jusqu'à $Z=4$.

Au début de notre étude, quand la synthèse des composés n'était pas bien maîtrisée, l'analyse systématique au MEB des échantillons nous a aidés à détecter et identifier les phases parasites ainsi que certains paramètres de synthèse à changer. Ensuite, la plupart des échantillons considérés comme bons ont été analysés au MEB, tant pour la vérification de la composition que pour obtenir des informations sur la microstructure cristalline et la taille des grains.

II.4. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

Pour notre étude, les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance haute température SETARAM TGA 92. Principalement, deux types de mesures ont été effectuées. En premier, des expériences à haute température (jusqu'à 1400 °C) et sous atmosphère réductrice (mélange H₂-Ar) ont été faites afin d'estimer la stœchiométrie en oxygène en réduisant les composés [Karppinen 2002]. En utilisant les résultats de ces mesures, une deuxième série d'expériences a été entreprise : des échantillons à contenu d'oxygène contrôlé ont été préparés par réduction partielle des échantillons synthétisés sous air.

Des échantillons sous forme de poudre, de quelque dizaines de mg jusqu'à 200 mg, sont mis dans des nacelles en platine ou en alumine. Les mesures sont effectuées de l'ambiante jusqu'à la température souhaitée, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et une vitesse de refroidissement d'environ 100 °C/min (vitesses de programmation). Pour certaines mesures des paliers de 2 à 20 h sont ajoutés. Les produits finaux d'expérience sont systématiquement vérifiés par diffraction des rayons X.

II.5. Analyse par titrage

L'analyse par titrage est une des méthodes d'analyse quantitative la plus utilisée par les chimistes, elle permet un accès rapide à des informations comme la composition d'un échantillon ou l'état d'oxydation des divers éléments présents.

Pour l'étude de nos composés à base de SrTiO_3 dopé Co, nous avons utilisé l'analyse par titrage redox afin de déterminer l'état d'oxydation moyen du cobalt et par la suite le contenu exact en oxygène de ces composés. Plusieurs méthodes par titrage redox peuvent être employées afin d'accéder à l'état d'oxydation moyen des métaux de transition (le cobalt dans notre cas), parmi lesquelles nous trouvons : le titrage par iodométrie (le réducteur est I^-), le titrage par le cérium (dans ce cas le réducteur est Fe^{2+}) ou le titrage par coulométrie (le réducteur utilisé est Cu^+). Toutes ces méthodes ont en commun le fait qu'on commence par réduire les ions à doser à l'aide d'un réducteur et ensuite on détermine la quantité exacte de réducteur restée en excès ou la quantité exacte de la forme oxydée formée par un dosage redox.

Parmi ces méthodes, le titrage par iodométrie est la méthode que nous avons employée pour la caractérisation de certains de nos composés. Dans le tableau II.3 sont présentées les réactions d'oxydo-réduction qui sont à la base du dosage par iodométrie ainsi que l'indicateur approprié :

<i>Tableau II.3. : Détail du dosage par titrage iodométrique</i>	
<i>Titration par iodométrie</i>	
Réactions de réduction	$2\text{Co}^{\text{III}} + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{CoI}_2 + \text{I}_2$ $\text{Co}^{\text{IV}} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{CoI}_2 + \text{I}_2$
Réaction du titrage :	$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Indicateur :	<i>amidon soluble</i>

Pour le bon déroulement du dosage une dissolution rapide et complète de l'échantillon est nécessaire. Pour cela nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique, le détail concernant la concentration et les quantités utilisées seront données dans un des chapitres suivants. La source de I^- employée est l'iodure de potassium KI , introduit sous forme solide et en excès. La solution de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée pour le dosage du iode I_2 a été préalablement étalonnée en milieu acide avec une solution de iodate de potassium KIO_3 .

Des précautions doivent être prises en utilisant le titrage par iodométrie car les sources d'erreur peuvent être nombreuses. Ainsi, la réduction du métal de transition à lieu dans un flacon

conique, fermé avec un bouchon rodé, en verre, afin d'empêcher le plus possible la volatilisation de l'iode formé pendant la réaction. Comme un milieu acide favorise l'oxydation des ions iodure par l'oxygène de l'air et donc conduit à la formation d'une quantité supplémentaire d'iode, nous avons remplacé l'air au dessus de la solution à doser par un gaz inerte. Les solutions de thiosulfate de potassium utilisées ne sont pas gardées plus d'une semaine même si l'ajout de quelques gouttes de chloroforme améliore la conservation. Elles sont préparées en utilisant de l'eau distillée fraîchement bouillie et étalonnées avant chaque dosage.

II.6. Mesures des propriétés magnétiques

Toute substance mise en présence d'un champ magnétique (H) présente un comportement spécifique de l'aimantation (M). Selon sa valeur et son évolution avec le champ magnétique appliqué et la température on peut distinguer plusieurs catégories de substances : diamagnétiques, paramagnétiques, ferro, antiferro et ferrimagnétiques.

Afin de caractériser une substance du point de vue magnétique on mesure son aimantation en utilisant principalement deux stratégies : à température constante en variant le champ appliqué ou à champ constant en variant la température. Dans le cadre de notre étude, les mesures nécessaires ont été faites à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS 5.

Le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. Il est constitué d'un anneau supraconducteur en alliage de Nb_3Ge , fermé par une jonction Josephson et lié par des fils supraconducteurs à une série de quatre boucles de courant qui agissent comme un gradiomètre (la bobine détectrice).

Lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation traverse ces boucles de courant il crée une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la bobine détectrice. Le détecteur à SQUID, qui est un convertisseur linéaire courant – tension, permet de récupérer la tension proportionnelle à cette force électromotrice et donc proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Avant chaque mesure, une procédure de centrage de l'échantillon par rapport aux boucles du gradiomètre est nécessaire. La procédure consiste en appliquer un champ et ensuite à déplacer l'échantillon sur toute la longueur accessible à l'intérieur des boucles du gradiomètre (11 cm, valeur supérieure à la longueur du gradiomètre). La valeur maximale obtenue nous indique la position idéale de l'échantillon. Une fois l'échantillon centré, pour chaque point de mesure, il est déplacé sur

seulement 4 cm et plusieurs balayages sont effectués afin d'obtenir un signal moyen et d'évaluer sa variance.

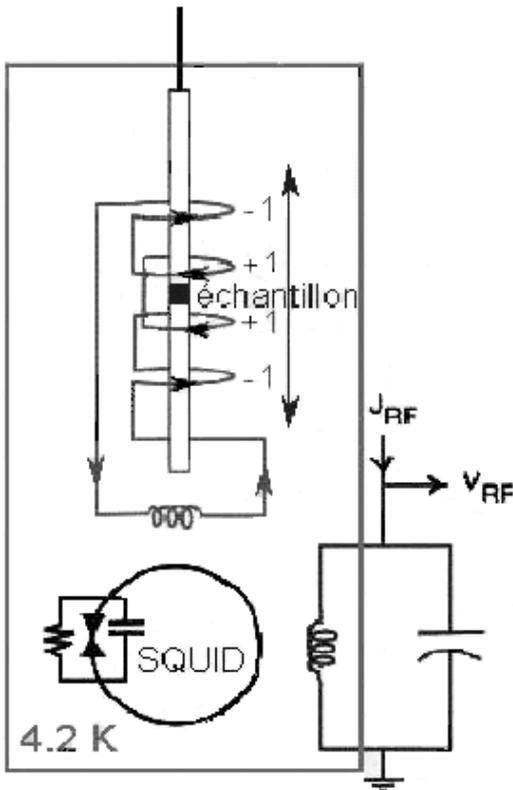


Figure II.1.a : Schéma du magnétomètre à SQUID

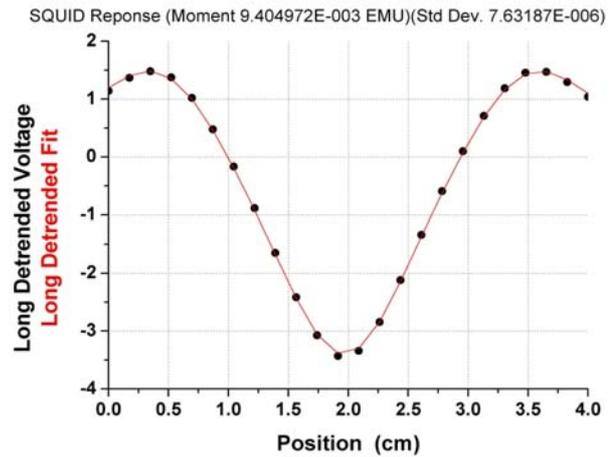


Figure II.1.b : Signal du SQUID (points) et ajustement de la courbe de réponse théorique (trait continu).

L'extraction de la valeur d'aimantation en chaque point de mesure se fait par l'ajustement d'une courbe théorique sur le signal brut fourni par le SQUID (figure II.1.b). Afin d'améliorer la statistique, plusieurs balayages de l'échantillon par rapport au gradiomètre sont effectués.

Pour assurer les conditions nécessaires au bon fonctionnement (c.a.d. maintenir l'état supraconducteur de l'anneau du SQUID, des boucles du gradiomètre et des fils de connexion) tout l'ensemble est immergé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide. La sensibilité et la souplesse de ce système sont exceptionnelles, car elles permettent de détecter et de mesurer des aimantations comprises entre 10^{-8} et 2 emu (ElectroMagnetic Units). Cet appareil est doté d'un électroaimant (supraconducteur, immergé dans le même cryostat) capable de produire des champs magnétiques de -5.5T à $+5.5\text{T}$. Le système de régulation de température de la chambre de l'échantillon permet de couvrir un intervalle de température de 2 à 340 K, pouvant être étendu jusqu'à 800 K à l'aide d'un four auxiliaire.

Pour la caractérisation magnétique de nos échantillons plusieurs types de mesures ont été pratiqués. Une première série de mesures est consacrée à l'étude de l'évolution de l'aimantation avec la température à champ appliqué fixe ($m = f(T)$, $H = cst.$). La plupart des mesures sont faites de 5 à 300 K, à un champ de 1000 Oe. Pour certains échantillons la mesure est reprise pour plusieurs champs différents (de 50 à 5000 Oe). A partir des courbes d'aimantation, nous pouvons

déterminer les températures de transition entre les divers états magnétiques que peut présenter un matériau (température de Curie (T_C), température de Néel, (T_N)) ou remonter par calcul à la susceptibilité molaire χ à l'aide de l'expression (II.14) :

$$\chi = \frac{m_{exp} M_{mol}}{m_{ech} H} \quad \text{II.14}$$

avec m_{exp} le moment mesuré (emu), M_{mol} la masse molaire de l'échantillon, m_{ech} la masse de l'échantillon (g) et H le champ magnétique appliqué (Oe). A partir de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ on peut ensuite déterminer la température de Curie-Weiss (θ) en extrapolant vers l'abscisse la partie linéaire du domaine paramagnétique et calculer le moment magnétique effectif (μ_{eff}) en magnétons de Bohr (μ_B) par formule en utilisant la relation (II.15) :

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3kC}{N_A} \right)^{1/2} \frac{1}{\mu_B} \quad \text{II.15}$$

$$\text{ou simplifiée : } \mu_{eff} = 2.82(C)^{1/2}$$

où k est la constante de Boltzmann ($1.38016 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$), C la constante de Curie, N_A le nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et μ_B le magnéton de Bohr ($9.274 \cdot 10^{-21} \text{ emu}$).

Une deuxième série de mesures est consacrée à l'étude de la variation de l'aimantation avec le champ appliqué. Pour cela, des mesures à température constante (ambiante et basse température) sont faites tout en variant le champ appliqué de -5.5T à $+5.5\text{T}$ (boucles d'hystérésis, $m = f(H)$, $T = cst.$). A partir de ces courbes on peut obtenir l'aimantation à saturation en utilisant la relation (II.16) :

$$m_s = m_{exp} \frac{M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{N_A \mu_B} \quad \text{II.16}$$

$$\text{ou simplifiée : } m_s = m_{exp} \frac{M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{5585}$$

avec m_s l'aimantation en nombre de magnétons de Bohr par formule, m_{ech} la masse de l'échantillon (g), et M_{mol} la masse molaire de l'échantillon.

Un troisième type de mesure a été effectué pour un petit nombre de nos échantillons. Il s'agit des échantillon pour lesquels l'aimantation évolue en temps à température et champ donnés. Dans ce cas des points de mesure de l'aimantation ont été pris toutes les deux minutes en maintenant la température et le champ appliqué fixes, jusqu'à une éventuelle saturation.

Pour ces mesures les échantillons sont sous forme de poudre ou de morceaux frittés, immobilisés à l'intérieur d'une gélule. Le poids des échantillons est ajusté en fonction de la valeur de l'aimantation de manière à ne pas saturer le détecteur (maximum 2 emu) ; pour nos échantillons

il peut varier de 20 à 180 mg. La gélule avec l'échantillon est mise dans une paille en plastique (diamagnétique) qui est fixée ensuite au bout de la canne de mesure.

Plusieurs sources d'erreurs doivent être prises en compte lors des mesures d'aimantation au SQUID ; nous en rappelons quelques unes par la suite.

Tout d'abord, lors de la préparation des échantillons, des erreurs sont introduites par la pesée. Pour les échantillons à forte aimantation, afin de ne pas saturer le détecteur, nous sommes contraints de travailler avec de très faibles quantités. Dans le cas de nos échantillons, la plus faible quantité que nous avons été amenés à peser est d'environ 20 mg. En utilisant la balance Mettler AE 260, l'erreur est de 0.1 mg ce qui conduit à une erreur maximale lors de la pesée d'environ 0.5% qui sera retrouvée dans les valeurs de susceptibilité molaire χ_M ou d'aimantation à saturation m_s .

Une autre source d'erreurs est représentée par la valeur du champ magnétique et de la température. Lors des mesures des boucles d'hystérésis, quand on revient à champ nul après avoir employé des champs très forts (5.5 T), même en mode haute résolution, il reste un champ rémanent faible dans l'aimant. Ce champ rémanent est inférieur à 10 Oe et ne gêne pas la plupart de nos mesures car elles sont effectuées à des champs beaucoup plus forts. Cependant, certaines mesures demandent à être faites à très bas champ, par exemple à 50 Oe et dans ce cas particulier il est important de retrouver le « vrai » champ zéro. Dans cette situation les mesures sont faite à + 50 et – 50 Oe et la vraie valeur du champ est retrouvée par calcul.

Pour la température on peut définir un critère de stabilisation à l'aide du logiciel qui gère l'appareil. Nous avons travaillé avec des écarts de température de 0.5 (haute température) à 2 % (basse température), en fonction des besoins de la mesure. Il faut noter que l'utilisation des facteurs trop faibles est dans certains cas inutile et peut générer des temps de stabilisation de la température très longs.

L'ajustement du signal brut du SQUID peut représenter aussi une source potentielle d'erreurs. Généralement, pour la majorité des points de mesure l'ajustement est d'une qualité suffisante. Cependant, il y a aussi des accidents de mesure et dans ce cas l'erreur peut être très grande. Grâce au fichier de sortie qui contient les valeurs des écarts type du moment magnétique longitudinal et un facteur de qualité de l'ajustement, ce type d'accident de mesure est facilement repéré ce qui permet d'éliminer les points aberrants.

II.7. Mesures des propriétés de transport

Les propriétés de transport de nos échantillons ont été caractérisées en effectuant principalement des mesures d'évolution de la résistance avec la température ($R = f(T)$). Ces mesures ont été faites en utilisant la méthode à quatre points à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point au sein de notre laboratoire. Ce dispositif expérimental est doté d'un programme d'acquisition qui a été développé par Monsieur Patrick Berthet.

Le dispositif de mesure comporte une source de courant programmable Keithley 224, un voltmètre électronique Keithley 196 ainsi qu'un multiplexeur Keithley 199. La variation de la température est mise en œuvre à l'aide d'un système mécanique qui descend ou remonte à une vitesse réglable la canne avec le porte-échantillon au dessus de la surface d'un liquide cryogénique (dans notre cas l'azote liquide contenu dans un Dewar). La température peut être mesurée à l'aide de deux sondes : carbone pour des températures $T \leq 80K$ et platine Pt-100 pour des températures $T \geq 30K$.

En utilisant ce dispositif nous avons effectué des mesures de résistance des échantillons de l'ambiante jusqu'à environ 100 K. Les échantillons sont sous forme de frittés que nous avons taillés sous forme parallélépipédique en utilisant une scie à lame diamantée. Les dimensions de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un binoculaire optique (grossissement de 5 à 40) équipée d'une échelle graduée. Quatre contacts sont collés sur la surface supérieure du parallélépipède à l'aide d'une laque d'argent comme le montre la figure II.2.

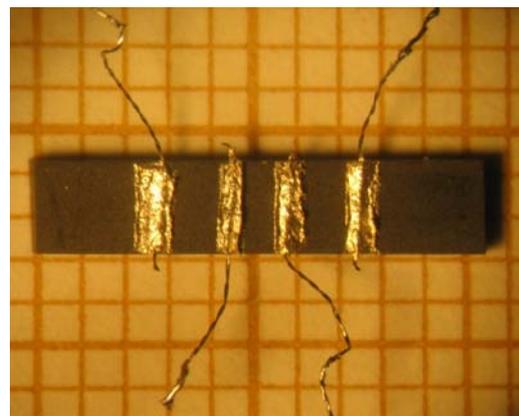
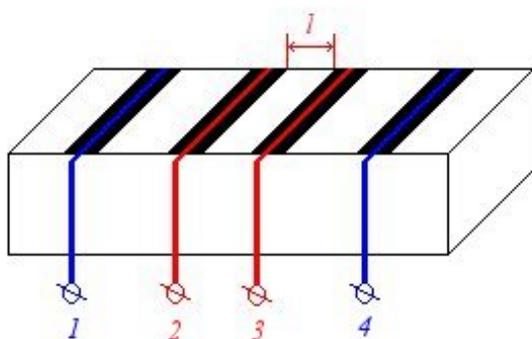


Figure II.2. : Echantillon pour la mesure de la résistance avec la méthode à quatre points :
(a) - schéma et (b) – réalisation pratique

La mesure se fait de la manière suivante : on envoie un courant fixe dans l'échantillon par l'entremise des contacts extérieurs 1 et 4 (ils constituent la voie courant) et on mesure une tension entre les deux contacts intérieurs 2 et 3 (qui constituent la voie tension). La résistivité ρ est ensuite calculée en utilisant la loi d'Ohm (II.17) :

$$\rho = \frac{S}{l} R, \text{ avec } R = \frac{U_{2-3}}{I_{1-4}} \quad \text{II.17}$$

avec S surface de la section de l'échantillon, l la distance entre les contacts 2 et 3, R la résistance, I_{1-4} le courant appliqué sur la voie courant et U_{2-3} la tension mesurée sur la voie tension. Les valeurs de la résistance données dans le fichier de sortie de la mesure sont calculées en utilisant une valeur moyenne de la tension U_{2-3} , obtenue à partir des valeurs mesurées en courant direct ($+U_{2-3}$) et en courant inverse ($-U_{2-3}$) sur la voie courant. L'avantage de cette stratégie de mesure est l'élimination de la contribution de la tension parasite e qui est due à une force électromotrice d'origine thermoélectrique (expression II.18) :

$$\begin{aligned} +U_{2-3} &= +I_{1-4}R + e \text{ et } -U_{2-3} = -I_{1-4}R + e \\ U_{2-3} &= \frac{+U_{2-3} - (-U_{2-3})}{2} = I_{1-4}R \end{aligned} \quad \text{II.18}$$

De plus la tension est mesurée à l'aide d'un voltmètre à très grande résistance interne, dans ce cas le courant dans le voltmètre est faible donc la chute ohmique sur les contacts est négligeable par rapport à la tension mesurée.

Une des principales source d'incertitudes qui affectent les données obtenues est représentée par la géométrie de l'échantillon. Plus précisément il s'agit des imprécisions dans la mesure de la surface de la section de l'échantillon (S) ainsi que de la distance entre les contacts centraux 2 et 3 (l). Pour nos échantillons qui ont en général un comportement assez résistifs voir très résistifs, la distance l est prise entre les bords des contacts et non pas entre les fils, comme montré dans la figure II.2.

Pour qu'un point de mesure soit considéré valable il est nécessaire que les valeurs absolues des tensions obtenues en courant direct ($+U_{2-3}$) et en courant inverse ($-U_{2-3}$) soient très proches ($\Delta U < 0.1$ mV). Ceci est en effet l'indication d'une bonne thermalisation de l'échantillon. Nous nous sommes assurés de la validité de nos points de mesure en suivant l'évolution de ces tensions lors de l'expérimentation.

Une attention particulière a été accordée à la régulation de la température. Sachant que ceci est mise en œuvre à l'aide d'un système mécanique nous avons employé la vitesse de descente et de montée la plus petite accessible (une mesure de l'ambiante à environ 100 K dure typiquement une journée) ainsi qu'une surveillance continue du système.

Chapitre III. Une matrice et des dopants

III.1. Une matrice de type pérovskite : SrTiO₃

Dans la recherche de nouveaux matériaux qui présentent un ferromagnétisme dilué à l'ambiante les oxydes de type pérovskites représentent des candidats très prometteurs pour le rôle de l'hôte. Les pérovskites occupent depuis des années une place privilégiée dans la physico-chimie du solide tant par la multitude de leurs applications techniques que pour des approches fondamentales. Grâce à leur facilité de préparation à l'état céramique, leur stabilité thermique et chimique et aux multiples possibilités de substitution cette famille des composés est une source inépuisable de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques (magnétiques, électriques,...) [Hazen 1988].

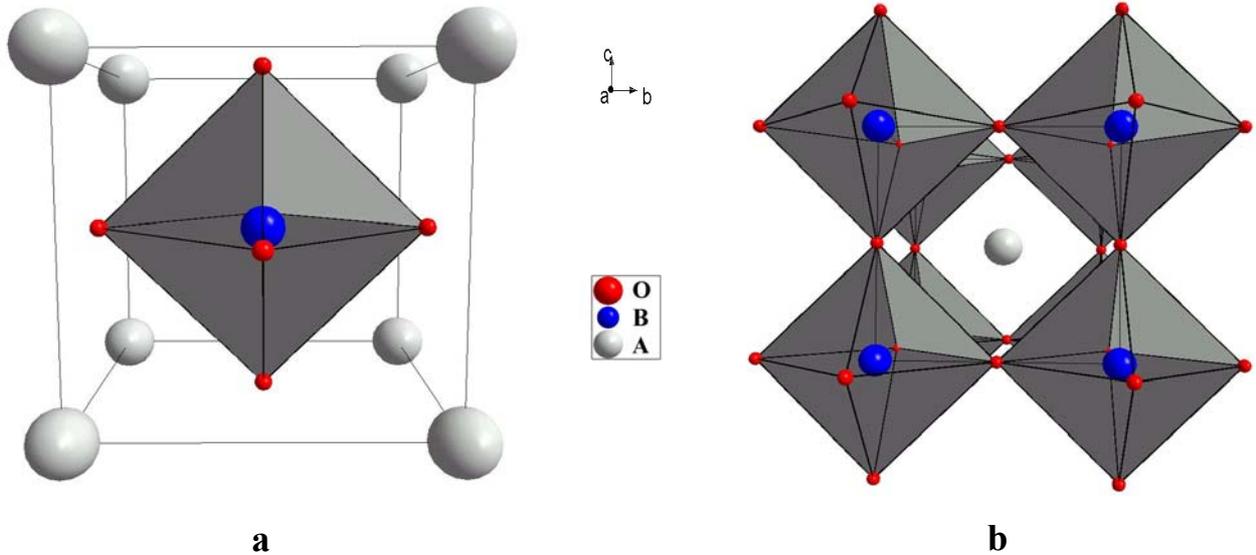
Comme nous avons vu dans le premier chapitre, des résultats encourageants ont déjà été obtenus pour des monocristaux de BaTiO₃ et SrTiO₃ dopés au Mn ou Co par implantation ionique [Norton 2003], [Lee 2003], ainsi que pour des couches minces dérivées du titanate de strontium [Zhao 2003] dopées au Co. Dans ce contexte, pour la suite de nos recherches, nous avons choisi comme matrice la pérovskite SrTiO₃. Une brève caractérisation structurale ainsi que des propriétés magnétiques et électriques sont présentées par la suite.

III.1.1. La structure de type pérovskite ABO₃

A l'origine, le terme « *pérovskite* » était utilisé pour dénommer un minéral précis, la titanate de calcium CaTiO₃, appelé pérovskite en l'honneur de Lev Aleksevich von Perovski, minéralogiste russe, par Gustav Rose qui l'a découvert en 1839. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique.

La structure pérovskite idéale est de symétrie cubique simple et peut être décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Cette structure « idéale » est rarement rencontrée, et un des exemple est le titanate de strontium SrTiO₃.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Si le cation A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0,0,0) alors le cation B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** (1/2,1/2,1/2) et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3c** (0,1/2,1/2), (Figure III.1a). La deuxième façon de décrire cette structure est de déplacer l'origine d'un vecteur (1/2,1/2, 1/2), ce qui amène le cation A dans la position **1b** (1/2,1/2, 1/2), le cation B dans la position **1a** (0, 0, 0) et les oxygènes au milieu de chaque face, dans la position **3d** (0, 0, 1/2), (Figure III.1b).



a **b**
Figure III.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite

Dans cette structure, le cation le plus petit, B, se trouve dans un environnement octaédrique (coordination 6), les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, et le cation A se trouve dans une cavité dodécaédrique (coordination 12).

De manière générale la symétrie de ces composés est imposée par la taille des cations A et B. Goldschmidt a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Dans cette expression r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, initialement calculés par Goldschmidt et relevés actuellement dans les tables de Shannon et Prewitt révisés [Shannon 1976]. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour des valeurs de t très proches de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite, plus ou moins distordue étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les

valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous les facteurs qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

III.1.2. Structure de SrTiO₃, transition de phase

Le titanate de strontium SrTiO₃ est une pérovskite de symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ à l'ambiante avec un paramètre de maille d'environ 3.905 Å. A basse température vers environ 105K, la phase cubique de haute température se transforme en une phase de symétrie quadratique. Cette phase basse température peut être décrite dans le groupe d'espace $I4/mcm$ et ses paramètres a et c sont liés au paramètre a_c de la phase haute température par les expressions suivantes :

$$a \cong \sqrt{2} * a_c \text{ et } c \cong 2 * a_c .$$

Dans le Tableau III.2 sont regroupées les positions ainsi que les symétries des sites des différents atomes de SrTiO₃ dans la phase basse température.

Tableau III.2 : Positions atomique dans la maille quadratique $I4/mcm$ de SrTiO₃

Atomes	Symétrie du site (position Wyckoff)	x y z
Sr	$\bar{4}2m$ (4b)	0 1/2 1/4
Ti	$4/m$ (4c)	0 0 0
O1	422 (4a)	0 0 1/4
O2	$m.2m$ (8h)	x 1/2+x 0

Si dans la phase haute température l'atome de Ti se trouve au centre de l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène, dans la phase basse température une légère rotation alternée des octaèdres d'oxygène autour de chaque atome de titane aboutit à un dédoublement de la maille dans les trois directions de l'espace (*figure III.2*) [Unoki 1976], [Tsuda 1995], et des pics supplémentaires (pics de sur-structure) apparaissent sur les diffractogrammes.

La rotation des octaèdres d'oxygène autour des atomes de titane est caractérisée par l'angle de rotation φ qui est directement lié au paramètre de position x de l'atome d'oxygène O2 par l'expression :

$$x_{O2} = (1 - \tan \varphi) / 4 .$$

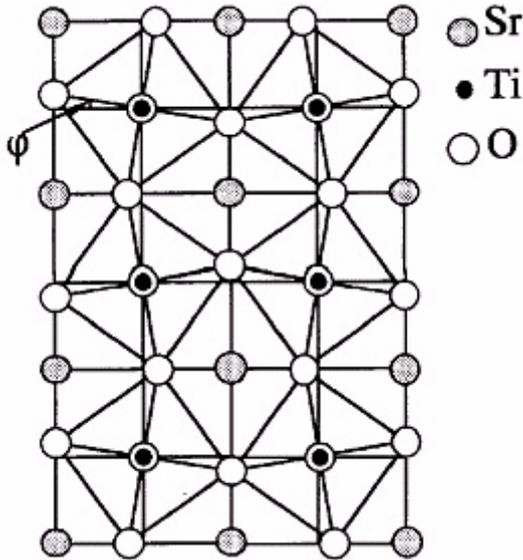


Figure III.2 : La structure cristalline de la phase basse température du SrTiO_3 , projection selon l'axe $[001]$, [Tsuda 1995].

Ainsi, l'analyse de la structure basse température donne directement accès à l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène.

III.1.3. Propriétés magnétiques et électriques

Le titanate de strontium est un composé diamagnétique car il comporte seulement des ions non magnétiques.

Du point de vue des propriétés électriques le titanate de strontium est considéré comme le matériau paraélectrique par excellence. Ses propriétés électriques sont étroitement liées à sa structure. Ainsi, à haute température en raison de sa structure cubique SrTiO_3 présente un comportement paraélectrique et dans la littérature on trouve des valeurs de la constante diélectrique à l'ambiante comprises entre 240 et 360 [Kulagin 2001]. A basse température même si la structure devient quadratique, la transition est non-ferroélectrique et le comportement du matériau reste paraélectrique. De nombreux travaux ont été menés afin de caractériser cette transition ainsi que l'état basse température, la figure III.3 montre l'évolution de la constante diélectrique avec la température obtenue par Müller [Müller 1979].

Lors du refroidissement à partir de 300 K, la constante diélectrique de SrTiO_3 augmente en suivant la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_0)}$$

Contrairement à un ferroélectrique, pour lequel la constante diélectrique diverge à la température de transition, dans le cas du titanate de strontium, à l'approche des très basses températures la

constante ε se stabilise et atteint des valeurs élevées de plus de 20000. En dessous de 4 K la valeur de la constante diélectrique reste constante et cette propriété est expliquée en terme de paraélectricité quantique. L'état paraélectrique quantique est stabilisé par les fluctuations quantiques au point zéro qui empêchent un ordre ferroélectrique à longue portée de s'établir à très basses températures. Une transition vers un état ferroélectrique est donc inhibée par des déplacements quantiques importants qui préservent l'état basse température de SrTiO_3 de la formation de clusters de polarisation de taille macroscopique.

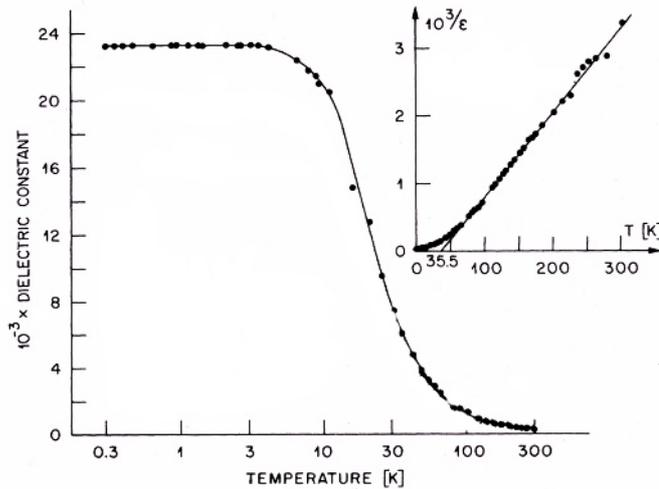


Figure III.3 : Evolution de la constante diélectrique de SrTiO_3 avec la température [Müller 1979]

Le titanate de strontium possède donc un état ferroélectrique « *virtuel* », les fluctuations quantiques supprimant toute transition vers une phase réellement ferroélectrique à basse température. En absence de perturbations internes ou externes, un ordre ferroélectrique à longue portée ne peut être établi à basse température. Cependant, l'état paraélectrique quantique peut être détruit par application d'un champ électrique externe, par substitution sur le site A de la pérovskite ou encore par substitution isotopique d' ^{18}O à la place de ^{16}O .

III.2. Les dopants

Nous avons vu dans le premier chapitre que les possibilités de dopage d'une matrice non-magnétique avec un ion porteur d'un moment magnétique sont très nombreuses. Les dopants peuvent être des ions des métaux de la première série de transition comme le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Parmi tous ces ions nous avons choisi d'utiliser le cobalt et le fer dont une présentation succincte est faite par la suite.

III.2.1. Le Cobalt

Dans les recherches menées ces dernières années dans le domaine des O-DMS le cobalt est le dopant utilisé le plus souvent. Grâce à ses multiples possibilités de valences et d'états de spin il représente une ressource inépuisable pour le design de nouveaux matériaux. Dans le tableau III.3 sont présentés les divers états de valence et de spin de l'atome de cobalt avec leurs rayons ioniques respectifs (des tables de Shannon et Prewitt) dans le cas d'un environnement octaédrique (le cas du titane dans le SrTiO₃).

Tableau III.3 : Rayons ioniques en coordination six des divers ions de Co

Valence	d^n	Configuration	Rayon ionique r (Å)
Co ⁴⁺	d^5	HS - $(t_{2g})^3(e_g)^2$	0.53
Co ³⁺	d^6	HS - $(t_{2g})^4(e_g)^2$	0.61
		BS - $(t_{2g})^6(e_g)^0$	0.545
Co ²⁺	d^7	HS - $(t_{2g})^5(e_g)^2$	0.745
		BS - $(t_{2g})^6(e_g)^1$	0.65

Si le sous réseau des ions oxygène est conservé, le dopage de SrTiO₃ avec Co se traduit par la substitution des ions Ti⁴⁺ par des ions Co⁴⁺. Comme la synthèse se fait par réaction à l'état solide et nécessite de très hautes températures, il ne sera pas surprenant de trouver une partie du cobalt dans un état d'oxydation plus bas que (+4) car même sous air, les conditions sont plutôt réductrices. Dans cette situation, les possibilités sont nombreuses vu la taille des ions Co par rapport à celle de l'ion à remplacer ($r(Ti^{4+}) = 0.605$ Å). Il faut noter de plus que l'ion Co³⁺ présente un troisième état de spin. Cet état correspond à un spin intermédiaire ou « *intermediate spin* » (IS) de configuration $(t_{2g})^5(e_g)^1$ (dons S=1) et a été mis en évidence dans certains oxydes de cobalt comme LaCoO₃ ou La_{2-x}Sr_xCoO₄ [Korotin 1996] et [Moritomo 1997]. Une partie des échantillons faiblement dopés ont été modifiés sous atmosphère réductrice, dans ce cas particulier nous nous attendons à avoir principalement Co²⁺.

A l'exception de Co³⁺ BS pour lequel S=0, toutes les autres configurations présentées dans le tableau III.3 ainsi que le Co³⁺ IS sont porteuses d'un moment magnétique.

Pour la préparation de nos échantillons dopés nous utilisons comme source de cobalt du Co₃O₄ (Co^{II}Co^{III}O₄). Dans le cas des échantillons les plus concentrés en Co (c.a.d. 50 %) nous avons fait des essais en utilisant comme source de Co le CoTiO₃.

III.2.2. Le Fer

Une deuxième série d'échantillons à été préparée en utilisant comme dopant le fer (Fe). Comme dans le cas du cobalt, ils existent aussi plusieurs états de valence et de spin qui sont présentés dans le tableau III.4, avec les rayons ioniques correspondants, pris des tables de Shannon et Prewitt pour une coordination six.

Tableau III.4 : Rayons ioniques en coordination six des divers états d'oxydation de Fe

Valence	d^n	Configuration	Rayon ionique r (Å)
Fe^{4+}	d^4	HS - $(t_{2g})^3(e_g)^1$	0.585
		BS - $(t_{2g})^4(e_g)^0$	-
Fe^{3+}	d^5	HS - $(t_{2g})^3(e_g)^2$	0.645
		BS - $(t_{2g})^6(e_g)^0$	0.55
Fe^{2+}	d^6	HS - $(t_{2g})^4(e_g)^2$	0.78
		BS - $(t_{2g})^6(e_g)^0$	0.61

La même méthode de synthèse que dans le cas des échantillons dopés au Co est utilisée et la possibilité d'obtenir une partie du fer à un état d'oxydation plus bas que (+4) doit être prise en compte. Parmi ceux-ci il faut remarquer que les ions Fe^{2+} (HS) présentent une taille trop grande par rapport à la taille de l'ion Ti^{4+} , ($r=0.605$ Å), pour pouvoir le remplacer et la configuration BS ne devrait pas être stable en présence de l'oxygène dans la sphère de coordination. Ainsi, les possibilités restantes pour l'état de valence et de spin du fer dans nos composés sont toutes porteuses de moment magnétique, ce qui est primordial pour tenter d'atteindre nos objectifs.

Pour la préparation de nos échantillons dopés, nous avons utilisé comme source de fer du Fe_2O_3 .

Chapitre IV. Synthèses et caractérisation de la pérovskite

$SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$; ($x \leq 0.50$)

Dans ce chapitre nous présentons l'étude du système $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ pour des concentrations en cobalt moyennes, x pouvant aller de 0.05 jusqu'à 0.50. Dans un premier temps nous décrivons la synthèse de différentes compositions ($x = 0.05 ; 0.15 ; 0.35$ et 0.50) sous air. La qualité de ces échantillons a été vérifiée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Les échantillons monophasés ont ensuite été soumis à une série d'analyses ayant comme but la détermination de la stœchiométrie en oxygène ainsi que celle de l'état d'oxydation du cobalt. Pour cela nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique, l'analyse en solution par titrimétrie redox ainsi que la diffraction des neutrons. Une étude des propriétés magnétiques et électriques de ces composés est présentée par la suite.

IV.1. Synthèse

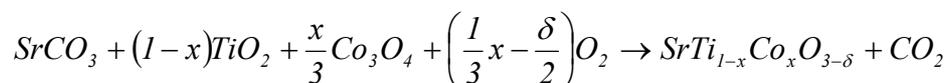
IV.1.1. Conditions de synthèse

Nos échantillons ont été synthétisés par réaction à l'état solide, méthode décrite dans la section II.1 du chapitre II. Des quantités stœchiométriques de $SrCO_3$, de TiO_2 et de Co_3O_4 ont été soigneusement mélangées, les détails concernant la pureté des produits utilisés sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des échantillons

<i>Produit</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
$SrCO_3$	99.99 %	Alfa Aesar
TiO_2	99.9 %	Cerac
Co_3O_4	99.7 %	Alfa Aesar

Un premier traitement thermique - la décarbonatation – a lieu à une température de 950 °C, sous air. Le produit obtenu est broyé et compacté sous forme de pastilles et ensuite soumis à plusieurs traitements de frittage ; l'équation générale de la réaction de synthèse pouvant être écrite ainsi :



Pendant les traitements thermiques les échantillons sont chauffés puis refroidis à une vitesse de 200°C/h. Cependant, nous avons observé que le refroidissement en dessous de 600 °C se poursuit à une vitesse beaucoup plus lente que celle de consigne en raison de l'inertie du four ; ainsi on peut compter 3 à 4 heures de plus pour le refroidissement complet des échantillons par rapport au chauffage. Entre les différents frittages les pastilles sont soigneusement broyées et re-compactées. L'avancement de la synthèse est contrôlée à chaque étape par diffraction des rayons X. Les détails de synthèse (nombre des frittages, températures de traitement, durée des paliers) de la série $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) sont présentés dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Synthèse de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Composition	Conditions des traitements thermiques					
	1	2	3	4	5	6
$SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)
$SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)		
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)		

Le nombre de frittages nécessaires pour obtenir un bon échantillon est au minimum 4. Il faut noter que nous employons des très hautes températures dès le premier frittage.

Nos premiers essais de synthèse de ces composés ont été faits en utilisant des températures qui montait graduellement jusqu'à 1350 °C. Nous nous sommes aperçu que dans la grande majorité des cas, après le premier frittage deux phases étaient formées. Toutes les deux présentaient une structure de type $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ de paramètres de maille assez différents, une très riche et l'autre très pauvre en cobalt. L'évolution d'un pic du diffractogramme de diffraction des rayons X suite à plusieurs frittages est présentée dans la figure IV.1.

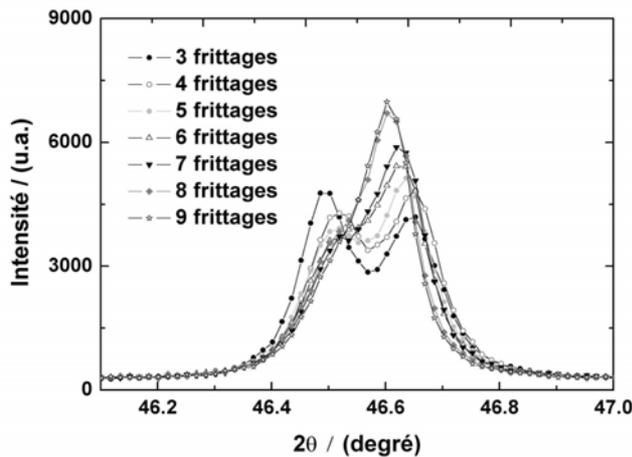


Figure IV.1 : Evolution d'un pic de la diffractogramme des rayons X d'un échantillon biphasé de composition globale $SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$

Au fur et à mesure des frittages les deux phases évoluent très lentement vers une phase unique, cependant après 10 frittages l'échantillon est toujours biphasé. La synthèse devient trop longue et coûteuse ; des frittages supplémentaires et à des températures plus grandes (1400 °C) ne garantissent pas l'obtention d'un échantillon monophasé.

Nous avons conclu que la formation de ces deux phases dès le premier frittage est due à une mauvaise

homogénéisation du mélange des poudres de départ. Ainsi, pour la suite de nos synthèses, nous avons accordé une attention particulière à l'homogénéisation des mélanges de départ. De plus, dès le premier frittage, nous avons utilisé des températures élevées en essayant d'obtenir toute de suite la phase souhaitée sans passer par les deux phases décrites plus haut.

Une deuxième situation peut se présenter : certains échantillons peuvent être biphasés avec deux phases de même structure et de paramètres de maille très proches. Dans ce cas seule l'analyse minutieuse des diffractogrammes de rayons X à grand angle ($2\theta > 90^\circ$) permet de détecter la présence de la deuxième phase. L'exemple d'une telle situation est présenté dans la figure IV.2. Alors que les données obtenues à 2θ faible suggèrent un échantillon monophasé, les données obtenues à $2\theta > 90^\circ$ indiquent la présence d'une deuxième phase, grâce à une faible asymétrie. Nous avons utilisé les mêmes précurseurs et les deux échantillons présentés sur la figure IV.2 ont subi les mêmes traitements thermiques.

La différence entre les deux échantillons peut être causée par d'autres facteurs moins facilement contrôlables comme des variations de température pendant les frittages, les vitesses de refroidissement après chaque traitement ou la durée et la qualité des broyages intermédiaires. Il faut tenir compte du fait que nous avons utilisé pour nos analyses un diffractomètre « haute résolution » et qu'une analyse fine de ce type d'échantillons avec un diffractomètre classique $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ est très difficile voir impossible

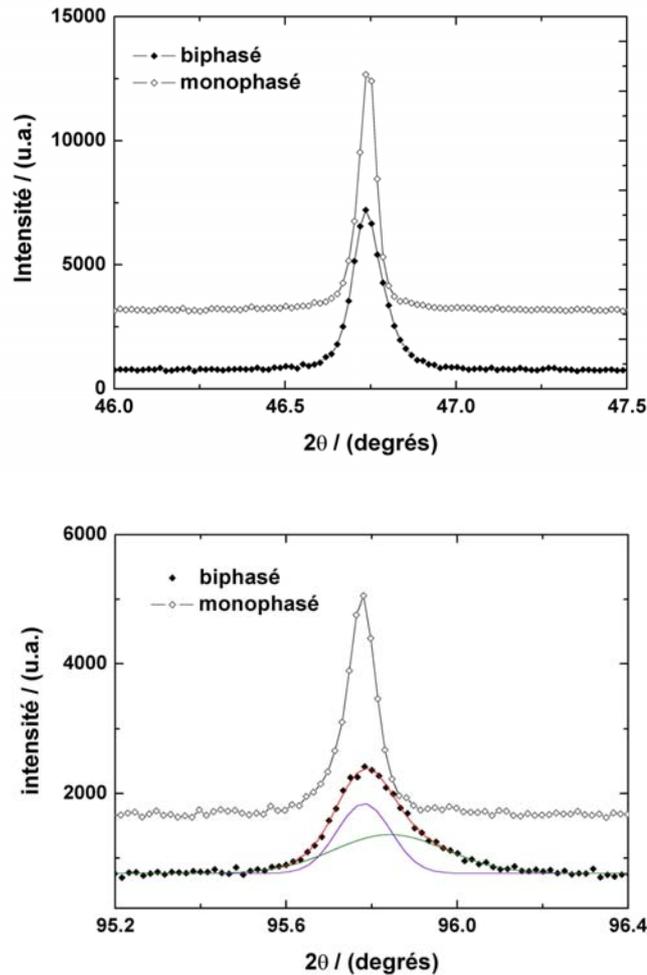


Figure IV.2 : Fragments des diagrammes de rayons X de $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$: comparaison entre deux échantillons de même composition ayant subi le même nombre de traitements, un est monophasé pendant que l'autre est biphasé.

De manière générale il est assez difficile d'obtenir des échantillons monophasés de bonne qualité. Une attention particulière est accordée à l'homogénéisation des précurseurs ainsi qu'aux broyages intermédiaires. Tous les échantillons subissent une analyse poussée des pics de diffraction de rayons X à grands angles afin de détecter toute phase parasite. Seuls les échantillons qui présentent des pics bien fins et symétriques à $2\theta > 90^\circ$ sont sélectionnés pour les caractérisations ultérieures.

IV.2. Microstructure

L'analyse des échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage nous fournit plusieurs types d'information. En premier, l'étude des échantillons de mauvaise qualité nous a permis de détecter et d'analyser les phases parasites et d'améliorer ainsi les conditions de synthèse.

Par exemple, en étudiant un échantillon biphasé de composition globale $SrTi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ nous avons pu identifier visuellement les deux phases présentes (figure IV.3).

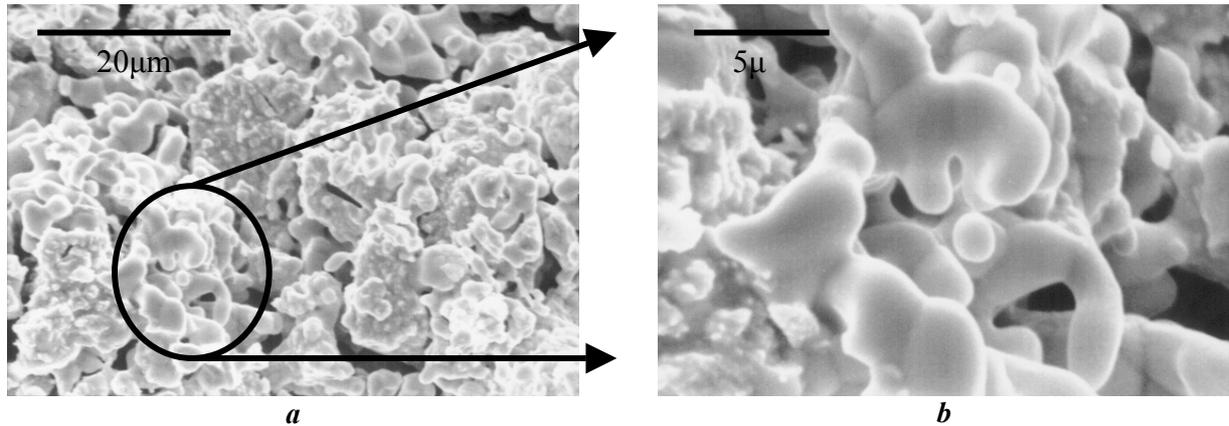


Figure IV.3 : Images MEB d'un échantillon biphasé de composition globale $SrTi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$: **a** – vue globale et **b** – agrandissement de grains très riches en cobalt

Sur l'image globale (fig. IV.3.a) on peut distinguer deux microstructures différentes : des agrégats formés par la coalescence de tout petits grains qui semblent être la phase majoritaire ainsi que quelques grains de taille beaucoup plus grande. La microanalyse X de ces deux structures si différentes nous donne pour la phase majoritaire, pauvre en cobalt, une composition $SrTi_{0.73}Co_{0.27}O_{3-\delta}$ et pour la phase minoritaire, très riche en cobalt une composition $SrTi_{0.11}Co_{0.89}O_{3-\delta}$.

Dans le cas des échantillons monophasés nous nous sommes intéressés à la taille ainsi qu'à l'empilement des grains. Systématiquement, la composition de ces échantillons est vérifiée par une analyse globale ainsi que par plusieurs analyses ponctuelles prises dans différents endroits du fragment à analyser.

Nous avons pu constater que la microstructure des échantillons évolue avec la teneur en cobalt (figure IV.4). Même si la taille de grains dans un échantillon a des valeurs assez dispersées, on remarque une augmentation de celle-ci avec la teneur en cobalt. Si dans les échantillons dopés à hauteur de 5 % Co nous trouvons des grains de 0.5 à 2 voire 3 microns, dans les échantillons dopés à hauteur de 50 % Co nous trouvons des grains de 2 à 7 microns. On observe aussi un empilement des grains qui est différent en fonction de la composition, plus on a de cobalt plus les grains sont serrés et plus l'échantillon est dense.

La masse volumique apparente $c(\%)$ des diverses compositions a été calculée selon l'expression IV.1 :

$$c(\%) = \frac{\rho_{réelle}}{\rho_{théorique}} 100 \quad \text{IV.1}$$

où $\rho_{réelle}$ est la masse volumique réelle et $\rho_{théorique}$ est la masse volumique théorique.

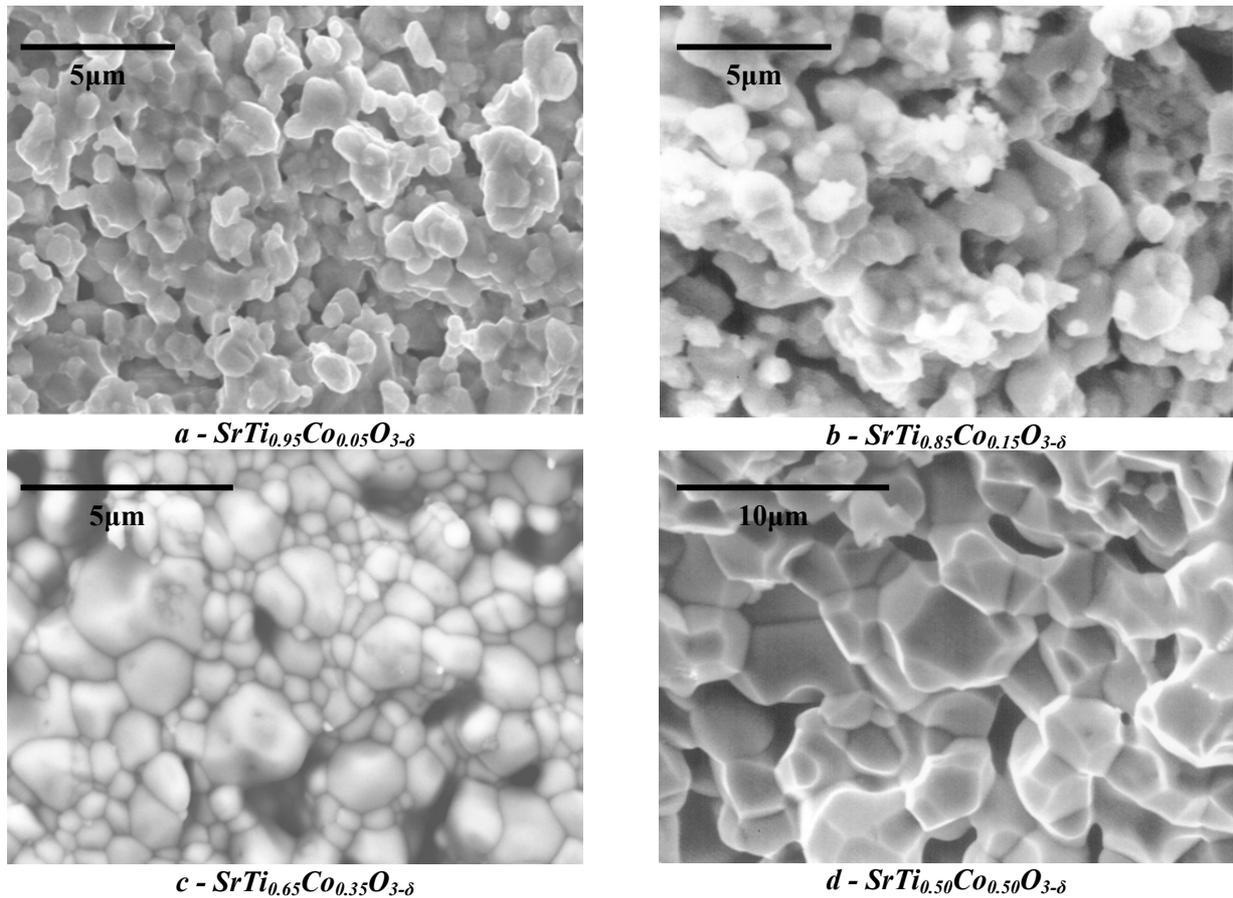


Figure IV.4 : Quelques images prises au MEB des échantillons de $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Nous avons mesuré les dimensions des pastilles ainsi que leurs poids et calculé la masse volumique réelle de chaque échantillon. La masse volumique théorique est obtenue à partir des affinements de structure de chaque composition. Les résultats présentés dans le tableau IV.3 confirment les observations au MEB : les échantillons fortement dopés en Co sont les plus denses.

Tableau IV.3 : Masse volumique apparente des divers compositions $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Composition	c (% ± 0.5)
$SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	72.5
$SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	88.1
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	88.9
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	96.7

IV.3. Structure cristalline

La caractérisation structurale des compositions étudiées a été effectuée à partir des données de diffraction des rayons X haute résolution, enregistrées à la température ambiante avec une

statistique élevée. Ces données indiquent pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) une structure cubique dans tout le domaine de concentration étudié.

Antérieurement, une étude de Kharton et al. [Kharton 1997] suggère la formation d'une solution solide de type $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ limitée à une concentration en cobalt $x \leq 0.30$. Pour des concentrations en cobalt comprises entre 0.30 et 0.70 deux phases cubiques avec un paramètre de maille proche sont observées. Par exemple dans un échantillon de composition $SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_3$ l'équipe de Kharton trouve deux phases de même structure avec les paramètres de maille $a_1=3.894$ Å et $a_2=3.902$ Å. Il faut noter que les températures de synthèse utilisés dans cette étude sont aussi élevées que les nôtres mais que le temps de frittage est nettement plus court ; ils annoncent seulement 20 à 50h de traitement thermique contre un minimum de 150 h dans notre cas.

Contrairement à ces résultats, nos données indiquent que la solution solide existe dans un domaine plus large de concentration en cobalt, au moins pour $x \leq 0.50$. Il est clairement difficile de réussir la synthèse de ces composés mais une très bonne homogénéisation des poudres de départ et un traitement thermique adéquat conduit à des échantillons monophasés.

L'affinement de Rietveld des diffractogrammes a été effectué dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ pour toutes les compositions étudiées, les positions atomiques utilisées sont présentées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Positions atomiques utilisées lors de l'affinement de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

$Pm\bar{3}m$				
Atome	Multiplicité, symbole Wyckoff	x	y	z
Sr	1a	0	0	0
Ti / Co	1b	1/2	1/2	1/2
O	3c	0	1/2	1/2

Les figures IV.5. a-d montrent les résultats de ces affinements. Sur chaque figure sont représentés les points expérimentaux, la courbe calculée, la différence entre le profil expérimental et celui calculé, la ligne de base modélisée ainsi que les positions de Bragg calculées. Les paramètres de maille (a) ainsi que les volumes de la maille élémentaire (V) de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) sont présentés dans le tableau IV.5, à côté des facteurs de confiance des affinements. L'incertitude dans la détermination du paramètre de maille est de ± 0.0002 Å.

Tableau IV.5 : Résultats des affinements pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

Composition	Paramètre de maille a (Å)	Volume de la maille élémentaire V (Å ³)	Facteurs de reliabilité		
			R_p	R_{wp}	χ^2
$SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	3.9013	59.376	6.44	8.66	1.645
$SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	3.8951	59.099	5.20	6.65	1.497
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	3.8892	58.828	3.92	4.97	1.363
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	3.8876	58.758	3.43	4.35	1.288

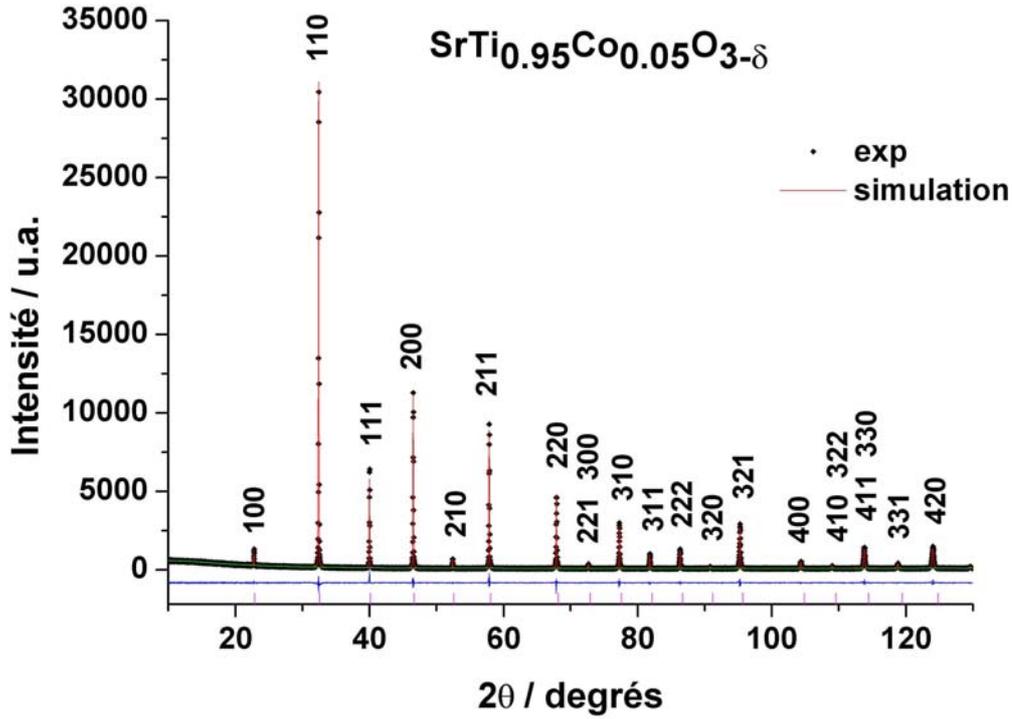


Figure IV.5.a : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$

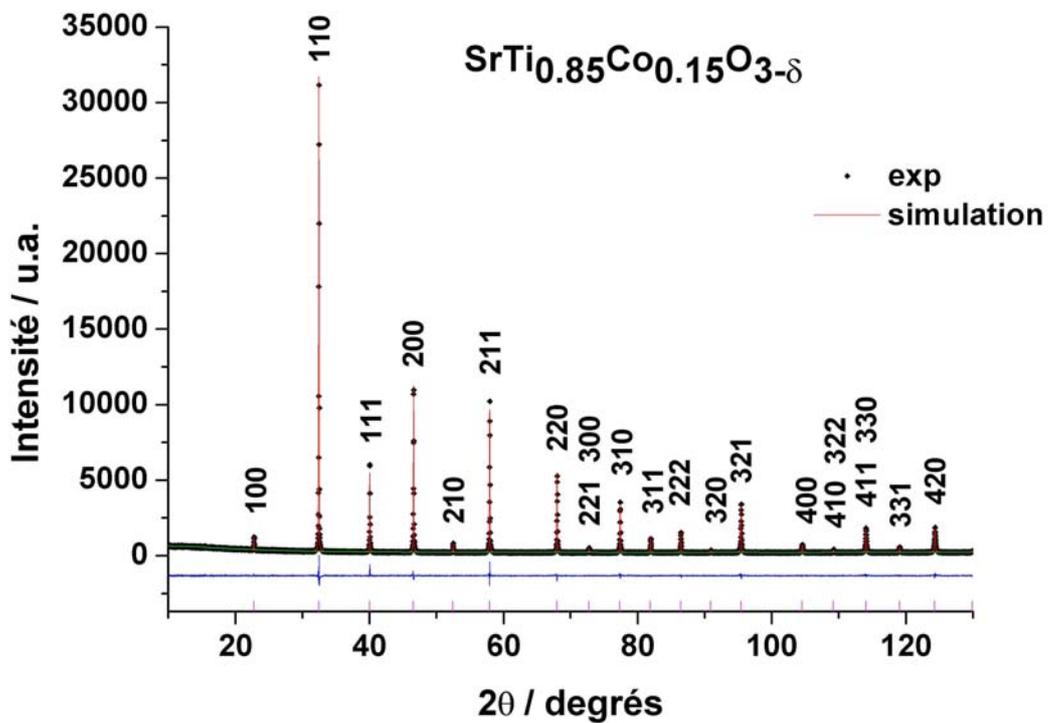


Figure IV.5.b : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$

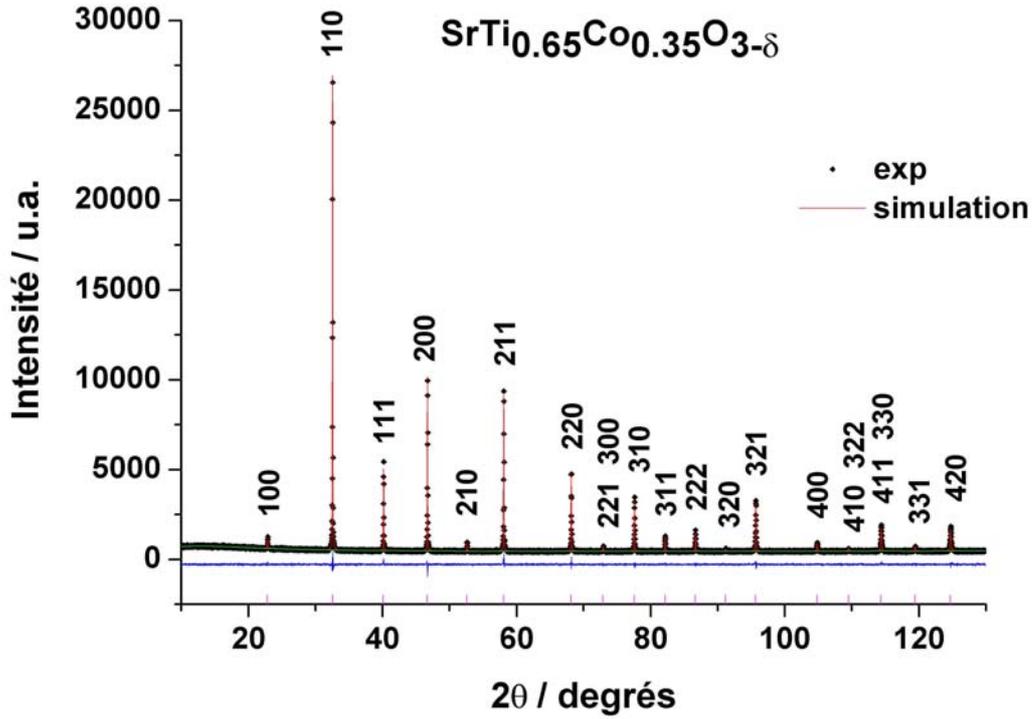


Figure IV.5.c : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$

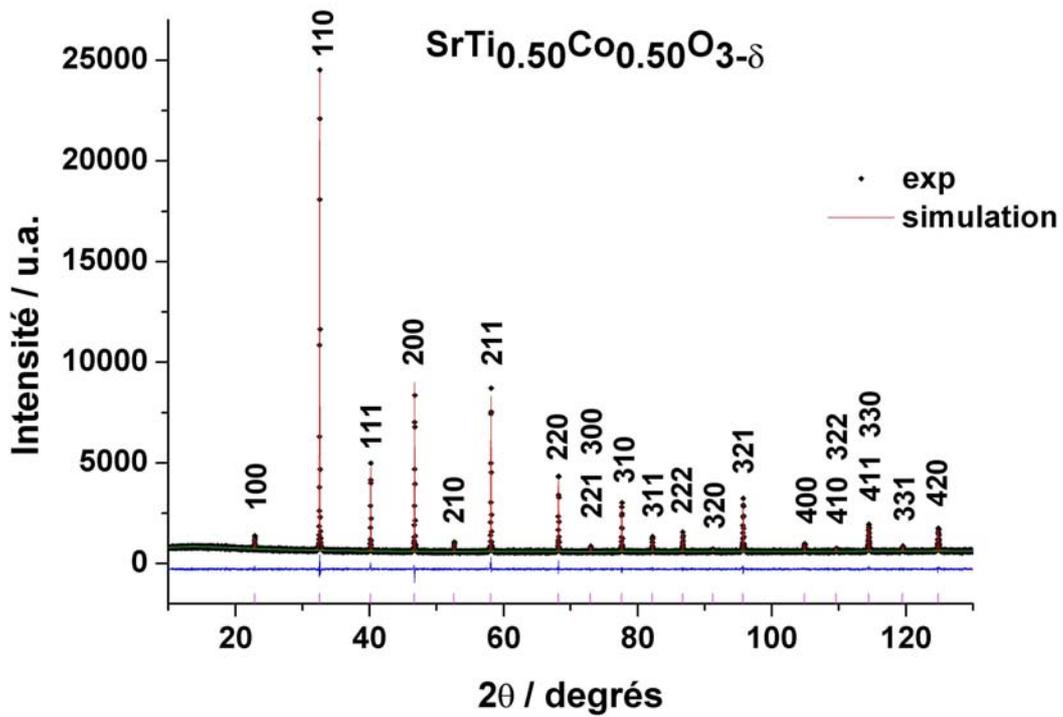


Figure IV.5.d : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$

L'évolution du paramètre de maille des diverses compositions $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ avec le taux de cobalt est présentée dans la figure IV.6. En plus des valeurs obtenues pour nos échantillons sont données les valeurs des paramètres de maille des composés $SrTiO_3$ et $SrCoO_3$ indiquées par les fiches JCPDS (no 35-0734 et no 38-1148) ainsi que les valeurs obtenues par Kharton et al. [Kharton 1997].

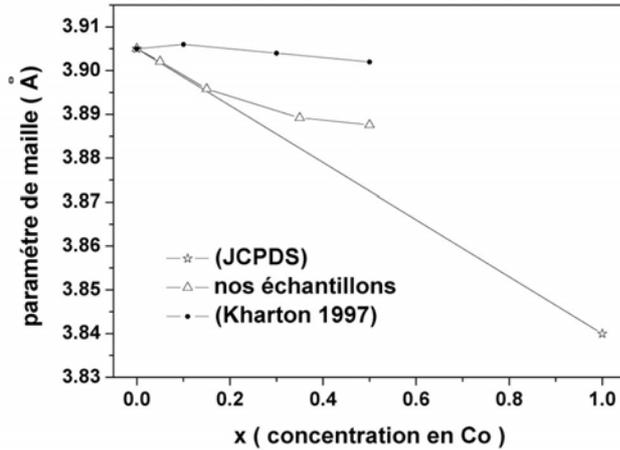


Figure IV.6 : Evolution du paramètre de maille de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

substitution des ions Ti^{4+} par des ions Co^{3+} doit être accompagnée par la formation des lacunes d'oxygène.

Nous observons que le paramètre de maille « a » diminue lentement avec l'augmentation du contenu en Co des échantillons. Cependant, cette évolution est trop faible pour être le résultat d'une simple substitution des ions Ti^{4+} (de rayon ionique 0.605 Å) par des ions Co^{4+} (de rayon ionique 0.53 Å). Elle suggère que les atomes de cobalt sont dans un état de valence mixte, un mélange de Co^{4+} et de Co^{3+} . Pour assurer la neutralité électrique, la

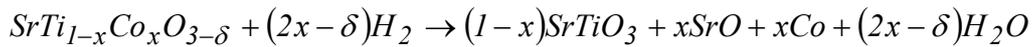
IV.4. Stœchiométrie en oxygène et valence du Co

La non-stœchiométrie en oxygène des pérovskites dérivées des oxydes de cobalt ou d'un autre métal de transition est un phénomène connu pour ce type de matériaux. Par conséquent, aucune interprétation fiable des propriétés d'un tel matériau ne peut être faite sans avoir une connaissance suffisante du contenu en oxygène de l'échantillon étudié.

Suivant une étude de Karppinen et al., les méthodes les plus précises pour déterminer la stœchiométrie en oxygène de ces oxydes ont à l'origine un processus redox [Karppinen 2002]. Parmi les plus utilisées nous trouvons la réduction thermogravimétrique et la titration par iodométrie ; ce sont les méthodes que nous avons employés pour la caractérisation de nos échantillons. Pour compléter notre analyse, nous avons mené aussi une étude par diffraction des neutrons. Les résultats obtenus par ces diverses méthodes sont présentés dans la suite de cette section.

IV.4.1. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère réductrice

La première méthode employée pour déterminer la contenu en oxygène ainsi que la valence du Co de nos composés est la réduction thermogravimétrique. Plusieurs compositions $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.05 ; 0.15 ; 0.35$ et 0.50) ont subi un traitement dans la thermobalance sous un mélange réducteur 10 % H_2 – 90 % Ar. Le processus de réduction et/ou décomposition peut être décrit à l'aide de la réaction suivante :



Des essais préliminaires, à différentes températures ont été faits afin de trouver les conditions optimales. Les conditions expérimentales (vitesse de chauffe, température, durée du palier ainsi que la vitesse de refroidissement) utilisées pour la réduction de chaque composition sont présentées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Conditions expérimentales utilisées pour la réduction de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Composition	Conditions expérimentales			
	vitesse de chauffe (°C/min)	Température (°C)	Durée palier (heures)	vitesse de refroidissement (°C/min)
$SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	5	1200	10	99
$SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	5	1000	10	99
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	5	1000	3	99
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	5	1000	3	99

Les courbes d'ATG sont enregistrées sur des échantillons sous forme de poudre et elles sont corrigées des variations de la poussée d'Archimède (figure VI.7 a-b). Afin de vérifier la reproductibilité des données obtenues, plusieurs expériences (de trois à cinq) sont faites pour chaque échantillon analysé. On observe que pour tous les échantillons étudiés la réduction est un processus multi-étape. Autour de 600 °C on identifie un plateau qui pourrait correspondre à une étape intermédiaire du processus de réduction où tous les atomes de cobalt sont présents sous forme de Co^{2+} .

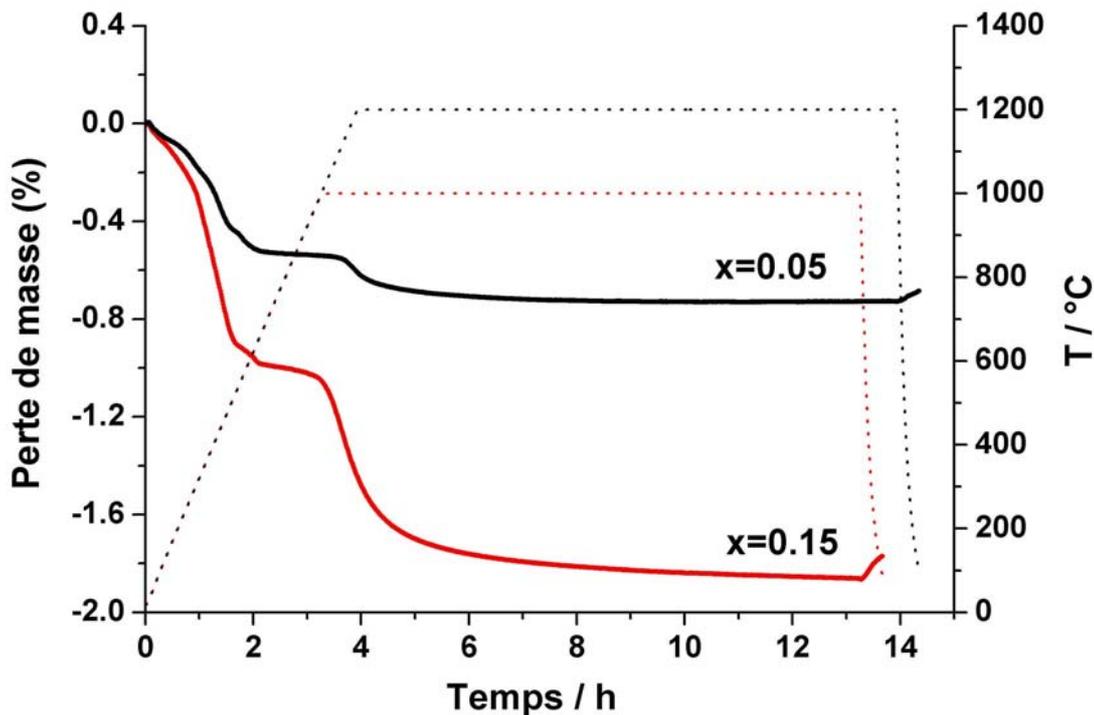


Figure IV.7.a : Courbes ATG obtenues pour les compositions $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ et $SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$

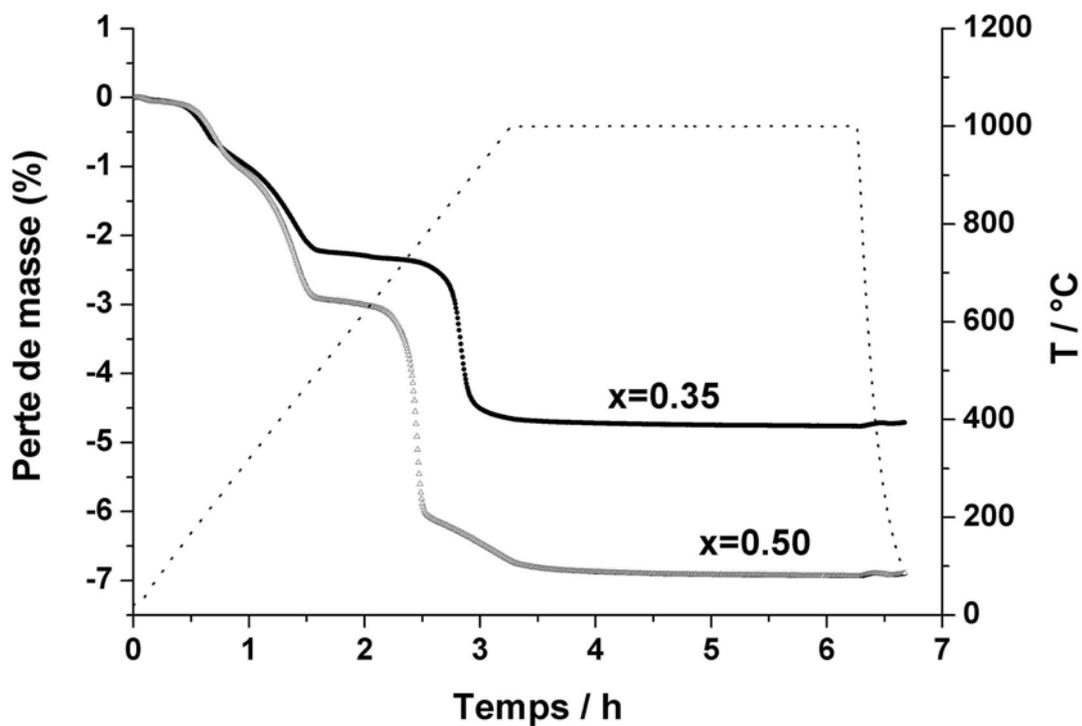


Figure IV.7.b : Courbes ATG obtenues pour les compositions $SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$ et $SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$

Les données de diffraction des rayons X sur les produits de réduction montrent la présence du Co métallique ainsi que d'une phase de type $SrTiO_3$. En utilisant la perte de poids des

échantillons nous avons calculé le contenu en oxygène ainsi que la valence du cobalt dans nos composés. Les valeurs de δ ainsi que de valence du cobalt obtenues sont présentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Résultats de l'analyse ATG sur la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Composition	Résultats de l'analyse ATG	
	δ	Valence du Co
$\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.025 ± 0.003	2.98 ± 0.11
$\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	0.094 ± 0.006	2.73 ± 0.09
$\text{SrTi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$	0.154 ± 0.002	3.11 ± 0.01
$\text{SrTi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$	0.190 ± 0.004	3.23 ± 0.02

On obtient dans le cas des échantillons faiblement dopés des valeurs qui suggèrent la présence d'un mélange $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ à la place d'un mélange $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$. Vu que la valeur des paramètres de maille de ces composés est trop petite pour pouvoir rendre compte de la présence des ions Co^{2+} (en état HS ou BS leurs taille est plus grande que celle de l'ion substitué), nous pensons que ces valences sont sous-estimées. Il est possible que la réduction dans ce cas soit partielle et qu'une partie du cobalt soit restée piégée dans une matrice de type SrTiO_3 . Le phénomène paraît être plus prononcé dans les échantillons à faible concentration de Co.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons mené une étude plus poussée sur les produits obtenus après réduction dans le cas de la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, en utilisant la diffraction des rayons X. L'affinement des données DRX nous a permis d'identifier et de caractériser chacune des deux phases présentes. Le paramètre de maille de la phase de type « SrTiO_3 » est de 3.907 Å, un peu plus grand que celui du SrTiO_3 ($a=3.905$ Å). Cette valeur est compatible avec une phase de composition $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ très faiblement dopée, avec le cobalt dans un état de valence +2.

IV.4.2. Etude par titrage iodométrique

Les compositions analysées par thermogravimétrie sous atmosphère réductrice ont été de plus étudiées par titrage iodométrique. Ces expériences ont été faites dans le but d'obtenir des informations plus précises sur l'état d'oxydation du cobalt dans nos composés, surtout dans le cas des échantillons faiblement dopés. Une comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes a été envisagée.

Parce que des résultats fiables demandent une dissolution rapide et complète de l'échantillon, avant toute expérience nous avons testé la dissolution de nos composés dans divers solutions d'acide. Nous avons pu constater que pour les compositions à $x \geq 0.35$ l'échantillon est complètement dissout après 5 minutes passées dans une solution 1M d'acide chlorhydrique

légèrement chauffée (~ 50 °C). En revanche, les échantillons de composition $x \leq 0.15$ ne sont pas dissous après 1 journée dans des solutions beaucoup plus concentrées et chauffées à des températures plus grandes. Vu leur inertie chimique, notre analyse est consacrée seulement aux deux compositions les plus concentrées en Co.

Nous avons utilisé pour chaque analyse des quantités de 30 à 55 mg de composé sous forme de poudre, en fonction du contenu en cobalt. Dans 100 ml de solution 1M de HCl nous avons ajouté environ 1.5 g de KI. Après avoir fait barboter la solution obtenue avec un gaz inerte pendant 20 minutes, nous avons ajouté notre composé et fermé le flacon avec un bouchon rodé en verre. Après 5 minutes, le mélange est refroidi et titré rapidement avec une solution étalonnée de $Na_2S_2O_3$ en présence de quelques gouttes d'une solution d'amidon 1% utilisée comme indicateur. Pour chaque échantillon plusieurs analyses ont été effectuées pour confirmer le résultat.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.8 :

Tableau IV.8 : Résultats du dosage iodométrique sur la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Composition	Résultats du dosage iodométrique	
	δ	Valence du Co
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	0.112 ± 0.003	3.36 ± 0.02
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	0.175 ± 0.004	3.29 ± 0.02

Par rapport aux valeurs obtenues par l'analyse ATG celles-ci sont un peu plus élevées. Nous considérons ces valeurs plus proches de la réalité, le problème de la réduction incomplète étant inexistant dans ce cas.

IV.4.3. Etude par diffraction des neutrons

Les difficultés expérimentales rencontrées avec les méthodes précédentes ont conduit à tenter d'évaluer leur stœchiométrie en oxygène par diffraction de neutrons.

Les expériences ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble sur le spectromètre haute résolution D2B. En utilisant les données des mesures de diffraction des neutrons à l'ambiante ainsi que les données de diffraction des rayons X, nous avons réalisé des affinements combinés neutrons - RX. Par cette méthode d'analyse nous pouvons déterminer avec une meilleure précision les facteurs d'agitation thermique de chaque atome et de plus nous avons accès au taux d'occupation sur le site de l'oxygène. Il faut noter que dans le cas de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$, où les atomes de titane sont aléatoirement remplacés par des atomes de cobalt se trouvant sur le

même site cristallographique, nous disposons d'un très bon contraste atomique car les longueurs de diffusion nucléaire du Co et du Ti sont de signes opposés.

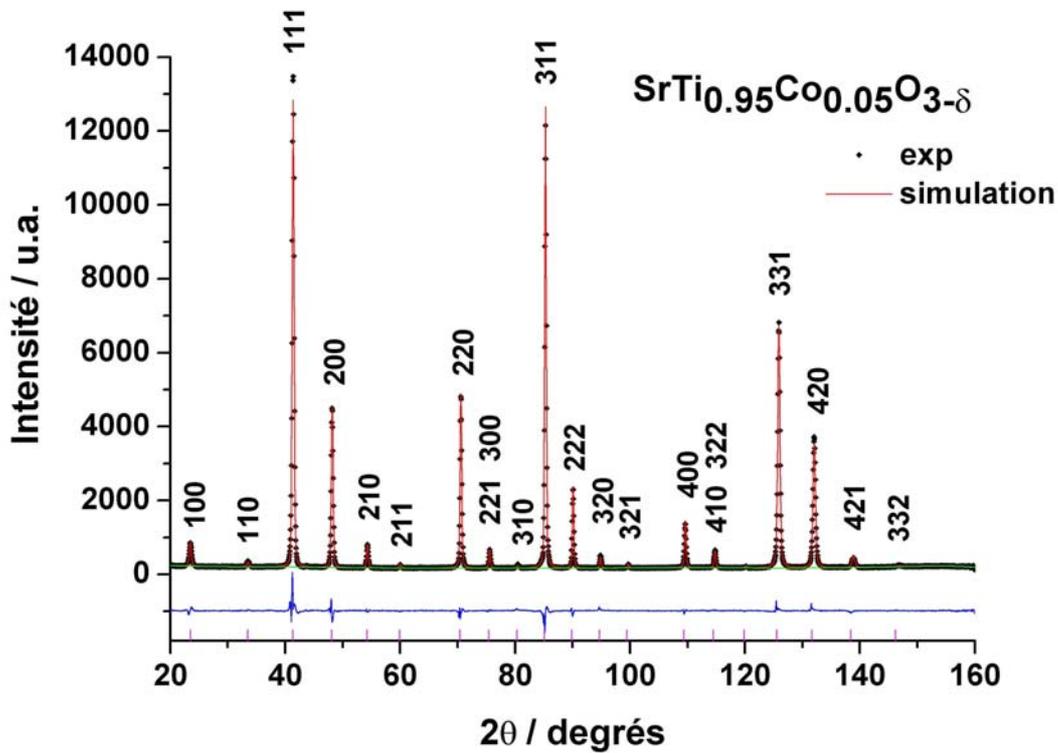


Figure IV.8.a : Diffractogramme de neutrons expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld des paramètres structuraux pour la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

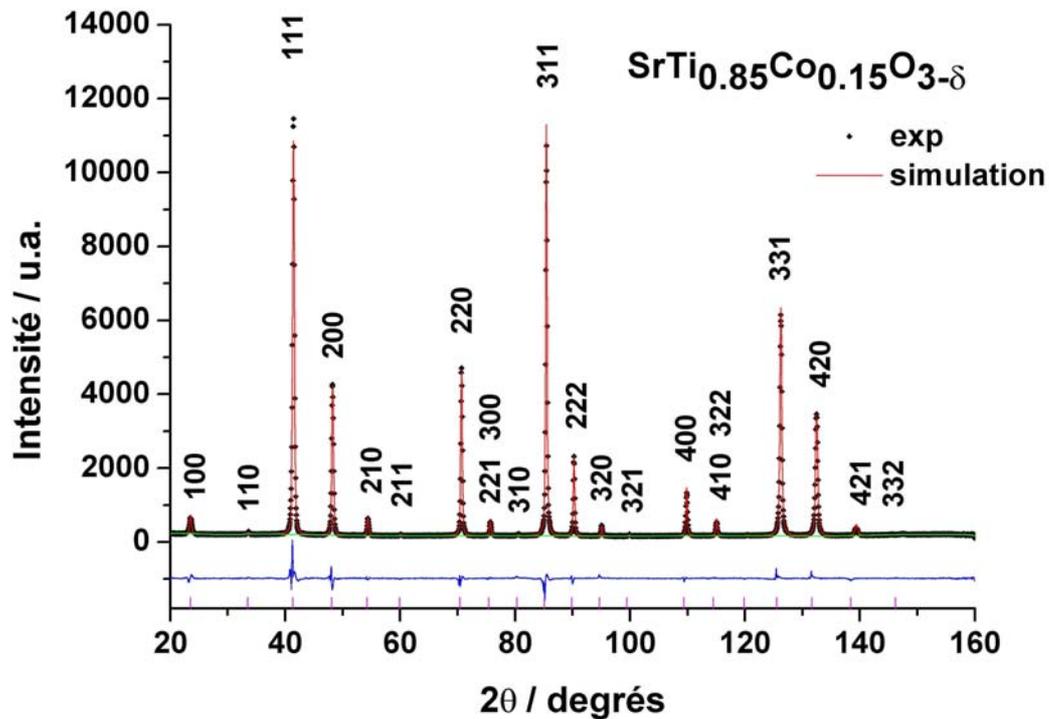


Figure IV.8.b : Diffractogramme de neutrons expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld des paramètres structuraux pour la composition $\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$

Les figures IV.8 a-b représentent les affinements pour la partie diffraction des neutrons dans le cas des deux échantillons faiblement dopés en Co ($x \leq 0.15$). Sur chaque figure sont présentées la courbe expérimentale et celle calculée, la différence entre les deux profils, la ligne de base modélisée ainsi que les positions de Bragg calculées. Les résultats obtenus pour les quatre compositions étudiées par diffraction des neutrons ($x=0.05$; 0.15 ; 0.35 et 0.50) sont présentés dans le tableau IV.9. A partir du taux d'occupation du site de l'oxygène nous avons calculé l'écart à la stœchiométrie, δ , ainsi que la valence moyenne des atomes de cobalt.

Tableau IV.8 : Résultats des affinements des données neutrons sur la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Composition	Paramètre de maille a (Å)	Volume de la maille élémentaire V (Å ³)	δ	Valence du Co	Facteurs de confiance	
					R_p	R_{wp}
$SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	3.9015	59.389	0.013 ± 0.001	3.49 ± 0.04	4.66	5.78
$SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	3.8951	59.059	0.054 ± 0.002	3.28 ± 0.03	3.52	4.98
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	3.8886	58.804	0.110 ± 0.003	3.37 ± 0.02	3.71	4.77
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	3.8875	58.750	0.168 ± 0.004	3.33 ± 0.02	3.89	5.24

On observe pour la valence moyenne du cobalt des valeurs qui vont de 3.28 à 3.49 ce qui indique un taux de 51 à 70 % de Co^{3+} dans ces composés. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles obtenues par analyse ATG, l'écart étant plus important dans le cas des compositions les moins concentrées en cobalt. Ceci confirme l'hypothèse que la réduction n'est pas complète et que probablement une partie du cobalt reste piégée dans la matrice de type $SrTiO_3$.

IV.5. Propriétés magnétiques

IV.5.1. Comportement magnétique de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

Le comportement de l'aimantation de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) en fonction de la température a été étudié à 1kOe et de 5 à 300 K, en utilisant l'approche ZFC (Zero Field Cooling, l'échantillon est refroidi sous champ nul et ensuite l'aimantation est mesurée en chauffant sous un champ appliqué fixe). Une transition d'un état paramagnétique vers un état qui semble être antiferromagnétique est observée pour les échantillons les plus concentrés en Co, $x=0.35$ et $x=0.50$. Les températures de transition sont égales à 14.9 K et 26.1 K respectivement (Figure IV.9).

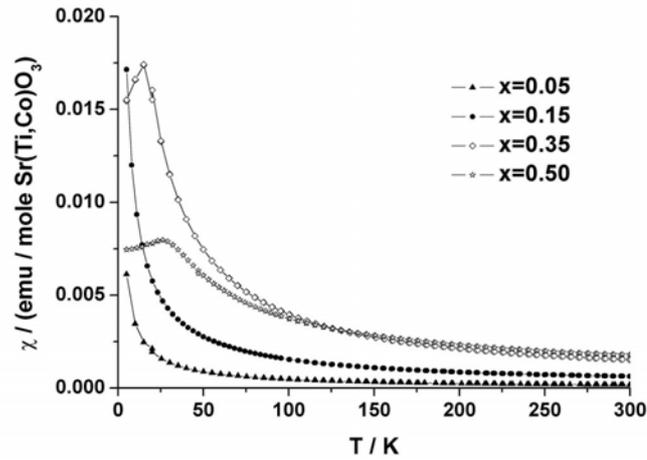


Figure IV.9 : Evolution de la susceptibilité magnétique avec la température pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

La représentation graphique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température donne une courbe non-linéaire et suggère un comportement magnétique complexe (figure IV.10).

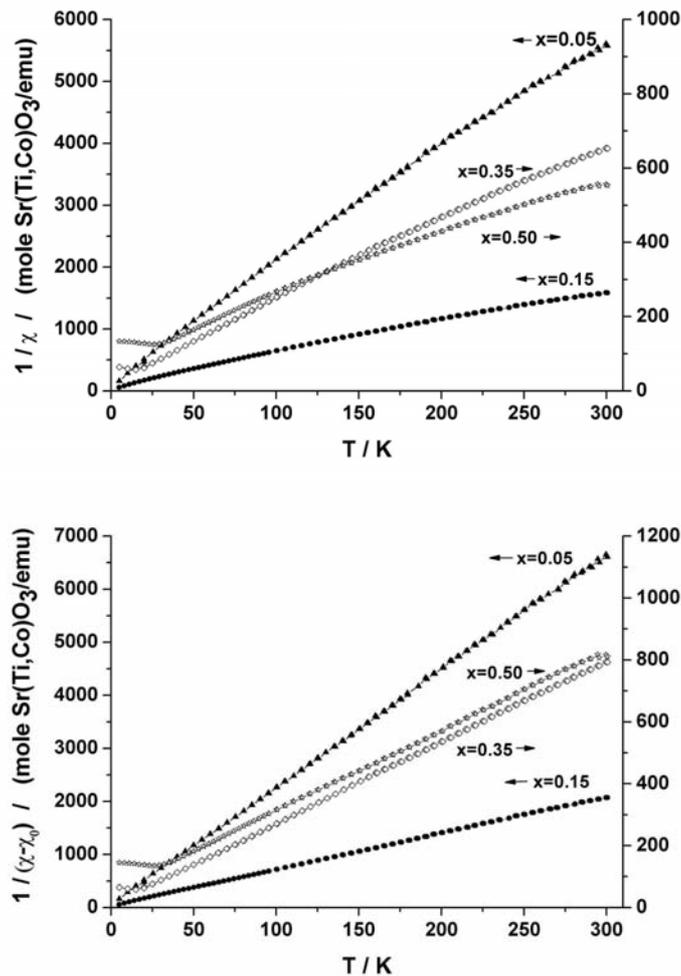


Figure IV.10 : L'évolution de l'inverse de la susceptibilité ainsi que de l'inverse de la susceptibilité corrigée du terme χ_0 avec la température de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

Ces données suivent une loi de type Curie-Weiss modifiée qui est exprimée à l'aide de la relation suivante :

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} + \chi_0 \quad \text{IV.2}$$

où χ est la susceptibilité magnétique, C est la constante de Curie, θ la température de Curie-Weiss et χ_0 un terme supplémentaire indépendant de la température. La simulation de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ dans la région paramagnétique avec l'expression IV.2 a permis d'obtenir C, θ et χ_0 pour chaque composition (tableau IV.9). Après soustraction du terme indépendant de la température, l'inverse de la susceptibilité montre une très bonne linéarité (figure IV.10). A partir des valeurs de la constante de Curie (C) le moment magnétique effectif (μ_{eff}) a été calculé pour chaque composition étudiée (tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Caractéristiques magnétiques de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

x	Domain de fit T / K	C / (emu K/mol)	χ_0 / (emu/mol)	θ / K	$T_{transition}$ / K	μ_{eff} (μ_B / Co)
0.05	5-300	0.045	$0.28 * 10^{-4}$	-2.8	-	2.67
0.15	5-300	0.146	$1.47 * 10^{-4}$	-3.2	-	2.78
0.35	50-300	0.380	$2.70 * 10^{-4}$	-3.4	14.9	2.93
0.50	50-300	0.387	$5.73 * 10^{-4}$	-21.5	26.1	2.48

Il est bien connu dans la littérature que dans le cas des ions des métaux de la première série de transition les valeurs du moment magnétique effectif, obtenues expérimentalement, sont assez souvent loin des valeurs théoriques prédites par des expressions en « S » ou en « J » [Craig 1998], [de Lacheisserie 1999]. De plus, le cobalt est un des meilleurs exemples de comportement magnétique très varié ; les moments magnétiques effectifs expérimentaux et calculés sont donnés dans le tableau IV.10 pour différents états de valence. Pour chaque ion sont donnés le moment effectif de l'ion libre (expression en « J », $m_{eff} = g_j \sqrt{J(J+1)}$), le moment effectif de l'ion pour lequel il y a extinction totale du moment orbitale (expression en « S », $m^* = 2\sqrt{S(S+1)}$) ainsi que des valeurs du moment effectif obtenues expérimentalement [Craig 1998].

Tableau IV.10 : Propriétés magnétiques des ions cobalt

Ion	$3d^n$	$^{2S+1}L_J$	m_{eff} / μ_B	m^* / μ_B	m_{exp}
Co ⁴⁺	3d ⁵ (HS)	⁶ S _{5/2}	5.916	5.916	5.9
	3d ⁵ (LS)	-	-	1.732	-
Co ³⁺	3d ⁶ (HS)	⁵ D ₄	6.708	4.899	5.4
	3d ⁶ (IS)	-	-	2.828	-
	3d ⁶ (BS)	¹ S ₀	0	0	-
Co ²⁺	3d ⁷ (HS)	⁴ F _{9/2}	6.633	3.872	4.8
	3d ⁷ (BS)	² P _{1/2}	-	1.732	-

Les échantillons étudiés présentent des moments magnétiques effectifs assez faibles, trop faibles pour correspondre aux valeurs attendues pour les ions Co^{4+} et Co^{3+} dans un état HS. Une partie des ions cobalt se trouvent donc certainement dans une configuration IS, BS ou un mélange des deux.

Origine du terme indépendant de la température

L'origine du terme indépendant de température est très controversée car plusieurs situations peuvent expliquer sa présence. Nous allons en présenter dans la suite de cette section quelques unes.

Tout d'abord le paramagnétisme indépendant de la température (TIP) est un phénomène connu dans le cas des composés contenant des ions Co^{3+} dans un environnement octaédrique [Carlin 1986]. Le TIP peut être estimé à l'aide de la relation $\chi_{TIP} \sim 4/\Delta(T_1)$, où T_1 est le premier état excité et dans le cas du Co^{3+} il se trouve à environ $16000-21000 \text{ cm}^{-1}$. L'ordre de grandeur du TIP estimé avec cette relation est d'environ 10^{-4} emu/mole ce qui correspond tout à fait aux valeurs de χ_0 observées pour nos échantillons.

Des mesures d'aimantation en température ont été effectuées à différents champs (100, 200 1000 et 5000 Oe) afin de vérifier si il s'agissait d'une composante paramagnétique, elles ont montré que le terme χ_0 dépend du champ. Sa valeur tend à augmenter vers les champs faibles ; par exemple, les résultats obtenus pour un échantillon dopé à 5 % de cobalt sont présentés sur la figure IV.11. Il est donc clair qu'il ne s'agit pas d'un simple paramagnétisme indépendant de la température et que d'autres possibilités doivent être considérées.

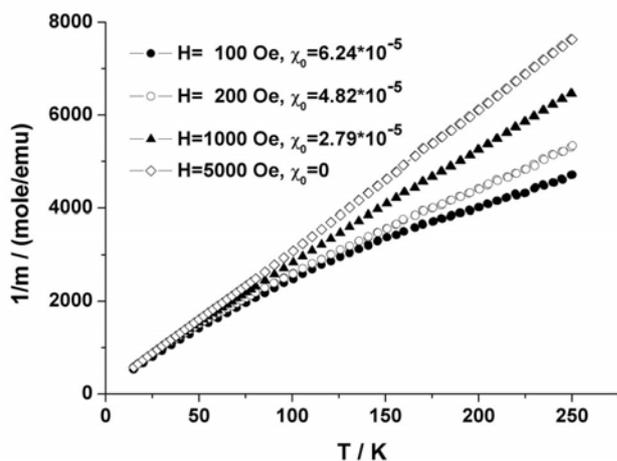


Figure IV.11 : L'inverse de l'aimantation en fonction de la température pour différents champs pour $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ synthétisé sous air.

Comme cette composante indépendante de la température semble être sensible au champ appliqué la possibilité d'avoir une impureté ferromagnétique en faible quantité doit être envisagée. En tenant compte des éléments chimiques présents dans nos composés, les impuretés ferromagnétiques qui pourraient se former sont le cobalt métallique et $SrCoO_3$.

En supposant qu'une très petite quantité de cobalt métallique est présente dans nos échantillons, la

valeur obtenue pour χ_0 (sous un champ donné) peut donner une estimation de la concentration en Co métallique. En considérant que, à 1kOe, l'aimantation de celui-ci atteint au moins 2/3 de sa valeur à saturation ($1.7 \mu_B/Co$), le produit $\chi_0 H$ de environ 0.6 emu/mole correspond à 10^{-4} mole de Co métallique. Par rapport à la quantité totale de cobalt présente dans l'échantillon ($SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$) cela ne représente pas plus de 0.2% (par rapport à la quantité totale de cobalt dans cet échantillon), ce qui est indétectable par diffraction des rayons X ou par analyse au MEB ; donc les techniques d'analyse utilisées ne peuvent ni confirmer ni infirmer la présence de Co métallique.

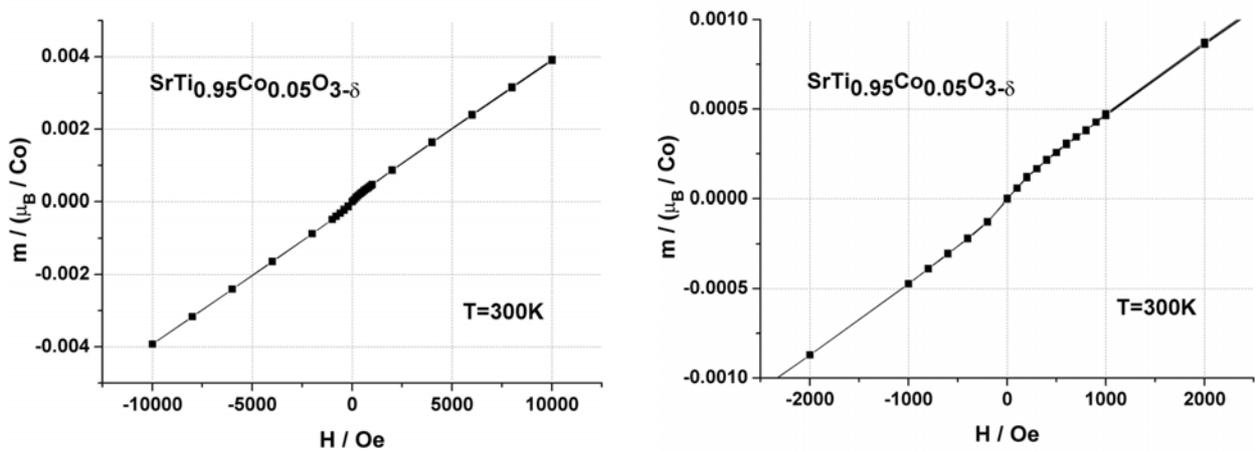


Figure IV.12 : Variation de l'aimantation avec le champ à 300 K pour un échantillon de composition $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ synthétisé sous air ; à droite un agrandissement de la zone de faible champ

L'absence de cobalt métallique dans nos échantillons est surtout dictée par des considérations thermodynamiques. Les conditions les plus réductrices que nos échantillons ont subi sont données par des traitements à 1400 °C sous air. Selon le diagramme d'Ellingham, la formation de Co métallique à cette température demande une pression partielle d'oxygène inférieure à 10^{-6} atm ce qui n'est pas le cas ici, la pression partielle d'oxygène étant d'environ 0.2 atm. De plus, aucune trace de cobalt métallique n'a été détectée par analyse XPS d'un échantillon à composition $SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$.

Une autre impureté qui pourrait se former à partir des éléments présents dans nos échantillons est le cobaltate de strontium $SrCoO_3$. D'après des études antérieures, $SrCoO_3$ peut présenter deux structures différentes en fonction de la stœchiométrie en oxygène. Ainsi, dans le système $SrCoO_{3-\delta}$, $SrCoO_3$ de structure cubique ($a=3.836 \text{ \AA}$), obtenu très difficilement, par méthode électrochimique ou traitements sous pression d'oxygène élevée, est ferromagnétique avec une température de Curie d'environ 220 K qui diminue au fur et à mesure que la non stœchiométrie en oxygène augmente [Taguchi 1979]. Le composé non stœchiométrique $SrCoO_{2.5}$ est

antiferromagnétique avec une température de Néel de 570 K et une structure complètement différente (brownmillerite, orthorhombique).

Dans les conditions de synthèse dans lesquelles sont préparés les échantillons, si un composé de type $SrCoO_{3-\delta}$ se forme, il doit être fortement non stœchiométrique. Selon les résultats de Takeda et al. [Takeda 1986] et plus récemment de le Toquin [le Toquin 2003], à 1400 °C et sous air nous obtiendrons pour le composé $SrCoO_{3-\delta}$ un δ assez grand pour nous conduire à une phase antiferromagnétique.

D'autres impuretés à prendre en compte pourraient être $CoTiO_3$, Co_3O_4 ou d'autres oxydes de cobalt comme CoO . Cependant tous ces composés sont antiferromagnétiques à basse température et paramagnétiques à la température ambiante ($T_N(CoTiO_3)=38$ K [Newnham 1964], $T_N(Co_3O_4)=40$ K [Roth 1964], $T_N(CoO)=290$ K [Goodenough 1963]).

Pour revenir à nos échantillons, le fait que $\chi_0 H$ sature implique qu'il s'agit bien de ferro (ferri) magnétisme. Comme il semble que l'on puisse exclure la présence d'une impureté ferro ou ferrimagnétique, il faut rechercher une origine intrinsèque.

Puisque la distribution des atomes de cobalt sur le site du titane est totalement aléatoire, il est possible que dans certaines zones de l'échantillon des échanges ferromagnétiques se développent localement grâce à un arrangement ainsi qu'une configuration propice des ions cobalt. Dans ce cas la « structure » magnétique de nos échantillons peut être décrite comme une matrice para et/ou antiferromagnétique dans laquelle des zones ferromagnétiques, de très faible taille, se trouvent piégées.

Une autre éventualité est la possible participation des lacunes d'oxygène au magnétisme. L'existence d'une structure des grains inhomogène avec une couche extérieure plus réduite que leurs cœurs et donc plus riche en lacunes d'oxygène pourrait être la cause du ferromagnétisme observé. Cet effet localisé à la surface des grains pourrait constituer une situation en quelque sorte similaire à celle rencontrée dans le cas des couches minces.

IV.5.2. Etude du comportement magnétiques des échantillons fortement dopés

L'aimantation des échantillons fortement dopés en cobalt a été enregistrée en fonction de la température en utilisant l'approche « Field Cooling » FC (la mesure se fait en refroidissant l'échantillon sous champ) afin de la comparer à celle enregistrée par procédure ZFC (figure IV.13). Une divergence des courbes FC-ZFC est observée en dessous de la température de transition pour ($x=0.35$ à partir de 15 K ; $x=0.50$ à partir de 40 K), indiquant une irréversibilité magnétique à basse température.

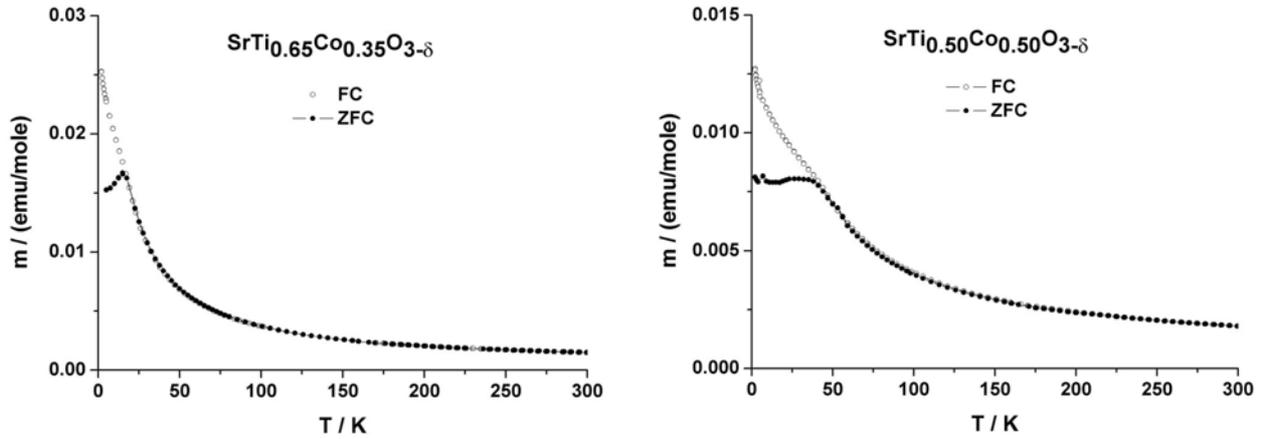


Figure IV.13 : Aimantation en fonction de la température, courbes FC – ZFC, enregistrées à 1000 Oe pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.35$)

Des courbes d'hystérésis ont été enregistrées à différentes températures pour chacune des deux compositions étudiées (figure IV.14). Aux températures les plus hautes le comportement de l'aimantation semble être linéaire avec le champ, ce qui est typique d'un matériau paramagnétique. Aux basses températures un écart à la linéarité est observé et ce type de comportement peut être attribué soit à la non linéarité de la fonction de Brillouin à basse température pour un matériau paramagnétique soit à la présence d'une composante ferromagnétique. La première hypothèse ne peut être la cause unique de ce comportement en raison de la différence des courbes FC et ZFC dans ce domaine de température. De plus, l'ouverture des cycles d'hystérésis à l'approche de la température de transition indique bien l'existence d'une composante ferromagnétique. Cette composante s'intensifie au fur et à mesure que la température diminue et n'arrive que lentement à saturation.

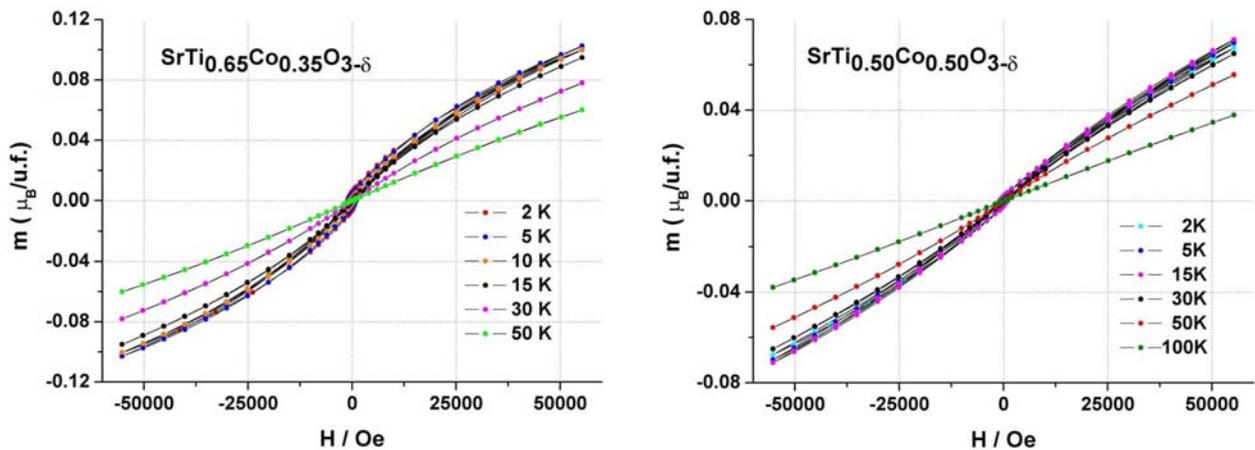


Figure IV.14 : Courbes d'hystérésis de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ pour $x=0.35$ et $x=0.50$, obtenues à basses températures

Un agrandissement des courbes d'hystérésis obtenues pour le composé $\text{SrTi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$, au voisinage de l'origine, est présenté sur la figure IV.15.a. Ainsi, à 15 K (température de transition obtenue à partir de la courbe $m = f(T)$, $H = \text{cst.}$), on observe un champ coercitif d'environ 100 Oe qui augmente pour atteindre à 2K à une valeur d'environ 1000 Oe. Des résultats comparables sont obtenues dans le cas du composé $\text{SrTi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$.

Des mesures d'aimantation effectuées en fonction du temps à 5K et un champ appliqué de 1000 Oe, après un refroidissement ZFC que l'aimantation des deux compositions étudiées évolue en fonction du temps, elle augmente rapidement au début et ensuite plus lentement, sans atteindre la valeur obtenue lors du refroidissement sous champ même après 1 heure de mesure (pour exemple la courbe obtenue pour $\text{SrTi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ est présentée sur la figure IV.15.b).

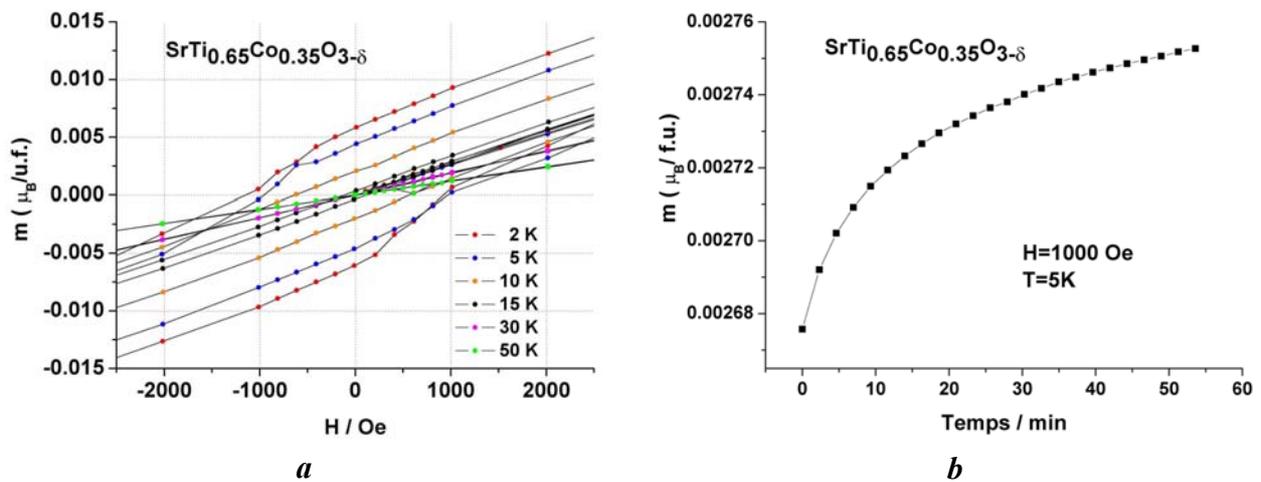


Figure IV.15 : Comportement magnétique d'un échantillon fortement dopé en Co :

- (a) - courbes de hystérésis à basse température
 (b) - évolution de l'aimantation avec le temps à 5K et 1000 Oe

Afin de rechercher un éventuel ordre magnétique existant à basse température nous avons mené une étude de ces deux compositions par diffraction des neutrons. Les expériences ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay sur le spectromètre G4.1 avec l'aide de Monsieur Gilles André. Nous avons utilisé une longueur d'onde de 2.43 Å et les données sont acquises à plusieurs températures, de l'ambiante à 1.5 K.

Les données obtenues à très basses températures sont comparées à celles obtenues à l'ambiante avec pour but la recherche de pics supplémentaires (signe d'un éventuel ordre antiferromagnétique à longue distance en dessous de la température de transition) ou d'une augmentation de l'intensité des pics nucléaires (signature d'une phase de même structure qui présenterait un ordre ferromagnétique à basse température). Cependant, après une comparaison minutieuse des données obtenues, aucun de ces phénomènes n'est observé.

Le comportement magnétique des composés fortement dopés est complexe. Les courbes d'aimantation en fonction de la température FC-ZFC suggèrent le passage à basse température vers un état de type « verre de spin » et les mesures d'aimantation en champ indiquent clairement la présence d'une composante ferromagnétique. Cette composante ferromagnétique semble être liée à la transition observée à basse température. Les données de diffraction des neutrons permettent d'affirmer que les atomes de cobalt sont distribués dans le réseau, sur le site de titane, d'une manière désordonnée et qu'aucun arrangement périodique des ions magnétiques ne se met en place à basse température ; l'interaction entre les ions magnétiques se propage probablement par percolation. Selon Goodenough [Goodenough 1963], pour le mélange Co^{3+} - Co^{4+} (HS et BS) les échanges possibles sont de type antiferromagnétique fort pour les couples $\text{Co}^{4+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{4+}(\text{HS})$, $\text{Co}^{4+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{HS})$ et $\text{Co}^{3+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{HS})$, mais peuvent être de type ferromagnétique moyen pour les couples $\text{Co}^{4+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{4+}(\text{BS})$ et $\text{Co}^{4+}(\text{BS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{HS})$. En tenant compte de ces possibilités, la mise en place à basse température d'un état de type « verre de spin », dans lequel des interactions de type antiferromagnétiques et ferromagnétiques sont en compétition le long des nombreux chemins de percolation disponibles, n'est pas étonnante. Puisque des interactions ferromagnétiques peuvent exister dans ces système, le faible ferromagnétisme observé à basse température leur est associé.

IV.5.3. Conclusions

Aucun des échantillons étudiés de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$; 0.15 ; 0.35 et 0.50) n'est fortement ferromagnétique. Une faible aimantation indépendante de température a été mise en évidence dans ces composés dopés mais son origine reste pratiquement incertaine. A partir des courbes de susceptibilité molaire en fonction de la température nous avons calculé les moments magnétiques effectifs par atome de cobalt. Les valeurs obtenues indiquent qu'une partie des ions Co^{3+} et/ou Co^{4+} sont dans une configuration de spin intermédiaire (IS) et/ou de bas spin (BS).

Les échantillons fortement dopés ($x \geq 0.35$) subissent une transition vers un état magnétique de basse température qui à première vue paraît être antiferromagnétique. Cependant, les courbes FC-ZFC divergent en dessous de la température de transition en suggérant l'existence à basse température d'un état magnétique de type « verre de spin ». De plus, les mesures d'aimantation en champ ont mis en évidence l'existence d'une faible composante ferromagnétique qui semble être liée à la transition. Les données obtenues ne permettent pas de présenter une solution unique.

IV.6. Propriétés électriques

IV.6.1. Mesures de résistivité

L'évolution de la résistivité en fonction de la température des échantillons $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ a été mesurée de l'ambiante jusqu'à environ 100 K, en utilisant le dispositif décrit dans le chapitre II. Comme les échantillons dopés à hauteur de $x=0.05$ ont une résistance trop élevée pour être mesurée, la variation de la résistance avec la température n'a été enregistrée que pour les compositions $x \geq 0.15$. Les valeurs de la résistivité obtenues à l'ambiante sont présentées dans le tableau IV.11.

Les données obtenues montrent un comportement de type semiconducteur pour toutes les compositions étudiées. La valeur de la résistivité à une température donnée diminue avec l'augmentation du contenu en cobalt des échantillons, elle confirme la présence du mélange Co^{3+} - Co^{4+} dans ces composés.

Pour toutes les compositions étudiées les courbes représentant la résistivité en fonction de la température peuvent être reproduites avec l'expression IV.3 en affinant les paramètres ρ_0 et T_0 dont les valeurs sont présentés dans le tableau IV.11.

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad \text{IV.3}$$

Tableau IV.11 : Résistivité à la température ambiante ainsi que les paramètres obtenus par fit

Composition	ρ à 298 K ($\Omega \text{ cm}$)	ρ_0 ($10^5 \Omega \text{ cm}$)	T_0 (10^4 K)
x=0.15	297	29.1	5.7
x=0.35	33	4.7	5.4
x=0.50	6	1.9	4.7

La figure IV.16 représente l'évolution de $\ln(\rho)$ avec $T^{-1/2}$. On peut observer que pour toutes les compositions la pente est presque la même ce qui est plutôt inattendu. La dépendance de $\ln(\rho)$ en $T^{-1/2}$ peut s'expliquer par deux théories différentes : celle développée par Sheng et al. qui se base sur la formation de clusters « métalliques » [Sheng 1973] ainsi que celle proposée par Efros et Shklovskii se basant sur des interactions de type coulombien (ES-VRH Efros-Shklovskii Variable Range Hopping) [Efros 1975], [Shklovskii 1984].

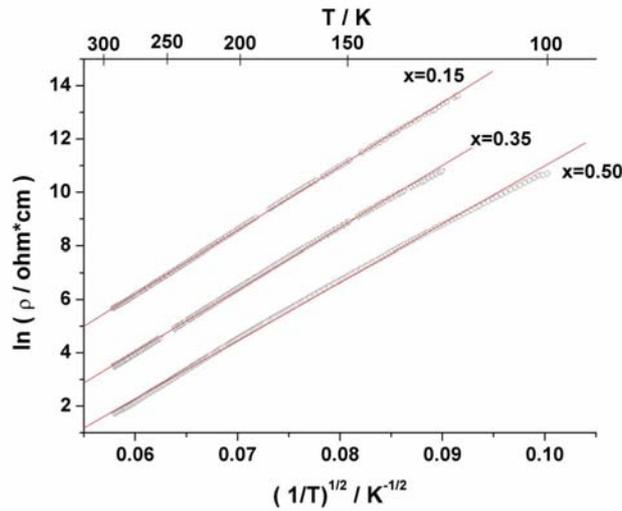


Figure IV.16 : Evolution de la résistivité avec la température pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.15$).

Selon la théorie de Sheng, pour un matériau formé de clusters métalliques enveloppés dans une matrice diélectrique la conductivité montre une dépendance en température du type $\ln(\rho) \sim T^{-1/2}$. La conduction électrique dans ce cas est le résultat du transport des porteurs de charge par effet tunnel à partir de grains métalliques chargés vers des grains neutres. Ce type de comportement est dépendant de la taille ainsi que de l'espacement entre les grains métalliques.

Récemment, la théorie de Sheng a été utilisée par Kennedy et al. pour caractériser le transport par saut dans le système TiO_2 dopé Co, préparé sous conditions réductrices ($p < 2 \times 10^{-6}$ atm) [Kennedy 2004]. Ces chercheurs ont montré que les mesures de transport sont sensibles à l'apparition des clusters métalliques. Ils suggèrent que ce phénomène peut être utilisé comme une méthode rapide pour détecter la formation des clusters dans les systèmes de type semiconducteur dopés. De plus, la pente de la courbe de la résistance en fonction de $T^{-1/2}$ donne des informations sur l'espacement moyen entre les clusters ; elle diminue au fur et à mesure que la distance moyenne entre les clusters métalliques diminue.

Comme nous avons vu antérieurement, dans notre cas, les conditions de synthèse rendent impossible la formation de cobalt métallique. Cependant, il est possible que la concentration du cobalt dans les grains ne soit pas homogène. Ainsi, une phase minoritaire formée des grains plus riches en cobalt et donc avec une conductivité supérieure peut être présente, dispersée dans une matrice plus pauvre en cobalt et donc plus isolante. Même si cette situation est compatible avec la théorie proposée par Sheng, il reste impossible d'expliquer pourquoi la pente de la courbe $\ln(\rho) = f(T^{-1/2})$ est presque identique pour un domaine si large de concentration en dopant. Il est en effet difficile d'admettre que dans un échantillon dopé à 15 % en cobalt l'espacement moyen entre les grains conducteurs soit le même que dans un échantillon dopé à hauteur de 50 %. De plus, les analyses au MEB ne montrent aucun signe de la présence d'une deuxième phase.

La théorie d'Efros-Shklovskii se base sur le comportement de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Du fait des interactions coulombiennes, la densité d'états localisés diminue dans le voisinage immédiat du niveau de Fermi, le minimum qui en résulte est appelé « Coulomb gap ». A cause de la formation de cette bande interdite et à des températures suffisamment basses, une conduction par saut à distance variable (VRH) doit obéir à l'expression IV.3. Dans ce cas, T_0 est appelé température caractéristique d'Efros-Shklovskii et peut être exprimée à l'aide de l'expression IV.4 :

$$T_0 = \frac{\beta_I e^2}{k_B a 4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{IV.4}$$

où « a » est la longueur de localisation, « ϵ_r » la constante diélectrique et « β_I » une constante numérique égale à 2.8.

Il est évident que nos données de résistivité montrent une dépendance en $T^{-1/2}$ pour tout le domaine de température étudié (de 100 K à 300 K) et non seulement à basse température comme cela est suggéré dans les travaux d'Efros et Shklovskii [Efros 1975]. Ce type de comportement a déjà été observé dans des manganites par Kar et Ravi, avec des valeurs de T_0 et ρ_0 proches de celles que nous avons obtenus [Kar 2004]. Cependant, dans des cobaltates, ce type de conductivité (ES-VRH) a été observé seulement à des températures plus basses que 130 K [Mahendiran 1996] ou 170 K [Yamaura 2001] et les valeurs de T_0 obtenues dans ces cas sont beaucoup plus basses que celles obtenues ici.

IV.6.2. Conclusions

Nous avons étudié les propriétés électriques de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) à l'aide de mesures de résistivité en température.

Si les échantillons à $x=0.05$ sont trop isolants pour être mesurés, les autres compositions ($x \geq 0.15$) présentent un comportement de type semiconducteur. Le logarithme de la résistivité $\ln(\rho)$ montre clairement une dépendance en $T^{-1/2}$ sur tout le domaine de température étudié, ce qui est plutôt inhabituel. Deux théories supportant ce type d'évolution avec la température ont été présentées ; cependant aucune ne semble vraiment adaptée au système étudié. A ce stade, le mécanisme par lequel la conduction se met en place dans ces composés reste très mal compris.

IV.7. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la synthèse et la caractérisation de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ pour $x=0.05, 0.15, 0.35$ et 0.50 . L'étude de ces compositions qui couvrent une gamme de concentration en dopant assez large, a permis de suivre les effets du dopage sur la structure cristalline, les propriétés de transport et magnétiques.

Les échantillons ont été préparés par réaction à l'état solide sous air, le nombre de frittages nécessaires pour obtenir un composé monophasé étant assez élevé. La structure cristalline cubique de SrTiO_3 est conservée, le dopage par le cobalt produit seulement une faible diminution du paramètre de maille (a). Toutes ces compositions sont non-stœchiométriques en oxygène et le cobalt est probablement présent sous forme d'un mélange des ions $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$. L'analyse de la stœchiométrie en oxygène par divers méthodes indique un pourcentage d'ions Co^{3+} compris entre 50 et 70 %.

Les mesures de résistance en température ont montré que le dopage par le cobalt se traduit par un comportement de type semiconducteur qui a pu être mis en évidence pour les échantillons dont $x \geq 0.15$ (la résistance du composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ est trop élevée pour être mesurée). Dans ces composés dopés, le logarithme de la résistivité montre une dépendance en température suivant l'expression « $\ln(\rho) \sim T^{-1/2}$ », ce qui est plutôt inhabituel pour un domaine de températures si étendu (de 100 à 300 K). Aucune des deux théories supportant ce type de relation entre la résistivité et la température ne semble bien adaptée.

Les mesures d'aimantation indiquent à l'ambiante un comportement essentiellement paramagnétique pour tous les compositions étudiées et dans les cas des échantillons les plus concentrés en cobalt ($x \geq 0.35$) une transition vers un état qui semble être antiferromagnétique est observée à basse température. Pour l'exploitation de nos données nous avons utilisé une loi de Curie-Weiss modifiée par l'addition d'un terme « indépendant de la température ». Après soustraction de ce terme, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température montre une très bonne linéarité et nous avons extrait la température (θ) ainsi que la constante de Curie (C), et calculé le moment magnétique effectif. Nous obtenons un moment magnétique effectif de 2.5 à 3 μ_B/Co ce qui indique qu'une partie des ions cobalt sont dans une configuration de spin intermédiaire et/ou de bas spin.

Quelques mesures supplémentaires ont été effectuées (enregistrement des courbes $m = f(T)$ en procédure FC, évolution de l'aimantation en champ et en temps à basse température) pour caractériser l'état magnétique de basse température des échantillons fortement dopés. Les courbes FC et ZFC de l'aimantation en fonction de la température divergent en dessous de la température de

transition en suggérant le passage vers un état « verre de spin ». En dessous de la température de transition l'existence d'une faible composante ferromagnétique a été montrée clairement. Comme des échanges de type ferromagnétique sont possibles dans ce système, ce faible ferromagnétisme de basse température leur est associé.

Vu les résultats obtenus sur les couches minces, les échantillons faiblement dopés ($x \leq 0.15$) sont les meilleurs candidats pour l'obtention d'un matériau ferromagnétique. Cependant, aucun de nos échantillons dopés ne l'est. L'absence de ferromagnétisme dans les échantillons massifs pourrait être liée à une valence du Co inappropriée, car les couches minces sont habituellement préparées sous condition plus réductrices (pression partielle d'oxygène de 10^{-6} à 10^{-9} atm). Il est possible que la présence de cobalt principalement sous forme des ions Co^{2+} soit nécessaire afin d'induire le ferromagnétisme dans ces composés. Dans beaucoup des couches minces ferromagnétiques, la concentration en cobalt est plus faible que 5 %, pouvant aller jusqu'à 1 %. Dans ce cas, on pourrait associer l'absence de ferromagnétisme dans nos échantillons à une concentration trop élevée en cobalt. En tenant compte de ces observations, nous nous sommes proposés d'explorer chacune de ces possibilités pour la suite de notre étude.

Chapitre V. Etude des échantillons réduits de la pérovskite

SrTi_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x ≤ 0.15)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, aucun des échantillons de la pérovskite SrTi_{1-x}Co_xO_{3-δ} pour x compris entre 0.05 et 0.50, obtenus sous air, n'est ferromagnétique. Dans un premier temps, en tenant compte des résultats sur les couches minces, nous avons associé l'absence de ferromagnétisme dans nos échantillons à un état d'oxydation inapproprié des atomes de cobalt. Nous nous sommes proposés pour la suite de nos recherches d'explorer cette possibilité.

Ainsi, ce chapitre est consacré à l'étude des échantillons contenant principalement des ions Co²⁺. Nous allons nous intéresser aux deux compositions les moins dopées (x=0.05 et 0.15), obtenues par réduction partielle des échantillons synthétisés sous air.

La qualité de chacun de ces échantillons réduits (microstructure, structure cristalline et stœchiométrie en oxygène) a été vérifiée par analyse au MEB, diffraction des rayons X et des neutrons. Par la suite, une étude comparative des propriétés magnétiques de ces composés sera présentée. De plus, les résultats d'une étude ponctuelle sur la constante diélectrique du composé SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-δ} réduit sous CO/CO₂ seront présentés.

V.1. Synthèse des échantillons réduits

A partir des composés obtenus sous air nous avons préparé des échantillons modifiés par traitement thermique sous atmosphère réductrice. Pour obtenir ces échantillons partiellement réduits deux méthodes ont été employées :

- un traitement thermique dans la thermobalance sous mélange H₂ - Ar ;
- un traitement thermique sous pression partielle d'oxygène contrôlée obtenue au moyen d'un mélange tampon CO/CO₂.

V.1.1. Traitement thermique sous mélange H_2 - Ar

En utilisant les résultats de l'analyse thermogravimétrique présentés dans le chapitre IV à la section IV.4, sous-section IV.4.1, nous avons préparé des échantillons contenant principalement du Co^{2+} pour $x=0.05$ et $x=0.15$. La réduction partielle des échantillons synthétisés sous air se fait dans la thermobalance, par un traitement thermique de 10 h à 650°C sous un mélange 10 % H_2 et 90 % Ar. Sur la figure V.1 est présentée la courbe ATG de la réduction partielle d'un échantillon de composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ et celle représentant la réduction totale du même composé.

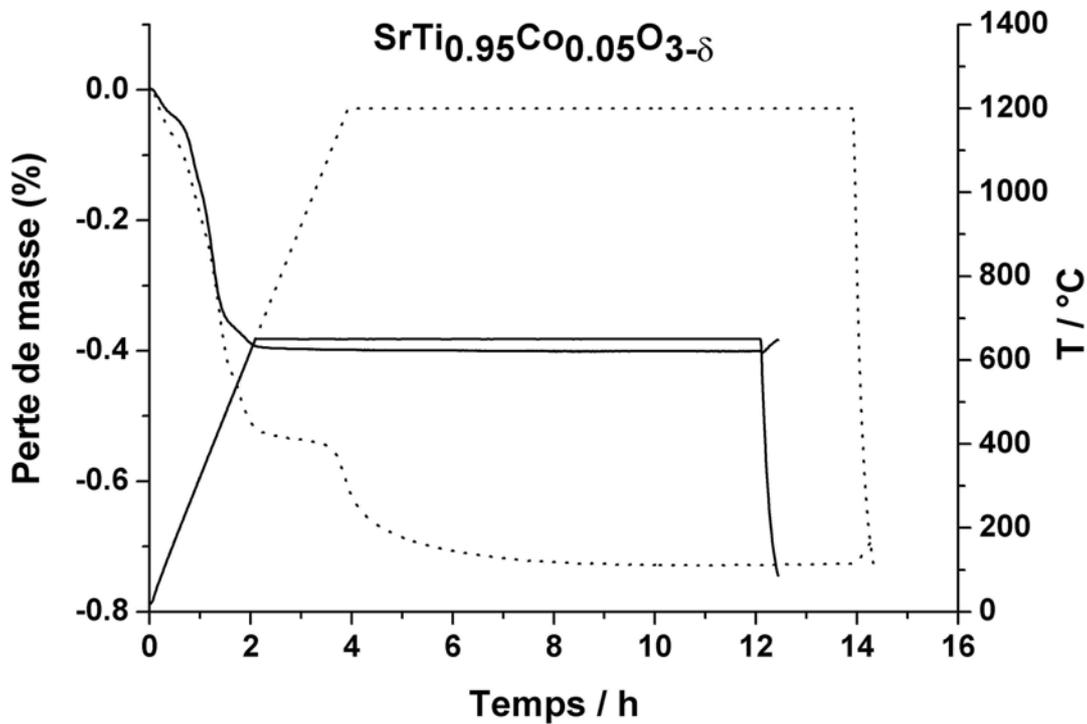


Figure V.1 : Réduction partielle d'un échantillon $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ par traitement thermique dans la thermobalance sous mélange H_2 - Ar (trait continu). La courbe représentant la réduction totale du même échantillon est donnée pour repère (tirets).

Au cours de la réduction, le passage du Co^{4+} vers le Co métallique en passant par les états d'oxydation intermédiaires Co^{3+} et Co^{2+} est accompagné par une perte de masse qui est directement proportionnelle au changement de l'état d'oxydation. Par exemple, dans le cas d'un échantillon stœchiométrique en oxygène de composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, la perte totale de masse devrait être de 0.21 % pour le passage $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$, de 0.43 % pour le passage $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{2+}$ et de 0.86 % pour le passage $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^0$ (métallique). Dans le cas du composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ partiellement réduit, la perte de masse enregistrée est de 0.38 %. Comme la réduction « totale » du même composé indique

pour le cobalt un état d'oxydation de départ de 2.98, nous estimons l'état d'oxydation moyen du Co dans les échantillons partiellement réduits à environ 1.3. Nous rappelons que les états d'oxydation moyens des atomes de cobalt dans les échantillons obtenus sous air sont sous-estimés et que l'écart est probablement plus important dans les échantillons faiblement dopés. Si nous tenons compte des résultats obtenus par diffraction des neutrons (pour $x=0.05$ l'état d'oxydation moyen du Co dans les échantillons synthétisés sous air est 3.49, c.à.d. supérieur d'environ 0.5 unités au résultat obtenu par analyse thermogravimétrique) alors l'état d'oxydation moyen dans le composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ partiellement réduit est d'environ 1.8. En suivant le même raisonnement, nous estimons l'état d'oxydation moyen dans le composé $\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ partiellement réduit à 1.85 ; la courbe représentant la réduction en thermobalance étant donnée sur la figure V.2.

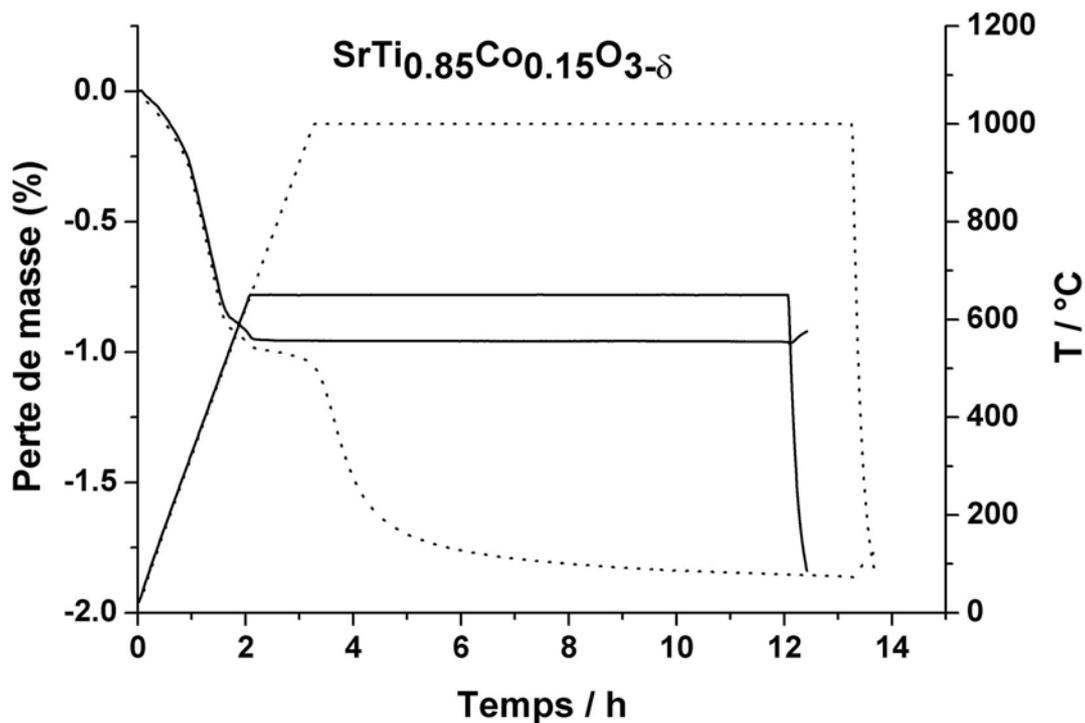


Figure V.2 : Réduction partielle d'un échantillon $\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ par traitement thermique dans la thermobalance sous mélange $\text{H}_2 - \text{Ar}$ (trait continu). La courbe représentant la réduction totale du même échantillon est donnée pour repère (tirets).

L'estimation de l'état d'oxydation dans ces échantillons a été faite en considérant que la variation de masse est associée à une réduction homogène. Cependant, il faut noter que la réduction est accompagnée par un processus de décomposition et dans ce cas les courbes d'ATG ne donnent qu'une valeur moyenne de la valence du cobalt qui peut être présent dans différentes phases.

V.1.2. Traitement thermique sous mélange tampon CO/CO₂.

Parce qu'il est possible que le processus de réduction sous mélange H₂ - Ar soit mal contrôlé et que des espèces beaucoup plus réduites soit présentes (on pense ici au cobalt métallique), une deuxième méthode a été employée pour obtenir les échantillons réduits. Nous avons choisi la réduction sous mélange tampon CO/CO₂ car en jouant sur le rapport CO/CO₂ la pression partielle d'oxygène peut être finement contrôlée afin d'éviter la formation de cobalt métallique.

Ainsi, une deuxième série d'échantillons réduits, avec des teneurs en cobalt $x \leq 0.15$, a été préparée par traitement thermique sous faible pression partielle d'oxygène obtenue à l'aide d'un mélange tampon CO/CO₂. Les échantillons synthétisés sous air sont maintenus pendant 3h à 1000 °C à une p_{O_2} d'environ 10^{-11} atm ; les détails concernant l'ajustement de la pression partielle d'oxygène à l'aide du mélange tampon CO/CO₂ ont été donnés dans le chapitre II, section II.1.

A partir du poids des échantillons, mesuré avant et après chaque expérience, une première estimation de l'état d'oxydation moyen dans ces composés a été obtenue (tableau V.1). Le raisonnement est le même que dans le cas des échantillons obtenus par réduction partielle sous mélange H₂ - Ar. Dans ce cas, l'état d'oxydation des atomes de cobalt dans les composés de départ (obtenus sous air) est connu car il s'agit de la même série d'échantillons que ceux caractérisés par diffraction des neutrons.

Tableau V.1 : Estimation de l'état d'oxydation des ions Co dans les échantillons partiellement réduits par traitement thermique sous mélange tampon CO/CO₂.

<i>Composition</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>Etat d'oxydation des ions Co</i>
SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-δ}	0.293 ± 0.004	2.09 ± 0.04
SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-δ}	0.788 ± 0.004	2.08 ± 0.02

V.2. Caractérisation structurale des échantillons réduits

Les échantillons partiellement réduits de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) ont été caractérisés par analyse au MEB et diffraction des rayons X à l'ambiante. Seuls les échantillons obtenus sous mélange CO/CO₂ ont été étudiés par diffraction des neutrons.

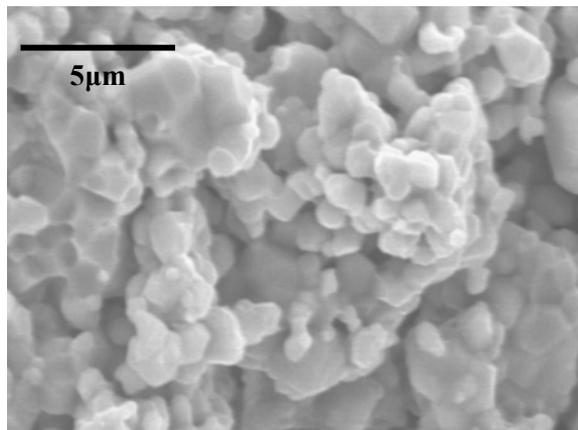
V.2.1. Microstructure

Une première observation concerne la couleur des composés : alors que les échantillons obtenus sous air sont marron foncé pour $x=0.05$ et noir pour $x=0.15$, les échantillons réduits sont tous gris-vert.

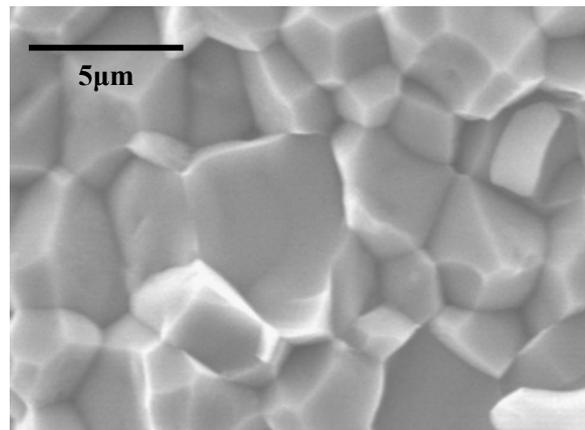
Sur la figure V.3 sont présentées des micrographies des échantillons réduits sous mélange CO/CO₂. Le traitement thermique sous atmosphère réductrice ne provoque pas de changements importants de microstructure, la taille des grains des échantillons réduits étant comparable à celle des échantillons non réduits. En déterminant la masse volumique apparente des échantillons réduits on observe une légère diminution de celle-ci de 2 à 3 % (tableau V.2).

Tableau V.2 : Masse volumique apparente des composés $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) réduits sous CO/CO₂

Composition	Masse volumique apparente (c) (% \pm 0.5))	
	échantillons non-réduits	échantillons réduits sous CO/CO ₂
0.05	72.5	71
0.15	88.1	85.5



a – $x=0.05$



b – $x=0.15$

Figure V.3 : Images MEB de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ partiellement réduite sous CO/CO₂

V.2.2. Structure cristalline à l'ambiante

Tous les échantillons réduits ont été caractérisés par diffraction des rayons X à l'ambiante. Les données obtenues montrent que la structure cubique $Pm\bar{3}m$ est conservée, les paramètres de maille des composés réduits calculés à partir des diffractogrammes de rayons X sont présentés dans le tableau V.3. Pour comparaison nous avons préparé et caractérisé un échantillon non-dopé ($SrTiO_3$) dans les mêmes conditions.

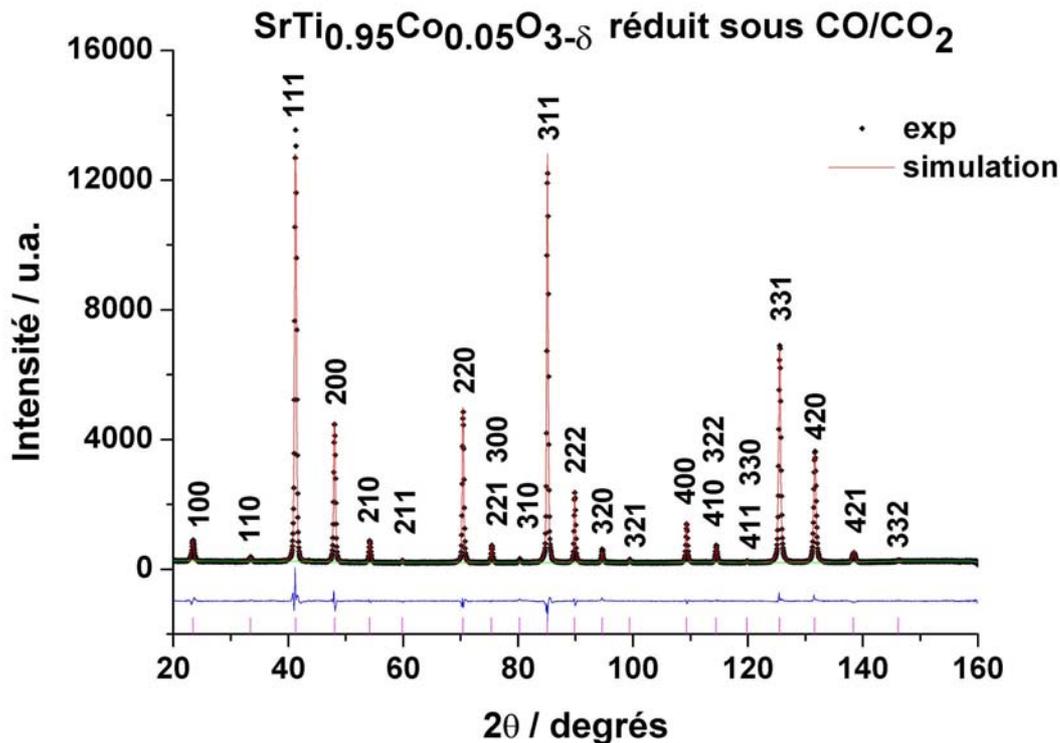
Tableau V.3 : Paramètres de maille de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) partiellement réduite.

x	Paramètre de maille (Å) ± 0.0002		
	synthétisés sous air	réduits sous $H_2 - Ar$	réduits sous CO/CO_2
0	3.9050	-	3.9048
0.05	3.9015	3.9077	3.9070
0.15	3.8951	3.9093	3.9083

Nous observons des paramètres de maille légèrement plus grands dans le cas des composés réduits dans la thermobalance sous mélange $H_2 - Ar$ par rapport à ceux réduits sous CO/CO_2 ce qui suggère que le processus de réduction est plus avancé dans le premier cas.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons partiellement réduits ont été examinés à la recherche d'impuretés (phases parasites et surtout cobalt métallique). La présence de cobalt métallique n'a pas été mise en évidence dans ces échantillons.

Une étude par diffraction des neutrons des échantillons réduits sous CO/CO_2 a permis de calculer l'état d'oxydation moyen des ions de cobalt à partir du taux d'occupation sur le site de l'oxygène (figure V.4).


Figure V.4 : Diffractogramme de neutrons expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ réduite sous mélange CO/CO_2

Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau V.4 ; les facteurs de confiance des affinements (RX et neutrons) nous permettant d'obtenir le taux d'occupation sur le site de l'oxygène sont aussi donnés.

Tableau V.4 : Etat d'oxydation des ions Co dans les composés réduits sous mélange CO/CO₂ déduit des diffractogrammes de RX et neutrons

x	Etat d'oxydation moyen des ions Co	Facteurs de confiance (%)	
		R _p	R _{wp}
0.05	2.04 ± 0.04	4.93	5.25
0.15	1.95 ± 0.03	4.94	6.57

Les valeurs obtenues à partir de l'affinement des données de diffraction sont assez proches de celles estimées à partir des pesées avant et après la réduction sous CO/CO₂ (tableau V.1).

V.2.3. Structure cristalline à basse température des échantillons réduits sous CO/CO₂

La structure cristalline basse température des échantillons réduits sous CO/CO₂ a été caractérisée à partir des données de diffraction des neutrons. Les expériences ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin à Grenoble sur le spectromètre haute résolution D2B. Les données ont été enregistrées à une température de 3 K et une longueur d'onde de 1.6 Å.

Comme dans le cas de SrTiO₃ pur, des pics de sur-structure ont été identifiés dans l'échantillon de composition SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-δ} réduit sous CO/CO₂ (voir figure V.5). Etant donné la similitude des diffractogrammes de neutrons de SrTiO₃ obtenu par Kiat et al. [Kiat 1996] et de celui de notre échantillon, la structure a été affinée en utilisant comme modèle de départ la structure quadratique de SrTiO₃ décrite dans le groupe d'espace *I4/mcm* (tableau V.5) ; les positions atomiques utilisées sont celles décrites au chapitre III, tableau III.2.

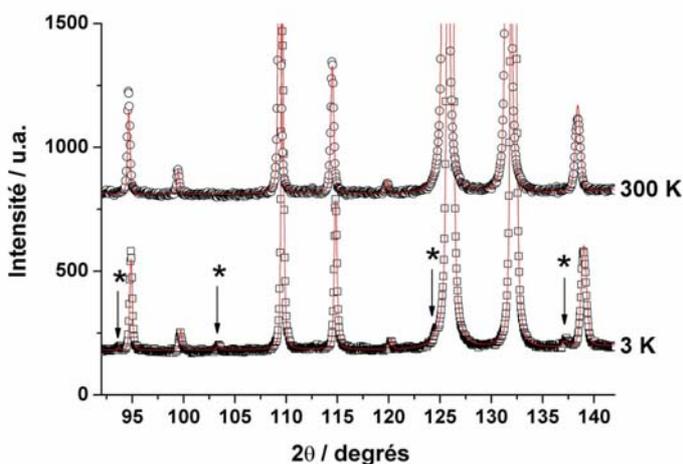


Figure V.5 : Diagrammes de diffraction des neutrons à 300 et 3 K pour la composition SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-δ} réduite sous CO/CO₂ dans le domaine 2θ de 92° à 142°, les pics de sur-structure sont indiqués par une étoile, les lignes en trait plein représentent les profils calculés à partir des affinements Rietveld.

Pour la composition SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-δ} réduite sous CO/CO₂, les raies de sur-structure ont une intensité trop faible pour être identifiées sans ambiguïté. Dans ce cas, nous avons effectué des affinements de structure en utilisant les deux groupes d'espace de SrTiO₃, à savoir le groupe d'espace cubique *Pm* $\bar{3}$ *m* ainsi que le groupe d'espace quadratique *I4/mcm*. Comme les facteurs

d'accord obtenus sont plus satisfaisants en utilisant le groupe d'espace quadratique nous avons conclu que pour ce composé réduit dopé à 15 % de cobalt la structure basse température reste la même que dans le cas du $SrTiO_3$ pure, donc une structure quadratique.

L'intensité des pics de sur-structure qui est directement proportionnelle à l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène (voir chapitre III, section III.1.2) diminue avec l'augmentation de la concentration en dopant jusqu'à une concentration critique x_c , au-delà de laquelle les composés ne présentent plus une structure quadratique à basse température. Dans le cas de la composition $SrTi_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ nous devons être très proche de cette concentration critique (x_c), ce qui expliquerait la très faible intensité des pics de sur-structure.

Tableau V.5 : Résultats des affinements des paramètres structuraux des composés $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) réduits sous CO/CO_2 dans le groupe d'espace $I4/mcm$

x	Paramètres de la maille quadratique		Position de l'oxygène « O2 »	Facteurs de confiance (%)	
	a=b (± 0.0001)	c (± 0.0002)	x	R_p	R_{wp}
0.05	5.5140	7.7925	0.2467	3.56	5.01
0.15	5.5158	7.7909	0.2516	4.03	5.68

En connaissant la position de l'atome d'oxygène O2, l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'atome de Ti est calculé ($x_{O_2} = (1 - \tan \varphi)/4$). Ainsi nous obtenons un angle de rotation $\varphi = 0.76^\circ$ pour le composé dopé à 5 % et $\varphi = 0.37^\circ$ pour le composé dopé à 15 %. Le comportement est semblable à celui de $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ faiblement dopé étudié par Ménoret [Ménoret 2002].

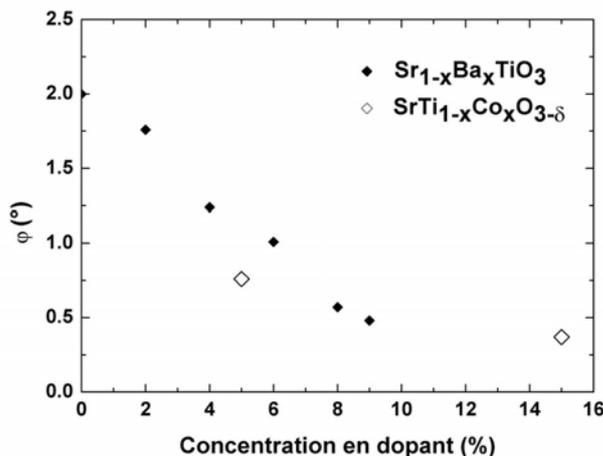


Figure V.6 : Evolution de l'angle de rotation des octaèdres d'oxygène dans les composés $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ à 2 K [Ménoret 2002] et $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ à 3 K.

Sur la figure V.6 sont présentées les valeurs obtenues pour l'angle de rotation dans les compositions $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) réduites sous CO/CO_2 à côté de celles obtenues par Ménoret et. al. pour le composé $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($x \leq 0.10$), les valeurs étant comparables.

V.3. Etude des propriétés magnétiques des échantillons réduits

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température a été enregistrée pour la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) réduite, dans un champ magnétique de 1 kOe, en utilisant la procédure ZFC.

Dans le cas des échantillons préparés par traitement sous mélange tampon CO/CO_2 un comportement paramagnétique est observé sur tout le domaine de température étudié. L'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montre un comportement quasi-linéaire ; la courbe obtenue dans le cas d'un échantillon dopé à 5 % Co et réduit sous CO/CO_2 est présentée sur la figure V.7 à côté de celle du même échantillon non-réduit.

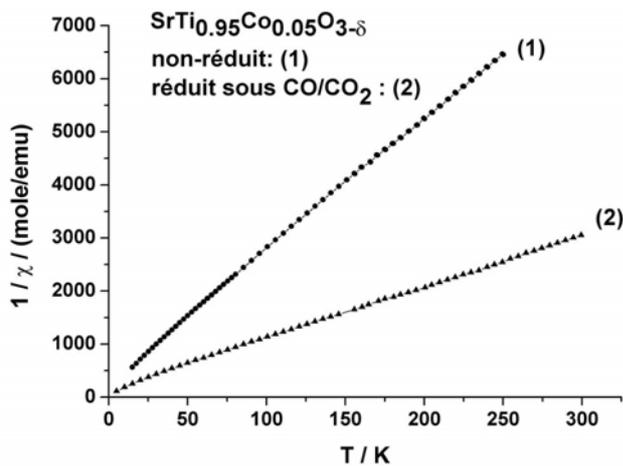


Figure V.7 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité avec la température dans le cas du composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

Suite à la réduction, le mélange d'ions $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$ est remplacé majoritairement par des ions Co^{2+} . Ceci se traduit dans les mesures d'aimantation par un abaissement de la pente de la courbe $1/\chi = f(T)$ et donc une augmentation du moment magnétique effectif par atome de cobalt dans l'échantillon réduit. Ainsi, pour le composé présenté sur la figure V.7 le moment magnétique effectif passe de $2.54 \mu_B/\text{Co}$ dans l'échantillon non réduit à $4.07 \mu_B/\text{Co}$ dans l'échantillon

réduit sous CO/CO_2 . Les valeurs du moment magnétique effectif obtenues pour la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) réduite sous CO/CO_2 sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Constante de Curie (C), température de Curie-Weiss (θ) et moment effectif (μ_{eff}) obtenus pour la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2 dans le domaine de température 50 – 300 K

x	conditions de synthèse	C (emu K / mole)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B / Co)
0.05	réduits sous CO/CO_2	0.104	-17.9	4.07
0.15		0.271	-29.1	3.79

En tenant compte des valeurs théoriques du moment magnétique effectif pour l'ion Co^{2+} en diverses configurations de spin ($\text{Co}^{2+}\text{-HS}$ $3.87 \mu_B/\text{Co}$ et $\text{Co}^{2+}\text{-BS}$ $1.73 \mu_B/\text{Co}$) ainsi que de la valeur observée

expérimentalement pour Co^{2+} -HS $4.8 \mu_B/\text{Co}$ (tableau IV.10, chapitre IV), les résultats obtenus ici suggèrent que les ions de Co^{2+} sont majoritairement dans un état HS.

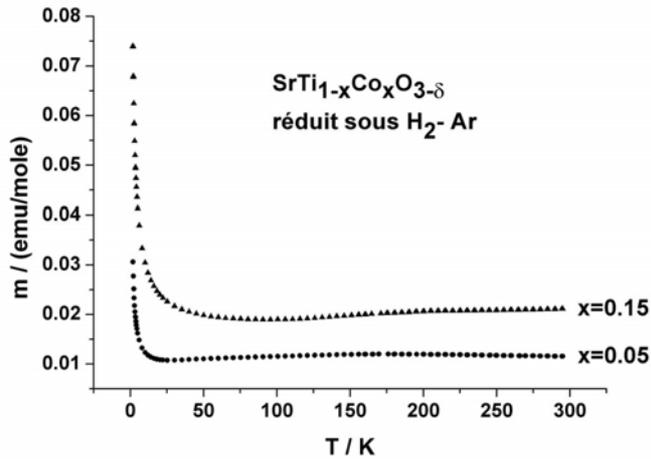


Figure V.8 : Evolution de l'aimantation avec la température des échantillons réduits sous mélange $\text{H}_2 - \text{Ar}$.

augmente rapidement au fur et à mesure que la température diminue et suggère la présence d'une composante paramagnétique.

Nous avons isolé ces points à basse température pour essayer de caractériser la phase paramagnétique. La partie ferromagnétique pour chaque composition a été estimée à partir de la

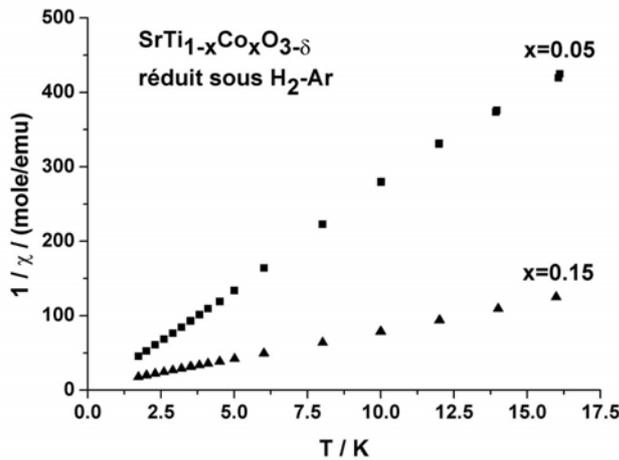


Figure V.9 : $1/\chi = f(T)$ obtenue pour la composante paramagnétique à partir des données basse température.

Contrairement au comportement observé dans les échantillons réduits sous CO/CO_2 , les données obtenues pour les échantillons préparés sous mélange $\text{H}_2 - \text{Ar}$ montrent des signes clairs d'un faible ferromagnétisme qui est présent jusqu'à l'ambiante. La figure V.8 représente les courbes de l'aimantation en fonction de la température pour les deux composés réduits sous $\text{H}_2 - \text{Ar}$. En dessous de 20 K l'aimantation de ces échantillons

augmente rapidement au fur et à mesure que la température diminue et suggère la présence d'une composante paramagnétique. Nous avons isolé ces points à basse température pour essayer de caractériser la phase paramagnétique. La partie ferromagnétique pour chaque composition a été estimée à partir de la ligne de base et soustraite (environ 0.009 emu/mole pour le composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ et 0.018 emu/mole pour le composé $\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$). A partir de ces données corrigées de la composante ferromagnétique, l'inverse de la susceptibilité molaire est calculé pour la composante paramagnétique (figure V.9). Les moments magnétiques effectifs ont été calculés pour chaque composition (tableau V.7), les valeurs obtenues sont analysées plus loin.

Tableau V.7 : Constante de Curie (C), température de Curie-Weiss (θ) et moment effectif (μ_{eff}) obtenus pour la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous $\text{H}_2 - \text{Ar}$ à partir des données de très basse température ($T < 20 \text{ K}$).

x	conditions de synthèse	C (emu K / mole)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B / at. de Co)
0.05	réduits sous $\text{H}_2 - \text{Ar}$	0.035	0.17	2.37
0.15		0.134	-0.68	2.66

Afin de compléter la caractérisation des échantillons réduits, une étude du comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué a été menée à la température ambiante. Comme attendu, les données obtenues pour les échantillons réduits sous CO/CO_2 montrent une dépendance linéaire de l'aimantation avec le champ magnétique. Dans le cas des échantillons réduits sous mélange $\text{H}_2 - \text{Ar}$ les données obtenues nous permettent de retrouver les deux composantes identifiées à partir des mesures d'aimantation en température (figure V.10).

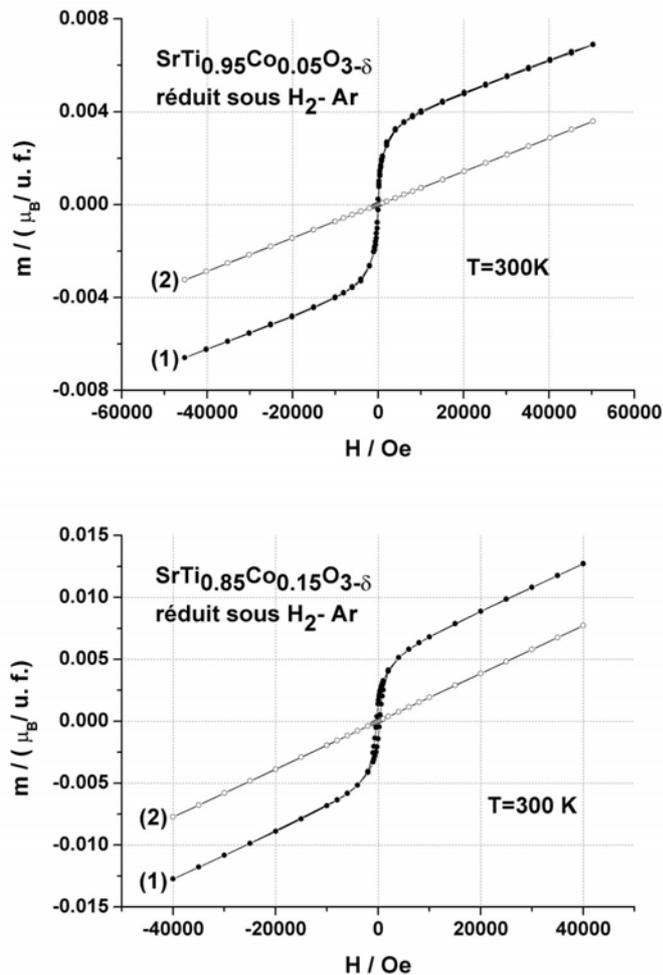


Figure V.10 : Courbes $m=f(H)$ de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous mélange $\text{H}_2 - \text{Ar}$: (1) – aimantation totale, (2) – composante paramagnétique.

A faible champ, la composante ferromagnétique a une contribution majeure à l'aimantation observée. Quand le champ appliqué atteint environ 1 T la composante ferromagnétique est saturée et la contribution de la composante paramagnétique devient visible. La partie paramagnétique de l'aimantation observée a été estimée à partir des données obtenues à champs forts ($H > \pm 1 \text{ T}$) et représentée sur la même figure (V.10, courbes numérotées (2)). La soustraction de cette dernière de l'aimantation totale nous permet d'avoir accès aux valeurs d'aimantation à saturation (figure V.11), les résultats sont listés dans le tableau V.8. Le champ coercitif dans ces composés est très faible, les valeurs obtenues sont présentées dans le même tableau V.8.

Tableau V.8 : Valeurs de m_s et H_c obtenues pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ réduite sous $H_2 - Ar$

x	m_s ($\mu_B / \text{at. de Co}$)	H_c (Oe)
0.05	0.067	30
0.15	0.034	300

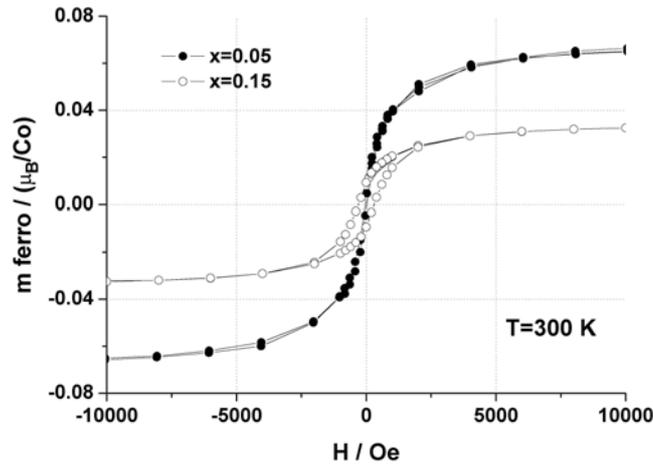


Figure V.11 : Aimantation à saturation de la composante ferromagnétique observée dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ réduite sous mélange $H_2 - Ar$

V.3.1. Discussion sur la composante paramagnétique des échantillons réduits sous $H_2 - Ar$

Une étude plus approfondie de la composante paramagnétique des échantillons réduits sous mélange $H_2 - Ar$, isolé à partir des mesures d'aimantation en champ à l'ambiante a été menée. Nous avons essayé d'estimer la susceptibilité molaire ainsi que le moment magnétique effectif de chaque composition afin de les comparer avec les résultats obtenus à partir des mesures d'aimantation en température.

Ainsi, la susceptibilité molaire de chaque composition a été calculée pour plusieurs champs (figure V.10, courbes notées (2)) pour avoir accès à une valeur moyenne. Par exemple dans le cas du composé dopé à 5 % Co nous obtenons une susceptibilité molaire à 300 K de $3.99 \cdot 10^{-4}$ emu/mole. En faisant l'hypothèse que le comportement de χ^{-1} est linéaire avec la température, en appliquant un facteur de 60 (300/5) on obtient une susceptibilité à 5 K de $2.39 \cdot 10^{-2}$ emu/mole. Cependant, les résultats obtenus à partir des mesures d'aimantation en température (figure V.9, domaine de 2 à 16 K) montrent à 5K une susceptibilité molaire de seulement $0.74 \cdot 10^{-2}$ emu/mole. Nous obtenons des résultats similaires dans le cas du composé dopé à 15 % Co : la susceptibilité molaire à 5 K extrapolée à partir des mesures d'aimantation en champ à la température ambiante est de $6.47 \cdot 10^{-2}$ emu/mole contre seulement $2.36 \cdot 10^{-2}$ emu/mole, valeur obtenue à partir des mesures

d'aimantation en température (domaine de température de 2 à 16 K). Les moments magnétiques effectifs par atome de cobalt, correspondants aux valeurs obtenues pour la susceptibilité molaire sont présentés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Moments magnétique effectif par atome de cobalt à l'ambiante et à basse température dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ réduite sous mélange $H_2 - Ar$

x	Remarques	χ (à 5 K) (emu/mole)	μ_{eff} (μ_B /at. Co)
0.05	à partir des courbes $m = f(T)$ pour $T < 20$ K	0.0074	2.37
0.15		0.0236	2.66
0.05	à partir des courbes $m = f(H)$ pour $T = 300$ K	0.0239	4.36
0.15		0.0647	4.14

Il est clair que les moments magnétiques effectifs estimés à partir des données enregistrées à l'ambiante (courbes $m = f(H)$) sont beaucoup plus grands que ceux obtenus à partir des données enregistrées à basse température (courbes $m = f(T)$). Ces résultats pourraient suggérer une transition de spin des ions Co^{2+} , d'un état HS à l'ambiante (avec un μ_{eff} théorique de $3.87 \mu_B/Co$) vers un état BS à basse température (avec un μ_{eff} théorique de $1.73 \mu_B/Co$). Il est possible que cette transition de spin soit favorisée par la contraction de la maille à basse température. Dans notre cas il est difficile de déceler cette transition dans les courbes $m = f(T)$ car la composante ferromagnétique la masque fortement. La seule anomalie perceptible est une légère augmentation de l'aimantation à environ 30 K pour l'échantillon dopé à 5 % de Co et à environ 130 K dans le cas de l'échantillon dopé à 15 % de Co. Il faut aussi noter qu'en appliquant un facteur de 60 entre la valeur de la susceptibilité molaire à 300K et à 5K, nous avons imposé le passage de la courbe $\chi^{-1}=f(T)$ par l'origine, autrement dit un comportement idéal selon une loi de Curie. Cependant, nous avons vu que les échantillons de mêmes compositions réduits partiellement sous CO/CO_2 ont un comportement de type Curie-Weiss donc le facteur de 60 n'est plus valide, ce qui pourrait expliquer la différence observé entre la susceptibilité estimée à partir des courbes $m = f(T)$ pour $T < 20$ K et celle calculée à partir des courbes $m = f(H)$ pour $T = 300$ K.

V.3.2. Discussion sur la composante ferromagnétique des échantillons réduits sous $H_2 - Ar$

La faible composante ferromagnétique observée dans nos échantillons peut avoir différentes origines.

Premièrement, la possibilité qu'une faible quantité de cobalt métallique soit présente dans ces échantillons réduits sous mélange $H_2 - Ar$ ne doit pas être écartée. Il faut noter que dans ce cas

le processus de réduction n'est pas très bien contrôlé et des espèces beaucoup plus réduites que le Co^{2+} peuvent se former. En supposant que le ferromagnétisme observé (on considère les valeurs obtenues à partir des courbes $m = f(H)$) est dû au cobalt métallique (m_s est de $1.7 \mu_B$ / at. de Co), le pourcentage de cobalt ferromagnétique dans chacun de nos échantillons peut être estimé. Ainsi, il suffit de 4 % de la quantité totale de cobalt dans le composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ et de 2 % dans le cas du composé $\text{SrTi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ pour rendre compte de nos résultats. Par rapport à la composition des échantillons ces valeurs représentent moins de 0.1 % (en pourcentage massique) ce qui est indétectable par les méthodes de caractérisation que nous avons employées.

Le deuxième scénario pouvant expliquer le ferromagnétisme observé est plus complexe. Comme nous utilisons des conditions de réduction assez sévères, il est possible que nos échantillons ne soient pas homogènes au niveau des grains. Ainsi, la contribution ferromagnétique peut venir d'une phase de type $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ beaucoup plus réduite que le reste, située vers l'extérieur des grains ; situation quelque peu similaire à celle rencontrée dans les couches minces (habituellement obtenues à des p_{O_2} comprises entre 10^{-4} et 10^{-7} torr). Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi les échantillons réduits sous CO/CO_2 ne sont pas ferromagnétiques. Comme dans ce cas la réduction a lieu à une température beaucoup plus élevée et dans des conditions d'équilibre nous devons obtenir des échantillons homogènes ; la structure particulière des grains envisagée dans le cas des réductions sous $\text{H}_2 - \text{Ar}$ responsable du comportement ferromagnétique n'est alors pas présente.

V.4. Constante diélectrique dans la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2

Une étude ponctuelle de la constante diélectrique de la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2 a été menée. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides de l'Ecole Centrale Paris par Monsieur Jean-Michel Kiat et Madame Charlotte Malibert.

Le comportement de la constante diélectrique de la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2 est présentée sur la figure V.12. Seule la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') est représentée car la partie imaginaire (ϵ'') est trop faible pour être exploitable. A titre comparatif nous avons mesuré aussi un échantillon de SrTiO_3 non-dopé, préparé en utilisant les mêmes conditions de synthèse que pour les échantillons non-réduits ; l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique de cet échantillon est donnée sur la même figure V.11. Le dopage en

cobalt (des ions Co^{2+} , majoritairement en état HS) provoque seulement une diminution considérable de la constante diélectrique ; son évolution en fonction de la température reste similaire à celle de $SrTiO_3$ pure. Ainsi, la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') passe d'une valeur d'environ 5500 dans le $SrTiO_3$ pure à seulement environ 350 dans notre échantillon réduit pour une température de 6K et une fréquence de 500 kHz.

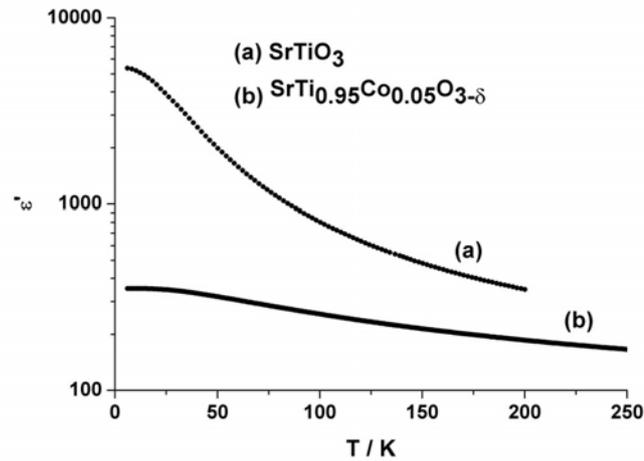


Figure V.11 : Evolution en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' dans le composé $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ réduit sous CO/CO_2 à la fréquence de 500 kHz.

L'affinement des données de diffraction des neutrons à basse température (3 K) sur les composés réduits sous CO/CO_2 avait montré un comportement de la structure similaire à celui observé dans le titanate de strontium faiblement dopé au baryum ($x \leq 0.10$).

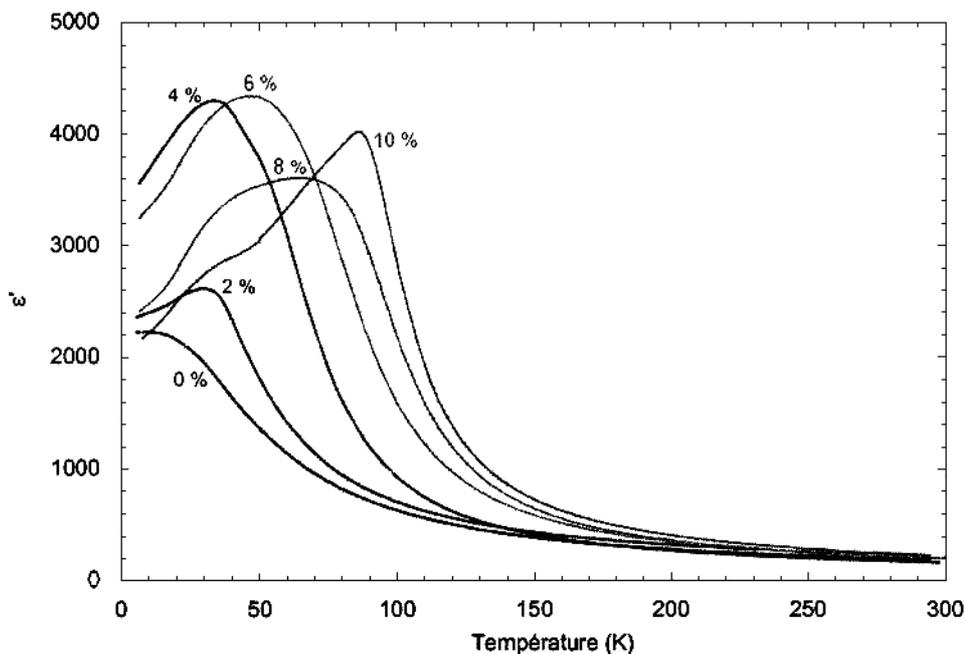


Figure V.12 : Evolution en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' des différents composés $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($x \leq 0.10$) à la fréquence de 500 kHz ; le pourcentage indique la concentration en baryum [Ménoret 2002b].

Dans ces composés dopés au site A, ($x \leq 0.10$), une augmentation importante de la constante diélectrique est enregistrée à basse température avec passage par un maximum contrairement à $SrTiO_3$ pur où la constante diélectrique sature à l'approche de 0 K (figure V.12) [Ménoret 2002a et b]. Ce comportement est interprété par la mise en place d'un ordre polaire local conduisant à une structure microscopique inhomogène composée de régions ferroélectriques de petite taille dispersées dans une matrice paraélectrique. La différence de taille entre les ions Sr^{2+} et Ba^{2+} est supposée être à l'origine de ce phénomène de désordre. Lorsque la température diminue, ces régions de polarisation se développent sans atteindre une taille suffisante pour créer une phase ferroélectrique.

Même si de point de vue structural les deux systèmes $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) et $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($x < 0.10$) semble avoir un comportement similaire, le comportement de la constante diélectrique reste très différent. La substitution des ions Ti^{4+} par des ions Co^{2+} , introduit dans la structure pas seulement un désordre dû à la différence de taille entre les ions ($r(Ti^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ et $r(Co^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$) mais aussi des électrons de conduction et de nombreuses lacunes d'oxygène. Cette diminution de la constante diélectrique pourrait être expliquée par une augmentation de la conductivité grâce au dopage.

V.5. Conclusions

Nous avons préparé des échantillons partiellement réduits de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) par traitement thermique sous atmosphères réductrices des composés synthétisés sous air. Dans ces échantillons les atomes de cobalt se trouvent principalement sous forme d'ions Co^{2+} , voire d'espèces plus réduites dans le cas des échantillons traités sous mélange $H_2 - Ar$.

Toutes ces compositions réduites présentent la même structure cubique ($Pm\bar{3}m$) que les échantillons non-réduits ; la réduction des ions cobalt a comme résultat une augmentation du paramètre de maille (a) due à la taille plus grande des ions Co^{2+} (0.745 Å en état haut spin et 0.65 Å en état bas spin) par rapport aux ions Ti^{4+} (0.605 Å). De plus, les compositions traitées sous mélange $H_2 - Ar$ présentent des paramètres de maille légèrement plus élevés que celles traitées sous CO/CO_2 indiquant que dans ce cas la réduction est plus avancée. La présence de cobalt métallique n'a été mise en évidence dans aucun de ces échantillons.

A l'aide des mesures de diffraction de neutrons sur poudres effectuées à la température ambiante, pour les échantillons réduits sous CO/CO_2 l'état d'oxydation moyen du cobalt a été

déterminé ; les valeurs obtenues sont très proches de 2. L'analyse des données de diffraction de neutrons, enregistrées à 3 K, a mis en évidence l'existence d'une structure de basse température quadratique ($I4/mcm$) comme celle rencontrée dans $SrTiO_3$ pur. Le dopage par le cobalt a un effet sur la structure de $SrTiO_3$ similaire à celui observé dans le cas d'un faible dopage sur le site A, comme dans le système $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($x \leq 0.1$). Au fur et à mesure que la concentration en dopant augmente, la distorsion de la structure qui se traduit par une rotation des octaèdres d'oxygène autour des atomes de titane est de plus en plus faible et disparaît à une concentration appelée concentration critique. Si dans le système $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($x \leq 0.1$) le faible dopage en baryum produit des anomalies dans l'évolution de la constante diélectrique avec la température (par exemple l'observation d'un maximum à basses températures indiquant l'existence d'un ordre polaire local qui apparaît grâce aux différences de taille entre les ions strontium et baryum) le dopage par le cobalt ne produit pas ce type d'anomalies. Au contraire, la constante diélectrique garde presque le même comportement que dans $SrTiO_3$ pure (stabilisation à basses températures sur un palier), le dopage par le cobalt provoque seulement une importante diminution de sa valeur, ce qui pourrait être expliqué par une augmentation de la conductivité grâce au dopage.

Les mesures d'aimantation en température ainsi qu'en champ montrent dans le cas des échantillons réduits sous CO/CO_2 un comportement paramagnétique sur tout le domaine de température étudié. Par rapport aux échantillons non-réduits, nous observons une augmentation du moment magnétique effectif par atome de cobalt, les valeurs obtenues suggèrent la présence des ions Co^{2+} sous forme d'un mélange d'états de spin dans lequel la configuration HS est majoritaire.

Dans le seul cas des échantillons réduits sous $H_2 - Ar$ un faible ferromagnétisme qui se maintient jusqu'à l'ambiante est détecté. En effet, pour chaque composition nous pouvons identifier deux composantes, une ferromagnétique et l'autre paramagnétique. Nous avons essayé d'isoler les deux composantes et de les caractériser.

Pour la composante paramagnétique nous avons pu estimer les moments magnétiques effectifs et comparer les résultats obtenus à l'ambiante avec ceux obtenus à basse température ($T < 20$ K). Alors que les valeurs obtenues à l'ambiante suggèrent la présence des ions Co^{2+} dans un état HS, les valeurs obtenues à basse température sont beaucoup plus petites et concordent bien avec la présence des ions Co^{2+} dans un état BS. Cette observation nous a amené à penser que dans ces composés une transition de spin a lieu ; elle n'a pas pu être mise en évidence sur les courbes $m = f(T)$ car elle est masquée par la composante ferromagnétique.

Pour la composante ferromagnétique nous avons obtenu dans les deux compositions étudiées des aimantations à saturation par atome de cobalt ainsi que des champs coercitifs très faibles. Il n'a pas été possible d'établir clairement si l'origine du ferromagnétisme observé est intrinsèque ou non. Il est envisageable que l'origine du ferromagnétisme observé soit une phase de type $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

beaucoup plus réduite située à la périphérie des grains, phase qui aurait pu se former grâce aux conditions de réduction assez violentes. Cette situation est similaire en quelque sorte à celle rencontrée dans les couches minces ferromagnétiques, habituellement obtenues à des pression partielles d'oxygène de 10^{-4} - 10^{-7} torr. Cependant, vu que le processus de réduction sous mélange H₂ - Ar n'est pas très bien contrôlé, il est fort possible que des espèces encore beaucoup plus réduites soit présentes, comme le cobalt métallique. Une estimation de la quantité de cobalt métallique nécessaire pour rendre compte du ferromagnétisme observé dans nos échantillons nous amène à un pourcentage si faible (environ 0.1 % de la masse totale) qu'il est impossible de détecter sa présence par les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées.

Chapitre VI. Etude des échantillons faiblement dopés de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.01$ et 0.02)

L'absence de ferromagnétisme dans les compositions $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.15$) préparées sous forme massive a été associée dans un premier temps à un état d'oxydation des ions cobalt inapproprié. Cette possibilité a été étudiée et les résultats obtenus ont été présentés dans le chapitre précédent ; ils ne confirment pas cette hypothèse.

En tenant compte des recherches menées sur les couches minces, la deuxième possibilité proposée afin d'expliquer l'absence de ferromagnétisme dans les échantillons massifs est une concentration en dopant trop importante, même dans le composé $SrTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$. Pour cela deux compositions faiblement dopées du système $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ont été étudiées ($x=0.01$ et $x=0.02$).

Dans la première partie de ce chapitre les détails des synthèses des deux compositions auxquelles nous nous sommes intéressés sont présentés. Dans un premier temps des échantillons ont été préparés sous air. Ensuite, des échantillons partiellement réduits ont été obtenus par traitement sous mélange CO/CO₂. Toutes ces compositions ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X haute résolution.

Une fois leur qualité vérifiée, une étude des propriétés magnétiques a été menée à l'aide des mesures d'aimantation en température ainsi qu'en champ. Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés par la suite ainsi que nos conclusions.

VI.1. Synthèse et caractérisation structurale

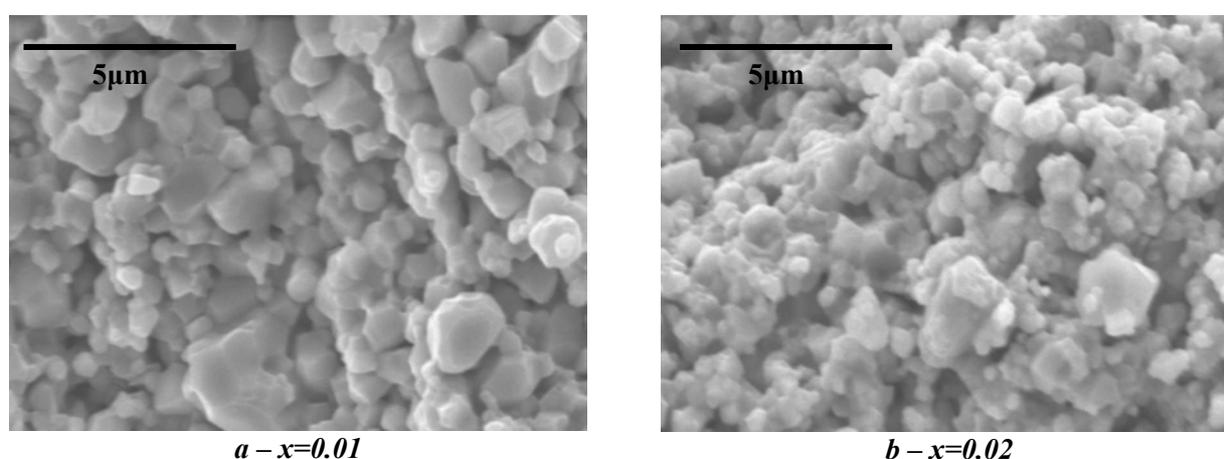
Les deux compositions faiblement dopées en cobalt ($x=0.01$ et 0.02) ont été préparées en utilisant la même méthode de synthèse (par réaction à l'état solide), les détails des divers traitements thermiques sous air pour aboutir à des échantillons monophasés sont donnés dans le tableau VI.1. Les deux échantillons sont de couleur marron clair.

Des échantillons partiellement réduits ont été préparés ensuite par réduction partielle sous mélange CO/CO₂ en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les compositions plus fortement dopées. Ces échantillons réduits sont de couleur verte.

Tableau VI.1 : Synthèse de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ faiblement dopée

Composition	Conditions des traitements thermiques			
	1	2	3	4
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.01$; 0.02)	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)

Les micrographies MEB de quelques échantillons sont présentées sur la figure VI.1. La taille des grains suit de manière générale la même tendance que dans le cas des composés étudiés dans le chapitre IV ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ sous air, $0.05 \leq x \leq 0.50$), elle diminue au fur et à mesure que la concentration en dopant diminue. Les grains sont encore plus fins (de 0.2 à 1 μm) et moins bien agglomérés que dans la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

**Figure VI.1** : Micrographies MEB des échantillons de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ faiblement dopée, obtenus sous air.

Par rapport à l'évolution observée pour les autres compositions (chapitre IV, section IV.2) il faut noter une petite anomalie : l'échantillon à $x=0.01$ semble mieux fritté que celui à $x=0.02$. Il est possible que la cause soit une légère différence dans la température de traitement dû à l'utilisation de fours différents. Les valeurs de la masse volumique apparente ne confirment pas cette observation, elles sont données dans le tableau VI.2. Pour comparaison, la compacité d'un échantillon non dopé (SrTiO_3 pure) obtenu dans les mêmes conditions de synthèse est également présentée. On observe également une faible diminution de la masse volumique apparente des échantillons réduits par rapport à ceux non-réduits qui va de 2 à 5 %.

Tableau VI.3 : Masse volumique apparente de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ faiblement dopée

Composition	obtenues sous air	réduites sous CO/CO_2
	c (% ± 0.5)	
$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	71.8	69.2
$\text{SrTi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$	72.5	68.8
$\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$	74.1	68.7

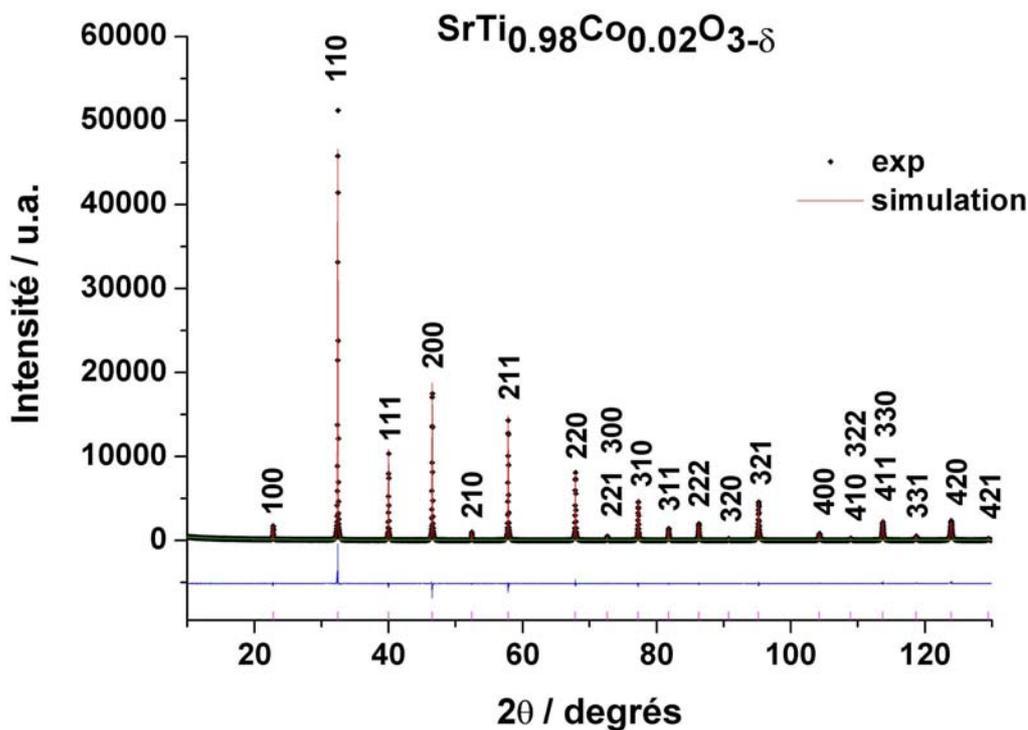


Figure VI.2.a : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ non-réduite

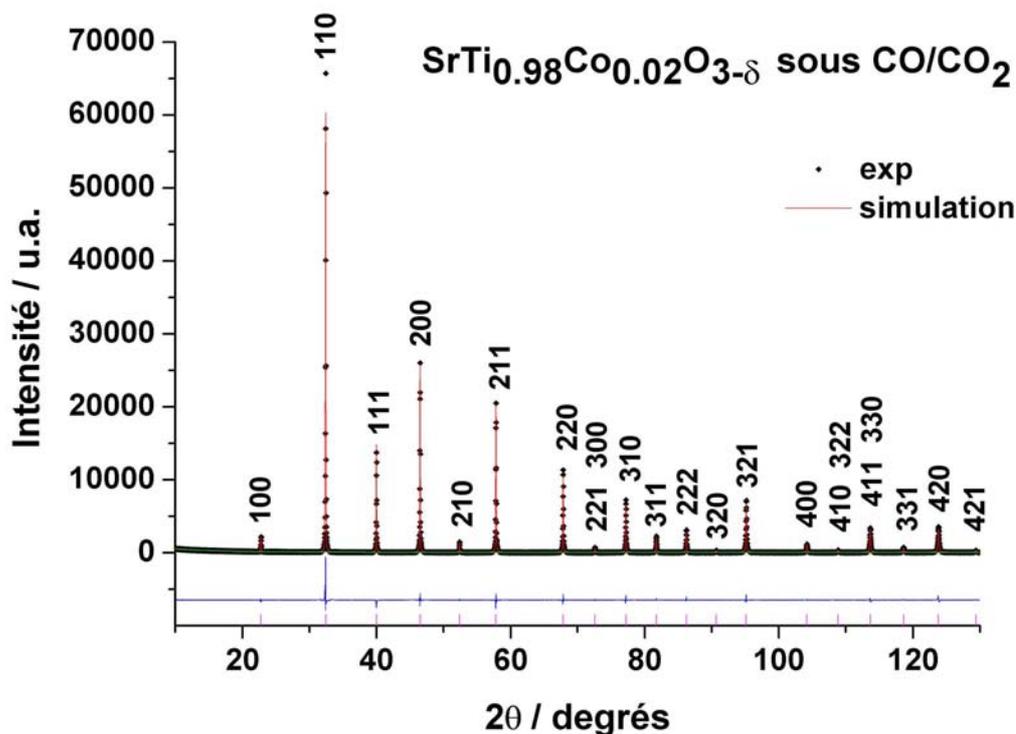


Figure VI.2.b : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ réduite sous CO/CO_2 .

Les données de diffraction des rayons X haute résolution montrent dans tous les cas une phase bien cristallisée, sans impuretés et de structure cubique. Les affinements de Rietveld ont été effectués dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ en utilisant les position atomiques données au chapitre IV, tableau IV.4. Les figures VI.2.a et b montrent les résultats de l'affinement pour la composition $SrTi_{0.98}Co_{0.02}O_{3-\delta}$ non réduite d'une part, et réduite sous CO/CO_2 d'autre part. Les paramètres de maille (a) et les volumes de la maille élémentaire (V) pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée ainsi que ceux obtenus pour le composé non-dopé sont présentés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée

Composition	obtenues sous air		réduites sous CO/CO_2	
	a (Å) ± 0.0002	V (Å ³)	a (Å) ± 0.0002	V (Å ³)
$SrTiO_3$	3.9050	59.548	3.9048	59.537
$SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$	3.9041	59.505	3.9053	59.562
$SrTi_{0.98}Co_{0.02}O_{3-\delta}$	3.9036	59.485	3.9054	59.564

De manière générale une faible diminution du paramètre de maille est observée dans les échantillons dopés par rapport au composé non dopé que nous avons préparé dans les mêmes conditions de synthèse, ce qui suggère que le cobalt a bien substitué le titane. Dans le cas des échantillons réduits, contrairement à ceux obtenus sous air, une faible augmentation du paramètre de la maille cristalline suggère le remplacement du mélange $Co^{3+} - Co^{4+}$ par des ions Co^{2+} .

Comme dans le cas des autres compositions plus riches en cobalt, dans les échantillons obtenus sous air on attend pour le cobalt un état d'oxydation intermédiaire entre 3 et 4. Une estimation de l'état d'oxydation moyen du cobalt dans ces échantillons à partir des pesées avant et après la réduction sous CO/CO_2 n'a pas pu être effectuée car la perte de masse des échantillons faiblement dopés pendant la réduction est trop faible.

VI.2. Etude des propriétés magnétiques

Des mesures d'aimantation en température ont été réalisées sous un champ de 0.1 T et de 5 à 300K, en utilisant une approche ZFC ; les courbes obtenues sont présentées sur la figure VI.3. Pour les courbes $m/H = f(T)$ des deux compositions faiblement dopées, la seule anomalie détectée est leur croisement dans le cas des échantillons non réduits et donc une diminution trop lente de l'aimantation avec l'augmentation de la température pour $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$ (figure VI.3.a) ; cet

effet pourrait être attribué à la présence d'une faible composante ferromagnétique. La différence de comportement des deux compositions apparaît encore plus clairement en représentant l'inverse de l'aimantation en fonction de la température, figure VI.3 (b et d).

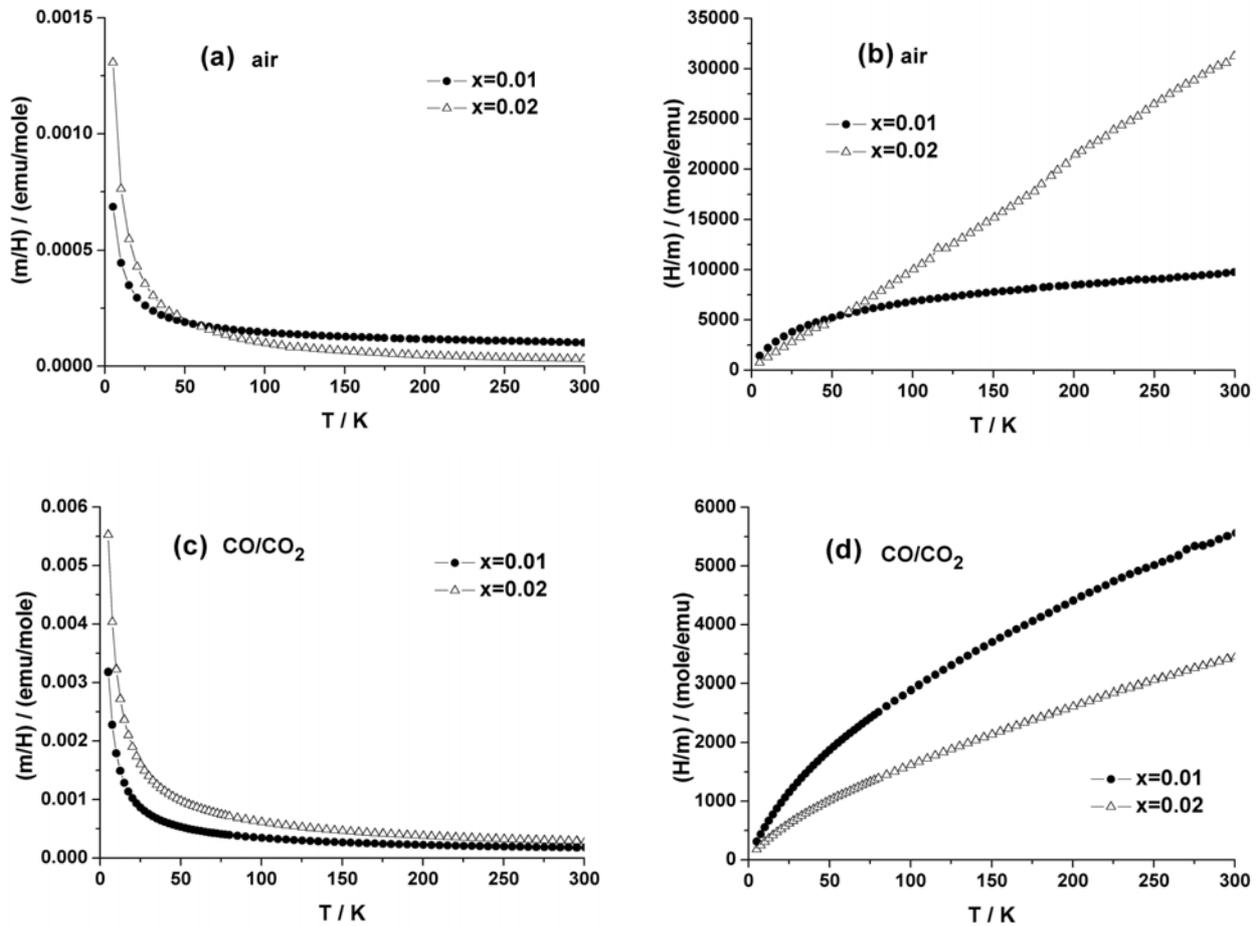


Figure VI.3 : Evolution de l'aimantation et de l'inverse de l'aimantation avec la température dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée ; a ,b - échantillons synthétisés sous air ; c ,d - échantillons réduits sous mélange CO/CO_2 .

Effectivement, dans le cas du composé $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$ non réduit, l'inverse de l'aimantation varie très peu sur un domaine étendu de température (de 50 à 300K), indiquant l'existence d'une composante ferromagnétique faible. Seulement à basses températures, où sa contribution est maximale, le paramagnétisme devient visible.

Afin de séparer les deux composantes qui participent à l'aimantation un fit des données obtenues en dessous de 50 K a été effectué avec une loi de type Curie-Weiss modifiée par ajout d'un terme supplémentaire $((m/H)_{ferro})$, l'expression obtenue s'écrivant de la manière suivante :

$$(m/H)_{total} = (m/H)_{ferro} + (m/H)_{para} \text{ avec } (m/H)_{para} = \chi_M = \frac{C}{(T-\theta)}$$

La composante ferromagnétique déterminée ainsi a été soustraite de l'aimantation totale. Les données purement paramagnétiques obtenues, représentées sous forme de $1/\chi = f(T)$, montrent

une très bonne linéarité. En utilisant la pente de cette droite, la courbe paramagnétique complète, jusqu'à 300 K, a été générée.

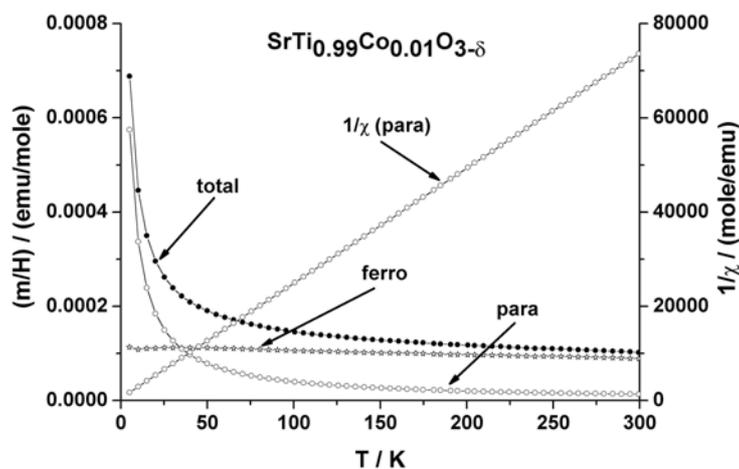


Figure VI.4 : Evolution de l'aimantation avec la température dans la pérovskite $\text{SrTi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ préparée sous air.

Le résultat final de ce calcul est montré sur la figure VI.4, les deux composantes ferro- et paramagnétique étant représentées séparément. L'inverse de la susceptibilité magnétique est aussi représentée. Le moment magnétique effectif extrait de la courbe paramagnétique est assez faible, on obtient pour le composé $\text{SrTi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ seulement $1.81 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$. En tenant compte des valeurs théoriques des moments magnétiques effectifs pour les ions cobalt en configuration haut spin (Co^{4+} (HS) $5.92 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$, Co^{3+} (HS) $4.9 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$) ce résultat indique qu'une fraction importante de cobalt est dans une configuration bas spin.

Le comportement de la deuxième composition étudiée, $\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$, est légèrement différent pour l'échantillon préparé sous air ; dans ce cas la composante paramagnétique est plus forte et la soustraction de la composante ferromagnétique qui est presque imperceptible sur la courbe $(m/H) = f(T)$ est plus difficile. Le moment magnétique effectif extrait de la courbe paramagnétique de $1.82 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ est pratiquement identique à celui obtenu pour la composition $\text{SrTi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$.

Dans le cas des échantillons partiellement réduits sous mélange CO/CO_2 aucune anomalie n'est détectée sur les courbes $(m/H) = f(T)$ (figure VI.3.c) ; cependant, les courbes $(H/m) = f(T)$ présentent une forte courbure suggérant l'existence d'une composante ferromagnétique (figure VI.3.d). En utilisant le même raisonnement que plus haut, la composante ferromagnétique est estimée et soustraite, puis le moment magnétique effectif calculé. On obtient ainsi pour les échantillons partiellement réduits sous CO/CO_2 un moment magnétique effectif

d'environ $3.90 \mu_B/Co$, ce qui indique que les ions de Co^{2+} se trouvent majoritairement dans un état HS ($3.87 \mu_B/Co$ théoriquement et $4.8 \mu_B/Co$ observé expérimentalement).

Vu ces résultats, des mesures d'aimantation en champ ont été effectuées à la température ambiante. Les premiers essais ont été infructueux ; les courbes obtenues sont inexploitable car pour une grande majorité de points l'erreur expérimentale est très grande (figure VI.5). Ces premiers essais ont été effectués en utilisant le porte-échantillon habituel. Dans ce cas l'échantillon sous forme de poudre (environ 100 mg) est coincé dans une petite gélule en gélatine. La gélule est ensuite fixée à l'intérieur d'une paille (en plastique aussi) à l'aide de deux morceaux de plastique. L'ensemble est amené dans la zone de mesure à l'aide d'une canne métallique. La gélule, la paille ainsi que les morceaux de plastique donnent un signal diamagnétique d'environ $-4.5 \cdot 10^{-5}$ emu à 1000 Oe.

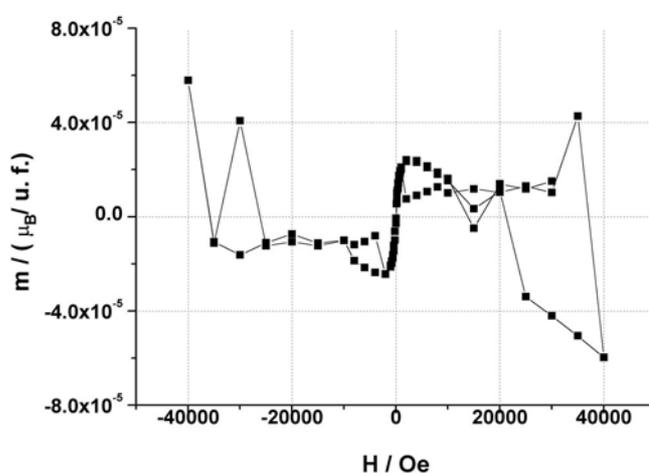


Figure VI.5 : Un des premiers essais de mesure en champ en utilisant le porte-échantillon habituel, courbe obtenue pour la composition $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$

Si à de faibles champs ce signal diamagnétique reste suffisamment petit pour ne pas perturber les mesures (la composante ferromagnétique en train de saturer ainsi que le faible signal paramagnétique de l'échantillon sont plus grands), à des champs plus forts elle augmente et devient du même ordre que le signal totale de l'échantillon (la composante ferromagnétique est déjà saturée et la composante paramagnétique est trop faible). Le signal détecté devient très bruyant, il ne provient pas seulement du volume de l'échantillon mais d'une zone deux à trois fois plus étendue. Les moments calculés à partir de ce signal ne sont pas significatifs.

Cette difficulté a été contournée en utilisant la démarche suivante : une très petite quantité d'une substance à comportement magnétique « connu » a été placée à côté des échantillons à étudier pour chaque mesure. Ainsi, l'aimantation totale détectée par le SQUID reste de même sens que le champ et provient bien du volume de l'échantillon, les incertitudes de mesure sont ainsi réduites. Ensuite, l'aimantation des composés à étudier est obtenue par soustraction.

La substance employée a été l'oxyde de nickel sous forme de poudre ; il présente un comportement antiferromagnétique. Pour toutes les expériences un seul et unique échantillon d'oxyde de nickel a été utilisé. Afin de soustraire son signal de l'aimantation totale, l'aimantation de cet échantillon a été mesurée dans les mêmes conditions expérimentales et à plusieurs reprises pour s'assurer de la reproductibilité du signal.

Les courbes $m = f(H)$ ainsi obtenues sont présentées sur la figure VI.6 ; pour chaque composition sont montrées la courbe de l'échantillon synthétisé sous air ainsi que celle du même échantillon réduit sous CO/CO_2 .

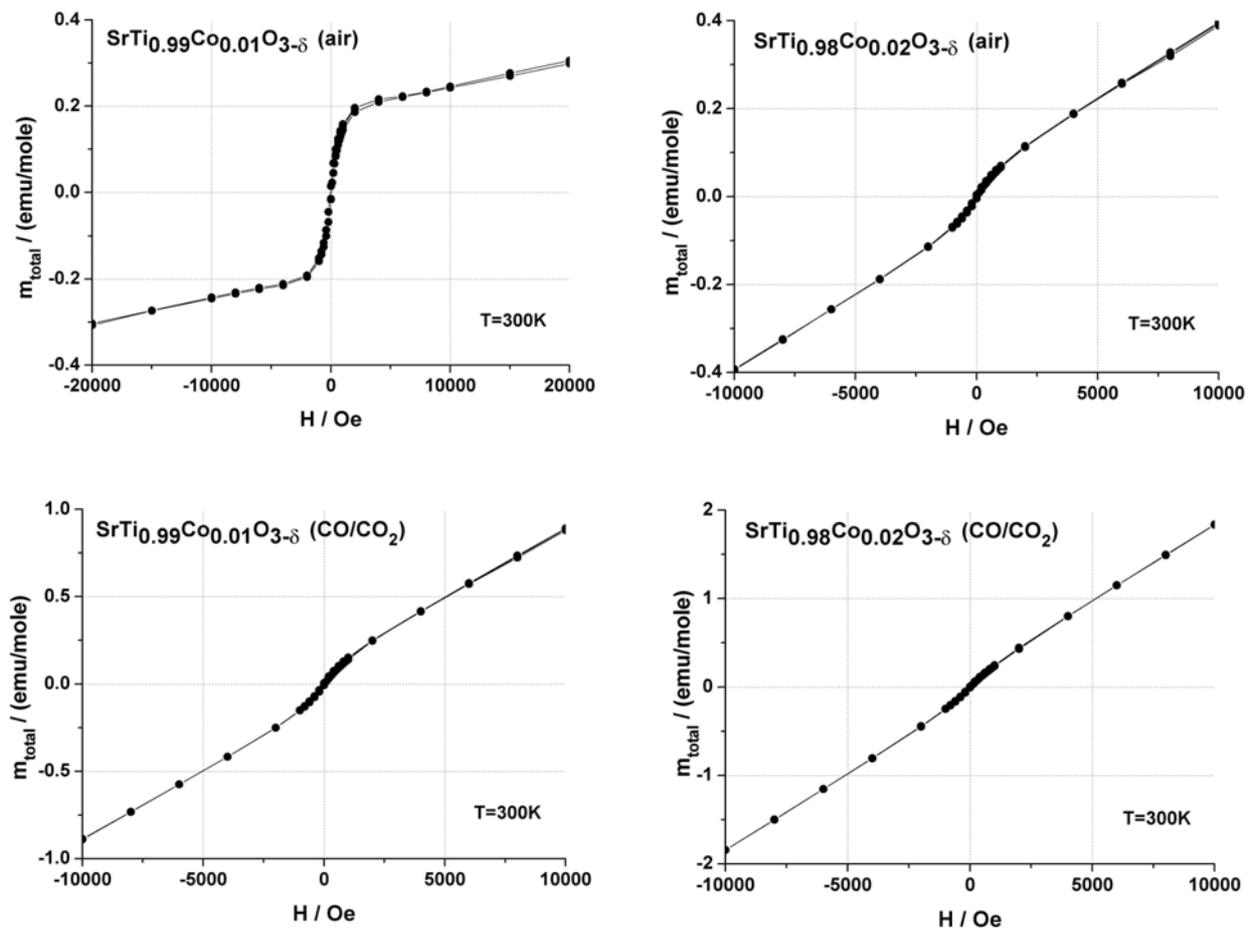


Figure VI.6 : Courbes d'hystérésis enregistrées pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée (courbes obtenues après soustraction du signal de NiO)

Dans tous les cas on peut observer dans la région des champs faibles un comportement de l'aimantation qui pourrait être du à un très faible ferromagnétisme. A partir des champs plus élevés que 0.2 T l'évolution de l'aimantation semble être caractéristique d'un comportement paramagnétique, dans ce domaine la faible composante ferromagnétique est saturée et la composante paramagnétique est à l'origine de l'augmentation de l'aimantation totale de l'échantillon. La composante paramagnétique est plus élevée dans les échantillons réduits ; une évolution similaire a été rencontrée dans les échantillons plus fortement dopés.

Un fit linéaire de ces courbes dans le domaine des champs forts a permis d'extraire la composante paramagnétique de chaque composition étudiée (figure VI.7). Pour comparaison, les courbes théoriques d'un composé présentant un comportement paramagnétique idéal (selon une fonction de Brillouin) dans lequel le seul ion magnétique est le cobalt (pour chacune des configurations Co^{2+} (HS), Co^{3+} (HS) et Co^{4+} (HS)) ont été calculées (figure VI.7).

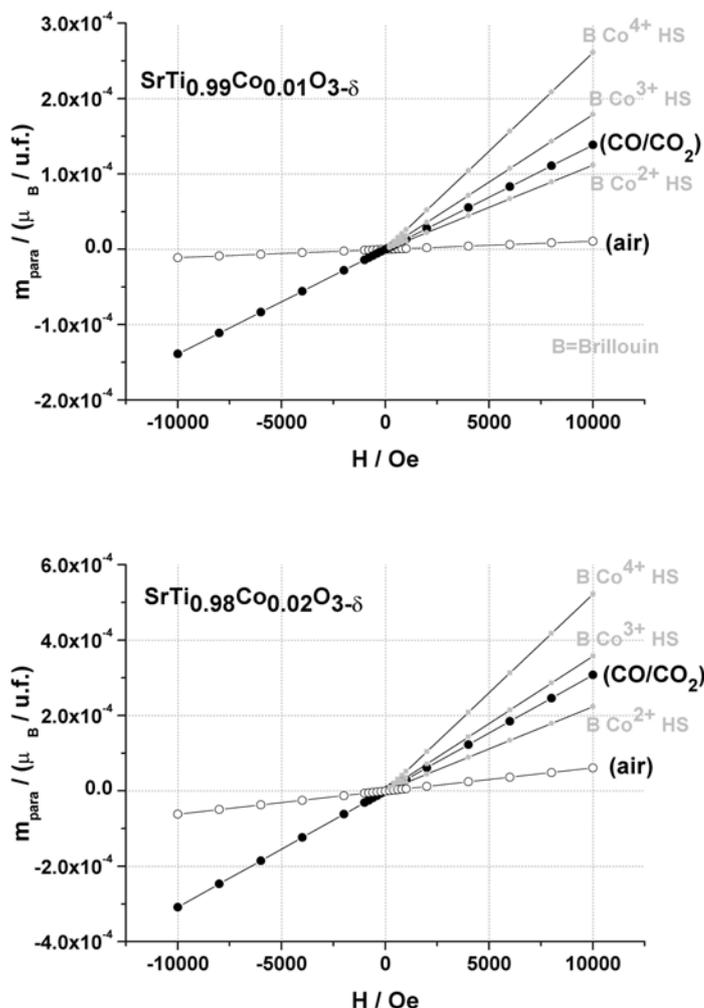


Figure VI.7 : Composante paramagnétique dans la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ faiblement dopée, obtenue par fit linéaire de l'aimantation totale dans le domaine des champs forts.

Pour les échantillons préparés sous air, la composante paramagnétique est très faible, beaucoup plus faible que les courbes théoriques obtenues dans le cas des ions Co^{3+} (HS) et Co^{4+} (HS). Ce comportement suggère la présence d'une importante fraction des ions Co^{3+} en état de bas spin ($s=0$), ceci est en bon accord avec les valeurs de moment magnétique effectif obtenues antérieurement (environ $1.80 \mu_B/\text{Co}$). Dans le cas des échantillons réduits (supposés contenir majoritairement du Co^{2+}) la composante paramagnétique présente une valeur intermédiaire entre celle calculée dans le cas d'un paramagnétique idéal contenant des ions Co^{2+} (HS) et celle calculée dans le cas d'un paramagnétique idéal contenant des ions Co^{3+} (HS) ; et cette différence pourrait

être attribué à un écart de concentration en dopant. Cependant, il ne faut pas écarter la possibilité que des espèces plus oxydées soit encore présentes (comme Co^{3+}), car l'état d'oxydation moyen des atomes de cobalt dans ces échantillons réduits sous CO/CO_2 n'a pas été déterminé.

La composante ferromagnétique seule (obtenue par soustraction du paramagnétisme de l'aimantation totale) est présentée sur la figure VI.8.

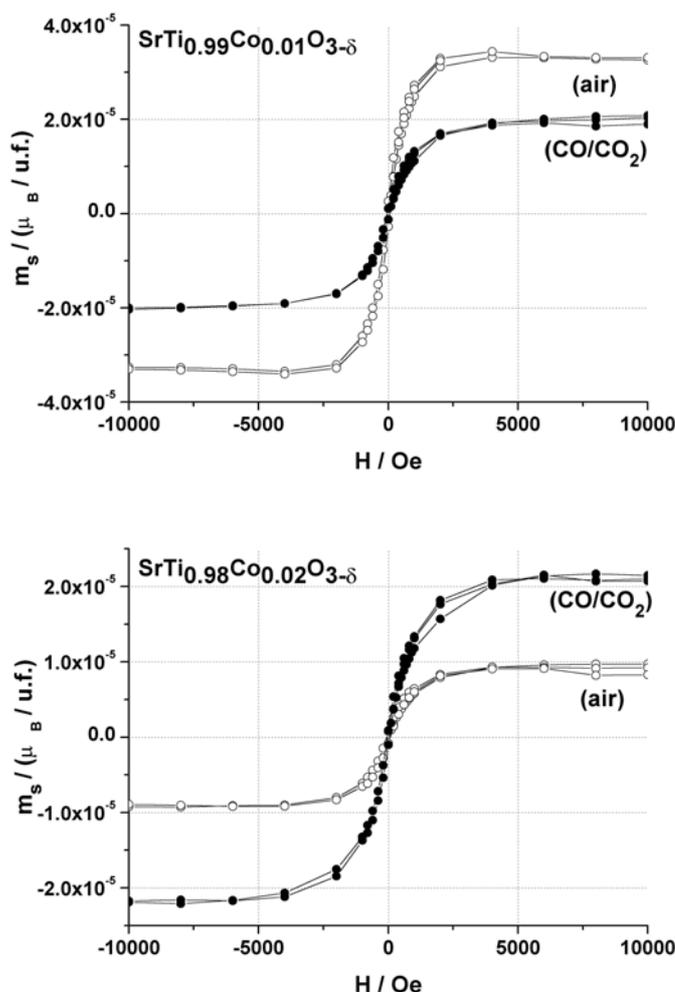


Figure VI.8 : Courbes d'hystérésis obtenues pour la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ faiblement dopée après soustraction de la composante paramagnétique.

Pour compléter cette étude les courbes d'hystérésis des deux échantillons non-dopés de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ont été enregistrées. Il s'agit d'un échantillon synthétisé sous air ainsi que d'un échantillon réduit sous mélange CO/CO_2 , tous les deux préparés dans les mêmes conditions que les dopés. Au lieu d'observer seulement un signal diamagnétique (car aucun des ions présents ne porte de moment magnétique), dans ce cas aussi, une très faible composante ferromagnétique est détectée dans l'échantillon obtenu sous air et elle devient plus forte dans l'échantillon réduit. La composante diamagnétique est calculée à partir du fit linéaire dans la région des champs forts et soustraite ; les courbes d'hystérésis ainsi obtenues sont présentées sur la figure VI.9.

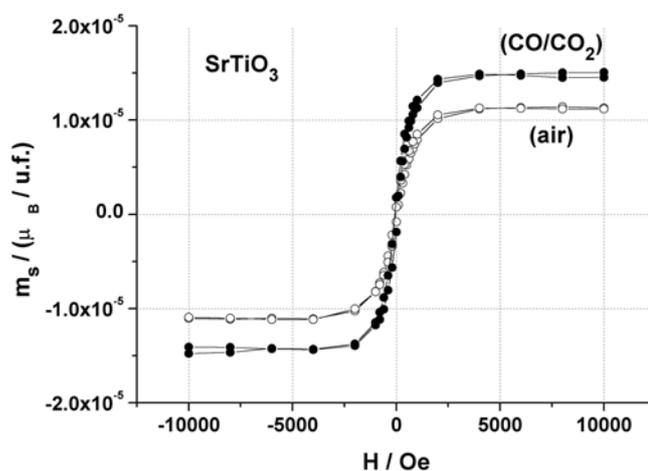


Figure VI.9 : Courbes de hystérésis obtenue pour le composé non-dopé $SrTiO_{3-\delta}$ après correction du diamagnétisme ($T=300K$).

Le signal ferromagnétique le plus important mesuré dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée s'estime à un maximum de $3.5 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$ dans le composé à $x=0.01$ préparé sous air ; la réduction de cette composition par traitement sous CO/CO_2 produit une diminution du ferromagnétisme observé de presque la moitié. Dans le cas de la deuxième composition étudiée, au contraire, si le ferromagnétisme observée est estimé à $1 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$ le traitement sous CO/CO_2 entraîne son augmentation à une valeur deux fois plus grande. De plus, même dans les échantillons non-dopés de $SrTiO_3$ un signal ferromagnétique de valeur comparable est détecté. Si cette composante ne provient pas d'une impureté elle pourrait être le résultat d'une très faible non stœchiométrie en oxygène.

Coey [Coey 2005b] a présenté dans un article récent plusieurs exemples de composés présentant un faible ferromagnétisme sans contenir d'ions porteurs de moment magnétique (graphite irradié $-2 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{formule}$, CaB_6 non-stœchiométrique $-4 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{formule}$ ou des couches minces de HfO_2 - $3.5 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$), et il a appelé ce phénomène « ferromagnétisme d^0 ». L'existence de défauts représente la caractéristique commune de tous ces systèmes et selon Coey ils sont directement impliqués dans la mise en place du ferromagnétisme observé. Cette hypothèse est pour le moment controversée et l'explication qui surgit tout naturellement dans cette situation reste la présence des impuretés ferromagnétiques, le plus souvent les auteurs invoquent le fer ou le cobalt métallique.

En tenant compte de ces résultats, il n'est pas possible d'établir si le dopage par le cobalt ou le traitement sous mélange CO/CO_2 jouent des rôles réels dans le ferromagnétisme observé. Par rapport aux résultats obtenus dans les couches minces dopées au cobalt (de 0.16 à $1.5 \mu_B/Co$ et plus, voir tableau I.2, chapitre I) les effets mesurés ici sont extrêmement faibles (un maximum de $0.0035 \mu_B/Co$ dans le cas de la composition $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$ préparée sous air). De plus le signal

ferromagnétique observé dans $SrTiO_3$ non-dopé est quasi identique à celui mesuré pour la composition $SrTi_{0.98}Co_{0.02}O_{3-\delta}$. En tenant compte de la pureté des matières premières utilisés ainsi que des nombreuses manipulations auxquels ces échantillons ont été soumis l'hypothèse que le ferromagnétisme observé ici soit le résultat de la présence d'une impureté reste envisageable.

VI.3. Conclusions

A part un état de valence inapproprié des ions cobalt une concentration en dopant trop importante a été envisagée comme deuxième hypothèse pour expliquer l'absence de ferromagnétisme dans les échantillons massifs de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$. Pour étudier cette possibilité des échantillons faiblement dopés ont été synthétisés sous air. Des échantillons partiellement réduits sous mélange CO/CO_2 ont été aussi préparés à partir de ces composés afin de réunir les deux particularités remarquées sur la plus part des couches minces ferromagnétiques dans un même échantillon massif.

Tous ces échantillons faiblement dopés présentent une structure cubique $Pm\bar{3}m$; une faible diminution du paramètre de la maille cristalline dans le cas des compositions préparées sous air ainsi qu'une faible augmentation du paramètre de la maille cristalline dans le cas des compositions réduites par rapport au composé non-dopé ($SrTiO_3$) indique que le cobalt a bien substitué le titane dans la structure.

L'étude des propriétés magnétiques montre l'existence d'une très faible composante ferromagnétique dans tous les échantillons, l'effet le plus important est mesuré dans le composé $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$. La réduction partielle de ces composés conduit à des résultats contradictoires ; si dans le cas de la composition $SrTi_{0.99}Co_{0.01}O_{3-\delta}$ le ferromagnétisme diminue par traitement sous CO/CO_2 , dans le cas de la composition $SrTi_{0.98}Co_{0.02}O_{3-\delta}$ celui-ci augmente. Cependant, il faut noter que ce traitement sous mélange CO/CO_2 amène le signal ferromagnétique observé dans les deux compositions étudiées à la même valeur. Le ferromagnétisme observé dans un échantillon non-dopé de $SrTiO_3$ préparé dans les mêmes conditions est plus surprenant. Le signal est comparable avec celui observé dans les compositions faiblement dopées ; de plus un traitement sous mélange CO/CO_2 produit une augmentation d'environ 40% de celui-ci. Ce signal extrêmement faible, s'il n'est pas dû à une impureté pourrait être associé à une très faible non stœchiométrie en oxygène.

Les effets mesurés dans les échantillons massifs très faiblement dopés de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ restent très faibles par rapport à ceux obtenus dans le cas des couches minces. L'évolution contradictoire du signal ferromagnétique observé avec la concentration en dopant ainsi

que l'effet du traitement sous mélange CO/CO₂ suggèrent que le dopant pourrait ne pas participer à la mise en place de ce ferromagnétisme. En tenant compte de ces résultats, si le ferromagnétisme observé n'est pas dû à la présence d'une impureté, il pourrait être associé à un effet « surface des grains », c.a.d. l'existence d'une « structure » des grains inhomogène, avec une couche extérieure de stœchiométrie en oxygène différente de celle du cœur.

Chapitre VII. Structure et caractérisation de la pérovskite

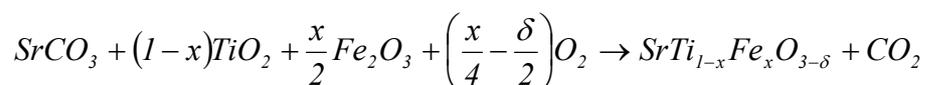
SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x ≤ 0.50)

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés au système SrTiO₃ dopé Co en recherchant si des matériaux présentant un ferromagnétisme dilué similaire à celui observé dans de nombreuses couches minces peuvent être synthétisés sous forme massive. En essayant de mettre en évidence une éventuelle spécificité du dopant, une étude similaire a été menée parallèlement sur le système SrTiO₃ dopé au fer. Comme le cobalt, le fer présente aussi plusieurs états d'oxydation et la plupart de ces ions ont un rayon ionique comparable à celui de l'ion Ti⁴⁺ ce qui ouvre un certain nombre de possibilités pour obtenir un matériau magnétique dilué.

Nous présentons ici les résultats de l'étude réalisée sur le système SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} pour 0.01 ≤ x ≤ 0.50. Dans une première partie les conditions de synthèse ainsi que la caractérisation des échantillons par diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage seront présentés. Une étude approfondie des propriétés magnétiques puis électriques constituera la suite de ce chapitre.

VII.1. Synthèse

Six compositions différentes ont été synthétisées dans le système SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}, deux faiblement dopées (x=0.01 et 0.02) ainsi que quatre autres qui couvrent un domaine plus large de concentration en dopant (x=0.05, 0.15, 0.35 et 0.50). Comme dans le cas des composés dopés au cobalt, la méthode employée est celle de la synthèse par réaction à l'état solide. L'équation générale de la réaction de synthèse peut être écrite de la manière suivante :



Des quantités stœchiométriques de SrCO₃, de TiO₂ et de Fe₂O₃ (tous les produits utilisés ont une pureté de 99.99 %, Alfa Aesar) sont finement broyées et intimement mélangées dans un mortier

en agate et un premier traitement thermique de décarbonatation est effectué. Le produit obtenu est de nouveau finement broyé et compacté sous forme de pastilles ou de barreaux et soumis à plusieurs traitements de frittage, le nombre des frittages, les températures ainsi que la durée des paliers sont indiqués dans le tableau VII.1. Entre les frittages les pastilles sont soigneusement broyées et recompactées. L'avancement de la synthèse est contrôlé après chaque frittage par diffraction des rayons X.

Tableau VII.1 : Synthèse de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$).

Composition	Conditions des traitements thermiques					
	1	2	3	4	5	6
$\text{SrTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)		
$\text{SrTi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1350 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)		
$\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1200 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	
$\text{SrTi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1200 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)
$\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1200 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)
$\text{SrTi}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$	950 °C (24 h)	1200 °C (48 h)	1350 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	1400 °C (48 h)	

De manière générale, pour obtenir des échantillons monophasés de bonne qualité, les mêmes difficultés que dans le cas du système $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont rencontrées. Dans tous les cas, une attention particulière est accordée à l'homogénéisation des précurseurs et aux broyages intermédiaires, ainsi qu'à l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X vers les grands angles ($2\theta > 90^\circ$).

VII.2. Microstructure et structure cristalline

Quelques micrographies MEB des composés $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) sont présentées sur la figure VII.1. De manière générale, les échantillons présentent des grains de taille micrométrique qui augmente avec la concentration en fer. Dans le cas du composé dopé à 5 % de fer nous observons des grains beaucoup plus petits, la taille étant comprise entre 120 et 500 nm.

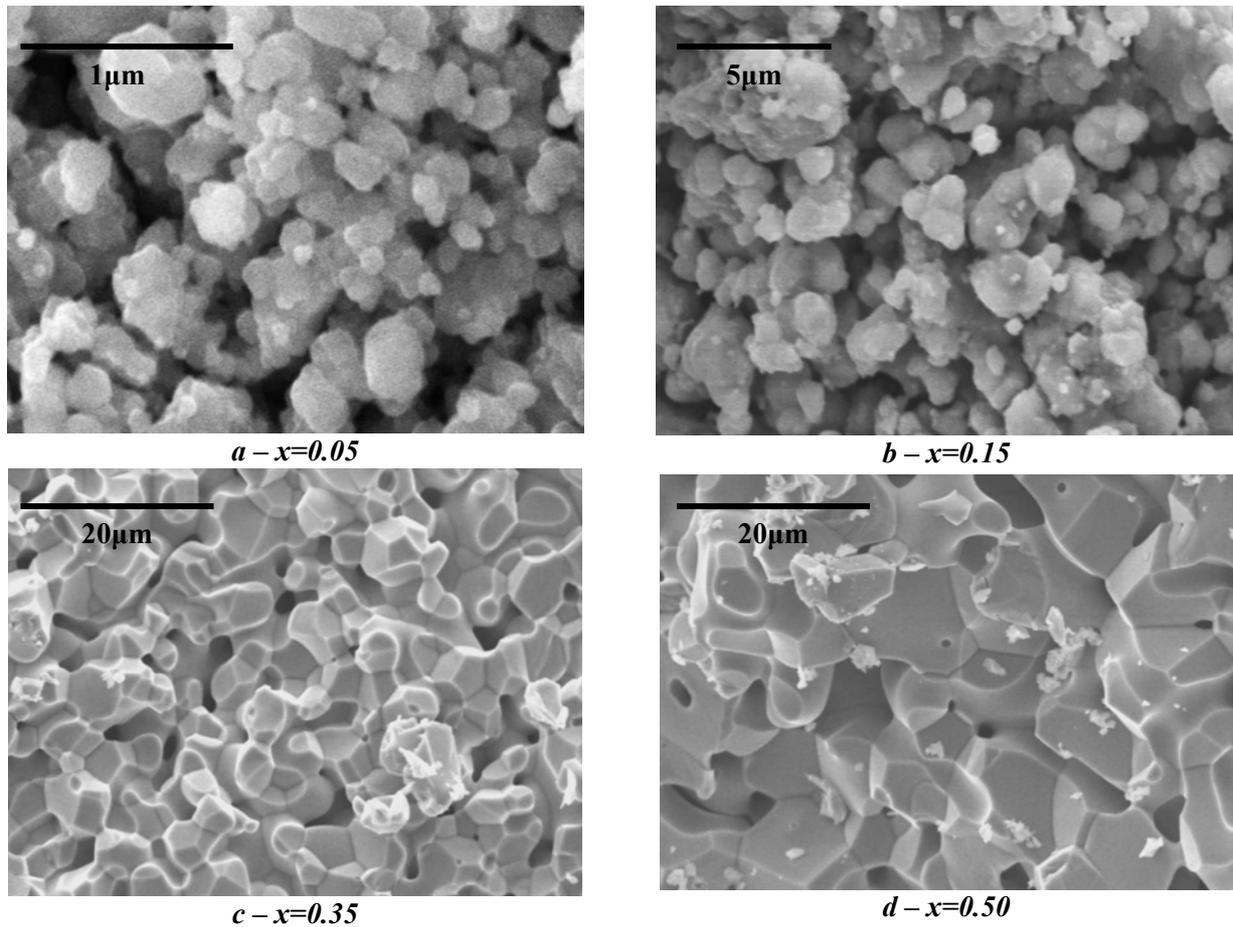


Figure VII.1 : Images MEB des composés $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$.

La masse volumique apparente des divers compositions à été calculée et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau VII.2. Contrairement au cobalt, qui produit une augmentation de la densité apparente des échantillons (tableau VI.3, chapitre VI et tableau IV.3, chapitre IV), le dopage par le fer produit une forte diminution de la densité apparente des échantillons, surtout pour les faibles taux de dopant.

Tableau VII.2 : Masse volumique apparente des divers compositions $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

Composition	c (% ± 0.5)
$SrTiO_3$	71.8
$SrTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$	50.2
$SrTi_{0.98}Fe_{0.02}O_{3-\delta}$	55.1
$SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$	59.4
$SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$	63.7
$SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$	72.3
$SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$	70.3

Les données de diffraction des rayons X enregistrées à la température ambiante indiquent des échantillons bien cristallisés et aucun pic d'impureté n'est observé. Pour toutes les compositions étudiées les affinements de Rietveld sont effectués en utilisant le même groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ que dans le cas des compositions dopées au Co. Les positions atomiques sont celles

données au chapitre IV, tableau IV.4. Sur la figure VII.2 a et b sont présentés à titre d'exemple les résultats d'affinement obtenus dans le cas des échantillons de composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$.

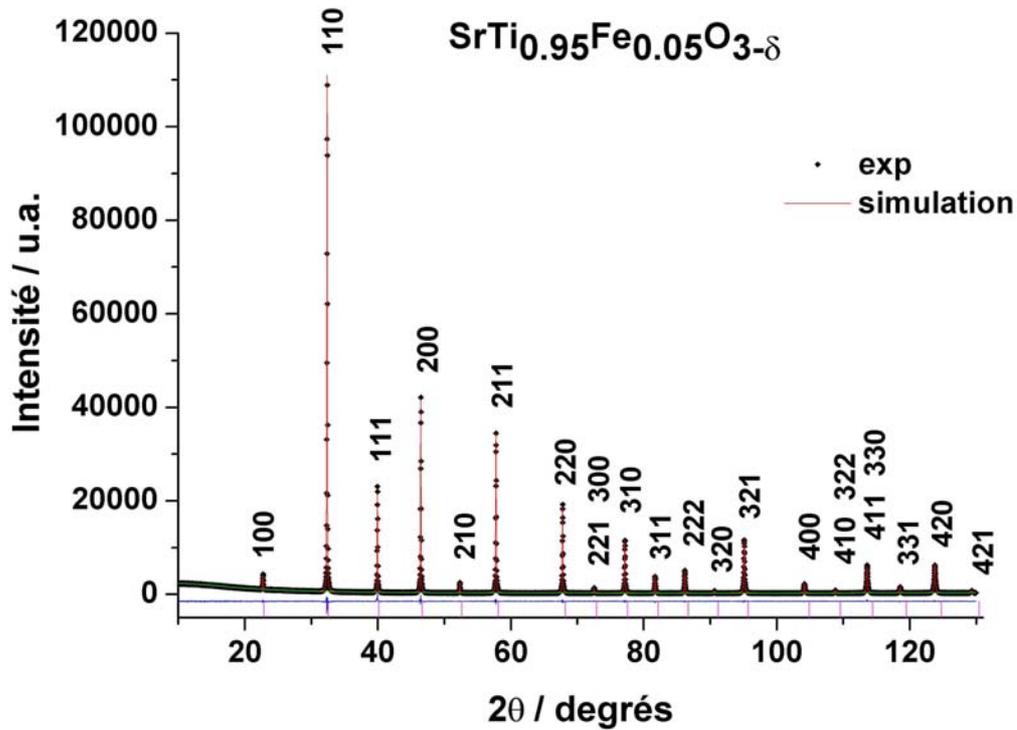


Figure VII.2.a : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

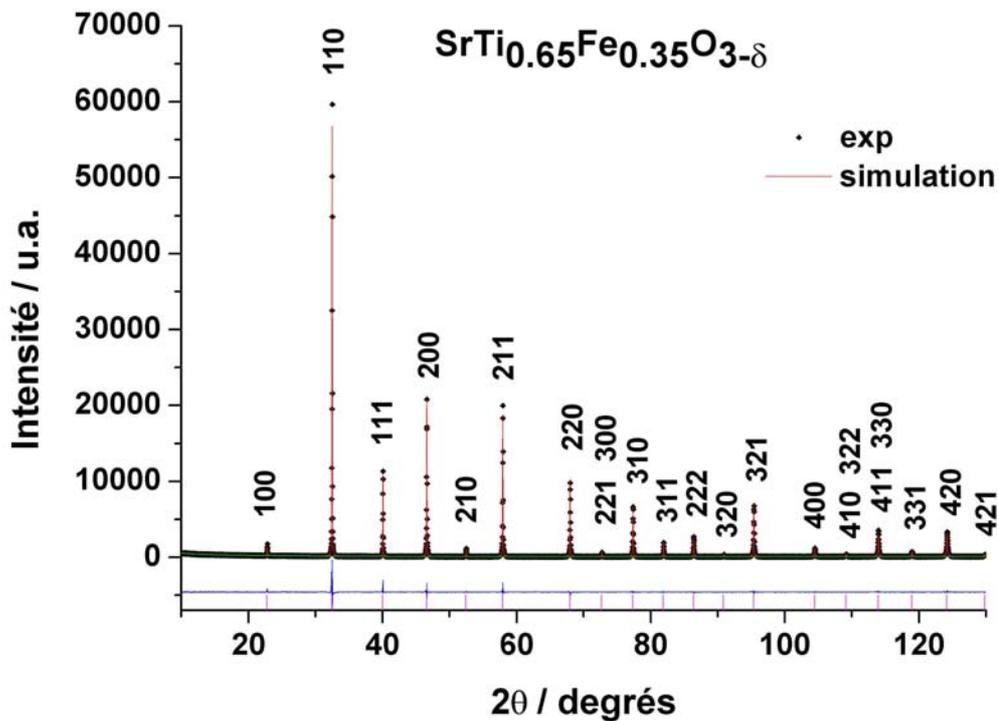


Figure VII.2.b : Diffractogramme RX expérimental et simulation obtenue par affinement Rietveld de la structure pour la composition $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$

De manière générale, le dopage en fer se traduit par une très faible diminution du paramètre de la maille cristalline (tableau VII.3). En tenant compte du rayon ionique de l'ion Ti^{4+} ($r=0.605 \text{ \AA}$), une substitution par Fe^{4+} ($r=0.585 \text{ \AA}$) devrait entraîner une diminution du paramètre de maille a ($a=r_{Fe}+r_{Ti}+2r_O$) d'environ 0.025 \AA pour la composition $x=0.5$ par rapport à $SrTiO_3$. Cependant, on observe une diminution de seulement 0.013 \AA . De plus, dans le cas de la composition dopé à 5 % de fer le paramètre de maille est légèrement plus grand que celui de $SrTiO_3$ ($a=3.9050$, tableau VI.4, chapitre VI). Ces résultats indiquent qu'une partie du fer est sous forme d'ions Fe^{3+} ($r=0.645 \text{ \AA}$).

Tableau VII.3 : Résultats des affinements pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

Composition	Paramètre de maille $a \pm 0.0002 \text{ (\AA)}$	Volume de la maille élémentaire $V \text{ (\AA}^3\text{)}$	Facteurs de reliabilité		
			R_p	R_{wp}	χ^2
$SrTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$	3.9048	59.537	12.79	19.51	1.69
$SrTi_{0.98}Fe_{0.02}O_{3-\delta}$	3.9047	59.536	12.0	16.91	1.97
$SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$	3.9058	59.585	3.22	4.38	1.60
$SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$	3.9040	59.502	3.25	4.44	2.11
$SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$	3.8984	59.233	6.81	9.08	2.06
$SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$	3.8923	58.969	7.39	9.73	2.22

Quelques études sur le système $SrFeO_{3-\delta}$ dopé au Ti, plutôt dans le domaine des fortes concentrations en fer, sont disponibles dans la littérature [Adler 2000], [Gibb 1992] et [Greaves 1986]. Les paramètres de maille rapportés pour des échantillons obtenus sous air avec des concentrations en fer $x \leq 0.50$ sont représentés sur la figure VII.3 à côté de nos résultats. Les valeurs des paramètres de maille des composés parents de la série $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (c. à d. $SrTiO_3$ fiche JCPDS 35-0734 et $SrFeO_3$ fiche JCPDS 40-0905, de structure cubique) sont reportées sur la même figure. Nous observons un bon accord entre nos résultats et la littérature. En tenant compte des conditions de synthèse, ainsi que des

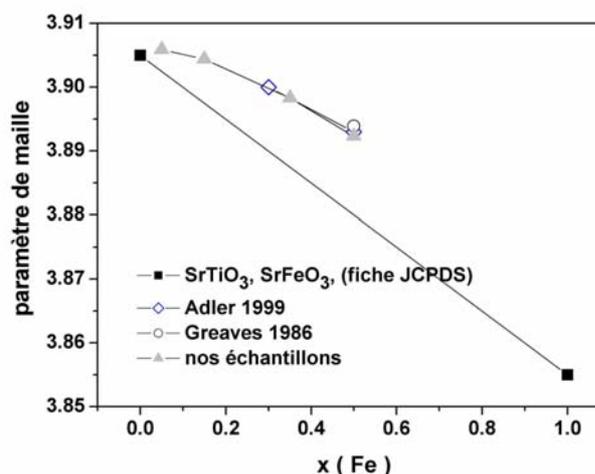


Figure VII.3 : Evolution du paramètre de maille a avec la teneur en fer dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$.

études sur $SrFeO_{3-\delta}$ et $Sr_2FeTiO_{6-\delta}$ qui montrent la formation sous air de composés fortement non-stœchiométriques en oxygène, une quantité non négligeable de Fe^{3+} doit être présente dans nos échantillons. A partir des études de Greaves et al. et de Gibb et al. sur le système $Sr_2FeTiO_{6-\delta}$ non

stœchiométrique en oxygène on a pu tracer pour cette composition (que nous avons noté $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$) une courbe représentant l'évolution du paramètre de maille avec la valence

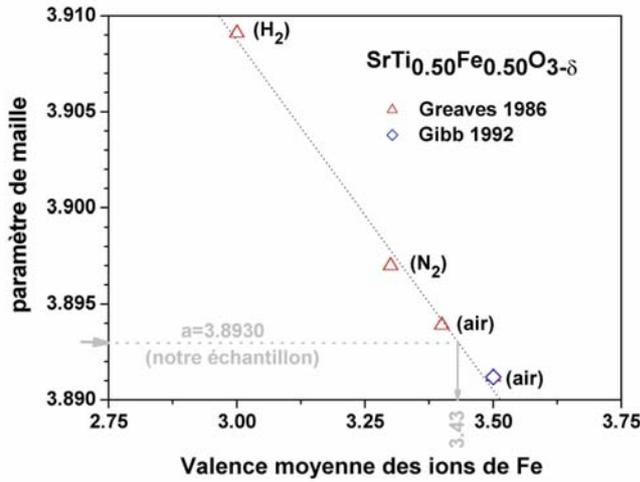


Figure VII.4 : Evolution du paramètre de maille avec la valence moyenne des ions Fe dans le composé $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$.

moyenne des ions de fer (Figure VII.4). D'après cette figure, le paramètre de maille que nous avons obtenu pour la composition $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ correspond une valence moyenne des ions fer d'environ 3.4, ce qui donne un taux d'ions Fe^{3+} d'environ 60 %. Ce résultat est très similaire à ceux obtenus dans le $SrTiO_3$ dopé au cobalt, synthétisé sous air dans des conditions analogues ; pour l'échantillon le plus concentré en dopant, $SrTi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$, la valence

moyenne obtenue pour les ions de cobalt à partir des données de diffraction des neutrons est de 3.33 (voir chapitre IV, section IV.4).

La présence d'ions Fe^{3+} dans la structure est accompagnée par des lacunes d'oxygène pour assurer la neutralité électrique. La présence de ces lacunes d'oxygène provoque localement des modifications dans l'environnement des ions fer, la coordinence de ceux-ci pouvant diminuer à 5 ou même à 4.

Greaves et al. [Greaves 1986] ont étudié le système non-stœchiométrique Sr_2FeTiO_{6-y} pour des valeurs de y comprises entre 0.50 ($Sr_2FeTiO_{5.5}$ c. à d. $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.75}$ et donc 100 % de Fe^{3+}) et 0.30 ($Sr_2FeTiO_{5.70}$ c. à d. $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.85}$ et donc 60 % de Fe^{3+}) en essayant de déterminer si les lacunes d'oxygène s'ordonnent comme dans le cas du composé $Ca_2FeTiO_{5.5}$ [Grenier 1978]. Seuls des phénomènes d'ordre à courte distance ont été mis en évidence à l'aide des résultats de diffraction des neutrons. Dans les échantillons à $y < 0.50$ (ces échantillons contiennent à la fois des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{4+}), les résultats de spectroscopie Mossbauer montrent que les ions Fe^{3+} sont présents dans deux environnements différents, octaédrique et tétraédrique. De plus, le pourcentage des ions Fe^{3+} en coordination 6 est égal à celui des ions Fe^{3+} en coordination 4. Dans le cas du composé le plus réduit seulement, $Sr_2FeTiO_{5.5}$, des ions Fe^{3+} en coordinence 5 sont mis en évidence. Ces composés sont décrits à l'aide d'un modèle structural dans lequel les lacunes d'oxygène s'ordonnent sur de courtes distances sous forme de chaînes le long de la direction cristallographique $\langle 101 \rangle$. Par exemple, pour des chaînes isolées, n lacunes d'oxygène génèrent (n-1) ions de fer en coordinence 4 et deux en coordinence 5 (aux bouts de la chaîne).

VII.3. Propriétés magnétiques

VII.3.1. Propriétés magnétiques des compositions moyennement dopées ($0.05 \leq x \leq 0.50$)

La variation de l'aimantation avec la température de la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) a été mesurée en utilisant la procédure ZFC. Les expériences ont été effectuées sous un champ de 1000 Oe et de l'ambiante jusqu'à 2K. Sur la figure VII.5 sont présentées l'évolution de la susceptibilité molaire en fonction de la température (VII.5.a) ainsi que celle de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (VII.5.b). Un comportement paramagnétique sans aucune anomalie est observé sur tout le domaine de température pour les échantillons faiblement dopés ($x \leq 0.15$).

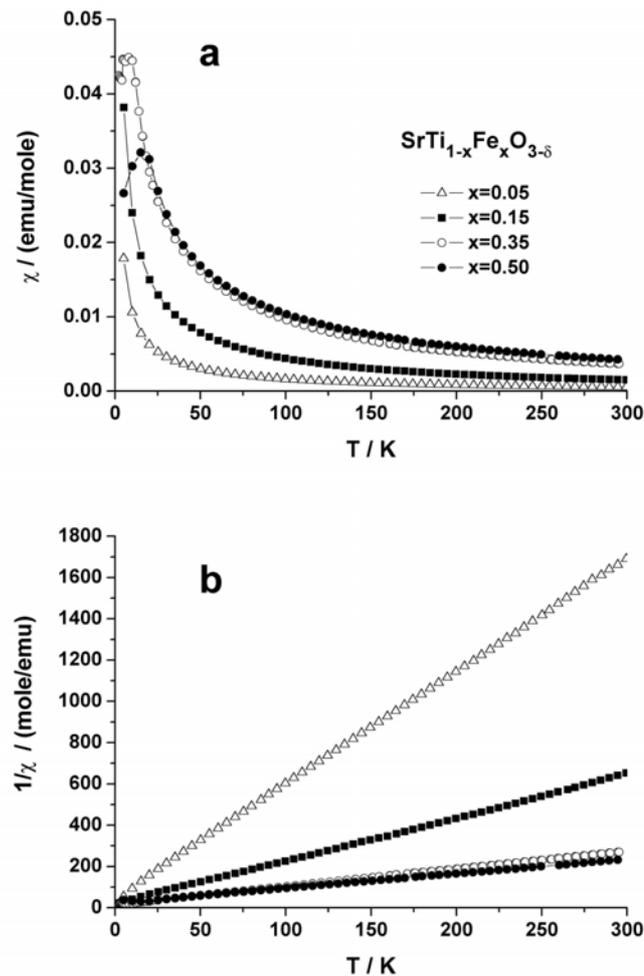


Figure VII.5 : L'évolution de la susceptibilité (a) ainsi que de l'inverse de la susceptibilité (b) avec la température pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$).

Dans le cas des échantillons à concentration plus élevée en fer ($0.35 \leq x \leq 0.50$), une transition vers un état magnétique différent est observée à basse température. Les températures de transition ($T_{transition}$) que nous avons déterminé sont égales à 10 K pour $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$ et à 18 K pour $SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$. Le fit linéaire de la partie paramagnétique des courbes représentant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (figure VII.5.b) a permis de déterminer la température de Curie-Weiss (θ) ainsi que la constante de Curie (C) et de calculer les moments magnétiques effectifs (μ_{eff}), (tableau VII.4). On peut remarquer pour tous les composés des températures de Curie-Weiss (θ) négatives indiquant l'existence d'interactions de type antiferromagnétique entre les ions porteurs de moment magnétique. Les valeurs des moments magnétiques effectifs par atome de fer sont assez élevées et suggèrent que les ions de fer (Fe^{3+} ainsi que Fe^{4+}) se trouvent pour la plupart dans une configuration HS (les valeurs théoriques sont $5.92 \mu_B/Fe$ pour Fe^{3+} et $4.9 \mu_B/Fe$ pour Fe^{4+}).

Tableau VII.4 : Valeurs de C, θ , $T_{transition}$ et μ_{eff} dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$)

Composition	C / (emu K/mol Sr(Ti,Co)O ₃)	θ / K	$T_{transition}$ / K	μ_{eff} (μ_B / Fe)
<i>SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-δ}</i>	0.1834	-11	-	5.40
<i>SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-δ}</i>	0.4765	-8	-	5.02
<i>SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-δ}</i>	1.1760	-22	10	5.16
<i>SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-δ}</i>	1.4180	-35.5	18	4.75

D'après ces valeurs, la tendance générale du rapport Fe^{4+}/Fe^{3+} est d'augmenter avec la teneur en fer, ce que suggérait également la diffraction RX (seule la composition $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$ ne suit la tendance). Il est probablement plus facile d'oxyder au refroidissement une composition riche en lacunes d'oxygène.

Selon Adler et al., l'état magnétique de basse température dans le cas des compositions à concentration élevée en fer ($0.30 \leq x \leq 0.90$) est un état de type « verre de spin » [Adler 2000]. La cause de ce comportement est le désordre induit sur le site du titane par la substitution par le fer et le phénomène est d'autant plus accentué par la présence d'ions à valence mixte. Le résultat de ce désordre est une forte compétition entre des échanges de type antiferro- et ferromagnétiques qui essaient d'accaparer les nombreux chemins de percolation disponibles ce qui conduit à un état verre de spin à la place d'un ordre magnétique à longue distance. Ce comportement est similaire à d'autres composés à structure pérovskite contenant du fer comme les systèmes de type A_2FeMO_6 avec $A=Ca, Sr$ ou Ba et $M=Nb, Ta$ ou Sb étudiés par Battle et al. [Battle 1995] ou aux composés appartenant à la série Ruddlesden-Popper $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{7-y}$ étudiés par Adler [Adler 1999].

En tenant compte de ces résultats, des mesures d'aimantation supplémentaires ont été effectuées sur les deux composés présentant une transition magnétique à basse température. Tout d'abord, en utilisant les deux procédures ZFC et FC nous avons enregistré de nouveau les courbes

d'aimantation en fonction de la température dans le domaine 5-50 K et à un champ appliqué beaucoup plus faible (50 Oe). Les courbes de susceptibilité ainsi obtenues sont présentées sur la figure VII.6.

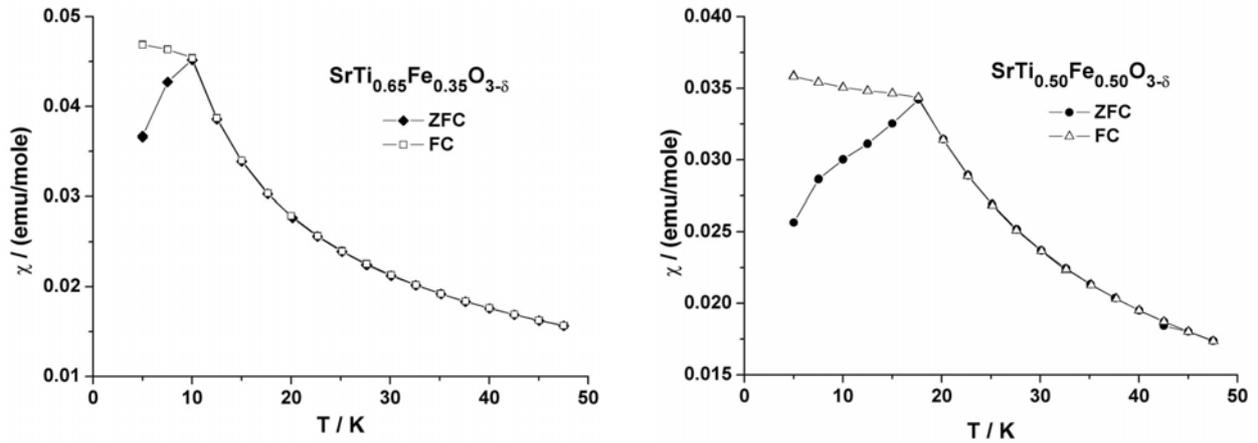


Figure VII.6 : Courbes de susceptibilité ZFC-FC obtenues pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0.35$ et $x=0.50$) sous un champ de 50 Oe.

De manière similaire aux résultats présentés dans la littérature, pour les deux composés étudiés, la courbe enregistrée en procédure ZFC diverge de celle enregistrée en procédure FC en dessous de la température de transition, comportement caractéristique des systèmes « verre de spin ». Des mesures d'aimantation en fonction du temps ont été réalisées à 5 K sous un champ de 1000 Oe après refroidissement sans champ (ZFC)(figure VII.7) ; l'aimantation de l'échantillon augmente doucement et n'atteint pas la saturation même après une heure de mesure.

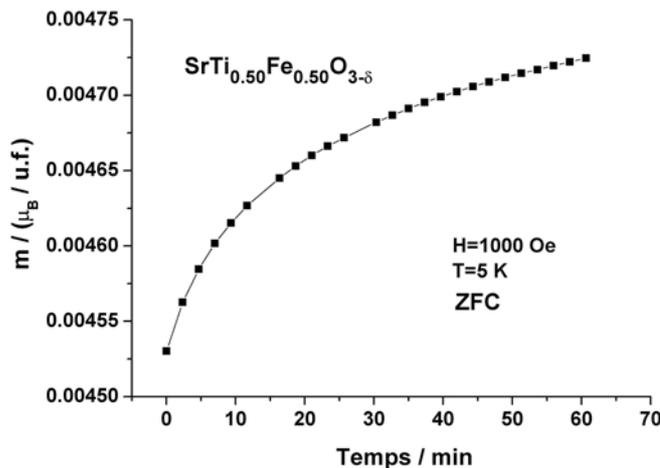


Figure VII.7 : Evolution de l'aimantation de $SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$ en fonction du temps.

Des mesures d'aimantation en champ, à différentes températures autour de la transition ont également été effectuées ; sur la figure VII.8 sont présentées les courbes obtenues dans le cas de $SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$. Un comportement similaire à celui observé dans le système $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ pour

les fortes concentrations en cobalt (chapitre IV, section IV.5.2) est observé. En dessous de la température de transition les courbes d'hystérésis présentent des cycles ouverts, avec des champs coercitifs (H_c) pouvant aller jusqu'à environ 700 Oe.

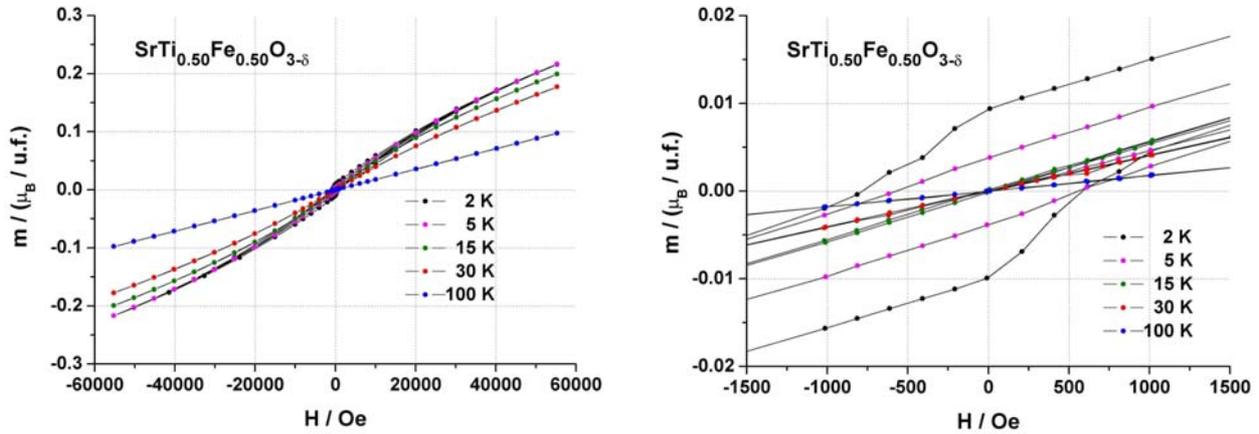


Figure VII.8 : Courbes d'hystérésis obtenues pour la composition $SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$

Plusieurs observations expérimentales indiquent que l'état magnétique de basse température dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ fortement dopée est un état « verre de spin » et le résultat n'est pas surprenant en tenant compte du désordre structural provoqué par le remplacement des ions Ti^{4+} par un mélange des ions fer présentant deux valences différentes. La présence simultanée des ions Fe^{4+} et Fe^{3+} ouvre la possibilité d'existence à plusieurs types d'interactions magnétiques [Goodenough 1963] et de fortes compétitions apparaissent empêchant l'ordre magnétique de s'installer. Les ions Fe^{4+} possèdent au moins une orbitale e_g vide ce qui leur permet des interactions « ferro » par superéchange. Ainsi, si les interactions par superéchange entre les ions $Fe^{3+}(HS)-O-Fe^{3+}(HS)$ sont antiferromagnétiques et celles entre les ions $Fe^{3+}(HS)-O-Fe^{4+}(HS)$ sont ferromagnétiques les interactions entre les ions $Fe^{4+}(HS)-O-Fe^{4+}(HS)$ peuvent être ferromagnétiques aussi, selon l'ordre orbitalaire. L'existence des interactions ferromagnétiques dans ces compositions peut expliquer l'existence de cycles d'hystérésis ouverts en dessous de la température de transition.

VII.3.2. Propriétés magnétiques des compositions faiblement dopées ($x=0.01$ et 0.02)

Les mesures d'aimantation en température ont été réalisées sous un champ de 500 Oe, de 2 à 300K, en utilisant l'approche ZFC (figure VII.9). Comme dans le cas des compositions faiblement dopées au cobalt, l'évolution de l'aimantation avec la température est principalement de type paramagnétique. Cependant sur la courbe représentant l'inverse de l'aimantation en fonction de la température et surtout dans le cas de la composition $x=0.01$ une anomalie est détectée. Le fort écart

à la linéarité observé dans le cas de la composition $SrTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$, suggère la présence d'une composante ferromagnétique faible.

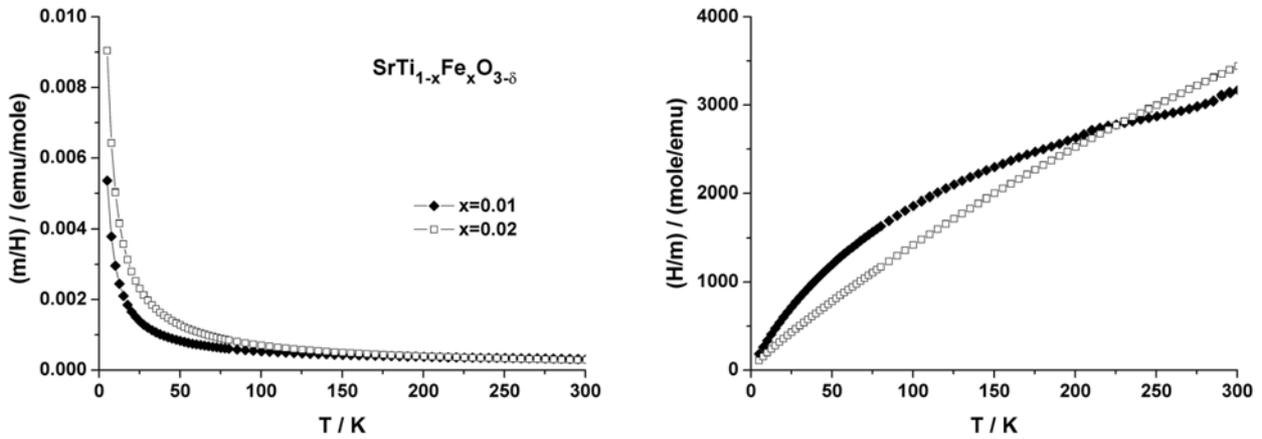


Figure VII.9 : Evolution de l'aimantation et de l'inverse de l'aimantation avec la température dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée

Des mesures d'aimantation en champ ont été effectuées à la température ambiante, le comportement observé ressemble beaucoup à celui remarqué dans les systèmes faiblement dopés au cobalt (figure VII.10).

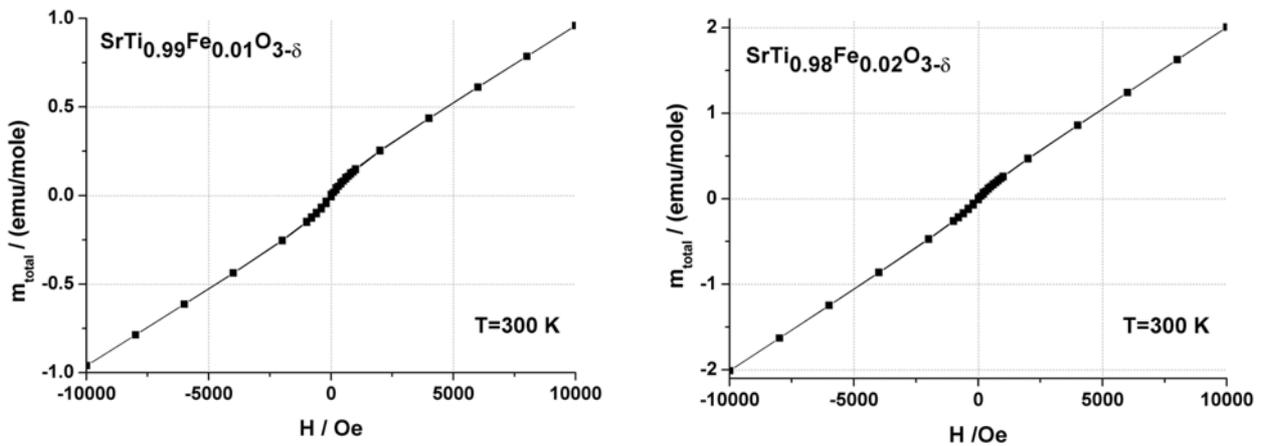


Figure VII.10 : Courbes d'hystérésis enregistrées pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée

Deux composantes peuvent être identifiées pour chaque échantillon : une de type paramagnétique qui est dominante dans le domaine des champs forts ainsi qu'un très faible ferromagnétisme, particulièrement visible pour les champs faibles. Pour accéder à la composante ferromagnétique le paramagnétisme a été estimé par un fit linéaire des données obtenues à des champs plus grands que 0.2 T. La composante paramagnétique ainsi obtenue est présentée pour chacune des compositions sur la figure VII.11. Pour comparaison, la courbe théorique d'un paramagnétique idéal contenant comme ion magnétique la même concentration en ions fer que les échantillons étudiés a été

calculée. Ainsi, la composante paramagnétique montre un comportement proche de celui calculé pour le cas où l'ion magnétique est Fe^{4+} dans un état haut spin.

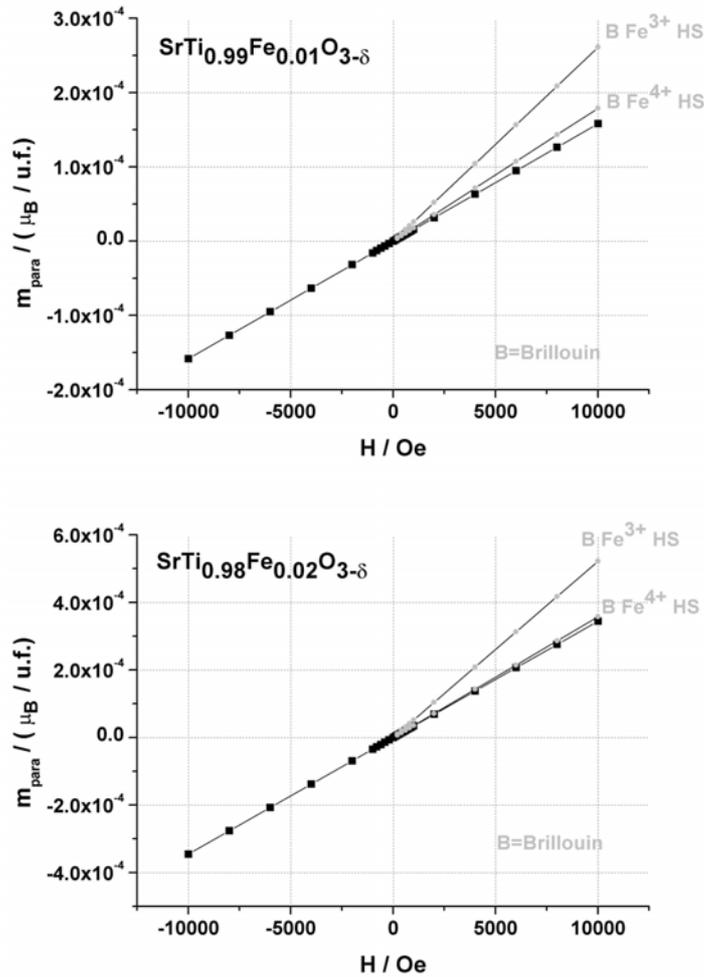


Figure VII.11 : Composante paramagnétique dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée, obtenue par fit linéaire de l'aimantation totale dans le domaine des champs forts.

La composante ferromagnétique est obtenue par soustraction du paramagnétisme de l'aimantation totale, les courbes d'hystérésis sont présentées sur la figure VII.12. Le signal ferromagnétique est très faible et quasi identique pour les deux compositions étudiées. ($1.6 \cdot 10^{-5} \mu_B$ /formule pour $x=0.01$ et $1.7 \cdot 10^{-5} \mu_B$ /formule pour $x=0.02$). Si la composante paramagnétique est sensible au dopage (elle augmente avec la quantité de dopant) la composante ferromagnétique reste presque inchangée d'une composition à l'autre. Ce comportement semble indiquer que le dopage par le fer ne joue aucun rôle dans le ferromagnétisme observé.

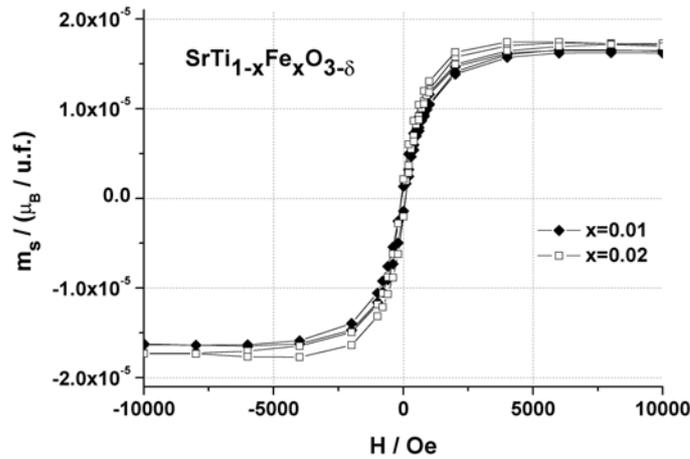


Figure VII.12 : Courbes d'hystérésis obtenues pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ faiblement dopée après soustraction de la composante paramagnétique.

VII.4. Propriétés électriques

Le comportement de la résistivité en fonction de la température des composés dopés au fer a été étudié à l'aide du dispositif expérimental décrit précédemment (chapitre II, section II.7). Nous n'avons pu mesurer la résistance en fonction de la température que pour les échantillons à $x \geq 0.35$, les échantillons à concentration en fer plus faible étant trop résistifs. Si dans le cas des composés faiblement dopés ($x \leq 0.05$) ce résultat n'est pas surprenant, dans le cas du composé $SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$ la résistance trop élevée pourrait être partiellement associée à une masse volumique apparente des frittés d'environ 60%, plus faible que celle de l'échantillon analogue dopé au cobalt (88.1 %).

Les courbes représentant l'évolution de la résistivité en fonction de la température sont montrées sur la figure VII.9. Dans les deux cas la résistivité augmente avec la diminution de la température indiquant un comportement de type semiconducteur. Les valeurs de la résistivité à l'ambiante des deux compositions mesurées sont données dans le tableau VII.5 ; nous pouvons observer qu'à une température donnée, la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration en fer. De manière générale la conductivité de ces composés est plus faible que celle observée dans les composés dopés au Co. Ce comportement peut être le résultat d'un nombre plus petit d'électrons disponibles pour participer à la conduction, la différence de compacité des frittés ne pouvant pas justifier toute seule un écart si important (un facteur d'environ 100 à 500).

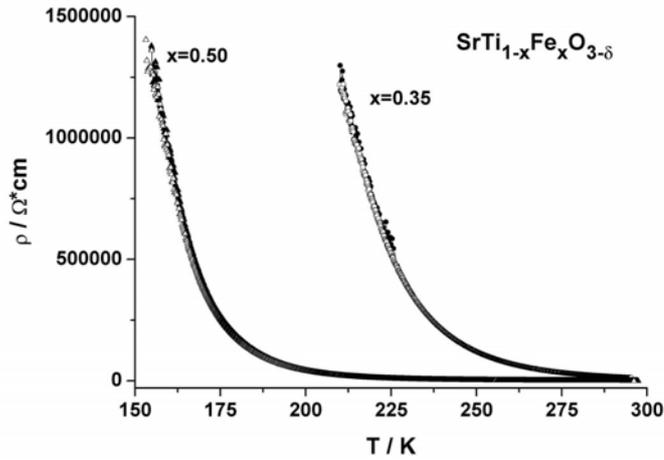


Figure VII.9 : Evolution de la résistivité en fonction de la température dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.35$).

Les données de résistivité ont été fitées à l'aide de l'expression IV.3 (chapitre IV, section IV.6) que nous rappelons :

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}.$$

Les valeurs de ρ_0 et de T_0 obtenues pour chacune des compositions sont données dans le tableau VII.4. Par rapport aux résultats obtenus dans le système $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ une nette diminution de la valeur de ρ_0 a lieu (environ deux ordres de grandeur) ainsi qu'une augmentation de T_0 ; ces valeurs sont trop extrêmes pour garder une signification physique.

Tableau VII.5 : Valeurs de $\rho(293\text{ K})$, ρ_0 et T_0 obtenues pour la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.35$).

Composition	ρ à 293 K ($\Omega\text{ cm}$)	ρ_0 ($10^{-7}\Omega\text{ cm}$)	T_0 (10^5 K)
$SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$	14850	1.78	1.8
$SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-\delta}$	425	1.54	1.3
$SrTi_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$	33	470	0.54
$SrTi_{0.50}Co_{0.50}O_{3-\delta}$	6	190	0.47

Sur la figure VII.10 sont présentées les courbes $\ln(\rho) \sim (1/T)^{1/2}$ et, comme dans le cas de la pérovskite $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$, elles montrent une très bonne linéarité sur tout le domaine de température étudié. Une faible diminution de la pente est visible en passant du composé dopé à 35 % de fer à celui dopé à 50 % de fer.

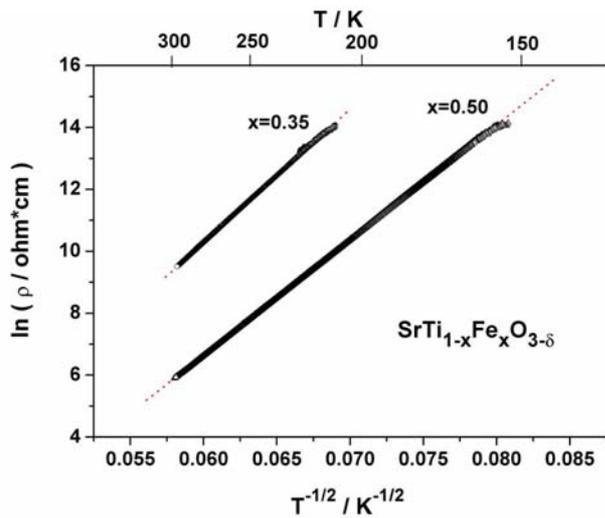


Figure VII.10 : Evolution du $\ln(\rho)$ en fonction de $(1/T)^{1/2}$ dans la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.35$).

Nous avons présenté dans le chapitre IV, section IV.6 les deux théories qui supportent cette dépendance particulière du $\ln(\rho)$ en $(1/T)^{1/2}$; la théorie de Sheng [Sheng 1973] se basant sur l'existence de clusters à conduction métallique dans une matrice isolante ainsi que celle d'Efros et Shklovskii [Efros 1975] se basant sur le comportement des interactions de type coulombien à très basses températures.

En tenant compte de l'importante concentration de dopant ainsi que du désordre la possibilité de l'existence des zones plus riches en fer et plus conductrices doit être prise en compte. Il est connu dans la littérature que le composé $SrFeO_3$ présente une conductivité de type métallique (même des compositions non-stœchiométriques comme par exemple $SrFeO_{2.84}$ donc environ 30 % de Co^{3+} , ont une résistivité à l'ambiante de ordre de $9 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$, [MacChesney 1965], donc beaucoup plus petite que celle des échantillon étudiés ici). Si localement plusieurs octaèdres d'oxygène voisins sont occupés seulement par des atomes de fer alors ces zones de taille nanométrique vont présenter une conduction beaucoup plus importante que le reste. Ainsi, le matériau peut être décrit comme une matrice « isolante » dans laquelle des clusters « métalliques » se trouvent piégés, comme décrit dans la théorie de Sheng. Dans ce cas la conduction se fait par saut et la résistivité des composés montre une dépendance linéaire en $T^{-1/2}$ sur tout le domaine de température. La pente de la courbe $\ln(\rho) = f(T^{-1/2})$ diminue avec la diminution de la distance de séparation entre les « clusters métalliques » et c'est le cas dans les composés fortement dopés de la pérovskite $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$.

VII. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude et la caractérisation du système $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.01 \leq x \leq 0.50$). A la recherche d'une éventuelle spécificité du dopant, les mêmes compositions que dans le cas du système $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ont été préparées.

Le dopage par le fer se traduit de point de vue structural par une faible évolution du paramètre de maille par rapport au composé non-dopé, la structure cubique étant conservée pour

toutes les concentrations en dopant étudiés. Les ions fer sont présents sous forme d'un mélange Fe^{4+} - Fe^{3+} , la diffraction des rayons X ainsi que les valeurs du moment magnétique (voir tableaux VII.3 et VII.4) effectif indiquent une augmentation du rapport $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ vers les compositions plus riches en fer.

Les propriétés magnétiques de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont très similaires à celles du système dopé au cobalt. Un comportement essentiellement paramagnétique est mis en évidence dans toutes les compositions, dans les échantillons fortement dopés ($x \geq 0.35$) seulement une transition vers un état « verre de spin » est observé. Une composante ferromagnétique a été mise en évidence dans ces échantillons à forte concentration en dopant en dessous de la température de transition ; elle a été associée aux échanges de type ferromagnétiques qui peuvent avoir lieu entre les différents ions de fer présents dans la structure.

Une autre composante ferromagnétique a été observée dans les échantillons faiblement dopés, elle se maintient à la température ambiante. Ce faible ferromagnétisme est quasi identique dans les deux compositions étudiées et comparable à celui observé dans les échantillons dopés au cobalt ainsi que dans le composé non dopé. Comme la variation de la quantité de dopant influence seulement la composante paramagnétique de l'échantillon il est vraisemblable que le ferromagnétisme observé ne soit pas le résultat du dopage.

Conclusion

Ce travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ où $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ sous forme massive. La principale motivation de cette étude réside dans la similitude de ces systèmes avec les couches minces dopés de type $\text{TiO}_2:\text{Co}$, ferromagnétiques à la température ambiante avec seulement quelques pour cent de dopant. En dopant le titanate de strontium avec des ions de métaux de transition l'objectif était de retrouver les mêmes propriétés magnétiques que celles des couches minces tout en créant de nouveaux matériaux. A l'aide de cette étude nous avons aussi essayé de donner la réponse à une des nombreuses questions qui se posent aujourd'hui en ce qui concerne ces systèmes :

Le ferromagnétisme observé es-il juste un « effet couche mince » (l'épaisseur de la couche, le substrat ou l'épitaxie ont-ils un rôle fondamental dans le ferromagnétisme observée ?) ou est-il possible d'avoir le même effet dans un matériau massif ?

La plus importante partie du travail a été réalisée sur le système $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, les composés de la série présentant le plus grand intérêt étant ceux faiblement dopés ($x \leq 0.05$). L'affinement des diagrammes des rayons X des composés synthétisés sous air nous montre que le dopage a seulement comme effet une faible diminution de la maille sans changer la structure de l'hôte (cubique, $Pm\bar{3}m$) ; diminution trop faible pour être le résultat d'un simple remplacement des ions Ti^{4+} par des ions Co^{4+} . Effectivement, l'étude approfondie de la stœchiométrie de ces composés (ATG, diffraction des neutrons) révèle la présence d'un mélange des ions $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{4+}$ dans lequel la proportion des ions Co^{3+} est majoritaire. Aucun arrangement périodique des ions cobalt et titane n'a été mis en évidence, la distribution du dopant dans la structure se fait d'une manière désordonnée.

La conductivité électrique dans ce système est fortement influencée par la concentration en dopant, l'ajout de cobalt a comme résultat un comportement de type semiconducteur qui a pu être mesuré pour $x \geq 0.15$. La dépendance linéaire de $\ln(\rho)$ en fonction de $T^{-1/2}$ sur tout le domaine de température (100 – 300 K) est inhabituelle et pourrait être le signe d'une distribution inhomogène du dopant ; cependant ni la diffraction des rayons x ou des neutrons ni la microscopie électronique à balayage n'a mis en évidence un tel phénomène.

Toutes ces compositions présentent un comportement paramagnétique à la température ambiante, pour les compositions fortement dopés ($x \geq 0.35$) une transition vers un état de type « verre de spin » a été identifiée à basse température. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour toutes les compositions montre un comportement incompatible avec une simple loi de Curie-Weiss. L'existence d'une composante « indépendante » de la température a été mise en évidence ; son origine n'a pas pu être déterminée sans ambiguïté. Les valeurs du moment effectif obtenues ne sont pas compatibles avec une configuration HS des ions cobalt, une partie de ces ions se trouvent certainement dans une configuration IS, BS ou un mélange des deux. Compte tenu des nombreuses possibilités dans le cas du mélange Co^{3+} - Co^{4+} une solution unique pour la configuration des ions cobalt dans ces composés ne peut pas être avancée ici.

Puisque dans les couches minces ferromagnétiques les atomes de cobalt se trouvent majoritairement dans un état d'oxydation (+2), l'absence de ferromagnétisme dans les composés faiblement dopés de la pérovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ a été associée dans un premier temps à une valence inadaptée des ions cobalt. Pour étudier cette piste nous avons préparé des échantillons partiellement réduits, contenant principalement des ions Co^{2+} . Lors des premiers essais (réduction dans l'ATG sous mélange H_2 -Ar) il est apparu que le processus n'était pas bien maîtrisé et que le risque existait de former des espèces trop réduites (Co métallique - une impureté ferromagnétique). Afin d'éviter la formation de cobalt métallique une deuxième méthode a été utilisée (réduction sous pression partielle d'oxygène contrôlée par un mélange tampon de CO/CO_2) ; les conditions expérimentales ont été établies à l'aide du diagramme d'Ellingham. Aucun des échantillons réduits dans ces conditions n'est ferromagnétique ; de plus la composante indépendante de la température disparaît complètement.

Vu ces résultats une deuxième hypothèse a été proposée afin d'expliquer l'absence de ferromagnétisme dans nos échantillons : une concentration trop importante en dopant même dans le composé $\text{SrTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Par conséquent, des composés plus faiblement dopés ($x=0.01$ et 0.02) ont été préparés sous air d'une part et partiellement réduits sous mélange CO/CO_2 d'autre part. Dans tous ceux-ci les mesures d'aimantation en température ainsi qu'en champ montrent l'existence d'une très faible composante ferromagnétique qui se maintient à la température ambiante. Le ferromagnétisme observé est d'environ $3 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$ dans le composé $\text{SrTi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ et seulement de $1 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$ dans le composé $\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$. De façon plus surprenante, les mesures effectuées sur un échantillon non dopé de la pérovskite (SrTiO_3), synthétisé dans les mêmes conditions, indiquent aussi l'existence d'une faible composante ferromagnétique qui est dans ce cas de l'ordre de $1 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{formule}$. Cette valeur extrêmement faible mais voisine de celle observée pour les deux compositions dopées pourrait être due à la présence d'une impureté mais elle pourrait également avoir pour origine une très faible non stœchiométrie en oxygène. En effet,

cette composante ferromagnétique augmente d'environ 40 % après un traitement de l'échantillon de SrTiO₃ sous mélange CO/CO₂. Dans les échantillons faiblement dopés, l'effet du traitement sous mélange CO/CO₂ n'a pu être clairement établi, les résultats obtenus sur les deux compositions étudiées étant contradictoires. Cependant, après la réduction, les composantes ferromagnétiques observées dans ces deux échantillons faiblement dopés au cobalt deviennent quasi identiques.

En tenant compte de l'effet du dopant sur les deux composantes de l'aimantation observée (le paramagnétisme augmente avec la concentration en dopant mais la composante ferromagnétique diminue), il apparaît possible que le dopant ne joue pas de rôle réel dans la mise en place du ferromagnétisme. Si aucune impureté n'est à l'origine du ferromagnétisme observé et que le dopant joue un rôle seulement pour la composante paramagnétique, on pourrait associer le ferromagnétisme observé à une faible non stœchiométrie en oxygène comme dans le cas du SrTiO₃.

Afin de compléter ces travaux une étude similaire a été effectuée parallèlement sur la pérovskite SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}, plusieurs compositions de x=0.01 à x=0.50 étant synthétisées sous air. Comme dans le cas des composés dopés au Co, la structure du titanate de strontium est conservée pour toute la série étudiée, et seule une faible diminution du paramètre de maille est observée. La comparaison du paramètre de maille obtenu pour le composé SrTi_{0.50}Fe_{0.50}O_{3-δ} avec des valeurs annoncées dans la littérature pour des composés à différentes stœchiométries en oxygène indique l'existence du mélange Fe³⁺ - Fe⁴⁺.

Les propriétés magnétiques de la pérovskite SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} sont très similaires à celles du système dopé au cobalt. Tous les échantillons montrent un comportement paramagnétique à la température ambiante, dans le cas des composés les plus concentrés en fer on retrouve la transition vers l'état « verre de spin », comportement attendu en tenant compte du désordre introduit dans la structure par le dopage. Une faible composante ferromagnétique est observée à basse température dans les échantillons fortement dopés ; la possibilité d'existence dans le système d'échanges ferromagnétiques semble être à son origine. L'inverse de la susceptibilité montre une évolution linéaire avec la température, les moments magnétiques effectifs calculés indiquent que la majorité des ions fer se trouvent dans une configuration HS.

Dans les échantillons faiblement dopés (x=0.01 et 0.02) un très faible ferromagnétisme est détecté ; il est presque identique au signal observé dans le SrTiO₃ non dopé. La concentration en dopant ne paraît pas influencer ce ferromagnétisme car le signal est identique pour les deux compositions étudiées. Ce comportement est très similaire à celui observé dans le système dopé au cobalt ; il suggère encore une fois que le dopant n'est pas la source du ferromagnétisme observé dans ces compositions.

En conclusion, dans les systèmes étudiés ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$) deux types de ferromagnétisme ont été observés. A basse température une composante ferromagnétique est à l'origine de la formation d'un état « verre de spin », elle a été associée à des interactions ferromagnétiques par superéchange, interactions qui peuvent exister dans les deux systèmes. A l'ambiante, un ferromagnétisme faible a été mis en évidence dans certains échantillons dopés ainsi que dans le composé non dopé SrTiO_3 . Les résultats obtenus indiquent que le dopant ne joue pas vraiment un rôle dans le ferromagnétisme observé ; s'il n'est pas le résultat de la présence d'une impureté il pourrait être associé à un effet provenant de la surface des grains, effet provoqué par une non stœchiométrie en oxygène qui pourrait être localisée à la surface des grains.

En comparant ces résultats avec le ferromagnétisme observé dans les couches minces on pourrait envisager que l'interface substrat/couche joue un rôle important. Cependant certains auteurs ont observé du ferromagnétisme dans des couches épaisses de plus de 500 nm [Suryanarayanan 2005a et b] ainsi que dans des monocristaux de taille millimétrique ce qui minimise en quelque sorte l'effet « couche mince ». En échange, les défauts de structure semble avoir un rôle important dans le ferromagnétisme observé (nous avons mis en évidence un faible signal ferromagnétique dans SrTiO_3 non-dopé et une étude très récente [Sangaletti 2006] montre l'existence d'un signal ferromagnétique dans des monocristaux de taille millimétrique de TiO_2 – rutile non dopé).

Une des perspectives de ce travail de recherche est de s'intéresser à des compositions faiblement dopés sous forme des monocristaux, afin de déterminer si les joints de grains jouent réellement un rôle dans le ferromagnétisme observé. A l'opposé, l'obtention des échantillons polycristallins à grains de taille nanométrique par une voie de synthèse par chimie douce est aussi envisageable.

Bibliographie

- [Adler 1999] P Adler, *J. Mater. Chem.* **9**, 471 (2000).
- [Adler 2000] P. Adler et S. Eriksson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 118 (2000).
- [Anisimov 2006] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov, A. S. Mylnikova, A. V. Lukoyanov, J. L. Wang et Z. Zeng, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 1695 (2006).
- [Balagurov 2004] L. AL Balagurov, S. O. Klimonsky, S. P. Kobeleva, A. F. Orlov, N. S. Perov et D. G. Yarkin, *JETP Lett.* **79**(2), 98 (2004).
- [Battle 1995] P. D. Battle, T. C. Gibb, A. J. Herod, S.-H. Kim et P. H. Munns, *J. Mater. Chem.* **5**(6), 865 (1995).
- [Carlin 1986] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1986).
- [Chambers 2001] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer et U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3467 (2001).
- [Chambers 2002a] S. A. Chambers, C.M. Wang, S. Thevuthasan, T. Droubay, D. E. McCready, A. S. Lea, V. Shutthanandan et C. F. Windisch Jr, *Thin Solid Films* **418**, 197 (2002).
- [Chambers 2002b] S. A. Chambers, *Materials Today* **4**(5), 34 (2002).
- [Chambers 2003] S. A. Chambers, T. Droubay, C.M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline et S. Anders, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1257 (2003).
- [Coey 1998] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll.Balcells, F. F. Putris et F. T. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 734 (1998).
- [Coey 2004] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald et M. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1332 (2004).
- [Coey 2005] J. M. D. Coey, M. Venkatesan et C. B. Fitzgerald, *Nature Materials* **4**, 173 (2005).

- [Coey 2005b] J. M. D. Coey, *Sol. State Sci.* **7**, 660 (2005).
- [Craig 1998] D. Craig, *Magnetism-Principles and Applications*, Wiley New-York (1998).
- [Cui 2004] M. L. Cui, J. Zhu, X. Y. Zhong, Y. G. Zhao et X. F. Duan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1698 (2004).
- [Das Sarma 2003] S. Das Sarma, E. H. Hwang et A. J. Kaminski, *Phys. Rev. B* **67**, 155201 (2003).
- [Dietl 2000] T. Dietl, H. Ohno, F. Matskura, J. Cibert et D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [Dietl 2002] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
- [Eberhart 1991] J. P. Eberhart, « *Structural and chemical analysis of materials* », John Wiley & Sons (1991).
- [Efros 1975] A. L. Efros et B. I. Shklovskii, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **8**, L49 (1975).
- [Fontcuberta 2002] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M. J. Casanove, *J. Mag. Mag. Mater.* **242-245**, 98 (2002).
- [Furdyna 1988] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [Gibb 1992] T. C. Gibb, P. D. Battle, S. K. Bollen et R. J. Whitehead, *J. Mater. Chem.* **2**(1), 111 (1992).
- [Goodenough 1963] J. B. Goodenough, « *Magnetism and the Chemical Bond* », John Wiley and Sons (1963).
- [Greaves 1986] C. Greaves et R. A. Buker, *Mat. Res. Bull.* **21**, 823 (1986).
- [Grenier 1978] J.-C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **13**, 329 (1978).
- [Griffin 2005] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald et K. M. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157204 (2005).
- [Han 2002] S. J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J. H. Park, Y. H. Jeong et K. W. Rhie, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4212 (2002).

- [Hazen 1988] R. Hazen, *Pour la Science*, **130**, 20 (1988).
- [Higgins 2004] J. S. Higgins, S. R. Shinde, S. B. Ogale, T. Venkatesan et R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **69**, 073201 (2004).
- [Hong 2004a] H. N. Hong, W. Prellier, J. Sakai et A. Ruyter, *J. Appl. Phys.* **95**, 7378 (2004).
- [Hong 2004b] H. N. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter et F. Gervais, *Phys. Rev. B* **70**, 195204 (2004).
- [Izumi 1985] F. Izumi, *Nippon Kessho Gakkai Shi* **27**, 23 (1985).
- [Izumi 1989] F. Izumi, *Rikagu J.* **6**(1), 10 (1989).
- [Janisch 2005] R. Janisch, P. Gopal et N. A. Spaldin, *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, R657 (2005).
- [Jun 1998] S.-T. Jun et G. M. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 695 (1998).
- [Kale 2003] S. N. Kale, S. B. Ogale, S. R. Shinde, M. Sahasrabudde, V. N. Kulkarni, R. L. Greene et T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2100 (2003).
- [Kaminski 2002] A. J. Kaminski et S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247202 (2002).
- [Kaminski 2003] A. J. Kaminski et S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **68**, 235210 (2003).
- [Kar 2004] M. Kar et S. Ravi, *Sci. Eng. B* **107**, 332 (2004).
- [Karppinen 2002] M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki et H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
- [Kennedy 2004] R. J. Kennedy, P. A. Stampe, E. Hu, P. Xiong, S. von Molnar et Y. Xin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2832 (2004).
- [Kharton 1997] V. V. Kharton, L. Shuangbao, A. V. Kovalevsky et E. N. Naumovich, *Solis State Ionics* **96**, 141 (1997).
- [Kiat 1996] J. M. Kiat et T. Roisnel, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 3471 (1996).
- [Kim 2002] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, T. W. Noh, S. J. Oh, Y. W. Kim, J. S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee et H. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2421 (2002).

- [Kim 2005] D. H. Kim, J. S. Yang, Y. S. Kim, T. W. Noh, S. D. Bu, S. I. Baik, Y. W. Kim, Y. D. Park, S. J. Pearton, J. Y. Kim, J. H. Park, H. J. Lin, C. T. Chen, et Y. J. Song, *Phys. Rev. B* **71**, 014440 (2005).
- [Kim 2003] J. Y. Kim, J. H. Park, B. G. Park, H. J. Noh, S. J. Oh, J. S. Yang, D. H. Kim, S. D. Bu, T. W. Noh, H. J. Lin, H. H. Hsieh et C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003).
- [Kimura 2002] H. Kimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Inaba, T. Hasegawa et H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 94 (2002).
- [Kittel 1998] C. Kittel, « *Physique de l'état solide* », Dunod, Paris (1998).
- [Kobayashi 1998] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura et Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [Korotin 1996] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khornskii et G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [Kulagin 2001] N. Kulagin, J. Dojcilovic et D. Popovic, *Cryogenics* **41**, 745 (2001).
- [Lacheisserie 1999] Etienne du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme (I. Fondements)*, Presses Universitaires de Grenoble (1999).
- [Larson 1987] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS (*General Structure Analysis System*), Los Alamos National Laboratory, Report No. LA-UR-86-748.
- [Larson 2000] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (2000).
- [Lee 2003] J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, S. J. Pearton et R. G. Wilson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**(4), J1 (2003).
- [MacChesney 1965] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood et J. F. Potter, *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965).
- [Marucco 2004] J.-F. Marucco, « *Chimie des solides* », EDP Sciences (2004).
- [Matsumoto 2001a] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
- [Matsumoto 2001b] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S.-Y. Koshihara et H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1204 (2001).

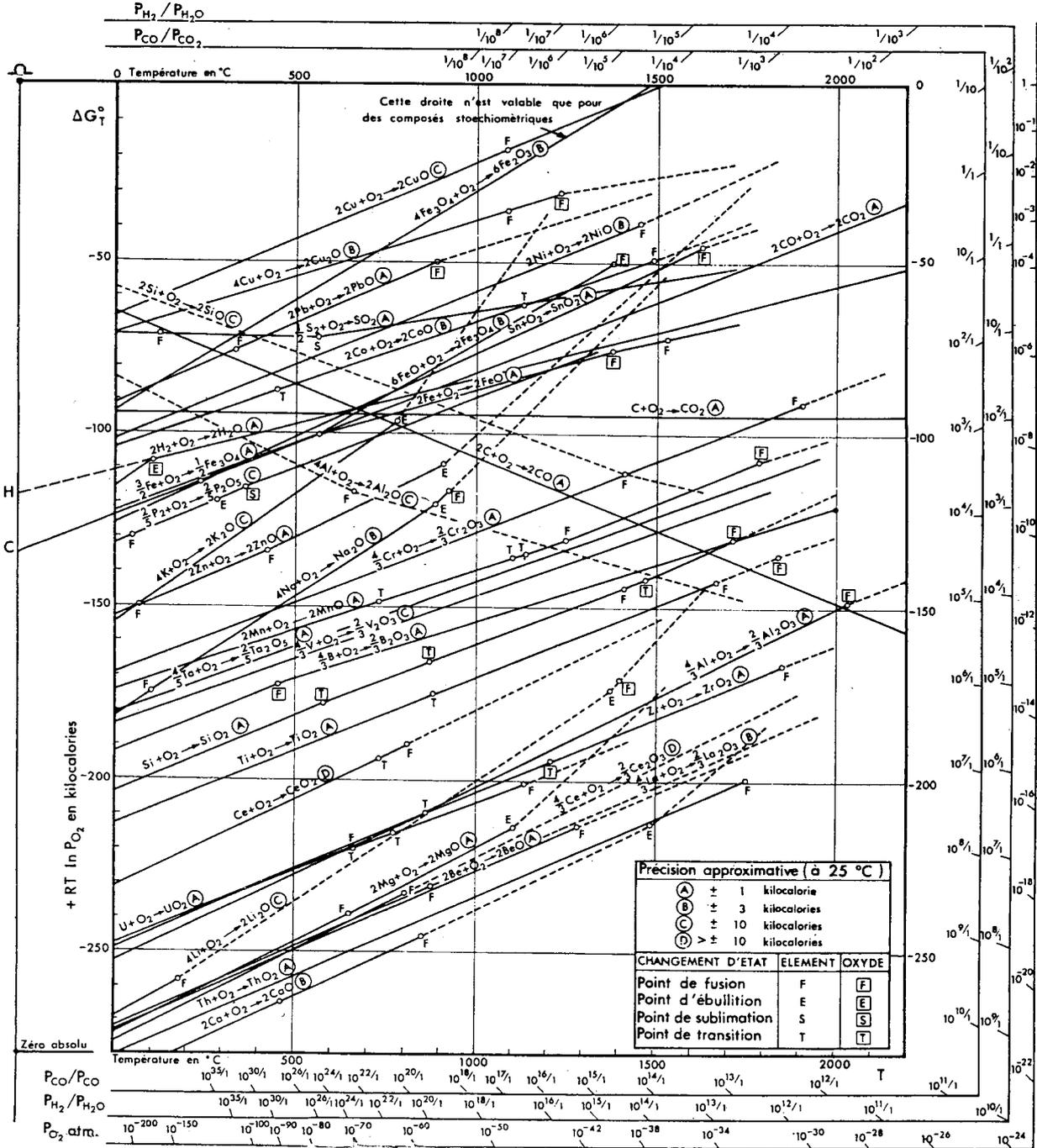
- [Ménoret 2002a] C. Ménoret, J. M. Kiat, B. Dkhil, M. Dunlop, H. Dammak et O. Hernandez, *Phys. Rev. B* **65**, 224104 (2002).
- [Ménoret 2002b] C. Ménoret, Thèse 2002-45 « *Ordre et désordre polaire dans le titanate de strontium : Effets du champ électrique et des substitutions chimique et isotopique* » de l'Ecole Centrale Paris (2002).
- [Moritomo 1997] Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda et A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **55**, R14725 (1997).
- [Müller 1979] K. A. Müller et H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [Nakayama 2001] H. Nakayama et H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1355 (2001).
- [Norton 2003] D. P. Norton, N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, J. D. Budai, L. A. Boatner, S. J. Pearton et R. G. Wilson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**(2), G19 (2003).
- [Ogale 2003] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene et T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).
- [Ohno 1998] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [Park 2002] W. K. Park, R. J. Ortega-Hertogos, J. S. Moodera, A. Punnoose et M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **91**, 8093 (2002).
- [Pearton 2004] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton et T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004).
- [Philipp 2004] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel, A. Erb ; L. Alff et R. Gross, *Acta Phys. Polonica A* **105**, 7 (2004).
- [Prellier 2003] W. Prellier, A. Fouchet et B. Mercey, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, R1583 (2003).
- [Quilty 2006] J. W. Quilty, A. Shibata, J. Y. Son, K. Takubo, T. Mizokawa, H. Toyosaki, T. Fukumura et M. Kawasaki, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027202 (2006).
- [Ranchal 2005] R. Ranchal, M. Bibes, A. Bartélémy, K. Bouzehouane, S. Guyard, E. Jacquet, J.-P. Contour, C. Pascanut, N. Dragoe et P. Berthet, *J. Appl. Phys.* **98**, 013514 (2005).

- [Rietveld 1967] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).
- [Rietveld 1967] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [Rodriguez 1990] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting*, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [Rybchenko 2005] S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi et M. Awano, *Phys. Rev. B* **72**, 054424 (2004).
- [Rybchenko 2006] S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi et M. Awano, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132509 (2006).
- [Sangaletti 2006] L. Sangaletti, M.C. Mozzati, P. Galinetto, C.B. Azzoni, A. Speghini, M. Bettinelli et G. Calestani, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 7643 (2006).
- [Sato 2000] K. Sato et H. Katayama-Yoshida, *Japan. J. Appl. Phys.* **39**, L555 (2000).
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A : Found. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976).
- [Sheng 1973] P. Sheng, B. Abeles et Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- [Shim 2005] J. H. Shim, T. Hwang, S. Lee, J. H. Park, S. J. Han et Y. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082503 (2005).
- [Shinde 2003] S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, J. R. Simpson, H. D. Drew, S. E. Lofland, C. Lanci, J. P. Buban, N. D. Browning, V. N. Kulkarni, J. Higgins, R. P. Sharma, R. L. Greene et T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **67**, 115211 (2003).
- [Shinde 2005] S. R. Shinde, S. B. Ogale, A. S. Ogale, S. J. Welz, A. Lussier, D. C. Kundaliya, H. Zheng, S. Dhar, M. S. R. Rao, R. Ramesh, Y. U. Izerda, N. D. Browning et T. Venkatesan, *cond-mat* 0505265 (2005).
- [Shklovskii 1984] B. I. Shklovskii et A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer, Berlin, (1984).
- [Stampe 2003] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Y. Xin et J. S. Parker, *J. Appl. Phys.* **93**, 7864 (2003).

- [Stampe 2002] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Y. Xin et J. S. Parker, *J. Appl. Phys.* **92**, 7114 (2002).
- [Suryanarayanan 2005a] R. Suryanarayanan, V. M. Naik, P. Kharel, P. Talagala et R. Naik, *Solid State Commun.* **133**, 439 (2005).
- [Suryanarayanan 2005b] R. Suryanarayanan, V. M. Naik, P. Kharel, P. Talagala et R. Naik, *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, 755 (2005).
- [Taguchi 1979] H. Taguchi, M. Shimada et M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **29**, 221 (1979).
- [Takeda 1986a] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/541**, 259 (1986).
- [Toby 2001] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [le Toquin 2003] R. le Toquin, Thèse 2895 « Réactivité, structure et propriétés physiques de $SrCoO_{2.5+\delta}$ et $La_2CoO_{4.0+\delta}$. Etude par diffraction des rayons X et neutrons *in situ* » de l'Université de Rennes I (2003).
- [Toyosaki 2004] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma et M. Kawasaki, *Nature Materials* **3**, 221 (2004).
- [Toyosaki 2005] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, et M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 182503 (2005).
- [Tsuda 1995] K. Tsuda et M. Tanaka, *Acta Crystallogr. A* **51**, 7 (1995).
- [Unoki 1967] H. Unoki et T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jap.* **23**, 546 (1967).
- [Viret 1997] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon et A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997).
- [Young 1996] R. A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr-Oxford University Press, (1996).
- [Zener 1951] C. Zener, *Phys. Rev.* **83**, 299 (1951).
- [Zhang 2002] J. Zhang, H. Tanaka et T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4378 (2002).

- [Zhao 2003] Y. G. Zhao, S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. Higgins, R. J. Choudhary, V. N. Kulkarni, R. L. Greene, T. Venkatesan, S. E. Lofland, C. Lanci, J. P. Buban ; N. D. Browning, S. Das Sarma et A. J. Millis, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2199 (2003).
- [Zhao 2005] T. Zhao, S. R. Shinde, S. B. Ogale, H. Zheng, T. Venkatesan, R. Ramesh et S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 126601 (2005).

Annexe



Enthalpie libre de formation de certains oxydes en fonction de la température.