

Les manganites à magnéto-résistance colossale

Des matériaux potentiels pour capteurs magnétiques

Bernard Raveau* professeur, directeur du laboratoire Crismat

Summary : *Colossal magnetoresistance manganites : potential materials for magnetic sensors*

The recent discovery of colossal magnetoresistance (CMR) manganites $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) with the perovskite structure, has shown their potentiality for magnetic storage for information. The optimisation of CMR properties requires a better knowledge of the mixed valence Mn(III)/Mn(IV), and of the crystal parameters such as the size of the interpolated cations and the size mismatch between these cations. The structural relationships, especially the Jahn Teller effect, but also the existence of charge ordering phenomena play a prominent role. The doping of manganese sites with transition elements such as cobalt, nickel or chromium, opens the route for the research of new CMR properties.

Mots clés : *Manganites magnéto-résistives, magnéto-résistance colossale, perovskites, oxydes magnétiques, stockage magnétique.*

Key-words : *Magnetoresistive manganites, colossal magnetoresistance, perovskites, magnetic oxides, magnetic storage.*

La découverte récente de magnéto-résistances « colossales » dans les manganites $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Pb, Ba$) de structure perovskite fait apparaître leur très grand intérêt pour le stockage magnétique de l'information. L'optimisation des propriétés CMR (colossal magnéto-résistance) de ces matériaux nécessite de mieux connaître le comportement de valence mixte du manganèse Mn(III)/Mn(IV), ainsi que les effets cristalochimiques tels que taille des cations en insertion et différences de taille de ces derniers. Les relations structure-propriétés, tout particulièrement l'effet Jahn-Teller mais aussi les phénomènes de mise en ordre des charges, qu'ils soient locaux ou à longue distance, jouent également un rôle important. Le dopage des sites manganèse par des éléments de transition tels que le chrome, le cobalt ou le nickel, ouvre une voie pour la recherche de nouvelles propriétés CMR.

La magnéto-résistance (MR) est définie comme la variation de la résistance électrique d'un matériau lorsqu'on le soumet à un champ magnétique H. Cette dernière est définie généralement par l'équation $MR = \Delta R/R_0 = (R_H - R_0)/R_0$ où R_0 et R_H représentent les résistances à une température donnée respectivement en l'absence de champ et sous un champ magnétique H. MR peut être positive ou négative. Cet effet est connu depuis longtemps ; ainsi, par exemple, tous les métaux présentent une magnéto-résistance, mais la valeur de MR est faible, c'est-à-dire voisine de quelques pour cent ; seuls les métaux ferromagnétiques ont une magnéto-résistance plus élevée, ainsi pour Co et Fe, MR est voisine de 15 %.

L'intérêt des matériaux magnéto-résistifs pour réaliser des capteurs de champs magnétiques est reconnu depuis longtemps. C'est, par exemple, le cas du Permalloy, alliage

contenant 80 % de nickel et 20 % de fer, dont la magnéto-résistance à température ambiante est faible, voisine de 3 %, mais qui a l'avantage de présenter cette variation de résistance sous un champ magnétique très faible, voisin du champ magnétique terrestre. C'est pour cette raison que IBM a réalisé des têtes de lecture de disques magnétiques en Permalloy. On comprend donc tout l'intérêt de ce type de matériau pour le stockage magnétique de l'information [1].

Plus récemment, de très grandes magnéto-résistances, appelées magnéto-résistances géantes, GMR (giant magnetoresistance), ont été observées par application d'un champ magnétique à des superréseaux magnétiques. Il s'agit de couches minces de deux ou plusieurs métaux empilés de telle sorte qu'une couche ferromagnétique alterne avec une couche non magnétique ou une couche antiferromagnétique (exemple Fe, Cr) [2, 3]. De cette façon, la magnéto-résistance peut être augmentée pratiquement d'un ordre de grandeur par rapport au Permalloy. A côté de ces matériaux GMR déposés sous forme de films minces, de la magnéto-résis-

* Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, 6, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex. Tél. : 02.31.95.12.12. Fax : 02.31.91.16.00.

tance géante a été observée pour des granules ferromagnétiques dispersées dans des films de métal paramagnétique (exemple Co-Cu) [4]. L'effet GMR des matériaux granulaires, aussi bien que des superréseaux métalliques en couches minces, résulte de l'aptitude du champ magnétique à changer et à contrôler la diffusion des électrons de conduction dans les métaux, par modification des interactions électron-orbite et spin-orbite. Le champ magnétique appliqué réoriente les moments magnétiques des composants dans une direction unique, si bien qu'il en résulte une transition d'un état désordonné des moments vers un état ordonné. La magnétorésistance correspond à la résistance supplémentaire, donc à la diffusion des électrons par les moments magnétiques non alignés en l'absence de champ magnétique.

La découverte récente, dans les oxydes de manganèse de type perovskite, de magnétorésistances proches de 100 %, appelées désormais « colossales » CMR (colossal magnetoresistances) [5-7], a déclenché un nombre considérable d'investigations sur ces matériaux, aussi bien sous la forme de monocristaux, que de céramiques ou de couches minces. La grande sensibilité de ces oxydes au champ magnétique fait en effet qu'ils sont tout à fait susceptibles de permettre la réalisation de capteurs très performants non seulement pour l'enregistrement magnétique mais également dans des domaines variés tels que celui de l'automobile [8].

L'effet CMR dans les perovskites $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$

Parmi les manganites de structure perovskite de formule générale $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, avec $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ et Ln étant un lanthanide, ceux pour lesquels $x = 0,30$ se sont rapidement révélés susceptibles de présenter les effets magnétorésistifs les plus considérables. C'est le cas par exemple des manganites $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ dont la résistance peut être diminuée de quatre à onze ordres de grandeur par application d'un champ magnétique de 6 teslas. Ainsi, par exemple, le composé correspondant à $x = 0,05$, qui présente une courbe de résistance $R(T)$ caractérisée par un maximum à $T_m = 90 \text{ K}$ (figure 1, courbe a) voit sa résistance maximale diminuée de 5 ordres de grandeur à 90 K par application

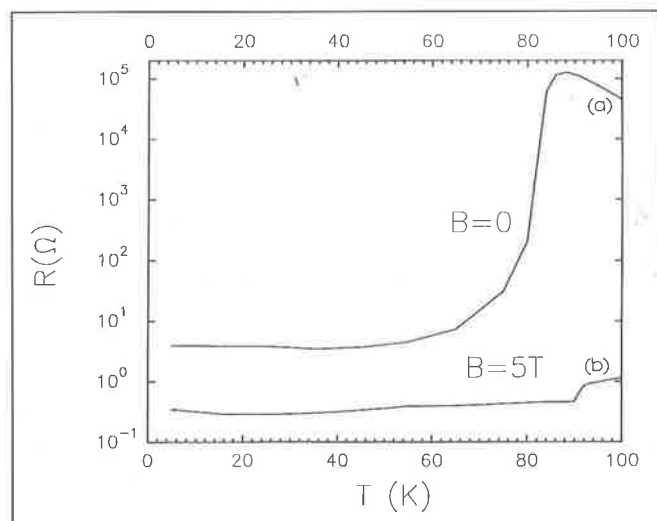


Figure 1 - Évolution de la résistance R en fonction de la température pour l'oxyde $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$: (a) $B = 0$; (b) $B = 5 \text{ T}$.

d'un champ magnétique de 5 T (figure 2, courbe b). Cet effet extrêmement élevé du champ magnétique conduit à une valeur de $\text{MR} \approx 100 \%$. Il nous paraît plus réaliste d'utiliser le rapport des résistances défini par la relation $\text{RR} = R_0/R_H$ à une température donnée. Ainsi, on constate que $\text{RR} = 10^5$ pour $x = 0,054$ à 90 K, alors qu'un métal classique, même s'il est GMR, est caractérisé par une RR voisine de 1,05. Ces premiers résultats montrent que les manganites se distinguent des métaux classiques par le fait que leur magnétorésistance est négative et que les ordres de grandeur ne sont plus comparables.

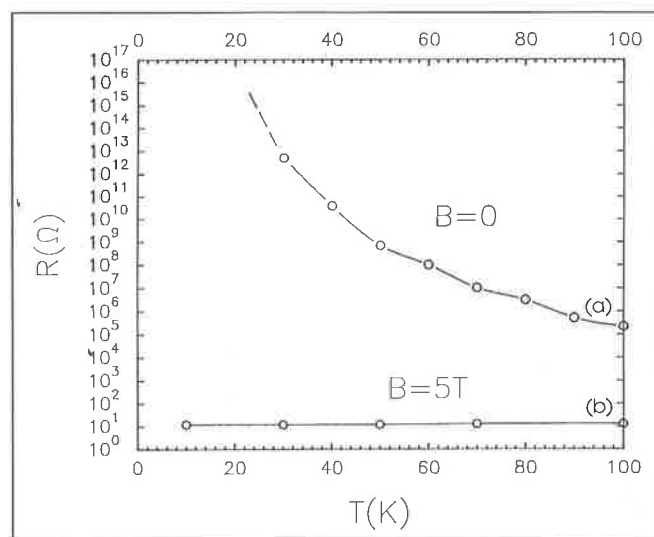


Figure 2 - Courbes $R(T)$ pour l'oxyde $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,26}\text{Sr}_{0,04}\text{MnO}_3$: (a) $B = 0$; (b) $B = 5 \text{ T}$.

D'une façon générale, ces oxydes présentent une courbe $R_0(T)$ caractérisée par un maximum à une température T_m qui marque une transition isolant-métal lorsque la température diminue (figure 1, courbe a). On note que, sous champ magnétique, le maximum est considérablement aplati et déplacé vers les hautes températures (figure 1, courbe b) ; il peut même disparaître pour des champs suffisamment élevés. L'existence d'une courbe $R_0(T)$ à maximum n'est pas indispensable à l'obtention d'un effet magnétorésistif. Un composé présentant en champ nul un comportement semi-conducteur classique peut présenter un effet CMR. C'est le cas par exemple de l'oxyde correspondant à $x = 0,04$ (figure 2) pour lequel l'application d'un champ magnétique de 5 T diminue la résistance d'un facteur 10^8 à 50 K, avec passage d'un comportement semi-conducteur sous champ nul (figure 2, courbe a) à un comportement métallique sous 5 T (figure 2, courbe b).

En fait, dans ces matériaux, les propriétés magnétiques et de transport électrique sont étroitement couplées. Les courbes d'aimantation $M(T)$ enregistrées sous 1,4 T pour les deux phases $x = 0,05$ et $0,04$ montrent qu'elles sont toutes deux caractérisées par une transition d'un état paramagnétique à haute température vers un état ferromagnétique à basse température (figure 3). La considération du seul oxyde $x = 0,05$ fait apparaître un fait important : la température de Curie T_C (figure 3) coïncide avec T_m (figure 1), c'est-à-dire que l'état métallique apparaît lorsque le matériau est ferromagnétique, alors que dans l'état isolant le matériau est paramagnétique. Pour $x = 0,04$, $R_0(T)$ ne manifeste pas de

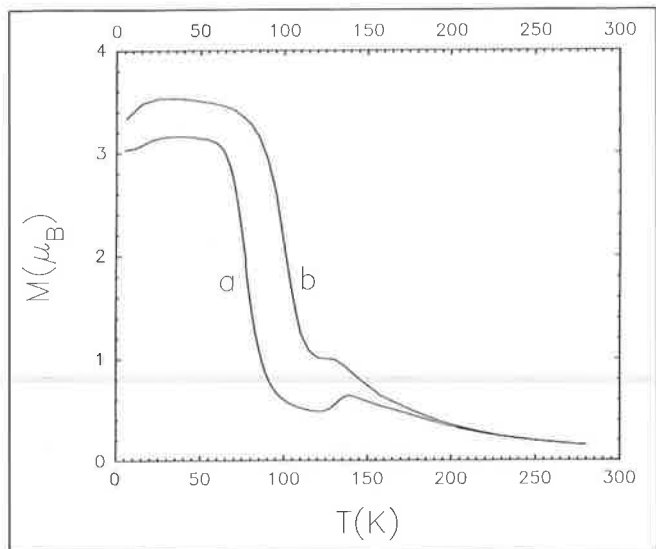


Figure 3 - Courbes $M(T)$ des oxydes $Pr_{0.70}Ca_{0.30-x}Sr_xMnO_3$: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,05$.

maximum sous champ nul, mais on montrerait que cette phase présente un maximum $R(T)$ sous 1,4 T, champ sous lequel est effectuée la mesure d'aimantation. On peut donc dire que, d'une façon générale, l'effet CMR se manifeste dans ces oxydes par une transition d'un état paramagnétique isolant vers un état ferromagnétique métallique sous l'action d'un champ magnétique.

Origine de l'effet CMR : valence mixte du manganèse et double échange

Les oxydes de manganèse $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ présentent la structure perovskite. Cette dernière, bien qu'elle ne corresponde pas à la perovskite cubique idéale (figure 4), peut être décrite par une charpente tridimensionnelle d'octaèdres MnO_6 partageant leurs sommets et formant des cavités dans lesquelles sont insérés les ions Ln^{3+} et A^{2+} . Très souvent, la structure de la perovskite est distordue. C'est le cas pour les manganites qui sont le plus souvent orthorhombiques à température ordinaire et dans lesquels intervient une distorsion supplémentaire due à l'effet Jahn-Teller du manganèse trivalent.

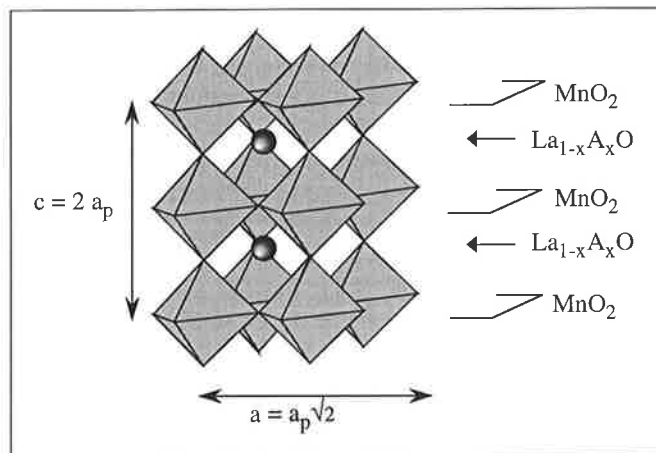


Figure 4 - Structure idéale de la perovskite $Ln_{1-x}A_xMnO_3$.

La formule chimique des manganites CMR implique pour le manganèse un état moyen d'oxydation intermédiaire entre III et IV. Ce dernier possède donc une valence mixte et il est indispensable de considérer les configurations électroniques $3d^4$ de Mn^{3+} et $3d^3$ de Mn^{4+} pour comprendre les propriétés physiques de ces composés. La considération du champ cristallin montre que, dans cet environnement octaédrique, il y a levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} et e_g . En ce qui concerne les espèces Mn^{4+} ($3d^3$), les trois orbitales t_{2g} seront à demi-occupées tandis que les deux orbitales e_g seront vides : l'ion Mn^{4+} ne présentera pas d'effet Jahn-Teller (figure 5a). Il n'en est pas de même pour l'ion Mn^{3+} qui est dans un état de haut spin et pour lequel les orbitales e_g ne sont occupées que par un seul électron (figure 5b). Dans ces conditions, il y a levée de la dégénérescence des orbitales e_g en deux niveaux dz^2 et dx^2-y^2 , seul dz^2 étant occupé (figure 5b). Il en résulte, pour les perovskites $LnMnO_3$ caractérisées par la seule présence de Mn^{3+} , une distorsion des octaèdres MnO_6 due à l'effet Jahn-Teller et, par suite, un ordre de l'orientation des orbitales dz^2 qui dicte les propriétés magnétiques de ces composés.

Dans une étude des perovskites de manganèse à valence mixte, Jonker [9] a montré que l'échange entre deux ions manganèse $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ est fortement ferromagnétique, alors qu'il est fortement antiferromagnétique entre deux ions $Mn^{4+} - Mn^{4+}$, et faiblement ferromagnétique pour le couple $Mn^{3+} - Mn^{3+}$.

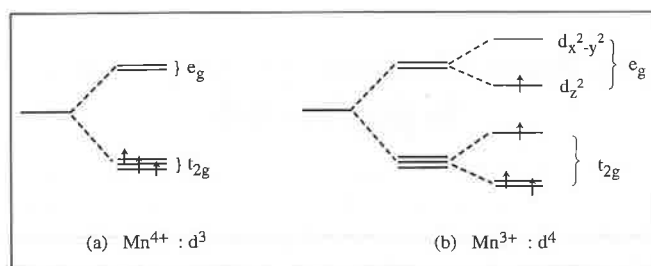


Figure 5 - Configuration électronique des ions Mn^{4+} ($3d^3$) et Mn^{3+} ($3d^4$) dans un champ cristallin octaédrique.

La théorie de Zener [10] constitue la base du modèle de double échange puisqu'elle établit une corrélation entre les propriétés ferromagnétiques et le caractère métallique de ces matériaux. Dans cette théorie, pour expliquer la conductivité métallique des oxydes de manganèse à valence mixte, un électron doit sauter d'une orbitale e_g de Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} . Ce saut ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'une orbitale p de l'oxygène qui sépare deux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} successifs. De ce fait, il s'agit d'un processus de transfert électronique avec sauts simultanés : un électron saute de l'orbitale e_g de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène, tandis que simultanément un électron de l'orbitale p de l'oxygène saute sur l'ion Mn^{4+} (figure 6). On a donc un système à deux niveaux couplés (hybridation) où l'électron est délocalisé sur les deux sites du manganèse. Dans cette théorie, le ferromagnétisme constitue l'état fondamental d'un système à transfert d'électrons : il est en effet supposé que le transfert s'effectue sans retournement de spin et que le spin de l'électron e_g est aligné avec le spin des électrons t_{2g} (règle de Hund).

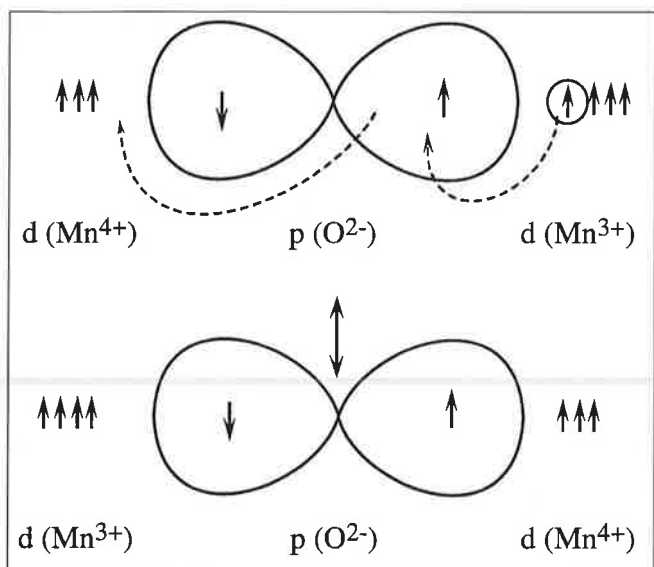


Figure 6 - Mécanisme de double échange selon la théorie de Zener.

A partir de ce modèle, il est donc aisé de comprendre que le couplage parallèle des spins favorise la délocalisation électronique et, par suite, entraîne une diminution importante de la résistivité dans l'état ferromagnétique par rapport à l'état paramagnétique. On comprend donc que l'effet CMR dans ces oxydes résulte du fait que l'application d'un champ magnétique induit un alignement des spins de la forme ferromagnétique qui entraîne une diminution de la résistivité.

Les facteurs cristalochimiques qui gouvernent les propriétés CMR

Pour comprendre et contrôler les propriétés magnétiques des manganites, deux paramètres doivent être pris en considération : la densité de porteurs positifs, d'une part, et le recouvrement des orbitales du manganèse et de l'oxygène d'autre part. Cette approche est commune à tous les oxydes et a été très largement appliquée récemment aux cuprates supraconducteurs à haute température critique.

La densité de porteurs positifs correspond au taux de manganèse tétravalent qui est introduit dans la matrice de la perovskite de manganèse trivalent LnMnO_3 . Du point de vue chimique, ce taux de porteurs positifs peut être augmenté en accroissant le taux x de cation divalent A ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) dans la formule $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$.

Le recouvrement des orbitales d du manganèse et des orbitales p de l'oxygène peut être modifié en variant la distance Mn-Mn entre deux octaèdres MnO_6 adjacents, mais aussi en changeant l'angle Mn-O-Mn, ce qui peut être obtenu en faisant varier la taille du cation en insertion (A, Ln).

L'effet de la taille du cation en insertion sur les propriétés magnétorésistives des manganites a été mis en évidence simultanément par plusieurs groupes [11-14]. Il est illustré sur la figure 7 par la série $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [13] qui montre bien la coïncidence des températures T_m et T_C évoquées plus haut pour une même valeur de x . Mais les traits les plus remarquables concernant ces courbes sont les suivants :

- (i) Le rapport de résistance $R_{(T_m)}/R_{(SK)}$, qui caractérise le pic de résistivité sur la courbe $R(T)$ (figure 7a), est extrême-

ment élevé pour un taux de dopage faible en strontium ($x = 0,05$). De plus, ce rapport décroît très vite lorsque x augmente, depuis $3,10^5$ pour $x = 0,05$ jusqu'à 170 pour $x = 0,10$.

- (ii) La température de Curie T_C (ou T_m) croît régulièrement lorsque x augmente (figure 7b).

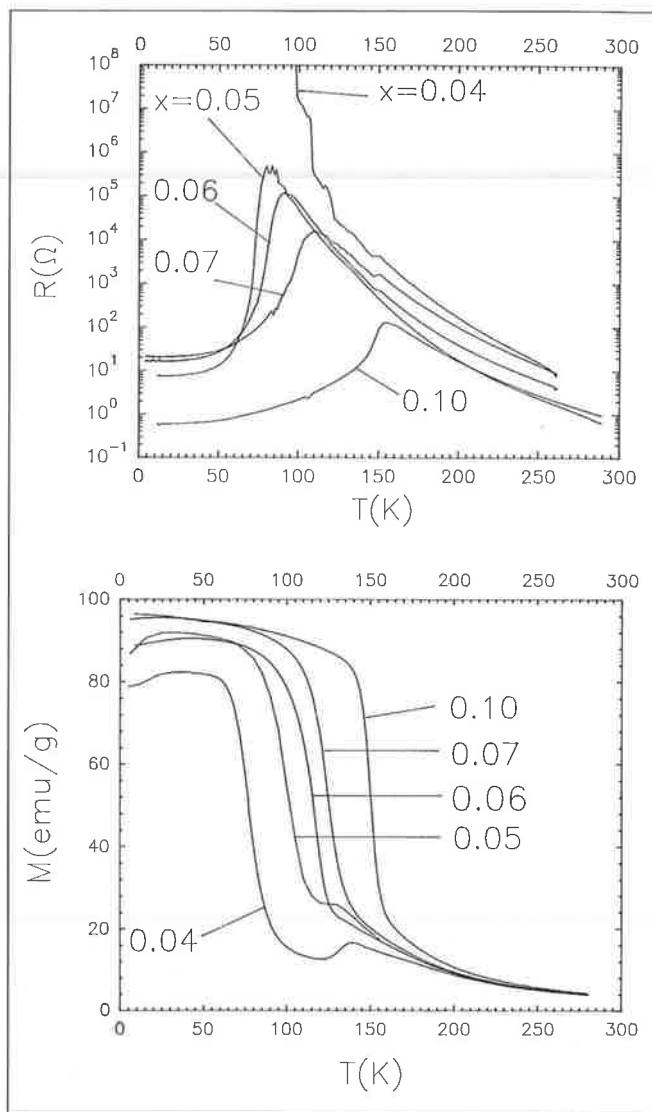


Figure 7 - Courbes $R(T)$ (a) et $M(T)$ (b) pour la série $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Ces résultats sont très importants car ils montrent que les propriétés de transport et magnétiques sont extrêmement sensibles à une très faible variation de la taille moyenne $\langle r_A \rangle$ du cation situé dans les cages perovskites.

Simultanément à l'influence de la taille du cation inséré, le taux de porteurs joue un rôle primordial. Il suffit pour s'en rendre compte de comparer la série $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ à la série $\text{Pr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [13], qui s'en distingue par une faible augmentation de son taux de porteurs positifs (0,34 charge positive par Mn au lieu de 0,30). Une évolution linéaire de T_C en fonction de $\langle r_A \rangle$ est observée pour ces deux séries, mais l'influence du taux de porteurs est spectaculaire : pour une même valeur de $\langle r_A \rangle$ les composés de la série $\text{Pr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ présentent une T_C plus faible d'environ 70 K que ceux de la série $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Ces effets de taille et de densité de porteurs ont été généralisés à de nombreux autres manganites, pour différents lanthanides Ln^{3+} . On en retiendra que la transition isolant-métal, et donc la T_C , peut être contrôlée en se basant sur le fait que, pour une valence moyenne donnée du manganèse, T_C augmente lorsque $\langle r_A \rangle$ augmente, alors que, pour une valeur fixe du rayon moyen $\langle r_A \rangle$, T_C décroît lorsque le taux de porteurs positifs augmente. Cette évolution apporte donc une contribution importante pour atteindre les effets CMR au voisinage de la température ambiante en vue d'applications.

En fait, la taille moyenne des cations en insertion et la valence mixte du manganèse ne sont pas les seuls facteurs qui gouvernent les propriétés des oxydes de manganèse de type perovskite. Récemment, Rodriguez-Martinez *et al* [15], étudiant les oxydes $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$, ont montré que, pour une même taille moyenne du cation en insertion, T_{max} (et donc T_C) décroît lorsque la différence de taille entre les cations répartis dans les cages perovskites augmente. Cette dernière implique une déformation locale des octaèdres et donc un « désordre » structural responsable de la diminution de T_C . Ainsi, par exemple, pour $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,11}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_3$, $T_C = 360$ K, alors que pour $\text{Sm}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{MnO}_3$, $T_C = 60$ K bien que pour ces deux phases $\langle r_A \rangle = 1,23$ Å. On voit donc qu'il faudra aussi tenir compte de ce troisième facteur cristallographique pour optimiser les propriétés CMR de ces matériaux.

Les oxydes $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$: mise en ordre des charges

Lorsque la valence mixte du manganèse est telle que le composé contient autant d'espèces Mn^{3+} que d'espèces Mn^{4+} , des propriétés magnétiques et de transport très différentes sont observées. C'est le cas des oxydes $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [16, 17] dont les courbes $R(T)$ (figure 8a) et $M(T)$ (figure 8b) font apparaître, à côté de la transition paramagnétique isolant (PMI)-ferromagnétique métallique (FMM) déjà décrite, une transition ferromagnétique métallique (FMM)-antiferromagnétique isolant (AFMI) à basse température.

Pour ces oxydes, on montre également que la taille moyenne du cation en insertion joue un rôle primordial sur les deux types de transition. On constate en effet que la température d'ordre T_N qui correspond à la transition AFMI-FMM augmente lorsque $\langle r_A \rangle$ décroît, tandis que T_C qui correspond à la transition FMM-PMI diminue avec $\langle r_A \rangle$. En d'autres termes, la décroissance de la taille moyenne du cation d'insertion favorise les états AFMI et PMI aux dépens de l'état ferromagnétique FMM.

Bien que leurs comportements électrique et magnétique soient différents de ceux des oxydes de manganèse $\text{Ln}_{0,70}\text{A}_{0,30}\text{MnO}_3$, les manganites $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ présentent également des propriétés CMR. De telles propriétés sont illustrées pour l'oxyde $\text{Pr}_{0,50}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ (figure 9) où l'on voit que sous 7 T une magnétorésistance négative est observée avec un rapport des résistivités pouvant atteindre 3 000 à basse température ($T \leq 150$ K). Cet effet dépend là

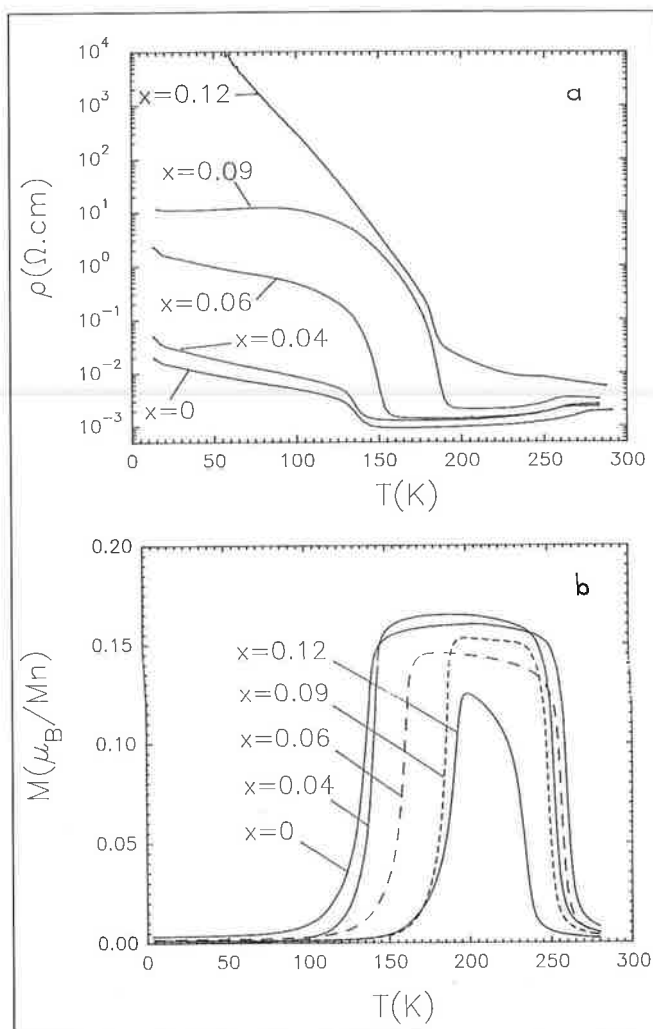


Figure 8 - Courbes $r(T)$ (a) pour les oxydes $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et courbes $M(T)$ (b) correspondantes ($10^2 T$).

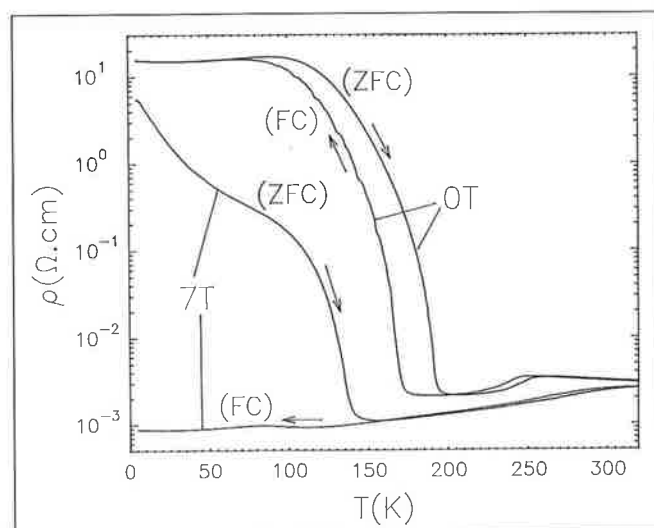


Figure 9 - Courbes $R(T)$ en champ nul et sous 7 T de l'oxyde $\text{Pr}_{0,50}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$. Les notations ZFC et FC correspondent respectivement au mode de refroidissement en champ nul et sous champ magnétique.

aussi de $\langle r_A \rangle$; ainsi, par exemple en l'absence de dopage au calcium, c'est-à-dire pour $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, le rapport des résistances ne dépasse pas 17. Nous notons, par ailleurs, que l'allure de la courbe $R(T)$ dépend du mode de refroidissement, sous champ ou en l'absence de champ magnétique.

De la même façon que la différence de taille des ions A influence les propriétés des phases $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$, elle influence également les valeurs de T_C et T_N des oxydes $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$. Ce dernier point a donné lieu à l'établissement de diagrammes de phases magnétiques complexes [18] qui ne seront pas discutés ici, bien que très importants pour comprendre les propriétés CMR de ces phases.

En fait, les propriétés particulières des phases $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$ sont étroitement liées à un phénomène de mise en ordre des charges à basse température. Ce phénomène qui correspond à une distribution ordonnée de type 1:1 des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} dans ces oxydes a été proposé très tôt pour l'oxyde $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [19]. En fait, le processus de mise en ordre est plus complexe que l'on pouvait l'attendre, comme en témoignent plusieurs études récentes par diffraction des neutrons et par microscopie électronique.

Transitions structurales : effet Jahn-Teller

Une question importante concerne les relations entre la structure et les propriétés des manganites. Les transitions magnétiques sont-elles directement liées à des transitions structurales ? Quel est le rôle de l'effet Jahn-Teller du manganèse dans les propriétés CMR ? Le phénomène de mise en ordre des charges est-il relié aux transitions magnétiques ? Telles sont les questions auxquelles il faudra répondre afin de comprendre les mécanismes qui président aux propriétés CMR de ces matériaux.

L'étude structurale du manganite $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$, qui présente des propriétés CMR avec une transition PMI-FMM à 170 K, donne un exemple de la grande complexité de ces matériaux. Son étude par diffraction des neutrons [20] fait apparaître clairement une variation abrupte des distances Mn-O à la transition. On constate, que dans l'état paramagnétique, la distorsion Jahn-Teller augmente lorsque la température diminue. Dans l'état ferromagnétique, cette distorsion existe encore mais ne varie pas de façon significative. Il est donc tout à fait clair que la transition PMI-FMM coïncide parfaitement avec la décroissance de l'effet Jahn-Teller. Cet effet, bien que statique, est en parfait accord avec la théorie développée par Millis [21] qui souligne le rôle important de l'effet Jahn-Teller dynamique dans les propriétés magnétiques et de transport de ces oxydes. En réalité, l'étude par microscopie électronique haute résolution de cette phase fait apparaître une plus grande complexité encore [22]. La symétrie réelle n'est pas orthorhombique, mais monoclinique, et surtout les images haute résolution suivant $[101]_0$ font apparaître des « défauts ponctuels » qui peuvent être corrélés à des phénomènes de clustérisation. En fait, il s'agit d'un phénomène d'ordre local des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} , qui entraîne une variation des distances Mn-O autour des atomes de manganèse.

Dans le cas des oxydes $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$, les phénomènes de mise en ordre des charges et des orbitales sont encore plus complexes et sont loin d'être totalement élucidés. Ils ne seront pas discutés ici bien qu'ils soient d'importance capitale pour la compréhension des propriétés de ces matériaux.

Dopage des sites manganèse

Bien que les mécanismes qui sont à l'origine des propriétés CMR soient encore l'objet de discussion, il est cependant clair que la structure électronique des espèces Mn(III) et Mn(IV) joue un rôle spécifique. En conséquence, ces propriétés devraient être considérablement modifiées par dopage des sites Mn par différents éléments. Le dopage des manganites $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ par du chrome, du cobalt ou du nickel [23-24] est un exemple spectaculaire de la modification des propriétés de ces matériaux, puisqu'il induit des propriétés CMR dans des matériaux qui, au départ, sont des isolants.

Ainsi par exemple le manganite $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, en raison de la petite taille des ions Ca^{2+} et Pr^{3+} et du phénomène d'ordre 1:1 des charges, ne présente pas de propriétés CMR. Il est isolant quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T. Le dopage par du chrome entraîne une disparition du phénomène d'ordre des charges, illustré par les courbes $R(T)$ (figure 10a) et $M(T)$ (figure 10b).

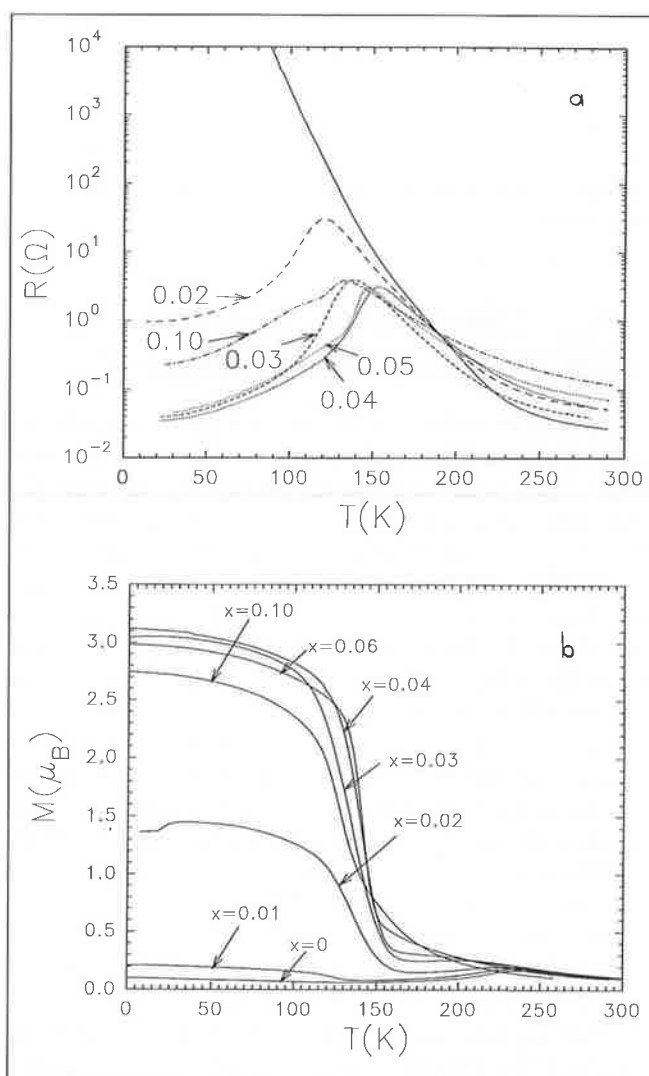


Figure 10 - Courbes $R(T)$ (a) et $M(T)$ (b) de la série $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Mais, le plus important pour les oxydes $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ est l'apparition d'un pic caractéristique d'une transition métal-isolant sur la courbe $R(T)$ (figure 10a). Une telle transition métal-isolant est tout à fait remarquable puis-

qu'elle n'a jamais été observée auparavant pour les manganites comportant des ions A de petite taille. Un autre trait, tout aussi remarquable, concerne la température de transition T_m qui augmente de façon significative lorsque la teneur en chrome augmente jusqu'à $T_m = 150$ K pour $x = 0,04$ et décroît ensuite pour $x > 0,04$ (figure 10a).

L'apparition de la transition métal-isolant est couplée à l'apparition d'une contribution ferromagnétique importante à basse température (figure 10b). On constate en effet une augmentation rapide du moment magnétique lorsque x augmente, atteignant ainsi $3 - 3,1 \mu_B$ pour x compris entre 0,03 et 0,06. Simultanément T_C augmente jusqu'à 150 K lorsque x augmente jusqu'à 0,06. Au-delà de ce taux de dopage, T_C et le ferromagnétisme tendent à décroître.

Cette transition d'un état isolant vers un état ferromagnétique métallique suggère que les échantillons ainsi dopés au chrome devraient présenter des propriétés CMR. L'effet CMR induit est, effectivement, spectaculaire, comme on peut le voir en comparant le manganite non dopé $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, qui n'est pas magnétorésistant même sous 7 T, avec les manganites dopés $Pr_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ (figure 11). Pour des taux de dopage très faibles ($x = 0,01$), qui correspondent à des isolants dans un champ nul, on observe des rapports de résistances élevés sous 7 T, $RR \approx 3.10^4$ à 60 K (figure 11a), bien que le phénomène d'ordre de charge ne soit pas totalement disparu. Aussitôt que la transition métal-isolant est obtenue, la valeur maximum RR décroît de façon significative, ainsi $RR = 40$ à 140 K pour $x = 0,06$ (figure 11b).

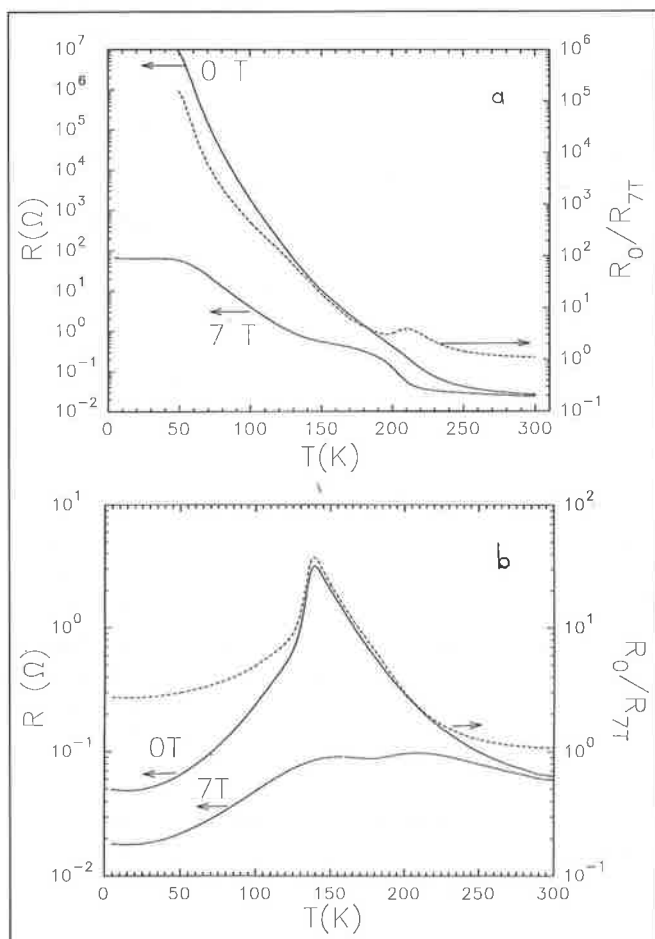


Figure 11 - Courbes $R_0(T)$, $R_{7T}(T)$ et $R_0/R_{7T}(T)$ pour les manganites dopés au chrome $Pr_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$: (a) $x = 0,01$; (b) $x = 0,06$.

Des résultats comparables sont obtenus dans le cas du dopage par le cobalt et le nickel. Ils montrent que les diagrammes de phases magnétiques précédemment établis dans le cas des manganites non dopés sont considérablement modifiés par le dopage des sites Mn.

Conclusion

Les oxydes de manganèse à valence mixte offrent un vaste domaine pour l'exploration des propriétés CMR. Les relations entre la liaison chimique, la structure et les propriétés exceptionnelles de ces matériaux sont encore loin d'être totalement comprises. Leur étude, comme celle des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique, se situe dans un cadre plus général que constituent les systèmes à électrons fortement corrélés. Bien qu'ils soient très prometteurs, ces matériaux sont loin d'être optimisés. Il ne faut en effet pas perdre de vue que les applications en stockage magnétique de l'information requièrent des variations notables de la résistance électrique par application de champs magnétiques faibles. Les effets enregistrés pour les manganites font appel à des champs magnétiques relativement élevés de l'ordre du ou de quelques teslas. Des progrès importants restent donc à faire qui nécessitent une collaboration étroite des chimistes et des physiciens dans ce domaine.

Références

- [1] Castera J.P., Lehureau J.C., Maillot C., *La Recherche*, **1994**, 267, p. 816.
- [2] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dan F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friedrich A., Chazeles J., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 2472.
- [3] Binash G., Grünberg P., Saurenbach F., Zin W., *Phys. Rev.*, **1989**, B 39, p. 4828.
- [4] Wang J.O., Xiao J.O., Jiang J.S., Chien C., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 3220.
- [5] Von Helmolt R., Holzapfel B., Schutz L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 2331.
- [6] Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y., *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, p. 1990.
- [7] Mac Cormack M., Jin S., Tiefel T., Fleming R.M., Philipps J., Ramesh R., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, p. 3045.
- [8] Dupas C., *La Recherche*, **1994**, 25, p. 1206.
- [9] Jonker G.H., Van Santen J.H., *Physica*, **1950**, 16, p. 337.
- [10] Zener C., *Phys. Rev.*, **1951**, 81, p. 440.
- [11] Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A.K., Rao C.N.R., *J. Solid State Chem.*, **1995**, 114, p. 297 et 120, p. 204.
- [12] Caignaert V., Maignan A., Raveau B., *Solid State Comm.*, **1995**, 95, p. 357 (1995); *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, p. 1089.
- [13] Maignan A., Simon C., Caignaert V., Raveau B., *Z. für Phys.*, **1996**, B 99, p. 305.
- [14] Radaelli P.G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.W., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, p. 444.
- [15] Rodriguez-Martinez L.M., Atfield J.P., *Phys. Rev.*, **1996**, B 54, R15622.
- [16] Tomioka Y., Asamitsu A., Moritomo Y., Kuwahara H., Tokura Y., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, p. 56.
- [17] Wolfman J., Simon C., Hervieu M., Maignan A., Raveau B., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 123, p. 413; *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 159, L299.
- [18] Raveau B., Maignan A., Martin C., Hervieu M., *Colossal Magnetoresistance and Related Properties*, C.N.R. Rao and B. Raveau Edit., World Scientific, Singapore, February 1998.
- [19] Kuwahara H., Tomioka Y., Asamitsu A., Tokura Y., *Science*, **1995**, 270, p. 961.
- [20] Caignaert V., Suard E., Maignan A., Simon C., Raveau B., *C. R. Acad. Sci.*, **1995**, 321, p. 515.
- [21] Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, p. 5144.
- [22] Hervieu M., Van Tendeloo G., Caignaert V., Maignan A., Raveau B., *Phys. Rev.*, **1996**, B 53, p. 14274.
- [23] Raveau B., Maignan A., Martin C., *J. Solid State Chem.*, **1997**, 130, p. 162.
- [24] Damay F., Martin C., Maignan C., Raveau B., *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, p. 965 et *J. Magn. Magn. Mater.* (sous presse).