

## Etude des Propriétés Magnétiques, Électriques et Optiques des Phases de Structure Pérovskite $\text{SrVO}_{2.90}$ et $\text{SrVO}_3$

PATRICK DOUGIER

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

JOHN C. C. FAN ET JOHN B. GOODENOUGH

*Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, Massachusetts 02173*

Received October 7, 1974

Les pérovskites  $\text{SrVO}_{2.90}$  et  $\text{SrVO}_3$  ont été étudiées par mesures de susceptibilité magnétique, de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de réflectivité optique. Les diverses propriétés mises en évidence sont décrites à partir d'un modèle comportant un recouvrement partiel de deux bandes d'énergie pour des états de pseudoparticules correspondant à 1 et 2 électrons  $\pi^*$  par ion vanadium. Un ferromagnétisme faible observé pour  $\text{SrVO}_3$  peut être interprété comme une onde de densité de spin ferromagnétique qui rappelle l'onde de densité de spin antiferromagnétique que comporte le chrome métallique.

The magnetic, electrical and optical properties of the perovskite-type phases  $\text{SrVO}_{2.90}$  and  $\text{SrVO}_3$  have been investigated. They have been explained by an overlapping band model corresponding to two pseudoparticle states with 1 and 2  $\pi^*$  electrons per vanadium ion. A weak ferromagnetism in  $\text{SrVO}_3$  can be interpreted to be due to a ferromagnetic spin-density wave analogous to the antiferromagnetic spin-density wave occurring in elemental chromium.

Au cours d'un travail antérieur nous avons signalé au sein du système  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  une évolution avec  $x$  d'un comportement d'électrons localisés vers des propriétés d'électrons collectifs (1 à 3). Le domaine d'existence de la phase pérovskite ne s'étendait pas toutefois jusqu'à  $x = 1$  ( $\text{SrVO}_3$ ) tout au moins dans nos conditions expérimentales. Plus récemment B. L. Chamberland et P. S. Danielson ont préparé  $\text{SrVO}_3$  par action de  $\text{SrO}$  sur  $\text{VO}_2$  sous haute pression et obtenu une pérovskite cubique de conductivité élevée et présentant au-dessus de 200 K un comportement paramagnétique de type Pauli (4).

Pour mieux connaître les pérovskites métalliques nous avons entrepris ici l'étude des propriétés magnétiques, électriques et optiques de deux compositions particulières  $z = 0.10$

et  $z = 0$  de la phase  $\text{SrVO}_{3-z}$  dont nous avons récemment effectué l'étude cristallographique (5).

### Resultats Experimentaux

Les échantillons pulvérulents de composition  $\text{SrVO}_3$  ( $z = 0$ ) ont été préparés par synthèse directe selon le schéma réactionnel:



en tube scellé d'or à 850°C sous une pression de 65 kb dans un appareillage de type belt (6).

Cette méthode qui ne met en jeu que de faibles quantités de produits s'avérait inopérante pour la synthèse de monocristaux de dimensions importantes exigés en particulier

pour les mesures de réflectivité optique. Nous avons alors opéré de la façon suivante :

Un cristal d'environ 20 mm de longueur et 7 mm de diamètre était obtenu par tirage selon la méthode Czochralsky-Kyropoulos à partir d'un bain fondu de composition  $2\text{SrO}-\text{V}_2\text{O}_3$  sous courant d'argon U (7). Il a ensuite été oxydé à température ambiante selon une réaction décrite par ailleurs (5). Nous appelons *A* le cristal ainsi obtenu.

Une fraction du cristal *A* a alors subi un recuit prolongé à  $T = 380^\circ\text{C}$  sous courant d'oxygène sec : soit *B* ce nouvel échantillon.

Les diffractogrammes de Laue des cristaux *A* et *B* sont caractéristiques de perovskites de symétrie cubique. Le paramètre de la maille est respectivement  $a_c = 3.8557 \pm 0.0005$  Å pour le cristal *A* et  $a_c = 3.8428 \pm 0.0003$  Å pour le cristal *B*. Cette dernière valeur est identique pratiquement à celle obtenue pour  $\text{SrVO}_3$  préparé sous haute pression ( $a_c = 3.8426 \pm 0.0003$  Å).

L'analyse thermogravimétrique sous courant d'oxygène effectuée sur une portion du cristal *B* montre que celui-ci comporte effectivement la composition  $\text{SrVO}_{3.00 \pm 0.01}$  ( $z = 0$ ); elle conduit à  $1000^\circ\text{C}$  au pyrovanadate  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

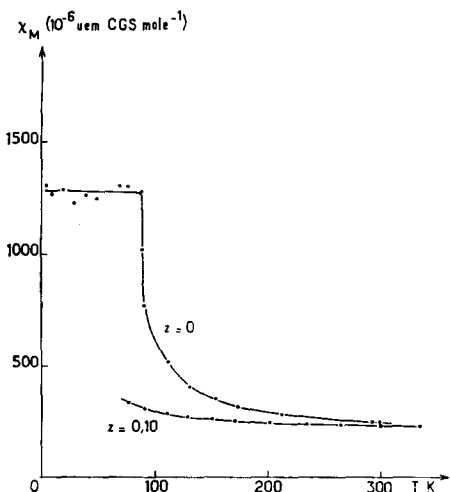


FIG. 1. Variation avec la température des susceptibilités molaires de  $\text{SrVO}_{2.90}$  ( $z = 0.10$ ) et  $\text{SrVO}_3$  ( $z = 0$ ).

L'analyse chimique et thermogravimétrique effectuée sur une fraction du cristal *A* conduit à la formulation  $\text{SrVO}_{2.90}$  ( $z = 0.10$ ).

La Fig. 1 donne la variation des susceptibilités magnétiques molaires  $\chi_M$  relatives à  $\text{SrVO}_{2.90}$  et  $\text{SrVO}_3$  (préparé sous haute pression). L'évolution des valeurs inverses est donnée à la Fig. 2.

Les valeurs de  $\chi_M$  obtenues sont comparées au Tableau I à celles extraites de travaux antérieurs.

Aux basses températures ( $4.2 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}$ ), la sensibilité de l'appareillage utilisé (magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner) a limité notre étude à la seule composition  $\text{SrVO}_3$ . Pour celle-ci une faible composante ferromagnétique apparaît ( $\sigma_0 \simeq 7 \cdot 10^{-3} \mu_B$ ). Celle-ci s'annule à une température  $T_C \simeq 85 \text{ K}$ ; l'allure de la courbe de variation semble caractériser une transition du second ordre (Fig. 3). Au-delà de  $T_C$  la susceptibilité décroît brutalement.

Pour les deux compositions  $\chi_M(T)$  tend au-dessus de 200 K vers un comportement indépendant de la température du type Pauli.

La résistivité  $\rho$  a été mesurée sur des fractions parallélépipédiques de cristaux *A* et *B*. Les variations thermiques de  $\rho$

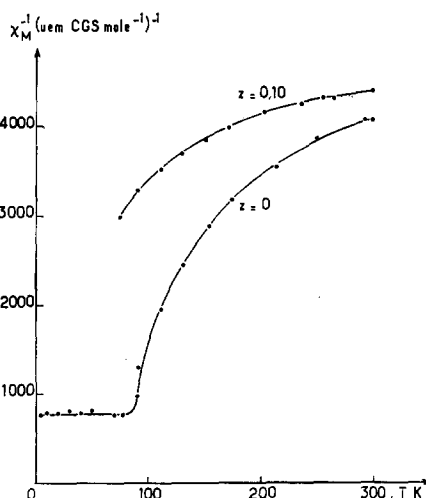


FIG. 2. Variation avec la température des susceptibilités molaires réciproques de  $\text{SrVO}_{2.90}$  et  $\text{SrVO}_3$ .

TABLEAU I  
SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES RELATIVES À SrVO<sub>2,90</sub> ET SrVO<sub>3</sub>

z	Susceptibilité magnétique molaire (uem mole <sup>-1</sup> )			Réf.
	4.2 K	77 K	295 K	
z = 0.10		333 · 10 <sup>-6</sup>	222 · 10 <sup>-6</sup>	ce travail ce travail (8)
z = 0	1300 · 10 <sup>-6</sup>	1300 · 10 <sup>-6</sup>	243 · 10 <sup>-6</sup>	
z = 0		888 · 10 <sup>-6</sup>	315 · 10 <sup>-6</sup>	(4)

représentées à la Fig. 4 comportent un coefficient  $d\rho/dT > 0$  caractéristique de métaux.

L'allure de ces courbes permet aisément de les paramétrer. Elle traduit une variation linéaire de la forme  $\rho = \rho_1 + \beta T^2$  (Fig. 5). Pour  $z = 0$   $\rho_1 = 0.7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$   $\beta = 7 \cdot 10^{-3} \mu \cdot \Omega \cdot \text{cm K}^{-2}$ , pour  $z = 0.10$   $\rho_1 = 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $\beta = 1.5 \cdot 10^{-3} \mu \cdot \Omega \cdot \text{cm K}^{-2}$ .

Un comportement similaire apparaît pour la résistivité sur barreau fritté dans le cas de SrVO<sub>3</sub> préparé sous haute pression (Fig. 6a); la différence observée pour les valeurs absolues des résistivités est imputable aux joints de grains. Il faut noter toutefois qu'en dessous de  $T \approx 100$  K, la conductivité reste sensiblement constante (Fig. 6b).

La Fig. 7 donne la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température.

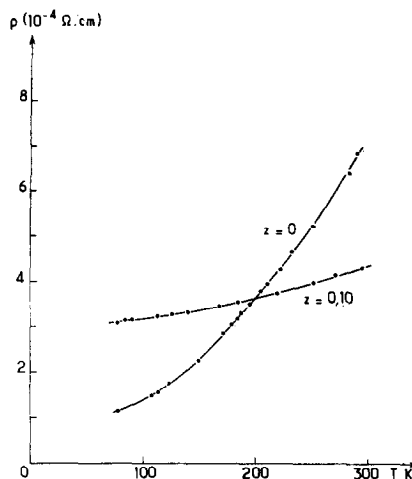


FIG. 4. Variation de la résistivité avec la température pour SrVO<sub>2,90</sub> (cristal A) et SrVO<sub>3</sub> (cristal B).

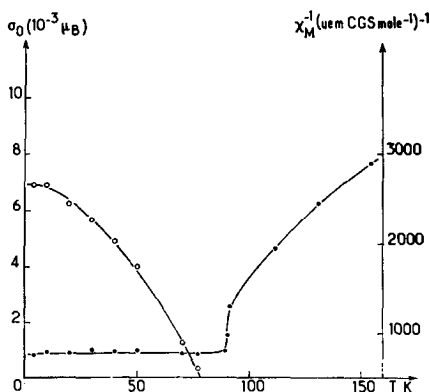


FIG. 3. Variation en fonction de la température de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité molaire réciproque de SrVO<sub>3</sub>.

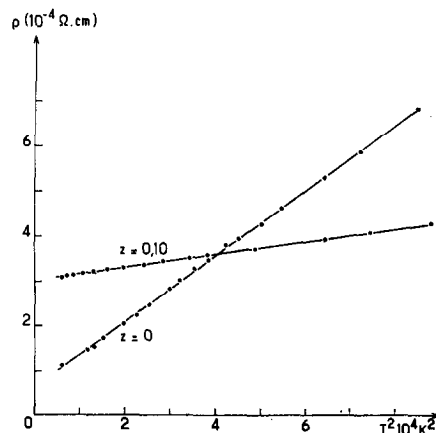


FIG. 5. Variation de la résistivité en fonction du carré de la température.

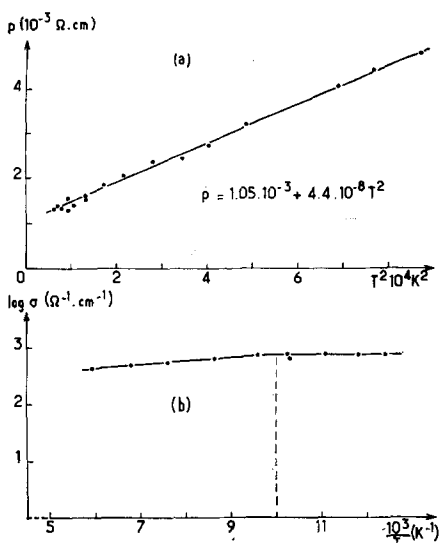


FIG. 6. Variation (a)—de la résistivité en fonction du carré de la température (b)—du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $\text{SrVO}_3$  préparé sous pression de 65 kb.

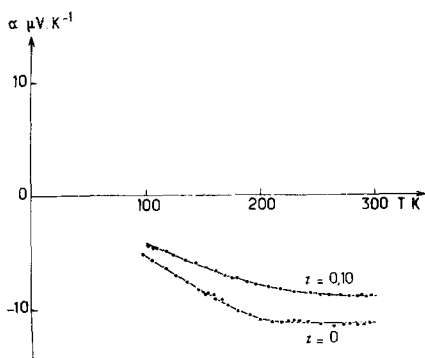


FIG. 7. Variation avec la température du coefficient Seebeck.

La réflectivité des cristaux *A* et *B* a été mesurée à température ambiante sur des surfaces non orientées cristallographiquement à incidence presque normale. L'orientation s'avérait en fait sans importance dans la mesure où les cristaux, de symétrie cubique, étaient optiquement isotropes. Une description détaillée de l'appareillage et des méthodes de détermination des constantes optiques est donnée dans la thèse de J.C.C. Fan (9).

Les spectres de réflectivité  $R(E)$  expérimentaux sont représentés aux Figs 8 ( $z = 0.10$ ) et 9 ( $z = 0$ ).

Les Figs 10 à 14 ont été obtenues à partir de ces deux courbes par analyse de Kramers-Kronig. Une méthode de dépendance angulaire a été employée pour déterminer les constantes optiques à 1,96 eV et 2,54 eV. Ces constantes ont été utilisées pour calculer le

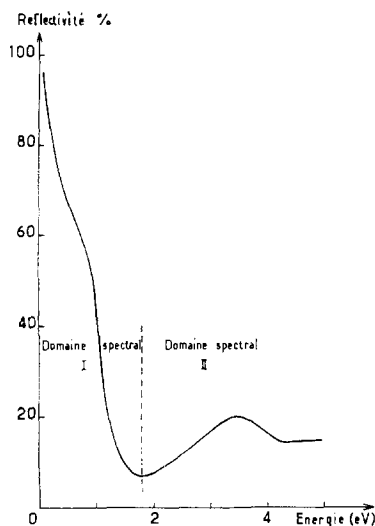


FIG. 8. Spectre de réflectivité à 300 K d'un cristal de  $\text{SrVO}_{2.90}$  obtenu par analyse de Kramers-Kronig.

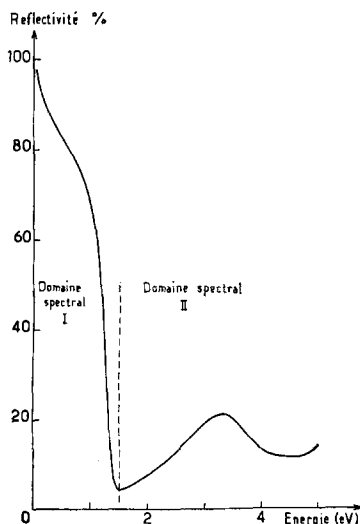


FIG. 9. Spectre de réflectivité à 300 K d'un cristal de  $\text{SrVO}_3$  obtenu par analyse de Kramers-Kronig.

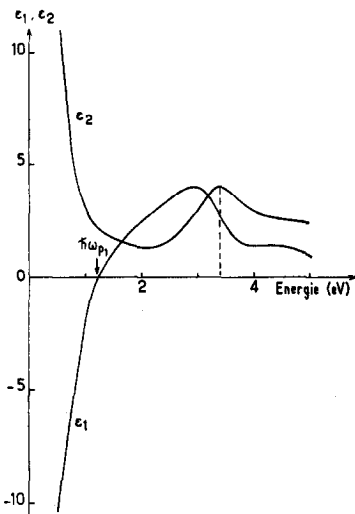


FIG. 10. Variation en fonction de l'énergie des photons incidents des parties réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la constante diélectrique  $\epsilon$  obtenues par analyse de Kramers-Kronig pour  $\text{SrVO}_{2.90}$ .

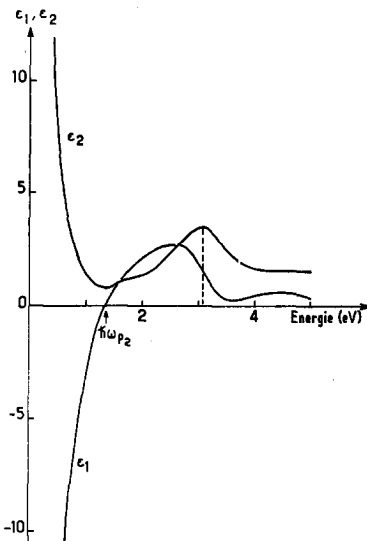


FIG. 11. Variation en fonction de l'énergie des photons incidents des parties réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la constante diélectrique complexe  $\epsilon$  obtenues par analyse de Kramers-Kronig pour  $\text{SrVO}_3$ .

paramètre d'extrapolation convenable tel que c'est décrit à la réf. (9).

Les Figs 10, 11 et 12 donnent les variations en fonction de l'énergie des photons incidents des parties réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la

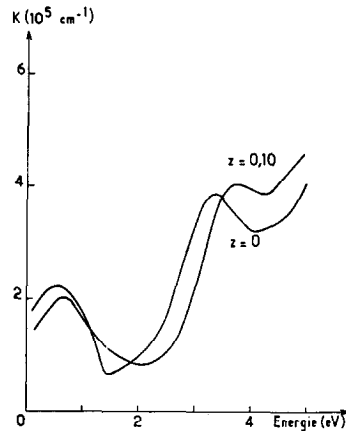


FIG. 12. Variation en fonction de l'énergie des photons incidents du coefficient d'absorption  $K$  obtenu par analyse de Kramers-Kronig.

constante diélectrique complexe  $\epsilon$  pour  $A$  et  $B$ , ainsi que de leur coefficient d'absorption  $K$ .

L'examen des spectres  $R(E)$  permet de décomposer le domaine spectral en deux régions situées de part et d'autre de l'énergie qui correspond au minimum de réflectivité (Figs. 8 et 9).

Dans le premier domaine (I), celui des faibles énergies (I.R.), les spectres relatifs à  $K$  comportent une bande d'absorption avec un maximum à 0.65 eV pour  $\text{SrVO}_{2.90}$  et 0.55 eV pour  $\text{SrVO}_3$  (Fig. 12).

Par ailleurs toujours dans le domaine I les courbes  $R(E)$  des Figs 8 et 9 comportent une décroissance abrupte de la réflectivité. Parallèlement  $\delta\epsilon_1/\delta E > 0$ ,  $\delta\epsilon_2/\delta E < 0$ , et  $\epsilon_1$  passe par zéro pour une valeur de  $\epsilon_2$  relativement faible (Figs 10 et 11). Ce comportement est caractéristique d'une résonance de plasma. Il est typique pour un semi-conducteur dégénéré ou un métal comportant une énergie de résonance de plasma inférieure à l'énergie correspondant à la première transition interbandes,  $\text{ReO}_3$  par exemple (10). L'énergie de plasma  $E_p = \hbar\omega_p$  correspond à  $\epsilon_1(E_p) = 0$ ; les valeurs de la fréquence de coupure  $\omega_p$  relatives aux deux échantillons  $A$  et  $B$  sont données au Tableau II. Le comportement optique de  $\text{SrVO}_{2.90}$  et de  $\text{SrVO}_3$  dans l'infrarouge s'avère donc dominé par une absorption due à des porteurs libres.

TABLEAU II  
DONNÉES OPTIQUES RELATIVES À SrVO<sub>2.90</sub> ET SrVO<sub>3</sub>

	Domaine I 0.05 < E(eV) < 1.8	Domaine II 1.8 ≤ E(eV) ≤ 5
SrVO <sub>2.90</sub> a <sub>c</sub> = 3.8557 Å	$\hbar\omega_{p1} = 1.20$ eV $E_n = 2.79$ eV $E_c = 0.48$ eV $\tau = 1.4 \cdot 10^{-15}$ s $n_c = 1.2/\text{at.} = 2.1 \cdot 10^{22}$ cm <sup>-3</sup> $m^* \simeq 3.7$ m $\mu_{\text{opt}} \simeq 0.7$ cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> 0.05 < E(eV) < 1.5	Pic de ε <sub>2</sub> (E) à 3.4 eV  1.5 ≤ E(eV) ≤ 5
SrVO <sub>3</sub> a <sub>c</sub> = 3.8428 Å	$\hbar\omega_{p2} = 1.36$ eV $E_n = 2.48$ eV $E_c = 0.16$ eV $\tau = 4.1 \cdot 10^{-15}$ s $n_c = 1/\text{at.} = 1.8 \cdot 10^{22}$ cm <sup>-3</sup> $m^* \simeq 3.9$ m $\mu_{\text{opt}} \simeq 1.9$ cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Pic de ε <sub>2</sub> (E) à 3.05 eV

Puisque la fréquence de plasma  $\omega_p$  comporte une constante diélectrique effective inconnue, elle ne peut être utilisée pour déterminer la mobilité optique et la masse effective des porteurs de charge. Nous avons donc eu recours à la méthode par ajustement d'oscillateurs (9). Dans cette méthode la paramètre de densité de porteurs  $\omega_n$  et la fréquence de collisions  $\omega_c$  sont définis par les relations :

$$\omega_n = \left( \frac{4\pi n_c e^2}{m^*} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\omega_c = \frac{e}{\mu_{\text{opt}} m^*} = 1/\tau \quad (3)$$

où  $n_c$  est la concentration en porteurs de charge  $e$ , de mobilité optique  $\mu_{\text{opt}}$  et de masse effective  $m^*$ ;  $\tau$  est le temps de relaxation des porteurs.

Les paramètres  $\omega_n$  et  $\omega_c$  ont été calculés à partir de la contribution des électrons libres à la constante diélectrique dans l'analyse par ajustement d'oscillateurs. Celle-ci s'exprime selon la relation de dispersion :

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \\ &= \epsilon_\infty - \frac{\omega_n^2}{\omega^2 + i\omega_c \omega} \\ &\quad + \sum_{j=1}^q \frac{S_j}{1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\Gamma_j(\omega/\omega_j)} \quad (4) \end{aligned}$$

Dans cette expression le premier terme représente une contribution constante à la partie réelle  $\epsilon_1$  des transitions électroniques à haute fréquence. Le second terme donne la contribution des électrons libres. Le troisième terme représente diverses contributions supplémentaires à l'intérieur du domaine spectral considéré: celles-ci sont dues soit aux vibrations de réseau qui ne sont pas à considérer dans ce cas, soit à des transitions interbandes d'électrons liés.  $S_j$ ,  $\Gamma_j$  et  $\omega_j$  représentent respectivement la force, l'amplitude et la fréquence du  $j$ ème oscillateur. Nous avons utilisé  $q = 6$  oscillateurs.

Les valeurs des énergies  $E_n = \hbar\omega_n$  et  $E_c = \hbar\omega_c$  qui s'en déduisent sont également reportées au Tableau II.

Dans l'hypothèse d'un modèle à une bande dans lequel tous les électrons externes participeraient à la conduction,  $n_c$  serait égal au nombre d'électrons  $d$  par unité de volume. Les valeurs de  $m^*$  et de  $\mu_{\text{opt}}$  qui découlent alors des relations (2) et (3) sont données au Tableau II.

Les temps de relaxation  $\tau$  se déduisent directement des valeurs de  $\omega_c$ . Bien que du même ordre de grandeur, les valeurs de  $\tau$  diffèrent d'une composition à l'autre. Il suffit pour s'en rendre compte de comparer les largeurs à mi-hauteur du pic de la fonction

perte d'énergie associée à l'existence d'oscillations de plasma (Fig. 13) (11, 12). Celle-ci définie par la relation :

$$\text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon} \right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (5)$$

est proportionnelle à la probabilité pour un électron rapide de perdre l'énergie  $\hbar \omega$  lors de la traversée de l'échantillon (13). On peut penser que l'élargissement et l'affaiblissement du pic relatif à SrVO<sub>2.90</sub> par rapport à celui de SrVO<sub>3</sub> résulte d'un abaissement de la mobilité optique  $\mu_{\text{opt}} = e\tau/m^*$  probablement par suite de l'existence de lacunes d'oxygène.

Le second domaine spectral considéré (II) est défini pour des énergies supérieures à celle qui correspond au minimum de réflectivité ( $E \geq 1.8$  eV pour SrVO<sub>2.90</sub> et  $E \geq 1.5$  eV pour SrVO<sub>3</sub>) (Figs 8 et 9). Il est caractérisé pour les deux échantillons par une bande d'absorption intense qui se traduit par un pic large dans la variation de  $\epsilon_2$  en fonction de l'énergie.

Les valeurs des énergies associées à ces pics de  $\epsilon_2$  sont reportées au Tableau II qui regroupe ainsi les principales caractéristiques de SrVO<sub>2.90</sub> et SrVO<sub>3</sub> déduites des mesures optiques.

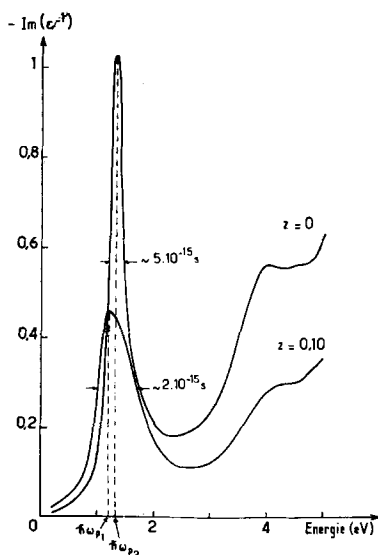


FIG. 13. Fonction perte d'énergie (analyse de Kramers-Kronig).

Il était intéressant de calculer le nombre effectif d'électrons par ion vanadium  $N_{\text{eff}}$  contribuant à l'absorption optique.  $N_{\text{eff}}$  a été déterminé à partir de la relation :

$$\int_0^{\omega_0} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \left( \frac{2\pi^2 N e^2}{m} \right) N_{\text{eff}} \quad (6)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes de vanadium par unité de volume et  $m$  la masse de l'électron libre; nous prendrons pour énergie limite considérée  $\hbar\omega_0 = 5$  eV (11).

La Fig. 14 représente la variation de  $N_{\text{eff}}$  en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous observons un accroissement rapide de  $N_{\text{eff}}$  au-delà de 2.8 eV environ pour SrVO<sub>2.90</sub>, de 2.4 eV pour SrVO<sub>3</sub>. Cet accroissement peut être attribué à l'existence de transitions interbandes dans la région II. Si l'on ôte de  $N_{\text{eff}}$  la contribution des transitions interbandes à  $E > 2.8$  eV pour SrVO<sub>2.90</sub> et  $E > 2.4$  eV pour SrVO<sub>3</sub>, il reste essentiellement la contribution des électrons  $d$  du vanadium; celle-ci devrait être pour des électrons libres de 1.2 électrons par atome de vanadium pour SrVO<sub>2.90</sub> ( $\text{SrV}_{0.2}^{3+}\text{V}_{0.8}^{4+}\text{O}_{2.90}$ ), de 1 électron pour SrV<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>. On s'aperçoit en fait que  $N_{\text{eff}}$  tend vers une saturation correspondant à des valeurs très nettement inférieures :  $N_{\text{eff}} \approx 0.23$  électron pour SrVO<sub>2.90</sub> et  $N_{\text{eff}} \approx 0.16$  électron pour SrVO<sub>3</sub>. Ce comportement n'est pas particulier aux phases

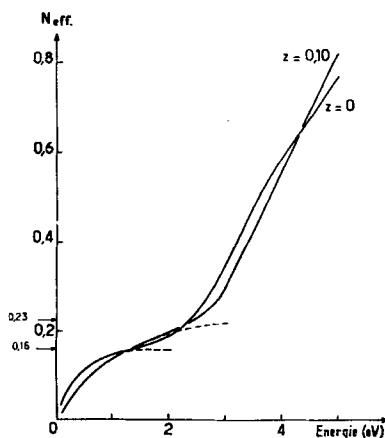


FIG. 14. Variation en fonction de l'énergie des photons incidents du nombre effectif d'électrons par ion vanadium contribuant à l'absorption optique.

$\text{SrVO}_{3-z}$  puisque H. W. Verleur et al. ont obtenu un résultat analogue pour la phase métallique de type rutile de  $\text{VO}_2$  (14).

### Discussion

L'un d'entre nous a proposé pour  $\text{SrVO}_3$  un schéma de bandes qui néglige le couplage spin-orbite et les corrélations électroniques. Celui-ci est représenté à la Fig. 15a (15).

La conductivité métallique ne peut être due à des électrons  $s$  et  $p$ , puisque le niveau de Fermi  $E_F$  tombe dans la large bande interdite entre le sommet de la bande  $\text{O}^{2-}: 2p_\pi \rightarrow \pi$  et les bandes Sr, V:  $sp \rightarrow \sigma^*$ . D'autre part les bandes  $\sigma^*$  correspondant aux états  $\text{V}^{4+}: e_g$  sont nettement plus élevées que  $E_F$  par suite du caractère très covalent de la liaison V-O de type  $\sigma$ . La conductivité métallique est donc due à des bandes  $\pi^*$  partiellement remplies.

L'existence d'une aimantation spontanée pour  $\text{SrVO}_3$  indique que le modèle de bandes de la Fig. 15a doit être modifié de manière à introduire les corrélations électroniques. Puisque le niveau de Fermi est situé entre le sommet de la bande  $\pi$  et le bas des bandes  $\sigma^*$ , le nombre d'électrons  $d$  par atome de vanadium est donné par le nombre d'oxydation  $4+$ . Si les électrons  $d$  sont localisés, la configuration  $\text{V}^{4+}: d^1$  est stabilisée par rapport à la configuration  $\text{V}^{3+}: d^2$  par une énergie  $U' < U$ . Les principales contributions à  $U'$  et  $U$  sont les énergies coulombiennes

associées à l'introduction d'un électron dans une orbitale  $d$  vide ( $U'$ ) ou dans une orbitale  $d$  occupée ( $U$ ) de l'ion  $\text{V}^{4+}$ . Pour des électrons  $d$  délocalisés, mais corrélés, les niveaux  $d^1$  et  $d^2$  sont élargis en bandes  $\pi^{*1}$  et  $\pi^{*2}$ . Si les corrélations sont relativement faibles, l'éclatement  $U'$  de ces bandes peut être inférieur à leur largeur  $w_b$ , comme nous l'avons représenté de façon schématique à la Fig. 15b.

Les résultats donnés par les mesures de réflectivité optique et de résistivité sont compatibles avec le schéma de bandes proposé à la Fig. 15b. La réflectivité optique à température ambiante met en évidence une absorption caractéristique d'électrons itinérants dans des bandes partiellement remplies, ce qui implique  $U' < w_b$ . Cependant si  $U' \neq 0$  on doit utiliser, au lieu d'un modèle à une bande, un modèle à deux bandes, et  $N_{\text{eff}}$  n'est plus le nombre d'électrons  $d$  par vanadium ( $n_c$ ), mais le nombre total d'électrons et de trous situés dans la partie des bandes  $\pi^*$  correspondant à un recouvrement. Le fait que la valeur de  $N_{\text{eff}}$  observée est beaucoup plus petite que  $n_c$  indique que le recouvrement des bandes est faible. Le coefficient de température métallique et la faible valeur de la résistivité électrique montrent que le recouvrement partiel des bandes subsiste à basse température.

La variation linéaire en fonction de  $T^2$  de la résistivité au-dessus de  $T_c$  s'explique dans le modèle proposé; une telle variation est en effet associée à une résistance dominée

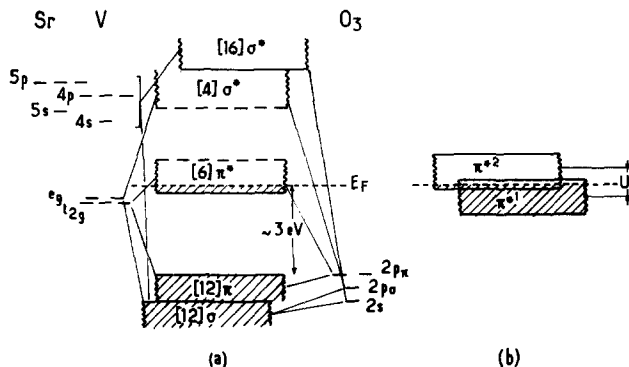


FIG. 15. Schéma de bandes de  $\text{SrVO}_3$ . (a) d'après la référence (15). (b) pour des états de pseudoparticules correspondant à 1 et 2 électrons  $\pi^*$  par ion vanadium dans  $\text{SrVO}_3$ .



par des collisions électrons-trous (16). La faible variation observée pour  $\log \sigma = f(1/T)$  vers 100 K (température voisine de  $T_C$ ) peut être associée à l'apparition de l'ordre magnétique.

La mobilité des porteurs  $\mu_{\text{op}}$ , de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , correspond également à une largeur de bande  $w_b \simeq U'$ . Dans ce cas on peut s'attendre, en particulier dans les oxydes de vanadium, à une compétition énergétique entre l'aimantation spontanée et l'instabilité du réseau qui tend à l'annuler (17). Ce fait peut expliquer l'instabilité chimique de  $\text{SrVO}_3$  et l'absence apparente d'aimantation spontanée pour  $\text{SrVO}_{2.90}$ .

Par exemple dans  $\text{VO}_2$  la formation de "clusters" moléculaires  $\text{V-O}_2\text{-V}$  à basse température entraîne l'appariement des spins dans une orbitale moléculaire (18). La stabilisation qui en résulte est diminuée de l'énergie  $U_{\text{e1}}$  due à la répulsion électrostatique entre deux électrons dans la même orbitale moléculaire. Dans la structure perovskite la formation de liaisons homopolaires  $\text{V-V}$  est impossible, la distance minimale cation-cation étant trop élevée ( $\simeq 5.5 \text{ \AA}$ ). En revanche cette structure pouvait être compatible éventuellement avec une dismutation  $\text{Sr}_2\text{V}^{3+}\text{V}^{5+}\text{O}_6$  nécessitant une énergie  $U'$ : une telle dismutation placerait en effet deux électrons dans deux orbitales  $3d$  différentes d'un même atome de vanadium. On eut pu la comparer à celle trouvée pour le fluorure  $\square\text{PdF}_3$  pour lequel les mesures magnétiques ont montré qu'il existait une dismutation  $\text{Pd}^{2+}\text{Pd}^{4+}\text{F}_6$  conduisant à la formation de "clusters"  $(\text{PdF}_6)^{2-}$  (19). Cependant une phase de ce type n'est pas compétitive dans le cas de  $\text{SrVO}_3$ , puisque le vanadium  $+V$  est trop petit pour être stabilisé en site octaédrique. Dans ces conditions la dismutation, si elle se produisait, ne peut entraîner une simple transformation sans diffusion, mais occasionnerait une décomposition en deux ou plusieurs phases. Cette remarque explique la facilité avec laquelle  $\text{SrVO}_3$  se décompose avec départ d'oxygène.

Le comportement particulier de la susceptibilité magnétique suggère également l'existence d'un éclatement  $U'$  des bandes  $\pi^{*1}$  et  $\pi^{*2}$  dû aux corrélations, dont la valeur est

proche de la largeur de bande moyenne  $w_b$ , conformément à la Fig. 15b. Si  $w_b$  était inférieur à  $U'$ , comme cela se produit pour de fortes corrélations, la susceptibilité paramagnétique devrait tendre vers une loi de Curie-Weiss (modifiée cependant par les éclatements de multiplets). Elle tend en fait au-dessus de 300 K vers un paramagnétisme indépendant de la température du type Pauli, accru par échange. Par ailleurs si  $U'$  était nettement inférieur à  $w_b$ , les corrélations seraient trop faibles pour entraîner une aimantation spontanée. Nous pouvons par conséquent conclure que les largeurs de bandes effectives sont  $w_b \simeq U'$ , comme nous l'avons représenté à la Fig. 15b, et que les conditions d'existence d'un magnétisme de bande spontané sont exactement remplies dans  $\text{SrVO}_3$ .

La nature de l'aimantation spontanée conduit à la même conclusion. Si une bande est au quart remplie au moins ( $n_i \leq \frac{1}{2}$ ), les corrélations électroniques sont ferromagnétiques (20). De fortes corrélations dans  $\text{SrVO}_3$ , pour lequel  $n_i = \frac{1}{3}$ , devraient donc entraîner un moment de spin ferromagnétique de  $1 \mu_B$  par mole (éventuellement modifié par une contribution orbitale pour des électrons localisés) (21); c'est le cas par exemple de  $\text{GdTiO}_3$  (22). Si le remplissage des bandes est tel qu'on peut prévoir des corrélations d'échange ferromagnétiques, le faible ferromagnétisme observé ne peut être attribué à une faible inclinaison de spins localisés couplés antiferromagnétiquement. Il pourrait cependant résulter d'une inclinaison des spins d'électrons couplés antiferromagnétiquement, si ceux-ci étaient délocalisés. On a montré que pour  $n_i = \frac{1}{2}$ , si la largeur de bande d'un composé ferromagnétique augmente, la nature de l'aimantation spontanée peut évoluer de la manière suivante: ferromagnétisme, onde de densité de spin ferromagnétique (FS), onde de spin antiferromagnétique (AFS), paramagnétisme de Pauli, comme le montre la Fig. 16 (20). Dans l'approximation des liaisons fortes, la largeur de bande est:  $w_b \simeq 2zb$ ; à la Fig. 16,  $w_b$  est remplacée par l'énergie de transfert  $b$  relative aux  $z$  plus proches voisins. Par conséquent, dans la mesure où les conditions pour un

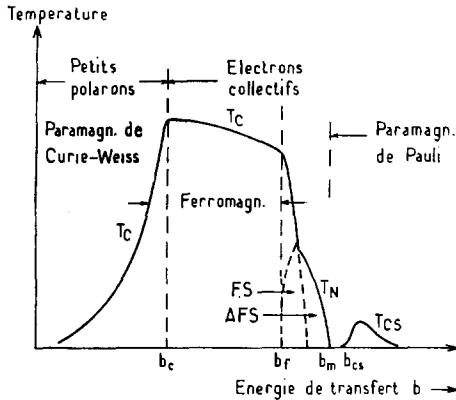


FIG. 16. Diagramme schématique de phases  $T$ - $b$  pour  $n_i = \frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{3}$  après la référence (20).

magnétisme spontané sont juste remplies ( $b \simeq b_m$ ), une onde du type AFS peut s'établir, même si les corrélations électroniques sont ferromagnétiques.

L'inclinaison de spins localisés couplés antiferromagnétiquement peut résulter de chacun des trois mécanismes suivants: l'échange anisotrope de Dzialoshinskii, l'anisotropie magnétique du cation, ou un échange entre spins localisés et spins mobiles (23 à 27). Les deux premiers mécanismes entraînent fréquemment un faible ferromagnétisme dans les perovskites  $ABO_3$  qui comportent une distorsion par rapport à la symétrie cubique. En fait, le ferromagnétisme faible a été observé aussi bien dans  $CaCrO_3$  qui comporte un antiferromagnétisme d'électrons délocalisés que dans  $LaCrO_3$  où l'antiferromagnétisme concerne des électrons localisés (28, 29). Nous avons effectué une étude cristallographique de  $SrVO_3$  à basse température, celle-ci a montré que la symétrie cubique était apparemment conservée jusqu'à 4.2 K. En effet, les raies de diffraction X à basse température ne comportent aucune modification sensible de profil, même aux grands angles. En outre aucune raie de surstructure susceptible d'impliquer un doublement de maille n'apparaît. Nous pouvons donc conclure que le ferromagnétisme faible n'est dû ni à un échange anisotrope ni à une anisotropie de l'ion.

Un échange entre spins localisés et spins mobiles exige la présence d'électrons mobiles,

condition qui est à l'évidence satisfaite dans  $SrVO_3$ . Si le nombre d'électrons mobiles est faible, les interactions entre spins localisés et spins mobiles sont ferromagnétiques et du type double échange de Zener. Dans un matériau où le nombre d'électrons mobiles est élevé, le couplage est antiferromagnétique et du type Ruderman-Kittel (30). La Fig. 14 montre que  $SrVO_3$  possède un petit nombre d'électrons itinérants, ce qui implique des couplages ferromagnétiques de double échange.

En plus de ceux-ci qui concernent les interactions entre spins localisés et mobiles, se produisent également des interactions entre spins localisés eux-mêmes. Dans un système comme  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  où les spins localisés sont associés à des électrons localisés, leur énergie est proportionnelle à  $\cos \theta$ ,  $\theta$  étant l'angle que forment entre eux les spins (31). D'autre part l'énergie de double échange est proportionnelle à  $\cos \theta/2$ . Si les couplages entre spins localisés sont antiferromagnétiques, la minimisation de l'énergie totale donne un angle d'inclinaison  $\theta_c$ . Dans le cas d'une onde de type AFS, l'énergie d'échange entre spins localisés n'est pas du type Heisenberg  $-J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j$ , car la théorie conventionnelle du superéchange n'est pas applicable. On ne peut exclure cependant que les corrélations ferromagnétiques entre spins localisés et spins mobiles sont responsables d'une composante ferromagnétique faible, et par suite d'une onde de type FS.

Il est intéressant de comparer les ondes FS de  $SrVO_3$  et AFS de  $LuNiO_3$ , pour lequel  $n_i = \frac{1}{2}$  (32). Dans chacun des deux composés un électron  $d$  par atome de transition occupe une bande dégénérée. De plus les conditions propres à une aimantation spontanée sont précisément remplies. Les structures cristallines sont semblables, mais  $LuNiO_3$  comporte une légère distorsion orthorhombique. Les deux composés sont des conducteurs métalliques. Ce qui les distingue est que pour  $SrVO_3$  on a des bandes  $\pi^*$  trois fois dégénérées ( $n_i = \frac{1}{2}$ ) et pour  $LuNiO_3$  des bandes  $\sigma^*$  deux fois dégénérées ( $n_i = \frac{1}{2}$ ). A haute température  $LuNiO_3$  suit une loi de Curie-Weiss, alors que  $SrVO_3$  est para-

magnétique de type Pauli; à basse température LuNiO<sub>3</sub> comporte une onde de densité de spin de type AFS, tandis que celle-ci semble du type FS pour SrVO<sub>3</sub>. Pour LuNiO<sub>3</sub> les corrélations entraînent un accroissement plus important de la susceptibilité. Il en résulte que  $b_o/b_m \lesssim 1$  pour LuNiO<sub>3</sub> est plus petit que  $b_\pi/b_m \lesssim 1$  pour SrVO<sub>3</sub>. Nous supposons alors que le petit domaine AFS stable pour  $n_l = \frac{1}{2}$  disparaît pour  $n_l = \frac{1}{3}$  (20). Toutefois le vecteur de l'onde de densité de spin est probablement déterminé par la surface de Fermi pour les deux matériaux, comme elle l'est pour le chrome métallique (21).

L'absence apparemment d'une aimantation spontanée dans SrVO<sub>2,90</sub> mérite attention. La simple introduction d'électrons dans la bande  $\pi^{*2}$  est supposée rétrécir les bandes et accroître la localisation électronique. On observe en effet un accroissement du paramètre  $a_c$ . Néanmoins, il semble qu'il y ait annulation de l'aimantation spontanée. De manière à comprendre ce comportement, il est nécessaire de considérer plus soigneusement la nature des lacunes d'oxygène grâce auxquelles les électrons supplémentaires ont été introduits.

Chaque lacune d'oxygène a deux vanadiums proches voisins. On peut penser que l'accroissement de  $a_c$  observé résulte des répulsions électrostatiques entre les deux ions vanadium et les quatre ions Sr<sup>2+</sup> adjacents à une lacune. Il n'est pas nécessaire de faire appel à la notion de localisation électronique. D'autre part chaque lacune d'oxygène interagit avec les électrons et les trous comme un centre d'impureté, abaissant ainsi le temps de relaxation  $\tau$ . C'est pourquoi la mobilité optique  $\mu_{opt} = e\tau/m^*$  est sensiblement plus faible dans SrVO<sub>2,90</sub>, comme on peut le voir au Tableau II. L'intersection des courbes  $\rho = f(1/T)$  de la Fig. 4 est compatible avec un nombre effectif d'électrons  $N_{eff}$  plus élevé, mais une mobilité optique  $\mu_{opt}$  et  $d\mu_{opt}/dT$  plus faibles pour SrVO<sub>2,90</sub>, les interactions avec les lacunes d'oxygène distribuées de façon statistique entraînant un accroissement de  $\tau^{-1}$ .

A travers une lacune d'oxygène le champ cristallin devrait stabiliser des orbitales diato-

miques  $\pi_L$  relatives aux deux atomes de vanadium adjacents. Un état diatomique à quatre électrons  $\pi_L^4$  correspond à un "cluster"  $V^{3+}-\square-V^{3+}$ , et tous les spins d'un "cluster" sont appariés. Chaque lacune d'oxygène se comporte donc comme un centre coloré qui piège deux électrons. Les orbitales  $\pi_L$  sont étendues à la lacune, mais également aux ions  $V^{3+}$  adjacents, de sorte que  $U_L$  est faible (comme  $U_{cl}$  des "clusters" moléculaires dans VO<sub>2</sub>). Une configuration  $\pi_L^4$  de spins appariés ne contribue ni à la susceptibilité magnétique ni à l'aimantation spontanée. Les états  $\pi_L^4$  se situent en-dessous du niveau de Fermi à la Fig. 15b et jouent un rôle d'états donneurs; les bandes  $\pi^{*1}$  et  $\pi^{*2}$  sont relatives aux orbitales  $d$  des atomes de vanadium qui ne sont pas adjacents à une lacune d'oxygène. Tant que les états donneurs sont occupés, le nombre d'électrons et de trous dans les bandes  $\pi^{*1}$  et  $\pi^{*2}$ , qui se chevauchent, reste égal, comme dans SrVO<sub>3</sub>. Si des électrons sont excités à partir des états donneurs, le rapport électrons/trous augmente. En l'absence d'excitation sensible d'électrons à partir des états donneurs en dessous de la température ambiante, la structure des bandes  $\pi^{*1}$  et  $\pi^{*2}$  devrait être identique à celle rencontrée dans SrVO<sub>3</sub>, si l'on ne tient pas compte des variations du rapport  $U'/w_b$  et des perturbations dues aux lacunes d'oxygène distribuées statistiquement.

Si, conformément à ce qui précède, le faible ferromagnétisme de SrVO<sub>3</sub> correspond à une onde de type FS résultant de conditions similaires à celles qui entraînent l'onde AFS dans le chrome métallique, l'introduction statistique de faibles quantités d'impuretés peut causer une perturbation suffisante pour que s'annule l'aimantation spontanée.

La valeur plus élevée de  $N_{eff}$  observée pour SrVO<sub>2,90</sub> à température ambiante ne traduit probablement pas une excitation appréciable d'électrons à partir des états donneurs à spins appariés. De telles excitations élimineraient les trous dans la bande  $\pi^{*1}$  et ajouteraient des électrons dans la bande  $\pi^{*2}$ , de sorte que  $N_{eff}$  ne serait guère modifié. Nous en concluons que  $N_{eff}$  est plus élevé, parce que le rapport  $U'/w_b$  est plus faible. Cette conclusion, qui est également

compatible avec les mesures de susceptibilité paramagnétique, n'est pas surprenante si le paramètre  $a_c$  plus grand dans  $\text{SrVO}_{2,90}$  résulte des répulsions électrostatiques à travers les lacunes d'oxygène. De telles répulsions devraient être compensées par des distances V-O plus courtes, et ainsi des liaisons V-O plus fortes. Puisque les largeurs des bandes  $\pi^*$  augmentent avec le caractère covalent des liaisons V-O, un rapport  $U'/w_b$  plus faible dans  $\text{SrVO}_{2,90}$  est possible.

Une attribution rigoureuse à des transitions particulières de l'absorption observée à 3.4 eV pour  $\text{SrVO}_{2,90}$  et 3.05 eV pour  $\text{SrVO}_3$  est difficile. Le niveau de Fermi se situe à peu près à mi-chemin entre les bandes  $\pi$  et les bandes  $\sigma^*$ , ce qui entraîne des énergies comparables pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ . Les pics relevés sur les courbes  $\varepsilon_2(E)$  sont en outre très larges ( $\approx 1$  eV).

Un couplage covalent plus important dû à de plus fortes liaisons V-O devrait accroître simultanément les énergies des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ . Les pics d'absorption optique sont donc déplacés dans  $\text{SrVO}_{2,90}$  dans une direction compatible avec un rapport  $U'/w_b$  plus faible.

## Conclusions

Malgré certaines difficultés que nous avons rencontrées pour l'analyse détaillée des résultats obtenus, les propriétés observées pour les phases  $\text{SrVO}_3$  et  $\text{SrVO}_{2,90}$  s'expliquent de façon cohérente à partir d'un modèle à deux bandes d'énergie correspondant à des états de pseudoparticules à 1 et 2 électrons  $\pi^*$  par ion vanadium, bandes que si recouvre partiellement.

Elles mettent en exergue le rôle joué par les corrélations électroniques, l'éclatement  $U'$  dû aux corrélations étant dans le cas de  $\text{SrVO}_3$  du même ordre de grandeur que la largeur de bande  $w_b$ . Ce résultat pourrait expliquer l'instabilité de ce composé signalée par ailleurs (5). Les instabilités de réseau fréquemment associées à  $U' \approx w_b$  dans les oxydes de vanadium se manifestent sans doute ici par la création spontanée de

lacunes d'oxygène entraînant la formation de "clusters" moléculaires  $V^{3+}-\square-V^{3+}$ .

Les propriétés magnétiques particulières de  $\text{SrVO}_3$  signalent la formation d'une onde de densité de spin ferromagnétique en dessous de la température de Curie  $T_C \approx 85$  K; celle-ci est peut être analogue à l'onde de densité de spin antiferromagnétique que comporte le chrome métallique à basse température. L'existence de lacunes d'oxygène distribuées statistiquement dans  $\text{SrVO}_{2,90}$  semble entraîner une perturbation suffisante pour annuler une telle aimantation spontanée.

## Remerciements

Les auteurs expriment leurs vifs remerciements au Professeur P. Hagenmuller pour sa large contribution dans la réalisation de ce travail.

## Bibliographie

1. P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **11** 177 (1974).
2. P. DOUGIER ET A. CASALOT, *J. Solid State Chem.* **2**, 396 (1970).
3. A. CASALOT, P. DOUGIER, ET G. VILLENEUVE, "Revue des Séminaires de Chimie de l'Etat Solide" (J. P. Suchet, éd.), 121 (1972).
4. B. L. CHAMBERLAND ET P. S. DANIELSON, *J. Solid State Chem.* **4**, 243 (1971).
5. P. DOUGIER, thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, 1975.
6. G. DEMAZEAU, thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, 1973.
7. T. B. REED ET E. R. POLLARD, *J. Crystal Growth* **2**, 243 (1968).
8. M. WOLLNIK, Dissertation, Technische Universität, Berlin, 1965.
9. J. C. C. FAN, Ph. D. Thesis, Harvard University, 1972.
10. J. FEINLER, W. J. SCOULER, ET A. FERRETTI, *Phys. Rev.* **165**, 765 (1968).
11. H. R. PHILIPP ET H. EHRENREICH, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
12. L. MARTON, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 172 (1956).
13. J. NOZIERES ET D. PINES, *Phys. Rev.* **113**, 1254 (1959).
14. H. W. VERLEUR, A. S. BARKER JR., ET C. N. BERGLUND, *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).
15. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).

16. W. G. BABER, *Proc. Roy. Soc., A* **158**, 383 (1937).
17. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).
18. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
19. N. BARTLETT, Symposium on Structural Inorganic Chem., Dalhousie Univ., Sept. 1-3, 1965, Extended Abstracts p. 30, The Chemical Inst. of Canada.
20. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des éléments de transition" (traduction de A. Casalot), Ed. Gauthier Villars, Paris, 1973.
21. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **39**, 403 (1968).
22. R. M. BOZORTH, H. J. WILLIAMS, ET D. E. WALSH, *Phys. Rev.* **103**, 572 (1956).
23. I. E. DZIALOSHINSKII, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
24. R. M. BOZORTH, *Phys. Rev. Letters* **1**, 362 (1958).
25. C. ZENER, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
26. P. W. ANDERSON ET H. HASEGAWA, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
27. P. G. DE GENNES, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
28. J. B. GOODENOUGH, J. M. LONGO, ET J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.* **3**, 471 (1968).
29. W. C. KOEHLER ET E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 100 (1957).
30. M. A. RUDERMAN ET C. KITTEL, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
31. G. H. JONKER ET J. H. VAN SANTEN, *Physica* **16**, 337 (1950).
32. G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, ET J. B. GOODENOUGH, *C.R. Acad. Sci.* **272C**, 2163 (1971).