

Evolution des Propriétés Cristallographiques, Electriques et Magnétiques au Sein du Système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

PATRICK DOUGIER ET PAUL HAGENMULLER

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

Received December 10, 1974

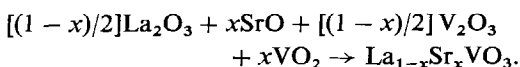
The crystallographic, electrical, and magnetic properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ have been investigated as a function of x . An insulator \rightleftharpoons métal transition appears for $x \simeq 0.225$; it may be described as a Mott-Anderson transition in an impurity band.

L'évolution des propriétés cristallographiques, électriques et magnétiques au sein du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ a été étudiée en fonction du taux de substitution x . Elle met en évidence une transition isolant \rightleftharpoons métal pour $x \simeq 0.225$; celle-ci est décrite comme une transition de type Mott-Anderson dans une bande d'impureté.

Les systèmes d'oxydes ternaires du vanadium comportant la structure perovskite ont été peu étudiés jusqu'ici. Reuter et Wollnik, étudiant le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, ont préparé une série de cristaux correspondant à $0 \leq x \leq 0.50$, dont la résistivité diminuait avec x (1). Au cours d'un travail antérieur relatif à ce même système, nous avons nous-mêmes mis en évidence une évolution des propriétés des électrons qui devenaient itinérants lorsque x croissait (2). Sur la suggestion de Mott, nous avons repris et développé cette étude avec l'intention de préciser la nature de l'évolution de l'état d'électrons d localisés qui est celui de LaVO_3 vers un état collectif (3).

Resultats Experimentaux

Le processus réactionnel utilisé est le suivant:



Des mélanges correspondant à $0 < x < 1$ ont été intimement broyés en boîte à gants ultra-sèche, de manière à éviter l'hydratation de l'oxyde SrO. Ils ont ensuite été traités à

1400°C en tubes de platine scellés sous argon U, pendant 48 heures. Les traitements thermiques, renouvelés plusieurs fois et entrecoupés de broyages en boîte à gants, ont été suivis d'une trempe à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique à température ambiante met en évidence trois domaines successifs correspondant aux compositions : $0 < x \lesssim 0.23$; $0.23 < x \lesssim 0.40$, et $0.40 < x < 1$.

Les diffractogrammes relatifs aux compositions $0 < x \lesssim 0.23$ ont été indexés à l'aide d'une maille orthorhombique de type GdFeO_3 (groupe d'espace $Pbnm$, D_{2h}^{16}), ceux relatifs à $0.23 < x \lesssim 0.40$ d'une maille rhomboédrique de type LaCoO_3 (groupe d'espace $R\bar{3}c$, D_{3d}^6). Pour $x > 0.40$ les spectres comportent outre les raies de diffraction de la phase limite ($x = 0.40$) des raies supplémentaires dont les plus intenses peuvent être attribuées à l'orthovanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$; ce résultat est significatif de la tendance à la dismutation du vanadium +IV, tendance d'autant plus marquée que le taux en strontium est plus élevé.

Le diagramme de phases température-composition représenté à la Fig. 1 montre que les phases mises en évidence à 300°K pour $x < 0.40$ correspondent aux variétés allotropiques M_I et R de LaVO_3 (4).

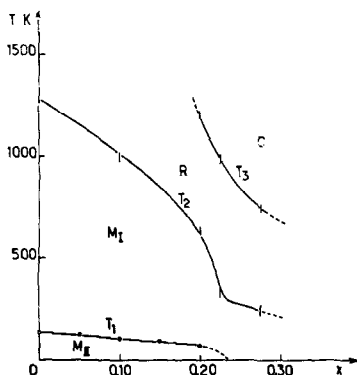


FIG. 1. Diagramme de phases température-composition.

Nous avons représenté à la Fig. 2 l'évolution avec x des paramètres de la pseudomaille orthorhombique pour la phase M_I et de la maille multiple hexagonale pour la phase R .

Le diagramme de la Fig. 1 comporte, outre les domaines définis par l'évolution avec x des température T_1 et T_2 associées respectivement aux transitions pseudo-quadratique \rightleftharpoons pseudocubique ($M_{II} \rightleftharpoons M_I$) et pseudocubique \rightleftharpoons rhomboédrique ($M_I \rightleftharpoons R$) de LaVO_3 , un domaine de symétrie cubique qui apparaît à une température T_3 (3-5). La

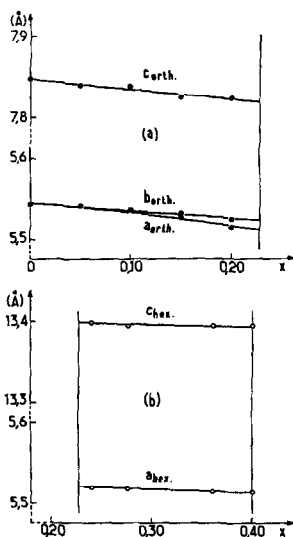


FIG. 2. Variation en fonction de la composition: (a) de la pseudomaille orthorhombique de la phase M_I ; (b) de la maille multiple hexagonale de la phase R .

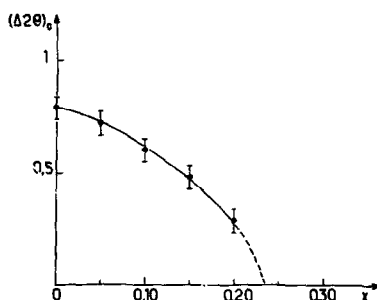


FIG. 3. Variation en fonction de x de l'éclatement extrapolé à 0°K ($\Delta 2\theta$)₀ des raies de diffraction d'indices 220 et 004 de la pseudomaille orthorhombique de M_I .

température relativement élevée à laquelle se produit cette dernière transition n'a permis sa mise en évidence que pour $x \geq 0.20$.

La température T_1 décroît linéairement avec x jusqu'à $x = 0.20$ ($dT_1/dx \approx -3^\circ$ par atome % de Sr). La courbe représentée à la Fig. 3 donne l'évolution en fonction de x à 0°K de l'éclatement ($\Delta 2\theta$)₀ dû à la transition $M_I \rightleftharpoons M_{II}$ des raies de diffraction d'indices 004 et 220 de la pseudomaille orthorhombique de M_I ; les points ont été obtenus en extrapolant jusqu'à 0°K les courbes $\Delta 2\theta = f(T)$ pour des valeurs de $x \leq 0.20$. ($\Delta 2\theta$)₀ tend vers 0 pour $x \approx 0.23$. On peut donc admettre que T_1 décroît rapidement au-delà de $x = 0.20$, comme l'illustre l'extrapolation proposée à la Fig. 1.

La conductivité électrique a été mesurée sur barreaux frittés selon la technique des "quatre

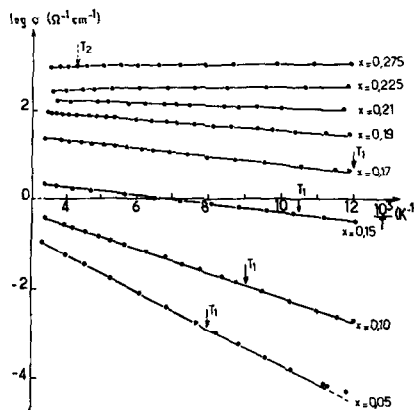


FIG. 4. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température absolue.

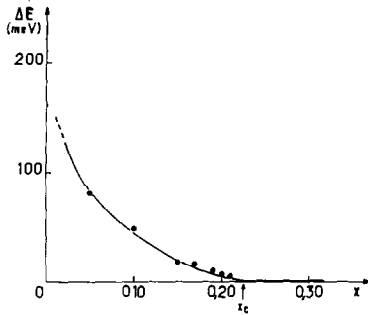


FIG. 5. Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition dans la phase M_I .

pointes alignées" (6, 7). Elle varie de façon très sensible avec le taux de substitution du lanthane par le strontium. Pour de faibles teneurs en ions Sr^{2+} la conductivité dans les phases M_I et M_{II} augmente exponentiellement avec la température; en revanche, pour les teneurs élevées en Sr^{2+} , le rapport $d\sigma/dT$ change de signe pour la phase M_I , devenant négatif au voisinage de $x_c \approx 0.225$. Nous avons représenté à la Fig. 4 les courbes $\log \sigma = f(T^{-1})$ relatives à quelques compositions. Contrairement à ce qui se produit pour $LaVO_3$ lui-même elles ne comportent aucune discontinuité à T_1 (3).

L'énergie d'activation ΔE est la même pour les deux phases M_I et M_{II} . Il semble

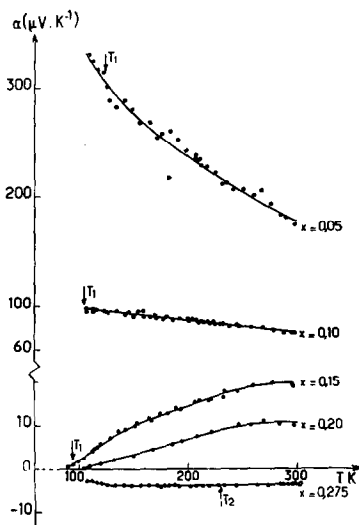


FIG. 6. Variation thermique du coefficient Seebeck.

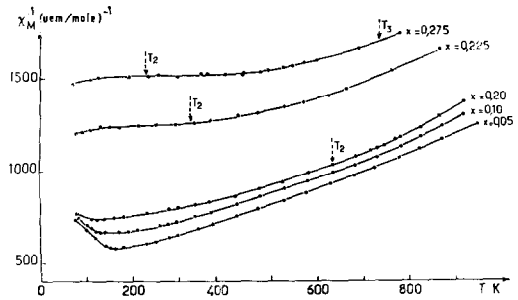


FIG. 7. Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire.

cependant que $d\sigma/dT$ tende à diminuer aux très basses températures ($T < 100^\circ K$). ΔE décroît très rapidement avec x et tend vers 0 pour $x_c \approx 0.225$ dans la phase M_I (Fig. 5).

Remarque. Il ne faut pas perdre de vue que les mesures de conductivité ont été effectuées sur barreaux frittés, de sorte que devrait être prise en considération en toute rigueur l'existence d'une barrière de potentiel aux joints de grains introduisant une faible énergie d'activation. Nous observerons toutefois que $x = 0.225$ correspond à des points remarquables dans l'évolution des propriétés cristallographiques.

Les variations thermiques du coefficient Seebeck α mesuré sur des fractions des barreaux frittés destinés aux mesures de conductivité sont représentées à la Fig. 6 pour quelques compositions caractéristiques.

La susceptibilité magnétique des échantillons a été déterminée à l'aide d'une balance de Faraday et d'un magnétomètre de type Foner (8, 9).

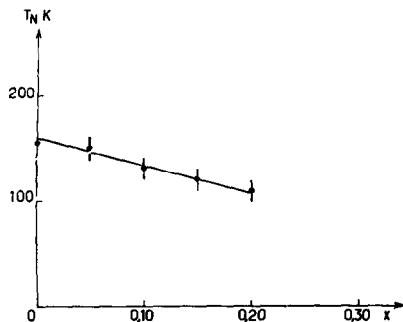


FIG. 8. Variation avec x de la température de Néel.

TABLEAU I

| x | $T(^{\circ}\text{K})$ | $d\chi_M^{-1}/dT$ | $ \theta_p (^{\circ}\text{K})$ | $C_M(\text{uem.K/mole})$ | $P_{\text{exp}}(\mu_B)$ | $P_{\text{théor}}(\mu_B)$ |
|-------|-----------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 0 | $T_N < T < 420$ | \nearrow | — | — | — | 2.83 |
| | $420 \leq T < 800$ | <i>C.W.</i> | 400 | 1.18 | 3.07 | |
| | $T > 840$ | <i>C.W.</i> | 200 | 1.00 | 2.83 | |
| 0.05 | $T_N < T < 300$ | \nearrow | — | — | — | 2.78 |
| | $300 \leq T \leq 680$ | <i>C.W.</i> | 460 | 1.18 | 3.07 | |
| | $T > 680$ | <i>C.W.</i> | 160 | 0.95 | 2.76 | |
| 0.10 | $T_N < T < 300$ | \nearrow | — | — | — | 2.74 |
| | $300 < T < 680$ | <i>C.W.</i> | 600 | 1.26 | 3.17 | |
| | $T > 680$ | <i>C.W.</i> | 100 | 0.79 | 2.51 | |
| 0.20 | $T_N < T < 380$ | \nearrow | — | — | — | 2.65 |
| | $380 \leq T < 640$ | <i>C.W.</i> | 700 | 1.30 | 3.23 | |
| | $T > 640$ | \nearrow | — | — | — | |
| 0.225 | $T_N < T < 130$ | \searrow | — | — | — | 2.62 |
| | $130 \leq T \leq 300$ | Pauli | ∞ | — | — | |
| | $T > 300$ | \nearrow | — | — | — | |
| 0.275 | $T < 130$ | \searrow | — | — | — | 2.57 |
| | $130 \leq T < 450$ | Pauli | ∞ | — | — | |
| | $T > 450$ | \nearrow | — | — | — | |

C.W. = Curie-Weiss ($d\chi_M^{-1}/dT$ constante).

La Fig. 7 donne les variations en fonction de la température des susceptibilités magnétiques molaires réciproques relatives à quelques compositions.

Les phases correspondant à $x \leq 0.20$ sont antiferromagnétiques à basse température. La température d'ordre T_N diminue linéairement avec x selon la même loi que la température de transition cristallographique $T_1(dT_N/dx \simeq dT_1/dx \simeq -3^{\circ}$ par atome % de Sr) (Fig. 8). Aucune composante ferromagnétique σ_0 mesurable n'est observée en dessous du point d'ordre sauf au voisinage immédiat de $x = 0$ (3).

Aucun ordre magnétique n'apparaît clairement entre 100°K et la température de l'hélium liquide pour les compositions $x > 0.20$, c'est-à-dire riches en strontium, étudiées.

Le comportement de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique s'avère complexe. Aucun accident remarquable sur les courbes $\chi_M^{-1}(T)$ ne peut être associé aux transitions cristallographiques observées (T_2, T_3) (Fig. 7). Les principales caractéristiques des courbes obtenues sont rassemblées au Tableau I; nous y avons adjoint celles relatives à LaVO_3 ($x = 0$) (3). Dans ce même Tableau I sont

également reportées les valeurs du moment magnétique effectif calculé d'après la relation:

$$P_{\text{théor}} = 2.83[(1-x)C_{V^{3+}} + xC_{V^{4+}}]^{1/2} \quad (1)$$

dans l'hypothèse d'un blocage total du moment orbital ($C_{V^{3+}} = 1.0$ et $C_{V^{4+}} = 0.375$).

Interpretation des Resultats Experimentaux

(1) L'évolution avec x à température ambiante de la structure au sein de l'intervalle de composition $0 \leq x \lesssim 0.40$ est conforme à l'accroissement du facteur de Goldschmidt t défini par la relation:

$$t = (r_A + r_X)/[(2)^{1/2}(r_B + r_X)] \quad (2)$$

où A et B représentent respectivement les ions en sites dodécaédrique et octaédrique, et X l'anion (10). t augmente en effet lors de la substitution d'ions V^{3+} par des ions V^{4+} plus petits et d'ions La^{3+} par des ions Sr^{2+} plus gros [$r_{V^{3+}} = 0.64$, $r_{V^{4+}} = 0.59$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.32$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.44$ et $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ selon la référence (11)].

Cet effet stérique peut expliquer également la décroissance des températures de transition T_2 et T_3 (Fig. 1). Nous noterons l'analogie étroite entre l'évolution de T_2 et celle de la température de transition orthorhombique \leftrightarrow rhomboédrique dans le système $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ (12). Cette dernière comporte également un point d'inflexion au voisinage de 300°K pour 21% environ de Mn^{4+} , valeur voisine de celle observée pour V^{4+} sur la diagramme de la Fig. 1. Cet accident a été attribué à la destruction complète de l'ordre entre les quatre orbitales vides coplanaires de l'ion Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) responsable de la distorsion orthorhombique (13). Il serait cependant hasardeux d'étendre ce raisonnement au système étudié. L'effet Jahn-Teller, beaucoup plus faible pour un ion V^{3+} ($t_{2g}^2 e_g^0$) que pour un ion Mn^{3+} , joue probablement un rôle mineur dans la distorsion observée pour la phase M_I de LaVO_3 (4); il serait surprenant que l'effet Jahn-Teller dû aux ions V^{3+} disparaisse pour un même taux d'ions de configuration électronique différente que celui dû aux ions Mn^{3+} [22.5% d'ions V^{4+} ($t_{2g}^1 e_g^0$) environ]. On peut penser en fait que l'effet stérique est prépondérant dans la variation de $T_2(x)$, l'inflexion de la courbe en dessous de 300°K étant probablement associée à la délocalisation électronique.

La température T_1 peut être associée à la température d'ordre T_N qui en est probablement la limite supérieure (4); nous expliquerons l'évolution de T_N lors de la discussion des propriétés magnétiques.

(2) Les propriétés de LaVO_3 caractérisent une localisation électronique dans les orbitales t_{2g}^* du vanadium $3+$ en accord avec une énergie de transfert cation-anion b inférieure à la valeur critique b_c de Goodenough pour la transition électrons localisés-électrons collectifs.

La substitution des ions La^{3+} par des ions Sr^{2+} plus basiques entraîne un renforcement de la liaison $\pi(\text{V}-\text{O})$ qui est en compétition auprès des mêmes orbitales de l'oxygène que la liaison $\sigma(\text{A}-\text{O})$ (14). La substitution simultanée des ions V^{3+} par des ions V^{4+} plus covalents entraîne le renforcement de la liaison $\sigma(\text{V}-\text{O})$. Il en résulte une augmentation du paramètre de superéchange

b avec x . Par ailleurs la présence pour $x > 0$ d'un nombre non entier d'électrons d par atome de vanadium entraîne une diminution de b_c (15).

On pouvait donc s'attendre à une évolution progressive avec x croissant de propriétés d'un état d'électrons localisés vers celles d'un état d'électrons collectifs. Une telle évolution s'observe effectivement; elle met en évidence une transition semiconducteur-métal pour $x \simeq 0.225$.

L'introduction d'ions V^{4+} dans le réseau V^{3+}O_3 de LaVO_3 crée des porteurs mobiles, de sorte que le nombre d'électrons par atome et par orbitale dégénérée devient inférieur à 1. Il était important de savoir si l'énergie d'activation mesurée était associée à la variation du nombre de porteurs de charge, à leur mobilité μ ou aux deux.

L'examen de la Fig. 6 montre que dans le domaine semiconducteur ($x < x_c$) le coefficient de variation thermique du pouvoir thermoélectrique $d\alpha/dT$ change de signe pour $0.10 < x_1 < 0.15$.

(a) Pour $0 < x < x_1$, $d\alpha/dT < 0$ implique que le nombre de trous n'est pas constant. Dans cet intervalle de composition la variation de la concentration en porteurs de charge joue donc un rôle non négligeable dans la conduction. Nous appellerons E_b la contribution de ce mécanisme à l'énergie d'activation.

Dans la mesure où la conduction peut être attribuée à un seul type de porteurs se déplaçant au sein d'une bande avec un libre parcours moyen supérieur à la distance interatomique, le coefficient Seebeck varie linéairement en $1/T$ conformément à la formule usuelle:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_b}{k_B T} + A \right) \quad (3)$$

expression dans laquelle A est un terme associé à l'énergie cinétique des trous libres (16).

Nous avons représenté à la Fig. 9 les valeurs mesurées de α relatives à $x=0.05$ et $x=0.10$ exprimées en unités $2.3 k_B/e$ ($2.3 (k_B/e) = 198 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous y avons adjoint les variations du logarithme de la résistivité ρ relatives aux mêmes com-

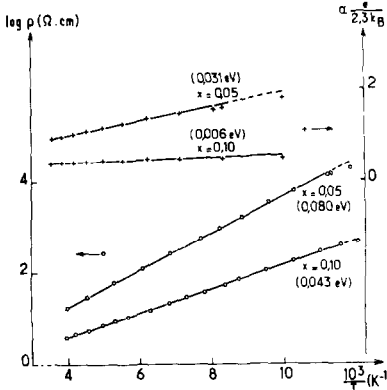


FIG. 9. Variation en fonction de l'inverse de la température absolue de la résistivité et du coefficient Seebeck exprimé en unités $2.3 k_B/e$.

positions. La comparaison pour une même valeur de x des énergies d'activation déduites de la partie linéaire des courbes $\alpha = f(10^3/T)$ et $\log \rho = f(10^3/T)$ montre que pour les deux compositions ΔE comporte un terme dû à l'activation de la mobilité ($\Delta E > E_b$). La dépendance thermique de α est essentiellement régie en effet par le nombre de porteurs libres si la densité d'états au niveau de Fermi est constante; en revanche la variation thermique de ρ dépend à la fois du nombre de porteurs et de leur mobilité.

La Fig. 9 révèle par conséquent pour $0 < x < x_1$ la superposition d'un mécanisme d'excitation des porteurs dans une bande de conduction et d'un mécanisme de sauts activés. Le rôle de ce dernier s'accroît progressivement avec x au détriment du premier mécanisme qui en revanche est probablement prépondérant pour les très faibles valeurs de x : $d\alpha/d(1/T)$ décroît beaucoup plus vite en effet que $d\rho/d(1/T)$ lorsque x augmente (Fig. 9).

(b) Pour $x_1 < x < x_c$, la variation thermique de α suggère la prépondérance d'un mécanisme de sauts activés. En effet, lorsque l'énergie d'activation pour la conduction est faible, le comportement du pouvoir thermo-électrique peut être décrit par la relation habituellement appliquée aux métaux:

$$\alpha = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \left(\frac{k_B^2 T}{e}\right) \frac{d \ln \sigma}{dE} \quad (4)$$

Si la conduction se fait par sauts activés selon une loi $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_h/(kT)]$ la relation (4) devient:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \left(k_B T \frac{d \ln \sigma_0}{dE} - \frac{dE_h}{dE} \right) \quad (5)$$

et α croît avec la température (17).

Il convient d'explicitier maintenant les mécanismes ainsi mis en jeu à la lumière du modèle de Mott relatif aux semiconducteurs extrinsèques à bandes étroites (17, 18).

Nous avons schématisé à la Fig. 10 les divers mécanismes susceptibles d'intervenir dans les processus de conduction.

Les trous que constituent les ions V^{4+} sont susceptibles d'être piégés, en particulier pour les faibles valeurs de x , au voisinage des ions Sr^{2+} qui portent une charge effective négative par rapport aux ions La^{3+} . Leur libération, c'est-à-dire la création d'un trou dans la bande de valence, nécessiterait alors une énergie E_1 de la forme:

$$E_1 \simeq e^2/(\epsilon d). \quad (6)$$

Dans cette expression ϵ représente la constante diélectrique et d la distance moyenne $\text{Sr}^{2+} - \text{V}^{4+}$ (19). Cette énergie E_1 diminue lorsque x augmente par suite de l'accroissement de ϵ dû à l'augmentation du nombre des associations polaires $\text{Sr}^{2+} - \text{V}^{4+}$ (20). Dans la mesure où les porteurs V^{4+} libérés sont des polarons, leur mobilité peut nécessiter une activation E_A (Fig. 10). Ce mécanisme peut effectivement rendre compte des propriétés observées pour

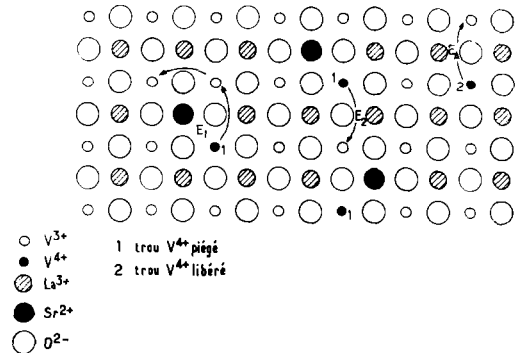


FIG. 10. Représentations schématiques des mécanismes susceptibles d'intervenir dans les propriétés de transport.

$0 < x < x_1$: $\Delta E = E_1 + E_A$ (avec $E_1 = E_b$); il est cependant probable qu'il n'est prépondérant que pour les faibles valeurs du taux de substitution pour lesquelles la contribution essentielle à ΔE serait E_1 . Mais l'existence de la transition isolant \leftrightarrow métal conduit à envisager également un autre mécanisme de conduction (17).

Une énergie E_2 peut ainsi être définie comme celle requise pour prendre un porteur au voisinage d'un ion Sr^{2+} et le placer sur l'un des z sites situé au voisinage d'un autre ion Sr^{2+} ($z = 8$) (Fig. 10). Dans ces conditions la densité d'états pour les porteurs de charge peut être représentée par deux bandes de Hubbard de largeur w_b correspondant aux états ($\text{Sr}^{2+} - \text{V}^{4+}$) et ($\text{Sr}^{2+} - 2\text{V}^{4+}$), séparées par une énergie U (18, 21) (Fig. 11). $E_2 = U - w_b$ représente alors l'excitation des porteurs dans la bande supérieure de Hubbard, autrement dit l'énergie nécessaire au passage de l'état ($\text{Sr}^{2+} - \text{V}^{4+}$) à un état ($\text{Sr}^{2+} - 2\text{V}^{4+}$).

Lorsque x augmente les bandes de Hubbard s'élargissent et tendent à se recouvrir. Deux effets peuvent contribuer à leur élargissement :

l'existence d'un champ électrostatique statistique dû à la distribution aléatoire des ions Sr^{2+} .

l'accroissement de l'intégrale de recouvrement par suite de la diminution des

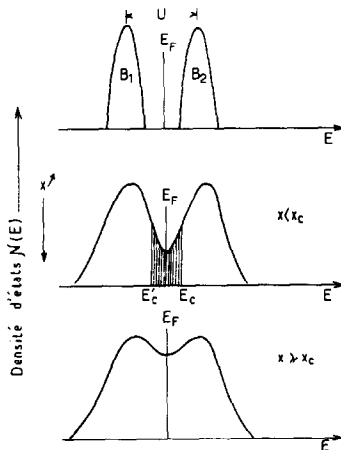


FIG. 11. Représentations schématiques de l'évolution avec x de deux bandes d'énergie pour des états $B_1(\text{Sr}^{2+} - \text{V}^{4+})$ et $B_2(\text{Sr}^{2+} - 2\text{V}^{4+})$.

distances entre sites d'impureté (cet effet est probablement réduit par la formation de polarons V^{4+}).

E_2 décroît progressivement lorsque x augmente ($w_b/U \nearrow$). Le comportement métallique devrait être observé lorsque le taux de substitution du lanthane par le strontium est suffisant pour entraîner un recouvrement partiel des deux bandes de Hubbard, tous les états étant pleins jusqu'au niveau de Fermi pour lequel la densité d'états $\mathcal{N}(E_F)$ comporte une valeur finie, mais un minimum profond. Cependant le désordre issu de la répartition statistique des ions Sr^{2+} peut entraîner l'apparition d'un potentiel perturbateur V_0 aléatoire suffisamment élevé pour localiser au sens d'Anderson les états situés au niveau de Fermi jusqu'à des seuils de mobilité E_c et E'_c séparant les états localisés des états collectifs (Fig. 11) (18, 22). Un mécanisme de sauts activés dans les états localisés correspondant à une énergie $E_3 = E_h$ s'instaure alors à basse température [relation (5)]; à température plus élevée le mécanisme d'excitation des porteurs au seuil de mobilité est prédominant ($E_b = E_2 = |E_F - E_c|$), les deux mécanismes pouvant coexister dans un certain domaine de température.

Lorsque $x \rightarrow x_c$, $|E_F - E_c| \rightarrow 0$, mais avant la transition le mécanisme de sauts (E_3) représente la contribution essentielle à la conduction. Plusieurs auteurs ont montré que E_3 devait tendre linéairement vers 0 selon une fonction en $(x_c - x)^{9/5}$ (22-24). A la Fig. 12 nous avons paramétré en $(x_c - x)^{9/5}$ la courbe de la Fig. 5, en prenant $x_c = 0.225$. Un comportement linéaire est effectivement observé pour $0.09 \lesssim x \lesssim x_c$.

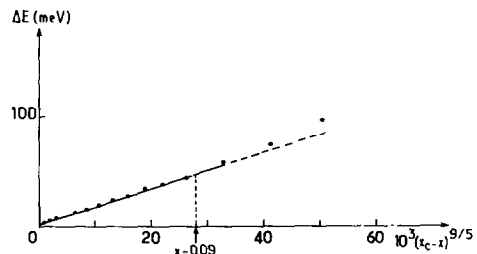


FIG. 12. Variation en fonction de $(x_c - x)^{9/5}$ de l'énergie d'activation pour la conduction.

Il est difficile en fait de séparer pour $0 < x < x_1$ les contributions respectives de E_1 et E_2 à E_b , E_2 se substituant progressivement à E_1 . En revanche il est probable que pour $x_1 < x < x_c$ le mécanisme prépondérant est un mécanisme de sauts activés (E_3) dans des états localisés au sens d'Anderson au niveau de Fermi.

Les contributions à ΔE des divers mécanismes correspondent lorsque x croît à la succession :

$$0 < x < x_1 \quad x_1 < x < x_c \\ E_1 + E_A \rightarrow E_2 + E_3 \rightarrow E_3.$$

Le modèle ci-dessus rend donc compte de façon satisfaisante de l'évolution avec x des propriétés électriques. La transition isolant \rightleftharpoons métal à x_c apparaît comme une transition de type Mott-Anderson dans une bande d'impureté.

Remarque. La diminution de $(d\sigma/dT)$ aux environs de 90°K suggère une variation en $\exp[-E_3/(k_B T^{1/4})]$ de la conductivité à très basse température en accord avec le modèle de Mott (Fig. 4) (17, 18).

(3) Dans l'approximation du champ moléculaire, la température de Néel est donnée par la relation :

$$k_B T_N = -\frac{2}{3} J_{\text{ex}} z S(S+1) \quad (7)$$

expression dans laquelle z est le nombre de proches voisins magnétiques d'un cation magnétique de spin S , et $J_{\text{ex}} < 0$ l'intégrale d'échange qui entre dans l'hamiltonien d'Heisenberg (25).

L'abaissement de T_N résulte probablement essentiellement de l'effet de dilution des spins par suite de la substitution partielle du vanadium +III ($S \simeq 1$) par le vanadium +IV ($S \simeq \frac{1}{2}$) (Fig. 8).

L'allure des courbes $\chi_M^{-1}(T)$ dans le domaine paramagnétique rappelle le comportement proposé par Mott dans l'hypothèse où les porteurs de charge formeraient des polarons de spin en orientant les moments des proches voisins (Fig. 7) (18). L'accroissement de $\chi_M^{-1}(T)$ à haute température correspondrait alors à la destruction de ces polarons; $\chi_M^{-1}(T)$ tendrait alors asymptotiquement vers un comportement

de type Curie-Weiss, les moments devenant libres.

Remarque. Nous noterons l'analogie étroite entre le comportement de $\chi_M^{-1}(T)$ pour $x = 0.275$ et la variation théorique proposée par Goodenough et al. pour les phases LaNiO_3 et LaCuO_3 de structure perovskite à distorsion rhomboédrique, métallique également, mais pour lesquelles subsistent quelques corrélations (26).

Conclusions

L'étude du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ a permis de mettre en évidence une transition isolant \rightleftharpoons métal pour une composition critique correspondant à $x_c \simeq 0.225$.

L'évolution avec x des propriétés électriques s'explique de façon satisfaisante à l'aide du modèle de Mott relatif aux semiconducteurs extrinsèques à bandes étroites, dont la mise en oeuvre résulte du remplacement du lanthane par le strontium et de l'accroissement du degré d'oxydation moyen du vanadium (18). Pour les faibles valeurs de x , bien que la création des porteurs V^{4+} résulte d'une substitution dans le sous-réseau cationique des La^{3+} , la perturbation créée par les ions Sr^{2+} semble être suffisante pour piéger les trous au voisinage du strontium. La conduction serait alors assurée par un mécanisme de libération des porteurs (E_1); ceux-ci constituant des polarons, leur mobilité est probablement activée (E_A). Lorsque x croît davantage, s'établirait un mécanisme d'excitation des porteurs d'un site d'impuretés à l'autre correspondant à une énergie E_2 . A ce mécanisme se substituerait progressivement au sein de la solution solide un processus de sauts activés (E_3) dans des états localisés au niveau de Fermi; ces états situés dans la pseudobande interdite issue du recouvrement partiel de deux bandes de Hubbard résulteraient du désordre dû à la distribution statistique des ions Sr^{2+} .

La transition isolant \rightleftharpoons métal est ainsi décrite comme une transition de type Mott-Anderson dans une bande d'impureté. Le critère d'Anderson pour la transition ($V_o/w_b \simeq (V_o/w_b)_c$) serait rempli pour $x_c \simeq 0.225$, l'énergie d'activation tendant linéairement vers 0 avant la transition selon une loi en $(x_c - x)^{9/5}$.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement Sir Nevill Mott pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail et pour la correspondance fructueuse qu'ils ont eue avec lui.

Bibliographie

1. B. REUTER ET M. WOLLNIK, *Naturwissenschaften* **50**, 569 (1963).
2. P. DOUGIER ET A. CASALOT, *J. Solid State Chem.* **2**, 396 (1970).
3. P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **11** (1974).
4. P. DOUGIER, Thèse de doctorat es sciences, Université de Bordeaux I (1975).
5. D. B. ROGERS, A. FERRETTI, D. H. RIDGLEY, R. J. ARNOTT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1431 (1966).
6. A. CASALOT, Thèse de doctorat es sciences, Université de Bordeaux (1968).
7. J. LAPLUME, *L'Onde Electrique* **335**, 113 (1955).
8. M. POUCHARD, Thèse de doctorat es sciences, Université de Bordeaux (1967).
9. J. M. DANCE, Thèse de doctorat es sciences, Université de Bordeaux I (1974).
10. V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII* (1927/28).
11. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
12. A. WOLD ET R. ARNOTT, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 176 (1959).
13. J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
14. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
15. J. B. GOODENOUGH, "Les Oxydes des Métaux de Transition" (A. Casalot, Éd.), Gauthier Villars, Paris (1973).
16. A. J. BOSMAN ET C. CREVECOEUR, *Phys. Rev.* **144**, 763 (1966).
17. N. F. MOTT, "Métal-Insulator Transition" Taylor et Francis, London (1974).
18. N. F. MOTT, *Adv. Phys.* **21**, 785 (1972).
19. N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic Processes in Non Crystalline Materials," Clarendon Press, Oxford (1971).
20. I. G. AUSTIN ET N. F. MOTT, *Phys. Rev.* **181**, 1336 (1969).
21. J. HUBBARD, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* **277**, 237 (1964).
22. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958); *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **69**, 1097 (1972).
23. T. LUKES, *J. Non-Cryst. Solids* **10**, 472 (1972).
24. R. A. ABRAMS ET S. F. EDWARDS, *J. Phys. Ser. C.* **5**, 1183 (1972).
25. J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **164**, 785 (1967).
26. J. B. GOODENOUGH, N. F. MOTT, M. POUCHARD, G. DEMAZEAU, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **8**, 647 (1973).