

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

PATRICK DOUGIER, DIDIER DEGLANE 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 February 24, 1976; in revised form April 20, 1976

The crystallographic, electrical, and magnetic properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ have been investigated as a function of x and temperature. An insulator \rightleftharpoons metal transition similar to that observed in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ appears for $x \simeq 0.25$: It may be described as a Mott-Anderson transition in an impurity band.

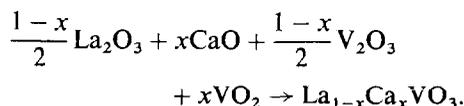
Une étude antérieure relative au système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ a permis de mettre en évidence une transition isolant \rightarrow métal par accroissement du taux de substitution x (1). Cette transition a été décrite à l'aide du modèle de Anderson appliqué par Mott à la transition non métal \rightleftharpoons métal dans les matériaux désordonnés (2-6).

Il était intéressant de comparer à ces résultats ceux obtenus pour un système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$, dans lequel la présence de calcium au lieu de strontium entraînerait une contraction du réseau.

Le seul travail antérieur relatif au système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ est dû à Reuter et Wollnik (7-9). Ces auteurs ont mis en évidence une solution solide continue comportant la structure perovskite sur tout l'intervalle $0 \leq x \leq 1$. Ils ont en outre signalé une diminution avec x de la résistivité à 300 K de leurs échantillons.

Résultats Expérimentaux

Les échantillons ont été préparés à l'état pulvérulent par réaction en phase solide selon le processus réactionnel:



Des mélanges correspondant à $0 < x \leq 0,50$ ont été broyés en boîte à gants ultra-sèche, de manière à éviter l'hydratation de l'oxyde CaO. Ils ont ensuite été traités à 1400°C en tubes de platine scellés sous argon pendant 48 heures. Les traitements thermiques renouvelés plusieurs fois et entrecoupés de broyages en boîte à gants ont été suivis d'une trempe à la température ambiante.

Analyse radiocristallographique

Les spectres de diffraction X à température ambiante caractérisent une phase perovskite comportant la déformation reconstruite pour la variété allotropique M_1 de LaVO_3 (2) (Fig. 1). Ils sont indexables soit sur la base d'une maille cubique de paramètre double de celui de la maille perovskite idéale a_c , soit à l'aide d'une maille orthorhombique pseudo-cubique de type GdFeO_3 de paramètres $a_0 \simeq b_0 \simeq a_c\sqrt{2}$ et $c_0 \simeq 2a_c$; ceux-ci sont donnés en fonction de x à la Fig. 2. La déformation reste trop faible pour que a_0 et b_0 soient différenciés: $a_0 \simeq b_0$ et $c_0/a_0 \simeq \sqrt{2}$, quel que soit le taux de substitution dans l'intervalle considéré: $0 < x < 0,5$.

Les diffractogrammes à 77 K relatifs aux compositions $0 < x \leq 0,15$ mettent en évidence une distorsion quadratique ($c/a < 1$) de la pseudomaille cubique de paramètre $2a_c$.

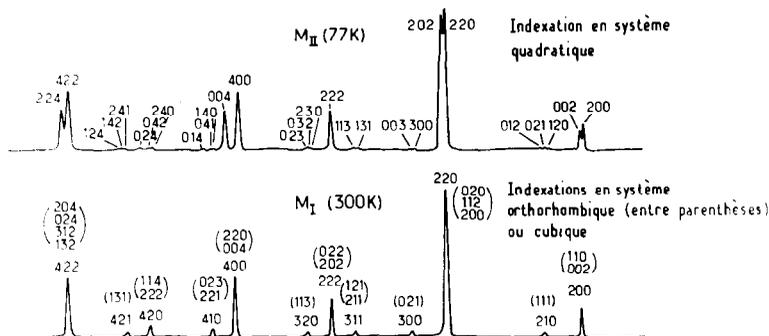


FIG. 1. Diffractogrammes de $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_3$ à deux températures différentes.

Cette distorsion résulte de l'existence d'une transition pseudo-cubique (M_I) \rightleftharpoons pseudo-quadratique (M_{II}) déjà rencontrée dans LaVO_3 (Fig. 1) (10, 11). Les variations thermiques du rapport c/a de la pseudo-maille quadratique de (M_{II}) sont représentées à la Fig. 3 pour plusieurs valeurs de x . La température de transition T_I décroît lentement avec x selon un processus linéaire ($dT_I/dx \approx -3^\circ$ par at. % de Ca), jusqu'à $x \approx 0,10$, valeur au-delà de laquelle elle diminue rapidement (Fig. 4).

Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique χ_M a été mesurée à l'aide d'une balance de Faraday et

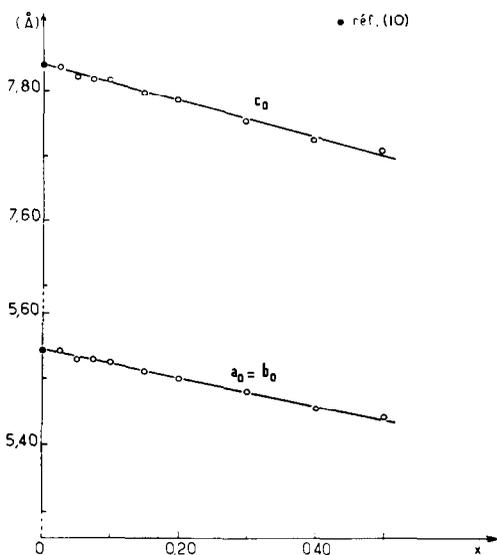


FIG. 2. Variation en fonction de la composition des paramètres de la pseudomaille orthorhombique de M_I .

l'aimantation M au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner (12, 13).

La Fig. 5 donne la variation en fonction de la température des susceptibilités molaires pour diverses compositions. Les courbes relatives aux compositions $x \leq 0,15$ mettent en évidence l'existence d'un ordre antiferromagnétique à basse température. La température d'ordre T_N diminue avec x selon la même loi que la température de transition cristallographique, avec laquelle elle coïncide pratiquement (Fig. 6).

Aucun des échantillons étudiés ne comporte de composante ferromagnétique M_0 mesurable en dessous du point d'ordre; il est cependant probable qu'il en existe une au voisinage immédiat de $x = 0$, composition pour laquelle un faible ferromagnétisme a été signalé (10).

Le comportement de $\chi_M^{-1}(T)$ dans le domaine paramagnétique a été étudié dans un large intervalle de température pour deux compositions: $x = 0,05$ et $x = 0,26$ (Fig. 7).

Interprétation des données cristallographiques et magnétiques

La transition cristallographique observée caractérise un régime d'électrons localisés sans surface de Fermi; elle constitue un critère particulièrement sensible pour distinguer les électrons localisés des électrons collectifs correspondant à des bandes étroites (14).

La quasi coïncidence de la température de transition cristallographique et de la température de Néel implique que l'évolution des

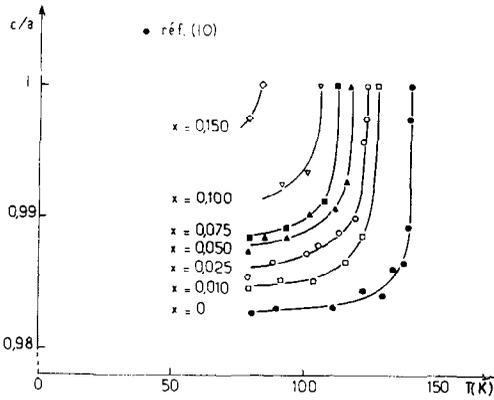


FIG. 3. Variation avec la température du rapport c/a de la pseudomaille quadratique de M_{II} .

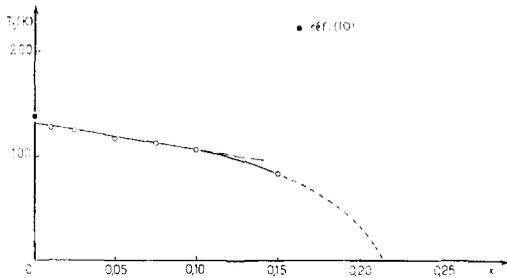


FIG. 4. Evolution en fonction du taux de substitution x de la température de transition cristallographique T_c .

propriétés structurales est intimement liée à celle des propriétés magnétiques.

La variation de la température d'ordre antiferromagnétique est conforme à celle prévue

par la théorie du champ moléculaire dans le cas d'une substitution du vanadium +III ($S=1$) par le vanadium +IV ($S=\frac{1}{2}$), qui entraîne une dilution des spins. Elle tend cependant à s'en écarter au-delà de $x=0,10$, d_T/dx décroissant plus rapidement (Fig. 6).

Dans le domaine paramagnétique l'allure des courbes $\chi_M^{-1}(T)$ rappelle pour les valeurs élevées de x 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. L'accroissement de $\chi_M^{-1}(T)$ observé pour $x=0,26$ pourrait être associé à la destruction de ces polarons par l'agitation thermique (Fig. 7), $\chi_M^{-1}(T)$ tendant asymptotiquement vers un comportement de type Curie-Weiss.

Remarque

Pour $x=0,05$ et $x=0,26$ nous observons deux valeurs voisines de la constante de Curie molaire, respectivement 1,49 et 1,44 (Fig. 7). A l'aide des données actuelles, nous n'avons pu tirer des conclusions sur cette observations, de même que sur le comportement particulier de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique.

Etude des Propriétés Electriques

Conductivité électrique

La conductivité a été mesurée entre 77 et 500 K sur des barreaux frittés comportant un

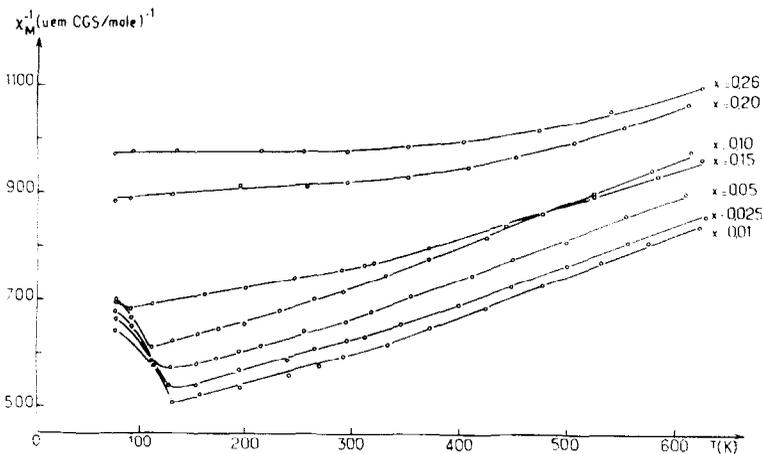


FIG. 5. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température.

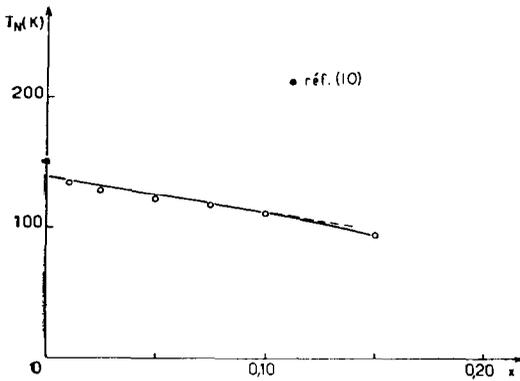


Fig. 6. Variation avec x de la température de Néel.

taux de compacité d'au moins 80%. Elle varie de façon très sensible avec le taux de substitution du lanthane par le calcium. Les courbes $\log \sigma = f(T^{-1})$ relatives aux compositions les plus significatives sont représentées à la Fig. 8.

L'énergie d'activation ΔE déterminée à partir des portions linéaires des courbes est représentée en fonction de x à la Fig. 9. Son évolution comporte une anomalie pour $0,05 \lesssim x \lesssim 0,10$, ΔE étant indépendante de x dans cet intervalle; au-delà de $x \simeq 0,10$, elle tend vers 0 pour une valeur de $x_c \simeq 0,25$.

Pouvoir thermoélectrique

Les variations thermiques du coefficient Seebeck mesuré entre 77 et 300 K sur des fractions de barreaux frittés destinés aux mesures de conductivité sont représentées à la Fig. 10 pour quelques valeurs caractéristiques du taux de substitution x .

Interprétation des mesures de transport

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 donc important de savoir si l'énergie d'activation mesurée était associée à la variation du nombre de porteurs de charge, à leur mobilité, ou aux deux.

L'examen des données expérimentales nous a conduit à considérer deux domaines de composition au sein de la phase semiconductrice ($x \leq 0,25$):

(a) Un premier domaine peut être défini par le signe du coefficient de variation thermique de α ($d\alpha/dT < 0$) (Fig. 10). Il correspond à $0 < x \lesssim 0,10$.

Pour $x = 0,10$ $\Delta E(x)$ comporte un accident très probablement associé au changement de signe de $d\alpha/dT$ (Fig. 9).

Le fait que $d\alpha/dT < 0$ implique que le nombre de porteurs n'est pas constant. Il en résulte que la variation de la concentration en porteurs (trous) joue un rôle non négligeable dans la conductivité. 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, la dépendance thermique de α est déterminée par le nombre de ceux-ci; en revanche celle de ρ est liée à la fois au nombre de porteurs et à leur mobilité. Par conséquent, si la mobilité μ comporte elle-même un processus d'activation, la variation thermique de $\log \rho$ doit être plus forte que celle de α (15).

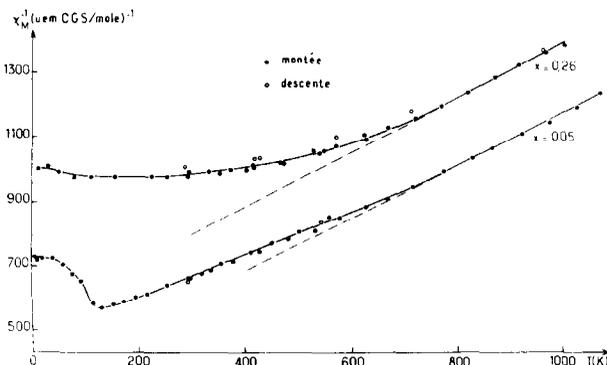


Fig. 7. Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité molaire.

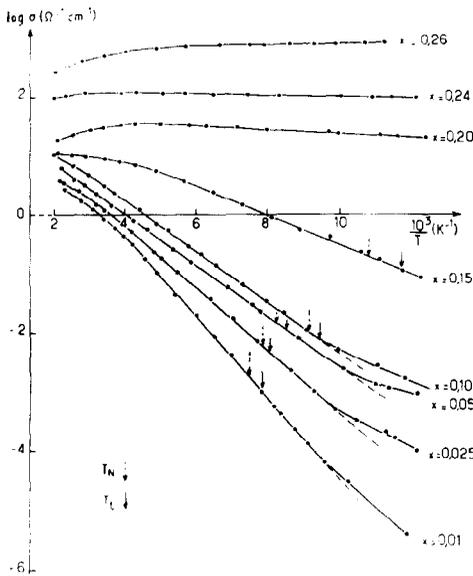


FIG. 8. Variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue.

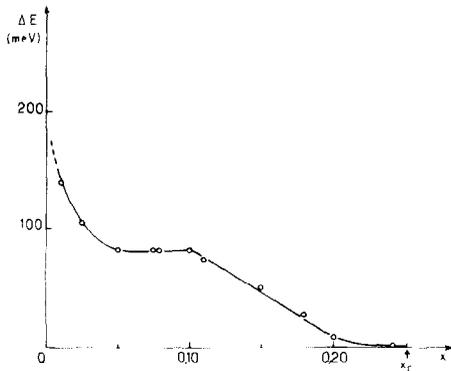


FIG. 9. Variation en fonction de la composition de l'énergie d'activation pour la conduction.

Nous avons représenté à la Fig. 11 les valeurs mesurées de α en unités $2,3k/e$ ($2,3k/e = 198 \mu V \cdot K^{-1}$) en fonction de l'inverse de la température absolue pour trois valeurs de x . Nous y avons adjoint les variations correspondantes du logarithme de la résistivité ρ . La comparaison des courbes relatives à une même valeur de x montre que $|d \log \rho / dT| > |d\alpha / dT|$. Autrement dit $\Delta E > E_B$, l'écart entre les deux valeurs étant d'autant plus important que x est plus élevé.

Ce résultat met en évidence la superposition d'un mécanisme de création de porteurs au sein d'une bande (E_B) et d'un mécanisme de sauts activés (E_A).

Nous avons schématisé à la Fig. 12 les mécanismes susceptibles d'être mis en jeu dans les processus de conduction.

Les porteurs p constitués par les ions V^{4+} sont susceptibles, en particulier pour les

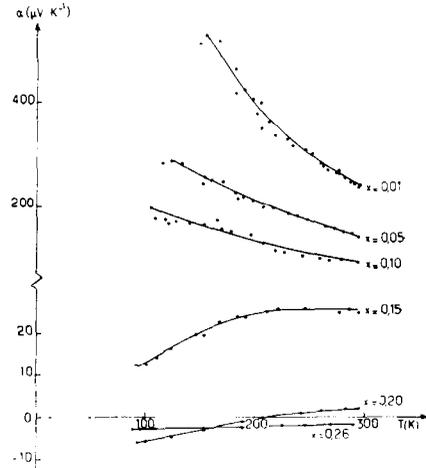


FIG. 10. Variation thermique du coefficient Seebeck.

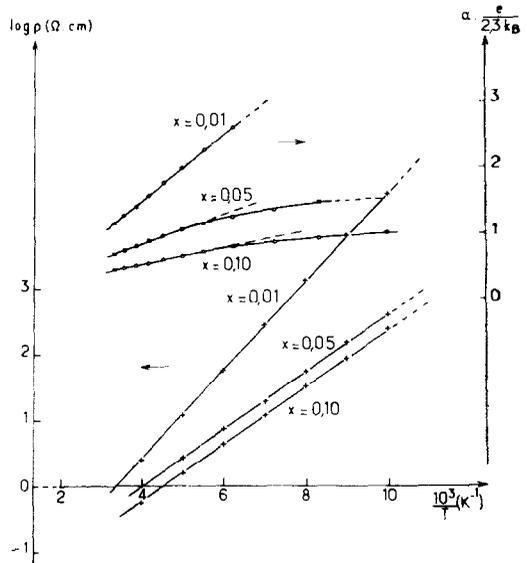


FIG. 11. Variation en fonction de l'inverse de la température absolue de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique exprimé en unités $2,3(k_B/e)$.

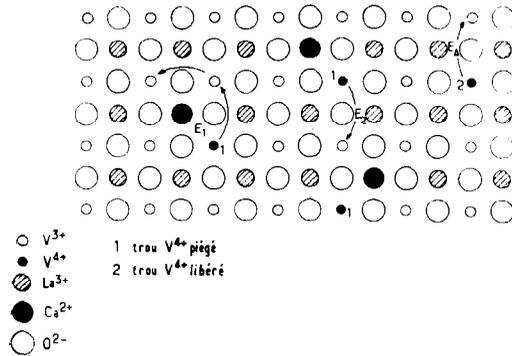


FIG. 12. Représentation schématique des mécanismes susceptibles d'intervenir dans les propriétés de transport pour $x \leq 0,10$.

faibles valeurs du taux de substitution, d'être piégés au voisinage des ions Ca^{2+} qui portent une charge effective négative par rapport aux ions La^{3+} . Leur libération nécessiterait une énergie E_1 de la forme :

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

où ϵ représente la constante diélectrique du milieu et d la distance moyenne entre l'ion accepteur Ca^{2+} et le trou (16). Cette énergie E_1 doit diminuer avec x par suite d'un accroissement de ϵ dû à l'augmentation du nombre d'associations polaires $\text{Ca}^{2+}-\text{V}^{4+}$ (17). Dans la mesure où les porteurs V^{4+} libérés constituent des polarons, leur mobilité peut nécessiter une énergie d'activation E_A (Fig. 12). Ce mécanisme pour lequel $\Delta E = E_1 + E_A$ peut effectivement rendre compte des propriétés observées pour $0 < x \leq 0,10$. 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 $E_B = E_1$.

Il convient d'envisager un second mécanisme de conduction. Une énergie E_2 peut aussi être définie comme celle requise pour prendre un porteur au voisinage d'un ion Ca^{2+} et le placer sur l'un des 8 sites vanadium voisins d'un autre ion Ca^{2+} (Fig. 12). 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 à l'état fondamental $\text{Ca}^{2+}-\text{V}^{4+}$ et à l'état excité $\text{Ca}^{2+}-2\text{V}^{4+}$, $\text{Ca}^{2+}-0\text{V}^{4+}$ séparés

par une énergie U . $E_2 = U - W_B$ représente alors l'excitation des porteurs dans la bande supérieure de Hubbard.

Aux faibles valeurs de x , la mobilité dans la bande supérieure de Hubbard est certainement très faible; toutefois, lorsque x augmente, les bandes s'élargissent et tendent à se recouvrir. Deux effets peuvent contribuer à leur élargissement :

—l'accroissement de l'intégrale de recouvrement par suite de la diminution des distances entre sites d'impuretés,

—l'apparition d'un champ électrostatique dû à la distribution aléatoire des ions Ca^{2+} .

Dans la mesure où les porteurs V^{4+} constituent vraisemblablement des polarons, le second de ces deux effets est sans doute le plus important (6, 15).

E_2 décroît progressivement lorsque x augmente : $d(W_B/U)/dx > 0$. L'énergie E_2 n'est pas une énergie de hopping; un mécanisme de sauts peut cependant intervenir comme le montre les considérations suivantes :

La répartition désordonnée des ions Ca^{2+} peut entraîner l'existence d'un potentiel perturbateur aléatoire V_0 suffisamment élevé pour localiser, au sens d'Anderson, les états situés dans les queues des deux bandes de Hubbard (verre de Fermi). Si le taux de substitution du lanthane par le calcium est suffisant pour que se produise un recouvrement partiel des deux bandes de Hubbard, la localisation peut subsister pour les états situés dans la pseudobande interdite, dans la mesure où la densité d'états comporte un minimum profond. Ce modèle implique l'existence de seuils de mobilité E_c et E'_c tels que, si $E_F \in]E'_c, E_c[$, la diffusion des porteurs nécessite une énergie (Fig. 13). Celle-ci peut être soit E_2 qui représente alors l'excitation des porteurs jusqu'au seuil de mobilité ($E_2 = |E_F - E_c|$) soit une énergie E_3 associée à des sauts activés au voisinage du niveau de Fermi et qui est préférentielle à basse température; les deux mécanismes peuvent éventuellement coexister dans un certain domaine de température.

Ce mécanisme ($\Delta E = E_2 + E_3$) permet donc également de décrire l'évolution des propriétés électriques pour $0 < x \leq 0,10$. Il est en fait difficile de séparer dans ce domaine les

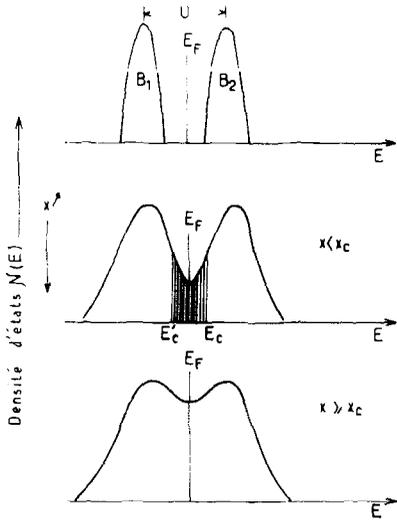


FIG. 13. Représentations schématiques de l'évolution avec x de deux bandes d'énergie pour des états $B_1(\text{Ca}^{2+}-\text{V}^{4+})$ et $B_2(\text{Ca}^{2+}-2\text{V}^{4+})$, $(\text{Ca}^{2+}-\text{OV}^{4+})$.

contributions respectives de E_1 et E_2 à E_B , E_2 se substituant néanmoins progressivement à E_1 . E_2 , comme nous l'avons vu, diminue lui-même progressivement lorsque x augmente; il est probable que dans ces conditions le processus de sauts activés (E_3) devient prépondérant au voisinage de $x = 0,10$.

(b) Le second domaine de composition correspond à $0,10 < x < x_c$. Dans cet intervalle de composition, la diminution de α et le signe de sa variation thermique suggèrent la prépondérance du mécanisme au voisinage du niveau de Fermi de sauts de type E_3 .

L'énergie d'activation tend vers 0 pour $x_c \simeq 0,25$. Dans l'hypothèse où le mécanisme de sauts E_3 représente la contribution essentielle à la conduction, ΔE devrait tendre linéairement vers zéro selon une loi en $(x_c - x)^{9/5}$ (18-21). Les points représentés à la Fig. 14 correspondent au paramétrage en $(x_c - x)^{9/5}$ de la fonction $\Delta E(x)$ (Fig. 9). Il semble effectivement que la variation est linéaire.

Nous avons schématisé l'ensemble de ces résultats dans le tableau suivant:

x	0	0,10	x_c
$\Delta E = E_B + E_A$	$E_1 + E_A \rightarrow E_2 + E_3 \rightarrow E_3$		

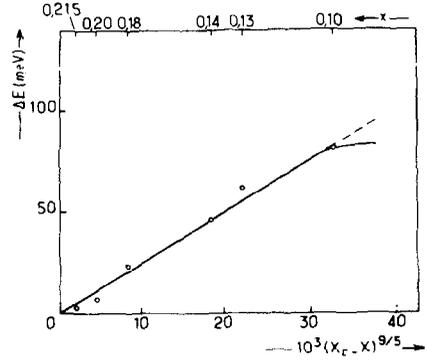


FIG. 14. Variation en fonction de $(x_c - x)^{9/5}$ de l'énergie d'activation pour la conduction.

Pour $0 \leq x \lesssim 0,10$, un mécanisme de sauts se substitue ainsi progressivement à un mécanisme de bandes lorsque x croît; ce dernier correspond vraisemblablement pour les faibles valeurs du taux de substitution à la création de trous dans la bande de valence (E_1), et à leur excitation dans la bande supérieure de Hubbard (E_2) pour les valeurs plus élevées de x . Pour $0,10 < x < x_c$ un mécanisme de sauts activés entre états localisés au voisinage du niveau de Fermi semble représenter la contribution essentielle à la conduction.

Conclusions

Les vanadates $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{VO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{La}$) constituent des exemples intéressants de matériaux présentant à température ambiante le minimum de conductivité métallique prévu par Mott. La transition isolant-métal observée dans ces systèmes apparaît comme un exemple de transition d'Anderson, le désordre étant dû à la distribution statistique des ions La^{3+} et M^{2+} . De nouveaux points restent cependant obscurs, en particulier le changement de signe du pouvoir thermoélectrique pour $x > x_c$ lorsque la conduction est de type métallique. Une interprétation plus poussée de nos résultats nécessiterait sans doute l'apport d'autres mesures, en particulier:

— mesures de conductivité électrique entre la température de l'hélium liquide et 77 K de manière à vérifier une éventuelle loi de la forme: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_3/kT^{1/4})$.

—mesures de chaleur spécifique électronique à 4,2 K, en fonction du taux de substitution x , celle-ci étant probablement élevée.

Références

1. P. DOUGIER ET A. CASALOT, *J. Solid State Chem.* **2**, 396 (1970).
2. P. DOUGIER, thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I (1975).
3. P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **15**, 158 (1975).
4. M. SAYER, R. CHEN, R. FLETCHER, ET A. MANSINGH, *J. Phys. C. (Solid State Phys.)*, en cours de parution.
5. N. F. MOTT, *Adv. Phys.* **21**, 785 (1972).
6. N. F. MOTT, *Phys. Rev. Letters* **31**, 466 (1973).
7. M. WOLLNIK, thesis, technische Universität Berlin (1965).
8. B. REUTER ET M. WOLLNIK, *Naturwissenschaften* **50**, 569 (1963).
9. B. REUTER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 1053 (1965).
10. P. DOUGIER ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **11**, 177 (1974).
11. D. B. ROGERS, A. FERRETTI, D. H. RIDGLEY, R. J. ARNOTT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1431 (1966).
12. M. POUCHARD, thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I (1967).
13. J. M. DANCE, thèse 3ème cycle, Université de Bordeaux I (1973).
14. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition" (A. Casalot, Ed.), Gauthier Vilars, Paris (1973).
15. A. J. BOSMAN ET C. CREVECOEUR, *Phys. Rev.* **144**(2), 763 (1966).
16. N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic Process in Noncrystalline Materials," Clarendon Press, Oxford (1971).
17. I. G. AUSTIN ET N. F. MOTT, *Phys. Rev.* **181**, 1336 (1969).
18. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958); *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 1097 (1972).
19. T. LUKES, *J. Non Cryst. Solids* **10**, 472 (1972).
20. R. A. ABRAM ET S. F. EDWARDS, *J. Phys. C. (Solid State Phys.)* **5**, 1183 (1972).
21. N. F. MOTT, "Metal-Insulator Transitions," Taylor and Francis, London (1974).