

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre  
Série

THESE

Présentée pour obtenir le titre de Docteur  
EN PHYSIQUE

Spécialité  
Cristallographie

Intitulée

---

**MAGNETISME ET STRUCTURE DANS LE SYSTEME  
SPINELLE  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) :  
FRUSTRATION ET COMPORTEMENT VERRE DE  
SPIN**

---

PAR

*Karima BELAKROUM*

Soutenue le : /03/2009

Devant la commission d'examen

Président: Prof. Ali. BOULTIF  
Rapporteur: M.C. Zeineddine. OUILI  
Examineurs:

Prof. Ahmed. BOUTERFAIA	Université Kasdi Marbah-Ouargla
Prof. Mokhtar. GHERS	Université Badji Mokhtar-Annaba
Prof. Med. Fayçal. MOSBAH	Université Mentouri-Constantine
M.C.Toufik. SOLTANI	Université Med Khider-Biskra

# Remerciements

C'est à mes **Très Chers Parents** que je voudrais dédier cette thèse. Mes remerciements sont difficiles à exprimer, sans eux ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens à rendre hommage au Professeur **Philippe MOLINIE**, une personne à qui je dois beaucoup. Sans lui, rien n'aurait pu se faire. Bien que nous n'ayons jamais directement travaillé ensemble, les nombreuses discussions que nous avons eues ont toujours été pour moi extrêmement fructueuses. Son exceptionnelle rigueur et sa culture scientifiques ont été et resteront pour moi un exemple à suivre.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et toute ma gratitude, envers mon directeur de thèse Monsieur **Zeinedine OUILI** Maître de conférences à l'Université de Constantine qui a dirigé ma thèse avec enthousiasme. La confiance qu'il m'a donnée et son implication m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions. Que son apport inestimable soit ici remercié.

Je suis très honoré que Monsieur **Ali BOULTIF**, Professeur à l'Université de Constantine ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.

Je suis extrêmement reconnaissante à Monsieur le Professeur **Ahmed BOUTERFAIA**, recteur de l'Université Kasdi **MARBAH** Ouargla pour avoir pris part au jury.

Je souhaite, en outre, présenter de vifs remerciements à Messieurs : le Professeur, **Mokhtar GHERS** de l'Université **BADJI Mokhtar Annaba**, au Professeur **Mohamed Faycal MOSBAH** de l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce modeste travail, en acceptant de faire partie du jury.

J'adresse aussi de francs remerciements à Monsieur **Toufik SOLTANI** Maître de conférences à l'Université **Mohamed Khider** pour sa participation au Jury.

*La rencontre principale est celle du Professeur **Alois LOIDL** vice recteur de l'Université Augsbourg ALLEMAGNE, et l'éditeur président de la revue **European Physical Journal B**. Je profite de cette occasion pour lui adresser toute ma reconnaissance pour ces moments privilégiés que j'ai pu passer à son côté. Merci de m'avoir accueilli à **Experimental Physics V Center for Electronic Correlations and Magnetism University of Augsburg** lors de mon stage à Augsbourg ALLEMAGNE*

*J'exprime mes chaleureux remerciements aux Professeurs **Vladimir STURKAN** et **Hans-Albrecht KRUG VON NITDA**, **Experimental Physics V Center for Electronic Correlations and Magnetism University of Augsburg** pour les encouragements qu'ils n'ont pas manqué de prodiguer. J'ai pu apprécier leurs grandes qualités scientifiques, d'analyse et de rigueur, au cours des nombreuses discussions que j'ai pu avoir dans leurs bureaux,*

*Je tiens à remercier Mademoiselle **Dana VIEWEG**, Ingénieur de Recherche, **Experimental Physics V Center for Electronic Correlations and Magnetism University of Augsburg** pour le soutien technique dont elle m'a fait profiter lors de mon stage à Augsbourg.*

*Je voudrais également exprimer ma gratitude au Professeur **Armel LE BAIL** directeur de recherche CNRS Université du Maine qui m'a aidé au cours de ce travail en me consacrant beaucoup de temps à travers ses e-mails.*

*Je veux remercier tout particulièrement Monsieur **Lamine KHODJA** pour sa bonne humeur et ses précieux conseils qu'il a su me donner.*

*Enfin, je ne pourrais pas oublier mes amis, nombreux et proches, ceux qui m'ont accompagnée dans ma vie à l'extérieur du laboratoire, mais dont la présence a fait profiter au travail aussi. Je ne vous nomme pas, vous vous reconnaitrez. Je vous remercie pour votre amitié, pour les souvenirs qu'on s'est faits ensemble et pour ceux qui nous attendent.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>8</b>
Références de l'introduction.....	<b>11</b>
 <b>Chapitre premier : Généralités sur les spinelles</b>	
1.1. Description générale.....	<b>14</b>
1.1.1. La structure spinelle.....	<b>14</b>
1.1.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.....	<b>20</b>
1.2. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles.....	<b>26</b>
1.3. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations.....	<b>28</b>
1.4. Fondement de la théorie du champ cristallin.....	<b>29</b>
1.5. Spinelles géométriquement distordus, magnétite et maghemite.....	<b>34</b>
1.6. Solutions solides des spinelles.....	<b>36</b>
1.7. Ordre de charge et transition de Verwey.....	<b>37</b>
Références du chapitre premier.....	<b>39</b>
 <b>Chapitre deuxième : Frustration et comportement magnétique dans les spinelles.</b>	
2.1. Propriétés magnétiques des spinelles.....	<b>45</b>
2.1.1. Couplages AB, BB et AB.....	<b>48</b>
2.1.2. Ferrimagnétisme colinéaire.....	<b>49</b>
2.1.3. Effet de la dilution magnétique.....	<b>50</b>
2.2. Semiconducteurs magnétiques dilués et semiconducteurs ferromagnétiques.....	<b>51</b>
2.3. Frustration dans un système magnétique.....	<b>56</b>
2.3.1. Frustration géométrique.....	<b>56</b>
2.3.2. Frustration par le désordre.....	<b>61</b>
2.3.3. Frustration orbitale.....	<b>62</b>
2.4. Les verres de spin.....	<b>64</b>
2.4.1. Les verres de spin métalliques.....	<b>64</b>
2.4.2. Les verres de spin isolants.....	<b>65</b>
2.4.3. Les verres de spin Ising.....	<b>66</b>

2.5. Propriétés caractéristiques des verres de spin.....	67
2.5.1. Mesure de susceptibilité.....	68
2.5.2. Chaleur Spécifique.....	72
2.5.3. Diffraction de neutrons.....	73
2.5.4. La spectroscopie Mössbauer.....	73
2.6. La dynamique des verres de spin.....	73
Références du chapitre deuxième.....	78

### **Chapitre troisième: Propriétés structurales de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .**

3.1. Préparation des produits de départ.....	84
3.1.1. Préparation de $\text{ZrSe}_2$ .....	85
3.1.2. Préparation de $\text{CuCrSe}_2$ .....	85
3.1.3. Préparation des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	85
3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	87
3.3. Conditions expérimentales.....	87
3.4. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.....	87
3.5. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$ ( $y = 1$ ).....	89
3.6. Les spinelles non-stœchiométriques $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	101
3.7. Evolution paramétrique.....	120
3.8. Propriétés électriques des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	122
Références du chapitre troisième.....	124

### **Chapitre quatrième : Propriétés magnétiques de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$**

4.1. Propriétés magnétiques des phases $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ .....	128
4.2. Susceptibilité et aimantation magnétique.....	130
4.2.1. Protocole expérimentale.....	130
4.2.2. Principe de la mesure.....	130
4.2.3. Résultats et discussion.....	131
4.2.3.1. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$ ( $y = 1$ ).....	131
4.2.3.2. Les spinelles non-stœchiométriques $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	137
4.3. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E.....	161
4.3.1. Bref rappel sur la théorie.....	161
4.3.2. Origine de la largeur de raie et de sa forme.....	165

4.3.3. Les mécanismes contribuant à la largeur de raie RPE.....	165
4.3.4. R.P.E conditions expérimentales.....	166
4.3.5. Résultats et discussion.....	167
Références du chapitre troisième.....	174
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>176</b>

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

Une situation de frustration peut être engendrée par une géométrie particulière de répartition d'atomes porteurs de moments magnétiques, dans des composés isolants ou semiconducteurs. Il s'agit là d'une frustration topologique dont une illustration bien connue est fournie par le réseau antiferromagnétique d'Ising triangulaire ou cubique à faces centrées [1]. Dans l'exemple moins académique de  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ , la frustration provient de l'existence simultanée d'interactions à courte distance de types : ferromagnétique entre premiers voisins  $\text{Eu}^{++}$ , et antiferromagnétique entre seconds voisins [2]. La juxtaposition de la frustration et du désordre conduit à un comportement verre de spin, ce qui est le cas du composé cité ci-dessus. Ces problèmes suscitent un intérêt très grand chez les théoriciens. Il faut cependant reconnaître que l'on manque de matériaux nouveaux susceptibles d'enrichir l'expérimentation dont se nourrit la théorie. L'état actuel des efforts pour comprendre le phénomène de frustration magnétique géométrique est décrit dans le contexte de plusieurs matériaux. Tous sont des oxydes de métaux de transition qui se cristallisent dans les mailles magnétiques. Ceux-ci incluent les jarosites, les pyrochlores, les spinelles, les grenats, et d'autres types de structure [3]. Les spinelles possédant des ions de métal de transition sur les emplacements octaédriques A et tétraédriques B ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes, qui peuvent refléter la présence de frustration pour certains types d'interactions magnétiques [4].

On sait que, si un élément porteur de moment n'occupe pas tous les sites octaédriques d'une structure spinelle, la géométrie particulière du sous réseau B de ces sites peut entraîner une frustration au niveau des interactions lorsque celles-ci sont négatives. Des considérations cette fois-ci théoriques, menées au sujet d'un nouveau type d'arrangement magnétique observé dans certains alliages, ont donné un regain d'intérêt aux composés présentant cette structure. Dans ce domaine d'investigation où la théorie précède actuellement l'expérience, il paraît intéressant de fournir des composés dont les caractéristiques seraient proches des modèles idéaux.

Soit alors un spinelle tel que  $\text{CuCrSnS}_4$  [5,6], Nous disposons d'un sous réseau B où la répartition Cr-Sn a toute les chances d'être désordonnée. formulons le  $(\square_{1-y} \text{Cu}_y)\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$

pour faire apparaître, d'une part le partage des sites octaédriques entre chrome III et sulfure IV, et d'autre part les possibilités de non stœchiométrie qui pourraient être introduite en jouant sur  $y$ , la valeur  $y = 1$  est alors un cas particulier. Pour les composés déficitaires en métal, le mécanisme cristallographique de la non-stœchiométrie se résume à l'apparition de lacunes sur les sites tétraédriques ( $y < 1$ ), la population des sites octaédriques demeurant numériquement constante, puisque  $[Cr] + [Sn] = y + (2-y) = 2$ . Par contre, pour les composés riches en métal, les  $(y-1)$  atomes de cuivre excédentaires n'ont pas pu être localisés par la diffraction de rayons X [8]. Le système formulé est  $M_y^I M_y^{III} M_{2-y}^{IV} S_4$  ( $M^I = Cu$ ,  $M^{II} = Cr$ ,  $M^{IV} = Sn$ ) où les sites octaédriques accueillent des couples d'éléments diamagnétiques. Ces composés présentent des propriétés de système magnétiquement dilué : ainsi, seuls les échantillons pour lesquels  $y > 0.70$  conduisent, sur la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$ , à un minimum (considéré comme un point de Néel). Ceci est en accord avec la prévision d'une concentration critique  $y_c = 0.66$ , obtenue en prenant en compte seulement les interactions entre proches voisins. Le comportement magnétique des échantillons pauvre en chrome est expliqué en envisageant la présence de clusters finis de  $Cr^{3+}$ , ainsi que l'existence de  $Cr^{3+}$  isolés paramagnétiques. Le système avait toutes les chances d'être caractérisé concernant l'obtention de verres de spin isolants [8,9].

Dans le but de cerner le rôle de l'intensité des interactions. Nous avons cherché à accentuer leur caractère antiferromagnétique en mettant en jeu des distances chrome-chrome plus courtes. Ceci a été obtenu en utilisant un élément diluant de taille inférieure à celle de l'étain IV. Notre choix s'est porté sur le zirconium, ce qui a conduit à l'étude du système  $Cu_y Cr_y Zr_{2-y} Se_4$ . Les phases  $Cu_y^I Cr_y^{III} Zr_{2-y}^{IV} Se_4$  sont tout à fait originales, les conséquences de la dilution, seraient alors tout autres que celles envisagées pour les systèmes  $Cu_y^I Cr_y^{III} Sr_{2-y}^{IV} S_4$ . En effet, lorsque la dilution s'effectue de façon ordonnée, certaines interactions entre proches voisins disparaissent dans le réseau de références. Le chrome III a été choisi en raison de l'absence de moment orbital, du fait de son terme fondamental  $^4A_{2g}$  en site octaédrique. Les interactions magnétiques attendues seront donc isotropes, de type Heisenberg, puisqu'elles résulteront de la seule contribution de spin.

Le premier chapitre de ce manuscrit est destiné à situer cette thèse dans son contexte, où nous proposons une présentation générale des propriétés structurales des oxydes spinelles. Dans le second chapitre nous introduirons les concepts et les acquis théoriques concernant la frustration géométrique dans un système magnétique, et décrirons plusieurs réalisations expérimentales. Nous montrerons notamment les caractéristiques expérimentales des verres de spin.

La recherche de la distribution de cation dans les spinelles, parmi les sites tétraédriques et octaédriques, est une méthode appropriée pour connaître les différents facteurs qui déterminent des préférences de coordination en chimie structurale. L'affinement de Rietveld des données de RX est une technique appropriée pour obtenir ce type d'information. Par ailleurs la caractérisation cristallographique des phases  $(\text{Cu}_y) [\text{Cr}_y^{\text{III}}\text{Zr}_{2-y}^{\text{IV}}]\text{Se}_4$  a été réalisée. Il s'est avéré que la localisation des atomes de cuivre excédentaire dans la structure spinelle est loin d'être triviale. Le troisième chapitre regroupe les résultats des affinements structuraux obtenus sur ces spinelles en utilisant la méthode de Rietveld.

Une fois les phases étant caractérisées, nous décrivons dans le quatrième chapitre la dépendance des interactions magnétiques vis à vis la nature du métal tétravalent. Nous nous sommes intéressés, à l'étude des propriétés magnétiques des composés  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  pour  $1 \leq y \leq 1.30$  par des mesures de susceptibilités magnétiques, aimantation et cycle d'hystérésis à l'aide du magnétomètre à SQUID Quantum Design-IPCMS. Ainsi que des mesures de susceptibilité alternative et l'utilisation des mesures de **Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E)**. D'un point de vue expérimental, Ces mesures de susceptibilité en champ alternatif sont très révélatrices de la présence d'une transition verre de spin. En effet, lors de l'application d'un champ sinusoïdal avec une certaine fréquence, la réponse magnétique du matériau est aussi sinusoïdale, de même fréquence, mais elle est d'autant plus déphasé que les temps de relaxation du système sont grand. Ainsi, dans la phase verre de spin, la partie réelle de la susceptibilité est d'autant plus faible que la fréquence est grande ; un déplacement vers les hautes températures est observé pour le maximum de la courbe  $\chi=f(T)$ . Dans certains cas, les propriétés physiques de ce thiospinelle sont comparées à celles des composés homologues à base de l'étain.

# Références de l'introduction générale

- [1] G. Toulouse, **Comm. Phys.**2, 215 (1977).
- [2] J.A.Mydosh, **Spin Glass- Experimental Introduction-**, (Taylor and Francis, London, 1993).
- [3] D.Skrzypek, E.Malickab, A.Widuch, A.Cichon & T.Mydlarz **J.Crys. Grow.**297 419-425 (2006).
- [4] M.Ito, H.Kurisaki, F.Nakamura, T.Fujita & T.Suzuki, J.Hori, H.Okada, H.Fujii, **J.Appl.Phys.**97, 10 B112 (2005)
- [5] M.tremblet, **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle**, Université de Nantes (1980)
- [6] M. Tremblet, P.Colombet, M.Danot & J. Rouxel, **Rev.Chim.Miner.**, **17 183 (1980)**
- [7] P.Colombet, M tremblet & M.Danot, **Phys.Stat.Solidi (a)**, 72 105.(1982)
- [8] M.Danot, P.Colombet & M.Tremblet, **Mat.Res.Bull.**, 20 463 (1985)
- [9] P.Colombet & W.S.Glausinger, **Phys.Stat.Solidi(b)**, 128 141 (1985)

*Chapitre premier*  
*Généralités sur les*  
*spinelles*

# Chapitre premier

## Généralités sur les spinelles

### Plan du chapitre

---

1.1. Description générale.....	14
1.1.1. La structure spinelle.....	14
1.1.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.....	20
1.2. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles.....	26
1.3. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations.....	28
1.4. Fondement de la théorie du champ cristallin.....	29
1.5. Spinelles géométriquement distordus, magnétite et maghémite.....	34
1.6. Solutions solides des spinelles.....	36
1.7. Ordre de charge et transition de Verwey.....	37

---

Le travail de cette thèse porte sur l'étude des propriétés structurales et magnétiques du système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  (chapitres 3 et 4). Afin de comprendre ses propriétés magnétiques, une connaissance des propriétés structurales du système spinelle est utile. C'est pourquoi nous décrivons dans ce chapitre la structure spinelle en détail, nous précisons la répartition des cations dans les sites tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) de cette structure pour quelques oxydes spinelles. Nous montrons que la théorie du champ cristallin (stabilité d'un ion de configuration électronique donnée dans un site cristallographique donné) ainsi que les couplages magnétiques entre cations induits par la présence d'électrons célibataires gouvernent le type de phase spinelle formé. Les ferrites spinelles sont un groupe très large d'oxydes qui possèdent la structure du spinelle naturel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , plus de 140 oxydes et 80 sulfures ont été systématiquement étudiés [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Plusieurs spinelles d'importance commerciale sont élaborés, mais l'un des matériaux le plus important et probablement le plus ancien du point de vue application magnétique est la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui est un oxyde naturel [11, 12, 13, 14]. Les spinelles sont essentiellement ioniques. Les sites particuliers occupés par des cations sont, cependant, influencés par plusieurs autres facteurs

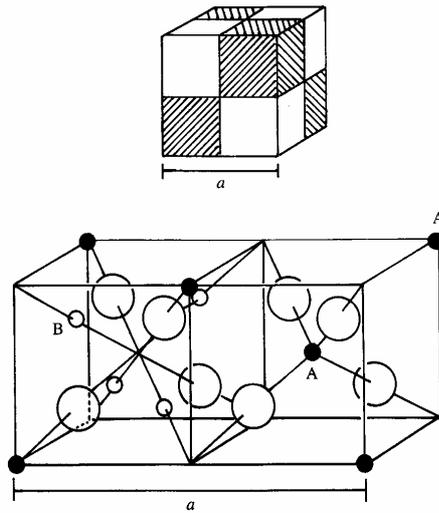
dont des effets des bandes de valence (exemple, Zn dans les sites tétraédriques) et le domaine de stabilisation des énergies des cations dans le métal de transition. Différentes combinaisons de cations peuvent former une structure spinelle ; combiner n'importe quels trois cations avec une charge totale égale à huit, est presque suffisant pour équilibrer la charge des anions. Les rayons limites des cations sont approximativement entre 0.4-0.9Å (basé sur le rayon de l'ion oxyde,  $R_0=1,4\text{Å}$ ). Certains sulfures ont également des propriétés magnétiques intéressantes, leur ordre magnétique est le facteur important pour des applications pratiques est observé seulement à des basses températures, et donc, elle est peu utilisée pour des applications à température ambiante [15, 16, 17, 18, 19]. Un cas particulier, est la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui possède une structure spinelle lacunaire. Les cations Fe sont à l'état trivalent, et une fraction des sites de cations est vacante.

## 1.1. Description générale

### 1.1.1. La structure spinelle

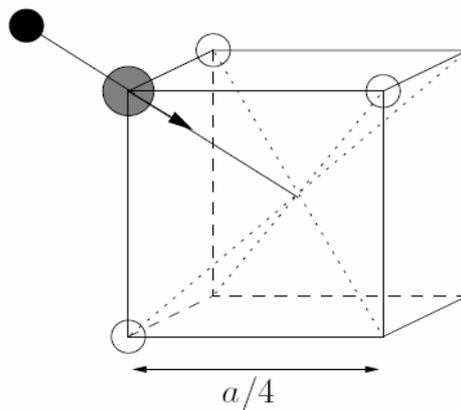
La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [20, 21, 22] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [23, 24, 25]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La fig.1.1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

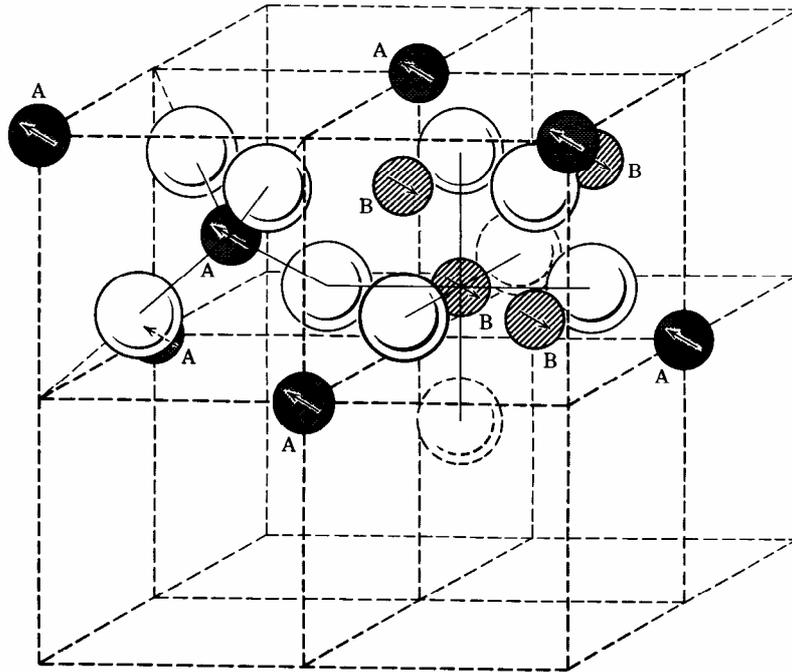


**Fig.1.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.**

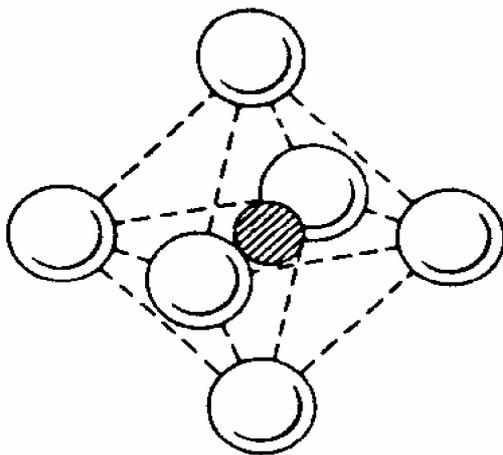
Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions  $[111]$ , tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions  $[001]$ . Selon la direction  $[001]$ , des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions  $[111]$  des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La fig.1.2 ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de  $u=3/8$ . De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la fig.1.3 jusqu'à la fig.1.8.



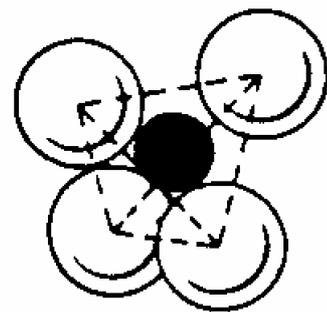
**Fig.1.2 : Environnement de l'atome d'oxygène [26]**



-  Oxygène
-  Cation en site octaédrique
-  Cation en site tétraédrique

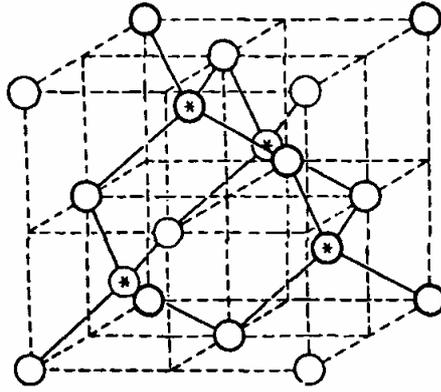


*Site interstitiel octaédrique*

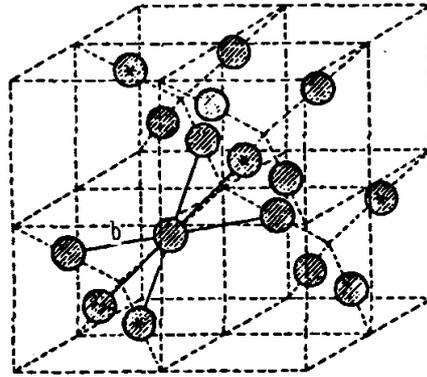


*Site interstitiel tétraédrique*

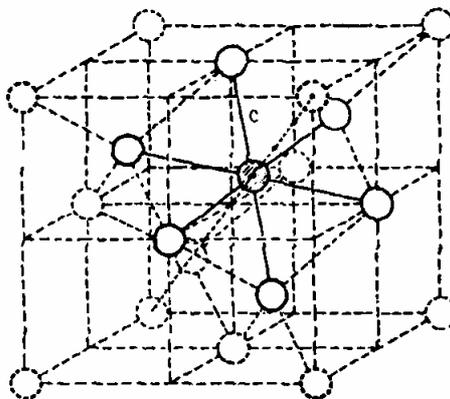
**Fig.1.3 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.**



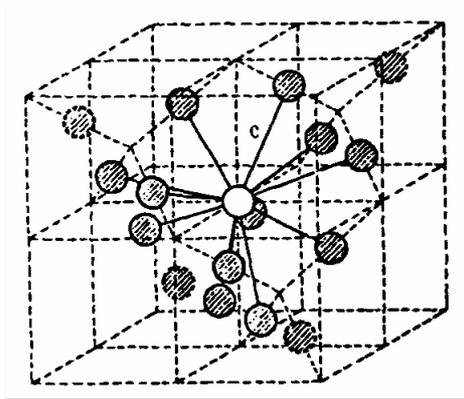
**Fig.1.4 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements tétraédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.



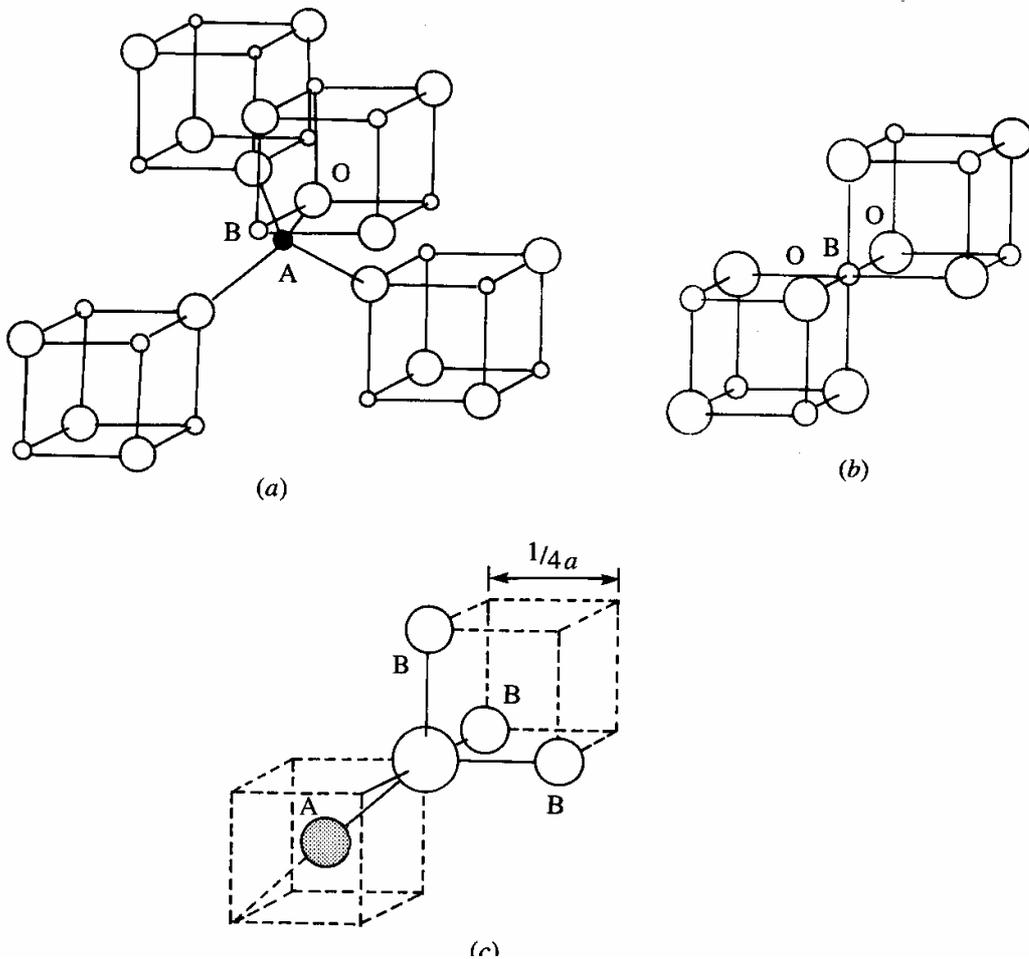
**Fig.1.5 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant la position des cations sur les emplacements octaédriques seulement. Les Astérix indiquent un arrangement de superstructure.



**Fig.1.6 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation octaédrique avec ses cations tétraédriques de six proches voisins (Cercles entièrement tracés).

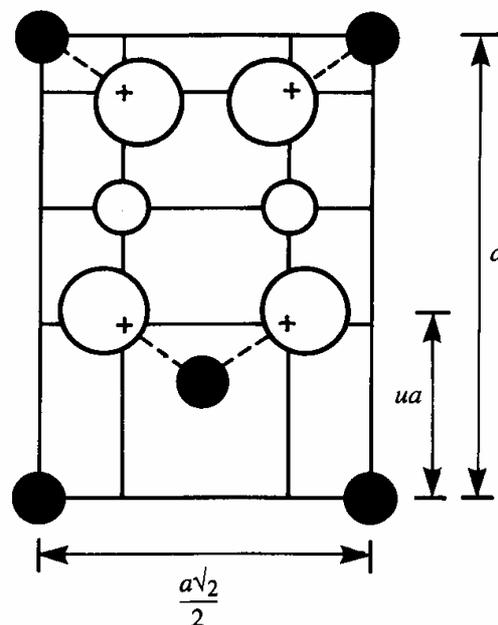


**Fig.1.7 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation Tétrahédrique avec ses douze proches-voisins de cations tétraédriques.**



**Fig.1.8 : Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion.**

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre  $u$  est défini dans la fig.1.9, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la fig.1.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [1], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de  $u$  est 0.25.



**Fig.1.9 : Définition du paramètre de déformation  $u$ .  $1/2$  plan  $(-110)$  est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction  $[111]$  due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé,  $u = 0.375$ .**

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de  $u$  pour la majorité des spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385,  $u$  augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction  $[111]$  pour laisser de l'espace aux cations A, qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de  $\bar{4}3m$ . L'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie  $3m$ . Dans le tableau 1.1, les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille  $a$  et du paramètre  $u$ . Les rayons moyens des cations affectent essentiellement le paramètre de la maille  $a$ , alors que le rapport entre le

rayon de cation tétraédrique et octaédrique détermine principalement la valeur de  $u$ . Le paramètre de maille peut être approché par l'expression :

$$a_{calc} = \frac{8(tetbond)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(octbond)}{3}$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [1].

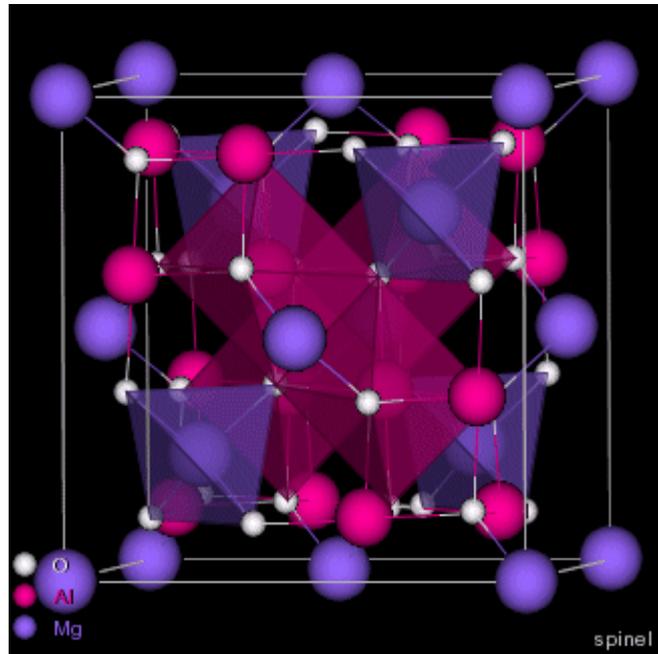
**Tableau 1.1 : Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et de paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde) [1].**

Tétra-tétra distance A-A	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra-octa distance A-B	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa-octa distance B-B	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra-O distance A-O	$a\sqrt{3}(u - 0.25)$
Octa-O distance B-O	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} \sim a(\frac{5}{8} - u)$
O-O arête du tétraèdre O-O	$a\sqrt{2}(2u - 0.5)$
O-O arête octaédrique partagée O-O	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$
O-O arête octaédrique non partagée O-O	$a[4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a\sqrt{3}(u - 0.25) - R_0$
Rayon octaédrique	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a(\frac{5}{8} - u) - R_0$

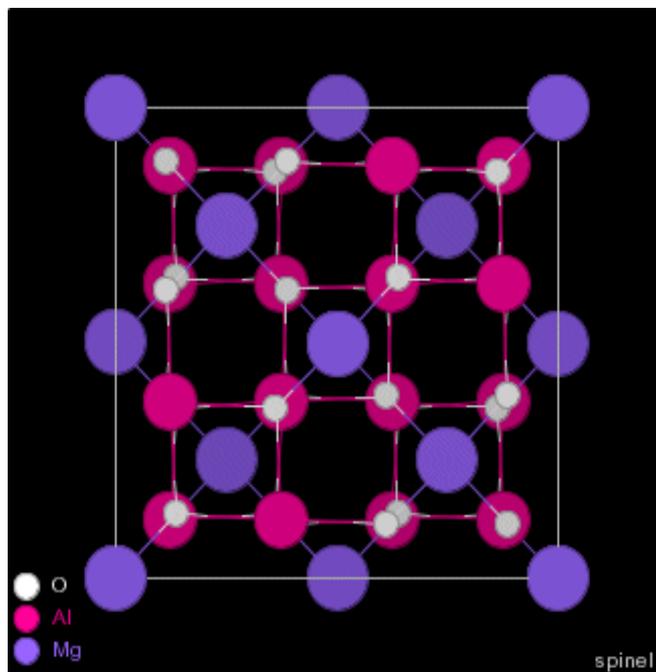
### 1.1.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle est  $(Mg^{2+})_A[Al^{3+}_2]_BO_4$ . Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets. Le groupe d'espace de  $MgAl_2O_4$  est le groupe numéro 227,  $Fd\bar{3}m$ . Ce groupe est décrit dans les Tables Internationales avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en  $\bar{3}m$ , c'est-à-dire sur un site B. Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont  $(u, u, u) \approx (3/8, 3/8, 3/8)$ . Dans la disposition 2, l'origine est en  $\bar{4}3m$ , sur un site A. Cette disposition se déduit de la première par translation de  $(-1/8, -1/8, -1/8)$ .

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral  $MgAl_2O_4$  ainsi que sa projection selon  $[111]$  sont représentées respectivement dans la fig.1.10 et la fig.1.11.

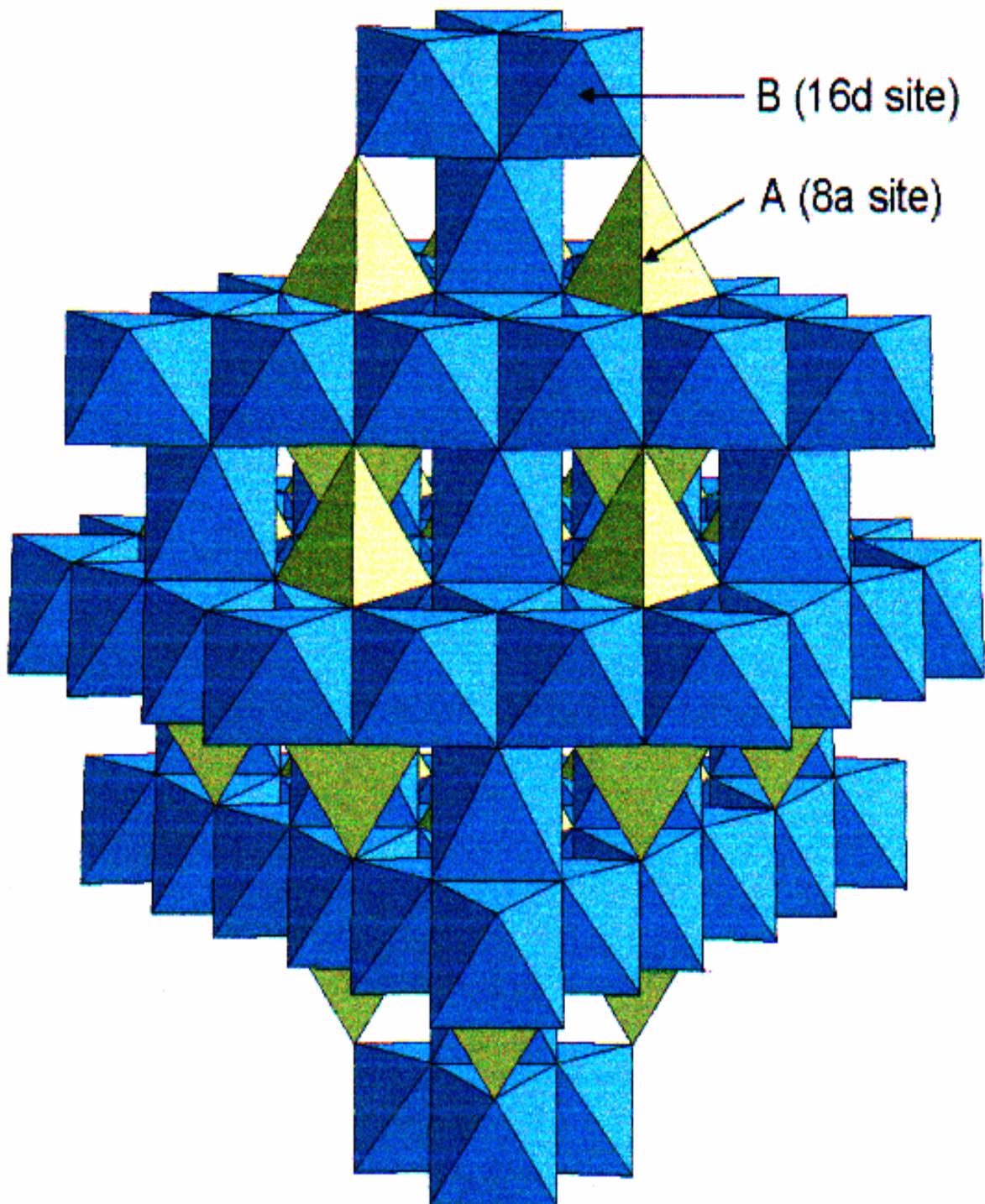


**Fig.1.10 : Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .**



**Fig.1.11 : Projection de la structure de  $MgAl_2O_4$  suivant  $[111]$ .**

Sur la fig.1.12 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres  $BO_6$  et les tétraèdres  $AO_4$  [27].



**Fig.1.12 : Représentation de la structure spinelle directe  $AB_2O_4$  ou les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [27].**

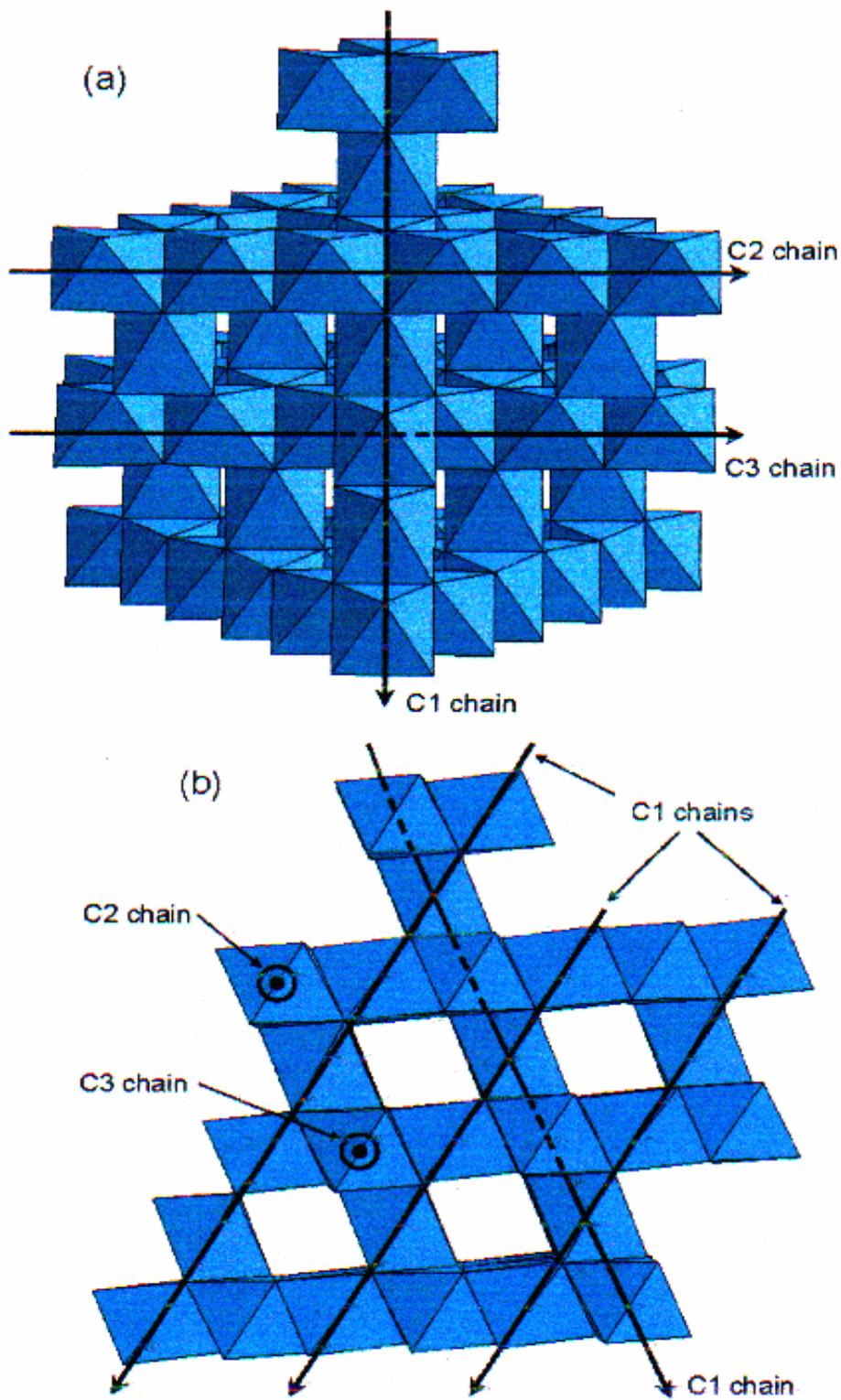
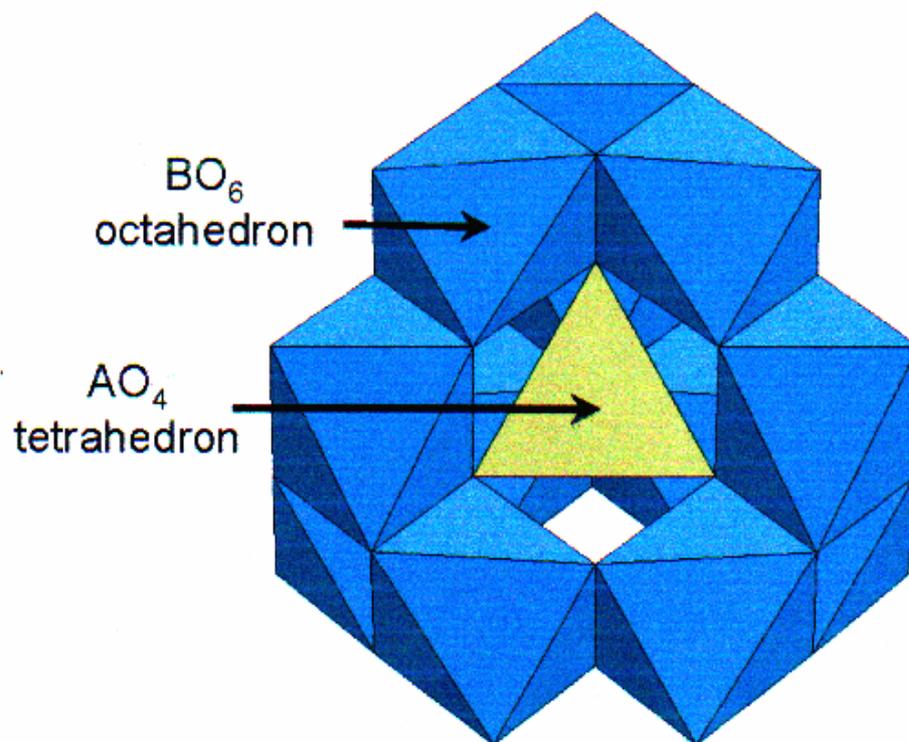


Fig.1.13 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres  $BO_6$  dans la structure spinelle  $AB_2O_4$  vue sous deux angles différents. Pour une raison de clarté, les octaèdres  $AO_4$  ainsi que certains octaèdres  $BO_6$  ont été supprimés par rapport à la fig. les traits discontinus traversant certains octaèdres signifient que ces derniers n'appartiennent pas à la chaîne considérée. Les chaînes C2 et C3 perpendiculaires au plan de la feuille en (b) sont représentées par  $\odot$  [27].

La fig.1.13 représente seulement les octaèdres la structure  $BO_6$  de la structure vue sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers. On constate alors que la structure spinelle peut être décrite par des chaînes d'octaèdres à arêtes communes perpendiculaires entre elles (mais non perpendiculaires dans toutes les directions de l'espace comme le montre fig.1.13 (b)) de telle sorte qu'un octaèdre  $BO_6$  partage deux arêtes opposées avec deux autres octaèdres  $BO_6$  pour former la première chaîne d'octaèdre notée C1 ; il partage également deux arêtes non opposées avec deux octaèdres appartenant à la chaîne C2 perpendiculaire à C1 ainsi que deux arêtes opposées entre elles mais opposées aux deux arêtes précédemment évoquées avec deux octaèdres supplémentaires appartenant à une chaîne C3 perpendiculaire à C1 et parallèle à C2. La fig.1.13 (b) montre clairement que la dénomination C2 ou C3 dépend de la chaîne C1 considérée : ainsi, une chaîne d'octaèdres  $BO_6$  peut être à la fois une chaîne de type C2 pour une chaîne C1 donnée et une chaîne C3 vis-à-vis d'une autre chaîne de type C1. Par ailleurs, les octaèdres  $BO_6$  partagent chaque sommet avec un tétraèdre  $AO_4$ . De ce fait, les seules configurations B-O-B possibles sont celles formant un angle de  $90^\circ$  (les cations B n'ayant pas de B voisins à  $180^\circ$ ). Les tétraèdres  $AO_4$  partagent chaque sommet avec trois octaèdres  $BO_6$ , formant ainsi douze configurations A-O-B proches de  $120^\circ$ , comme l'illustre la fig.1.14. Les polyèdres de coordination des atomes d'oxygènes sont des pyramides à base triangulaire  $AB_3$



**Fig.1.14 : Représentation de l'environnement du tétraèdre  $AO_4$  dans la structure spinelle  $AB_2O_4$  [27].**

Au dessus de la température de Verwey (120 K, voir § 1.7), la structure de la magnétite,  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}\text{O}_4$ , appartient également au groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . L'affinement de la structure de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au dessus de la température de Verwey est donné dans le tableau 1.2, d'après la référence [26,28]. Les sites B ont une symétrie ponctuelle  $\bar{3}\text{m}$ , compatible avec une distorsion trigonale de symétrie  $\bar{3}\text{m}$  ( $\text{D}_{3\text{d}}$  en notation de Schönflies). Cette distorsion existe dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [28, 29, 30].

**Tableau 1.2: Coordonnées réduites des atomes dans la maille cubique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , d'après [26,28]. Les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles de chaque site sont indiquées. La symétrie de l'origine est  $\bar{4}3\text{m}$ . Le paramètre de maille vaut  $a = 8,3939(2) \text{ \AA}$  à 130 K [5].**

Atome	Symetrie ponctuelle	Position de Wyckoff	x	y	z
$\text{Fe}_{\text{A}}$	$\bar{4}3\text{m}$	8a	1/8	1/8	1/8
$\text{Fe}_{\text{B}}$	$\bar{3}\text{m}$	16d	1/2	1/2	1/2
O	3m	32e	0,25490	0,25490	0,25490

Lorsque les sites A ou B sont occupés par plusieurs types d'atomes ou contiennent des lacunes, un ordre sur les sites A ou les sites B peut apparaître, diminuant la symétrie spatiale du spinelle [31, 32]. La maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est la forme totalement oxydée de la magnétite. C'est un oxyde de fer lacunaire de formule :  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]_{\text{B}}\text{O}_4$ , où  $\square$  représente une lacune. Son paramètre de maille vaut  $a=8.34\text{\AA}$ . Un ordre des lacunes sur les sites B a été mis en évidence dans le matériau massif. Les structures de différents matériaux synthétiques et naturels ont été affinées [33, 34]. Deux groupes d'espace ont été proposés. Le premier est le groupe d'espace du ferrite de lithium,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{P4}_332$ . Dans ce groupe d'espace, les sites B correspondent à deux positions de Wyckoff. La première, occupée par  $\text{Li}^+$  dans la ferrite de lithium, est occupée par  $1 + 1/3$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $2 + 2/3$  de lacunes dans  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La deuxième est occupée par 12 ions  $\text{Fe}^{3+}$  :  $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}_{1.1/3} \square_{2.2/3} \text{Fe}^{3+}_{12}]_{\text{O}_{32}}$ . Un nombre entier de lacune est obtenu lorsqu'on triple la maille cubique selon l'axe c, menant à la formule  $(\text{Fe}^{3+})_{24}[\text{Fe}^{3+}_{40} \square_8]_{\text{O}_{96}}$ . Le groupe d'espace correspondant à cet affinement, proposé par Greaves, est  $\text{P4}_12_12$  [33]. Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique supprime généralement l'ordre des lacunes observé sur le matériau massif [35,36].

## 1.2. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles

Dans les spinelles  $MgAl_2O_4$ , les cations Al et Mg occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. En général cette distribution de cation est indiquée par :



Où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. C'est la distribution normale ou directe. Si D dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Qui est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents. Dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observé ; exemple :  $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$  où  $\delta$  est le degré d'inversion, avec une valeur égale à zéro pour une distribution normale, et égale à un pour une distribution inverse. Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que  $\delta$  ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de  $NiMn_2O_4$  est donné; ou  $\delta$  a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de  $950^\circ C$  en dessous de la température ambiante [7]. Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi des composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse ? [16] en second lieu, il y a des spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général de déformations des structures plus symétriques qui a été mentionné en liaison avec la théorie du champ de ligand. Nous traitons ces points à leurs tours un peu plus tard (voir §1.4 et §1.5). Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site. Dans des études concernant les spinelles, il s'est avéré que de différents cations de métal pourraient substituer dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques des ions entre 0.4 et  $1\text{\AA}$  (à l'exception d' $Ag^+$ ). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques [7]. Les plus marquées sont celles des ions  $Zn^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  pour les sites

tétraédriques [31]; et celles des ions  $Ni^{+2}$  et  $Cr^{+3}$  pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les problèmes les plus persistants en cristallographie. La distribution de cation dans les ferrites choisis est donnée expérimentalement dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3 : Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et  $u$  pour différents spinelles [1,2].**

	Distribution	a (Å)	$u$
Normale	(Cd)[Fe <sub>2</sub> ]	8.7050	0.3935
	(Zn)[Fe <sub>2</sub> ]	8.4432	0.3865
Inverse	(Fe)[Co Fe]	8.3500	0.381
	(Fe)[Cu Fe] <sup>a</sup>	8.3690	0.380
	(Fe <sup>3+</sup> )[Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	8.3940	0.3798
	Fe[Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> ]	8.3300	0.3820
	Fe[Ni Fe]	8.3390	0.3823
Mixte	Mg <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> Mg <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub>	8.3600	0.3820(δ = 0.1)
	Mn <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> Mn <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub>	8.5110	0.3865(δ = 0.85)
	Mo <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> Mo <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub>	8.5010	0.3751(δ = 0.5)

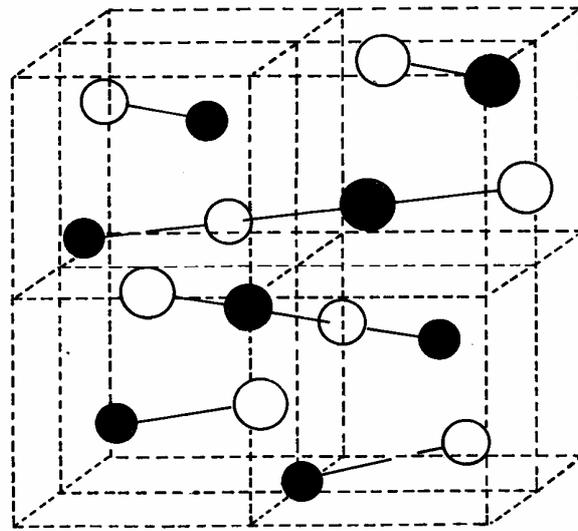
<sup>a</sup> Au dessous de 760 C<sup>0</sup> le spinelle a une structure tétragonale déformée, avec a = 8.70 Å et c = 8.22 Å [2].

Les différents facteurs qui contribuent à l'énergie totale de la maille dans les spinelles sont :

- 1- L'énergie élastique ;
- 2- L'énergie électrostatique (Madelung) ;
- 3- Domaine de stabilisation de l'énergie cristalline ;
- 4- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale, des oxydes de métal de non transition. L'énergie élastique se rapporte au degré de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225-0.4Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4-0.73Å devraient entrer dans les sites octaédriques [37]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue. Les calculs détaillés de l'énergie de Madelung pour des spinelles prouvent que cette énergie dépend du paramètre  $u$ . Pour  $u > 0.379$ , la distribution normale est plus stable, alors que pour des valeurs plus basses de  $u$ , l'arrangement inverse possède une constante de

Madelung plus élevée. La présence des deux types de cations des sites octaédriques dans les spinelles inverses mène à une contribution additionnelle à l'énergie de Madelung, si l'ordre à longue portée de ces cations de site B est établi (voir fig.1.15). Puis la valeur critique de  $u$  devient 0.381; l'énergie électrostatique est plus élevée pour les spinelles normaux si  $u > 0.381$ , et l'arrangement inverse des spinelles est plus stable pour  $u < 0.381$ . Les évaluations simples des contributions élastiques et électrostatiques sont fondées sur l'hypothèse des ions de symétrie sphérique avec seulement des interactions coulombiennes.



**Fig.1.15 : 1 :1 l'ordre à long portée dans les spinelles inverses, résultant à partir de l'occupation alternée des sites octaédriques par deux types de cations, seulement les cations octaédriques sont montrés.**

### 1.3. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations

La distribution de cation sur un sous réseau est aléatoire [38] mais si un sous réseau contient plus d'un seul type de cation, l'ordre à longue portée de cation ou la superstructure, a été mis en évidence. Quelques exemples des superstructures spinelles sont récapitulés dans le tableau 1.4. Au moins cinq types ont été observés avec 1:1 ou 1:3 ordre en sites A, ou avec 1:1, 1:3 ordre en sites B. Cet ordre à longue portée de cation a certaine similitudes pour le comportement ordre/désordre observé dans les alliages [38].

**Tableau 1.4 : Superstructure du spinelle [38].**

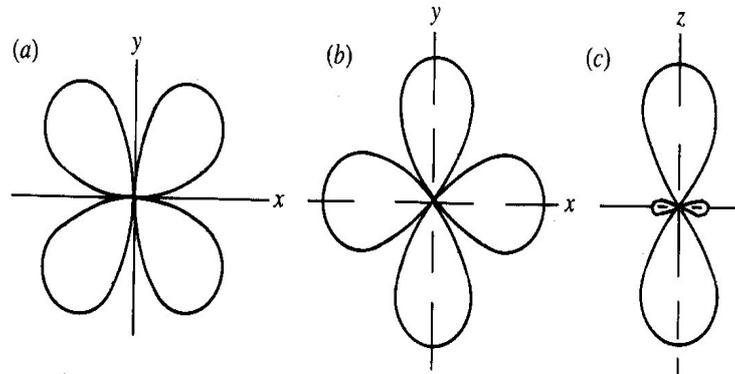
Composés	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	
Zn(LiNb)O <sub>4</sub>	Zn	Nb Li	O <sub>4</sub>
V <sup>V</sup> (LiCu)O <sub>4</sub>	V	Li Cu	O <sub>4</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( $\dot{G}$ < 120° K )	<u>Fe<sup>3+</sup></u> 8	<u>Fe<sup>2+</sup></u> <u>Fe<sup>3+</sup></u>	O <sub>4</sub> O <sub>32</sub>
8Fe <sub>5</sub> LiO <sub>8</sub> (Al <sub>5</sub> LiO <sub>8</sub> )	8Fe	4Li	O <sub>32</sub>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8Fe	12Fe	O <sub>32</sub>
(LiFe)Cr <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	4Li	4/3 Fe <sup>3+</sup> 8/3 □	O <sub>32</sub>
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4Fe 16/3 In 8/3 □	12Fe 16 Cr 16 In	S <sub>32</sub>
Zn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2 Zn	3Ge □	O <sub>8</sub>
LiZn(LiGe <sub>3</sub> )O <sub>8</sub>	Li, Zn	3GeLi	O <sub>8</sub>
Co <sub>3</sub> (Vo <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (low)	2V	3Co□	O <sub>8</sub>
LiGaTiO <sub>4</sub>	2Ga, Li	3Ti, Ga, 2Li	O <sub>12</sub>

□: Lacune

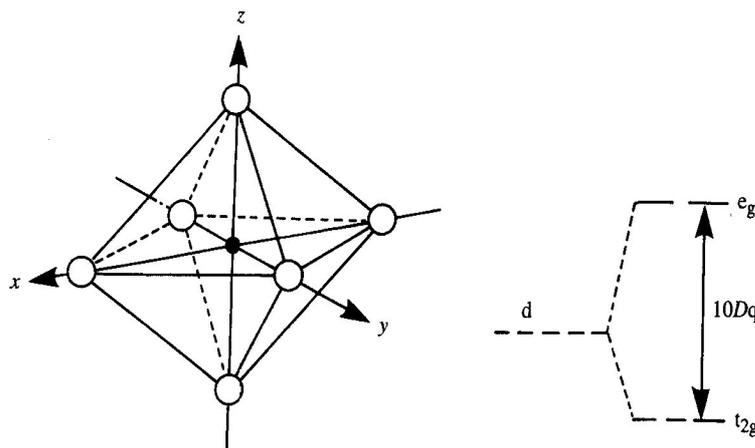
#### 1.4. Fondement de la théorie du champ cristallin

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953) [39]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d fig.1.16, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans le quel l'ion de transition est placé. Les cinq orbitales de d (généralement désignées par  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublés selon la symétrie du champ électrostatique produit par les anions de sites particuliers dans la maille. La physique donne une explication simple pour ce dédoublement, c'est la répulsion électrostatique entre les électrons de l'orbital d, et les électrons des orbitales des anions (qui l'entourent). Des aspects du groupe théorique de la théorie du champ cristallin sont passés en revue par Craknell (1975) [40]. Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  et un plus haut doublet avec les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , (fig.1.17). L'énergie du doublet est augmentée pendant que ces orbitales se

dirigent directement aux anions, alors que l'énergie du triplet diminue, parce que les orbitales se dirigent aux régions de basse densité électronique. La différence d'énergie entre le triplet et le doublet est donnée par  $10Dq$ , ou  $\Delta$ .



**Fig.1.16 : Géométrie spatiale des orbitales d :**  
**(a)  $d_{xy}$ , (b)  $d_{x^2-y^2}$  et (c)  $d_{z^2}$ .**



**Fig.1.17 : Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.**

Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand  $(2S+1)$  sont les plus stables, et de ceux, le plus stable est celui avec le plus grand  $L$ . Ceci à une tendance à l'état élevé de spin (H S) c'est à dire avec le nombre le plus élevé d'électron spins dépariés. Pour  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$  les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus basse triplet est occupé par les électrons dépariés, l'état  $d^3$  ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) a l'énergie de stabilisation la plus élevée, voir tableau 1.5.  $Ni^{2+}$  avec la configuration  $d^8$  (le triplet occupé par les six électrons appariés et le doublet par deux électrons dépariés) sera également stable dans la coordination octaédrique.

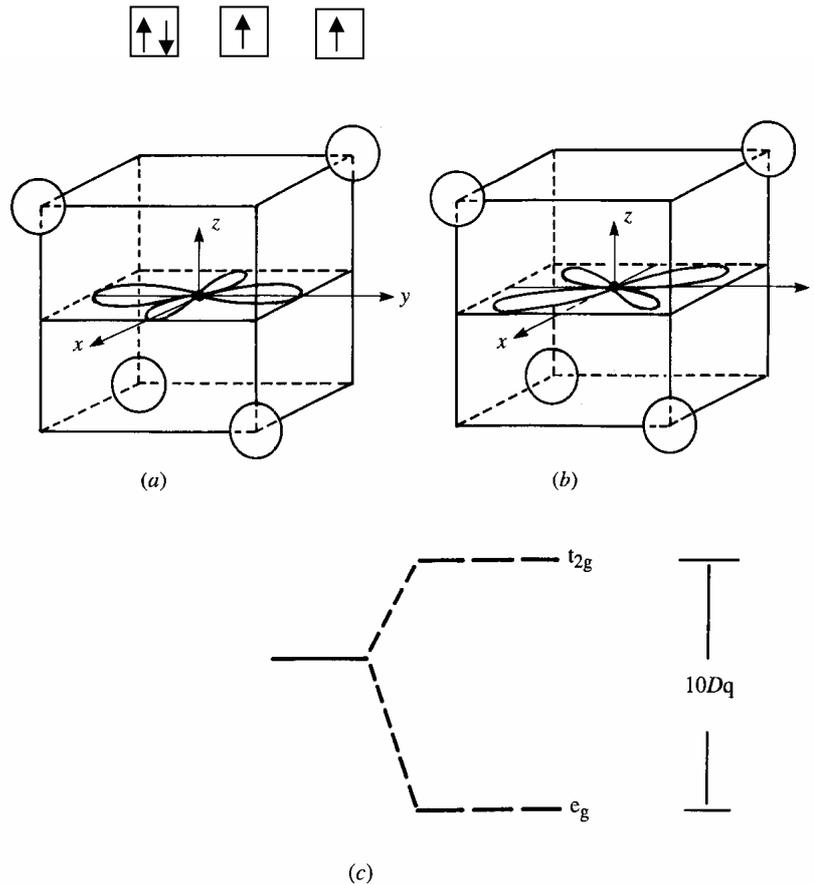
**Tableau 1.5 : Energies de stabilisation du champ cristallin des cations de métal de transition en sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle [1].**

Nombre d'électrons d	Termes théoriques de Dq		cations	Energie estimée du site octaédrique Préféré en eV
	Octaèdre	Tétraèdre		
1	4	6	Ti <sup>3+</sup>	0.33
2	8	12	V <sup>3+</sup>	0.53
3	12	8	V <sup>2+</sup>	1.37
4	6b	4	Cr <sup>3+</sup>	2.02
			Mn <sup>3+</sup>	1.10
5	0	0	Cr <sup>2+</sup>	0.74
			Fe <sup>3+</sup>	0
6	4	6	Mn <sup>2+</sup>	0
			Fe <sup>2+</sup>	0.17
7	8	12	Co <sup>3+</sup>	0.82
			Co <sup>2+</sup>	0.09
8	12	8	Ni <sup>2+</sup>	0.99
9	6b	4	Cu <sup>2+</sup>	0.68
10	0	0	Zn <sup>2+</sup>	0

<sup>a</sup> à partir de McClure(1957).

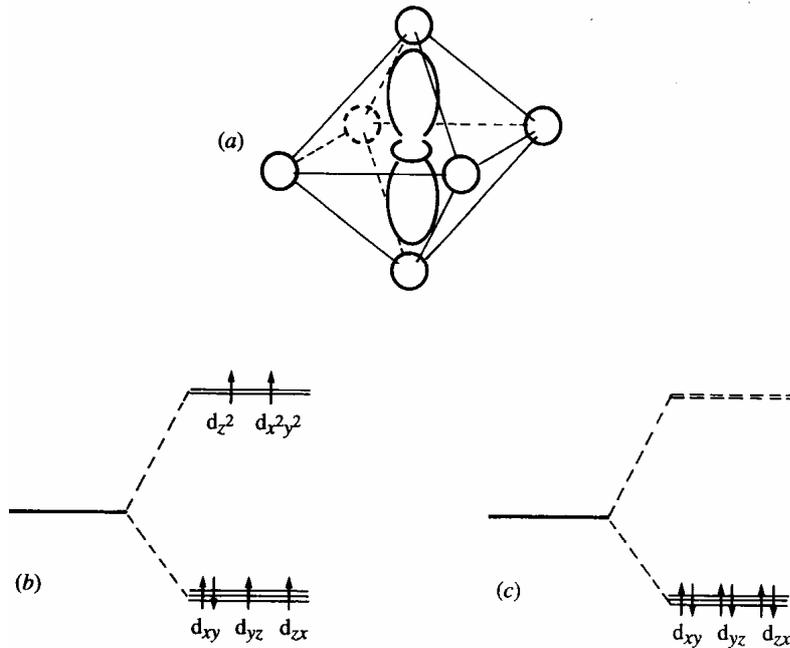
<sup>b</sup> Jahn-Teller Stabilisation additionnelle.

Dans le cas des sites tétraédriques, ce dédoublement est inversé, le doublet a une énergie inférieure que le triplet, fig.1.18. La différence d'énergie de cations de coordination tétraédrique est une fraction (4/9) que ce pour la coordination octaédrique. Les orbitales d demie remplies (Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) dans l'état élevé de spin ont une configuration sphérique de d avec une préférence particulière pour l'une ou l'autre coordination. Plusieurs études quantitatives [41, 42] ont permis une évaluation directe de l'importance de cette contribution aux distributions des cations dans les spinelles. Si l'énergie du dédoublement du champ cristallin est grande, elle devient plus favorable pour remplir le triplet inférieur des orbitales, de cette façon le spin total diminue. C'est la configuration bas-spin, fig.1.19. L'ion Rh<sup>3+</sup> (4d<sup>6</sup>) dans la coordination octaédrique peut adapter la configuration (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup> (c'est à dire, avec les six électrons pariés dans le triplet inférieur), avec le moment magnétique total égal à zéro. L'état du haut- spin est (t<sub>2g</sub>)<sup>4</sup> (e<sub>g</sub>)<sup>2</sup>, qui peut être schématiquement indiqué comme :



**Fig.1.18 : Cation de métal de transition dans une coordination tétraédrique. (a)  $d_{x^2-y^2}$ , (b)  $d_{xy}$  et (c) diagramme de niveau d'énergie.**

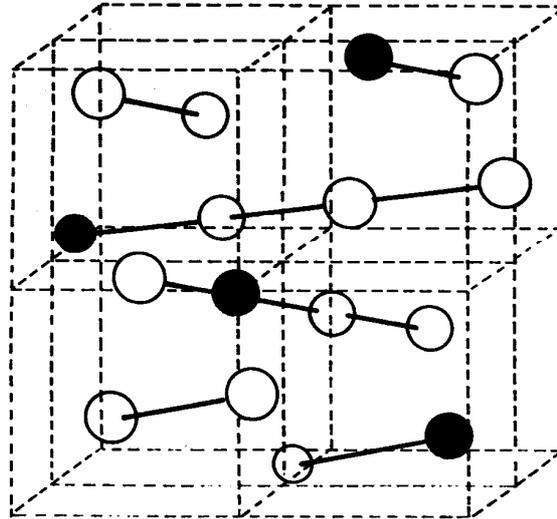
Il s'avère que la théorie du champ cristallin explique en juste tous les résultats expérimentaux dans les spinelles. En fait tous les chromites connus ont une distribution normale est compatible à la valeur élevée du domaine de stabilisation de l'énergie d'octaèdre calculé pour Cr ( $s = 3/2$ ). Dans les ferrites l'arrangement dépend vraiment de cation divalent, puisque  $Fe^{3+}$  n'a aucune énergie de stabilisation du champ cristallin. Quand le cation divalent ne montre également aucune préférence claire, des ferrites avec  $\delta$  entre zéro et un (ferrites mixtes) sont obtenus. Il semble improbable, à première vue que la théorie du champ cristallin devrait pouvoir expliquer des distributions de cation quand sa valeur (vers 2 eV pour  $Cr^{3+}$ , la valeur la plus élevée dans les cations de métal de transition) est comparée à celle d'autres contributions, particulièrement l'énergie de Madelung. Les variations de  $u$  entre distribution normale et inverse sont certainement plus grandes que 0.005, mais il est évident donc l'influence dominante que si les paramètres de maille adaptent ces différences, menant à une énergie électrostatique totale pratiquement inchangée, l'influence de l'orbitale d de dédoublement devient dominante [43, 44].



**Fig.1.19 : Effet de champ cristallin fort en configuration spin de  $Rh^{3+}$  ( $4d^6$ ) : (a) l'orbital dans un site octaédrique  $d_{z^2}$  ; (b) configuration haut spin ; et (c) configuration bas spin.**

Le dernier facteur à discuter est l'effet de polarisation, peut être simplement considéré comme degré de la densité de charges électroniques autour d'un ion, et peut résulter de beaucoup de causes. Les deux cas extrêmes, c'est à dire la distorsion négligeable et le déplacement efficace d'un ion vers son voisin, provoque un lien purement covalent et purement ionique, respectivement. En ce qui concerne des ions de métal de transition dans les spinelles, on s'attend à ce que seulement les ions de symétrie sphérique ( $d^5$  et  $d^{10}$ ) puissent montrer une tendance pour la covalence. Dans ce cas, les sites tétraédriques sont préférés. Les cations qui montrent l'affinité covalente pour les environnements tétraédriques sont  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  et plus fortement le  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ . Les spinelles précédant les cations précédents tendent donc à être inverses, alors que ceux avec les derniers tendent à être normaux. La configuration réelle est le résultat de beaucoup de facteurs agissant l'un sur l'autre; très souvent, la différence dans l'énergie totale entre les distributions normales et inverses est très petite, l'exemple typique est  $NiAl_2O_4$  [45, 46], l'énergie de Madelung espéré pour une distribution normale  $(Ni)[Al_2O_4]$ , est 1.08eV; d'autre part, l'énergie de stabilisation du champ cristallin pour le  $Ni^{2+}$  en sites octaédriques (arrangement inverse) est 0.91eV. En conséquence,  $NiAl_2O_4$  est un spinelle mixte, avec une valeur  $\delta$  (0.7) près de la distribution au

hasard (0.67). Dans les ferrites inverses, l'occupation de site octaédrique pour deux types de cations (divalent et trivalent) peut mener à l'ordre à longue portée, ou (001) plans successifs des sites octaédriques sont occupés alternativement par des cations de D et de T. Dans ce cas, il y a deux sous réseaux ioniques sur les sites octaédriques fig.1.20.



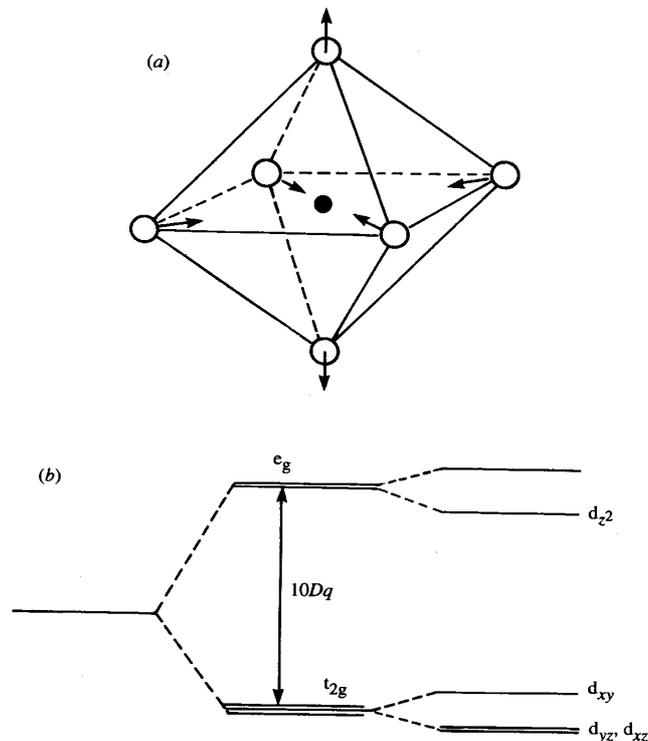
**Fig.1.20 : Ordre à longue portée dans les spinelles pour le rayon  $1/3$  des cations en sites octaédriques.**

Il y a également une évidence que quand le rapport des deux cations sur des sites B est  $1/3$ , l'ordre à longue portée peut être établi. Chaque rangée des cations octaédriques dans les directions (110) contient les cations B, fig.1.20. Un exemple est  $\text{Fe}(\text{Li}_{0.5}\text{FeO})\text{O}_4$ ; La transition à distribution aléatoire de Li et Fe sur les sites octaédriques B se produit entre 1008 et 1028 K. Un autre type d'ordre de cation peut se produire quand il y a un rapport de  $1/1$  des cations sur les sites tétraédriques, dans la quelles les cations alternent sur ces sites. Cette structure a été observée dans  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$ .

### 1.5. Spinelles géométriquement distordus, magnétite et maghémite

La plupart des ferrites montrent une structure non cubique à basses températures et la structure spinelle à température élevée [47,48]. Les exemples des spinelles distordus avec  $c/a \leq 1$  (tétragonale) sont  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [49, 50, 51, 52, 53, 54,55], la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  montre une déformation de symétrie cubique au dessous de 120K, mais sa nature est associée à un phénomène d'ordre complexe. A l'exception de maghémite et magnétite, toutes ces déformations peuvent être expliquées en terme d'effet Jahn-Teller [56,

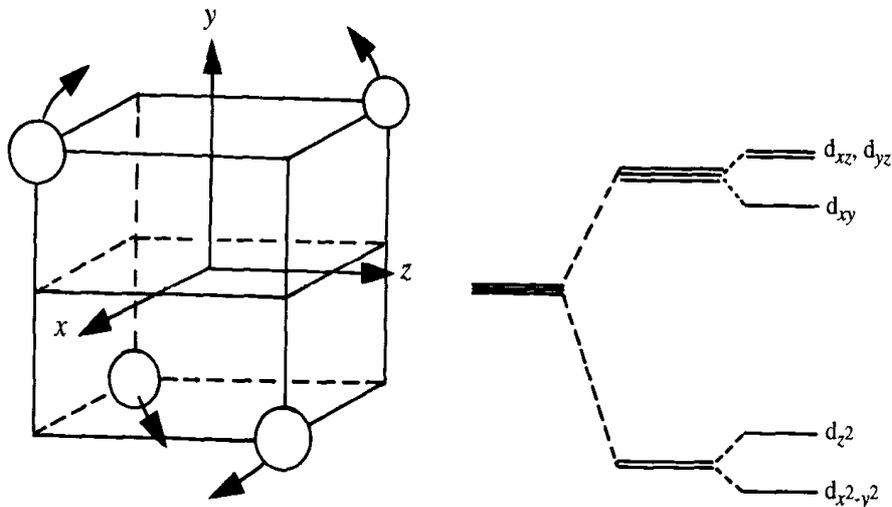
57]. Pour des ions de métal de transition  $d^4$  et  $d^9$ , une distorsion à partir de l'octaèdre régulier peut produire une stabilisation de l'énergie additionnelle. Pour les cations  $d^4$ , et d'après les règles de Hund, le triplet inférieur et les orbitales  $d_z^2$  sont occupées par les électrons dépariés; un simple mécanisme pour réduire la répulsion électrostatique dans la direction  $z$  doit prolonger l'octaèdre le long de l'axe, fig.1.21, la structure devient tétragonale avec  $c/a \leq 1$ , c'est le cas pour  $Mn_3O_4$  et  $ZnMn_2O_4$  (Mn dans les sites octaédriques) [58]. Cu est un cation avec  $d^9$  avec toute les orbitales occupées à l'exception de l'orbital  $d_z$ , où il y a seulement un cation  $d^4$ . Les niveaux d'énergie sont également montrés dans fig.1.21; le triplet est également dédoublé puisque l'élongation dans la direction  $z$  est accompagnée d'une petite contraction du plan  $x-y$ , de ce fait, une différence d'énergie entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  et  $d_{yz}$  se produit



**Fig.1.21 : (a) Déformation d'un octaèdre régulier le long de l'axe  $z$  pour produire  $c/a > 1$  et (b) Diagramme de niveau d'énergie correspondant.**

Le tétraèdre peut également être tordu par la présence de cations  $d^8$  et  $d^9$  pour gagner l'énergie additionnelle de stabilisation [59]. Une distorsion de  $c/a > 1$ , fig.1.22, produit un

dédoublage additionnel du triplet du doublet de telle manière que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  devienne plus stable, aussi bien que l'orbitale  $d_{xy}$  dans le triplet.



**Fig.1.22 : Distorsion du tétraèdre d'un octaèdre pour produire  $c/a > 1$  et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.**

### 1.6. Solutions solides des spinelles

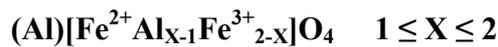
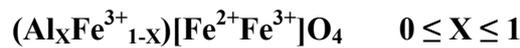
En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les cations formant les solutions solides des spinelles apparaissent dans le tableau 1.6. Un exemple classique est le Ni-Zn ferrite avec la formule générale :  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ , où  $0 \leq x \leq 1$ .  $NiFe_2O_4$  est un spinelle inverse, et  $ZnFe_2O_4$  est normal.

La distribution de cation est :  $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ . Ces ferrites sont la base de beaucoup d'applications. De part leurs propriétés physiques particulières, les ferrites de structure spinelle et de taille manométrique sont utilisés dans les systèmes d'enregistrement magnétiques et magnéto-optiques. Toutefois, l'optimisation de leurs potentialités dépend largement du contrôle de leur chimie, le paramètre de maille varie linéairement avec la composition  $x$ . Le rapport de rayon cationique pour les sites tétraédriques est plus grand (dans la symétrie quadratique, le rayon  $Zn^{2+}$  est  $0.60 \text{ \AA}$ , alors que celui de Fe est  $0.49 \text{ \AA}$ ), et a l'influence la plus forte sur le paramètre de maille, aussi bien que sur les propriétés magnétiques de ces solutions solides.

**Tableau 1.6: Cations formant les solutions solides dans les spinelles [1].**

Valence			
1+	2+	3+	4+
Li	Mg	Al	Ti
Cu	Ca	Ti	V
Ag	Mn	V	Mn
	Fe	Cr	Ge
	Co	Mn	Sn
	Ni	Fe	
	Cu	Ga	
	Zn	Rh	
	Cd	In	

Des distributions de  $Fe^{3+}$  ont été également étudiées . Dans le cas de  $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2-x}Al_xO_4$ , par exemple, la distribution de cation est :



La substitution de  $Fe^{3+}$  par  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , et  $Ti^{4+}$  a été étudié par Gorter [59]. Les systèmes spinelle contenant Mn offrent une complication additionnelle; la différence d'énergie entre  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  est très petite, et l'équation d'équilibre est la suivante :



La tendance est généralement vers la gauche. Cependant, sous des conditions d'oxydation, certains  $Mn^{2+}$  peuvent être oxydés pour produire un excès de  $Mn^{3+}$ , créant des vacances de cations. L'évidence des sites vacants a été observée simultanément dans Fe et Mn [60].

### 1.7. Ordre de charge et transition de Verwey

Lorsqu'un ion est présent sous deux degrés d'oxydation sur un même sous-réseau, la question de l'ordre de charge se pose. C'est le cas de la magnétite où les sites B sont occupés par des ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ . Ses propriétés électroniques s'en trouvent modifiées. A 300K, la magnétite a une conductivité élevée, comprise entre  $10^2$  et  $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ , au contraire de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , qui présente une conduction de type semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV [36]. L'expérience montre l'existence dans la structure de bande de  $Fe_3O_4$  d'un gap de 0,14 eV

[26, 29,61]. La conductivité électrique est attribuée à un hopping d'électrons entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  selon :  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ . En dessous d'une température d'environ 120K,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  subit une transition de phase du premier ordre, qui se traduit par une modification de plusieurs propriétés. La conductivité chute de deux ordres de grandeur et la valeur de l'aimantation rémanente diminue également. Cette transition est appelée transition de Verwey et la température de transition,  $T_V$ , la température de Verwey [37]. Cette transition a d'abord été attribuée à une localisation de charge, c'est-à-dire la disparition du hopping. Verwey a ainsi proposé une mise en ordre des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  respectivement selon les directions [110] et  $[1\bar{1}0]$  alternativement dans les plans (001) séparés de  $a/4$  (groupe d'espace  $\text{Imma}$ ) [32]. La localisation d'électrons est observée en spectroscopie Mössbauer, le déplacement isomérique au dessus de  $T_V$  correspondant à une valence 2,5+ des atomes de fer et en dessous de  $T_V$  à des valences 2+ et 3+. En fait, la transition de Verwey s'accompagne d'une modification cristallographique de la structure qui appartient au groupe d'espace monoclinique  $\text{Cc}$  (groupe d'espace n°9 des Tables Internationales) en dessous de  $T_V$  [62]. Les modèles d'ordre de charge, tels que le modèle d'Anderson, sont remis en cause par les résultats récents de RMN du  $^{57}\text{Fe}$  et de direction résonante, qui montrent que l'environnement électronique de tous les atomes de fer en sites B est identique, même en dessous de  $T_V$  [63].

Les expériences de diffraction neutronique sont concluantes, puisque les facteurs de dispersion de neutrons pour les métaux de transition sont tout à fait différents. D'ailleurs, le spin de neutron agit avec les moments magnétiques du cristal permettant une détermination directe de la structure magnétique. Une autre technique pour déterminer la distribution de cations dans les spinelles, comporte l'utilisation d'EXAFS (**Extended X-ray Absorption Fine Structure**) qui semble surmonter les inconvénients de la diffraction RX [64].

# *Références du Chapitre premier*

- [1] R. Valenzuela–**Magnetic Ceramics**–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [2] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka and Yukinori Koyama & Ralf Riedel. **Phys. Rev. Letter.** vol. 83, N 24 (1999).
- [3] A. Van der Ven & G. Ceder, **J. Phys. Rev. B** 1, vol. 59, N 2 (1999).
- [4] E. Soignar, M. Soayazula, H. K. Mao, J. Dong, O. F. Sankey & D.F. McMillan, **J. Solid State Comm.** 120, 237-242 (2001).
- [5] J. Dong, J. Deslippe, O. F. Sankey, E. Soignard & P. McMillan, **Phys. Rev. B.** 67, 094104 (2004).
- [6] M. C. WARREN, M. T. DOVE & S. A. T. REDFERN, **Min. Magaz** vol. 64 311–317 (2000).
- [7] M. Wakaki, K. Wakamura & T. Arai-**Ternary and Multinary compounds in the 21st Century-** IPAP Books 1 (2001)
- [8] A.I. Turkin & V.A. Drebuschak, **J. Crys. Grow.** 265 165–167 (2004)
- [9] Z. Wang, R. T. Downs, V. Pischedda, R. Shetty, S. K. Saxena, C. S. Zha, Y. S. Zhao, D. Schifer & A. Waskowska, **Phys. Rev. B** 68, 094101 (2003)
- [10] P. Barahona & O. Pena, **Physic. B**, 384 74–77 (2006).
- [11] C. Torres, A. Gonzalez Arias, P. Hernandez-Gomez, C. de Francisco, O. Alejos, J.M. Munoz, M. Zazo, **J. M. M. M** 316 e809–e812 (2007)
- [12] B. Gillot and V. Nivoix, **M. Res. Bull.** vol. 34, 1735–1747 (1999)
- [13] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger and G. Margaritondo & L. Forro, **Phys. Rev. B.** vol. 62 7940-7943 (2000)
- [14] R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, C. Sanjeeviraja, D. Prabhakaran, **Solid State Comm** 137 512–516 (2006)
- [15] G. Garg, S. Gupta, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland & A. K. Ganguli, **J. of Alloys and Comp** 390 46–50 (2005)
- [16] G. Garg, S. Bobev & A.K. Ganguli, **Solid State Ion.** 146 195–198 (2002)

- [17] L. Lo Presti, D. Invernizzi, R. Soave & R. Destro, **Chem. Phys. Lett.** 416 28–32 (2005)
- [18] Z. Yang, S. Tan & Yuheng Zhang, **Solid State Comm.** 115, 679-682 (2000).
- [19] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancourt, G.E. Delgado, **J. M. M. M.** 312, 294– 297 (2007)
- [20] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,–**Materials Science and Technology**–vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [21] H. D. Megaw–**Crystal Structures: A Working Approach**–Ed. Saunders Company (1973).
- [22] C.A. Jouenne–**Traité de ceramiques et Materiaux**–Ed. Septima, Paris (1990)
- [23] D. W. Richerson–**Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design**–2<sup>nd</sup> Ed. The University of Utab (1992).
- [24] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–**Introduction To Ceramics**– 2<sup>nd</sup> Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [25] G. Aliprandi–**Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques**–Ed. Septima, Paris (1996).
- [26] S. Brice-Profeta, **Thèse de doctorat**, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [27] C. Chazel, **Thèse de doctorat**, Université BORDEAUX 1(2006).
- [28] J. P. Wright, J. P. Atteld, et P. G. Radaelli, **Phys. Rev. B**, vol. 66, 1-15 (2002).
- [29] V. N. Antonov et B. N. Harmon, **Phys. Rev. B**, vol. 67, 024417 (2003).
- [30] P. Novak, H. Stepankova, J. English, J. Kohout, et V. A. M. Brabers, **Phys. Rev. B**, vol. 61, 1256-1260, (2000).
- [31] S. Krupicka et P. Novak, **Ferromagnetic Materials**, vol. 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [32] V. A. M. Brabers, Progress in spinel ferrite research, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [33] C. Greaves, **J. Solid State Chem.**, vol. 49, 325-333, (1983).
- [34] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, & L. P. Solovyeva, **J. Appl. Cryst.**, vol. 28, 141-145, (1995).
- [35] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, & J. C. Niepce, **J. Solid State Chem.**, vol. 163, 459-465, (2002).
- [36] M. C. Warren, M. T. Dove, & S. A. T Redfern- **Mineragical Magazine**- Vol. 64 (2), 311-317 (2000).
- [37] E. J. Verwey, P. W. Haayman, & F. C. Romeijan **J. Chem. Phys.**, vol. 15,(1947).

- [38] G. J. Long & F. Grandjean, **Moss. Spect. Appl to Inorg Chem**, vol. 3, ch. 3 Plenum Press, New-York, (1989).
- [39] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, & S. Todo, **tract. Crystallogr. Cryst. Chem.**, vol. 38, 2121-2133, (1982).
- [40] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, et W. Petuskey, **Phys. Rev. B**, Vol. 42, 8451-8464, (1990).
- [41] P. W. Anderson, **Phys. Rev.**, vol. 102, 1008-1013, (1956).
- [42] J. Garica, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, et J. F. Berar, **Phys. Rev. Lett**, vol. 85, 578-581, (2000).
- [43] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, & Z. J. Zhang, **J. Am. Chem. Soc.** 122, 6263-6267 (2000).
- [44] A. A. Pandit, S. S. More, R. G. Dorik & K. M. Jadhav **Bull. Mater. Sci.**, vol.26, No 5, 517-521 (2003).
- [45] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlof, & R. Tellgren, **American Mineralogist**, vol.83, 786 - 793 (1998).
- [46] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –**Materials Science and Technology**-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [47] Sun-Sik Shin, Dong-Won Kim, & Yang-Kook Sun, **Bull. Korean Chem. Soc.** vol. 23, No. 5 (2002).
- [48] S.Klemme & J.C.V.Miltzburg, **Phys. Cem Minerals.** 29, 663-667 (2002).
- [49] S. Roy, & J. Ghose, **Mater. Res. Bull**, vol. 34, No. 10/11, 180-1811 (1999).
- [50] O. Crottaz, F. Kubel & H. Schmid, **J. Matter. Chem.**, 7(1), 143-146, (1997).
- [51] W. A. Dollase & H. Sr. C. O'Neill, **Acta Cryst.** C53, 675-659, (1999).
- [52] C.Vargas-Hernandez, B. Acevedo-Frias, F. F. Serrano-Suarez, **Super y Vacio** 9, 222-225 (1999).
- [53] A. Ilic, B. Antic, D. Poleti, D. Rodic, I. P. Prelevic & Lj. Karanovic. **J. Phys. Condens. Matter** 8, 2317-2325 (1996).
- [54] J. H. Westbrook & R. L. Fleister – **Intermetallic Compounds Principales and Practice**– vol 2. Ed. Westbrook and Fleischer (England 1995).
- [55] F. Gaum, Colloques Internationaux Du Centre National De La Recherche Scientifique–**Spectroscopie Des Eléments De Transition Et Des Eléments Lourds Dans Les Solides**- (Lyon 28 Juin -3 Juillet 1976).
- [56] V. N. Antonov, V. P. Antropov & B. N. Harmon, **American Phys Society.** 0163-1829 (1999).
- [57] A. S. Wills, N. P.Raju, C.Morin & J. E.Greedan, **Chem. Mater.** 11, 1963-1941 (1999).

- [58] D. Mandrus, V. Keppens, & B.C. Chakoumakos, **Mat. Res. Bull**, vol. 34, No.7, 1013–1022 (1999).
- [59] B. Gillot & V. Nivoix, **Mat. Res. Bull**, vol. 34, N. 10-11, 1735–1747 (1999).
- [60] F. Walz, **Phys. Condens. Matter**, Vol. 14, R285-R340, (2002).
- [61] V. N. Antonov, B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. Y. Perlov, et A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B*, vol. 64, 134410, (2001).
- [62] T. Hahn – **International Tables For Crystallography volume A Space-Group Symmetry**—Ed. D. Reidel Publishing Company Holland-Boston: U.S.A (1983)
- [63] A. Watanabe, H. Yamamura, Y. Moriyoshi & S. Shirasaki, **Proceedings of the Third International Conference**, 170-3 (1982).
- [64] T. I. Yao, H. Jinno, **J. American Ceramic Society**, 74.314-17 (1991).

*Chapitre deuxième*  
*Frustration et*  
*comportement magnétique*  
*dans les spinelles*

# *Chapitre deuxième*

## *Frustration et comportement magnétique dans les spinelles*

### *Plan du chapitre*

---

2.1. Propriétés magnétiques des spinelles.....	45
2.1.1. Couplages AB, BB et AB.....	48
2.1.2. Ferrimagnétisme colinéaire.....	49
2.1.3. Effet de la dilution magnétique.....	50
2.2. Semiconducteurs magnétiques dilués et semiconducteurs ferromagnétiques.....	51
2.3. Frustration dans un système magnétique.....	56
2.3.1. Frustration géométrique.....	56
2.3.2. Frustration par le désordre.....	61
2.3.3. Frustration orbitale.....	62
2.4. Les verres de spin.....	64
2.4.1. Les verres de spin métalliques.....	64
2.4.2. Les verres de spin isolants.....	65
2.4.3. Les verres de spin Ising.....	66
2.5. Propriétés caractéristiques des verres de spin.....	67
2.5.1. Mesure de susceptibilité.....	68
2.5.2. Chaleur Spécifique.....	72
2.5.3. Diffraction de neutrons.....	73
2.5.4. La spectroscopie Mössbauer.....	73
2.6. La dynamique des verres de spin.....	73

---

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés magnétiques générales des systèmes spinelles, où nous décrivons les couplages magnétiques de superéchange, à l'origine de l'ordre ferrimagnétique des oxydes spinelles, puis nous décrivons plus particulièrement les

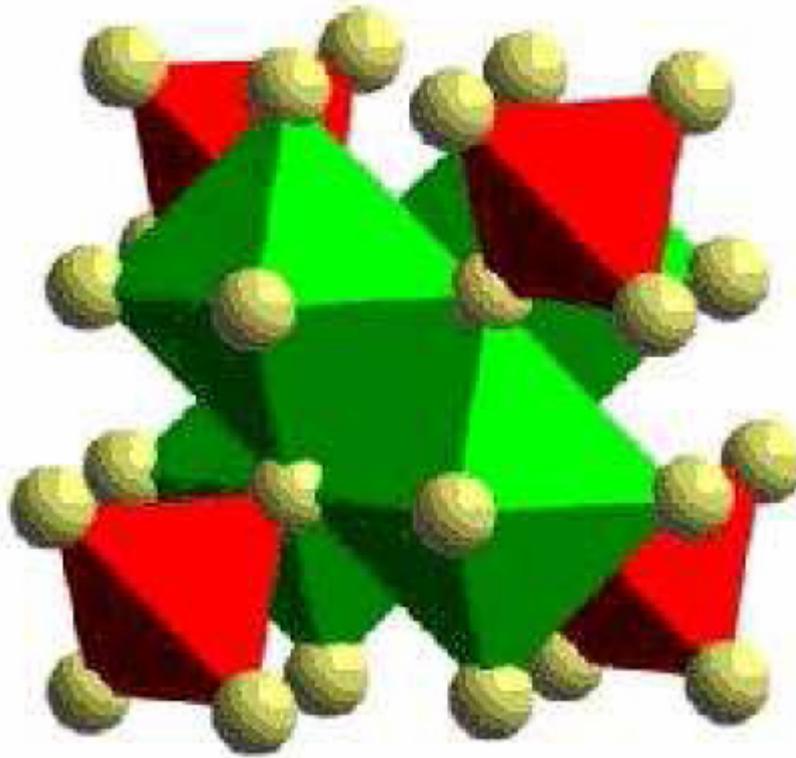
semiconducteurs magnétiques dilué et semiconducteurs ferromagnétiques. Nous donnons ici des notions fondamentales concernant les systèmes frustrés sans désordre dans lesquels la frustration, à la différence des verres de spin, provient non pas du désordre mais de la topologie particulière du réseau. On parle alors de «frustration géométrique» par opposition à la frustration induite par le désordre. Ces systèmes sont devenus récemment très populaires en raison de la grande richesse de comportements qu'ils présentent à basse température. Nous allons voir que certains de ces composés frustrés sans désordre exhibent un état verre de spin. Enfin ce chapitre est consacré à un rapide passage en revue des différentes caractéristiques expérimentales des verres de spin.

## 2.1. Propriétés magnétiques des spinelles

Les céramiques ferrimagnétiques, qui à l'origine ont été conçues spécialement pour éviter les pertes qui se produisent aux fréquences élevées dans les matériaux ferromagnétiques usuels, sont des spinelles mixtes de fer et de différents autres oxydes métalliques [1,2]. Les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme. Plusieurs oxydes magnétiques d'importance commerciale ont la structure spinelle [3,4]. Des systèmes avec la structure spinelle s'avèrent plus intéressants parce qu'ils apportent la possibilité de présenter une grande variété de désordre magnétique et de frustration dans le système [5,6,7,8,9,10].

Les propriétés magnétiques des spinelles ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature [11,12]. Plusieurs études, ont montrés que les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont fascinés des physiciens pendant beaucoup d'années [13, 14], parce que la topologie de leur réseau de site B (site tétraédrique) frustre la tendance de charge et l'ordre de spin. Les chalcogénures à structure spinelle  $AB_2X_4$  (X est O, S, Se, ou Cl) ont été intensivement étudiés pour leurs diverses propriétés physiques dans les dernières décennies, ils montrent une grande variété d'états fondamentaux intéressants, y compris la supraconductivité, antiferromagnétisme coopératif, fermion lourd et l'ordre de charge [15, 16, 17, 18]. La panoplie de différentes propriétés présentée par des spinelles résulte de l'effet des interactions de coulomb, des effets de magnétisation frustrée, et de l'interaction électron-réseau. Le réseau tétraédrique des emplacements B dans la structure spinelle (voir fig.2.1 [19]) peut adopter à un grand nombre de modèle d'ordre de charge [20]. Le réseau tétraédrique dans la structure spinelle provoque la frustration géométrique quand les ions occupant les sites B sont magnétiques (voir plus précisément §2.3.1). Les états électroniques

et magnétiques réalisés dans un environnement si complexe sont souvent multi-dégénérés et fortement fluctuer [21, 22].



**Fig.2.1: Illustration de la structure spinelle du composé  $CuCrZrS_4$  [19]**

A cause de ces complexités, un certain nombre de propriétés des spinelles demeurent mal compris. Les spinelles sont donc, les sujets importants de la recherche dans la physique des matériaux fortement corrélés [23,24]. Certains composés, comme le manganèse de lithium, possédant la structure spinelle utilisés dans des cathodes de batterie et dans des applications de micro-onde, sont d'importance technologique substantielle [25,26,27]. Des sujets concernant les oxydes de métaux de transition de type spinelle s'inscrivent dans une double thématique [28] :

- Le stockage d'énergie sous forme électrochimique via les batteries au lithium,
- La frustration magnétique dans les spinelles est un remarquable exemple.

Le système Li-Mn-O : des études récentes ont porté sur [29,30,31,32,33,34,35,36]:

- L'influence de substitutions et de la présence des lacunes sur l'intercalation et le magnétisme.

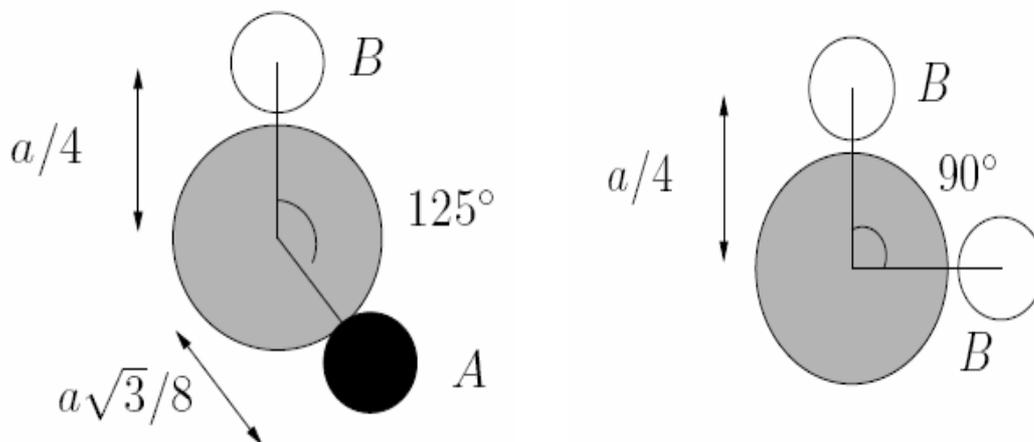
- La présence d'ordre de cations ou de surstructures pour des taux d'intercalation particuliers (cas de  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ).
- Les relations structure-propriétés électrochimiques.

Ainsi Les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants du point de vue technologique en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques (résistivité élevée, bas courant de Foucault et perte diélectrique). Des ferrites sont intensivement employées dans les dispositifs à micro-ondes, les ordinateurs, les médias d'enregistrement magnétiques etc. [37,38]. La connaissance de la distribution des cations et de l'alignement de spin est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques des ferrites spinelles. Les propriétés physiques et chimiques intéressantes des ferro-spinelles résultent de leur capacité de distribuer les cations parmi les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) disponibles [39]. La ferrite de cobalt possède une structure spinelle inverse et le degré d'inversion dépend du traitement thermique. Beaucoup de travaux [40] montrent que l'addition des ions tétravalents :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  en ferrite de cobalt provoque des influences sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques [41]. La substitution des ions de  $\text{Cr}^{3+}$  est susceptible d'augmenter la résistivité et de diminuer la magnétisation de saturation. L'addition des ions tétravalents :  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  dans la ferrite spinelle peut également influencer les propriétés électriques et magnétiques. Une faible substitution des ions de  $\text{Sn}^{4+}$  en ferrite peut mener à l'augmentation de la résistivité et par conséquent de diminuer les propriétés diélectriques. Afin de montrer l'effet de la substitution de  $\text{Cr}^{3+}$  en présence d'un peu de  $\text{Sn}^{4+}$  en ferrite de cobalt, les études sur les ferrites  $\text{Co}_{1+y}\text{Sn}_y\text{Fe}_{2-2y-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  sont entreprises. Les sulfochromites  $\text{ZnCr}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$  sont des composés à structure spinelle, le groupe d'espace étant  $\text{Fd}\bar{3}m$ . Pour  $x=0$ , la structure spinelle est du type normal, les sites tétraédriques sont occupés par les atomes de zinc et les sites octaédriques sont occupés par les atomes de chrome. Quand la distribution cationique est inversée une configuration du type spinelle inverse est obtenue [42]. Une autre étude a été effectuée sur le système  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  ( $0 < x < 0.9$ ) par diffraction de rayon X, résistivité électrique et mesures magnétiques de susceptibilité [43]. Le composé  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  étant métallique à la température ambiante, subit une transition structurale de phase vers une symétrie plus basse autour de 230K et devient un isolant à basse température. La substitution de Zn par Cu a permis de supprimer essentiellement la transition métal-isolant, ayant pour résultat une incidence sur la supraconductivité. La température de transition métal-isolant, ainsi que l'ampleur de la déformation structurale diminuent avec l'augmentation de x jusqu'à ce que la transition de phase soit complètement supprimée à  $x \sim 0.4$ . Dans le domaine où  $x < 0.4$ , la phase à structure spinelle cubique coexiste avec la phase à basse

symétrie au-dessous de la température de transition. L'état isolant de la phase à basse symétrie est justifié en termes d'ordre de charge combinée avec la dimérisation  $\text{Ir}^{4+}$ . On observe la supraconductivité de type II en-dessous de 3,4K pour les échantillons où  $0.25 < x < 0.8$ . La température de transition supraconductrice diminue avec l'augmentation du contenu de Zn. Le comportement anormal de la résistivité de l'état normal en-dessous de 200K pour les échantillons  $0.3 < x < 0.5$  suggère la modification des états électroniques, qui pourraient être liés à l'état supraconducteur.

### 2.1.1 Couplages AB, BB et AA

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type superéchange. Le relai du couplage de superéchange est l'anion  $\text{O}^{2-}$  [44,45]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états du cation hybrides avec les états de l'anion, ainsi que du nombre d'électrons dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [46, 47]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons Me-O-Me. Plus celui-ci est proche de  $180^\circ$ , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort. L'ordre magnétique résulte de la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique et de l'intensité des couplages de superéchange entre cations des sites A et des sites B (couplage A-B), entre cations des sites A (couplage A-A) et entre cations des sites B (couplage B-B). Les deux couplages les plus importants sont les couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) entre premiers voisins, dans les géométries indiquées sur la fig. 2.2



**Fig.2.2: Couplages de superéchange les plus intenses de la structure spinelle. Ils sont tous deux antiferromagnétiques [45].**

### 2.1.2. Ferrimagnétisme colinéaire

Les interactions d'échange sont caractérisées par les constantes d'échange  $J_{ij}$ , en utilisant un hamiltonien d'échange isotrope d'Heisenberg entre les cations voisins  $i$  et  $j$  [48]:

$$\mathbf{H} = -2 \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$$

Avec cette convention de signe,  $J_{ij} > 0$  pour un couplage ferromagnétique. La plupart du temps, l'aimantation à saturation résulte du couplage magnétique majoritaire antiferromagnétique entre les cations des sous-réseaux A et B. Lorsque la partie orbitale du moment magnétique des cations est négligeable, l'aimantation par unité formulaire peut être estimée facilement. Par exemple, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont un spin  $S = 5/2$  et un état fondamental non dégénéré orbitalement ( ${}^6A_{1g}(O_h)$ ). En négligeant la partie orbitale, leur moment magnétique atomique vaut  $m(\text{Fe}^{3+}) = g \langle S \rangle \mu_B = 5 \mu_B$ . Pour le groupe formulaire  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}_{5/3}]_B\text{O}_4$  de la maghétite, on prévoit un moment de  $(5/3-1) \cdot 5 \mu_B = 3.33 \mu_B$ . Les valeurs expérimentales déterminées sont de 3.15 à 3.17  $\mu_B$  [49]. Lorsque les moments atomiques sont parfaitement alignés parallèlement ou antiparallèlement, on parle de ferrimagnétisme colinéaire de Néel. L'ordre ferrimagnétique disparaît au-dessus de la température de Curie. Le tableau 2.1 donne les aimantations<sup>1</sup> et les températures de Curie de quelques spinelles.

**Tableau 2.1 : Caractéristiques magnétiques d'oxydes spinelles magnétiques [45]**

Formule	Moment par groupe formulaire ( $\mu_B$ )	Aimantation à saturation ( $\text{kA.m}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-1}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		415	4.887	590-675
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	4.03-4.2	509	5.493	580
$\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$		125	4.939	150
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	2.22-2.40	301	5.38	590-600

<sup>1</sup> Les équivalences numériques entre unités CGS et MKSA sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Aimantation:} & \quad 1 \text{ A.m}^{-1} = 10^{-3} \text{ uem.cm}^{-3} \\ \text{Moment magnétique:} & \quad 1 \text{ A.m}^2 = 10^3 \text{ uem} \\ \text{Moment magnétique spécifique:} & \quad 1 \text{ A.m}^2.\text{Kg}^{-1} = 1 \text{ uem.g}^{-1} \end{aligned}$$

Une valeur d'aimantation à saturation différente de celle calculée dans un modèle de ferrimagnétisme colinéaire peut s'expliquer :

- Par une inversion partielle des distributions des cations ou par la présence de lacunes : ces cas sont rencontrés dans les nanospinelles ;
- Par un moment magnétique orbital non négligeable des cations : c'est le cas de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en site B de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ;
- Par l'existence d'un « canting » des moments atomiques, c'est-à-dire un défaut de l'alignement parfaitement colinéaire des spins qui entraîne la diminution de leur contribution magnétique à l'aimantation.

### 2.1.3. Effet de la dilution magnétique

L'ordre magnétique est plus complexe lorsqu'un sous-réseau est entièrement occupé par un ion diamagnétique. Pour le ferrite de zinc  $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ , l'interaction antiferromagnétique A-B dominante est absente, car l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est diamagnétique ( $3d^{10}$ ). Le couplage B-B est également antiferromagnétique. Mais l'ordre observé est un ordre antiferromagnétique non colinéaire complexe, avec une température de Néel de 10K [48,50].

La température de Néel est la température au dessus de laquelle l'ordre antiferromagnétique disparaît. De plus, l'ordre magnétique est très dépendant de la nature de l'ion diamagnétique occupant l'un des deux sous-réseaux. Il est probable qu'il existe des interactions à longue portée, impliquant l'ion diamagnétique: A-O-B-O-A ou B-O-A-O-B selon que l'ion diamagnétique occupe le sous-réseau B ou A [51]. Dans le cas d'un sous-réseau diamagnétique A, s'il existe une petite inversion de l'ion diamagnétique, le couplage antiferromagnétique A-B perturbe l'arrangement antiferromagnétique du réseau de sites B. Il apparaît un ordre local au voisinage de quelques cations paramagnétiques présent sur le sous-réseau A. Localement, les cations du réseau présentent un ordre ferromagnétique entre eux. Cela se produit pour  $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ , spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau [50]. Lorsqu'un sous-réseau est partiellement occupé par des ions diamagnétiques, la situation est également compliquée et l'ordre magnétique finit par s'écarter du ferrimagnétisme colinéaire. C'est le cas des ferrites de zinc et de nickel, de formule  $(\text{Fe}^{3+}_{1-\delta}\text{Zn}^{2+}_{\delta})_A[\text{Fe}^{3+}_{1+\delta}\text{Ni}^{2+}_{1-\delta}]_B\text{O}_4$ . Lorsque le taux de substitution en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\delta$ ) augmente, dans un premier temps l'aimantation augmente, en accord avec un modèle de ferrimagnétisme colinéaire. Les moments des ions du sous-réseau B sont de moins en moins compensés par le couplage antiferromagnétique avec les moments des ions du sous-réseau A. Pourtant, à partir

d'une certaine valeur de  $\delta$  ( $\delta=0.5$ ), l'aimantation commence à diminuer lorsque  $\delta$  augmente. En fait, le nombre d'ions  $\text{Fe}^{3+}_A$  diminuant, il y a compétition entre les échanges antiferromagnétiques A-B et B-B, l'un tendant à imposer un ordre ferromagnétique entre les moments du sous-réseau B, l'autre tendant à imposer un ordre antiferromagnétique sur le sous-réseau B. Il apparaît un canting des spins sur les sous-réseaux A et B, dit de « Yafet-Kittel » [50, 52]. Pour une grande dilution magnétique ( $\delta>0.8$ ), l'ordre magnétique à longue distance ne concerne plus que le sous-réseau B, qui se découple en deux sous-réseaux magnétiques couplés antiferromagnétiquement [48]. «La dilution magnétique» entraîne différentes catégories d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état «verre de spin». La référence [53] présente une revue complète de l'effet de la dilution magnétique.

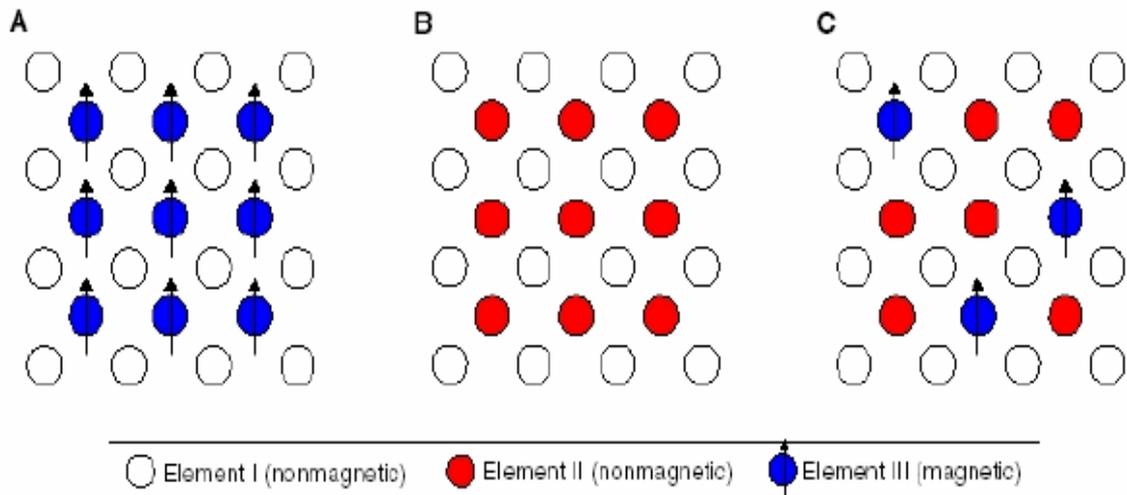
## 2.2. Semiconducteurs magnétiques dilués et semiconducteurs ferromagnétiques

La terminologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconducteur) ou de semiconducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semiconducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes :

- Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Fig.2.3A), EuS,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  par exemple,
- Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (Fig.2.3C)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  par exemple.

Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Fig.2.3A) sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites.



**Fig.2.3 : Différents types de semiconducteurs : A semiconducteur magnétique ; B semiconducteur nonmagnétique ; C semiconducteur magnétique dilué [54]**

Les chalcogénures à base de chrome ( $ACr_2X_4$ ,  $A=Zn, Cd$  et  $X=S$  ou  $Se$  par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique  $CdCr_2Se_4$  [53, 55] ou le  $FeCr_2S_4$  ferrimanétique [56]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions  $Cr^{3+}$  et le superéchange antiferromagnétique  $Cr-X-X-Cr$  à plus grande distances. Les chalcogénures à base d'euporium ( $EuO$ ,  $EuS$ ) ont été étudiés dès les années 60 [57]. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de superéchange [58,59]. Les semiconducteurs II-VI, IV-VI dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semiconducteurs magnétiques III-V, IV et II-IV-VI<sub>2</sub> est plus récente. Les semiconducteurs II-VI, essentiellement tellure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80 [60]. Les propriétés magnétiques de ces semiconducteurs II-VI sont dominées par les interactions de superéchange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [61]. Actuellement les études se

concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ). Les semiconducteurs IV (semiconducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [62,63,64] ou Cr [64], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [65].

Les semiconducteurs III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [66] puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [67]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui est l'objet, depuis 1996 [68], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Quelques revues relatent les propriétés de ces semiconducteurs ferromagnétiques III-V, notamment les articles de F. Matsukura et al. [68,69] et des revues plus théoriques de König et al. [70] et Sanvito et al. [71]. Une autre famille de semiconducteurs magnétiques, plus "exotiques", sont les chalcopyrites. A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ( $Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$  et  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ ) ont été reportés ( $T_c \sim 310K$ ) [72,73,74, 75,76]. Les composés possédant les atomes Cu en sites A (site octaédrique) sont des conducteurs métalliques et ferromagnétiques; les composés ayant les atomes Zn en site A sont antiferromagnétiques. Bien que ces composés ne soient pas ferromagnétiques, ils sont énumérés dans le tableau 2.2 dans la mesure où ils présentent la même structure cristalline (structure spinelle). Cette comparaison est d'une grande importance pour la compréhension du comportement semi-conducteur magnétique de chromite à base de chalcogénures. Avec les exceptions ci-dessus, les chromites ternaires à base de chalcogénures sont ferromagnétiques et semiconducteurs. Ils montrent le comportement de conduction unique comme des matériaux magnétiques. Des études sur les propriétés électriques, magnétiques, et optiques de ces semble prometteuse pour de nouveaux dispositifs électroniques du point de vue physico-chimique, ce qui n'a pas manqué de leur donner des qualités d'application d'intérêt mondial. Les semi-conducteurs ferromagnétiques contenant les atomes Cd ou Hg en sites A peuvent être dopés avec des impuretés pour exhiber la conduction de type p ou de type n. Ces matériaux ont des porteurs de charges avec la plus grande mobilité parmi tous les matériaux

magnétiques. Un traitement chimique approprié rend l'anisotropie magnétique de ces composés moins significative et les forces à avoir une largeur étroite d'absorption de micro-onde. Ainsi, ils ont pu trouver de nouveaux champs pour leurs applications.  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  est un matériau qui a été étudié comme couche mince pour des éléments de jonction PN.  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  et  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  sont les matériaux prometteurs pour le laser réglable de semi-conducteur. La limite d'absorption optique de  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  est 0,83 eV à  $T = 300\text{K}$ ; elle diminue brusquement avec la température décroissante, atteignant 0.28 eV à  $T = 4.2\text{K}$ .

Parmi ces différentes familles de semiconducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment des bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et aux faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n. Les semiconducteurs où l'on incorpore des impuretés magnétiques semblent plus attrayants pour leurs intégrations dans des hétérostructures semiconductrices. En effet, les semiconducteurs magnétiques IV et III-V présentent l'avantage d'une meilleure compatibilité avec les structures semiconductrices traditionnelles IV (matériaux de base de l'électronique actuelle) et III-V (matériaux utilisés pour les technologies de pointes et notamment les dispositifs à hautes fréquences).

Parmi les quelque phase spinelles supraconductrices comme  $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ , et  $\text{CuRh}_2\text{Se}_4$ .  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x < 0.15$ ) est le seul oxyde, avec température critique  $T_c$  de 11K. Le système  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  présente une transition métal-isolant,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  étant supraconducteur à basse température et métallique à température ambiante alors que  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente des propriétés isolantes. Dans  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , le lithium et le titane occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle avec un degré d'oxydation moyen du titane de 3.5+. Pour  $x > 0$ , les ions lithium supplémentaire remplacent les ions titane en sites octaédrique, induisant alors un phénomène de compensation de charge (formation de  $\text{Ti}^{4+}$ ). Pour la valeur  $x=1/3$  ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), tous es ions titanés sont à l'état tétravalent.

Composé	Paramètre de maille A (Å)	Paramètre $u$	Moment magnétique	Point de Curie Tc (K)	Point de Curie asymptote $\theta$ (K)	Résistivité $\rho$ (température Ambiante) ( $\Omega$ Cm)	Nature magnétique	Mode de conduction
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.596	0.396		Antiferromagnétique	-83		Antiferromagnétique	
				Point de Néel T <sub>N</sub> =9K				
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.239	0.375	5.55	86	+152	$\sim 10^3$	Ferromagnétique	Semi-conducteur
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.745	0.383	5.94	121	+204	$\sim 10^4$	Ferromagnétique	Semi-conducteur
HgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.244	0.392	5.35	36	+137		Ferromagnétique	Semi-conducteur
HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.743	0.390	5.64	110	+192		Ferromagnétique	Semi-conducteur
MgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.108	0.387	1.27	80	- 12 $\pm$ 10	$\sim 10^9$	Ferromagnétique	Semi-conducteur
FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.989	0.385	1.6	192	- 234 $\pm$ 14	$\sim 20$	Ferromagnétique	Semi-conducteur
CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.916	0.382	2.4	235	- 390 $\pm$ 40	$\sim 10^3$	Ferromagnétique	Semi-conducteur
CuCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.822	0.381	4.58	420	+ 390	$\sim 10^{-4}$	Ferromagnétique	Métallique
CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.337	0.380	4.94	460	+ 465	$\sim 10^{-4}$	Ferromagnétique	Métallique
CuCr <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	11.137	0.379	4.93	365	+ 400	$\sim 10^{-4}$	Ferromagnétique	Métallique
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.328	0.387		T <sub>N</sub> = 16 K	-392			Semi-conducteur
ZnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.983	0.385		T <sub>N</sub> = 18 K	+18		Antiferromagnétique	Semi-conducteur
ZnCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.443	0.384		T <sub>N</sub> = 23 K	+115		Antiferromagnétique	Semi-conducteur

### 2.3. Frustration dans un système magnétique

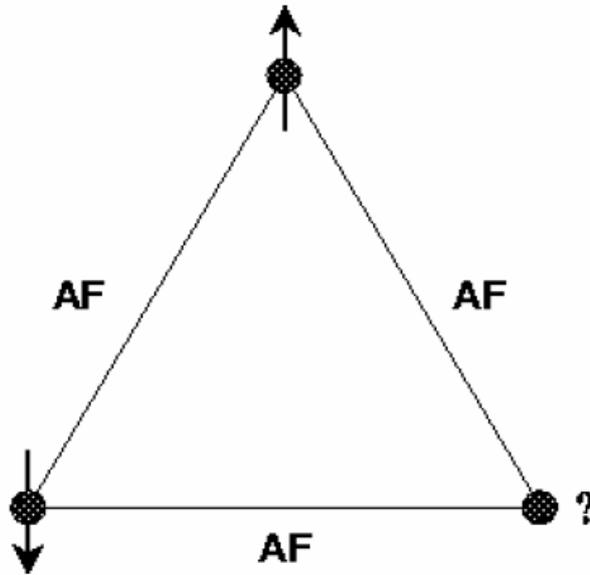
Un système magnétique cherche toujours à minimiser son énergie d'interaction. Cependant en présence d'interactions magnétiques en compétition les unes avec les autres, le minimum d'énergie du système ne correspond pas à une minimisation de l'énergie de chaque interaction : le système est alors frustré. La frustration dans un système magnétique est à l'origine de comportements tout à fait originaux [78,79]. Elle peut conduire à des états désordonnés, tels les verres de spins. Dans une variété de systèmes magnétiques, la frustration peut résulter de la géométrie même du réseau. Les réseaux kagomé et pyrochlore sont des exemples typiques de réseaux géométriquement frustrés. La frustration dans ces réseaux peut inhiber totalement l'ordre et conduire à un état fondamental non magnétique fortement fluctuant, connu sous le nom de liquide de spins. Dès 1956 [80], les systèmes géométriquement frustrés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques, mais connaissent un regain d'intérêt depuis la découverte de nouvelles réalisations expérimentales au début des années 90. L'une de ces réalisations est le composé  $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ , candidat potentiel à la physique liquide de spins, et au centre des études expérimentales dans ce domaine [81].

Un système magnétique est constitué d'un réseau de sites distribués régulièrement ou non en interaction. Un système est frustré si les interactions entre sites sont contradictoires. On distingue deux classes de systèmes magnétiques frustrés :

- ◆ Les verres de spins où le désordre induit la frustration,
- ◆ Les systèmes magnétiques géométriquement frustrés où la frustration est générée par la géométrie du réseau, sans la présence de désordre.

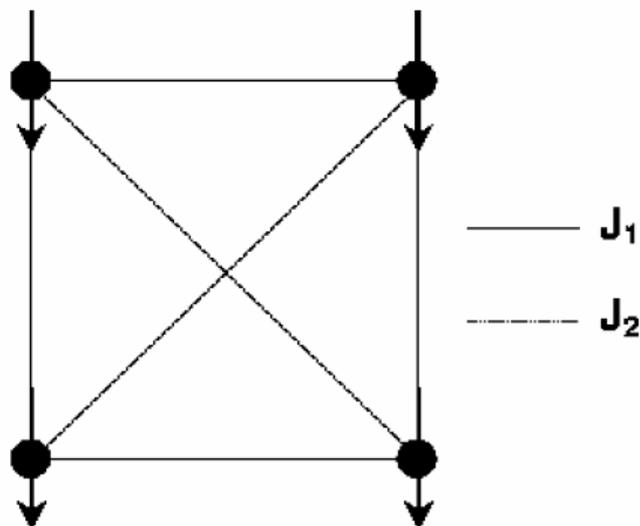
#### 2.3.1. Frustration géométrique

Un système est dit géométriquement frustré si la frustration provient de la géométrie, soit du réseau, soit des interactions. Un exemple de système totalement frustré par la géométrie du réseau est celui du réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétiques présenté sur la fig.2.4. Il n'a dans ce cas pas du tout de désordre, ni dans les positions des spins (ils sont tous placés aux sites d'un réseau régulier), ni dans les signes des couplages (les interactions sont toutes du même signe)



**Fig.2.4 : Exemple de système géométriquement frustré : le réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétiques [82]**

Un exemple du même ordre pour illustrer cette fois-ci frustration induite par la géométrie des interactions est celui de la fig.2.5. Il s'agit là d'un réseau carré avec couplages ferromagnétiques  $J_1$  entre plus proches voisins, et antiferromagnétiques  $J_2$  entre seconds voisins (suivant les diagonales des carrés). Si  $|J_1|=|J_2|$ , le système est frustré et sur une plaquette élémentaire, au moins deux liens ne peuvent être satisfaits.



**Fig.2.5 : Exemple de système frustré par la géométrie des interactions: le réseau carré avec interactions ferromagnétiques entre proches voisins, et antiferromagnétiques entre seconds voisins [82]**

L'expérimentateur a peu de contrôle sur l'amplitude des interactions, et la grande majorité des composés géométriquement frustrés qu'on rencontre dans la nature sont des réseaux AF à base de triangles. A notre connaissance, seuls les composés  $\text{LiVO}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{LiVOGeO}_4$  de spin  $S=1/2$  Heisenberg pourraient présenter une frustration géométrique induite par les interactions [83,84]. Dans la suite, nous nous focaliserons exclusivement sur la frustration par la géométrie du réseau. Nous présentons dans la fig. 2.6 des exemples de réseaux à base de triangles. L'exemple le plus simple est le réseau triangulaire ( $d=2$ ) constitué de triangles possédant des côtés en commun. Le réseau kagomé<sup>1</sup> ( $d=2$ ) est construit à partir du réseau triangulaire en supprimant un site sur deux, une rangée sur deux ; il est défini par le pavage d'un motif ayant la forme d'une étoile de David ou d'un nœud papillon. Les triangles, contrairement au réseau triangulaire, ont des sommets en commun.

Nous avons aussi reporté dans la fig. 2.6 des exemples de réseaux  $d=3$  qui constituent la généralisation à trois dimensions des réseaux bidimensionnels à base de triangles :

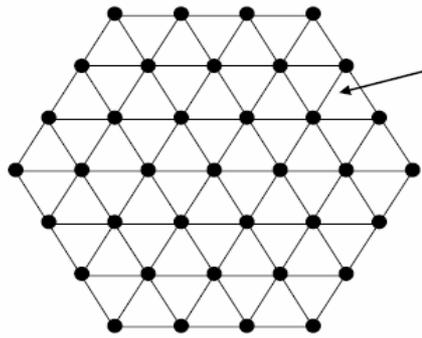
- ◆ Le réseau cubique faces centrées (CFC) : il est plus réaliste de considérer le CFC comme étant constitué de tétraèdres avec un côté en commun, le tétraèdre étant la plaquette frustrée ;
- ◆ Le réseau pyrochlore aussi à base de tétraèdres, mais à sommets en commun ;
- ◆ Le réseau « garnet », plus complexe, à base de triangles à sommets en commun.

Enfin, citons le réseau « bi-couche kagomé » à l'origine de la frustration géométrique du composé  $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ , constitué de deux réseaux kagomé connectés via un troisième site, où les plaquettes frustrées sont à la fois des triangles et des tétraèdres.

---

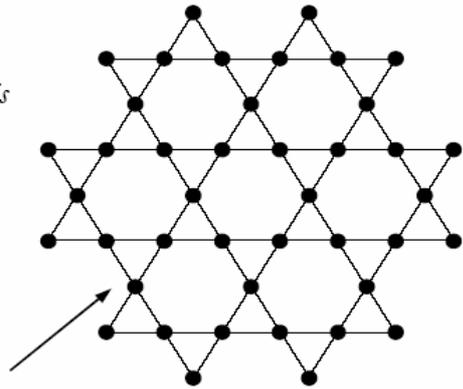
<sup>1</sup> kagomé : du japonais « kago » qui veut dire panier, et « mé » qui veut dire réseau. Le réseau kagomé est un maillage caractéristique de certains paniers japonais

d=2



*Triangulaire*

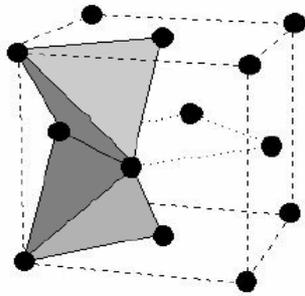
Triangles à côtés  
en commun



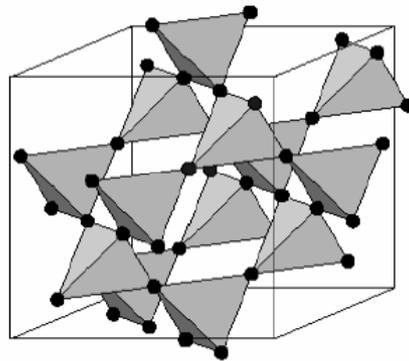
Triangles à sommets  
en commun

*Kagomé*

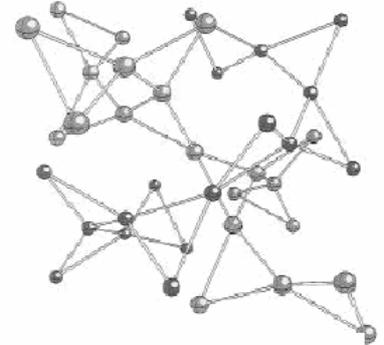
d=3



*CFC*

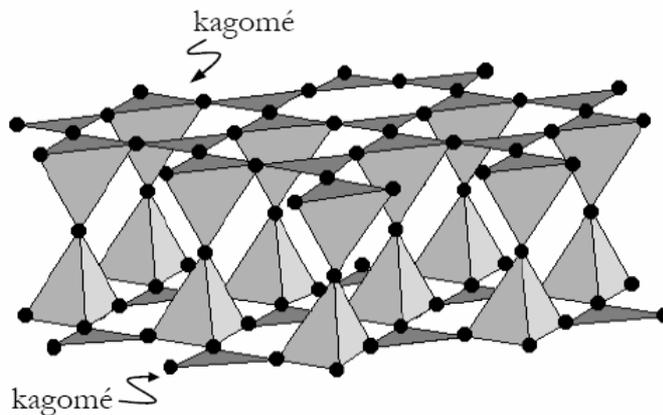


*Pyrochlore*



*Garnet*

quasi-2d



*Bi-couche kagomé*

Fig.2.6 : Exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles et/ou tétraèdres. Les réseaux triangulaires ( $d=2$ ) et CFC ( $d=3$ ) sont à côtés en commun.

Les réseaux kagomé ( $d=2$ ), pyrochlore ( $d=3$ ), garnet ( $d=3$ ), et bi-couche kagomé (quasi-2d) présentent seulement des sommets en commun [81].

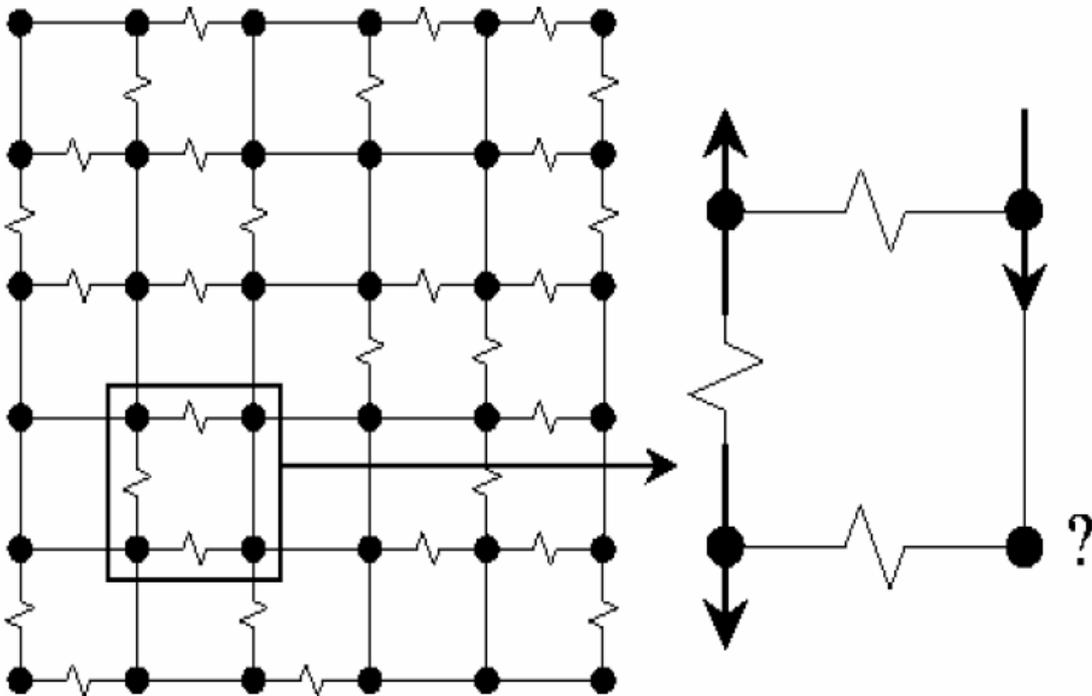
Il existe dans la littérature plusieurs réalisations expérimentales de systèmes de spin d'Heisenberg en interaction antiferromagnétique premiers voisins sur les réseaux kagomé et pyrochlore [85]. La première manifestation expérimentale de la frustration dans ces systèmes est la persistance du comportement paramagnétique Curie-Weiss bien en dessous de la température de Curie qui fixe l'ordre des grandeurs des interactions. Ce n'est qu'à bien plus basse températures  $T_c$  qu'on observe une transition vers un état qui est généralement antiferromagnétique ou 'verre de spin'. Pour quantifier la frustration, on utilise alors le paramètre  $f = J/T_c$ . Le tableau 2.3 donne, pour une série de systèmes frustrés géométriques, la valeur de ce paramètre ainsi que le type de transition observée.

**Tableau. 2.3 : Exemples expérimentaux de systèmes géométriquement frustrés; d'après Ramirez [86] (AF=antiferromagnétiques, SG=verre de spin).**

Composé	Réseau magnétique	$\theta$ [K]	$T_c$ (K)	$f = \theta/T_c$	Type d'ordre
<b><u>Systèmes 2D</u></b>					
VCl <sub>2</sub>	triangulaire	437	36	12	AF
NaTiO <sub>2</sub>	triangulaire	1000	<2	>500	-
LiCrO <sub>2</sub>	triangulaire	490	15	33	AF
Gd <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> CuO <sub>2</sub>	triangulaire	12.5	0.7	16	SG
SrCr <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> O <sub>19</sub>	kagomé	515	3.5	150	SG
KCr <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	kagomé	70	1.8	39	AF
(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	kagomé	1200	18	67	SG
<b><u>Systèmes 3D</u></b>					
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	spinelle B	390	16	24	AF
K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	FCC	32.1	3.1	10	AF
FeF <sub>3</sub>	pyrochlore	240	15	16	AF
CsNiFeF <sub>6</sub>	pyrochlore	210	4.4	48	SG
MnIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	zinc-blende	100	4	25	SG
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	garnet	2	0.1	20	SG
Sr <sub>2</sub> NbFeO <sub>6</sub>	perovskite	840	28	30	SG
Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore	10	1.0	10	AF

### 2.3.2. Frustration par le désordre

Deux types de désordre peuvent conduire à la frustration : le désordre dans les couplages entre les spins, ou bien dans les positions des spins. Un exemple de frustration induite par le désordre des couplages est celui du réseau carré de la fig.2.7 : les nœuds de ce réseau sont tous occupés par un spin, il n'y a donc pas de désordre de position, mais les interactions, que l'on suppose exister entre plus proches voisins seulement, sont au hasard  $\pm J$ . d'après le critère de Toulouse [87], une plaquette comportant un nombre pair d'interactions ferromagnétiques (ou antiferromagnétiques), n'est pas frustrée : les quatre couplages peuvent être satisfaits simultanément. Si par contre, le nombre de liens ferromagnétiques (ou antiferromagnétiques) est impair, aucune des configurations des spins ne peut minimiser simultanément toutes les énergies d'interaction, la plaquette est alors frustrée. Le système que nous venons de décrire constitue le premier modèle théorique des verres de spin : le modèle d'Edwards et Anderson [88]

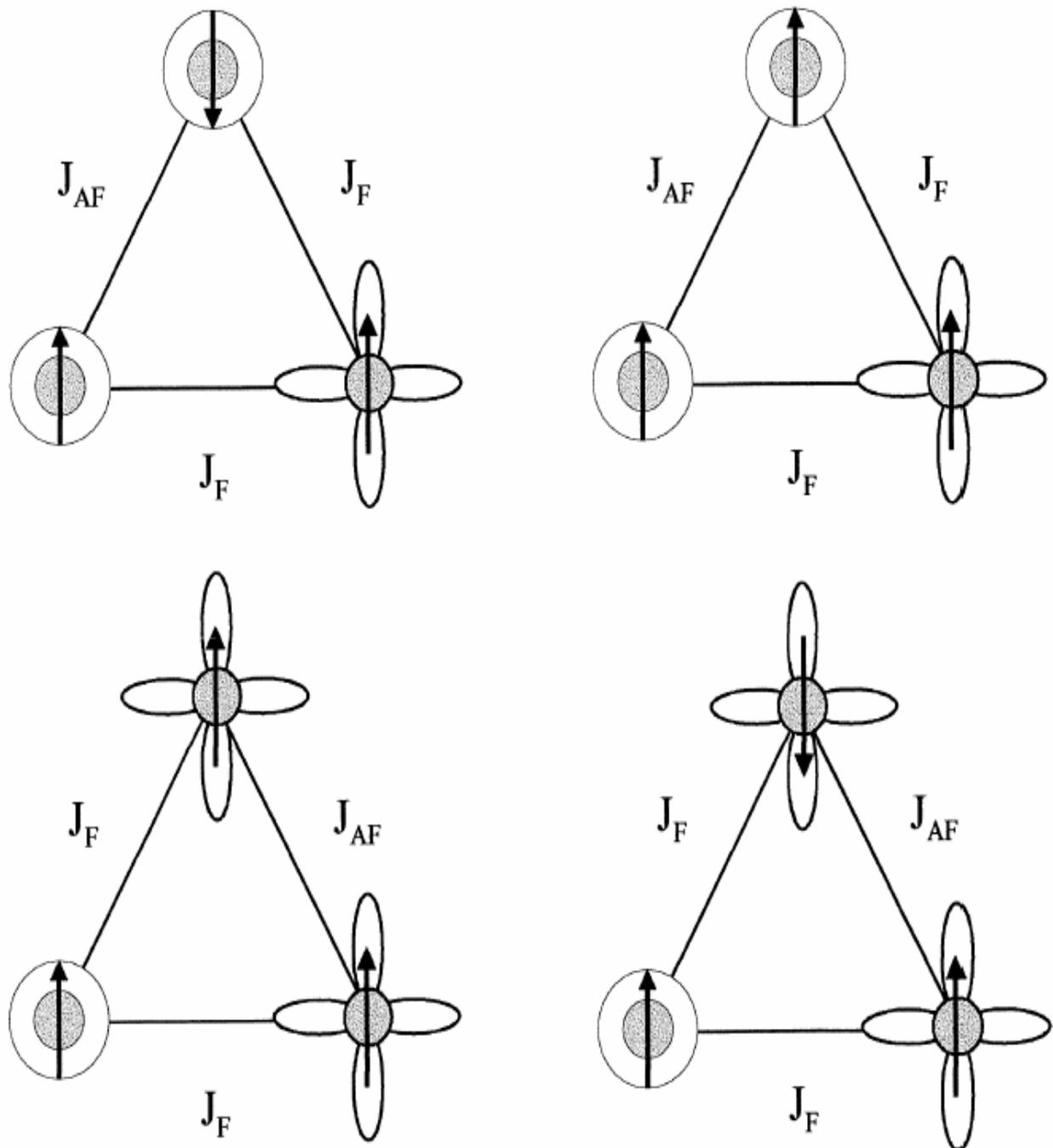


**Fig.2.7 : Exemple de système frustré par le désordre des interactions : le réseau carré avec interactions  $\pm J$  aléatoires [82].**

La frustration par le désordre dans les positions des spins est du même ordre. Imaginons un réseau régulier, cubique par exemple, dont une fraction  $x$  des sites est occupée au hasard par des spins. Imaginons aussi que ces spins interagissent entre eux avec une constante de couplage dont le signe varie avec la distance entre les spins, les spins étant distribués au hasard, les distances qui les séparent sont aléatoires, les signes des interactions aussi. On tombe alors sur le cas dilué de l'exemple de la fig. 2.7. Comme dans cet exemple, la frustration provient du désordre dans les interactions, mais cette fois-ci, le désordre dans le signe des interactions est la conséquence de l'occupation aléatoire par les spins des sites d'un réseau régulier.

### 2.3.3. La frustration orbitale

Les degrés de liberté orbitaux interagissent fortement avec les spins et peuvent déterminer la structure magnétique et orbitale de l'état fondamentale. Van den Brink et al. ont montré pour un système contenant des électrons localisés de spin  $\frac{1}{2}$  avec les orbitales doublement dégénérées, que cette interaction entre les spins et les orbitales avait aussi des conséquences sur les excitations élémentaires d'un tel système. Aux excitations usuelles des spins et des orbitales (magnons et orbitons), se rajoutent celles du type magnons-orbitons qui sont par ailleurs les excitations de plus basses énergies [89]. Le « quantum melting » de l'ordre magnétique à longue distance peut, dans certaines conditions, se produire dans ces systèmes dits de Khomskii-Kugel. Des fluctuations orbitales entre deux états orbitaux ordonnés macroscopiquement pourraient être à l'origine de la fluctuation dans  $\text{LiNiO}_2$  qui est un exemple de liquide de spin-orbital, comme l'ont proposé Feiner, Oles et Zaanen [90]. Par analogie avec  $\text{KCuF}_3$ , Yamaura et al. [91] puis Kitaoka et al. [92] proposent quant à eux que le système  $\text{LiNiO}_2$  doit gagner de l'énergie lorsque l'ordre orbital est antiferromagnétique et l'ordre magnétique ferromagnétique (doublet orbital). Ils signalent que le couplage orbitale antiferromagnétique, tout comme le couplage magnétique antiferromagnétique pour un système de spins Ising, est frustré dans le réseau triangulaire. Les fluctuations orbitales qui en résultent doivent empêcher l'établissement d'un ordre magnétique car l'ordre orbitale ferromagnétique favorise de son côté l'échange antiferromagnétique entre spins voir fig.2.8. Il apparaît clairement dans cette figure que la prise en compte de la géométrie des orbitales complique le problème. Le recouvrement des orbitales a lieu via les orbitales p de l'oxygène et la liaison Ni-O-Ni forme un angle de  $90^\circ$  dans le plan de nickel. Il est donc délicat d'appliquer directement les règles obtenues dans le cas d'un réseau carré avec des liaisons à  $180^\circ$ .



**Fig.2.8 : Représentation schématique dans le plan (xy) de la frustration orbitale et magnétique de systèmes Khomskii-Kugel dans le réseau triangulaire. Les parités ombrées des orbitales sont orientées selon l'axe z. le système est frustré car il ne peut pas choisir entre ces 4 états équivalents [93]**

## 2.4. Les verre de spin

### 2.4. 1. Les verres de spin métalliques

Les verres de spin classiques ou canoniques résultent de la dilution à très faible pourcentage d'impuretés magnétiques (métaux de transition : Mn, Fe) dans une matrice non magnétique (métaux nobles : Ag, Au, Cu, Pt). Le moment magnétique d'une impureté produit une polarisation magnétique des électrons de conduction du métal hôte qui est positive à certaines distances, et négative à d'autres. Les moments magnétiques des autres impuretés sentent le champ magnétique local produit par les électrons de conduction polarisés et tentent de signaler avec lui. Plus précisément, les interactions entre les spins sont de type oscillant RKKY [94] :

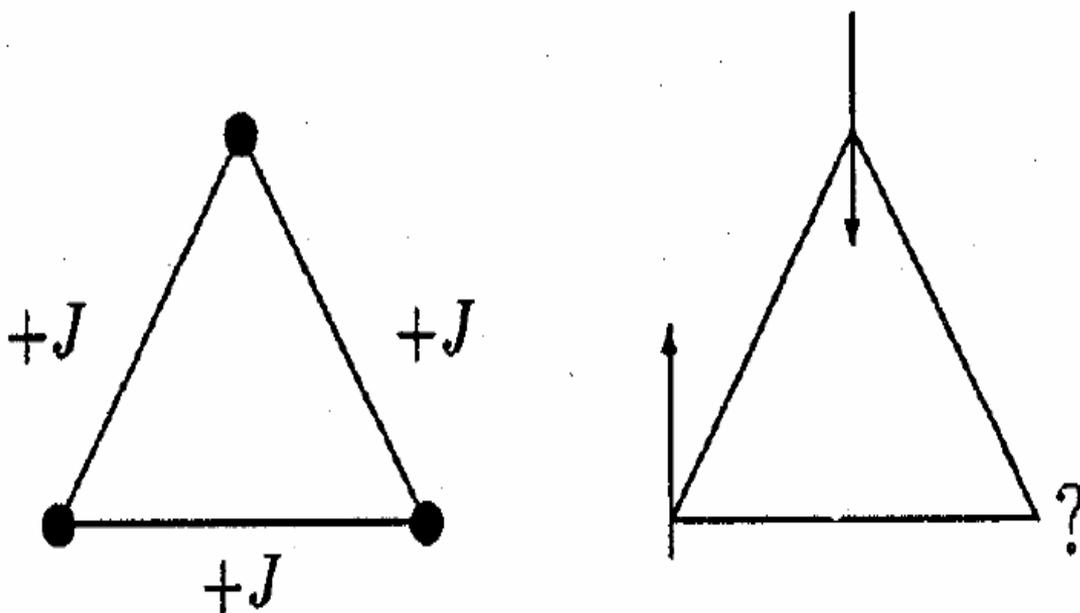
$$\mathbf{J}(\mathbf{R}) = J_0 \cos(2\mathbf{k}_F \mathbf{R} + \varphi_0) / (\mathbf{k}_F \mathbf{R})^3 \quad \mathbf{R} \longrightarrow \infty \quad (1)$$

$J_0$  et  $\varphi_0$  sont des constantes et  $\mathbf{k}_F$  est le vecteur d'onde de Fermi des électrons de conduction du métal hôte. Dans la mesure où les distances entre les spins sont aléatoires, certaines interactions d'un spin particulier avec les autres vont être positive, et favoriser un alignement antiparallèle. A  $T = 0\text{K}$ , les spins sont bloqués dans des positions désordonnées (désordre gelé), caractérisant une des multiples configurations qui minimise son énergie, mais aucun alignement ne pouvant satisfaire simultanément toute les interactions, le système est frustré. La notion de désordre gelé que l'on vient d'introduire, implique que l'aimantation locale  $m_i = \langle S_i \rangle$  au site  $i$  n'est pas nulle, mais que, les orientations des spins étant aléatoires, l'aimantation macroscopique  $M$  l'est. Toute tentative pour décrire la phase verre de spin en termes de paramètre d'ordre de type ferromagnétique (aimantation moyenne), ou antiferromagnétique (aimantation alternée moyenne) échouera. Dans ce type d'alliages, le désordre est la conséquence de l'occupation au hasard par les impuretés magnétiques de sites cristallins, mais il existe aussi un grand nombre de systèmes dans lesquels le désordre provient de la structure amorphe du matériau (tels que  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ ). On peut aussi trouver une phase verre de spin dans des composés entre isolants (tels que  $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ ), ou la frustration vient de la compétition entre des interactions entre premiers et seconds voisins qui sont soit ferromagnétiques, soit antiferromagnétiques (tel que  $\text{CuCrZrS}_4$ , voir chapitre 3).

### 2.4.2. Les verres de spin isolants

Pour obtenir un verre de spin, il n'est pas nécessaire que l'interaction soit à longue portée. Un exemple illustrant un système complètement frustré et à interaction courte portée est donné par le réseau triangulaire antiferromagnétique (voir figure 2.9). Un isolant, ne possédant pas d'électrons de conduction, peut donc devenir un verre de spin.

Le superéchange est un mécanisme d'interaction entre les spins très fréquent dans ces verres de spin isolants : le couplage antiferromagnétique entre deux ions magnétiques, dans un état électronique d (ou f), est assuré par un ligand ou un anion intermédiaire (dans un état p) qui leur transfère un électron grâce à un mélange covalent des fonctions d'onde p et d (ou f). Mais le superéchange peut également conduire à un couplage ferromagnétique des spins, apportant ici encore une compétition entre les interactions nécessaire à la formation d'un verre de spin.



**Fig.2.9 : Le réseau triangulaire antiferromagnétique, complètement frustré. Le dernier spin non représenté ne sera jamais satisfait. Dans les verres de spin, cette frustration entraîne une dégénérescence incroyable du nombre d'états associés au fondamentale en énergie.**

### 2.4.3. Les verres de spin Ising

Les composés Heisenberg possèdent des vecteurs de spin à trois degrés de liberté, les systèmes dits XY n'en ont que deux et les spins Ising n'en présentent qu'un seul. On appelle donc caractère Ising, la faculté des moments magnétiques de s'orienter collinéairement selon deux modes possibles, « up » ou « down ». Très souvent, l'explication de cette propriété repose sur des effets de champs électriques cristallins ressentis par les moments. Par exemple, dans le système isolant  $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ , le champ électrique cristallin qui s'exerce sur les ions Co ( $S=3/2$ ) sépare les différents états de telle sorte que seule le doublet  $S=1/2$  soit peuplé à basse température. Ces champs électriques cristallins locaux, qui sont reliés à la symétrie du cristal ainsi qu'aux spins et aux moments angulaires orbitaux, produisent sur chaque moment local une forte anisotropie qualifiée de magnétocristalline qui oblige le système à choisir une orientation préférée, l'axe facile ou « easy axis ».

La plupart des verres de spin appartiennent à des systèmes Heisenberg. Leurs propriétés expérimentales sont souvent comparées aux simulations numériques et aux théories de champ moyen. Or, ces théories qui tentent d'expliquer les phénomènes dans les verres de spin et ces simulations qui cherchent à les reproduire, se basent généralement, par souci de simplicité, sur des systèmes de spin Ising. L'intérêt de travailler avec des matériaux Ising est donc d'espérer obtenir des résultats expérimentaux les plus proches possibles des prédictions apportées par les calculs théoriques et les simulations sur ordinateur.

Cependant, les réalisations expérimentales de verres de spin Ising sont plus rares que pour les systèmes Heisenberg, et de plus, pour une grande part d'entre elles, on obtient en réalité une réalisation seulement approchée d'un système Ising. En effet, on peut obtenir des propriétés de verres de spin Ising avec des moments magnétiques vectoriels, lorsque par exemple, uniquement une seule composante des spins gèle à la température de transition alors que les deux autres restent dans un état paramagnétique. C'est ce qu'on qualifie de caractère quasi-Ising. On peut classer ces systèmes (quasi-) Ising par certaines de leurs propriétés, par exemple, selon qu'ils sont conducteurs électriques ou non, mais surtout, la notion de dimensionnalité est d'une grande importance lorsque l'on sait que de nombreux travaux théoriques et de simulations affirment notamment que la température de transition  $T_g$  est nulle pour les verres de spin 2D. Donnons-en quelques exemples. Parmi les composés bidimensionnels, on trouve l'isolant  $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  précédemment cité, qui est un verre de spin Ising quasi-2D, en réseau carré avec un spin  $1/2$ , les interactions de courtes portées étant aléatoires et singulières ( $\pm J$ ). Parmi les tridimensionnels, on peut citer le  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ , également isolant, où on a une substitution aléatoire de spins de Fe et Mn situés dans un

réseau hexagonal [98]. La distribution  $P(\pm J)$  de ces interactions à courtes portées est aussi singulière mais moins symétrique que pour le composé précédent. Tandis que le caractère 3D est assuré par un couplage antiferromagnétique interplanaire, le caractère Ising résulte d'une forte anisotropie uniaxiale qui alignent les spins selon l'axe  $c$  (ou hexagonal). Le composé  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (structure orthorhombique) fait partie des verres de spin quasi-Ising 3D [99] ; la substitution aléatoire des ions de Fe dans deux types de sites cristallographiques engendre une frustration des interactions mis en jeu dans la transition. Dans cette même classe tridimensionnelle, on compte aussi le  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ , isolant électrique, structuré en couches avec l'axe facile perpendiculaire à ces couches. La nature de la phase à basse température dépend de la concentration de Mg. Alors que deux phases, antiferromagnétique et verre de spin, semblent coexister pour  $x \leq 0.5$ , le système, à l'appui des mesures de susceptibilité, montre un comportement verre de spin Ising pour  $x = 0.6$  [100].

## 2.5. Propriétés caractéristiques des verres de spin

Cette section ne prétend pas établir une liste exhaustive des propriétés expérimentales des verres de spin, seulement présenter succinctement celles qui semblent les plus importantes pour la suite de ce travail. Pour une revue plus détaillée, voir par exemple les références [101].

Le coup d'envoi historique qui a lancé l'intérêt pour les verres de spin a débuté en 1972 après une expérience de susceptibilité magnétique sur un alliage d'AuFe par V. Cannella et J.A. Mydosh [101]. Leur interprétation repose sur l'existence d'une transition de phase. L'existence d'une température bien définie à laquelle s'établit un ordre magnétique fut longtemps difficile à mettre en évidence tant au niveau expérimental, les signaux à détecter sont beaucoup plus faibles que dans les cas classiques du ferromagnétisme et sensibles aux hystérésis, qu'au niveau théorique, la compréhension des verres de spin demandant des outils de calcul puissants. Mydosh a défini en quelques points ce qu'est un verre de spin d'après certains résultats expérimentaux :

- ◆ La mesure de la susceptibilité alternative
- ◆ La mesure de la chaleur spécifique
- ◆ La variation de l'aimantation avec un champ magnétique appliqué dans la phase basse température

Bien que beaucoup de techniques soient utilisées pour étudier la «transition de phase», peu d'entre elles sondent la dynamique, très importante dans les verres de spin, et souvent elles ne réalisent pas l'exigence d'un champ externe nul (ou très faible) alors qu'un champ de quelques centaines de Gauss seulement suffit déjà pour détruire la précision de la transition. Nous présentons ici quelques expériences importantes qui caractérisent et sondent les propriétés des verres de spin.

### 2.5.1. Mesure de susceptibilité

Il ya plusieurs méthodes pour déterminer la susceptibilité magnétique d'un matériau. En champ statique  $H$  suffisamment faible, on peut mesurer l'aimantation  $M$  et la diviser par le champ. Une autre technique consiste à appliquer un faible champ alternatif  $h$ , et mesurer en prenant la dérivée  $dM/dh$  à une certaine fréquence  $\omega$ , éventuellement sous un champ dc  $H$  superposé.

#### • $T \gg T_g$

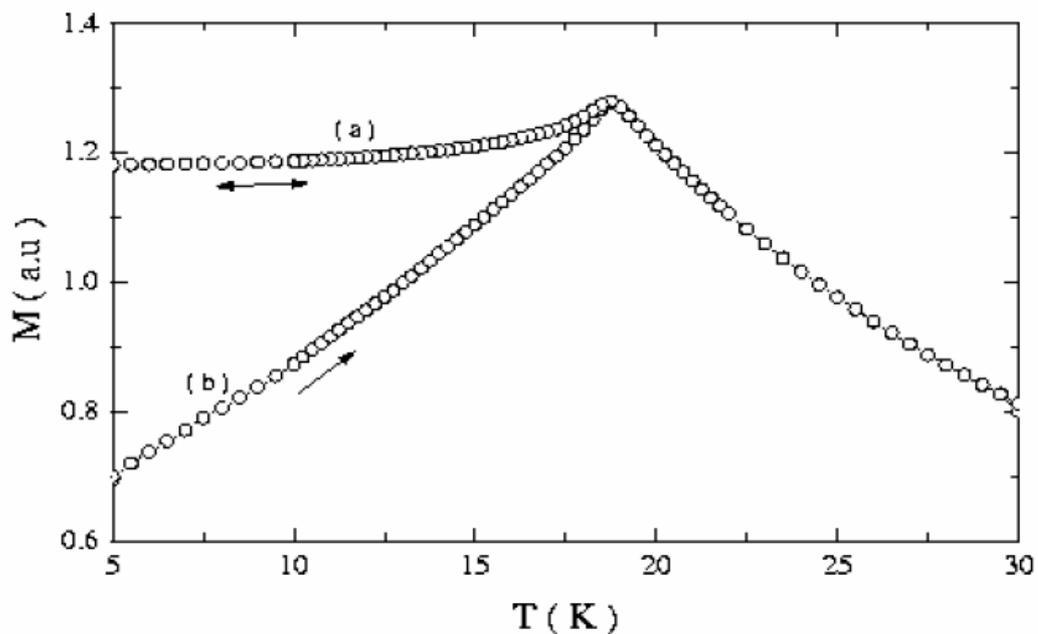
A très haute température, on s'attend à ce qu'un verre de spin soit un simple paramagnétique. Les mesures de susceptibilité en champ faible et à très haute température indiquent en effet que  $\chi$  suit une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = C/(T-\theta) = N\mu_B^2 g^2 J(J+1)/3k_B(T-\theta) \quad (2)$$

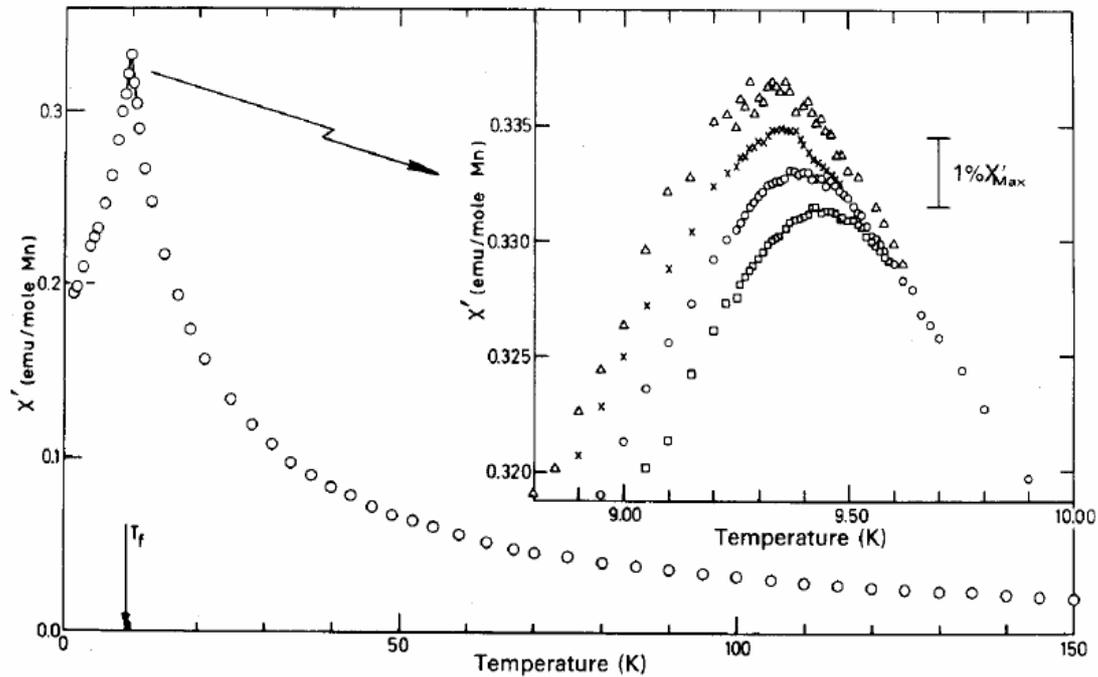
#### • $T \sim T_g$

Les verres de spin sont caractérisés en premier lieu par l'apparition d'irréversibilité magnétique en dessous d'une température bien définie  $T_g$ . L'aimantation mesurée sous champ statique  $H$  est différente selon que l'échantillon a été préalablement refroidi sous champ (FC, ou field cooled) ou en champ nul (ZFC, ou zero field cooled). Une courbe représentant les aimantations FC et ZFC dans le cas du CuMn 3% est reproduite sur la fig.2.10. L'aimantation FC présente généralement un plateau en dessous de  $T_g$  et elle dérive peu en fonction du temps. L'aimantation ZFC présente un pic à  $T_g$  d'autant plus aigu que le champ magnétique appliqué est faible, et s'écarte très rapidement de l'aimantation FC en dessous de  $T_g$ . Si l'on coupe rapidement le champ, l'aimantation ZFC revient pratiquement à zéro, mais si le champ est maintenu, elle tend à rapprocher très lentement de la courbe FC,  $M_{ZFC}(t \rightarrow \infty) \sim M_{FC}$ , acquérant ainsi une composante irréversible qui diminuera très

lentement aussi si on coupe le champ. En bref, le champ magnétique, lorsqu'il est appliqué en dessous de laquelle est non nul. Comme il a été mentionné plus haut, la courbe ZFC dépend du temps de mesure, typiquement de l'ordre de la minute pour ce type d'expériences. La température de gel  $T_g$  définie comme l'apparition d'irréversibilité dépend donc elle aussi très légèrement du temps. Ce comportement se trouve dans les mesures de susceptibilité alternative : celle-ci dépend, elle, de la fréquence. C'est seulement dans les années 70 que l'on découvrit pour la première fois l'existence d'un pic aigu à  $T_g$  dans la susceptibilité ac des verres de spin, et la présence de ce pic fut la première mise en évidence de l'existence d'une véritable transition de phase. L'application d'un champ statique  $H$  superposé a pour effet d'émousser ce pic, jusqu'à le faire disparaître si sa valeur est suffisamment grande.



**Fig.2.10 : Aimantation(a) : FC et (b) : ZFC en fonction de la température sous  $H= 5G$  dans le cas du  $CuMn$  3%**



**Fig.2.11 :  $\chi'$  en fonction de la température pour une poudre de CuMn 0.94% à différentes fréquences (cercles : 234 Hz ; triangles : 2.6Hz ; carrée : 1.33kHz, crois : 10.4Hz) d'après Mulder et al.[100]**

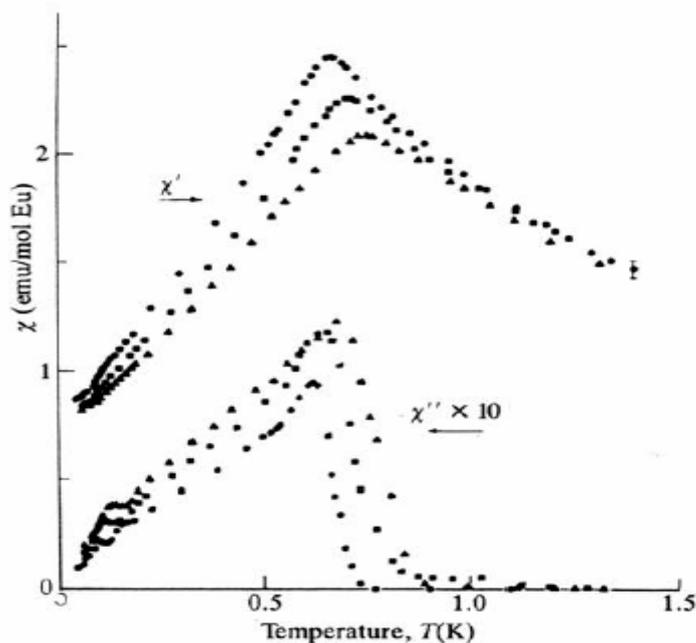
L'augmentation de la fréquence  $\omega$  du champ alternatif  $h$  a quant-à-elle deux effets : tout d'abord celui d'émousser très légèrement le pic, et ensuite, de déplacer son apparition vers des températures plus élevées, l'encart de la fig.2.11 qui représente des courbes de susceptibilité en fonction de la température pour différentes fréquences pour un échantillon de CuMn, d'après Mulder et al. [102]. La véritable température de gel est définie en toute rigueur comme la limite de  $T_g(\omega)$  quand  $\omega \rightarrow 0$ . Cet effet est très faible : la variation relative de  $T_g$  par décade de variation de  $\omega$ ,  $\Delta T_g / (T_g \Delta \log \omega)$ , est typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ . Lors de mesures de susceptibilité alternative on doit faire la distinction entre la partie réelle ou en phase  $\chi'$  (dispersion) et la partie imaginaire ou hors phase  $\chi''$  (absorption) de  $\chi$  :

$$\chi(\omega, T) = \chi'(\omega, T) + i\chi''(\omega, T) \quad (3)$$

La figure 2.12 montre la dépendance en température de la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative  $\chi$  d'un verre de spin, d'après Huser et al. [103]. On observe une soudaine apparition de la composante hors phase  $\chi''$  de la susceptibilité près de  $T_g$ , le pic de  $\chi'$ , donc  $T_g$  correspond en fait au maximum de la pente de  $\chi''$ ,  $d\chi''/dT$ . L'apparition d'une composante hors phase dans la susceptibilité signale l'existence d'effets de relaxation.

• **Définition de  $T_g$**

On a vu dans les deux paragraphes précédents qu'une des particularités importantes des verres de spin est l'existence de fortes dépendances temporelles. La susceptibilité de dépend de la vitesse de variation de la température, du temps passé à chaque température avant la mesure, la susceptibilité ac dépend de la fréquence. La détermination de  $T_g$  dépend donc elle aussi de la fenêtre de temps à travers laquelle un type particulier d'expérience observe la transition :



**Fig.2.12 : Dépendance en température des parties réelles (en haut) et imaginaire (en bas) de la susceptibilité alternative d'un échantillon de  $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$  : cercles, 10.9Hz ; 261H ; triangles, 1.969Hz (champ ac appliqué  $h= 0.1$  Oc) ; d'après Huser et al [103].**

Quelque minute à quelques heures pour des mesures dc,  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  pour des mesures ac, en apparente contradiction avec l'existence d'une véritable transition à  $T_g$  finie. Il n'en est rien, et des mesures de  $T_g(w)$  [104] sur une très large gamme de fréquence ont montré que la fréquence de  $T_g$  au temps de mesure devient de plus en plus faible quand la dépendance de  $T_g$  au temps de mesure devient de plus en plus faible quand celui-ci augmente, jusqu'à saturer à une valeur statique :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} T_g(\omega) = T_g^{\text{Statique}} \neq 0 \quad (4)$$

L'existence en champ nul d'une température de gel  $T_g$  bien définie pour les verres de spin peut être mise en évidence plus précisément en analysant la variation de  $T_g(w)$  en fonction de  $w$  dans le cadre de la théorie du scaling dynamique : le temps de relaxation  $t$  est relié à la longueur de corrélation  $\zeta$  par  $t \sim \zeta^2$ . Comme  $\zeta$  diverge à l'approche de  $T_g$  comme  $[(T-T_g)/T_g]^{-\nu}$ , on a :

$$t/t_0 \propto (T_g(w) - T_g/T_g)^{-z\nu} \quad (5)$$

Où le produit  $z\nu$  est appelé exposant critique dynamique.

Un fit des données par la relation (5) donne de bons résultats et conduit à la détermination de paramètres  $T_g \neq 0$ ,  $t_0$  et  $z\nu$  physiquement acceptables. Pour  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  (Ising), ils valent respectivement 20.3K,  $10^{-13}$  secondes et 11 [105], pour  $(\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.85})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ , ils valent 22.4K,  $210^{-13}$  seconds et 8.2 [106], pour le  $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $T_g$  vaut 16.7K, et  $z\nu$  vaut 6.9 [107]. La dépendance de  $\chi_{ac}$  avec la fréquence de avec la vitesse de refroidissement, ainsi que les phénomènes de rémanence observés dans  $\chi_{dc}$  ont la même origine : la nature gelée du système en dessous de  $T_g$ . A basse température, il ya de très nombreuses configurations des spins qui sont équivalentes, et l'état qui est atteint dépend crucialement des détails de l'expérience mentionnés plus haut.

### 2.5.2. Chaleur Spécifique

Dans les verres de spin, il ne semble pas se passer quoi que ce soit à  $T_g$ . On constate un large maximum à une température de l'ordre de 20 à 30% supérieure à  $T_g$ . Mais aucune

discontinuité, rupture de pente, pic ou divergence. Il est difficile d'associer les maxima larges avec la présence d'une valeur précise de température de transition. Dans tous les cas, ces mesures de chaleur spécifique laissent un peu perplexes les physiciens et les orientent plutôt vers les idées selon lesquelles la transition verre de spin serait non conventionnelle ou bien faisant appel à des mécanismes semblables à ceux rencontrés dans les verres structuraux.

### **2.5.3. Diffraction de neutrons**

Lors de diffraction de neutrons sur des composés de verres de spin, les spectres indiquent l'absence de raies d'origine magnétique, et donc d'un ordre à longue portée, alors que pour un système antiferromagnétique, également exempt d'aimantation macroscopique, la diffraction de neutrons polarisés et la présence de pics de Bragg magnétiques signent l'existence d'un ordre à longue portée.

### **2.5.4. La spectroscopie Mössbauer**

La spectroscopie Mössbauer apporta vers 1966 un des premiers forts soupçons de l'existence d'une transition de phase dans les verres de spin. C'est une technique microscopique basée sur l'absorption des rayons  $\gamma$  émis par des noyaux radioactifs, comme le  $^{57}\text{Fe}$ , utilisés comme sondes locales. En présence d'un champ magnétique local, un champ hyperfin entraîne une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire et le spectre d'émission des rayons  $\gamma$  présente alors six lignes, au lieu d'une à champ local nul. On peut tirer des informations sur l'état magnétique d'un échantillon en observant cet écart d'énergie («splitting» ou séparation) visible dans le spectre d'émissions  $\gamma$ , ainsi qu'en regardant les rapports d'intensité.

## **2.6. La dynamique des verres de spin**

La dynamique d'un système est l'ensemble des lois qui régissent son évolution temporelle. Dans les verres de spin, elle est tout à fait particulière et son étude se révèle cruciale pour la compréhension de la phase à basse température et des phénomènes qui mènent aux gels des spins. En effet, les propriétés dynamiques des verres de spin sont beaucoup plus proches de celles des systèmes sans transition de phase tels que les verres structuraux ou les polymères que celles des phases magnétiques classiques. Pourtant, la présence d'un pic étroit dans la courbe de susceptibilité  $\chi_{ac}$  révèle l'organisation d'un phénomène coopératif lié à une transition de phase et a permis de rejeter le modèle dit de

«clusters» (ou amas de spins) indépendants, car celui-ci prédit la présence d'un maximum large correspondant à l'ensemble des températures de transition pour chacune des tailles différentes de ces amas de spins. Elles sont notamment caractérisées en dessous de  $T_g$ , par des temps de relaxation (après relâchement d'une contrainte) extrêmement grands et des effets dits « de vieillissement ». Au-dessus de la température de transition se manifestent des comportements de relaxation fortement non-exponentielle en même temps que la distribution des temps de relaxation s'élargit en descendant la température vers  $T_g$ .

# Références du Chapitre deuxième

- [1] C.A. Jouenne –**Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux**–Ed. Septima, Paris (1990).
- [2] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, **J. M. M. M** 40–50 (2002)
- [3] J. Dorman et al, **J. Phys. Condens. Matter.** 2, 1223 (1990).
- [4] D. Fiorani et al. **Phys. Rev. B** 30, 1776 (1984).
- [5] J. K. Srivastava et al. **Phys. Lett. A** 121, 322 (1987).
- [6] P. Barahonaa & O. Penaa, **Physica B** 384, 74–77(2006)
- [7] G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, **Physica B** 592–593–(2006)
- [8] V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, **Euro. Phys. Lett.**46 762-767 (1999)
- [9] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, **Physica B** 350 e297–e299 (2004)
- [10] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, **J. M. M. M.** 327–334 (2005)
- [11] H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. s. Hor, A. Borissov, Y. Horibe, P. G. Radaelli, S-W. Cheong, & V. Kiryukhin, **Phys. Rev. B** 66, 144424 (2002)
- [12] Z. Szotek, W.M.Temmerman, A. Svane, L. Petit, P. Strange, G. M. Stocks, D. Kodderitzsch, W.Hergert & H. Winter, **J. Phys.: Condens. Matter** 16 (2004) S5587–S5600
- [13]A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, **Physica B** 378–380 583–584 (2006)
- [14]Y. Kamihara, M. Matoba,T. Kyomen & M. Itoh, **Physica B** 1120–1121 (2006)
- [15] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, & Hiroki Ishibashi, **Nature**, vol. 416 (2002).
- [16] A. P. Ramirez & R. J. Cava, J.Krajewski, **Nature** (London) 386, 156 (1997)
- [17] P. G.Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H.Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y.Koyama, Y-S. Hor, V. Kiryukhin & S-W. Cheong, **Nature** (London) 416, 155 (2002).
- [18] Y.C. Liao, C.H. Du, F. Xu, M.J. Wang, C. Wu, Y.Y. Hsu & M.K. Wu, **Physica C** 369–371 (2004)

- [19] N. Buttgen et al., *New J. Phys.* 61,191 (2004).
- [20] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –**Materials Science and Technology-** Vol.3B, Ed. VCH (1994).
- [21] D. Schiferl & A. Waskowska. **Phys. Rev. B** 68, 094101 (2003).
- [22] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, **J. M. M. M.**, vol 310, e448-e450 (2007)
- [23] Z. Zhang, Despina Louca, A. Visinoiu, and S.-H. Lee, J. D. Thompson, T. Proffen, & A. LlobetY. Qiu, S. Park, Y. Ueda, **Phys. Rev B** 74, 014108 (2006)
- [24] A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff, S.W. Cheong, & H. D. Drew **Phys. Rev. Let.** 94, 137202 (2005)
- [25] H. Mullejans & Roger H. French *Microsc. Microcanel.* 6, 297-306, (2000).
- [26] J. B. Goodenough & A. Loeb, **Phys. Rev.** 98, 391-408 (1955).
- [27] M. Onoda & J. Hasegawa, **J. Phys.: Condens. Matter** 15 No 3 95-102 (2003).
- [28] R. Thirunakaran, B. R. Babu, N. Kalaiselvi & P. Periasamy, **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 24, No. 1, pp. 51-55 (2001).
- [29] G. Ting-Kuo Fey & P. Muralidharan, C.Z. Lu, **Materials Letters** 60 1209–1212 (2006)
- [30] L. Malavasi, C. Tealdi, M. Amboage, M. C. Mozzati & G. Flor, *Nuclear Instrum and Methods in Phys Reseach B* 238 (2005) 171–174
- [31] C. P. Fonseca & E. M.J.A. Pallone, S. Neves, **Solid State Sciences** 6 1353–1358 (2004)
- [32] M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, W. Lasocha & L.M. Proniewicz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 5132-5137 (2006)
- [33] Y. Wei, K. W. Nam, K. B. Kim & G. Chen, **Solid State Ionics** 177 29–35 (2006)
- [34] P. Piszora, **J. Ally. Comp.** 401 34–40 (2005)
- [35] S. T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, H. Yashiro, H.T. Chung, T. H. Cho, **Acta. Electr.** 47 2543-2549 (2002)
- [36] N. Amdounia,b, K. Zaghibc, F. Gendrona, A. Maugerd, C.M. Juliena, **J. M. M. M.** 100–105 (2007)
- [37] K. Shirane. **J. Appl. Phys.** 35,954 (1964).
- [38] L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, A.I. Kokorev, **J. M. M.M** 516–519 (2003)
- [39] R. Seshadri, **Solid State Sciences** 8 259–266 (2006)
- [40] B. Hoon, Park & D. Kim , **Bull. Kor. Chem. Soc.** Vol. 20 8 939 (1999)
- [41] S. Mandal, R. M. Rojas, J. M. Amarilla, P. Calle & N. V. Kosova, **Chem. Mater.** 14, 1598 -1605 (2002).

- [42] R. J. Bouchard, P. A. Russo & A. Wold, **Inorg. Chem**, 4, 685. (1965).
- [43] E. Ustundag, B. Clausen & M. A. M. Bourke, **Appl. Phys. Lett.** 76 (1999).
- [44] D. Givord, **J. Phys. Springer** vol. 565, coll. (2001).
- [45] S. Brice-Profeta, **Thèse de doctorat**, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [46] J. B. Goodenough, **Phys. Rev.**, vol. 171, (1968).
- [47] J. B. Goodenough, **Inorganic chemistry section, Interscience Publishers**, (1963).
- [48] S. Krupicka & P. Novak, **Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: North-Holland**, (1982).
- [49] D. J. Dunlop & O. Ozdemir, **Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers**, vol. 3. (1997).
- [50] V. A. M. Brabers, **Progress in spinel ferrite research**, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [51] G. J. Long & F. Grandjean, **Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry**, vol. 3, ch. 3: Mossbauer Effect Studies of Oxidic Spinel. Plenum Press, New-York, (1989).
- [52] W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, & P. K. Tseng, **Phys. Rev. B**, vol. 55, 11409-11412, (1997).
- [53] J. L. Dormann & M. Noguès, **J. Phys. : Condens. Matter**, vol. 2, p. 1223-1237, (1990).
- [54] C. Pascanut decorse A, **Thèse de doctorat**, Université PARIS XI (2006).
- [55] L. Betancourt, G. Delgado, M. Quintero, V. Sagredo, **Physica B** 320 403–406 (2002)
- [56] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlain, G. Kallias, A. P. Ramirez, & R. J. Cava, **Phys. Rev. B**. 212401 (2002).
- [57] P. Wachter, **Critical Reviews in Solid State Sciences**, 189, (1972).
- [58] M. Zieze, **J. Condes. Matter** 65, 143–249, (2002).
- [59] J. M. D. Coey, M. Viret, & S. Von Molnar, **Adv. Phys.** 48, 167, (1999).
- [60] J. Kossut, K. H. J. Buschow & W. Dobrowolski, **Handbook of Magnetic Materials**, ed., Vol. 7, 231, North-Holland, 1993.
- [61] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D’aubigné, & S. Tarenko, **Phys. Rev. Lett.**, 79, 511, (1997).
- [62] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, & J.-H. Jung, **Phys. Rev. B**, 66, 033303, (2002).
- [63] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos, & B. T. Jonker, **Appl. Phys. Lett.**, 78, 2739, (2001).

- [64] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, & Y. C. Kim, **Appl. Phys. Lett.**, **81**, 3606, (2002).
- [65] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, & Y. D. Park, **J. Vac. Sci. Technol. A**, **20**, 579, (2002).
- [66] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, & L. Esaki, **Phys. Rev. Lett.**, **63**, 1849, (1989).
- [67] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, & L. L. Chang, **Phys. Rev. Lett.**, **68**, 2664, (1992).
- [68] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, & Y. Iye, **Appl. Phys. Lett.**, **69**, 363, (1996).
- [69] F. Matsukura, H. Ohno, & T. Detl, **-III-V Ferromagnetic Semiconductors-**, **Handbook of Magnetic Materials**, K. H. J. Buschow ed. Elsevier Science, Vol. 14 (2002).
- [70] J. König, J. Schliemann, T. Jungwirth, & A. H. MacDonald, **J. Cond. Mat** 0111314, (2002).
- [71] S. Sanvito, G. Theurich, & N. A. Hill, **J. Super. Inc. M**, **Cond. Mat** 15, 85 (2002).
- [72] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, & B.-C. Choi, **Phys. Rev. Lett.**, **88**, 257203, (2002). [73] K. Sato, G. A. Medvedkin, T. Nishi, Y. Hasegawa, R. Misawa, K. Hirose, & T. Ishibashi, **J. Appl. Phys.** **89**, 7027, (2001).
- [74] P. Mahadevan & A. Zunger, **Phys. Rev. Lett.**, **88**, 047205, (2002).
- [75] Y. J. Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W. T. Geng, & J. Freeman, **Phys. Rev. B**, **65**, 094415, (2002).
- [76] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, & K. Sato, **Jpn. J. Appl. Phys.**, **39**, 949, (2000).
- [77] J. H. Westbrook & R. L. Fleister – **Intermetallic Compounds Principales and Practice**– Vol. 2. Ed. Westbrook and Fleischer (England 1995).
- [78] Papri Dasgupta, Yatramohan Jana, Debjani Ghosh, **Solid State Commun.** 139 424–429 (2006)
- [79] A. Yaouanq, P. Dalmas de Reotiera, P. Bonville, J.A. Hodges, P.C.M. Gubbens, C.T. Kaiser, S. Sakarya, **Physica B** 326 456–459 (2003)
- [80] Anderson P.W., **Phys. Rev.** 102, 1008 (1956)
- [81] L. Limot, **thèse de doctorat**, université de Paris-Sud (2000)
- [82] D. Petit, **thèse de doctorat**, université Paris XI (2002)
- [83] Millet P. & Satto. **Cond., Mater. Res. Bull.** 33, 1339 (1998)

- [84] Melzi R. et al., **Cond-Mat** 0005273 (2000)
- [85] A. P. Ramirez. Geometrical frustration. *Magnetic Materials*, North-Holland Physics, (2000)
- [86] V. Dupuis, **thèse de doctorat**, université Paris XI (2002)
- [87] G. Toulouse, **Comm..Phys.2**, 115 (1977).
- [88] S.F.Edwards & P.W.Anderson, **J.Phys.F5**, 965 (1975).
- [89] J. van den Brink, W.Stekelenburg, D.I.Khomskii, G.A.Sawatzky & K.I.Kugel, **Phys.Rev B** 58, 10276 (1998)
- [90] L.F.Feiner, A.M.Oles, J.Zaanen, **Phys.Rev.Lett.**78, 2799 (1997)
- [91] K.Yamaura, M.Takano, A.Hirano, and R.Kano, **J.Solid state Chem.**127, 109 (1996)
- [92] Y.Kitaoka et al., **J.Phys.Soc.Jpn.**67, 3703 (1998)
- [93] E. Chappel, **thèse de doctorat**, université Joseph Fourier (2000).
- [94] J.A.Mydosh, **Spin Glass-Experimental Introduction-**, (Taylor and Francis, London, 1993).
- [95] Ruderman M et Kittel C, , **Phys. Rev. Lett.** 96 99 (1954)
- [96] Kasuya T, , **Prog. Theo. Phys.** 16 45 (1956)
- [97] Yosida K, , *Physical Review* 106 893 (1957)
- [98] Ito A, Aruga H, Kikuchi M, Syono Y & Takei H, , **Solid State Comm.** 66 475,(1988)
- [99] Atzmony U, Gurewitz E, Melamud M, Pinto H, Shaked H, Gorodetsky G, Hermon, E, Hornreich R M, Shtrikman S, Wanklyn B, , **Phys. Rev. Lett.** 43 742 (1979)
- [100] Po-zen Wong, Yoshizawa H, Shapiro S M, Mydosh J A, Van der Berg J, Palstra T T M, , **Phys. Rev. Lett.** 58 1276, (1986)
- [101] J. A . Mydosh, *Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics, «Recent experiments on spin glasses: an overview»* 24 (1986)
- [102] C.A.M.Mulder, A.J.Duyneveldt, & J.A.Mydosh, **Phys. Rev. B** 23, 1384 (1981)
- [103] D.Huser, L.E.Wenger, A.J.V.Duyneveldt, and J.A.Mydosh, **Phys.Rev.B**27, 3100 (1983)
- [104]J.Ferré, J.Rajchenbach, and H.Maletta, **J.Appl.Phys.**52, 1697 (1981)
- [105]J.Mattsson et al., **Phys. Rev.Lett.**74, 4305 (1995)
- [106] P.Svedlindh, L.Lundgen, P.Nordblad, and H.S.Chen, **Europhys.Lett.**3, 243 (1987)
- [107] E.Vincent, Hammann, and M.Abla, **Solid State Commun.**58, 57 (1986)

*Chapitre troisième*  
*propriétés structurales*  
*de  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$*

# Chapitre troisième

## Propriétés structurales

### de $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$

#### Plan du chapitre

---

3.1. Préparation des produits de départ.....	84
3.1.1. Préparation de $ZrSe_2$ .....	85
3.1.2. Préparation de $CuCrSe_2$ .....	85
3.1.3. Préparation des composés $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ .....	85
3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	87
3.3. Conditions expérimentales.....	87
3.4. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.....	87
3.5. Le spinelle stœchiométrique $CuCrZrSe_4$ ( $y = 1$ ).....	89
3.6. Les spinelles non-stœchiométriques $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ .....	101
3.7. Evolution paramétrique.....	120
3.8. Propriétés électriques des composés $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ .....	122

---

Les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [1, 2, 3, 4]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre des généralités de ce manuscrit la structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec  $X = Se, S$  [5,6,7]. Dans la plus part de ces composés où  $X = Se$ , les métaux de transition 3d occupants les sites A et B. La fig.3.1 montre les éléments concernés sur le tableau périodique de Mendeleïev. Des propriétés physiques souvent très originales se manifestent lorsque les sites B sont occupés par des cations de valences mixtes. Comme ces dernières montrent différents sites préférentielles, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux.

Le composé  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  est semiconducteur possédant une structure magnétique spirale, et métallique, avec une transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à  $T_c = 420\text{K}$  [8].

**Known Selenide Spinel**

$A^{+2}B_2^{+3}\text{Se}_4$

1																	2		
H																	He		
3	4													5	6	7	8	9	10
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
11	12													13	14	15	16	17	18
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			

**Fig.3.1:** Les éléments connus pour préparer les composés possédant une structure  $A_1B_2\text{Se}_4$  de type spinelle, où A sont les éléments horizontalement hacher et B les éléments verticalement hacher.

Plusieurs dérivés spinelles de formules  $M^I M^{III} M^{IV} S_4$  ont été déjà signalés, mais aucune étude systématique de leur non-stœchiométrie n'avait été menée en fonction de leur appartenance aux pseudo-binaires  $M^I M^{III} S_2 - M^{IV} S_2$ . Il a été montré que pour  $M^I = \text{Ag}$  ou  $\text{Cu}$ ,  $M^{III} = \text{In}$ , et  $M^{IV} = (\text{Sn}, \text{Ti})$ , la phase spinelle  $M^I_y M^{III}_y M^{IV}_y S_4$  peut exister dans un vaste domaine de composition [9,10]. Ce domaine de composition peut s'étendre, non seulement du côté pauvre en métal monovalent ( $y < 1$ ), mais aussi du côté pauvre des composés

excédentaires par rapport à la formulation  $M^I\text{InSnS}_4$  stœchiométrique ( $y > 1$ ). Pour les composés déficitaires, le mécanisme cristallographique de la non-stœchiométrie se résume à l'apparition de lacunes sur les sites A qu'occupe le métal monovalent. Par ailleurs, quel que soit  $y$ , le métal III et le métal IV se partagent les sites B, sans qu'aucun ordre ne se manifeste au rayon X [11]. La grande aptitude du système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$  à accepter les lacunes sur les sites tétraédriques autorise une dilution de l'élément magnétique Cr par l'élément diamagnétique Sn dans une large gamme de composition. Cette propriété a permis l'étude du système de part et d'autre du seuil de percolation des interactions magnétiques.

Le système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$ , avait toutes les chances de concrétiser des travaux théoriques concernant l'obtention de verre de spin isolants. Le nombre d'études théoriques a décuplé mais les paramètres à prendre en compte sont nombreux et variés ce qui rend la modélisation de ces systèmes extrêmement compliquée.

Les études systématiques portant sur de telles séries ont concerné des familles où les sites octaédriques accueillent des couples d'éléments diamagnétiques :  $\text{In}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Y}^{\text{III}}\text{-Zr}^{\text{IV}}$  et  $\text{In}^{\text{III}}\text{-Zr}^{\text{IV}}$ . La plus grande souplesse de substitution qui caractérise ce type de système nous a incité à mettre en jeu sur les sites B le chrome III et le zirconium IV : la dilution de l'élément diamagnétique s'effectuerait ainsi de façon désordonnée selon des proportions variant continuellement. D'autre part, les sites A de la structure spinelle deviendront actif du point de vue magnétiques. Les études expérimentales sur ces composés spinelle se sont alors multipliées pour découvrir les mécanismes à l'origine de ces nombreux comportements physiques. Cette diversité rend l'étude expérimentale de ces systèmes particulièrement intéressante [12].

Nous nous sommes également intéressé à la famille homologue  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  : la différence de taille des divers éléments concernés, conjuguée aux différences d'électronégativité, ne manquerait pas d'influer sur les recouvrements d'orbitales, et par conséquent, sur les propriétés magnétiques des composés obtenus. Jusqu'à ce jour et à notre connaissance, aucune étude systématique n'avait été réalisée au sein d'un même système. Relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude des systèmes  $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{S}_4$  [13,14]. Les quelques composés, déjà signalés dans la littérature, présentent des propriétés magnétiques intéressantes. Ainsi, un comportement "verre de spin réentrant" a été annoncé pour le composé  $\text{CuCrZrS}_4$  [15,16,17].

Dans ce chapitre, notre motivation principale est basée sur la détermination des propriétés structurales du système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , riche en nombre de phase (voir le diagramme de phase, fig.3.2), il serait intéressant de comparer ses propriétés structurales pour

$y = 1$  avec celle de  $\text{CuCrSnS}_4$ , dans la mesure où l'on considère  $\text{CuCrZrSe}_4$  et  $\text{CuCrSnS}_4$  comme constitués des mêmes entités.

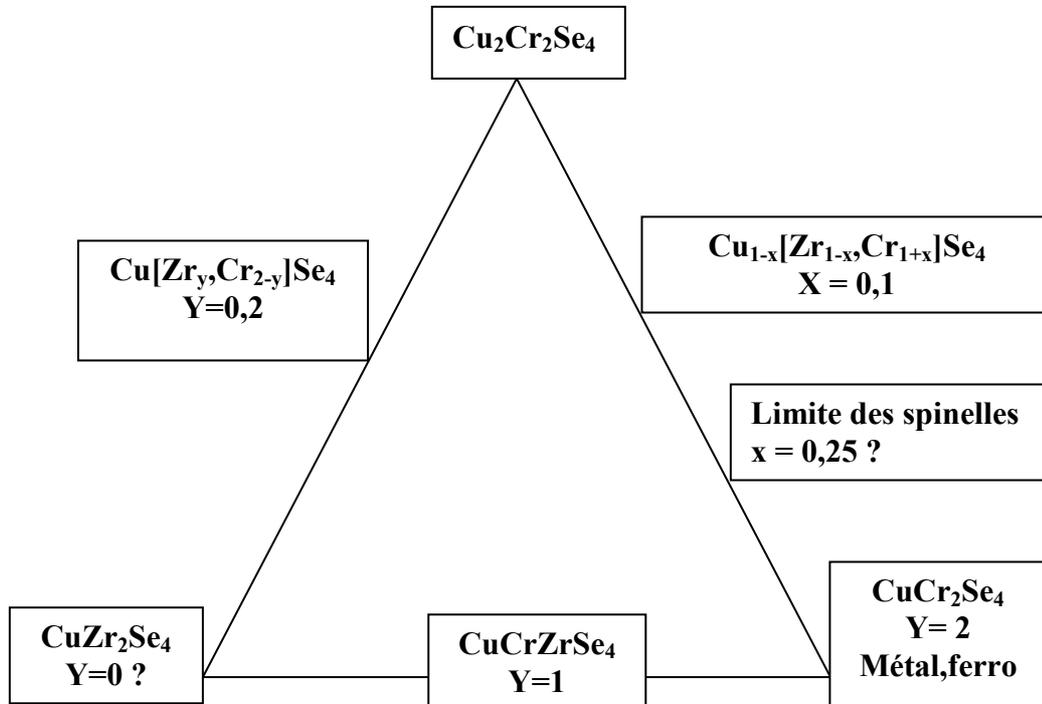


Fig.3.2: Schéma récapitulatif des différentes compositions de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

### 3.1. Préparation des produits de départ

L'examen de la formulation  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  montre que ces composés appartiennent à des pseudo-binaires  $\text{CuCrSe}_2\text{-M}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}$ ). Ceci nous a conduit à préparer nos dérivés par interaction des deux composés  $\text{CuCrSe}_2$  et  $\text{ZrSe}_2$  selon la réaction suivante :



D'autres méthodes de synthèses sont également possibles [18]. Nos échantillons ont été élaborés grâce aux soins et à la collaboration de A. Leblanc du laboratoire de chimie des solides de l'université de Nantes. Le protocole de l'élaboration adopté est donné dans le paragraphe suivant.

### 3.1.1. Préparation de $ZrSe_2$

Du zirconium est chauffé à  $724^\circ C$  en tubes scellés de quartz en présence de sélénium en très léger excès par rapport à la formulation  $ZrSe_2$ . Après refroidissement, on obtient essentiellement du diséléniure, l'excès conduit à un peu de  $ZrSe_3$  qui est détruit ensuite par pyrolyse sous vide à  $720^\circ C$  suivant la réaction :  $ZrSe_3 \rightarrow ZrSe_2 + Se$

### 3.1.2. Préparation de $CuCrSe_2$

Ce composé a été obtenu en tubes de quartz à partir d'un mélange réactionnel stœchiométrique. Ces tubes ont été portés à  $478^\circ C$  pour deux jours puis à  $528^\circ C$  pour quatre jours. Une montée lente en température évite une pression excessive de sélénium

### 3.1.3. Préparation des composés $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$

Ces composés sont obtenus par chauffage, en tubes scellés de quartz, issus du mélange  $y(CuCrSe_2) + (2-y)ZrSe_2$ . Les deux termes du pseudo-binaire sont au préalable broyés ensemble très finement de façon à assurer une bonne homogénéité des produits de réaction. Le traitement thermique c'est fait comme suit : un maintien à  $450^\circ C$  pendant quelques jours, puis  $650^\circ C$  et  $750^\circ C$ , et après plus d'une semaine, une montée de température à  $950^\circ C$  pendant 5 jours (voir fig.3.3).

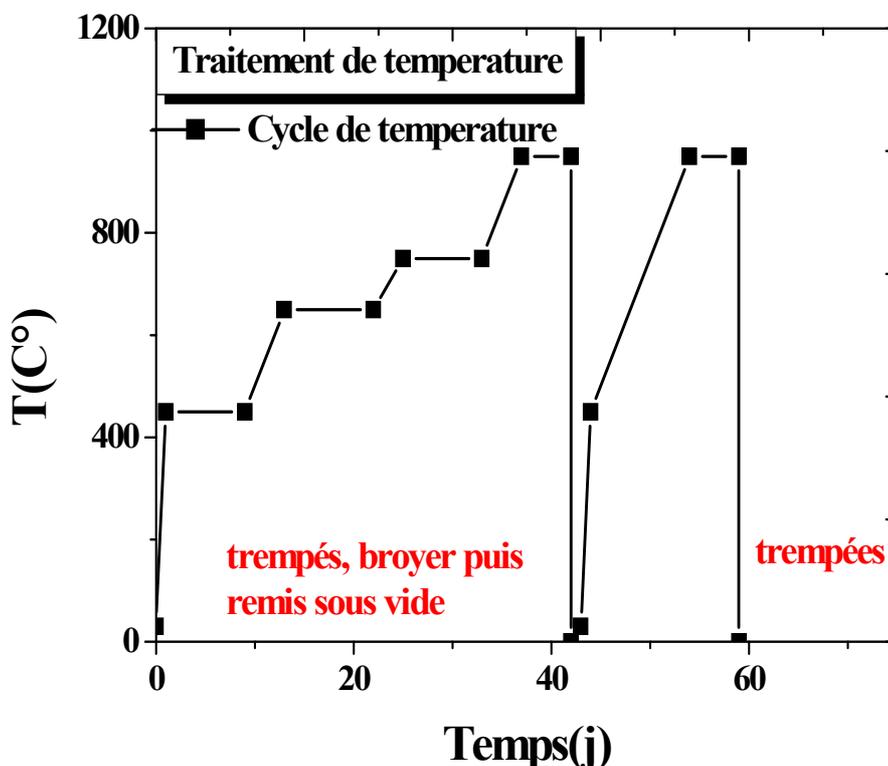
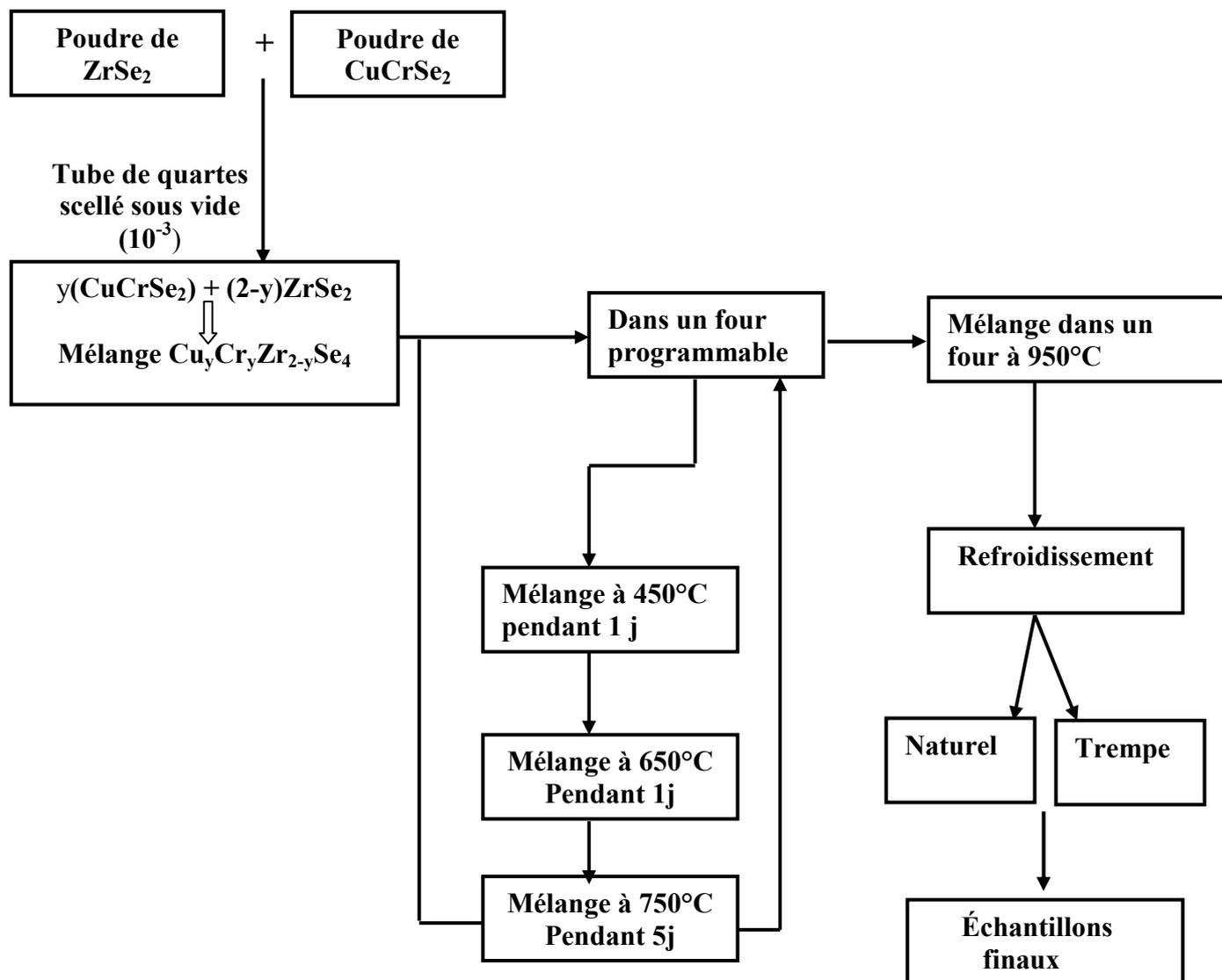


Fig.3.3 : Traitement thermique du système  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$

Il est nécessaire, durant le traitement thermique de limiter autant que possible le gradient de température auquel sont soumises les ampoules réactionnelles. En effet,  $ZrSe_2$  se transporte très facilement, ce qui nous écarterait de la formulation attendue. On a donc opéré dans des tubes scellés courts (5 à 6 cm) à cause du gradient longitudinal, et de faible diamètre ( $\Phi$  intérieur 6 mm) en raison du gradient radial. Ces tubes sont disposés dans une brique réfractaire creusée à cet effet, et celle-ci placée dans le four. Dans tous les cas, le traitement thermique se termine par un refroidissement lent ( $60^\circ C / \text{jour}$ ). Il faut noter que les pesées étant faites avec un soin particulier pour éviter tout écart de composition.

Les conditions opératoires ayant été utilisés pour obtenir les différentes phases spinelles sont représentées dans l'organigramme suivant :



**Fig.3.4: Organigramme représentant les différentes étapes de préparation des phases spinelles**

### 3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. Les conditions d'enregistrement des données de diffraction sont exposées (voir le § 3.3).

### 3.3. Conditions expérimentales

Les échantillons pulvérulents obtenus sont soumis à l'analyse par rayons X sur diffractomètre STAD-IP, l'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire  $10^\circ$ - $120^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) pour la radiation de cuivre ( $\text{CuK}\alpha_1$ - $\text{CuK}\alpha_2$ ) avec un monochromateur arrière en germanium, à température ambiante. Notons, par ailleurs que l'appareil est censé être bien réglé, en particulier son «zéro». Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas de  $0,02^\circ$  avec un temps d'acquisition de 40s/pas. L'analyse du profil global des diagrammes ainsi obtenus nous a permis d'effectuer des affinements de structures cristallographiques par la méthode de Rietveld [19]. Dans notre cas, nos affinements ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof mis au point par J. Rodríguez-Carvajal [20]. L'interface graphique utilisée est le programme Winplotr [21].

### 3.4. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld

Tout d'abord avant d'entamer l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de très bonne qualité sont nécessaires afin que cette méthode donne des résultats fiables. Cette méthode consiste, en tenant compte à la fois des intensités diffractées du profil de diagramme de diffraction de poudre, à ajuster le profil calculé à celui observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte [19]. Cette méthode repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statique. Divers paramètres sont alors affinés :

- Le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.
- Les paramètres de profil des raies de diffraction :  $\eta_0$ , X, U, V, W définis ci-dessous.

Dans les cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire de fonctions Lorentzienne (L) et gaussienne (G) :  $PV = \eta L + (1 - \eta) G$ . Le paramètre de mélange  $\eta$ , qui définit la forme des pics entre les limites

gaussienne ( $\eta = 0$ ) et Lorentzienne ( $\eta = 1$ ), varie avec l'angle de limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et Lorentzienne ( $\eta = 1$ ), varie avec l'angle de diffraction  $2\theta$  comme suit  $\eta = \eta + X (2\theta)$  où  $X$  prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle  $2\theta$ . La dépendance angulaire de la largeur  $H$  des raies est, quant à elle, habituellement décrite par une relation de type Caglioti :

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \text{ où } U, V \text{ et } W \text{ sont les coefficients de Caglioti.}$$

- Les paramètres structuraux : paramètre de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacements atomique isotrope.

Afin de quantifier l'accord entre les diagrammes de diffraction RX expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise des facteurs de reliabilité (ou de qualité) définis comme suit :

- Le facteur  $R$  de profil pondéré :

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

Avec  $y_{iobs}$  : l'intensité observée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$  ;

$y_{ical}$  : l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$  ;

$w_i$  : poids statique de chaque intensité.

Le facteur  $R$  de Bragg basé sur les intensités intégrées :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_{iobs} - I_{ical}|^2}{\sum_i I_{iobs}}$$

Avec  $I_i$  : intensité intégrée de la réflexion  $i$ .

La méthode de Rietveld se décompose en deux étapes : la première consiste à simuler le diagramme expérimental en fonction seulement les paramètres de maille est de profil de raies. Cette méthode, dite de Le Bail ou « full-pattern matching », ne prend pas en compte l'affinement des positions atomiques des taux d'occupation de chaque site ainsi facteurs de déplacement atomique isotrope.

Par conséquent, l'intensité intégrée, déterminée par le facteur de structure (et donc principalement par les positions atomiques) n'est ici pas un facteur prépondérant de l'affinement et le seul facteur de réalisabilité significatif est  $R_{WP}$  puisqu'il rend compte de la position des raies des diagrammes expérimental et calculé gouvernée par les paramètres de maille.

La deuxième étape consiste à prendre en compte une hypothèse structurale puis à affiner les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique isotrope pour quantifier l'accord entre les intensités observées et calculées. Les deux facteurs de qualité sont alors à prendre en considération, au même titre que la courbe différence entre profil expérimental et calculé qui consiste également un moyen efficace et rapide pour juger la qualité de l'affinement.

### 3.5. Le spinelle stœchiométrique $CuCrZrSe_4$ ( $y = 1$ )

Le diagramme de la diffraction des RX obtenu pour la phase stœchiométrique est représenté sur les figures ci-contre (figs.3.5 et 3.6). Le diagramme de poudre s'indexe selon une maille cubique en utilisant le programme DICVOL06 [22], révélant une structure isotype attendue avec le  $MnSc_2S_4$  (tableau 3.1). Le paramètre cristallographique est  $a = 10.647267 \text{ \AA}$  (voir tableau 3.2), ce résultat est en accord avec celui déjà obtenue dans littérature par Von G. Strick et al sur monocristal [23,24]. Les extinctions systématiques observées ( $h + k = 2n$ ) permettent de retenir le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  au quel est rattaché le spinelle [25]. Notons bien que les solutions de l'indexation ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs des facteurs de qualité étaient supérieures à vingt. Cependant un examen plus approfondi des raies de diffraction pour des angles  $29^\circ$  et  $50^\circ$  révèle la présence systématique d'épaulement aux pieds des raies signalés par\* sur la fig.3.6 Ces derniers s'indexent parfaitement selon les raies de la phase impureté  $CuCrSe_2$  avec une faible concentration de 3% à 5%.

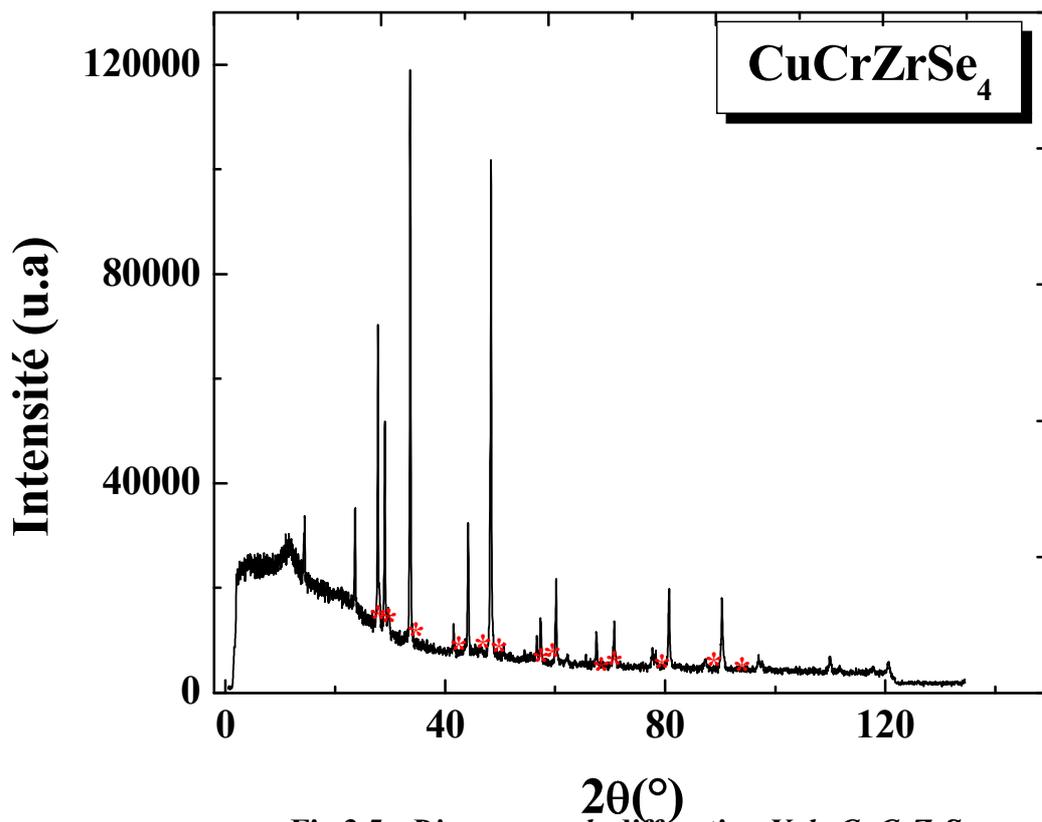


Fig.3.5 : Diagramme de diffraction X de CuCrZrSe<sub>4</sub>.

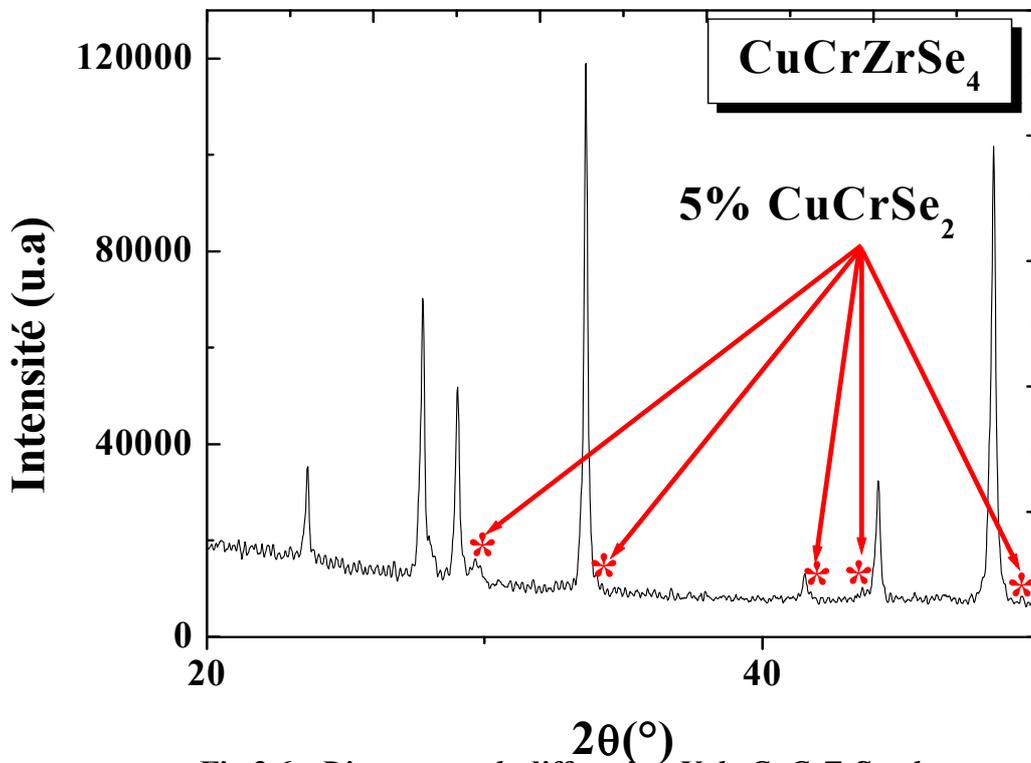


Fig.3.6 : Diagramme de diffraction X de CuCrZrSe<sub>4</sub> dans le domaine angulaire 20°-50°

**Tableau 3.1 : Fiche résumant les positions atomiques du modèle structurale  $MnSc_2S_4$  utilisé dans l'affinement de Rietveld.**

COL ICSD Collection Code 37424  
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Dec 30, 1999  
**NAME Manganese discandium sulfide**  
**FORM Mn Sc2 S4**  
**= Mn S4 Sc2**  
 TITL Sur une nouvelle serie de spinelles sulfures, contenant des terres rares ou du scandium  
 REF Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences (1884 - 1965)  
 COREA 258 (1964) 2585-2586  
 REF Journal of Applied Physics  
 JAPIA 40 (1969) 1023-1024  
 AUT Patrie M, Flahaut ?J, Domange ?L  
 CELL **a = 10.623(6) b = 10.623 c = 10.623  $\alpha = 90.0$  ;  $\beta = 90$  ;  $\gamma = 90.0$**   
 V = 1198.8 D = 3.03 Z = 8  
 SGR **F d -3 m S (227) - cubic**  
 CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)  
 PRS cF56  
 ANX AB2X4  
 PARM

Atom__No	OxStat	Wyck ----	X-----	Y-----	Z-----	-SOF-
Mn	1 2.000	8a	0.	0.	0.	
Sc	1 3.000	16d	5/8	5/8	5/8	
S	1 -2.000	32e	0.385(4)	0.385	0.385	

WYCK e d a  
 REM M PDF 77-5  
 REM M Cell from 2nd reference: 10.615, R = 0.03  
 TEST No R value given in the paper . (Code 51)  
 TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

**Tableau 3.2 : Résultat de l'indexation de CuCrZrSe<sub>4</sub>**

\*\*\*\*\*  
SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)  
\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2500.00 A\*\*3

**C U B I C S Y S T E M**

DIRECT PARAMETERS : **A= 10.64869** VOLUME= **1207.50**

STANDARD DEVIATIONS : **0.00024**

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0127 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.14698	6.14265	0.00433	14.398	14.408	-0.010
2	2	0	3.76231	3.76289	-0.00058	23.629	23.625	0.004
2	2	2	3.07282	3.07270	0.00012	29.036	29.037	-0.001
4	0	0	2.66143	2.66120	0.00023	33.648	33.651	-0.003
4	2	2	2.17306	2.17302	0.00004	41.523	41.524	-0.001
3	3	3	2.04887	2.04878	0.00009	44.168	44.170	-0.002
5	1	1		2.04878	0.00009		44.170	-0.002
4	4	0	1.88207	1.88198	0.00009	48.320	48.322	-0.002
5	3	1	1.79956	1.79954	0.00002	50.688	50.688	-0.001
5	3	3	1.62313	1.62358	-0.00045	56.664	56.647	0.017
6	2	2	1.60487	1.60503	-0.00016	57.368	57.362	0.006
4	4	4	1.53671	1.53671	-0.00001	60.168	60.167	0.000
5	5	1	1.49134	1.49084	0.00050	62.198	62.221	-0.023
7	1	1		1.49084	0.00050		62.221	-0.023
6	4	2	1.42272	1.42275	-0.00003	65.562	65.560	0.001
5	5	3	1.38622	1.38611	0.00011	67.516	67.522	-0.006
7	3	1		1.38611	0.00011		67.522	-0.006
8	0	0	1.33092	1.33088	0.00004	70.729	70.731	-0.002
5	5	5	1.22932	1.22944	-0.00012	77.601	77.592	0.009
7	5	1		1.22944	-0.00012		77.592	0.009
6	6	2	1.22123	1.22132	-0.00009	78.212	78.205	0.007
8	4	0	1.19045	1.19040	0.00004	80.642	80.645	-0.004
9	3	1	1.11621	1.11616	0.00005	87.277	87.282	-0.005
8	4	4	1.08677	1.08671	0.00006	90.275	90.281	-0.006

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 132

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.6579E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.5527E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 48.8

2.- F( 20) = 27.4(0.0055, 132)

DICVOL91 : USEFUL REFERENCES

- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.  
\* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-93  
-----

### ◆ Affinement de la structure

Nous avons affiné ces données de diffraction des rayons X à l'aide du programme Fullprof [20]. L'affinement du profil global a été réalisé. Les paramètres sont affinés dans l'ordre, conformément aux règles citées ci-dessus :

- Le décalage  $2\theta_{\text{zéro}}$  de l'appareil ;
- Le facteur d'échelle ;
- Le déplacement de l'échantillon ;
- Le facteur de mixage du profil, la fonction de profil utilisée étant une Pseudo-Voigt ;
- La variation de la largeur en fonction de l'angle, c'est-à-dire les paramètres U, V et W ;
- Les paramètres de maille, c'est-à-dire celui trouvé par l'indexation

Nous avons considéré le modèle structural de la phase spinelle directe, soit  $[\text{Mn}]_{8a}[\text{Sc}_2]_{16d}[\text{S}]_{32e}$  avec les ions manganèse, scandium et soufre respectivement dans les sites 8a (1/8, 1/8, 1/8), 16d (1/2, 1/2, 1/2) et 32e.

Nous introduisons les valeurs des paramètres de profil obtenus par le whole pattern fitting et nous affinons dans l'ordre suivant :

- Le facteur d'échelle ;
- Le décalage du point zéro du détecteur ;
- Les paramètres U, V, W respectivement ;
- Le paramètre de maille ;
- Les coordonnées atomiques ;
- Les facteurs d'agitation thermique  $B_{\text{iso}}$
- L'orientation préférentielle ;
- Les paramètres d'asymétrie ;
- Les taux d'occupation des sites.

A la fin de l'affinement, nous libérons tous ces paramètres simultanément jusqu'à convergence.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3. 3: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCrZrSe<sub>4</sub>.**

**CuCrZrSe<sub>4</sub>**

Groupe d'espace : Fd  $\bar{3}$  m

a = 10.647 (3) Å

Volume calculated: 1207.03 Å<sup>3</sup>

Density calculated: 0.8396

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(Å <sup>2</sup> )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.99591
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.67741
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.67741
Se	32e	0.25434	0.25434	0.25434	1.00000	1.78646

**Conditions of the run**

Temperature	300K
Angular range	10° < 2θ < 120°
Step scan increment (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	13
Wavelength (Å)	1.5406

**Profile parameters**

Pseudo-Voigt function

PV = ηL + (1-η) G with η = η<sub>0</sub> + X(2θ)

X = 0.000000

Hafwidth parameters

U = 0.099644

V = -0.010879

W = 0.025225

**Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

**R<sub>wp</sub> = 25.8%, R<sub>B</sub> = 7.793%**

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure spinelle directe  $[\text{Mn}]_{8a}[\text{Sc}_2]_{16d}[\text{S}]_{32e}$ , conduit à un acceptable accord entre les différences  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$  ainsi que des facteurs de réalisabilité convenables ( $R_{\text{wp}} = 25.8\%$ ,  $R_{\text{B}} = 7.793\%$ ). Le paramètre de maille obtenu ( $a = 10.641(8) \text{ \AA}$ ) est également en accord avec ceux mentionnés dans la littérature :  $a = 10.67 \text{ \AA}$  [23,24]. La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace  $\text{Fd } \bar{3}m$  où les sites cristallographiques 8a, 16d et 32e ont pour coordonnées respectives  $(1/8, 1/8, 1/8)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $(0.25434, 0.25434, 0.25434)$ . Les paramètres d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  correspondant à un même site ont été fixés identiques. La fig.3.7 représente les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé du composé stoechiométrique  $\text{CuCrZrSe}_4$  issus par la méthode de Rietveld.

L'analyse structurale de  $\text{CuCrZrSe}_4$  confirme donc, que la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$  adopte bien une structure spinelle directe, où le cuivre occupe exclusivement les sites tétraédriques, le chrome et le zirconium (métal tétravalent) partagent les sites octaédriques. Une description détaillée de la structure est donnée dans le paragraphe suivant.

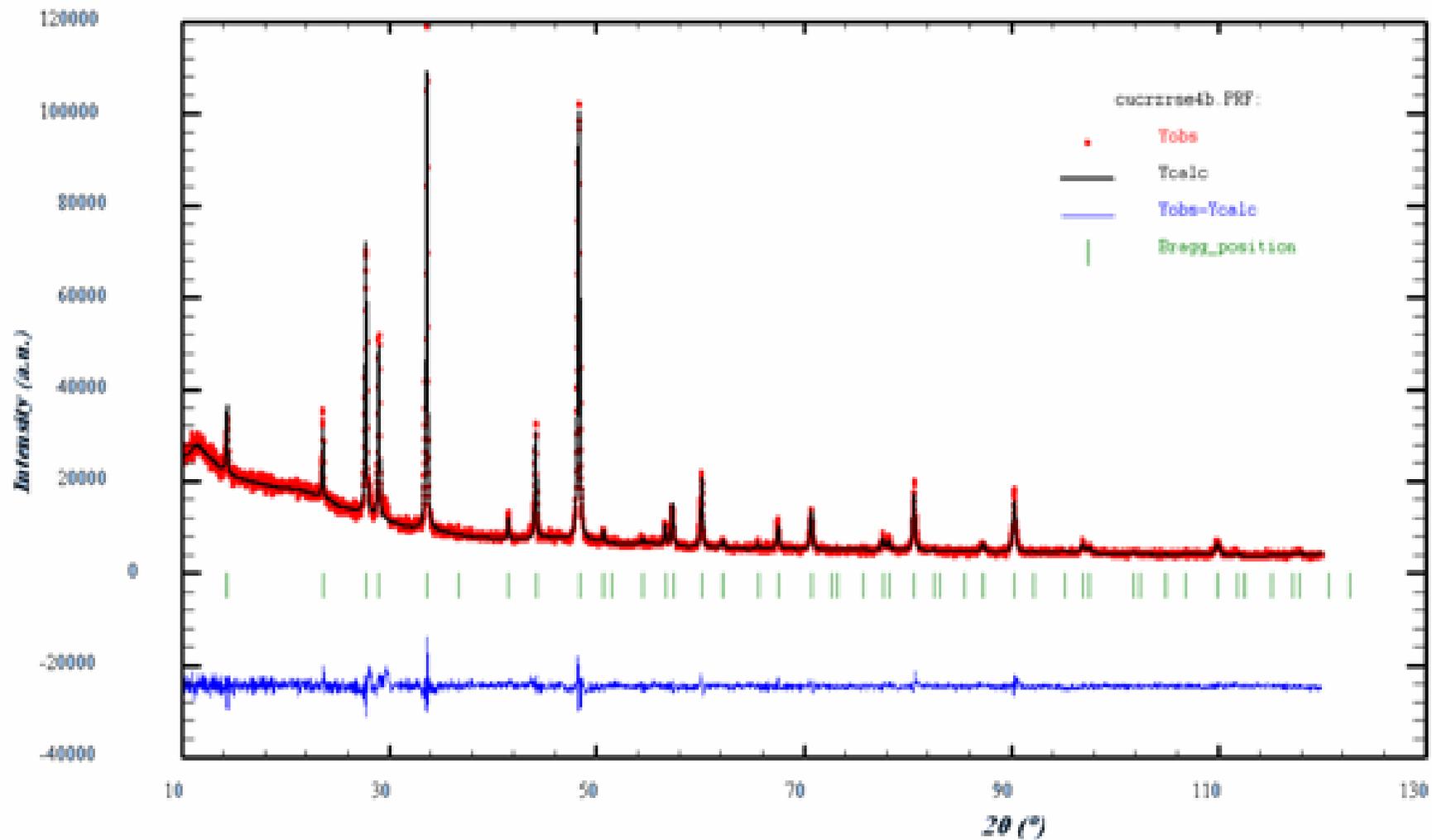
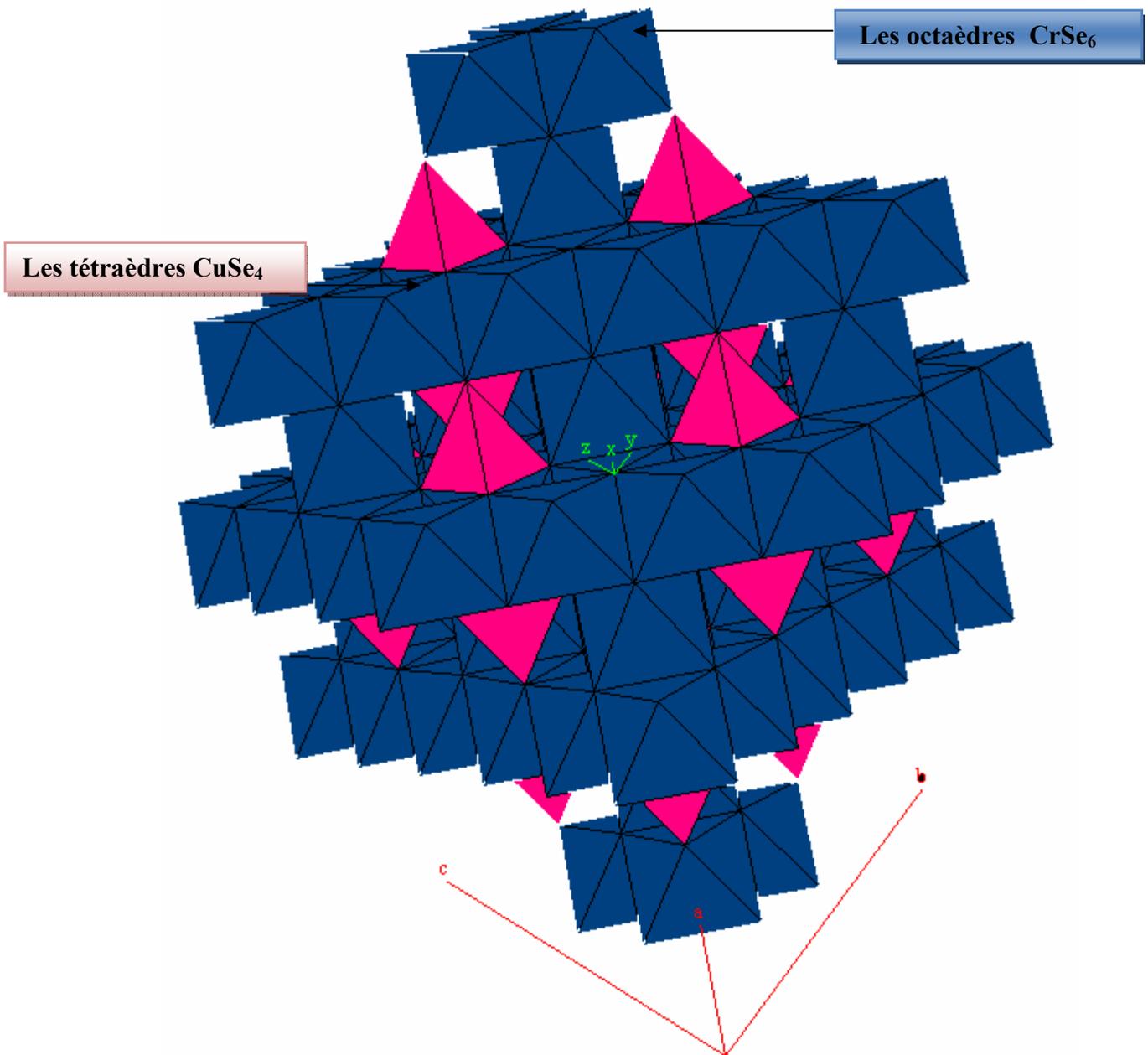


Fig.3.7: Diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$ . La fonction différence entre les deux diagrammes  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ , ainsi que les positions de Bragg sont données.

### ◆ Description de la structure

La structure de la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$  est décrite comme un empilement cubique faces centrées d'ions de sélénium  $\text{Se}^{2-}$  dans lequel la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés. Sur la fig.3.8 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres  $\text{CrSe}_6$  et les tétraèdres  $\text{CuSe}_4$ .



**Fig.3.8: Spinelle direct  $\text{CuCrZrSe}_4$  où les cations  $\text{Cu}$  occupent les tétraédriques 8a et les cations  $\text{Cr}$  et  $\text{Zr}$  partagent les sites octaédriques 16d, les atomes de sélénium occupant les sommets des deux polyèdres (site32)**

Afin de mieux visualiser l'enchaînement des octaèdres  $\text{CrSe}_4$ , nous les représentons dans la structure spinelle vue sous deux angles différents (voir fig.3.9)

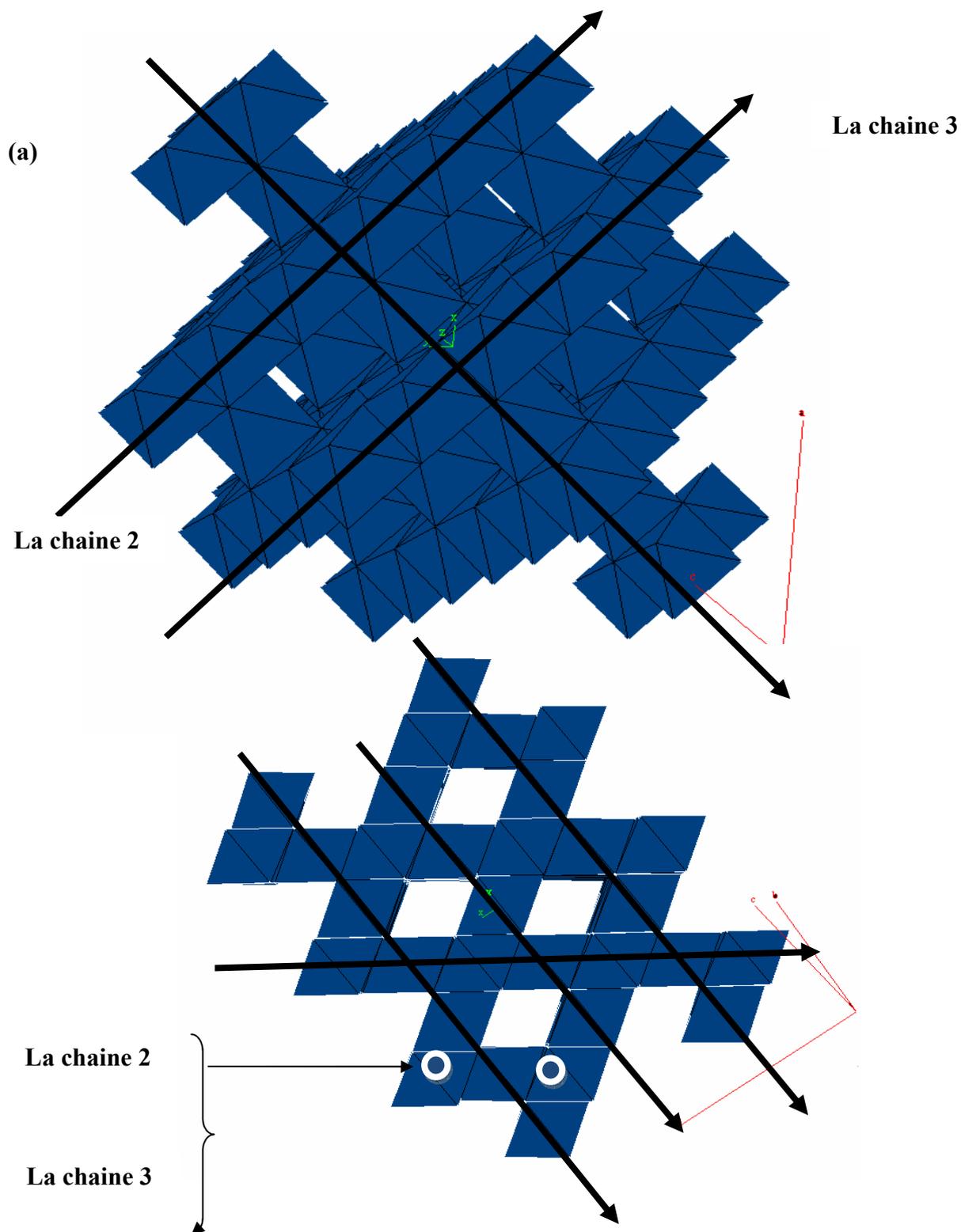


Fig.3.9 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres  $\text{CrSe}_6$  dans la structure spinelle  $\text{CuCrZeSe}_4$

La structure  $\text{CuCrZrSe}_4$  est décrite par des chaînes d'octaèdres à arêtes communes perpendiculaires entre elles de telle sorte qu'un octaèdre  $\text{CrSe}_6$  partage deux arêtes opposées avec deux autres octaèdres  $\text{CrSe}_6$  pour former la première chaîne d'octaèdres (chaîne 1) ; il partage également deux arêtes non opposés avec deux octaèdres appartenant à la chaîne 2 perpendiculaire à la chaîne 1. Sur la fig.3.9 (b) est montré clairement que la chaîne d'octaèdres  $\text{CrSe}_6$  peut être à la fois une chaîne 2 pour une chaîne 1 donnée et une chaîne 3 vis-à-vis d'autre chaîne 1. Notons par ailleurs, que les octaèdres  $\text{CrSe}_6$  partagent chaque sommet avec un tétraèdre  $\text{CuSe}_4$ . De ce fait, les seules configurations Cr-Se-Cr possible sont celles formant un angle de  $90^\circ$  (les cations Cr n'ayant pas de Cr voisins à  $180^\circ$ ). Les tétraèdres  $\text{CuSe}_4$  partagent chaque sommet avec trois octaèdres  $\text{CrSe}_6$ , formant ainsi douze configurations Cu-Se-Cr proches de  $120^\circ$ , comme l'illustre la fig.3.9. Les polyèdres de coordination des atomes de sélénium sont des pyramides à base triangulaire  $\text{CuCr}_3$  ou  $\text{CuZr}_3$ . Compte tenu de l'environnement du cuivre en site tétraédrique dans la structure spinelle comme le montre la fig.3.10 (b), une représentation de la section dans le plan (110) de l'environnement du cuivre dans la structure spinelle  $\text{CuCrZrSe}_4$ , vérifiant bien la structure spinelle reporté dans la littérature (voir chapitre premier).

Dans l'hypothèse de structure spinelle  $\text{CuCrMSe}_4$ , deux inconnues sont à déterminer :

- La première est la cote  $u$  du sélénium : plus  $u_{\text{Se}}$  s'écartera de sa valeur idéale 0.375, et plus l'empilement du sélénium s'éloignera du modèle cubique compact parfait.
- La seconde inconnue est la répartition des divers cations métalliques sur les divers sites cristallographiques qui s'offrent à eux. Si l'on fait figurer entre parenthèses les cations tétraédriques et entre crochets les cations octaédriques, les dérivés  $\text{CuCrMSe}_4$  offrent trois possibilités essentielles :  $(\text{Cu}) [\text{Cr}, \text{M}]$ ,  $(\text{M}) [\text{Cu}, \text{Cr}]$ , et  $(\text{Cr}) [\text{M}, \text{Cu}]$  où les parenthèses indiquent une coordinence tétraédrique et les crochets, une coordinence octaédrique. La plus probable est assurément la première, puisque de tous les éléments métalliques mis en jeu, c'est le cuivre qui se place le plus volontiers en site tétraédrique.

Une étude structurale approfondie du composé  $\text{CuCrTiS}_4$  et de son homologue  $\text{CuCrSnS}_4$  [9]; a montré pour  $\text{CuCrTiS}_4$  par l'examen des coefficients de réalisabilité obtenus pour les trois hypothèses permet d'affirmer sans ambiguïté, que le cuivre occupe bien les sites tétraédriques ( $R= 3.5\%$ ), la cote  $u_s$  s'affine à une valeur 0.383. Pour  $\text{CuCrSnS}_4$ , le coefficient de réalisabilité  $R$  atteint 17.2% dans l'hypothèse  $(\text{Sn}) [\text{Cr}, \text{Cu}]$ , alors qu'il est de 6.4% pour les deux autres possibilités :  $(\text{Cu})[\text{Sn}, \text{Cr}]$ ,  $(\text{Cr})[\text{Cu}, \text{Sn}]$ . Dans le cas du composé  $\text{CuInSnS}_4$ , l'occupation des sites  $T_d$  par le cuivre avait été établie sans ambiguïté. Or dans ce dérivé, l'indium semblait susceptible de disputer les sites tétraédriques au cuivre, puisqu'il est

bien connu pour pratiquer couramment cette coordinence. Si, dans  $\text{CuInSnS}_4$ , le cuivre l'emporte sur l'indium pour occuper les sites  $T_d$ , il est évident que dans  $\text{CuCrSnS}_4$ , il ne saurait abandonner ces sites  $T_d$  au chrome, infiniment moins attiré que l'indium par cette géométrie. L'hypothèse (Cu) [Cr, M] est d'autre part confortée par l'excellent accord obtenu entre distances métal-soufre déterminées selon une telle répartition et valeurs communément observées pour les coordinences correspondantes.

Le tableau 3.4 résume les dimensions calculées respectivement pour les sites tétraédriques et octaédriques de notre composé spinelle  $\text{CuCrZrS}_4$  comparée avec celles des composés  $\text{CuCrSnS}_4$  et  $\text{CuCrTiS}_4$ .

On constate que pour le composé  $\text{CuCrZrSe}_4$ , les distances Cu-Se et (Cr,Zr-Se) sont compatibles avec les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Le chrome partage donc les sites octaédriques avec le métal tétravalent. Comme ces deux métaux sont abondants, un ordre 1.1 est envisageable sur ces sites. Cet ordre est évidemment plus probable entre Cr et Sn qu'entre Cr et Zr ainsi que Cr et Ti, beaucoup plus voisins dans le tableau périodique. Cependant, l'étude cristallographique ne met en évidence aucun ordre Cr-Ti ou Cr-Sn, et Cu-Zr à la température ambiante.

**Tableau 3.4 : distances interatomiques dans les sites tétraédriques et octaédriques de la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$**

Distances interatomiques (Å)		
<b>CuCrZrSe<sub>4</sub></b>	<b>(Cu-Se)<sub>Td</sub></b>	<b>(Cr, Zr-Se)<sub>Oh</sub></b>
	<b>2.37</b>	<b>2.63</b>
<b>CuCrSnS<sub>4</sub></b>	<b>(Cu-S)<sub>Td</sub></b>	<b>(Cr, Sn-S)<sub>Oh</sub></b>
	<b>2.14</b>	<b>2.58</b>
<b>CuCrTiS<sub>4</sub></b>	<b>(Cu-S)<sub>Td</sub></b>	<b>(Cr,Ti-S)<sub>Oh</sub></b>
	<b>2.29</b>	<b>2.41</b>

### 3.6. Les spinelles non-stœchiométriques $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Nous avons réalisé une série de diagramme de diffraction sur poudre aux rayons X dans les mêmes conditions expérimentales (voir §3.3). Ces diagrammes présentent l'intensité de rayonnement en fonction de l'angle  $2\theta$  dont la gamme de variation s'étend le plus souvent entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$ .

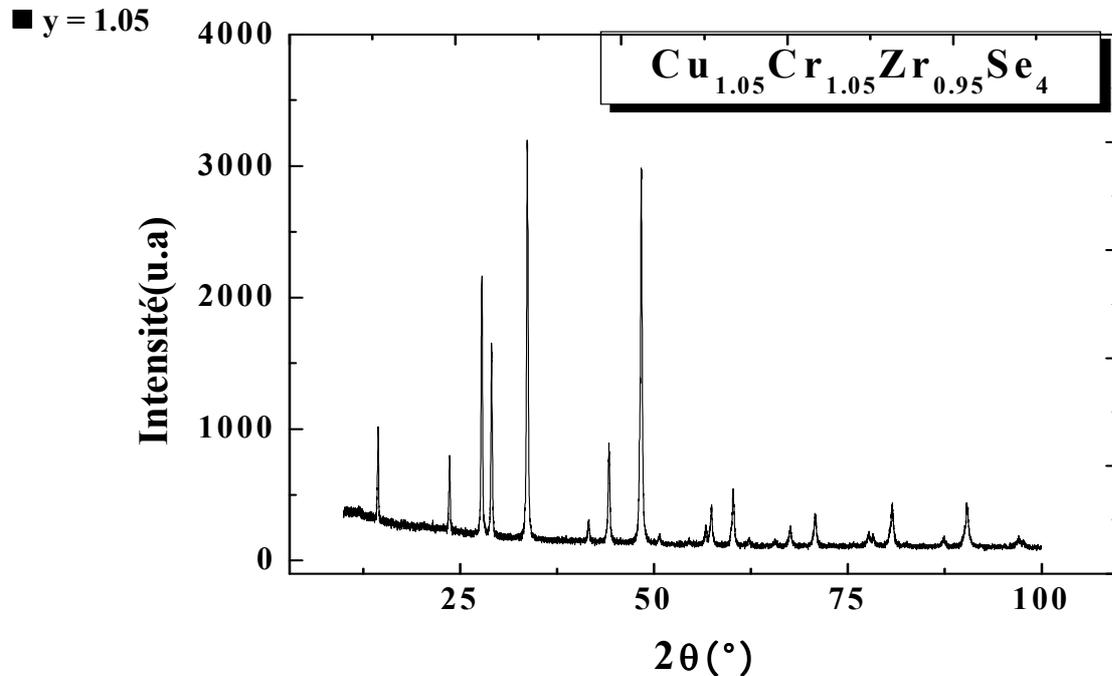


Fig.3.11 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$

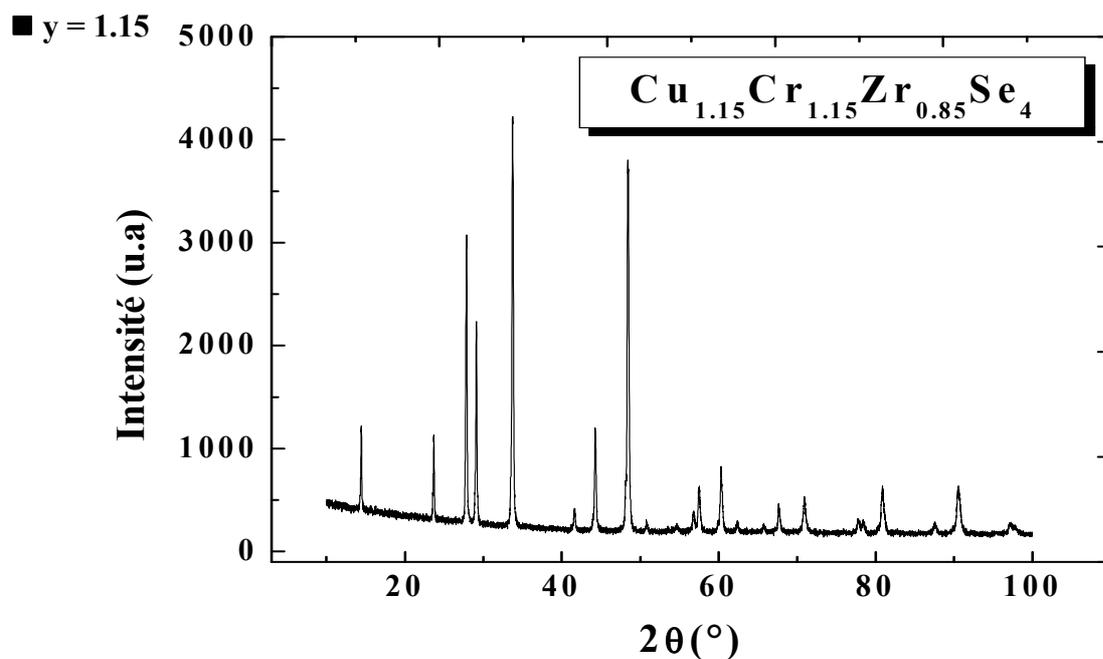


Fig.3.12 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

■ y = 1.20

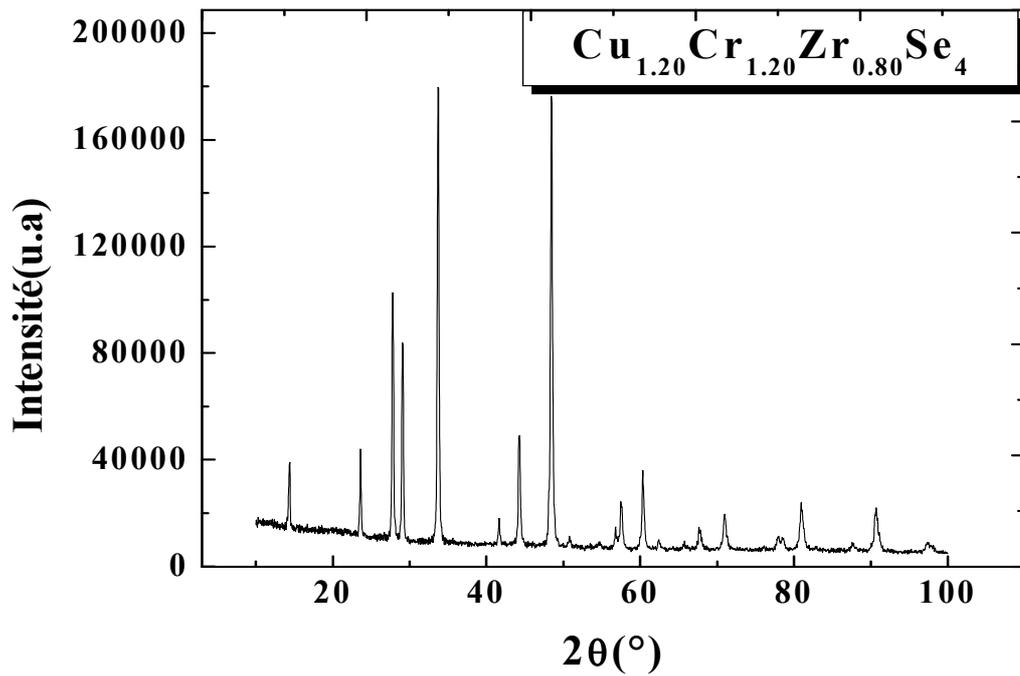


Fig.3.13 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

■ y = 1.25

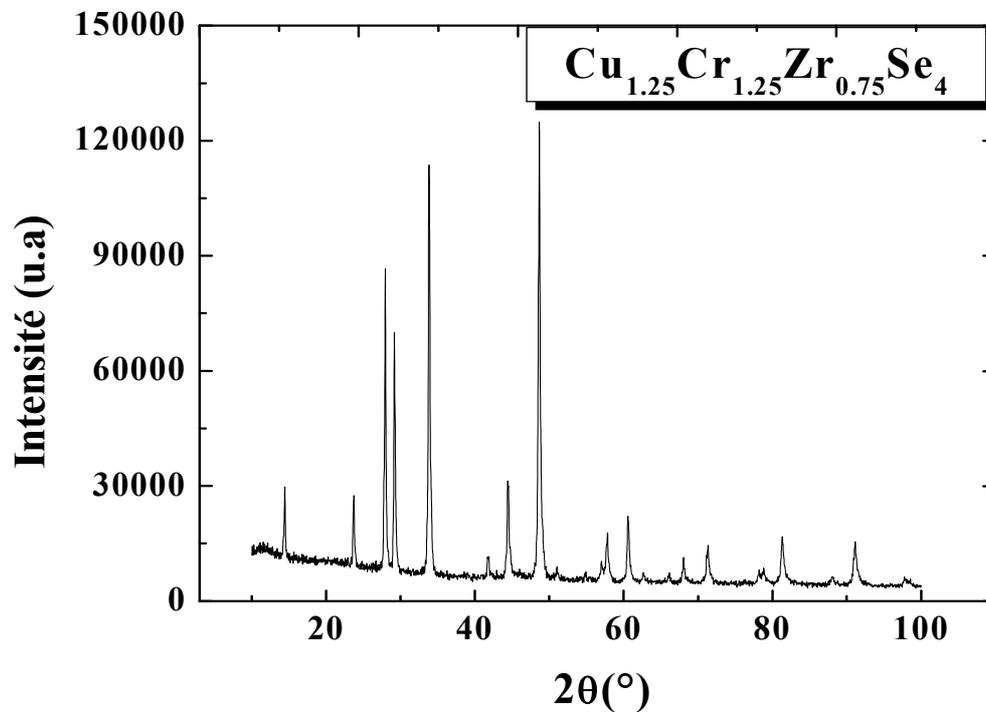


Fig.3.14 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

■ y = 1.30

■  $y = 1.30$

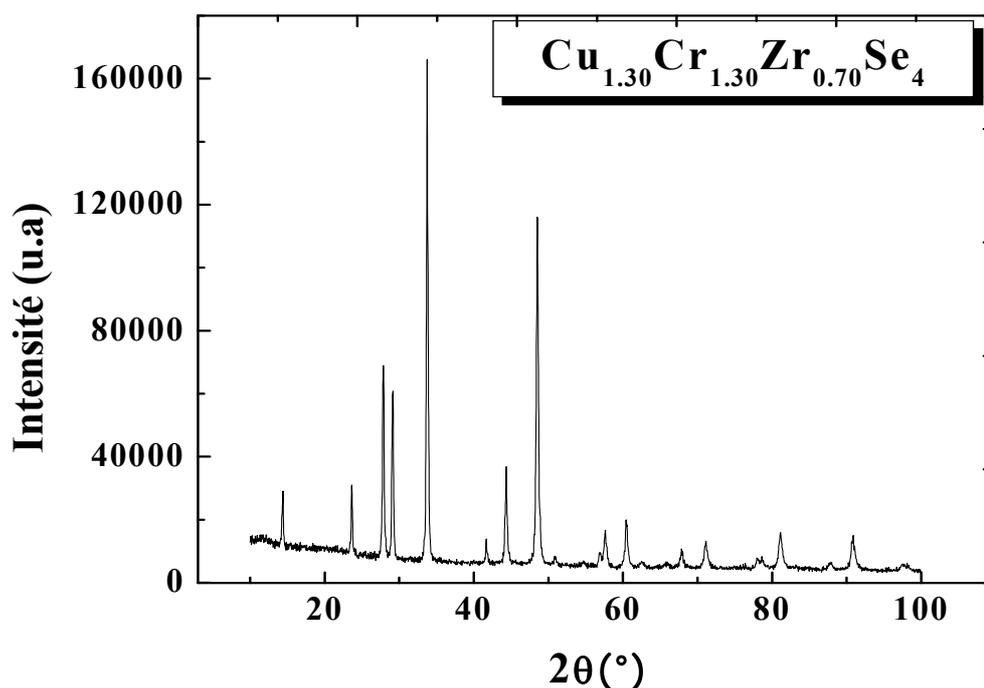


Fig.3.14 : Diagramme de diffraction X de  $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$

Nous avons déjà mentionné que pour la phase stœchiométrique a été identifié comme étant une phase impurité  $CuCrSe_2$ , les composés pour  $1.05 \leq y \leq 1.30$  ont été obtenu en tant que des phases pures. Les diagrammes de diffractions des rayons X de  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$   $1.05 \leq y \leq 1.30$  peuvent être tous indexés en considérant une seule phase de symétrie cubique décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (voir les tableaux 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e t 3.10). Les paramètres de maille du système  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.5 : Paramètres de maille du système spinelle  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$

Composés	y	a (Å)
$Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$	1.00	10.6472 (3)
	1.05	10.6448 (1)
	1.15	10.6242 (3)
	1.20	10.6100 (0)
	1.25	10.5718 (9)
	1.30	10.5916 (7)

**Tableau 3.6 : Résultat de l'indexation de  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$**

\*\*\*\*\*

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2500.00 A\*\*3

**C U B I C S Y S T E M**

DIRECT PARAMETERS : **A= 10.64309** **VOLUME= 1205.60**

STANDARD DEVIATIONS : 0.00025

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0150 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.14348	6.13845	0.00503	14.406	14.418	-0.012
2	2	0	3.75882	3.76055	-0.00173	23.651	23.640	0.011
3	1	1	3.20710	3.20732	-0.00021	27.795	27.793	0.002
2	2	2	3.07062	3.07085	-0.00023	29.057	29.055	0.002
4	0	0	2.66003	2.65962	0.00041	33.666	33.671	-0.005
4	2	2	2.17200	2.17176	0.00024	41.544	41.549	-0.005
3	3	3	2.04758	2.04760	-0.00002	44.197	44.196	0.001
5	1	1		2.04760	-0.00002		44.196	0.001
4	4	0	1.88085	1.88090	-0.00005	48.353	48.352	0.001
5	3	1	1.79859	1.79851	0.00007	50.717	50.719	-0.002
6	2	0	1.68251	1.68239	0.00012	54.494	54.498	-0.004
5	3	3	1.62249	1.62266	-0.00017	56.688	56.681	0.007
6	2	2	1.60402	1.60412	-0.00010	57.401	57.397	0.004
4	4	4	1.53582	1.53585	-0.00003	60.206	60.205	0.001
5	5	1	1.48997	1.49001	-0.00003	62.261	62.259	0.002
7	1	1		1.49001	-0.00003		62.259	0.002
6	4	2	1.42169	1.42195	-0.00026	65.615	65.602	0.013
5	5	3	1.38547	1.38534	0.00013	67.557	67.564	-0.007
7	3	1		1.38534	0.00013		67.564	-0.007
8	0	0	1.33031	1.33014	0.00017	70.766	70.776	-0.010
5	5	5	1.22878	1.22876	0.00002	77.641	77.643	-0.002
7	5	1		1.22876	0.00002		77.643	-0.002
6	6	2	1.22058	1.22065	-0.00007	78.262	78.256	0.006
8	4	0	1.18981	1.18975	0.00006	80.694	80.699	-0.005
9	3	1	1.11555	1.11555	0.00001	87.341	87.342	-0.001
8	4	4	1.08615	1.08611	0.00004	90.340	90.344	-0.004
7	7	3	1.02891	1.02879	0.00013	96.948	96.964	-0.016
9	5	1		1.02879	0.00013		96.964	-0.016
6	6	6	1.02408	1.02401	0.00006	97.561	97.569	-0.008
10	2	2		1.02401	0.00006		97.569	-0.008

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 24

.- LINES INDEXED = 24

.- LINES CALCULATED = 158

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.6224E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.5408E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- **M( 24) = 48.5**

2.- **F( 24) = 28.1(0.0054, 158)**

-----

**Tableau 3.7 : Résultat de l'indexation de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$**

```

*****
SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND =          0.00 A**3      HIGHER BOUND =      2500.00 A**3

      C U B I C      S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :      A= 10.62195      VOLUME= 1198.43
STANDARD DEVIATIONS :      0.00025
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0108 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
1   1   1   6.13216  6.12801   0.00414   14.433   14.443   -0.010
2   2   0   3.75323  3.75374  -0.00051   23.687   23.683    0.003
3   1   1   3.20149  3.20142   0.00007   27.845   27.845   -0.001
2   2   2   3.06518  3.06518   0.00000   29.110   29.110    0.000
4   0   0   2.65530  2.65466   0.00064   33.728   33.736  -0.008
4   2   2   2.16733  2.16766  -0.00033   41.638   41.631    0.007
3   3   3   2.04351  2.04372  -0.00021   44.290   44.285    0.005
5   1   1           2.04372  -0.00021           44.285    0.005
4   4   0   1.87725  1.87732  -0.00007   48.452   48.450    0.002
5   3   1   1.79513  1.79508   0.00005   50.822   50.823  -0.001
6   2   0   1.67922  1.67917   0.00005   54.610   54.611  -0.002
5   3   3   1.61930  1.61955  -0.00025   56.810   56.800    0.009
6   2   2   1.60071  1.60104  -0.00033   57.531   57.518    0.013
4   4   4   1.53267  1.53290  -0.00023   60.343   60.333    0.010
5   5   1   1.48717  1.48714   0.00003   62.392   62.393  -0.001
7   1   1           1.48714   0.00003           62.393  -0.001
6   4   2   1.41941  1.41921   0.00020   65.734   65.744  -0.011
5   5   3   1.38257  1.38267  -0.00009   67.718   67.713    0.005
7   3   1           1.38267  -0.00009           67.713    0.005
8   0   0   1.32767  1.32757   0.00010   70.928   70.934  -0.006
5   5   5   1.22626  1.22637  -0.00012   77.831   77.822    0.009
7   5   1           1.22637  -0.00012           77.822    0.009
6   6   2   1.21829  1.21828   0.00001   78.437   78.438  -0.001
8   4   0   1.18746  1.18744   0.00002   80.887   80.888  -0.002
9   3   1   1.11335  1.11337  -0.00003   87.558   87.555    0.002
8   4   4   1.08405  1.08400   0.00005   90.564   90.569  -0.006
7   7   3   1.02685  1.02678   0.00007   97.209   97.217  -0.009
9   5   1           1.02678   0.00007           97.217  -0.009
6   6   6   1.02223  1.02201   0.00021   97.798   97.825  -0.027
10  2   2           1.02201   0.00021           97.825  -0.027

* NUMBER OF LINES
  .- LINES INPUT      = 24
  .- LINES INDEXED   = 24
  .- LINES CALCULATED = 158
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                         <Q> =0.7633E-04
                                         <DELTA(2-THETA)> =0.6251E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
  1.- M( 24) = 39.7
  2.- F( 24) = 24.3(0.0063, 158)

```

-----

**Tableau 3.8 : Résultat de l'indexation de  $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$ .**

```

*****
SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 2500.00 A**3
CUBIC SYSTEM
DIRECT PARAMETERS : A= 10.60958 VOLUME= 1194.25
STANDARD DEVIATIONS : 0.00034
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0191 deg. 2-theta

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.
1 1 1 6.12788 6.11739 0.01049 14.443 14.468 -0.025
2 2 0 3.74728 3.74807 -0.00079 23.725 23.720 0.005
3 1 1 3.19720 3.19676 0.00044 27.883 27.887 -0.004
2 2 2 3.06074 3.06075 -0.00001 29.153 29.153 0.000
4 0 0 2.65155 2.65094 0.00062 33.777 33.785 -0.008
4 2 2 2.16409 2.16472 -0.00063 41.703 41.690 0.013
3 3 3 2.04083 2.04098 -0.00014 44.351 44.348 0.003
5 1 1 2.04098 -0.00014 44.348 0.003
4 4 0 1.87470 1.87483 -0.00013 48.522 48.518 0.004
5 3 1 1.79272 1.79272 0.00000 50.895 50.895 0.000
6 2 0 1.67669 1.67698 -0.00029 54.699 54.689 0.010
5 3 3 1.61724 1.61745 -0.00021 56.889 56.881 0.008
6 2 2 1.59875 1.59897 -0.00022 57.608 57.599 0.009
4 4 4 1.53073 1.53092 -0.00019 60.427 60.419 0.008
5 5 1 1.48524 1.48523 0.00001 62.482 62.482 0.000
7 1 1 1.48523 0.00001 62.482 0.000
6 4 2 1.41729 1.41740 -0.00011 65.845 65.839 0.006
5 5 3 1.38088 1.38091 -0.00002 67.812 67.811 0.001
7 3 1 1.38091 -0.00002 67.811 0.001
8 0 0 1.32596 1.32589 0.00008 71.033 71.038 -0.005
5 5 5 1.22476 1.22484 -0.00008 77.944 77.938 0.006
7 5 1 1.22484 -0.00008 77.938 0.006
6 6 2 1.21673 1.21675 -0.00002 78.557 78.555 0.002
8 4 0 1.18598 1.18595 0.00002 81.009 81.011 -0.002
9 3 1 1.11211 1.11199 0.00012 87.680 87.692 -0.012
8 4 4 1.08274 1.08266 0.00008 90.704 90.713 -0.009
7 7 3 1.02558 1.02552 0.00006 97.370 97.377 -0.008
9 5 1 1.02552 0.00006 97.377 -0.008
6 6 6 1.02099 1.02076 0.00023 97.957 97.987 -0.030
10 2 2 1.02076 0.00023 97.987 -0.030

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT = 24
.- LINES INDEXED = 24
.- LINES CALCULATED = 158
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
<Q> =0.8305E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.7339E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
1.- M( 24) = 36.6
2.- F( 24) = 20.7(0.0073, 158)
-----

```

**Tableau 3.9 : Résultat de l'indexation de  $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$**

\*\*\*\*\*

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2500.00 A\*\*3

C U B I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : **A= 10.59624** VOLUME= 1189.75

STANDARD DEVIATIONS : **0.00026**

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0156 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.11539	6.11119	0.00420	14.473	14.482	-0.010
2	2	0	3.74345	3.74391	-0.00047	23.750	23.747	0.003
3	1	1	3.19375	3.19314	0.00062	27.914	27.919	-0.006
2	2	2	3.05718	3.05727	-0.00009	29.188	29.187	0.001
4	0	0	2.64838	2.64787	0.00051	33.819	33.825	-0.007
4	2	2	2.16129	2.16218	-0.00089	41.760	41.742	0.018
3	3	3	2.03806	2.03857	-0.00051	44.415	44.403	0.012
5	1	1		2.03857	-0.00051		44.403	0.012
4	4	0	1.87246	1.87260	-0.00014	48.584	48.580	0.004
5	3	3	1.61550	1.61551	0.00000	56.956	56.955	0.000
6	2	2	1.59693	1.59705	-0.00011	57.680	57.675	0.004
4	4	4	1.52905	1.52908	-0.00003	60.501	60.499	0.001
5	5	1	1.48290	1.48344	-0.00054	62.592	62.566	0.025
7	1	1		1.48344	-0.00054		62.566	0.025
6	4	2	1.41567	1.41568	-0.00001	65.930	65.929	0.001
5	5	3	1.37906	1.37923	-0.00017	67.914	67.904	0.009
7	3	1		1.37923	-0.00017		67.904	0.009
8	0	0	1.32430	1.32428	0.00002	71.136	71.137	-0.001
5	5	5	1.22305	1.22334	-0.00029	78.074	78.051	0.022
7	5	1		1.22334	-0.00029		78.051	0.022
6	6	2	1.21535	1.21527	0.00008	78.664	78.670	-0.006
8	4	0	1.18448	1.18451	-0.00003	81.133	81.130	0.002
9	3	1	1.11073	1.11063	0.00010	87.817	87.827	-0.010
8	4	4	1.08128	1.08133	-0.00005	90.861	90.855	0.005
7	7	3	1.02415	1.02425	-0.00011	97.552	97.538	0.013
9	5	1		1.02425	-0.00011		97.538	0.013
6	6	6	1.01967	1.01950	0.00017	98.128	98.149	-0.022
10	2	2		1.01950	0.00017		98.149	-0.022

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 22

.- LINES INDEXED = 22

.- LINES CALCULATED = 158

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.1017E-03

<DELTA(2-THETA)> =0.8354E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- **M( 22) = 29.9**

2.- **F( 22) = 16.7(0.0084, 158)**

-----

**Tableau 3.10 : Résultat de l'indexation de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$ .**

\*\*\*\*\*

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2500.00 A\*\*3

**C U B I C S Y S T E M**

DIRECT PARAMETERS : **A= 10.60756** VOLUME= 1193.57

STANDARD DEVIATIONS : **0.00023**

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0036 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.12847	6.12580	0.00267	14.441	14.448	-0.006
2	2	0	3.74906	3.75090	-0.00184	23.713	23.702	0.012
3	1	1	3.19859	3.19871	-0.00011	27.870	27.869	0.001
2	2	2	3.06232	3.06251	-0.00019	29.137	29.136	0.002
4	0	0	2.65296	2.65217	0.00079	33.758	33.769	-0.010
4	2	2	2.16545	2.16544	0.00001	41.675	41.676	0.000
3	3	3	2.04151	2.04158	-0.00008	44.335	44.334	0.002
5	1	1		2.04158	-0.00008		44.334	0.002
4	4	0	1.87537	1.87530	0.00007	48.503	48.505	-0.002
5	3	1	1.79283	1.79312	-0.00029	50.891	50.883	0.009
6	2	0	1.67758	1.67731	0.00028	54.667	54.677	-0.010
5	3	3	1.61753	1.61773	-0.00020	56.877	56.870	0.008
6	2	2	1.59919	1.59924	-0.00005	57.590	57.588	0.002
4	4	4	1.53118	1.53115	0.00003	60.407	60.409	-0.001
5	5	1	1.48552	1.48543	0.00009	62.468	62.473	-0.004
7	1	1		1.48543	0.00009		62.473	-0.004
6	4	2	1.41766	1.41756	0.00009	65.825	65.830	-0.005
5	5	3	1.38096	1.38105	-0.00009	67.807	67.803	0.005
7	3	1		1.38105	-0.00009		67.803	0.005
8	0	0	1.32605	1.32600	0.00005	71.027	71.030	-0.003
5	5	5	1.22482	1.22490	-0.00009	77.939	77.933	0.006
7	5	1		1.22490	-0.00009		77.933	0.006
6	6	2	1.21670	1.21682	-0.00012	78.559	78.550	0.009
8	4	0	1.18605	1.18601	0.00005	81.002	81.006	-0.004
9	3	1	1.11199	1.11201	-0.00002	87.691	87.690	0.002
8	4	4	1.08269	1.08266	0.00002	90.709	90.712	-0.002
7	7	3	1.02544	1.02550	-0.00006	97.386	97.379	0.007
9	5	1		1.02550	-0.00006		97.379	0.007
6	6	6	1.02082	1.02074	0.00008	97.979	97.989	-0.010
10	2	2		1.02074	0.00008		97.989	-0.010

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 24

.- LINES INDEXED = 24

.- LINES CALCULATED = 158

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.5869E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.5093E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

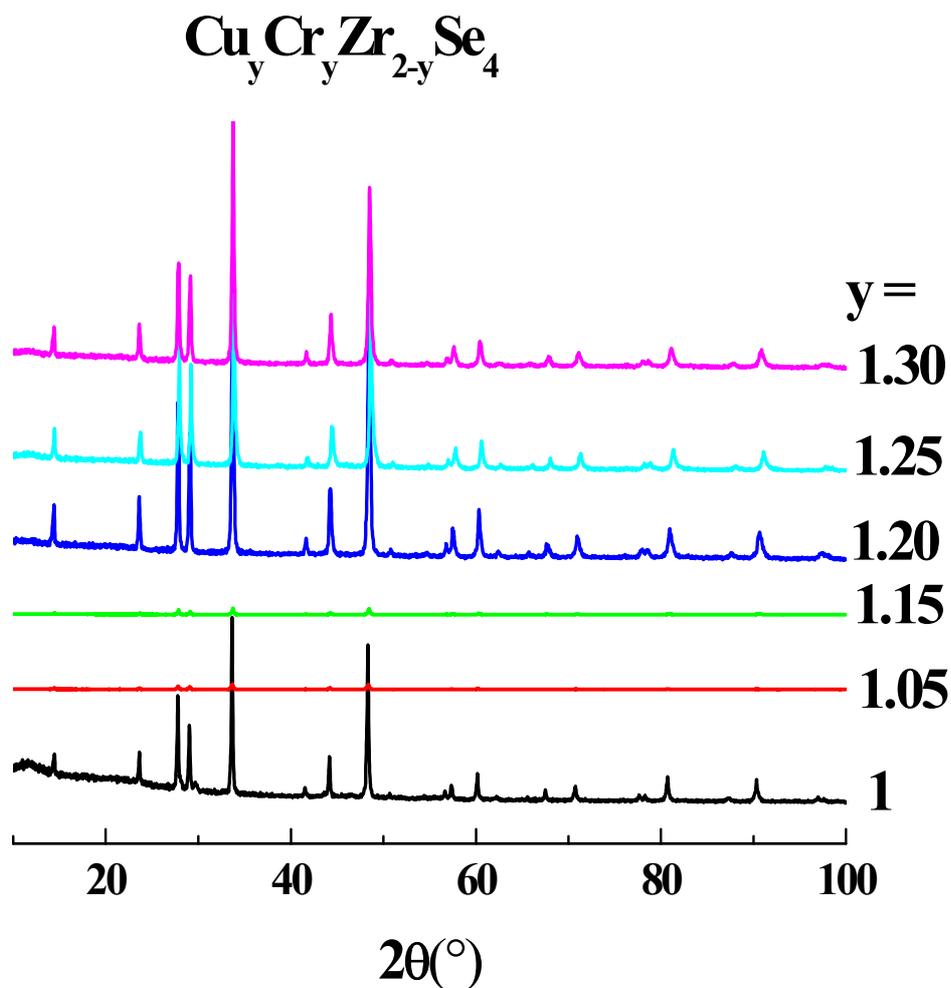
\* FIGURES OF MERIT

1.- **M( 24) = 51.7**

2.- **F( 24) = 29.8(0.0051, 158)**

-----

La fig.3.16 montre la comparaison des diagrammes des rayons X de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$  et  $\text{CuCrZrSe}_4$  quels présentent de très fortes similitudes : on n'observe en effet, aucune variation significative de la position des raies de diffraction entre le différent diagramme, suggérant que les différentes phases ayant des paramètres de maille proches à l'écart type près. Ces diagrammes présentent également des largeurs de raies à mi-hauteur très similaires. Il apparait par conséquent très difficile, au premier abord, de distinguer par diffraction des rayons X les matériaux non- stœchiométriques. On constate notamment que les raies ont tendance à diminuer lorsque y augmente. Cela n'est pas la conséquence d'un effet trivial de « composition » des échantillons qui favoriserait l'intensité d'une raie plutôt qu'une autre à cause d'une éventuelle anisotropie d'orientation des particules des poudres. Des précautions doivent être prises lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction RX.



**Fig.3.16 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des phases  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  en fonction de la concentration y**

Nous nous trouvons ainsi en présence d'un nouvel argument en faveur de réaliser un affinement structural pour toutes les phases non stœchiométriques  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  pour  $1.05 \leq y \leq 1.30$

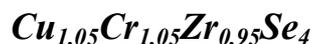
#### ◆ Affinement des structures

Les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld pour l'ensemble de la série  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1.05 \leq y \leq 1.30$ ) sont rassemblés dans les tableaux 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15. L'hypothèse structurale que nous venons considérée pour affiner les données de diffraction des rayons X de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  est également celle de la phase spinelle directe  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ . De la même manière que pour  $\text{CuCrZrSe}_4$

☛ Pour  $y = 1.05$ , nous avons donc affinés les données de diffractions des rayons X pour toute la famille  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  en considérant une fonction de type Pseudo-Voigt pour décrire le profile du diagramme et le modèle structurale. L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X réalisé, conduit à un bon accord entre les diagrammes expérimental et calculé (fig.3.17). On observe en effet une bonne minimisation correcte de la différence  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$  ainsi que des facteurs de réalisabilités faibles ( $R_{\text{wp}} = 21.2\%$ ,  $R_{\text{B}} = 3.366\%$ ). La valeur obtenue pour le paramètre de maille ( $a = 10.644794$  ( ) Å). Les valeurs obtenues pour les paramètres de déplacement atomique isotrope associés au cuivre, au chrome et sélénium en diffraction des rayons X ( $B_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 2.27490$  (Å<sup>2</sup>),  $B_{\text{iso}}(\text{Cr}) = 2.00668$  (Å<sup>2</sup>),  $B_{\text{iso}}(\text{Zr}) = 2.00668$ (Å<sup>2</sup>), et  $B_{\text{iso}}(\text{Se}) = 1.67842$ (Å<sup>2</sup>)). L'analyse structurale de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  confirme donc quelle adopte bien une structure spinelle directe.

☛ Pour  $y = 1.15$ , l'affinement du diagramme de diffraction est réalisé dans l'hypothèse d'une structure spinelle directe. Les taux d'occupation associés aux cuivre en site 8a, aux ions chrome en site 16d, aux ions zirconium en site 16d et aux ions sélénium en site 32e ont donc été affectés des valeurs respectives 1/4, 1/4, 1/4; 1/2, 1/2, 1/2 et 1. Les coordonnées de sélénium (identique pour les trois directions de l'espace) ainsi que les paramètres d'agitations thermique ont été affinés. Fig.3.18 représente les diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$ . Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de cette phase sont reportés dans le tableau 3.12. Le bon accord observé entre les deux diagrammes illustré par des facteurs de réalisabilités ( $R_{\text{Bragg}} = 4.481\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 20.4\%$ ) tout à fait acceptables montre que la phase  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  adopte une structure spinelle.

**Tableau 3. 11: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$ .**



Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

$a = 10.6448(1) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1206.18 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.8402**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.27490
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.00668
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.00668
Se	32e	0.25451	0.25451	0.25451	1.00000	1.67842

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta) G \text{ with } \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

$$U = 0.239679$$

$$V = 0.022998$$

$$W = 0.054871$$

#### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 21.2\%, R_B = 3.361\%$$

**Tableau 3. 12: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$ .**



Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

$a = 10.6242 (3) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1199.23 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.831**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	1.04293
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.73218
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.73218
Se	32e	0.25458	0.25458	0.25458	1.00000	1.01332

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta) G \quad \text{with} \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

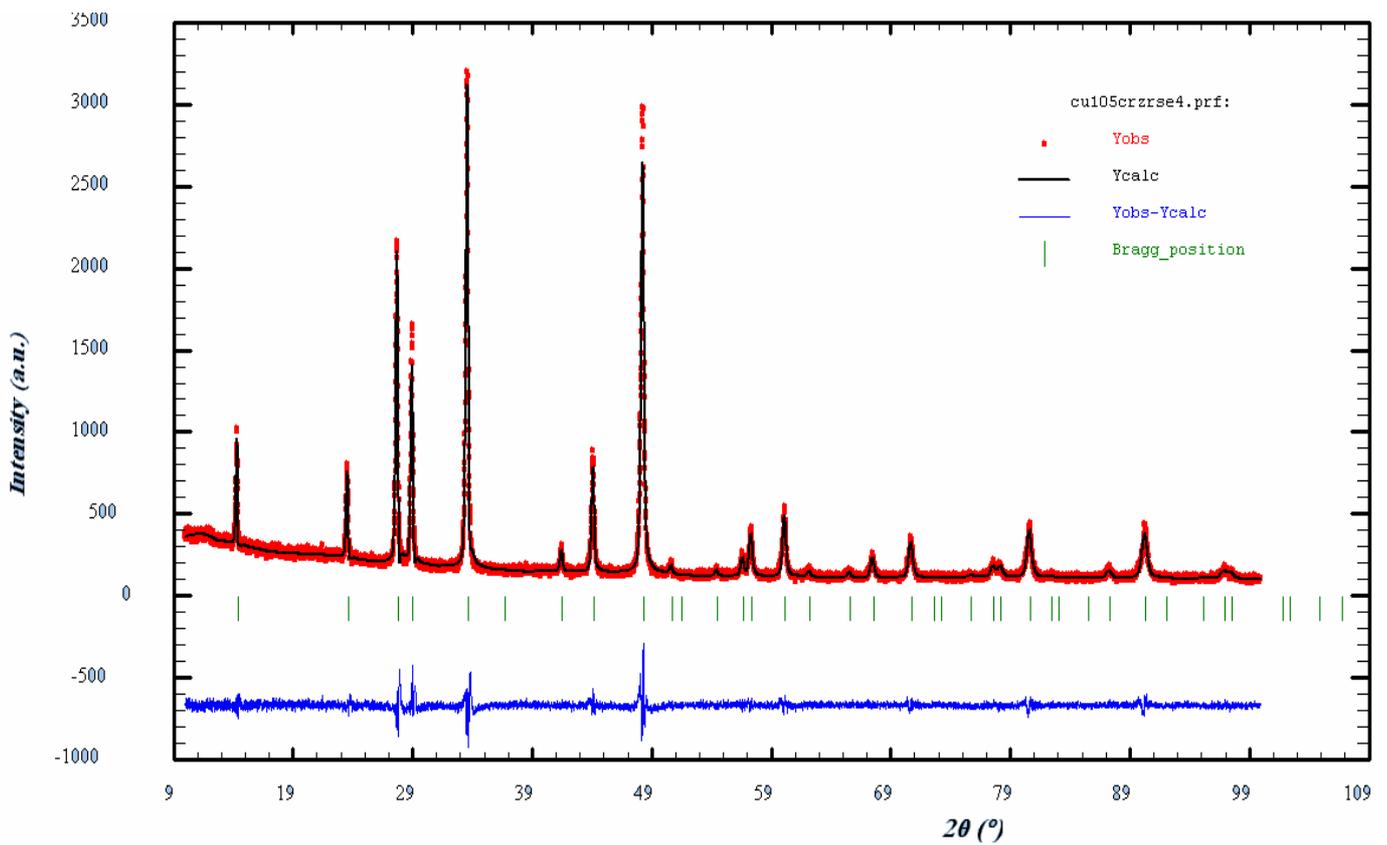
$$U = 0.217184$$

$$V = 0.025238$$

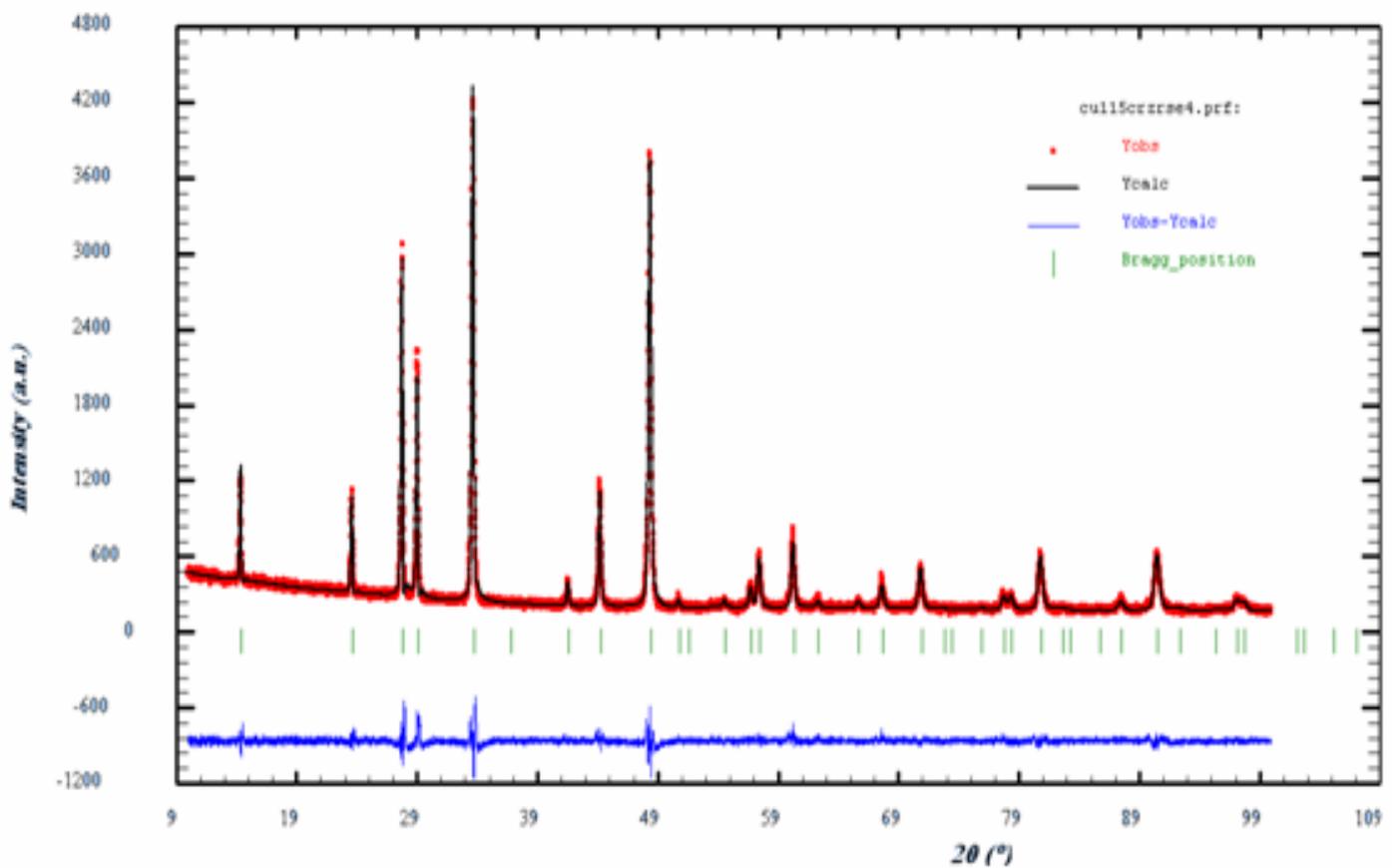
$$W = 0.035009$$

#### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 20.4\%, \quad R_B = 4.481\%$$



**Fig.3.17** : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$



**Fig.3.18** : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

**Tableau 3. 13: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$ .**



Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

$a = 10.6100 (0) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1194.39 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.8485**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.03090
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.16612
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.16612
Se	32e	0.25413	0.25413	0.25413	1.00000	1.42873

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta) G \quad \text{with} \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

$$U = 0.467143$$

$$V = -0.198319$$

$$W = 0.114288$$

#### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 23.1\%, \quad R_B = 7.679\%$$

**Tableau 3. 14: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$ .**



Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

$a = 10.5718 (9) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1181.57 \text{ \AA}^3$

Density calculated:  $0.8577$

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.22843
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.52364
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.52364
Se	32e	0.25413	0.25413	0.25413	1.00000	1.72427

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta) G \quad \text{with} \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

$$U = 0.438073$$

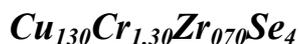
$$V = -0.138444$$

$$W = 0.130343$$

#### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 26.9\%, \quad R_B = 7.125\%$$

**Tableau 3. 15: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$ .**



Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

$a = 10.5916 (7) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1188.22 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.8390**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	3.37718
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.33530
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.33530
Se	32e	0.25389	0.25389	0.25389	1.00000	1.81412

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$PV = \eta L + (1-\eta) G$  with  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Hafwidth parameters

$U = 0.579634$

$V = -0.232927$

$W = 0.128826$

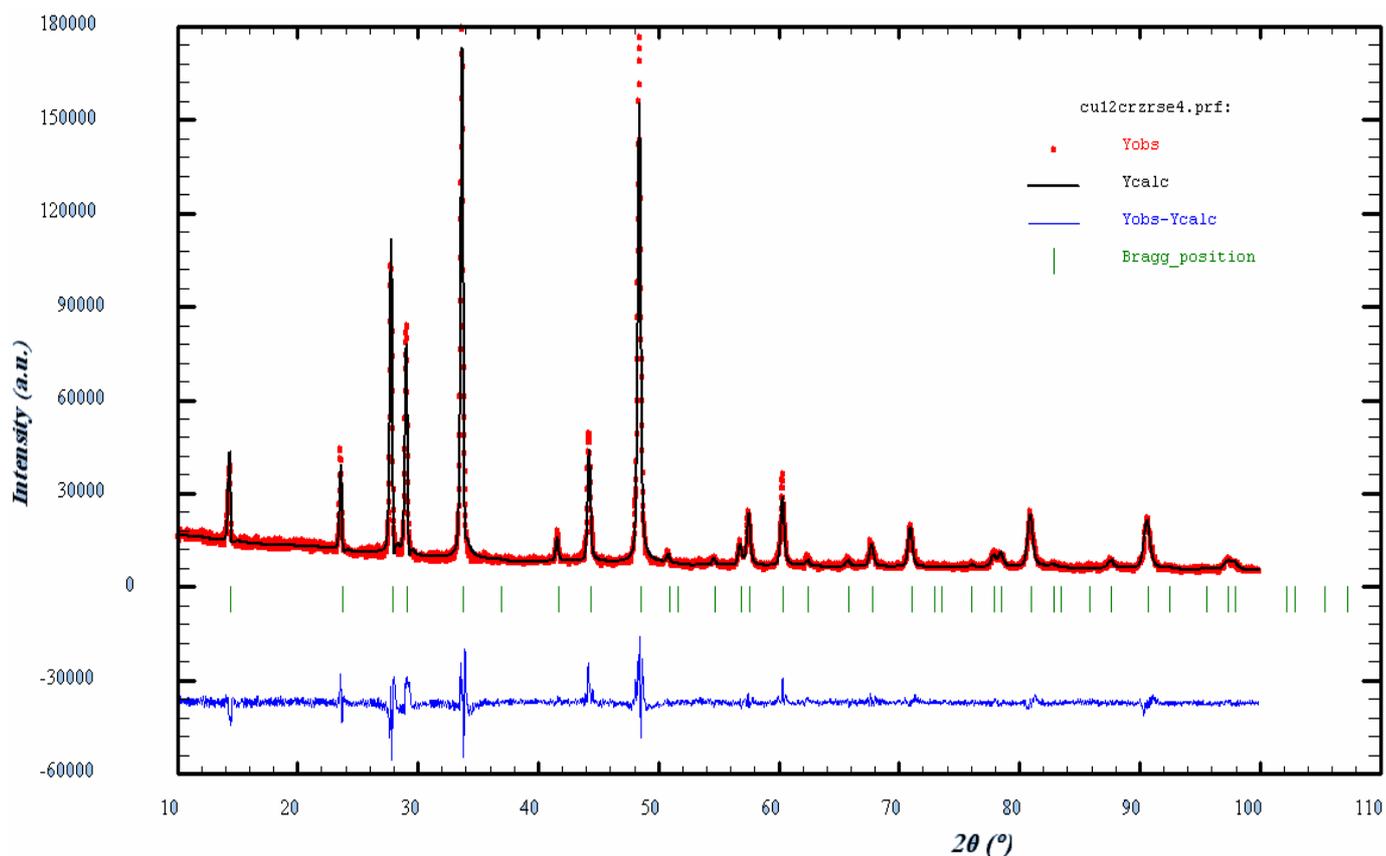
#### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$R_{wp} = 24.1\%$ ,  $R_B = 7.898\%$

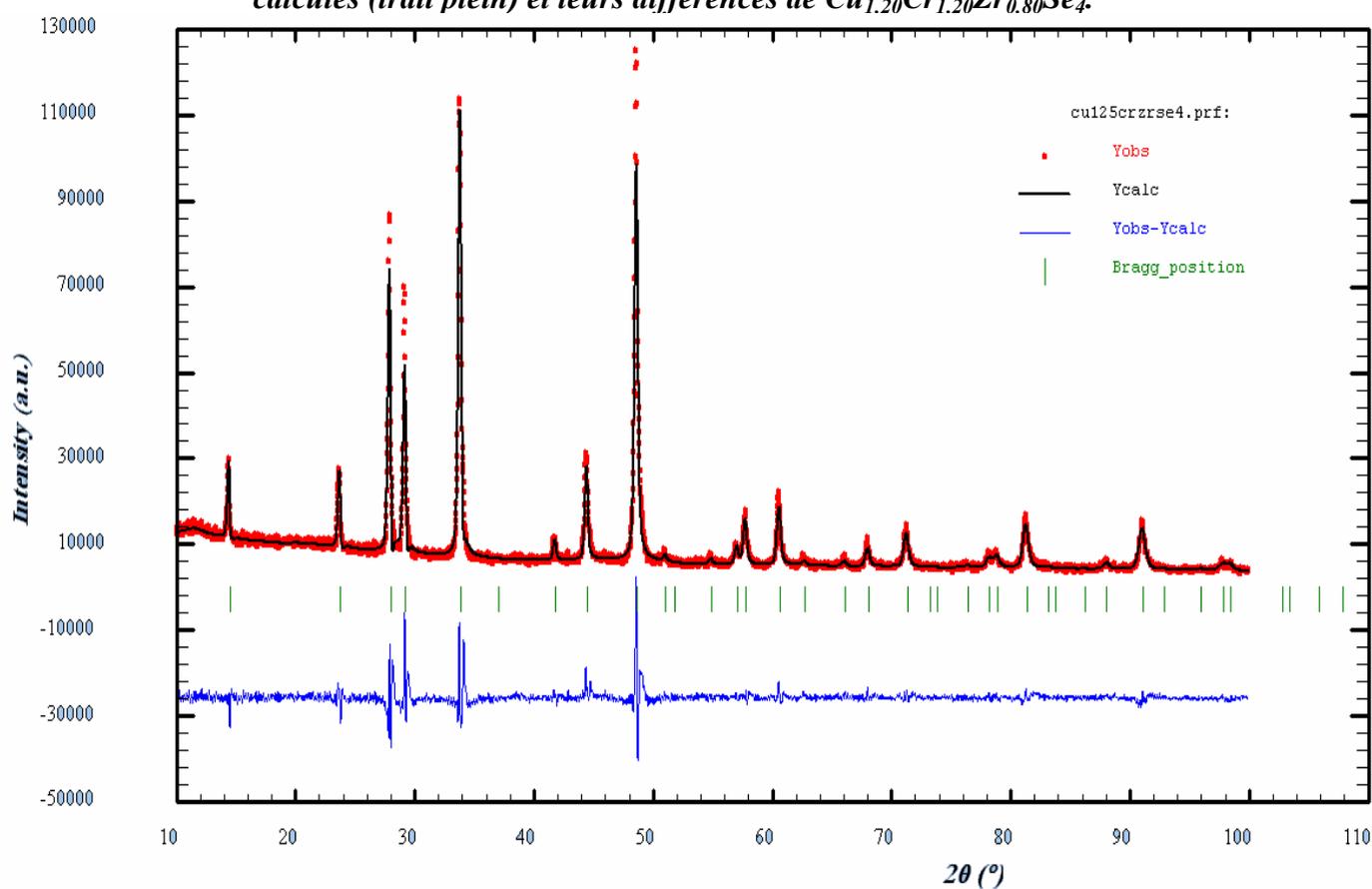
☛ Pour  $y = 1.20$ , une fonction de type pseudo-Voigt a été utilisée afin de décrire le profil du diagramme de diffraction RX, et nous avons considéré le modèle structural le même que celui de la phase pour  $y = 1$ , pour décrire la structure de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{1.80}\text{Se}_4$ . Les taux d'occupation de chaque site cristallographique et les paramètres d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  ont été affinés. Il semble que les valeurs de  $R_{\text{wp}} = 23.1\%$  et  $R_{\text{B}} = 7.679\%$  soient le signe d'un relatif mauvais accord entre les diagrammes expérimental et calculé. Le tableau 3.13 résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction X. Sur la fig.3.19 est représenté les diagrammes de diffractions X calculées, observés et leurs différences.

☛ Pour  $y = 1.25$ , les paramètres de déplacement atomique isotrope d'un même site ont été contraints à être identiques. Les coordonnées atomiques de sélénium ainsi que les paramètres d'agitations thermique isotrope ont été affinés. La fig.3.20 donne une comparaison des diagrammes des RX expérimental et calculé pour la phase  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ , reflétant un mauvais accord entre les diagrammes expérimental et calculé, on pourrait penser à ce stade que cela, est du fait de la non prise en compte des impuretés plutôt que le signe d'un modèle structural non adéquat pour les composés non-stœchiométriques, les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de la phase  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$  sont reportés dans le tableau 3.14.

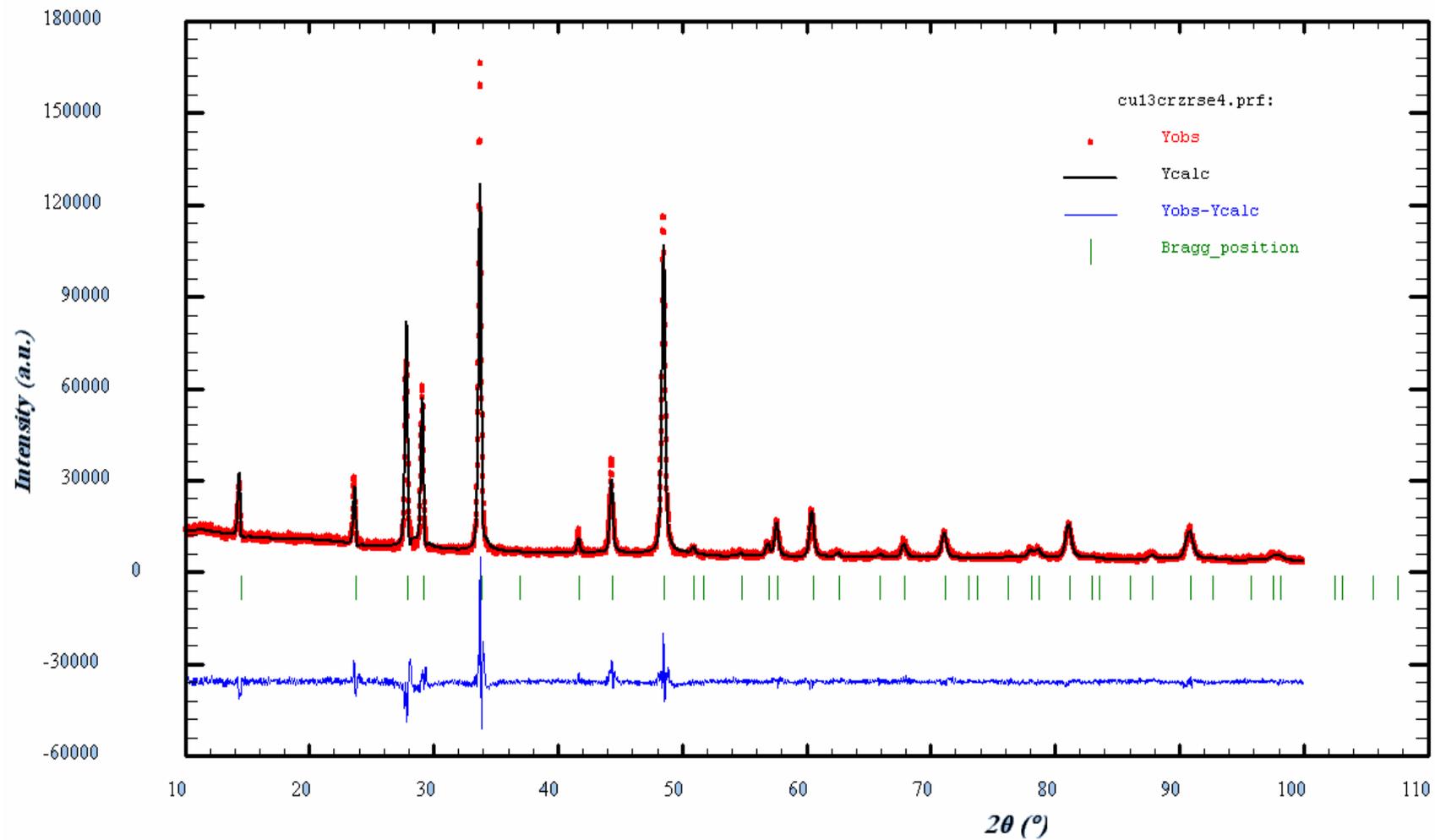
☛ Pour  $y = 1.30$ , l'affinement du diagramme de diffraction RX conduit à un accord acceptable, néanmoins il faut également noter la différence observé sur le diagramme, montrant que le profil pseudo-Voigt ne permet pas de décrire de façon satisfaisante l'évolution de la forme de raie en fonction de l'angle  $2\theta$ , et suggérant la présence d'une impureté qui n'a malheureusement pas pu être identifié et par conséquent prise ne compte. De plus le fait marquant est les paramètres de profil obtenus, en particulier la valeur négative obtenue pour  $V$  reflètent également se problème relatif (également pour  $y = 1.20$  et  $1.25$ ) La fig.3.21 représente la comparaison des diagrammes des RX expérimental et calculé pour la phase  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$ . Les résultats de l'affinement des données de diffraction des RX par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau 3.15.



**Fig.3.19: Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ .**



**Fig.3.20 : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{12.5}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$ .**



**Fig.3.21 : Diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$ . La fonction différence entre les deux diagrammes  $Y_{obs} - Y_{calc}$  ainsi que les positions de Bragg sont données. .**

Ayant comme point de mire la localisation du cuivre excédentaire dans la matrice spinelle, nous avons donc réalisé un affinement de Rietveld pour toute la série  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , néanmoins compte tenu de l'analyse des résultats et des facteurs de confiance, l'affinement pour  $y = 1.30$ , et de même pour  $y = 1.20$  et  $1.25$  n'est pas totalement satisfaisant comme le montrent les valeurs des facteurs de reliabilité élevées ( $R_{\text{wp}} = 26.9\%$ ,  $R_B = 7.125\%$  pour  $y = 1.30$ ), ceci est de plus appuyé par le fait que, la valeur obtenue pour le paramètre de déplacement atomique isotrope associé au site 16d du cuivre est élevé ( $B_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 3.37718 \text{ \AA}^2$ , pour  $y = 1.30$ ), suggérant un déficit de densité électronique par rapport au modèle structural considéré et, par conséquent le taux d'occupation réel du cuivre en site 8a est inférieur à la valeur 0.25000, de plus la valeur négative du paramètre de profil V (non satisfaisant pour un profil de raies de type Pseudo-Voigt) reflète également ce relatif mauvais accord. Il s'ensuit que l'emplacement du cuivre en excès dans la matrice spinelle n'est pas trivial, il n'a néanmoins pas été possible d'affiner a priori le diagramme de diffraction des rayons X de la phase de 0.25 de cuivre en excès en considérant les positions nominales des sites tétraédriques libres.

### 3.7. Evolution paramétrique

Pour mieux comprendre notre démarche, nous allons brièvement jeter les bases et les principales conclusions des études sur le système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ , fort bien résumées d'ailleurs dans une des références que nous avons déjà citées [9]. Le spectre de la phase cubique existe, seul, dans une large gamme de composition, et les domaines biphasés ne se manifestent que loin de la composition stœchiométrique  $\text{CuCrMS}_4$ . Les paramètres de la maille cubique évoluent de façon significative.

- Pour  $M = \text{Sn}$ ,  $a$  décroît continuellement lorsque  $y$  augmente.

L'examen de la courbe  $a = f(y)$  a permis de déterminer les limites de phases :

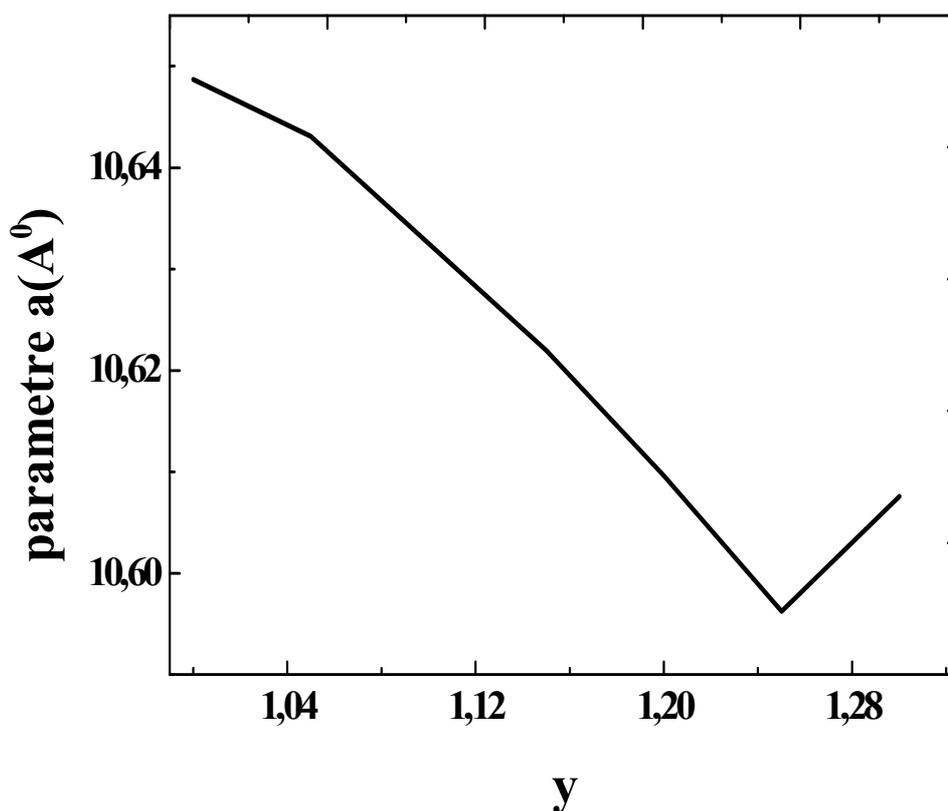
- Pour l'étain  $0.20 < y < 1.36$ .
- Pour le titane  $0.68 < y < 1.26$ .
- Pour  $M = \text{Ti}$ ,  $a$  augmente d'abord avec  $y$ , puis diminue, le changement de pente correspondant là encore à  $y = 1$ . L'ampleur de l'évolution paramétrique est ici faible.

La limite inférieure pour la phase à l'étain est beaucoup moins précise que les autres valeurs annoncées : en effet, lors de la préparation des composés riches en étain, malgré toutes les précautions que les auteurs ont pu prendre quant au gradient thermique, il arrive que des cristaux de  $\text{SnS}_2$  soient transportés, nuisant ainsi à l'homogénéité du produit de réaction. Il

n'en demeure pas que le domaine d'existence des cubiques est très étendu, particulièrement dans le cas de l'étain.

En effet, il est intéressant de noter, qu'il y a, une similitude entre l'évolution paramétrique de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Ti}_{2-y}\text{S}_4$  et celle de nos phases :  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , pour  $y \geq 1$  :

Le spectre de la phase cubique, existe seul, dans une large gamme de composition; les paramètres de la maille cubique évoluent d'une façon significative. Le paramètre  $a$  diminue avec  $y$  (fig.3.22), la pente s'accroît au dessus de  $y = 1$ . L'ampleur de l'évolution paramétrique est ici faible. L'examen de la courbe  $a = f(y)$  nous permet de déterminer la limite de la phase pour  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  :  $1 \leq y \leq 1.25$  (voir diagramme de phase correspondant, fig.3.2).



**Fig.3.22 : Evolution paramétrique de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .**

Il est légitime de concevoir que pour  $y > 1$ , le phénomène d'extension de la phase cubique au-delà de  $y = 1$  a déjà été observé dans la série  $\text{Ag}_y\text{In}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$ . Il ne s'agit donc pas d'un fait lié à l'élément cuivre, d'autant que, pour le système  $\text{Cu}_y\text{In}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$ . La limite

supérieure de la phase se situait à la valeur stœchiométrique  $y = 1$ . Nous avons tenté de placer le cuivre excédentaire successivement sur tous les sites cristallographiques possibles dans le groupe  $Fd\bar{3}m$ . Les facteurs R obtenus ne sont guère concluants, comme cela avait été le cas pour  $Ag_{1.20}In_{1.20}Sn_{0.80}S_4$ .

Cet échec ne saurait mettre en doute l'existence des phases excédentaires sans laquelle l'explication des courbes paramétriques semble bien impossible. Nous pensons que l'arrangement de type spinelle est conservé pour la partie stœchiométrique  $(Cu)[Cr_yM_{2-y}]S_4$ . L'excédent de cuivre viendrait occuper des sites disponibles selon une répartition de symétrie peut être légèrement différente impliquant un changement de groupe d'espace changement que nous n'aurions pas décelé compte tenu des faibles contributions qui l'induisent. Lotgering [26] s'est déjà heurté à ce genre de difficulté au sujet de  $Cu_2Cr_2Te_4$ . Seule une maille spinelle lui paraît susceptible de permettre la description de ce composé. Il propose pour l'atome de cuivre supplémentaire les sites tétraédriques 48f du groupe  $Fd3m$ . Cependant les calculs ne s'avèrent pas très concluants.

L'introduction de métal excédentaire dans une matrice spinelle conduit nécessairement à des distances métal-métal courtes. Dans de telles conditions, l'apparition de liaisons métal-métal est inévitable, et la formation de clusters métalliques possible.

La création de liaisons métal-métal devrait s'accompagner d'une contraction de la distance correspondante et par conséquent du paramètre  $a$  de la maille c'est en effet ce qui se produit. L'évolution du paramètre  $a$  présente en effet une discontinuité pour  $y = 1$

Nous allons démontrer, d'autre part, que le cuivre en excès a effectivement pénétré dans la structure ou, ce qui est équivalent, nous allons démontrer que les systèmes excédentaires correspondent bien à la formulation  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ , avec  $y \geq 1$ . Ces composés ont en effet l'avantage de se prêter à des caractérisations physiques où nous allons décrire la dépendance des interactions magnétiques vis-à-vis de la composition (chapitre 4).

### **3.9. Propriétés électriques des composés $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$**

Dans le cas de nos composés, l'obtention des pastilles destinées aux mesures de conductivité est très délicate : la pression utilisée doit être choisie avec soin (1 à 2 Kbares), sinon, la pastille est friable et tend à se déliter. En raison d'obtenir des pastilles solide nous avons décidé de faire un recuit pour le composé stœchiométrique à  $T = 650C^\circ$ , il s'est avéré la décomposition du composé  $CuCrZrSe_4$  à la phase mère  $CuCrSe_2$  (voir fig.3.23), par conséquent nous n'avons pas pu mesurer sa conductivité.

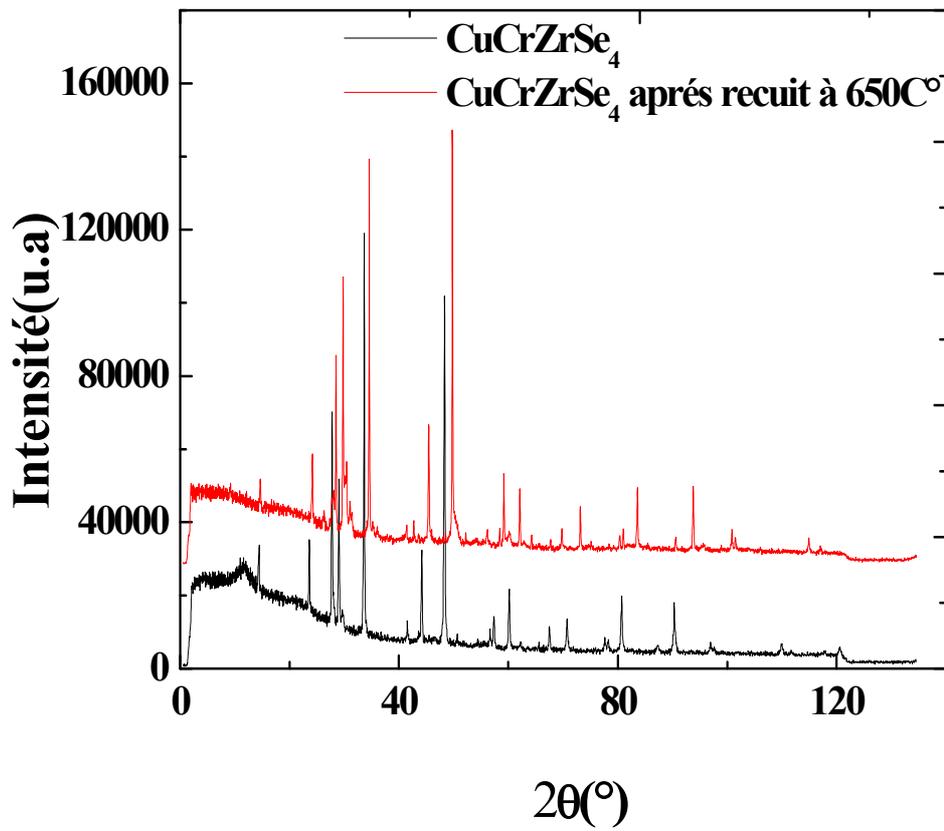


Fig.3.23 : *Diagramme de diffraction X de  $\text{CuCrZrSe}_4$ , et recuit à  $650^\circ\text{C}$*

# Références du Chapitre troisième

- [1] G.F. Goya & V. Sagredo, **Solid State Commun** .125, 247-251, (2003)
- [2] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J.Marshall, A.W.Seleight & G.H. Kwei, **Science** 273, 81, (1996).
- [3] R. Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderby, & P.B. Littlewood, **Nature**, 390, 57, (1997).
- [4] E.L. Nagaev, **Phys. Reports** 346, 387531, (2001)
- [5] M. Hamedoun, A. Zerhouni, A. Rachadi, M. Slimani, & A. Benyoussef, **Internationnal report, IC** 197 (1994).
- [6] K. Afif, A. Benyoussef, M. Hamedoun, & A. Hourmatallah, **Internationnal report, IC** 68 (1999).
- [7] R.N. Bhowmika, R. Ranganathana, & R. Nagarajan, **J. M. M. M**, 299, 327–337 (2006)
- [8] H. Pink, H. Schafer, H. Gobel & W. K. Unger, **IEEE** 22 (1974).
- [9] P. Colombet, **thèse de doctorat**, Université de Nantes (1982)
- [10] M. Danot, Pierre Colombet, & Michel Tremblet, **Mat. Res. Bull.** Vol.20.pp.463-468 (1985)
- [11] M. Tremblet, P. Colembet, M. Danot & J. Rouxel, **Rev. Chim. Min.**17, 183 (1980).
- [12] K. Belakroum, **thèse de Magister**, Université-Mentouri-Constanine (2004).
- [13] Y. Fujimotoa, T. Fujitaa, S. Mitsudob, T. Ideharaa, Y. Kawashimac & S. Nagata, **J. M. M. M.**
- [14] H. Yamamoto, Y. Kawashima, K. Hondou, S. Ebisu, S. Nagata. **J. Magn. Magn. Mater.** 310 2 (2007).
- [15] T. Furubayashi, H. Suzuki, N. Kobayashi & S. Nagata, **Solid State Comm.** 131, 505–508 (2004)
- [16] Y. Nakamoto, T. Matsuoka, T. Kagayama, K. Shimizu, J. Tang, N. Kobayashi, S. Nagata & T. Kikegaw, **Physica B** 359–361,1213–1215 (2005)
- [17] M. Ito, H. Yamamoto, S. Nagata & T. Suzuki, **Physica B** 383, 22–23(2006)
- [18] K. BELAKROUM, Z.Ouili, Ph. Molinie & A. Leblanc-Soreau, **Rev. Sciences Tech & Dévelop-N°3-ANDRU-2008**, section III, sciences fondamentales, 103-112 (2008)

- [19] H. M. Rietveld, **J. Appl. Cryst.** 2, 65-71, (1969).
- [20] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin, [http://www.llb.cea.fr/fullweb/powder.htm](http://www.llb cea.fr/fullweb/powder.htm) (2004)
- [21] J. Rodriguez-Carvajal, -Ecole Thématique: Crystallography and Neutrons- (1997).
- [22] D. Louër & A. Boultif, **Z. Kristallogr. Suppl.** 23, 225-230, (2006).
- [23] V G. Strick & G. Eulenberger H. Hahn, **Allgem Chem Band.** 357, (1968).
- [24] D. M ahl, J.Pickardt & B.Reuter, **Z. anorg.allg. Chem.**508, 197-200, (1984)
- [25] T. Hahn– **International Tables for Crystallography vol. A, Space-Group Symmetry**– Ed. D. Reidel Publishing Company Holland, Bostan (1983).
- [26] F.K. Lotgering & G.H.A.M. van der Steen, **Solid State Comm**, Vol.9, 1741-1744, (1971).

*Chapitre quatrième*  
*Propriétés magnétiques*  
*de  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$*

# Chapitre quatrième

## Propriétés magnétiques

### de $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ .

#### Plan du chapitre

---

4.1. Propriétés magnétiques des phases $Cu_yCr_yM_{2-y}S_4$ .....	128
4.2. Susceptibilité et aimantation magnétique.....	130
4.2.1. Protocole expérimentale.....	130
4.2.2. Principe de la mesure.....	130
4.2.3. Résultats et discussion.....	131
4.2.3.1. Le spinelle stœchiométrique $CuCrZrSe_4$ ( $y = 1$ ).....	131
4.2.3.2. Les spinelles non-stœchiométriques $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ .....	137
4.3. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E.....	161
4.3.1. Bref rappel sur la théorie.....	161
4.3.2. Origine de la largeur de raie et de sa forme.....	165
4.3.3. Les mécanismes contribuant à la largeur de raie RPE.....	165
4.3.4. R.P.E conditions expérimentales.....	166
4.3.5. Résultats et discussion.....	167

---

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies [1,2,3,4]. La facilité de ce genre de structure à accepter les substitutions a conduit à la préparation d'une floraison de composés. Ainsi, a été montré que des facteurs tels que la nature des propriétés de transport et le mode de répartition des porteurs de moment entre sites octaédriques (B) et tétraédriques (A) influent sur l'arrangement magnétique adopté. De telles recherches ont souvent été stimulées par la perspective d'applications pratiques. Très récemment, des considérations cette fois-ci théoriques, menées au sujet d'un nouveau type d'ordre magnétique observé dans certains alliages, ont donné un regain d'intérêt aux composés présentant cette structure. Dans ce domaine d'investigation où la théorie précède

actuellement l'expérience, il paraît intéressant de fournir des composés ayant ces caractéristiques, seraient proches des modèles idéaux. La dilution désordonnée de l'élément paramagnétique par l'élément diamagnétique ( $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ ), repose sur l'aptitude de la structure spinelle à accepter un déficit ou un excédent de métal monovalent. D'autre part, la possibilité de modifier la nature de l'élément M est susceptible de conduire à des comportements magnétiques variés. Dans le paragraphe suivant, nous passerons en revue les propriétés magnétiques des composés spinelles  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  (M = Ti, Sn) pour  $y \geq 1$ .

#### 4.1. Propriétés magnétiques des phases $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$

Dans une étude entreprise par M. Tremblet et P. Colombet [5,6] sur les composés  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  (M = Ti, Sn), il a été montré que des composés où la dilution magnétique est désordonnée, peut avoir une influence sur leurs propriétés à basse température. En effet, si les composés sont refroidis lentement à partir de leur température de préparation, il se produit une ségrégation des ions concernés par la dilution. La trempe, favorise une distribution au hasard, et l'abondance conçoit ainsi que les propriétés magnétiques peuvent dépendre du mode de refroidissement.

Les auteurs étudient les susceptibilités magnétiques de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  après refroidissement lent, trempe, ou encore recuit. Les résultats se sont alors avérés indépendants du traitement thermique. Ceci, probablement parce que la trempe n'a pu avoir lieu à partir de températures supérieures à  $650\text{ C}^\circ$  sans qu'apparaisse du soufre élémentaire, ce qui affecte la stœchiométrie. En outre, ils ont été conduits à penser que le mode de distribution Cr-M se détermine entre  $650\text{C}^\circ$  et  $850\text{C}^\circ$  qui est la température de préparation. Les températures de Curie paramagnétiques et les moments magnétiques, sont données au tableau 4.1; ainsi que le domaine de température pour lequel peut être considéré comme linéaire la susceptibilité magnétique. Les moments effectifs calculés pour les composés excédentaires s'écartent de la valeur spin-seul de  $\text{Cr}^{3+}$ , et ceci d'autant plus vrai lorsque y croît. Le calcul donne  $\mu_{\text{eff}}=3.87\mu_B$  s'ils considèrent que (y-1) ions chrome ne possèdent pas d'électrons célibataires. (y-1) est précisément le nombre de cuivre en excès par rapport à la formulation stœchiométrique. Cela signifie que les amas métalliques envisagés pour  $y > 1$  impliquent, non seulement le cuivre, mais aussi le chrome. Par contre, la formation de  $\text{Cr}^{4+}$  ne suffit pas pour justifier l'abaissement de  $\mu_{\text{eff}}$ . Une autre étude effectuée par ces auteurs, par spectroscopie Mössbauer, par R.P.E, et par mesure de susceptibilité dans le domaine paramagnétique, montre que les degrés d'oxydation de Cu, Cr, Sn sont bien I, III, IV respectivement, pour  $y < 1$ . Pour  $y > 1$ , l'étain, étant toujours au degré d'oxydation autre que I et III, montre que les formulations

$\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$  (et  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Ti}_{2-y}\text{S}_4$  par analogie) sont correctes. Les propriétés électriques et l'abaissement du moment effectif pour les composés excédentaires, sont interprétés en prenant en compte la formation d'amas métalliques, répartis de façon désordonnée dans la matrice isolante.

**Tableau.4.1 : Paramètres magnétiques de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ .  
Les valeurs de  $\theta_p$  et  $\mu_{\text{eff}}$  sont résumées ci-dessous [75].**

M	y	Domaine de validité de la loi de Curie-Weiss	$\mu_{\text{eff}}$	$\theta_p$ (k)	$T_N$ (K)
Sn	1.00	T > 160	3.84	-54	13
	1.10	T > 150	3.64	-7	14
	1.30	T > 140	3.38	34	14
Ti	1.00	T > 130	3.76	-2	-
	1.05	T > 110	3.72	21	-
	1.10	T > 120	3.67	51	-
	1.20	T > 180	3.43	115	-

Dans notre étude, les propriétés magnétiques des séries  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  sont tentées d'être interprétées à partir de celle des chalcogénures  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{X}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \frac{1}{2}(\text{Cu}+\text{In})$ ) et  $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$ ) à structure spinelle, qui ont précisément fait l'objet de nombreuses études (voir chapitre 2). Ces composés présentent, en effet, une parenté étroite, puisque, dans tous les cas, l'élément magnétique est le chrome III et qu'il est uniquement localisé sur les sites B. D'autre part, les sites A sont occupés par, un élément diamagnétique. A l'inverse de leurs homologues oxygénés essentiellement antiferromagnétiques, les chalcogénures cités ci-dessus, à l'exception de  $\text{Cu}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , sont ferromagnétiques, tout en étant semi-conducteurs. Le caractère ferromagnétique prédomine également lorsque les sites A sont occupés par le cuivre. Les composés répondant à la formulation  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) sont, par contre, des conducteurs métalliques de type p.

Sur la base de ces résultats, nous nous sommes attachés dans ce chapitre, à identifier et comprendre les propriétés magnétiques du système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  en fonction de y (y = 1.00, 1.05, 1.15, 1.20, 1.25 et 1.30), par mesure de la susceptibilité, l'aimantation et par spectroscopie **R.P.E** (**R**ésonance **P**aramagnétique **E**lectronique). Pendant et indépendamment de notre travail, des résultats concernant les selenospinelles ont été publiés [7,8,9]. Bien entendu, nous en tiendrons compte dans notre discussion.

## 4.2. Susceptibilité et aimantation magnétique

### 4.2.1. Protocole expérimentale

Les mesures d'aimantation en DC (direct current) et en AC (alternatif current) effectuées sur nos échantillons pulvérulents  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ), ont été réalisées sur un magnétomètre commercial MPMS-5S de type SQUID (**Superconducting Quantum Interference Device**) à l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les courbes d'hystérésis ont été enregistrées à 5K pour un champ magnétique variant de -25000G à 25000G et les courbes de susceptibilités magnétique, l'ont été à 200G et 2KG dans la gamme de température 2K-300K.

### 4.2.2. Principe de la mesure

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines captrices (gradient mètre), à une température donnée (2-300K) et dans un champ magnétique homogène. Les bobines du gradient mètre sont très exactement compensées. L'échantillon pulvérulent est placé dans une capsule médicale. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le gradient mètre, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant dans les bobines du gradient mètre. Ce courant ne peut s'amortir, car les fils sont supraconducteurs. On réalise ainsi, en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradient mètre, une intégration de flux. Dans les mesures AC, un courant alternatif est appliqué à l'échantillon causant ainsi, un moment magnétique variable en fonction de temps. Le champ du moment dépend du temps induit un courant électrique dans les bobines de mesures, permet une mesure sans déplacement de l'échantillon. Le circuit de détection est conçu de manière à ce que la détection ne puisse se faire, que dans une bande de fréquence réduite, normalement dans celle du champ AC appliqué. Pour les très faibles fréquences, les mesures en AC ne diffèrent pas grandement des mesures en DC. Pour les fortes fréquences, les effets dynamiques s'ajoutent au signal. Pour cette raison, la mesure en AC est souvent appelée susceptibilité dynamique. Cette dernière, conduit à la mesure de deux quantités qui sont l'amplitude et le décalage de la phase. La susceptibilité aura donc, deux composantes réelle et imaginaire :

$$\chi' = \chi \cos\varphi \text{ et } \chi'' = \chi \sin\varphi \quad (1)$$

Dans la limite des basses fréquences, la partie réelle  $\chi'$  représente la pente de la courbe  $M(H)$ . La partie imaginaire  $\chi''$ , donne des informations sur les processus de dissipation dans l'échantillon.

### 4.2.3. Résultats et discussion

#### 4.2.3.1. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$

Pour les mesures de susceptibilité, deux régimes ont été utilisés : -ZFC- (Zero Field Cooled) : la mesure s'effectue en montant en température, après que l'échantillon ait été préalablement refroidi sans champ appliqué et -FC- (Field Cooled) : la mesure se fait en descendant en température, sous champ. On constate sur les figs.4.1 et 4.2, que pour les mesures ZFC, et FC pour  $H = 200\text{G}$ , les courbes sont identiques pour  $T > 150\text{K}$ . En revanche, pour  $T < 150\text{K}$ . Les deux susceptibilités mesurées se démarquent et la tendance à la démarcation s'accroît lorsque la température est abaissée, tout au moins tant que  $T$  reste supérieur à  $5\text{K}$ , c'est-à-dire dans un domaine de température qui couvre largement le maximum de  $\chi$ . De plus, pour  $H = 2\text{KG}$ , on remarque que la susceptibilité mesurée après un refroidissement sans champ (ZFC), et sous champ magnétique (FC), ne diffèrent pas dans la gamme de température s'étend  $5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ . Par ailleurs, il est clair que la susceptibilité dépend fortement du champ appliqué de façon analogue à ce que l'on observe pour un ferromagnétisme (figs.4.3, 4.4 et 4.5). Cependant, il ne s'agit pas de ferromagnétisme, puisqu'il apparaît un maximum, d'autant plus net et situé à température d'autant plus haute que le champ de mesure est faible. En raison de bien analyser le comportement haute température, une deuxième mesure  $\chi = f(T)$  a été effectuée dans un domaine de température limité à  $2 \leq T \leq 400\text{K}$ , le champ magnétique étant de  $1\text{Tesla}$ , (fig.4.6). On s'aperçoit que cette fois-ci les courbes FC et ZFC sont parfaitement superposables et aucun ordre à longue portée ne se manifeste. Dans le domaine haute température, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$ , où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta_p$  : la température de Curie paramagnétique. Nous pouvons en déduire, un moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = 3.751\mu_B$  ( $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$ ) pour  $H = 1\text{Tesla}$ , très proche de la valeur spin seul de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.87\mu_B$ ), et une valeur moyenne de  $\theta_p = 106\text{K}$ . Ainsi pour  $H = 200\text{G}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3.69\mu_B$ , avec  $\theta_p = 164.8\text{K}$ . Il est un point important qui doit être souligné à ce stade : le composé  $\text{CuCrZrSe}_4$  montre un comportement ferromagnétique dilué avec aucun ordre à longue portée ne se manifeste à basse température. Il convient, de noter que l'aimantation correspondant à un champ donné dépend de l'histoire thermique du matériau, avant et après l'établissement du champ. Cela se traduit par la présence d'hystérèse entre les courbes de la variation thermique de l'aimantation mesurées en ZFC (Zero Field Cooled) et FC (Field Cooled). La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué est présentée à la fig.4.7.

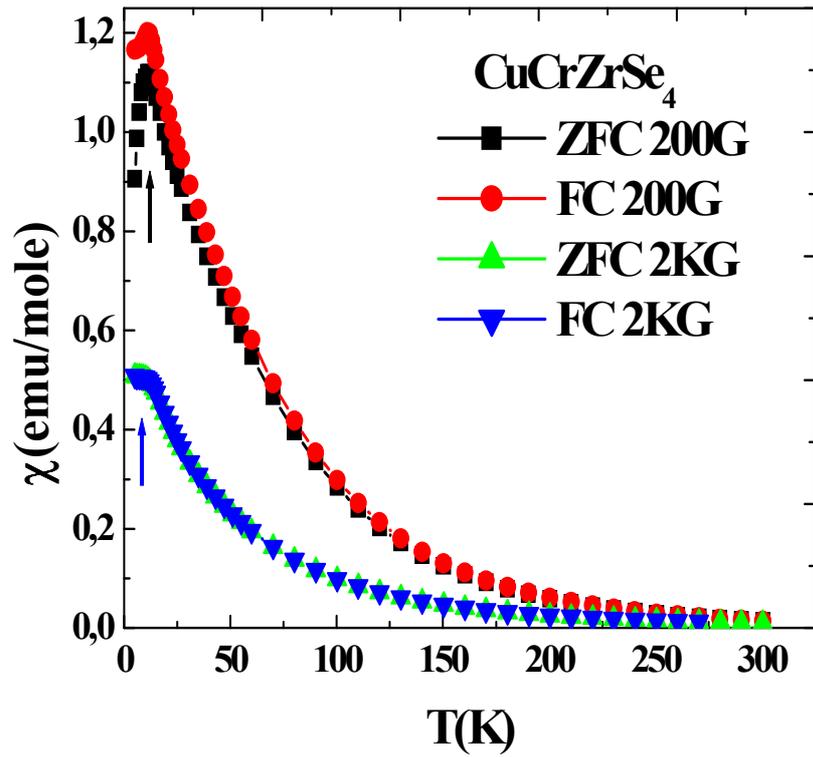


Fig.4.1 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

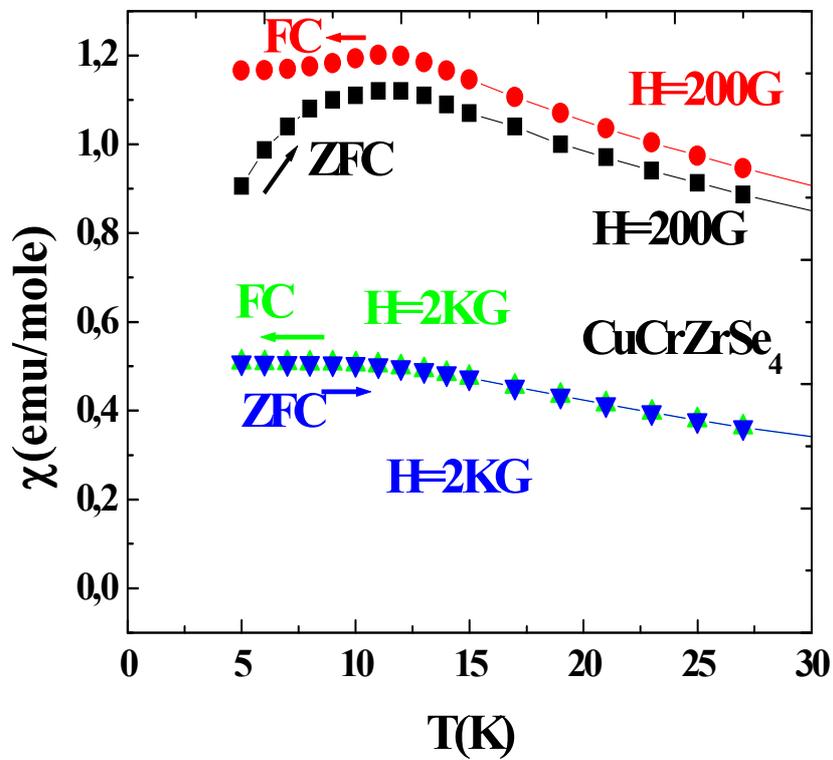


Fig.4.2 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CuCrZrSe}_4$  dans le domaine 5-30K

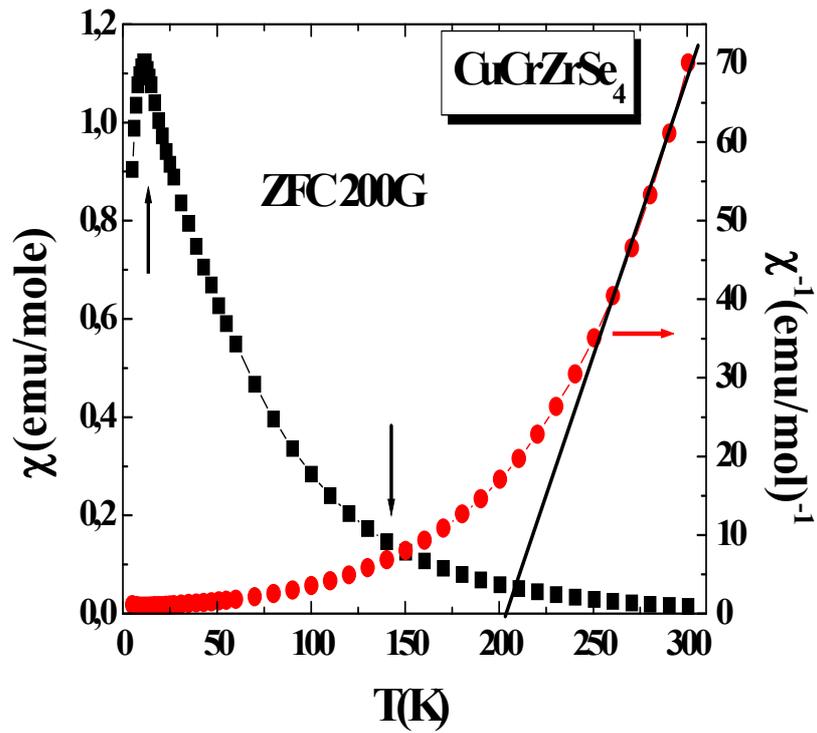


Fig.4.3 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{CuCrZrSe}_4$  pour  $H = 200\text{G}$ .

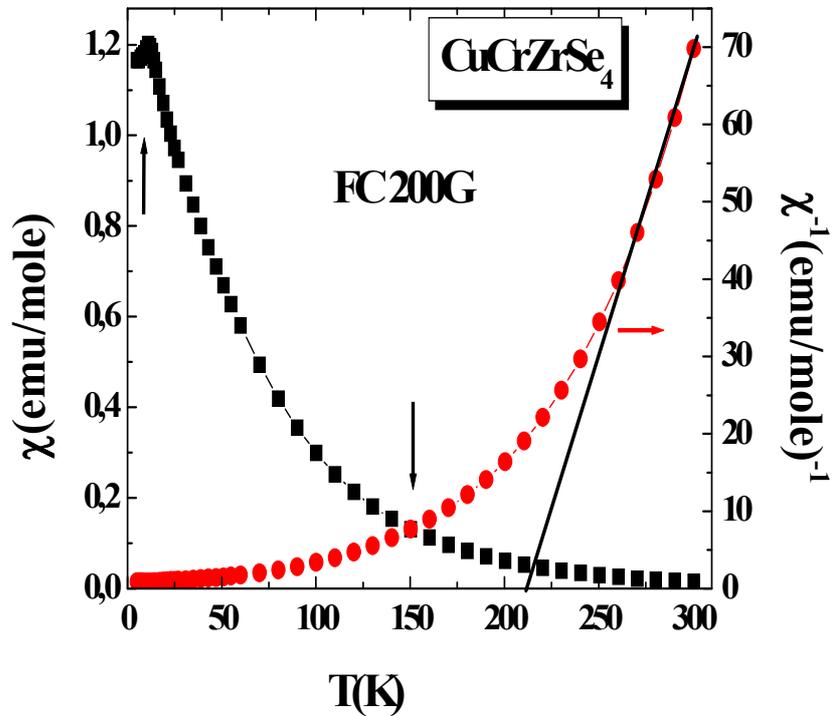


Fig.4.4 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{CuCrZrSe}_4$  pour  $H = 200\text{G}$ .

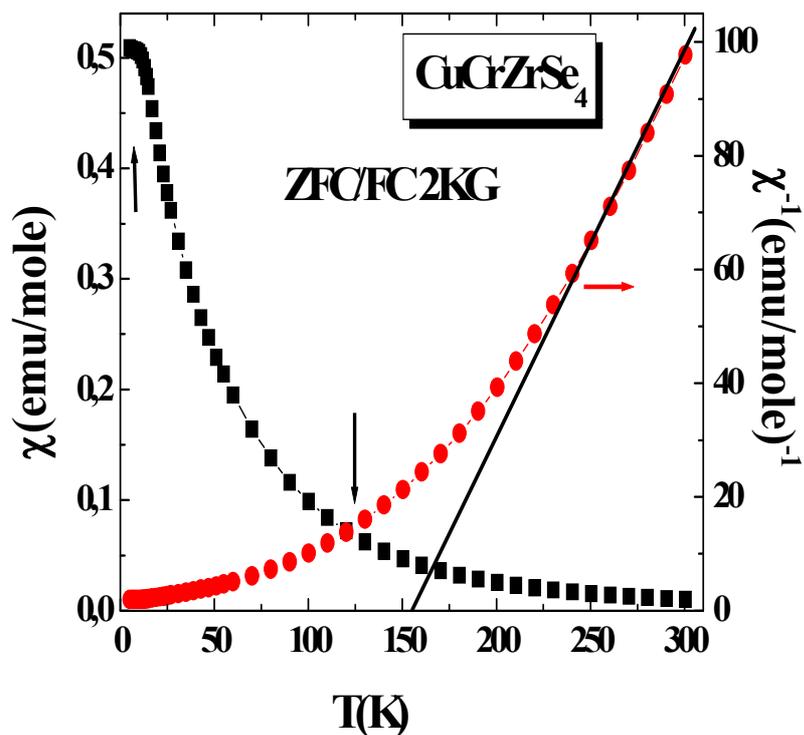


Fig.4.5 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{CuCrZrSe}_4$  pour  $H = 2\text{KG}$ .

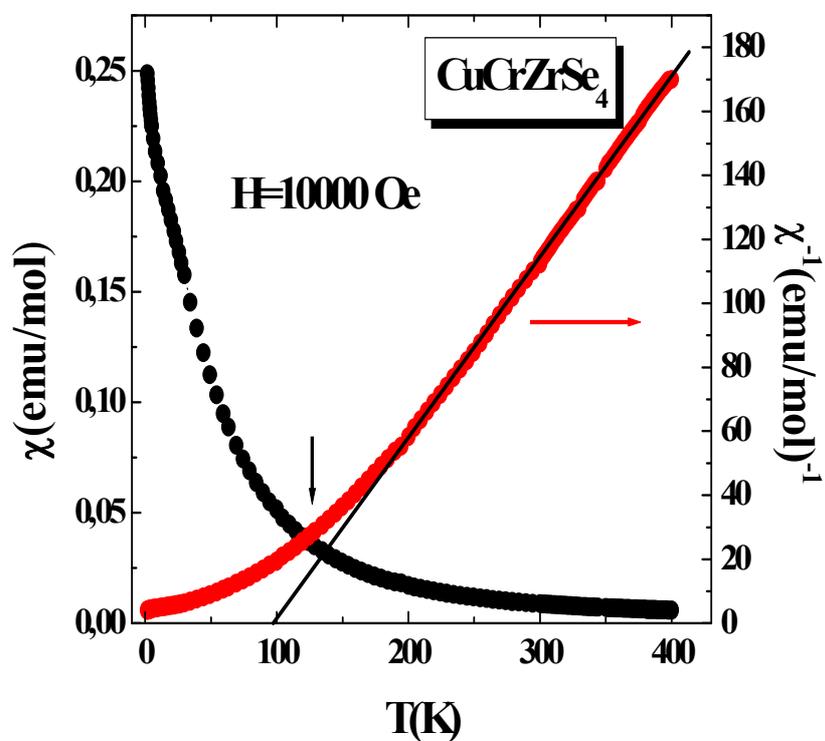


Fig.4.6 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique réciproque de  $\text{CuCrZrSe}_4$  pour  $H = 1\text{Tesla}$ .

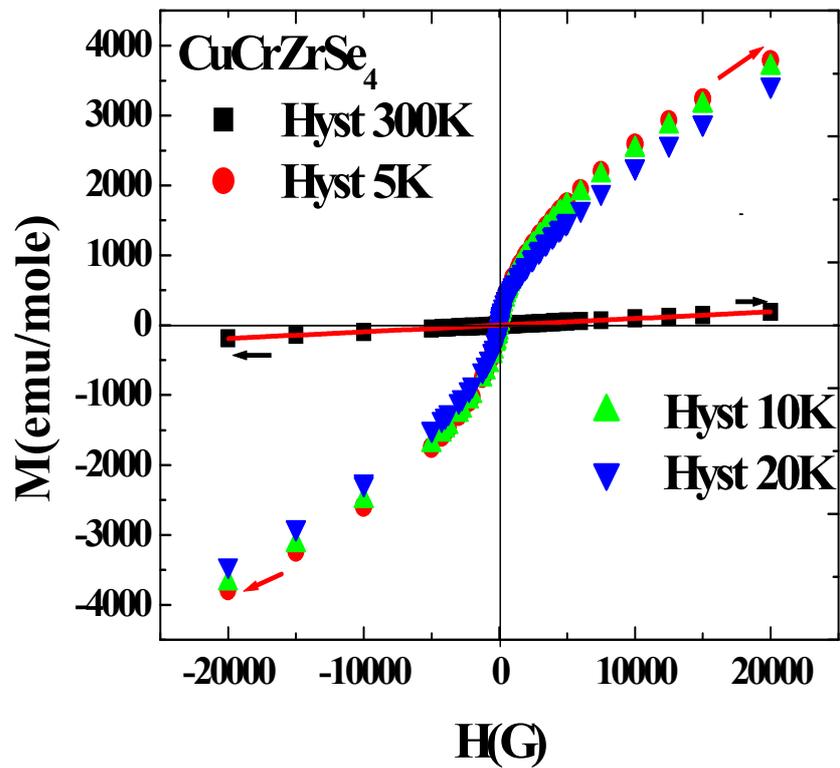


Fig.4.7: Variation de l'aimantation en fonction de  $H$  à différentes températures de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

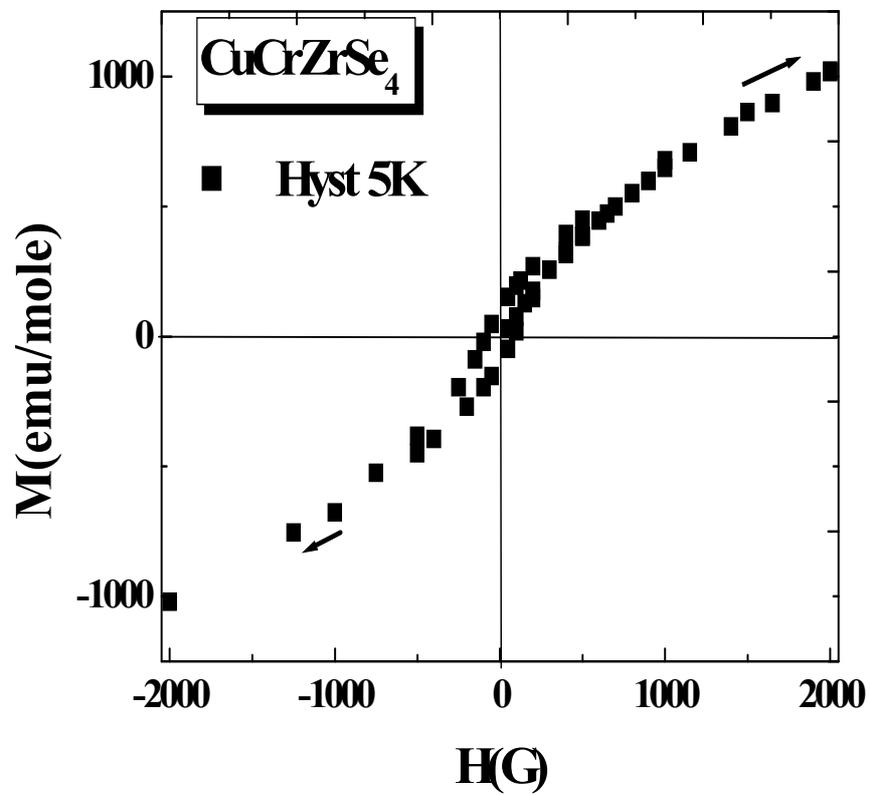


Fig.4.8: Variation de l'aimantation en fonction de  $H$  de  $\text{CuCrZrSe}_4$  à  $T = 5\text{K}$

A  $T = 300\text{K}$ , la variation est linéaire. Les mesures à basse température montrent un écart à la linéarité de  $M = f(T)$  et à  $T = 5\text{K}$  (fig.4.8). Néanmoins l'absence de saturation à  $T=5\text{K}$  et  $H=20000\text{G}$ , ainsi que la faible valeur obtenue pour l'aimantation dans ces conditions excluent l'établissement d'un ordre purement ferromagnétique dans  $\text{CuCrZrSe}_4$  à basse température. De ce fait, les mesures de l'aimantation en fonction du champ montrent clairement l'absence de saturation. En revanche, et malgré la présence de maxima dans  $M=f(T)$ , il est difficile de se prononcer sur leur nature, puisque la variation non linéaire de l'aimantation en fonction du champ, n'est pas compatible avec un ordre antiferromagnétique.

Cependant, les grandes valeurs positives de  $\theta_p$  sont compatibles avec la température de Curie paramagnétique de  $420\text{K}$  signalé pour le composé parent  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  [10].

A tel point que la divergence ZFC-FC au dessous de  $5\text{K}$ , exclut l'ordre ferromagnétique à basse température, constaté pour le composé homologue selenospinel  $\text{CuCrZrS}_4$ , indiquant la présence d'un comportement verre de spin [11]. L'ordre magnétique dans le système  $\text{CuCrZrSe}_4$  résulte de la compétition des interactions ferromagnétiques entre proche voisin et antiferromagnétique entre seconds voisins, il apparaît que l'introduction des ions Zr dans les sites de Cr de ce spinelle modifie ces propriétés magnétiques. Notons que la température de séparation de ZFC et FC définissant  $T_g = 5\text{K}$ . Afin d'expliquer l'apparition du comportement verre de spin dans ce composé, nous avons à prendre en considération la configuration électronique de la matrice  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ . La configuration est reliée à la valence  $\text{Cr}^{3+}$ -  $\text{Cr}^{4+}$  responsable de l'interaction du double échange des interactions magnétiques, qui entraîne le couplage ferromagnétique. D'autre part cette configuration est simultanément reliée par l'interaction magnétique de superechange, qui donne à la fois le couplage ferro (via  $\sigma$ - $\Delta$ - $\pi$  interaction paths) et antiferromagnétique (via  $\sigma$ - $\Delta$ - $\sigma$  and  $\pi$ - $\Delta$ - $\pi$  interaction paths) [10]. La substitution des ions de l'élément non magnétique Zr détruit graduellement la partie ferromagnétique de l'ordre magnétique globale des deux composantes de superechange. Le caractère statistique de cet effet, conduit à la frustration des orientations des moments magnétiques localisée dans l'échantillon et par conséquent, l'apparition d'un état verre de spin. La substitution du non magnétique Zr pour le magnétique Cr introduit des interactions antiferromagnétiques et frustration géométrique dans les sites B. Il n'y a pas d'ordre à longue distance [12].

#### 4.2.3.2. Les spinelles non-stœchiométriques $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Comme nous allons le voir, qu'à suffisamment haute température, tous les échantillons montrent un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss, leur susceptibilité magnétique augmente comme  $C=(T/ \theta_p)$  lorsque la température diminue (où  $C$  et  $\theta_p$  sont respectivement la constante et la température de Curie). Les susceptibilités FC et ZFC ne coïncident pas, il y a une irréversibilité. A plus basse température, différents comportements sont observés suivant les échantillons dilués.

•  $y = 1.05$ , Nous pouvons observer sur la fig.4.9, que les courbes représentatives de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champ de 2KG refroidi sans champ ZFC et avec champ magnétique FC, sont parfaitement superposables dans tout le domaine de température. Pour  $H = 200\text{G}$ , les mesures de susceptibilité magnétique sans champ et avec champ magnétique sont également identiques pour  $5 \leq T \leq 300\text{K}$ . Le comportement basse température est traduit par le maximum très pointu, apparaît au voisinage de 5K. Au voisinage de 11K le maximum de  $\chi$  est présent pour  $H = 2\text{KG}$ , mais il apparaît de façon moins marquée. On suggère qu'à cette température un ordre 3D antiferromagnétique, s'instaure en accord avec le maximum de  $\chi$ . Le comportement de l'échantillon fortement dilué  $y = 1.05$  est remarquablement différent de celui de l'échantillon plus concentrés. L'augmentation des aimantations FC et ZFC lorsque la température diminue, est beaucoup moins prononcée (séparation FC et ZFC est moins marqué, voir fig.4.10). Lorsque  $y$  est supérieure ou égal à 1.05, les températures de Curie sont positives. La susceptibilité montre une grande dépendance vis à vis du champ appliqué pour les températures inférieures à 11K. Ensuite, les interactions antiferromagnétiques qui étaient prédominantes, bien que très faibles, vont être concurrencées par des interactions ferromagnétiques dont l'importance va augmentés très sensiblement avec  $y$ , le ferromagnétisme prend l'avantage et s'accroît encore plus pour  $y=1.25$  (fig.4.28).

Dans le domaine haut température la susceptibilité est plus importante, ce qui traduit l'augmentation de la contribution de type paramagnétique. L'inverse de la susceptibilité magnétique suit au dessus de  $T \approx 190\text{K}$  une loi de Curie-Weiss. Le paramagnétisme de cette dernière nous a permis de déduire un moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = 4.17\mu_B$ , et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = 96.2\text{K}$ .

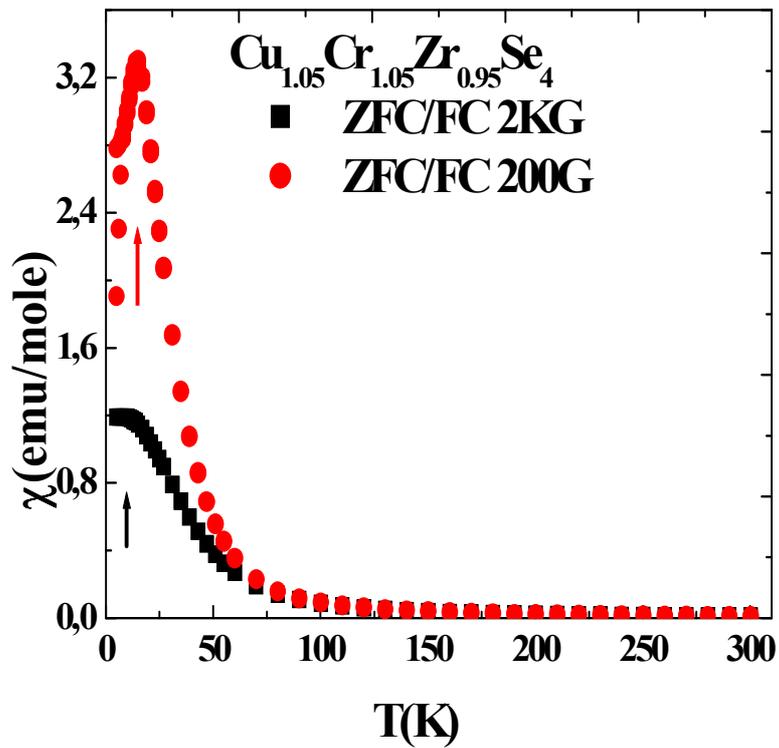


Fig.4.9 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$ .

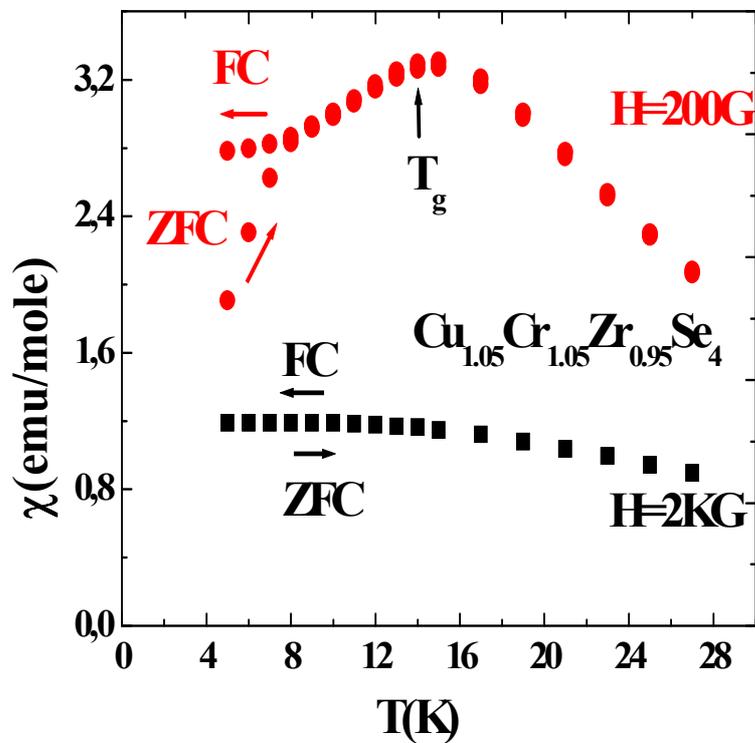


Fig.4.10 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$  dans le domaine 2-30K

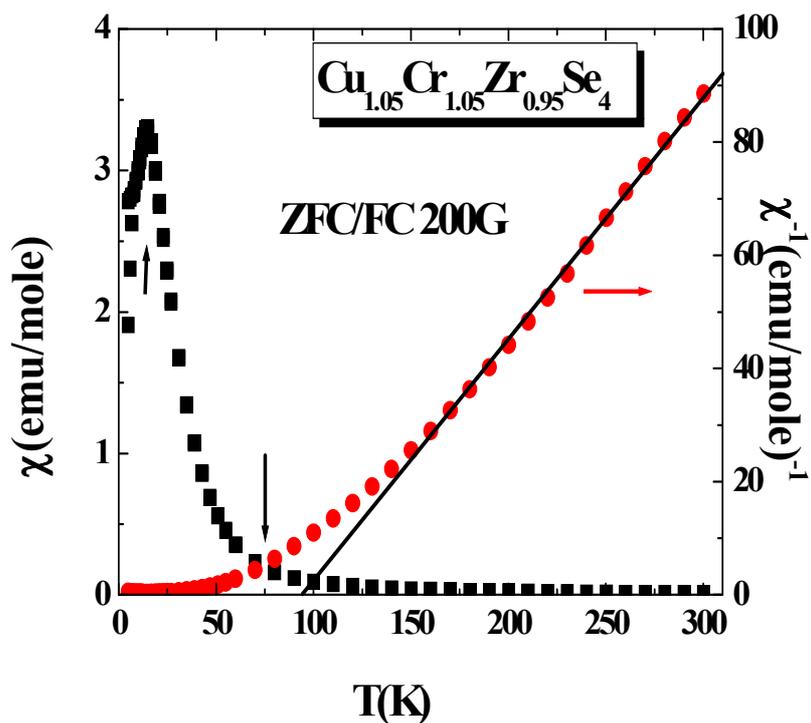


Fig.4.11 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  pour  $H = 200\text{G}$ .

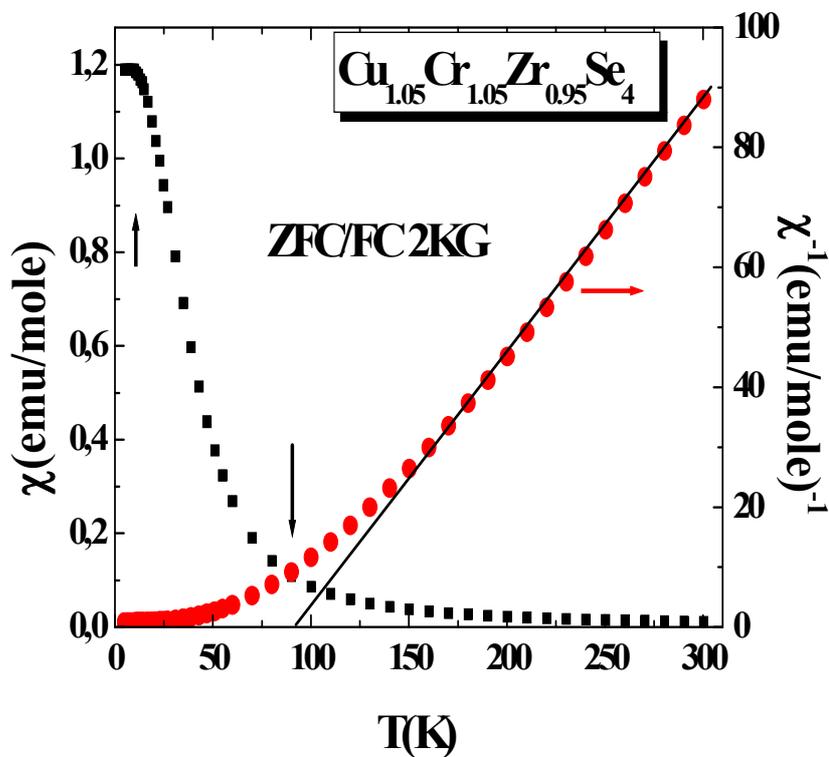


Fig.4.12 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  pour  $H = 2\text{KG}$ .

Des mesures de susceptibilité alternative ( $\chi_{ac} = \chi'(T) - i \chi''(T)$ ) ont été réalisées pour compléter ces mesures magnétiques. D'un point de vue expérimental, ces mesures de susceptibilité en champ alternatif sont très révélatrices de la présence d'une transition verre de spin. En effet, lors de l'application d'un champ sinusoïdal avec une certaine fréquence, la réponse magnétique du matériau est aussi sinusoïdale, de même fréquence, mais elle est d'autant plus déphasée que les temps de relaxation du système sont grands. Ainsi, dans la phase verre de spin, la partie réelle de la susceptibilité est d'autant plus faible que la fréquence est grande; un déplacement vers les hautes températures est observé pour le maximum de la courbe  $\chi' = f(T)$ . En même temps; la susceptibilité apparaît et elle est d'autant plus importante que la fréquence est élevée. Elles peuvent être réalisées de deux façons :

- (i) sans champ statique en faisant varier la fréquence du champ alternatif ou,
- (ii) à fréquence fixe en appliquant un champ statique de différentes valeurs. Les résultats des mesures de la susceptibilité alternative ( $\chi', \chi''$ ) en fonction de la température sont présentés à la fig.4.13.

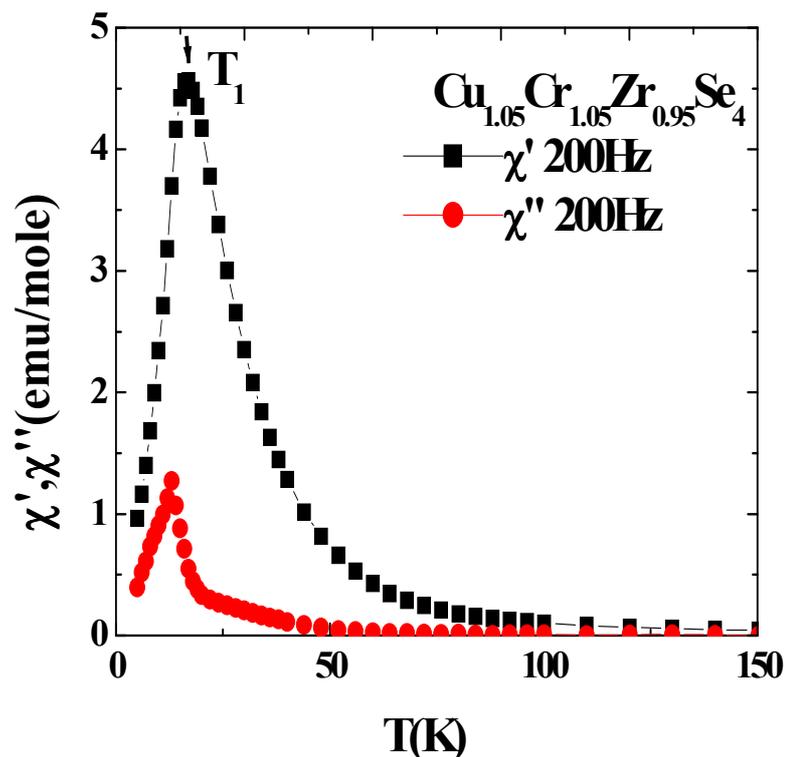


Fig.4.13 : Variation thermique de la susceptibilité alternative de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$

La courbe de  $\chi_{ac} = f(T)$  présente deux anomalies distinctes :

-La première se traduit par un pic de  $\chi'$  à  $T_1 = 30K$  et l'absence de contribution  $\chi''$  de la susceptibilité alternative.

-Quant à la transition à basse température (au voisinage de  $T_1$ ), elle peut avoir différentes origines. En effet, la variation de la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi''$  traduit des phénomènes de dissipation d'énergie liée aux interactions entre domaines lorsqu'un ordre magnétique s'établit. Au dessous de  $T_1 = 30K$ , le système est dans un état ferromagnétique (confirmé déjà par la mesure de la susceptibilité statique).

De plus, en dessous de  $T_c$ , la susceptibilité hors phase  $\chi''$  garde une valeur non nulle faiblement dépendante de la température dans toute la région ferromagnétique montrant ainsi que des processus dissipatifs subsistent dans la phase ferromagnétique. Plus la dilution est importante, plus le niveau de dissipation est élevé. Le désordre induit par la dilution a donc pour conséquence de ralentir la dynamique, produisant ainsi une augmentation du retard de la réponse ac et de la dissipation basse fréquence.

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué est présentée à la fig.4.14. Pour  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{1.95}Se_4$  à  $T = 5K$ . On observe une boucle d'hystérèse indiquant la présence d'interactions ferromagnétiques ou ferrimagnétiques (fig.4.15). Néanmoins l'absence de saturation à  $T = 5K$  et  $H = 20000G$ , ainsi que la faible valeur obtenue pour l'aimantation dans ces conditions excluent l'établissement d'un ordre purement ferromagnétique à basse température. De plus, la tendance vers la saturation de l'aimantation dans les champs forts est moins nettement exprimée. L'observation d'une aimantation rémanente très faible conduit à l'hypothèse d'un antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique (ou autrement dit un antiferromagnétique mal compensé ou compté). Le système pour ainsi dire est frustré (frustration de la compétition Ferromagnétique-Antiferromagnétique, tout comme  $Eu_xSr_{1-x}S$  [13]).

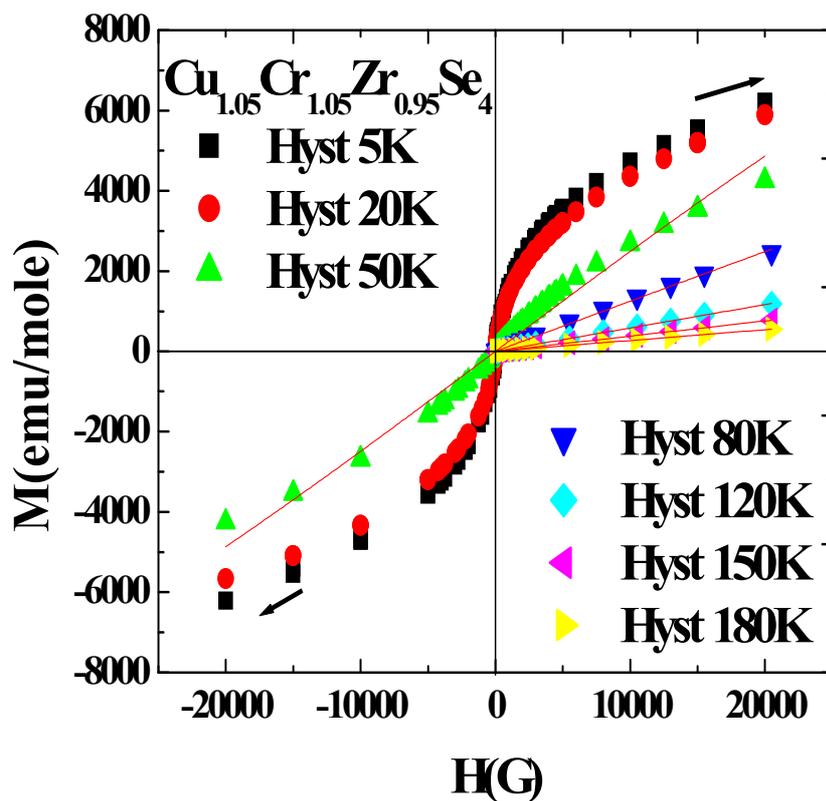


Fig.4.14 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$

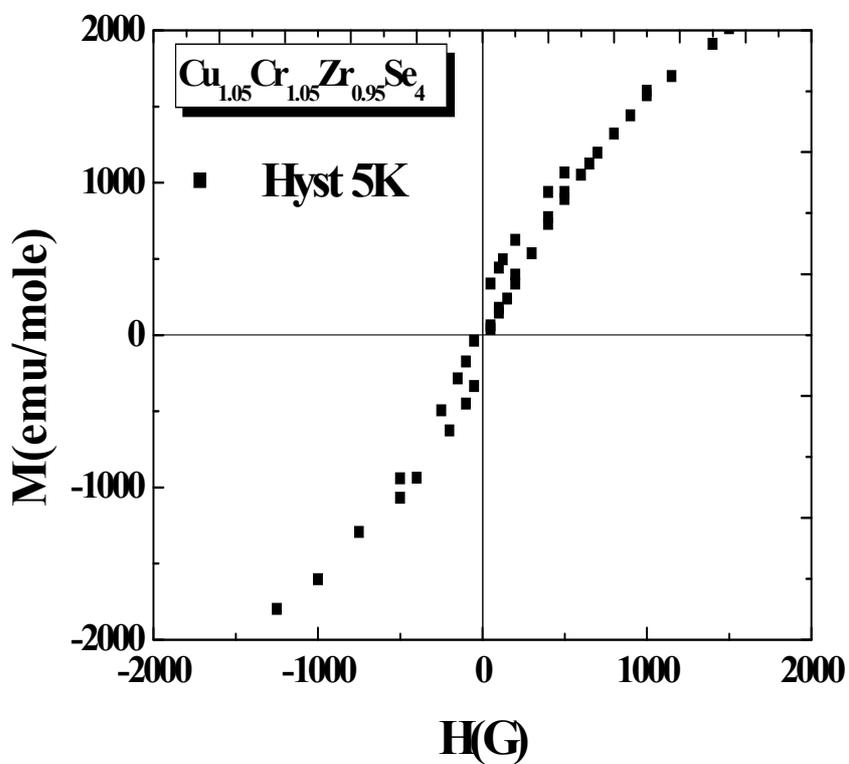


Fig.4.15 : Evolution de l'aimantation en fonction de H pour  $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$  à 5K

• Pour  $y = 1.15$ , la courbe ZFC-FC de la fig.4.16 représente la susceptibilité magnétique  $\chi$  (emu/mole) en fonction de la température (K) de l'échantillon dilué pour  $y = 1.15$ . La susceptibilité augmente fortement lorsque la température diminue puis atteint un maximum. A champ fort ( $H = 2\text{KG}$ ), la courbe  $\chi = f(T)$  ne fait apparaître qu'un épaulement, ainsi les deux branches  $\chi_{\text{ZFC}}$  et  $\chi_{\text{FC}}$  sont identiques. Tandis qu'à bas champ ( $H = 200\text{G}$ ), et à basse température, nous observons une anomalie distincte entre FC et ZFC présentant un maximum vers  $T = 14\text{K}$ . En parallèle, on observe une chute rapide de l'aimantation ZFC (fig.4.17). Ce changement qualitatif de comportement révèle une transition entre la phase ferromagnétique et la phase verre de spin ré-entrante, et peut être comparé au comportement verre de spin de référence illustré par les courbes FC et ZFC du composé  $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$  pour  $x = 0.85$  [14,15].

Sur les fig.4.18 et 4.19, sont tracées la variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  à 200G et 2KG respectivement. Au dessus de 150 K, la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  suit une loi de Curie-Weiss, conduisant au moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 4.25\mu_{\text{B}}$  pour  $H = 2\text{KG}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 4.26\mu_{\text{B}}$  pour  $H = 200\text{G}$ , ainsi qu'une valeur moyenne de  $\langle\theta_{\text{p}}\rangle = 131.3\text{K}$ .

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour l'échantillon  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  est représentée sur la fig.4.20 et fig.4.21. Plus la température est faible, plus un écart à la linéarité est observé. Cette aimantation rémanente détectée à basse température indique la présence d'interactions ferro- ou ferromagnétiques. En dessous de  $T = 5\text{K}$ , l'aimantation est irréversible, c'est l'une des caractéristiques des composés « verre de spin » (mais également des composés ferro- ou ferrimagnétiques). Cependant, l'absence de saturation à  $T = 5\text{K}$ , et la faible valeur obtenue pour l'aimantation dans ces conditions, excluent l'établissement d'un ordre purement ferromagnétique (une tendance vers la saturation avec un effet de rémanence important).

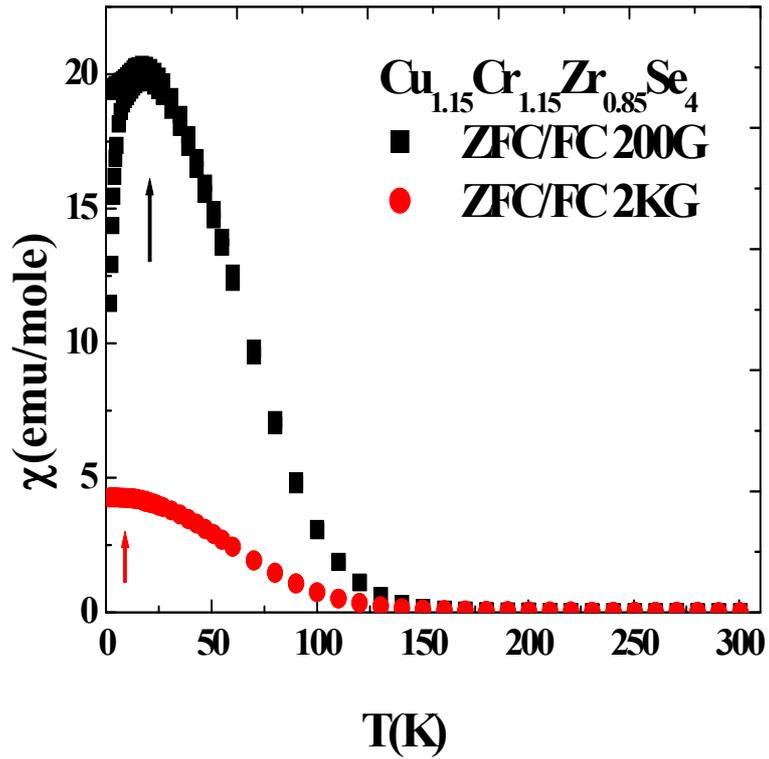


Fig.4.16 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

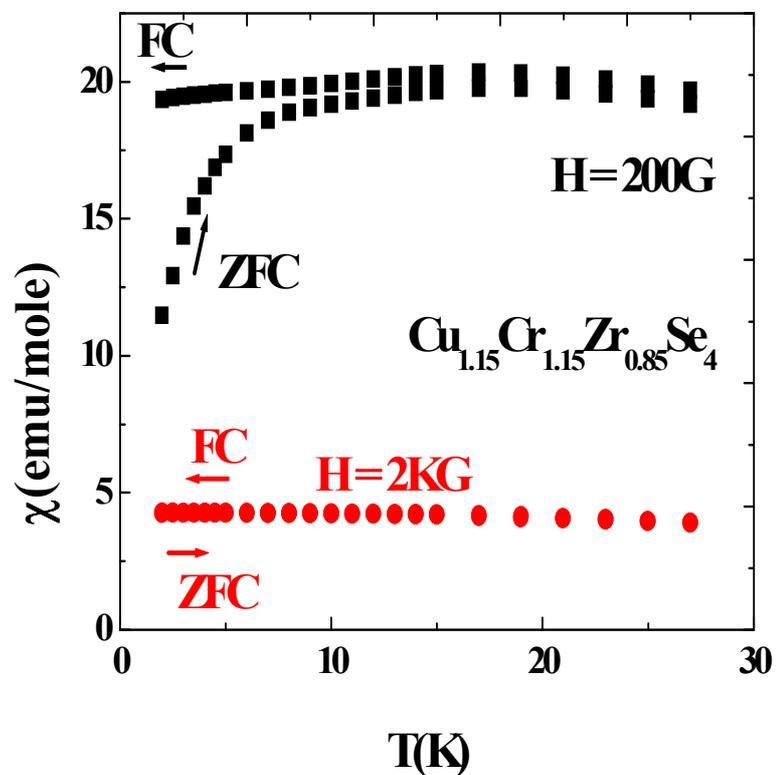


Fig.4.17 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  dans le domaine 2-30K

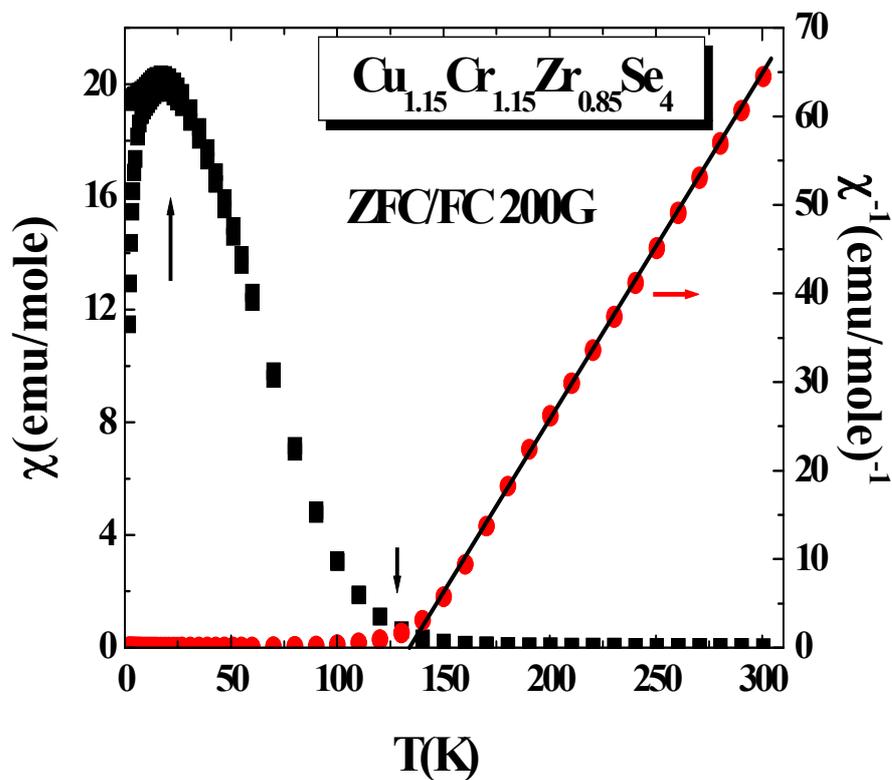


Fig.4.18 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  pour  $H = 200G$ .

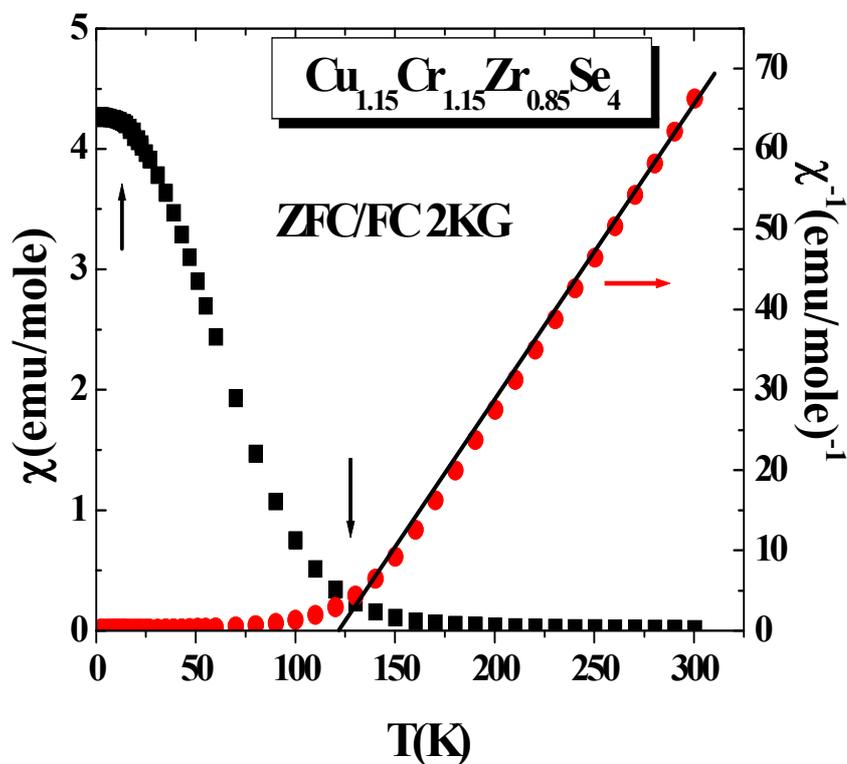


Fig.4.19 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$

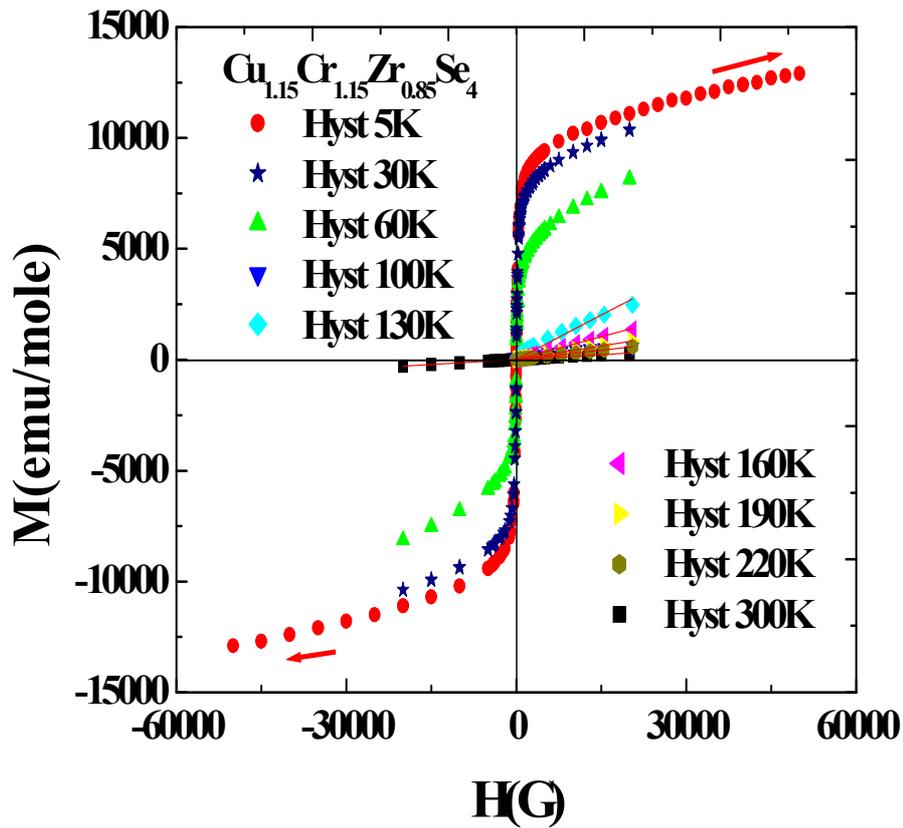


Fig.4.20 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  A différentes températures pour  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

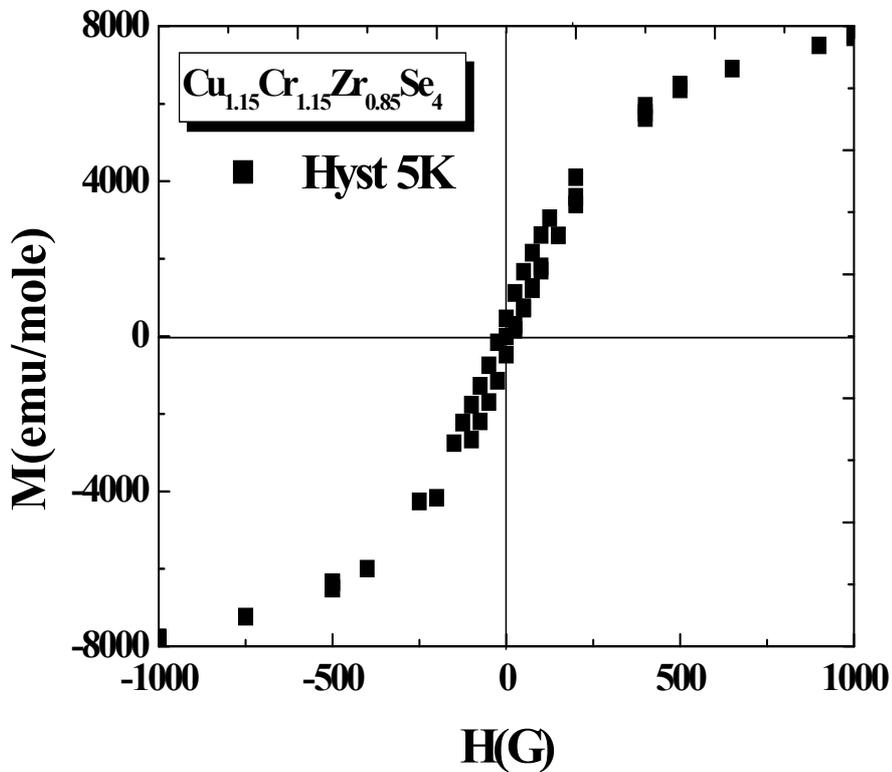


Fig.4.21 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  pour  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  à  $T = 5\text{K}$

Pour  $y = 1.20$ , Comme en témoigne la fig.4.22 les courbes ZFC et FC pour  $H=200G$ , sont parfaitement superposables dans tout le domaine de température. Pour  $H=2KG$  les mesures de susceptibilité magnétique ZFC et FC sont également identiques. Le début de la divergence (fig.4.23) de la susceptibilité à 15K est également caractéristique de l'ordre ferromagnétique aux basses températures. La susceptibilité décroissant en dessous de 7K, cela implique que les centres paramagnétiques, qui sont responsable de la remonté de  $\chi$  lorsque T descend vers 7K, participent à la structure magnétique à très basse température. Une tendance à la remontée de  $\chi$  se manifeste à des températures basses. Pour les plus fortes valeurs de H utilisées ( $H=2KG$ ), se manifeste un autre type de comportement qui est extrêmement sensible au champ appliqué ; un maximum arrondis qui apparaisse. Par contre, à très bas champ ( $H=200G$ ), la tendance est au maximum unique, moins arrondi, et pour lequel la valeur de  $\chi$  est plus élevée. Ainsi l'allure générale de la courbe  $\chi=f(T)$  est ressemblante pour les deux échantillons dilué pour  $y=1.15$  et 1.30. Une telle similitude qualitative de comportement permet d'annoncer que les traits généraux des caractéristiques magnétiques n'ont pas été modifiés de façon significative par la substitution de zirconium. Dans le domaine paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss; dont les paramètres principaux sont :  $\mu_{\text{eff}}=4.17\mu_B$  et une température paramagnétique de Curie positive  $\theta_p=113.4K$  confirmant la prédominance des interactions ferromagnétiques pou  $H=200G$  et 2KG (voir figs.4.24 et 4.25). Mais, elle n'est pas suffisante pour masquer un éventuel comportement antiferromagnétique. Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction de ce chapitre qu'on pourrait effectivement être tenté d'interpréter les propriétés magnétiques des séries à partir de celles des chalcogénures à structure spinelle. L'ensemble des propriétés magnétiques des composés  $M\text{Cr}_2^{3+}\text{X}_4$  ( $M=M^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}$  ;  $X =\text{S}, \text{Se}$ ) milite donc en faveur d'interactions  $\text{CrXC}\text{r}$  positives, ce qui signifie que le superéchange par l'intermédiaire de l'anion X l'emporte sur l'échange direct  $\text{CrXC}\text{r}$ . La diminution désordonnée du porteur de moment devrait avoir pour conséquence une diminution de l'intensité globale des interactions. Il s'ensuivrait un abaissement de la température de Curie paramagnétique positive. L'observation de la fig.4.26 montre que la variation de l'aimantation en fonction du champ à  $T=300K$ , est linéaire. Les mesures à basse température montrent un écart à la linéarité de  $M=f(T)$  et à  $T=5K$ . De ce fait, les mesures à basse température de l'aimantation en fonction du champ dans  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$  montrent clairement l'absence de saturation. Néanmoins, la tendance vers la saturation de l'aimantation dans les champs forts est moins nettement exprimée. L'origine du comportement à basse température ( $T<5K$ ) n'est pas claire. L'hypothèse est de considérer

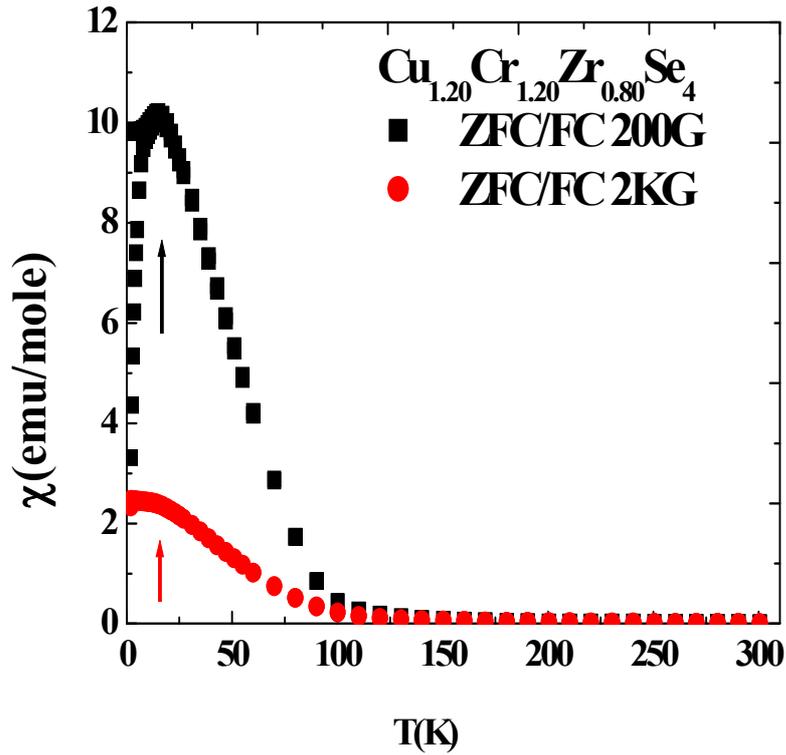


Fig.4.22 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

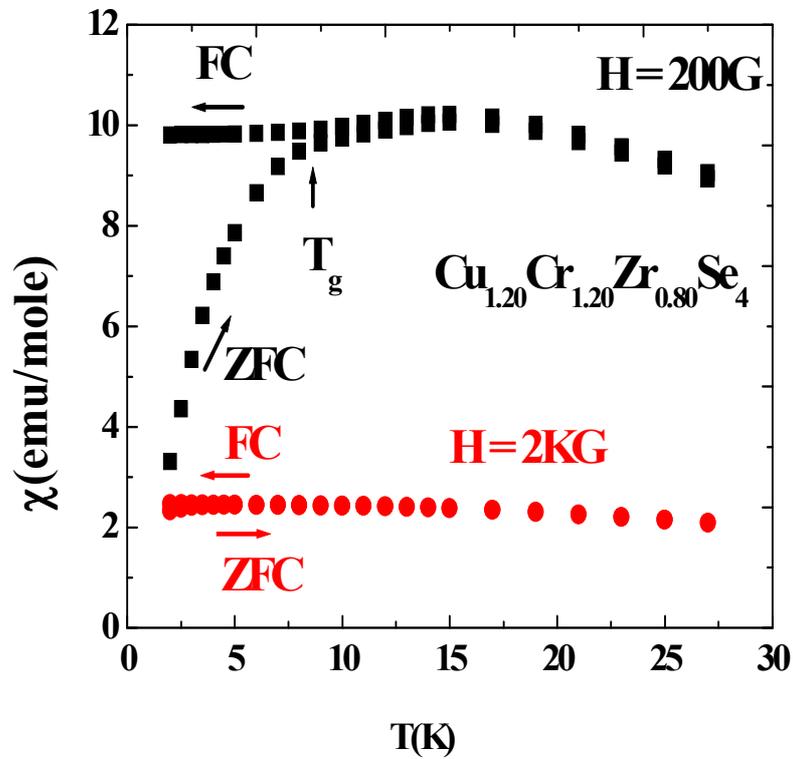


Fig.4.23 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$  dans le domaine 2-30K

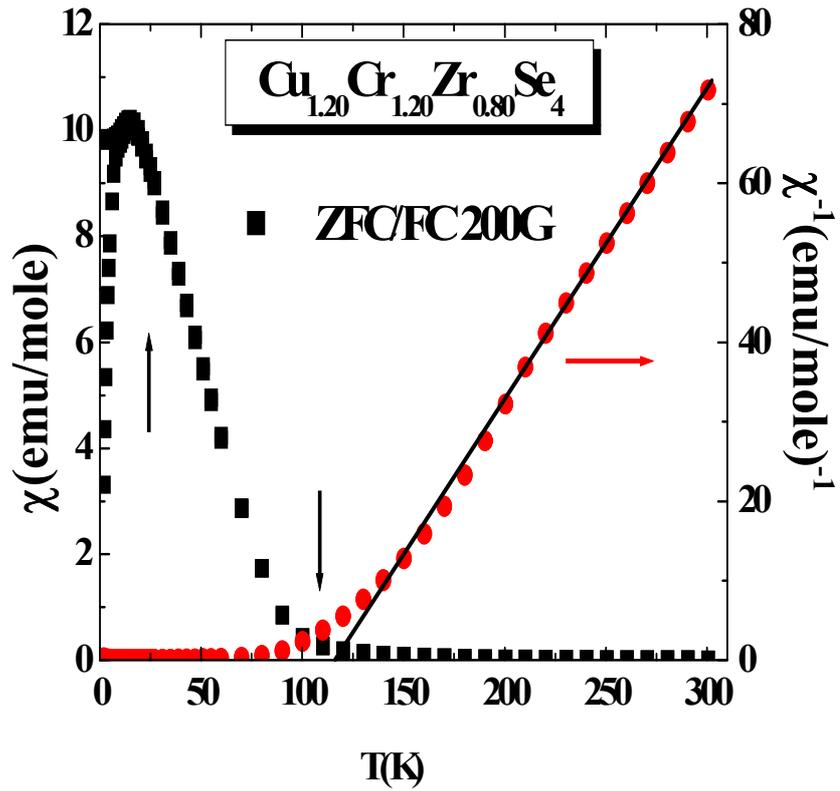


Fig.4.24: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$  pour  $H = 200G$

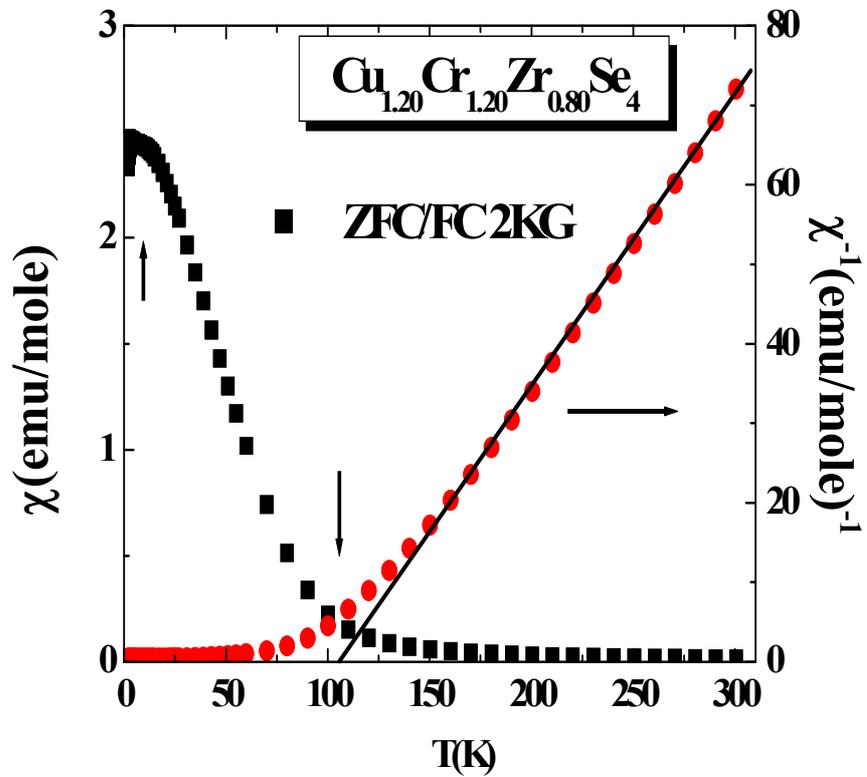


Fig.4.25: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$  pour  $2KG$ .

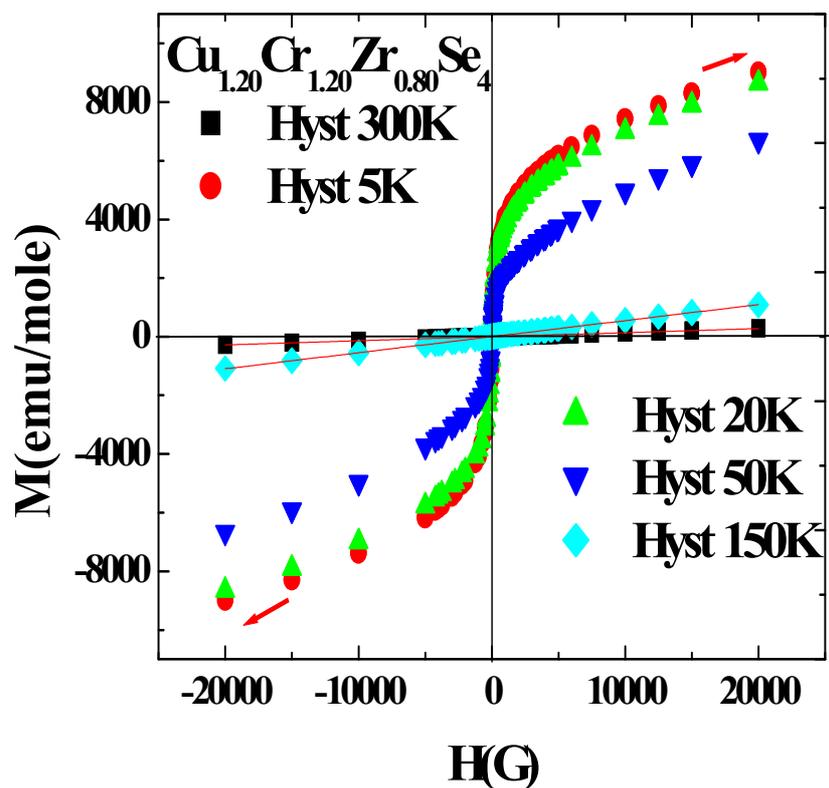


Fig.4.26 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  à différentes températures pour  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

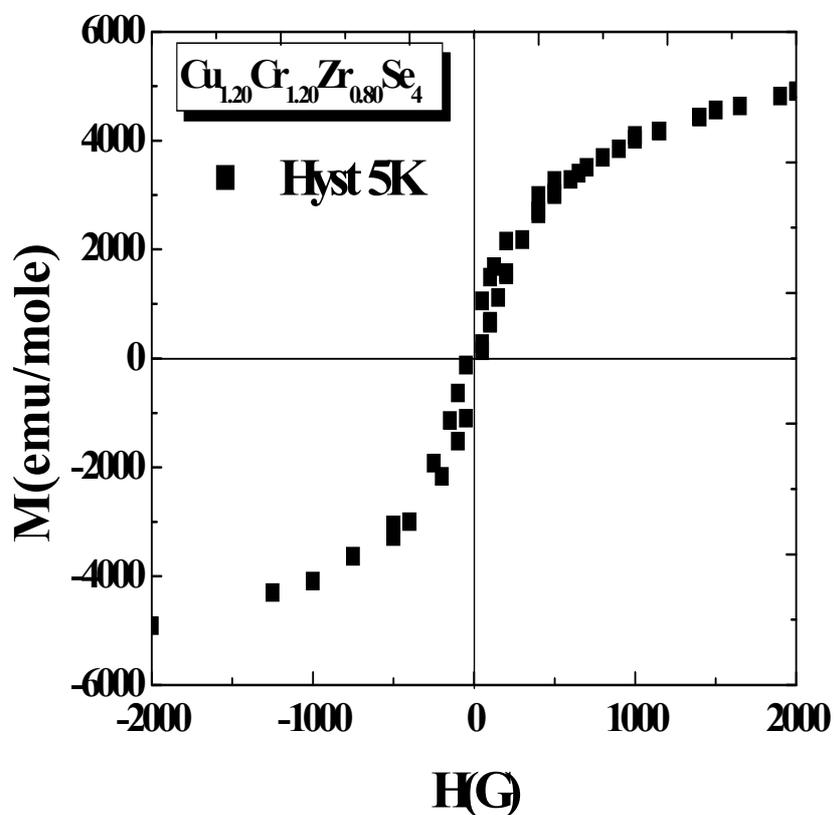


Fig.4.27 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  pour  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$  à  $T = 5\text{K}$

Pour  $y = 1.25$ , les courbes de susceptibilité magnétique Zéro Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) sont superposables sur le domaine de température  $T > 150\text{K}$  pour  $H=200\text{G}$  (fig.4.28). Pour  $T \leq 150\text{K}$  les mesures faites en ZFC et FC montrent une forte irréversibilité en dessous de  $T = 150.4\text{K}$ . La brusque remontée de la susceptibilité avec la baisse de la température, suivie d'une tendance vers la saturation, montrent l'établissement d'un ordre ferromagnétique en dessous de  $T_c = 150\text{K}$ . L'augmentation de la susceptibilité se développe sur un domaine de température relativement large. La divergence de la susceptibilité observée aux basses températures montre clairement que ce composé est ferromagnétique. Le point d'inflexion de la courbe  $M = f(T)$ , caractérisé par un minimum de la dérivée  $dM/dT$ , indique la température de transition  $T_c = 150\text{K}$ . L'expansion des amas métalliques lorsque l'excédent de cuivre augmente devient telle que le couplage  $F$  est alors prépondérant. Le comportement ferromagnétique donc à  $y = 1.25$  réussit à devenir prépondérant.

Une information supplémentaire concernant la nature de la transition magnétique a été obtenue à partir d'une mesure de  $\chi' = f(T)$  pour une fréquence du champ alternatif de  $200\text{Hz}$ . La composante réelle de la susceptibilité alternative  $\chi'$  augmente très rapidement entre  $70\text{K}$  et  $200\text{K}$  pour décroître lentement à des températures inférieures (fig.4.29). La transition observée autour de  $T \sim 30\text{K}$  est plus large pour  $\chi'$  indique un établissement à cette température d'un ordre magnétique. Aucune anomalie dans la courbe de  $\chi''$  n'est décelée, cela exclut la présence d'un ordre magnétique (absence de contribution  $\chi''$  de la susceptibilité alternative).

A  $T = 5\text{K}$ , l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué est typiquement celle d'un composé ferromagnétique (fig.4.30) avec une forte rémanence. Néanmoins l'aimantation n'atteint pas une complète saturation sous un champ magnétique de  $H = 20000\text{G}$  et le moment magnétique déterminé dans ces conditions est quelque peu réduit par rapport à la valeur attendue. Les courbes  $M = f(H)$  à  $T = 5\text{K}$  (voir fig.4.31) montrent également que l'aimantation atteint facilement la saturation (la tendance vers la saturation de l'aimantation dans les champs forts est nettement exprimée). Ce qui correspond bien à l'établissement d'un état d'ordre purement ferromagnétique dans le composé dilué  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$  à basse température.

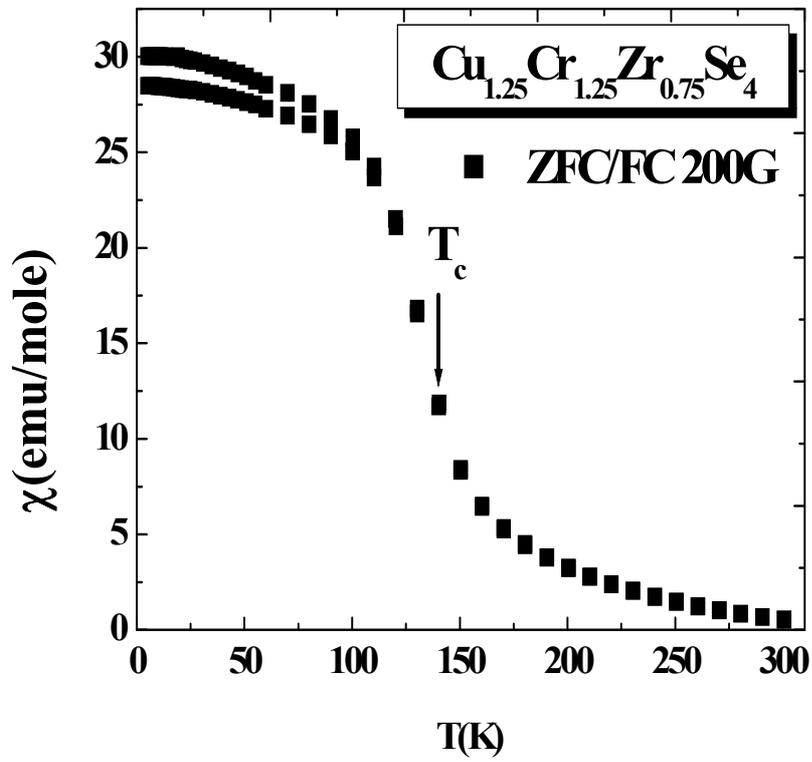


Fig.4.28 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .

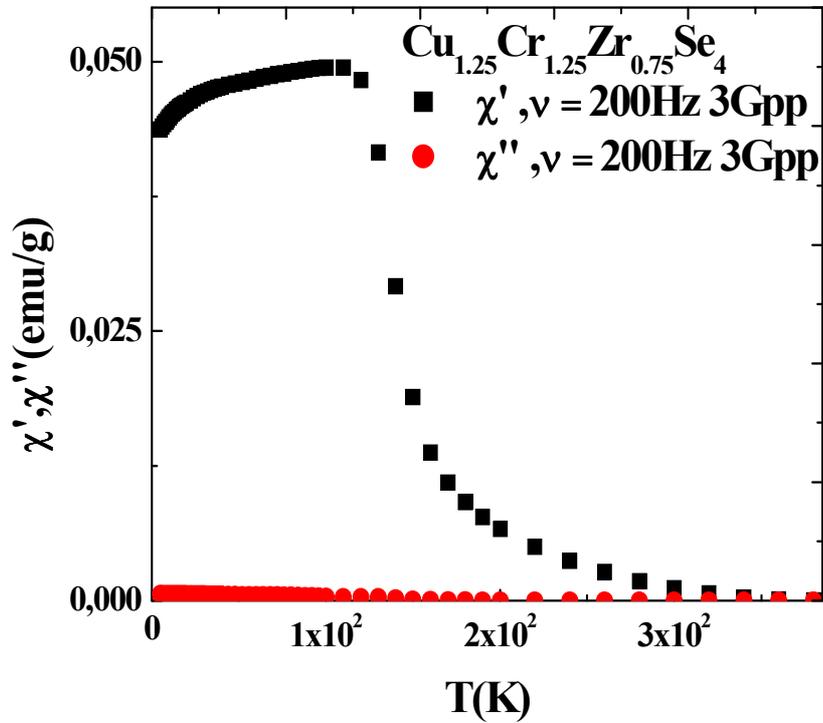


Fig.4.29 : Variation thermique de la susceptibilité alternative de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .

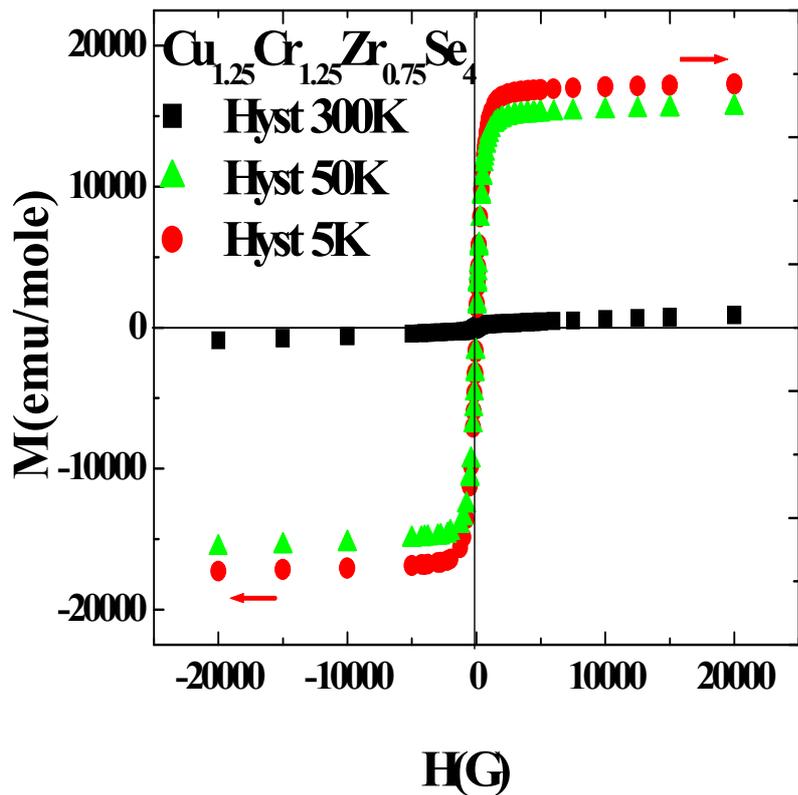


Fig.4.30 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$

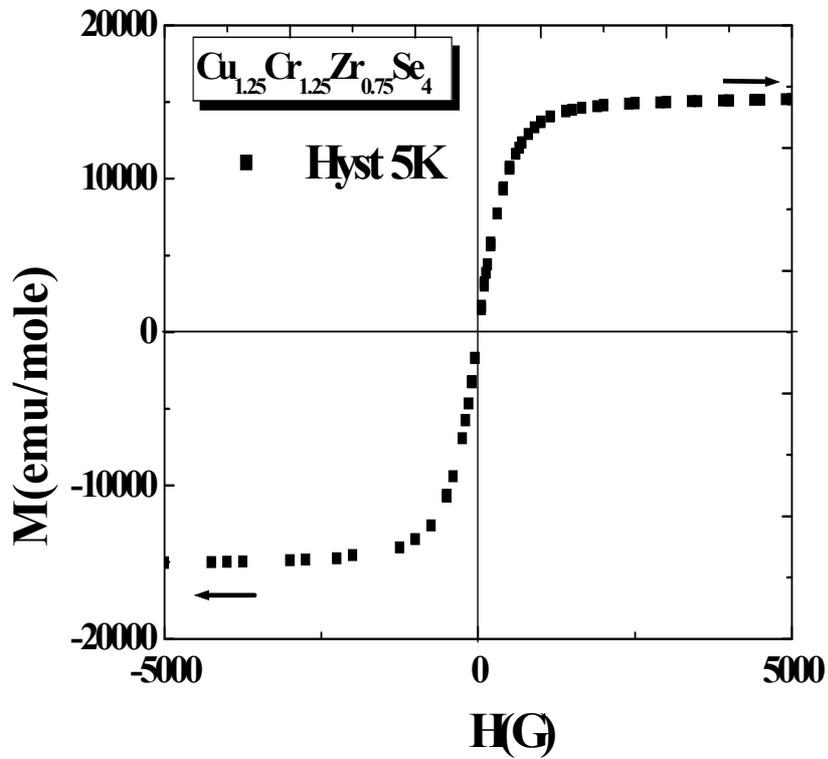


Fig.4.31 : Evolution de l'aimantation en fonction de H pour  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$  à  $T = 5\text{K}$

• **Pour  $y = 1.30$** , la variation thermique de la susceptibilité magnétique de la phase  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$  est similaire à celle du composé  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$  (figs.4.32 et 4.33). Là, on observe une compétition entre interactions ferromagnétiques et interactions antiferromagnétiques. Les premières finissent par l'emporter sur les secondes, qui étaient plus faibles. Le comportement antiferromagnétique ne réussit jamais à devenir prépondérant. L'atténuation de la transition ferromagnétique que nous venons d'observer dans les échantillons est le résultat de l'affaiblissement général des interactions magnétiques. L'inverse de la susceptibilité magnétique suit au dessus de 160K une loi de Curie-Weiss (figs.4.34 et 4.35) confirmant la nature ferromagnétique des interactions et les valeurs du moment magnétique  $\mu_{\text{eff}} = 3.83\mu_{\text{B}}$  pour  $H= 2\text{KG}$ , et  $\mu_{\text{eff}} = 3.46\mu_{\text{B}}$  pour  $H= 200\text{G}$ , indiquent la présence de moments magnétiques localisés sur les atomes de chrome. Ainsi qu'une température de Curie positive  $\langle\theta_p\rangle = 172.8 \text{ K}$ . D'un autre côté, à plus basse température l'écart observé à cette loi, à 5K on observe une brusque remontée de l'aimantation suivie d'une nette tendance vers la saturation avec la diminution de la température (figs.4.36 et 4.37). On peut alors suggérer puisque la conduction électronique est, dans un tel milieu inhomogène, un processus activé thermiquement, que la délocalisation des électrons sera à basse température moins marquée et que l'arrangement antiparallèle des spins pourra alors être imposé par les interactions  $\text{CrXCr}$ . Par contre la plus grande mobilité des électrons à haute température provoquera une température de Curie paramagnétique positive [16].

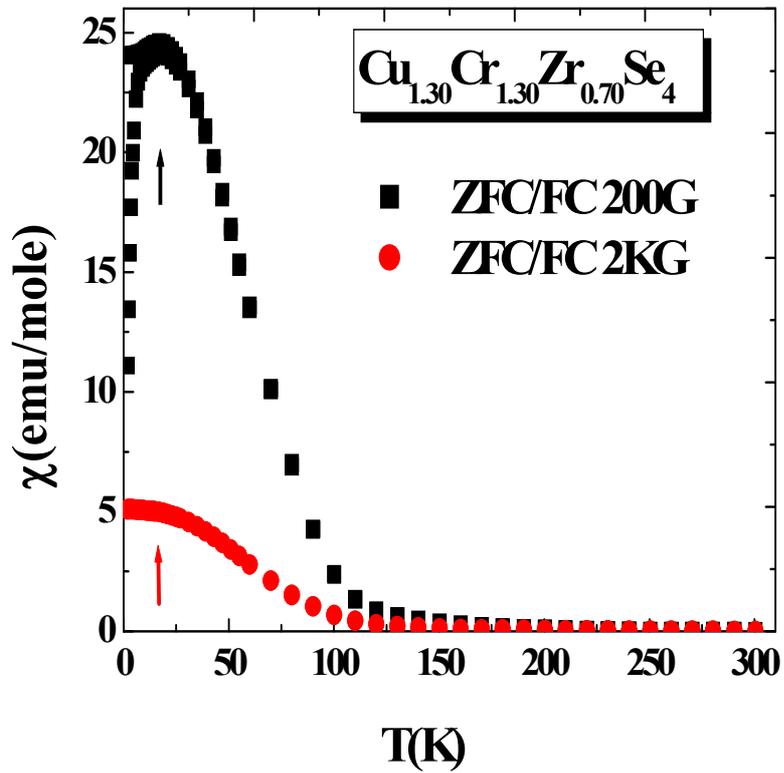


Fig.4.32: variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$ .

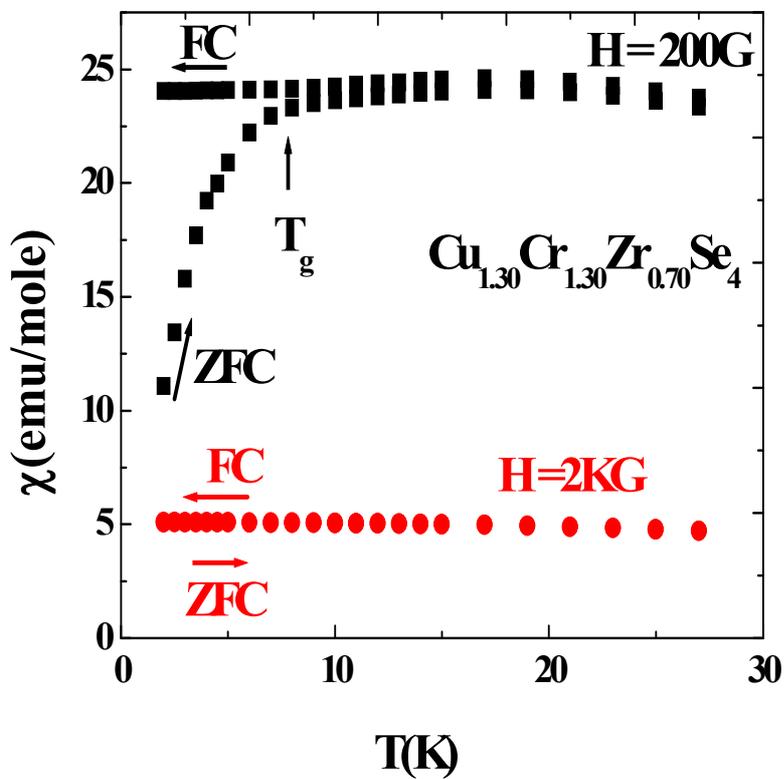


Fig.4.33: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$  dans le domaine 2-30K

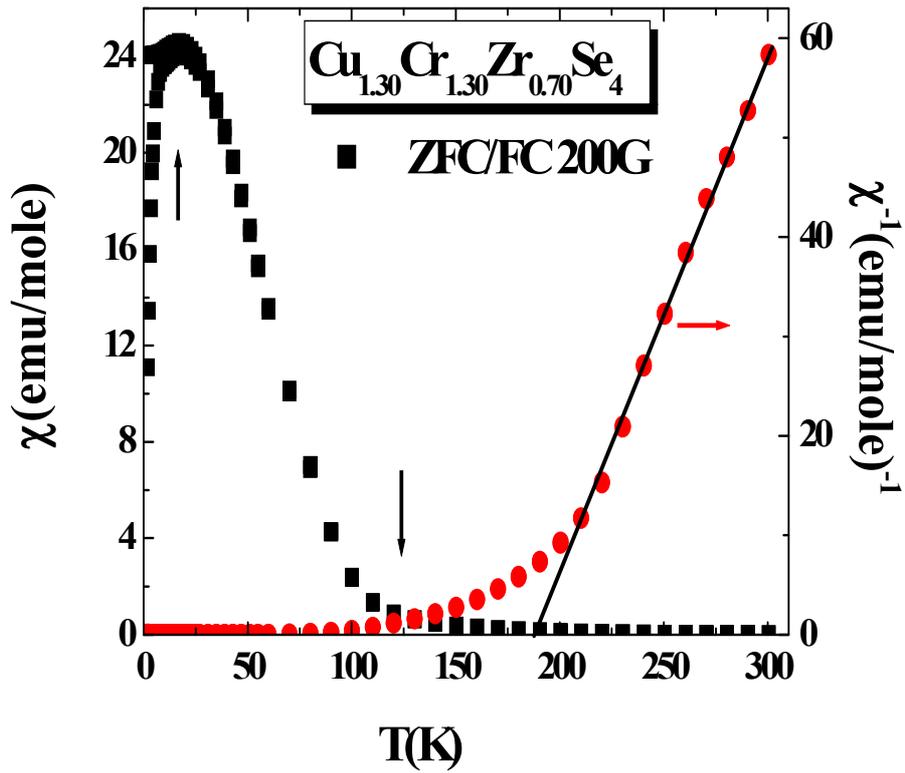


Fig.4.34: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$  pour  $H = 200G$

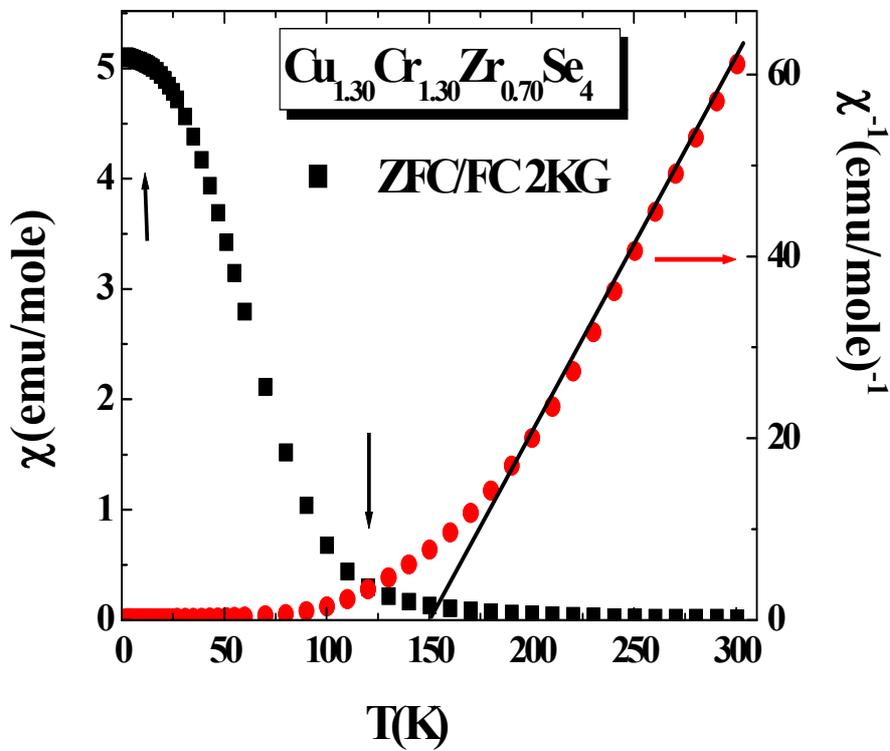


Fig.4.35 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.30}Cr_{1.30}Zr_{0.70}Se_4$  pour  $H = 2KG$

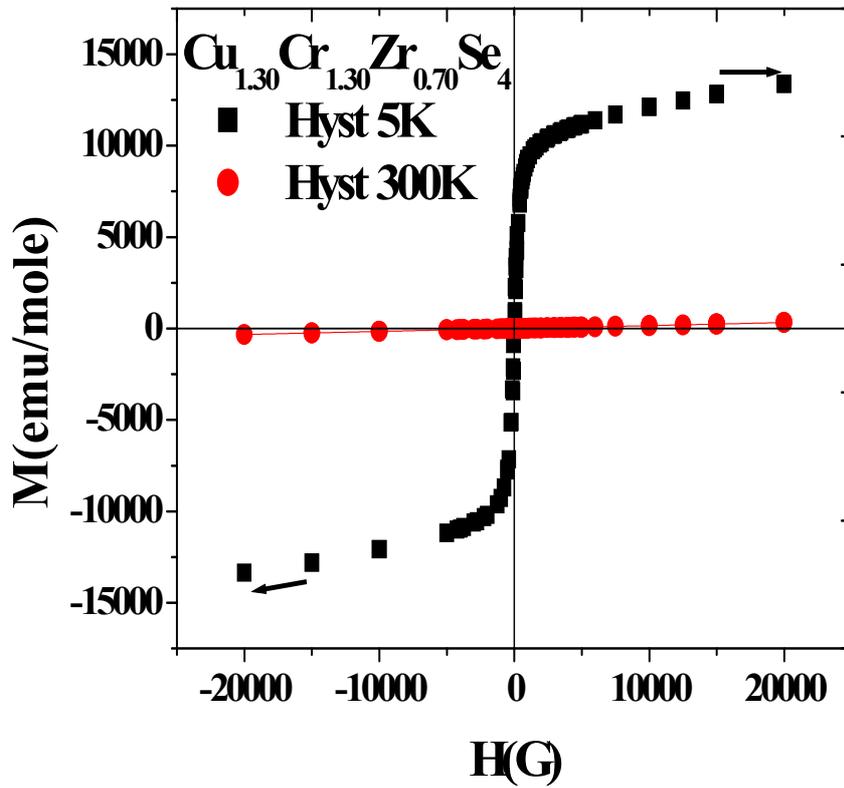


Fig.4.36 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  à différentes températures pour  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$

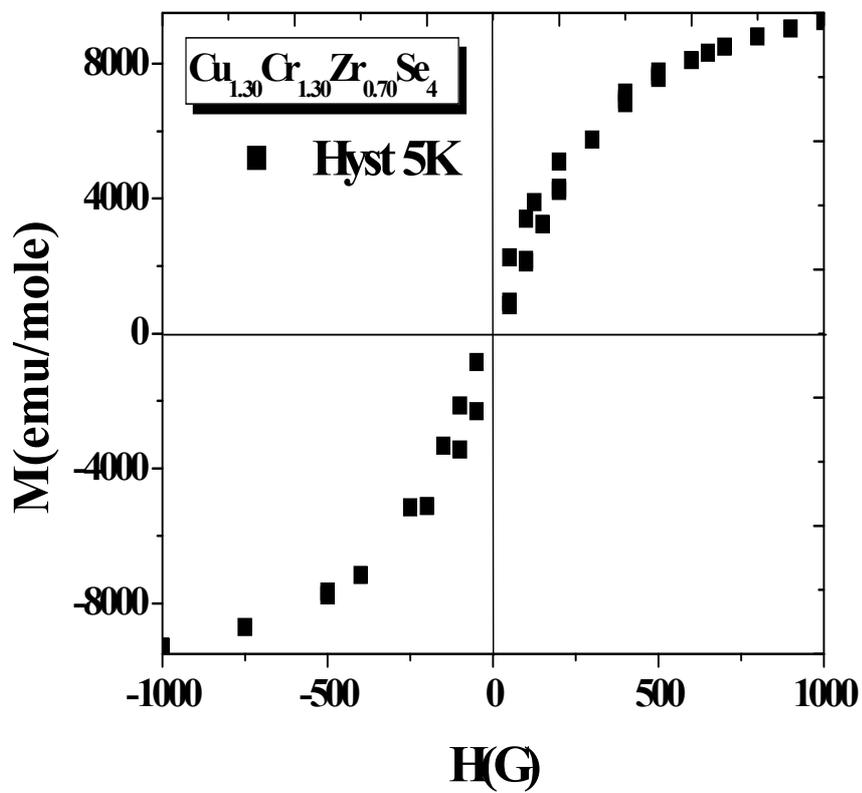


Fig.4.37 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  pour  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$  à  $T = 5\text{K}$

Les résultats que nous venons d'exposer permettent d'affirmer la présence dans  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  (pour  $y = 1.00, 1.15, 1.20, 1.25$  et  $1.30$ ) d'une transition ferromagnétique (voir plus haut). Ils ne nous autorisent pas, par contre, à nous prononcer avec certitude sur la nature de la transition observée à basse température. Les éléments dont nous disposons pour l'instant ne nous permettent pas de répondre à cette question.

De plus l'effet marquant pour tous ce système est qu'à  $T = 5\text{K}$ , l'aimantation à saturation est beaucoup plus importante que celle obtenue à  $T = 50$  et  $300\text{K}$ . Ceci peut être relié au facteur de l'agitation thermique. En effet, à haute température, ce sont les gros grains qui se redistribuent lorsque le champ croît. Les petits grains ont, du fait de l'agitation thermique, une orientation aléatoire des moments et ne participent pas à l'aimantation. Pour les réorienter dans le sens du champ, il faut utiliser conjointement des champs élevés et des basses températures. Ces dernières conditions permettent d'étudier les ferromagnétiques très dispersés. Le comportement magnétique résultant de la présence de ces deux types de particules peut être interpréter comme la somme d'une contribution ferromagnétique classique due aux gros grains et d'une contribution superparamagnétique due aux petit grains. L'allure des courbes de l'aimantation des différents échantillons est clairement différente, ce fait est en relation directe avec les modifications structurales. Ainsi, l'aimantation à saturation augmente avec l'augmentation de  $y$  jusqu'à  $1.25$ . Par contre, pour  $y = 1.30$ , la courbe  $M = f(T)$  semble différente. Se qui revient à proposer que la phase pour  $y = 1.25$  est la limite de la phase spinelle (l'indexation du diagramme de diffraction RX, confirme la conservation de la symétrie, voir chapitre troisième), et que la phase pour  $y = 1.30$  doit se limiter autour de  $1.26$  à  $1.28$ , ce qui est cohérent avec des résultats déjà publier dans le cas du système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$  [5]. Nous avons aussi envisagé l'hypothèse d'avoir une impureté dans notre échantillon ( $y=1.30$ ), cependant les études par la diffraction X n'ayant pas mis en évidence d'impureté dans cette phase, il nous a semblé que cette dernière hypothèse bien que l'on ne puisse pas l'écarter en totalité, soit peu probable.

En conclusion, nous pouvons dire que l'interprétation des résultats de l'étude du système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  s'est avérée complexe. De nombreuses questions ont été soulevées et leur solution nécessite sans doute un effort expérimental supplémentaire. En outre plusieurs interactions semblent entrer en ligne de compte dans ces composés, à savoir l'ordre magnétique à courte distance, les frustrations magnétiques (dues à la compétition des interactions ferro-antiferromagnétiques)

Néanmoins, l'ensemble des observations qui ont été faites nous permet de dégager un certain nombre de tendances générales :

Les valeurs de  $\theta_p$  et  $\mu_{\text{eff}}$ , calculées pour les différentes compositions sont rassemblées dans le tableau 4.2. Dans le domaine haute température la susceptibilité suit, pour tout les composés une loi de Curie-Weiss. Les valeurs positives de  $\theta_p$  pour les différents échantillons témoignent de la présence d'interactions ferromagnétiques. Il est clair qu'il n'y a pas d'évolution de  $\theta_p$  en fonction de y ni de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de y.

**Tableau 4.2 : Paramètres magnétiques de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ . Les valeurs  $\theta_p$  et  $\mu_{\text{eff}}$  sont obtenues par interpolation linéaire de  $\chi = f(T)$**

y	Domaine de validité de la loi de Curie-Weiss	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	H (KG)	$\mu_{\text{theo}}$ ( $\mu_B$ )/mole	$\langle\theta_p\rangle$ (K)
1.00	200-300	3.63 3.69	2 0.2	3.87	164.8
1.05	200-300	4.17 4.17	2 0.2	3.96	96.2
1.15	200-300	4.25 4.26	2 0.2	4.15	131.3
1.20	200-300	4.17	2 & 0.2	4.24	113.4
1.25	/	/	/	4.26	/
1.30	200-300	3.83 3.46	2 0.2	4.41	172.8

Les moments effectifs calculés pour les composés non-stœchiométriques s'écarte de la valeur spin-seul de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.87\mu_B$ ), et ceci d'autant plus que y croit. On peut dire, que pour ces composés, il ya compensation exacte des interactions antiferromagnétique et ferromagnétique. L'écart de la susceptibilité vis-à-vis de la loi de Curie est attribuable aux effets des interactions AF à courte distance. Cet écart se manifeste dans un domaine de température très large (voir tableau) et son importance augmente avec y en accord avec l'accroissement de la probabilité de trouver des interactions Cr-X-Cr positives.

Le (y-1) est précisément le nombre de cuivre en excès par rapport à la formulation stœchiométrique. Cela pourrait donc signifier que les amas métalliques envisagés pour  $y > 1$

impliquent non seulement le cuivre mais aussi le chrome, nous allons voir d'après la spectroscopie RPE (voir § 4.3), que les degrés d'oxydation de Cu, Cr, Se sont bien I, III et IV.

Ainsi, quelque soit le phénomène physique envisagé, on serait tenté de dire que le franchissement de la composition stœchiométrique révèle d'un changement dans la continuité :

- Continuité, parce que la matrice à structure spinelle est conservée, comme le montre l'indexation cubique valable quel que soit  $1.00 \leq y \leq 1.30$ .
- Changement, comme en témoigne la compétition ferro-antiferromagnétique révélée par l'évolution de  $\theta_p$  (voir tableau 4.2).

#### ◆ Candidature au comportement verre de spin

Envisager un comportement verre de spin conduit à la nécessité d'affiner les mesures de susceptibilité. En effet, les verres de spin présentent, à basse température, un maximum de la susceptibilité dont les caractéristiques dépendent des conditions de mesure. Pour confirmer l'hypothèse d'un comportement verre de spin de nos composés, le moyen le plus simple à mettre en œuvre était d'effectuer les déterminations à bas champ. Il est à noter que, l'état verre de spin est aisément détruit par de forts champs (voir chapitre deuxième, plus précisément §.2.5).

Dans les verres de spins, la susceptibilité est sensible à  $H_{apl}$  dans tout le domaine de température situé de part et d'autre du maximum, y compris pour la température du maximum. C'est ce phénomène qui d'ailleurs a attiré l'attention des physiciens. Comme on a déjà évoqué l'originalité de comportement verre de spin est la conséquence des faits suivants :

- Les courbes d'aimantation  $M(H)$  ne sont pas linéaires aux basses températures
- L'aimantation d'un échantillon refroidi sous champ à partir d'une température supérieure à  $T_g$  n'est pas réversible. Elle ne l'est pas non plus lorsque l'échantillon est refroidi hors champs supérieurs à un certain champ seuil.

Lorsque la mesure est effectuée après refroidissement sous champ, la courbe  $\chi = f(T)$  est affectée profondément, le maximum de  $\chi$  allant jusqu'à s'effacer totalement (voir plus précisément figs.4.9 et 4.10). Aux basses températures, la susceptibilité est une fonction croissante du champ appliqué au refroidissement. Le comportement verre de spin a été donc confirmé, au sujet d'isolants à interactions frustrées exclusivement antiferromagnétiques. Il persiste pour les composés excédentaires à compétition ferro-antiferromagnétique.

### 4.3. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E

Dans ce paragraphe nous rappellerons brièvement les notions importantes de la R.P.E.

#### 4.3.1. Bref rappel sur la théorie

Dans l'état solide les ions magnétiques du fait de leur environnement par des ions diamagnétiques (ligand) ne peuvent plus être considérés comme des ions libres. Les électrons célibataires se déplacent dans un champ électrostatique intense créé par l'interaction ligand-ion central. L'énergie qui lui est associée peut être supérieure au couplage spin-orbite. Le modèle du champ cristallin dans lequel il est considéré que les ligands créent un potentiel électrostatique et que les électrons sont fortement localisés sur l'ion central permet de connaître la répartition des niveaux énergétiques ; les niveaux les plus bas sont ceux pour lesquels les électrons ont le plus de chance d'éviter les ligands négativement chargés. Cependant l'existence d'une interaction d'échange entre les ions magnétiques entraîne que les propriétés magnétiques des composés solides diffèrent de celles des ions individuels qui constituent les matériaux. Si une méthode de choix pour la caractérisation de tels composés est encore l'évolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique, la technique de la R.P.E. apporte cependant des renseignements complémentaires très importants en particulier sur les contributions anisotropes à l'interaction d'échange [17].

Lorsque ces interactions s'étendent à l'ensemble des sites magnétiques d'un réseau cristallin, il est nécessaire de recourir à des modèles statistiques et de faire appel alors à de nombreuses approximations. L'étude théorique est beaucoup plus rigoureuse en revanche dans le cas d'entités à nombre d'atomes limité, dans lesquels on peut espérer accéder par une approche du système. La complexité du problème réside alors dans le fait que la dimension de l'espace à considérer croît très rapidement avec le nombre d'ions et la multiplicité des états orbitaux et de spins. La description d'un système formé de  $n$  ions identiques de nombre quantiques  $L$  et  $S$  nécessite-t-elle une base des états c'est pour cette raison que les travaux de R.P.E ont essentiellement porté à ce jour sur l'étude de groupements constitués d'un petit nombre de centres magnétiques et en premier lieu sur des paires magnétiques. Il est à noter cependant que la RPE n'est pas toujours applicable à tous les cas. En effet dans certaines paires magnétiques il se peut que l'éclatement à champ nul soit important dans certaines conditions expérimentales. En revanche par une approche macroscopique telle que la susceptibilité magnétique il est en général possible d'évaluer l'interaction d'échange mais en contre partie il est très difficile d'en distinguer les diverses composantes. Il paraît donc ces deux méthodes d'approche du problème posé par l'interaction d'échange sont intimement

complémentaires. Le champ local créé par chacun des spins sur l'autre est environ égal à 500G. Cette valeur représentera l'ordre de grandeur de la composante dipolaire de la largeur de la raie. Mais, lorsque les distances entre atomes résonnants deviennent faibles, il peut se manifester un nouveau terme qui, lui, tend à rétrécir la raie : c'est « le rétrécissement par échange » Ce terme devient très notable lorsque la distance entre ions paramagnétiques s'abaisse en dessous de 5 Å environ.

L'interaction d'un champ magnétique  $H_0$ , avec le spin électronique est décrite par l'hamiltonien Zeeman et conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de spin électronique (voir le cas d'un spin  $S = 1/2$  sur la fig.4.38). Le moment magnétique électronique est défini comme étant égal à :

$$\vec{\mu}_e = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \quad (2)$$

Où  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bhor ( $5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV.T}^{-1}$ ) et  $S$  le moment angulaire du spin électronique.

La RPE consiste à, induire des transitions entre ces niveaux sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence,  $\nu$ , appropriée définie par :

$$h \nu = g B H \quad (3)$$

Avec  $H$  le champ appliqué et  $\nu$  la fréquence d'irradiation. La fig. 4.38 correspond au cas simple d'un système pouvant être décrit par le seul hamiltonien Zeeman [18].

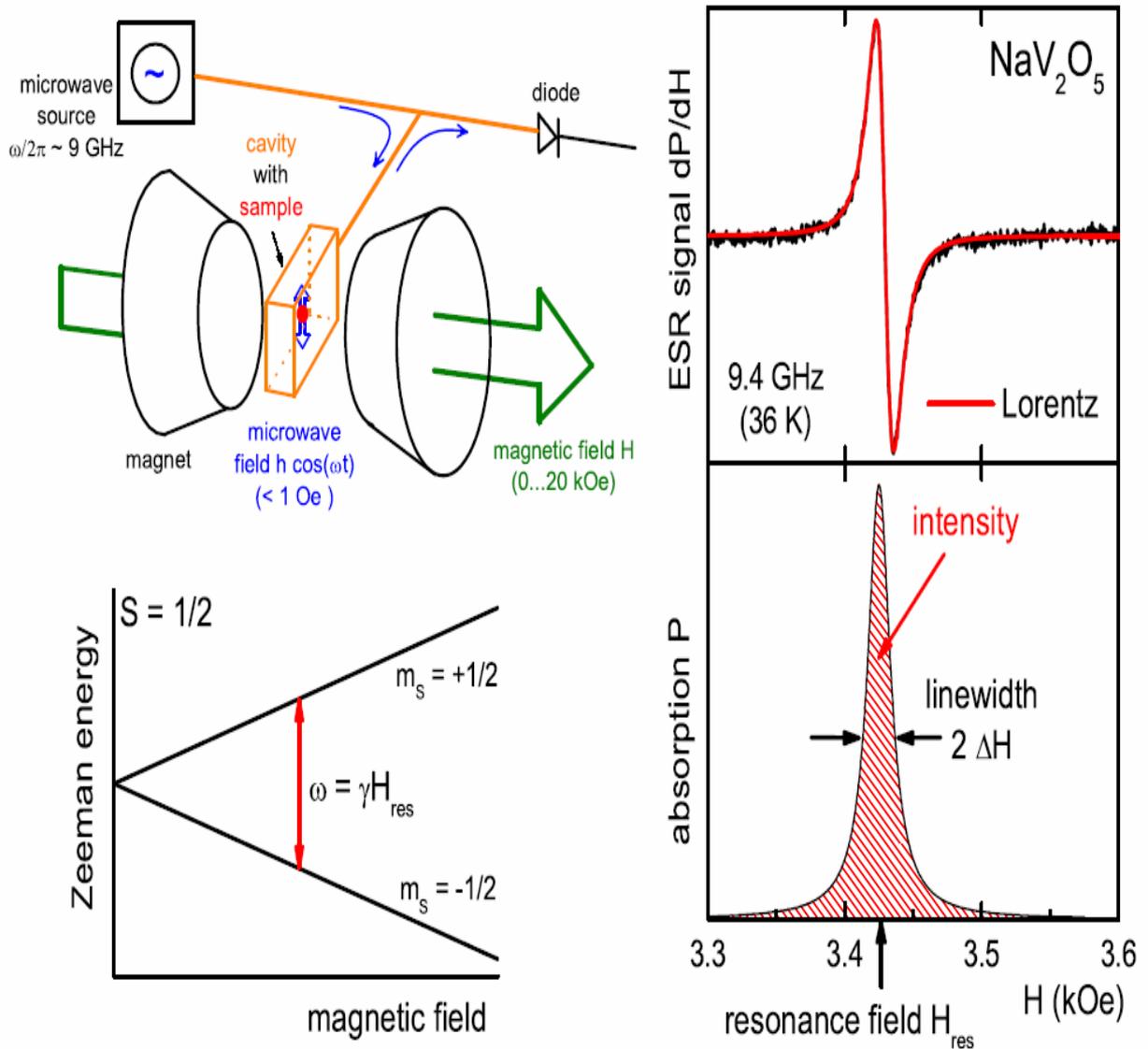
Les deux fréquences d'irradiation,  $\nu$ , les plus utilisées en RPE sont :

- la bande X,  $\nu = 9400 \text{ MHz}$
- la bande Q,  $\nu = 35000 \text{ MHz}$

Nous ne travaillerons qu'en bande X.

Dans la plupart des cas, une ou plusieurs interactions interviennent dans la description du système, perturbant les niveaux d'énergie électroniques et conduisant à l'apparition de transitions électroniques supplémentaires caractéristiques de chaque système. Le spectre obtenue pour le cas décrit toujours dans la fig.4.38 serait constitué d'une seule raie d'absorption centrée autour de 3400 G (pour  $g$  isotrope et égal à 2) découlant de la transition entre les niveaux  $m_s = - 1/2$  et  $m_s = +1/2$ . Dans l'exemple du spin  $1/2$ , les deux niveaux d'énergies seront distants de  $\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H$ . La différence de populations engendrée par ce champ magnétique crée une aimantation électronique. Cette dernière est considérablement

plus grande que l'aimantation nucléaire (de l'ordre d'un facteur 1000). Ainsi, lorsqu'on discute de l'aimantation totale d'un échantillon, on parle principalement de la composante électronique.



**Fig.4.38 :** *A gauche: Principe de mise en place de l'expérience R.P.E et la séparation Zeeman pour l'état  $S=1/2$  sous un champ magnétique externe. Transitions magnétique dipolaire sont induites par le champ magnétique de la micro-onde à la fréquence de Larmor. A droite: spectre typique R.P.E (en haut du graphe), qui mesure la dérivé de l'absorption (en bas du graphe) [19]*

Dans la limite haute température ( $g\mu_B H_0 \ll kT$ ) et pour des spins sans interaction, on obtient la loi de Curie :

$$\mathbf{M}_0 = \chi_0 \cdot \mathbf{H}_0 = N/g^2 \mu_B^2 H_0 S(S+1)/3k_B T = C/TH_0 \quad (4)$$

Si les spins ne sont pas indépendants, alors la loi de Curie n'est plus vérifiée, et on n'aura plus  $\chi_0 \cdot T = \text{constante}$ . En utilisant un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices), on mesure la susceptibilité statique totale de l'échantillon, c'est-à-dire incluant les contributions diamagnétiques et paramagnétiques.

En R.P.E, comme dans les expériences de R.M.N, on vient superposer au champ statique, un champ magnétique radiofréquence  $H_1$  (où la fréquence d'oscillation est de l'ordre du GHz) tournant autour de l'axe  $u_z$ . Le mouvement de l'aimantation électronique sera décrit par l'équation suivante :

$$d\vec{M}/dt = \gamma \cdot \vec{M} \wedge \vec{H}_{\text{eff}} - M_x \vec{u}_i + M_y \vec{u}_j / T_{2e} - (M_z - M_0) / T_{1e} \vec{u}_z \quad (5)$$

Où  $M_x$  et  $M_y$  sont les composantes transversales de  $M$  dans le repère tournant  $T_{1e}$  est le temps de relaxation électronique longitudinal et  $T_{2e}$ , le temps de relaxation électronique transverse.

Sur un plan expérimental, la différence essentielle est qu'en R.M.N, on travaille généralement avec des impulsions de champ  $\vec{H}_1$  brèves et intenses qui perturbent fortement le système de spins nucléaires, alors qu'en R.P.E, on travaille le plus souvent avec une perturbation continue.

La susceptibilité complexe est caractérisée par une partie réelle et une partie imaginaire,  $\chi = \chi' + i \chi''$ .  $\chi'$  est la composante de dispersion et  $\chi''$  est la composante d'absorption. En RPE, on cherche à détecter l'absorption d'énergie par les moments magnétiques, au passage de la résonance [20].

$$\chi' = (1/2) \chi_0 \omega_0 T_{2e} (\Delta\omega T_{2e} / 1 + \Delta\omega^2 T_{2e}^2 + (g\mu_B/h)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}) \quad (6)$$

$$\chi'' = (1/2) \chi_0 \omega_0 T_{2e} (1 / 1 + \Delta\omega^2 T_{2e}^2 + (g\mu_B/h)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}) \quad (7)$$

Compte tenu du mode de détection, on accède expérimentalement à la dérivée du signal d'absorption (voir fig.4.38)

### 4.3.2. Origine de la largeur de raie et de sa forme

La population de chaque niveau d'énergie du système de spins peut être modifiée lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique hyperfréquence. La probabilité de transition d'un spin d'un niveau Zeeman à un autre dépend de l'interaction entre le système de spins et le champ hyperfréquence. Elle ne sera différente de zéro, qu'au voisinage de la fréquence de résonance, sur une certaine plage de fréquence, qui est à l'origine de la largeur de raie,  $\Delta H$ .  $\Delta H$  dépend de l'inverse des temps de relaxation  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  ( $\Delta H \propto 1/T_{2e} + 1/T_{1e}$ ) est la raie d'absorption (composante  $\chi''$ ) de forme lorentzienne. Cependant dans certain cas, la raie pourra prendre une forme gaussienne.

### 4.3.3. Les mécanismes contribuant à la largeur de raie R.P.E

A la largeur de raie intrinsèque des composés dus à l'interaction entre les spins électroniques et le champ magnétique hyperfréquence, viennent s'ajouter d'autres contributions. Elles peuvent modifier la raie de façon homogène (élargissement ou rétrécissement lorentzien) et/ou de façon inhomogène (élargissement ou rétrécissement gaussien).

#### ◆ Contribution à un élargissement homogène de la raie R.P.E

La délocalisation et le mouvement des porteurs de spin sont primordiaux. En effet, plus la délocalisation du porteur de spin est grande (peu de collisions), plus  $T_{2e}$  est grand, réduisant ainsi son influence dans la largeur de raie. On parlera de rétrécissement par le mouvement. Cette délocalisation des spins électroniques dépend bien évidemment de leur couplage entre eux mais aussi avec celui du réseau. La largeur de raie est aussi influencée par la fréquence de collision des spins électroniques avec les impuretés magnétiques. En particulier, dans le cas où les collisions provoquent un retournement du spin électronique, elles entraînent un raccourcissement du temps de relaxation  $T_{1e}$ , qui donne une contribution supplémentaire à la largeur de raie ( $\Delta H$  augmente). On constate ainsi que l'environnement dans lequel est situé le spin électronique joue un rôle très important. Toutes ces contributions tendent à modifier la raie R.P.E de manière homogène, cependant d'autres contributions auront pour effet de modifier la raie de façon inhomogène.

#### ◆ Contribution à un élargissement inhomogène de la raie R.P.E

Une des contributions principales à un élargissement inhomogène de la raie est due aux interactions hyperfines. En effet, les noyaux possédant un spin nucléaire  $I$  non nul peuvent interagir avec le moment magnétique électronique, on observe alors un couplage dit hyperfin. Il regroupe deux phénomènes : l'interaction de contact qui représente la probabilité non nulle de retrouver l'électron sur le noyau et un effet de couplage électron-proton où le tenseur hyperfin représente l'interaction dipolaire classique entre deux dipôles  $\mu_n$  et  $\mu_e$  séparés d'une distance  $r$ . Les interactions dipolaires entre spins non équivalents peuvent créer un élargissement inhomogène de la raie R.P.E. En effet, du à une hétérogénéité de structures ou à une inhomogénéité du champ statique, les spins électroniques ne voient pas le même champ magnétique local et résonnent alors à des fréquences de Larmor légèrement différentes. L'enveloppe de la distribution de chacune des raies résonantes est aléatoire et suit une distribution gaussienne.

La largeur de raie finale sera une compétition entre les phénomènes d'élargissements (interactions hyperfines, interaction dipolaire entre spins non équivalents...) et les phénomènes de rétrécissements (rétrécissements par le mouvement,...). Dans la plupart des cas, la largeur de raie n'est ni « purement » lorentzienne ni « purement » gaussienne. C'est un compromis des deux contributions. En première approximation, la forme de raie peut être reflétée par le rapport entre la largeur de raie à mi-hauteur ( $\Delta H_{mh}$ ) sur la largeur de raie pic ( $\Delta H_{pp}$ ).

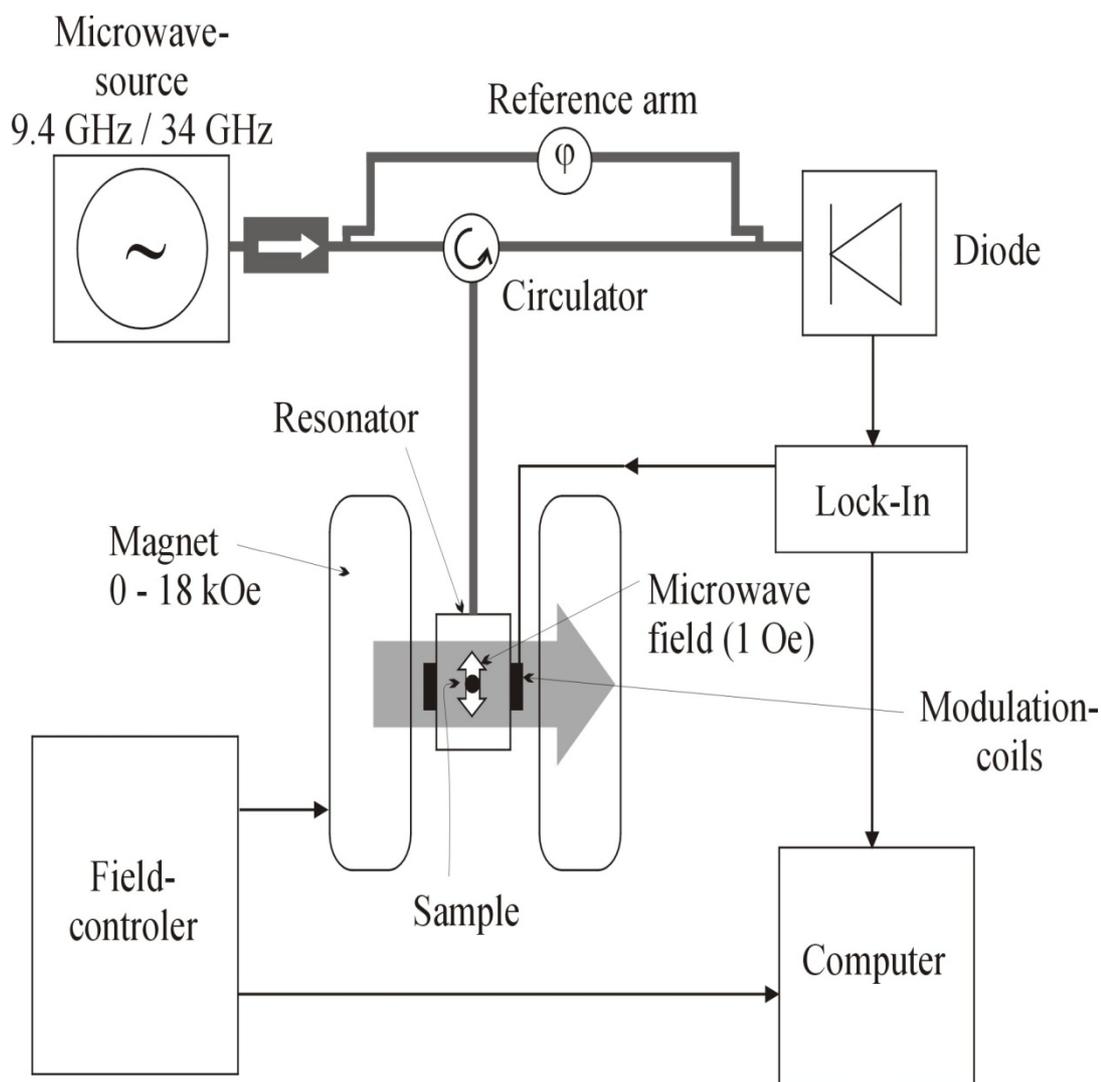
Si  $\Delta H_{mh}/\Delta H_{pp} = \sqrt{3} = 1.73$ , on aura une forme lorentzienne,

Si  $\Delta H_{mh}/\Delta H_{pp} = \sqrt{2 \ln 2} = 1.18$ , on aura une forme gaussienne

#### 4.3.4. R.P.E conditions expérimentales

L'enregistrement des spectres de la Résonance Paramagnétique Electronique ont été effectués sur le spectromètre commercial Bruker™ Elexsys 500 à l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes, équipé d'un système de refroidissement chauffage à flux continu d'azote opérant en bande X (9,428GHz) dans le domaine de température 100-600K. Le champ de modulation utilisé est de 4G pic-à-pic pour une fréquence de modulation de 100kHz. Les spectres R.P.E ont été réalisés sur des échantillons pulvérulents introduits dans des tubes de Quartz ultra pur (qualité suprasil de Heraeus™) de faible épaisseur, les spectres ont été enregistrés de 50 à 650mT après une exploration en champ appliqué jusqu'à 1,2T.

Une représentation générale du spectromètre E.P.R est donnée sur la fig.4.39



**Fig.4.39: Schéma de spectromètre RPE (RPE BRUKER 300 ) [21].**

#### 4.3.5. Résultats et discussion

Les raies sont symétriques et de forme intermédiaire entre la gaussienne et la lorentzienne (figs.4.40 et 4.41). Leur largeur augmente avec  $y$ , et donc avec la concentration de chrome. Ceci s'explique par l'accroissement des interactions spin-spin d'origine dipolaire [6]. Ainsi nous pouvons observés sur figs.4.40 et 4.41, que la forme de raies ainsi que leur comportement en fonction de la température semble similaire, par contre dans le cas de la composition pour  $y = 1.25$  (voir fig.4.42) la forme est différente ainsi que l'évolution en température montrant et confirmant que la phase 1.25 est différente, se qui donne à penser que la composition  $y = 1.30$  n'aurais pas la composition annoncée (confirmant les résultats DRX, chapitre troisième)

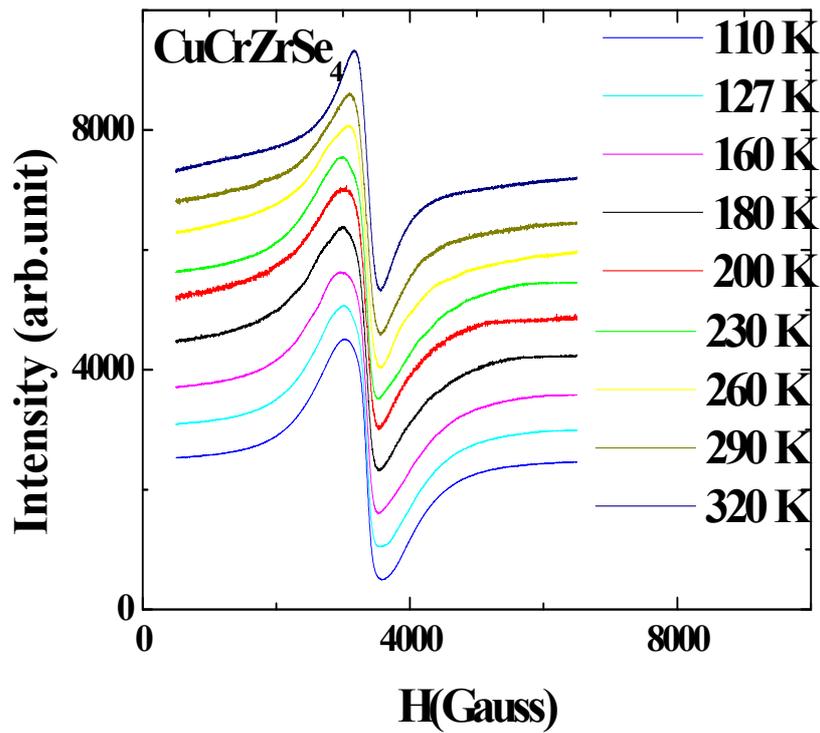


Fig.4.40 : Spectres R.P.E normalisés bande X observés pour  $\text{CuCrZrSe}_4$  en fonction de la température

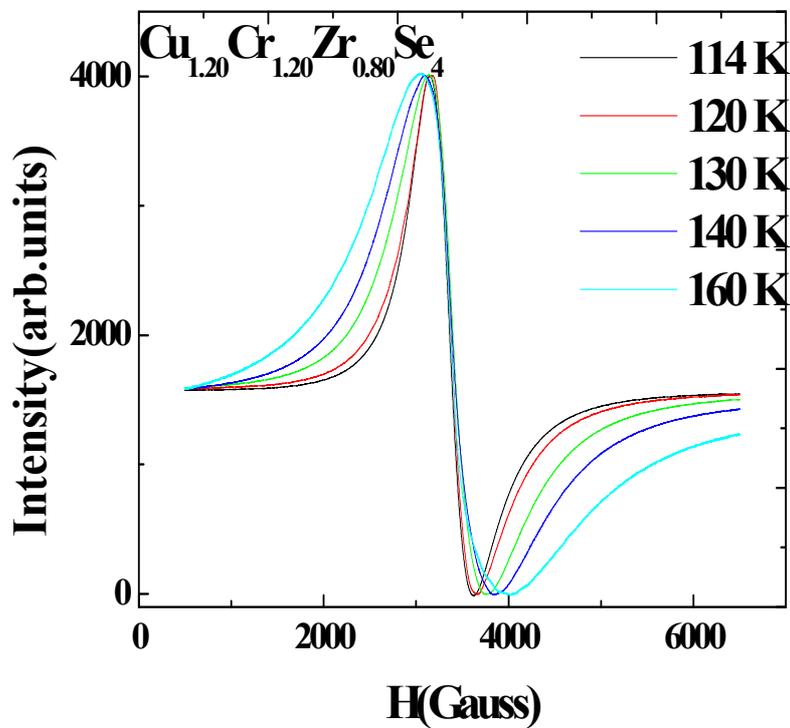


Fig.4.41: Spectres R.P.E normalisés bande X observés pour  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$  en fonction de la température

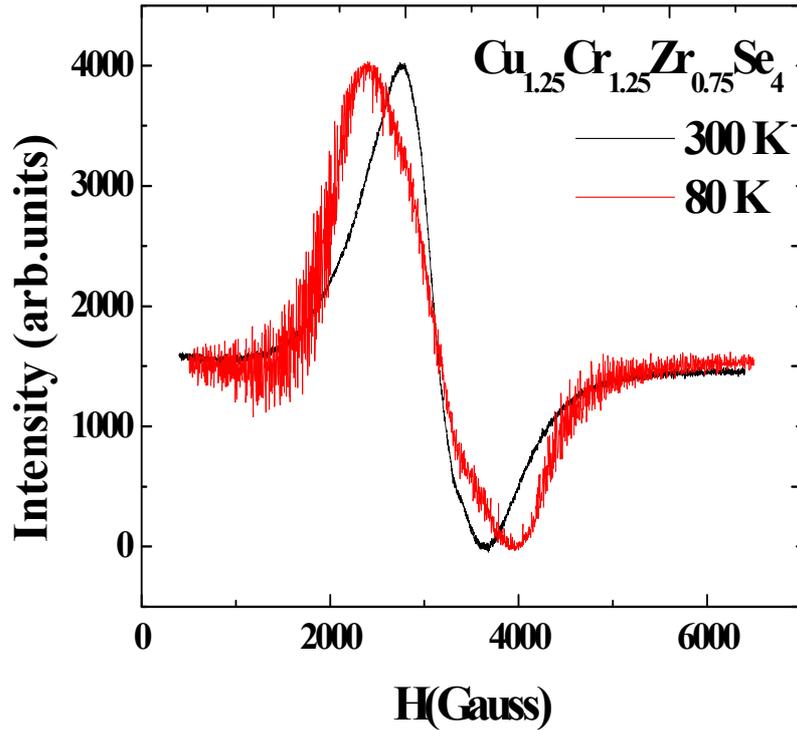


Fig.4.42 : Spectres R.P.E normalisés bande X observés pour  $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$

Pour le composé stœchiométrique (à 290 K et 160 K), les spectres R.P.E ont été simulés en utilisant deux distributions. Pour  $y = 1.00$ , les spectres peuvent être simulés par deux lorentziennes isotropes dans le domaine 160-300K, bien qu'une déformation anisotrope commence à poindre pour la deuxième distribution Zeeman (voir fig.4.43).

Les intensités relatives observées pour la distribution D2 à 160 K et 290 K sont presque les mêmes dans les deux cas pour  $CuCrZrSe_4$  et  $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$ . Les spectres R.P.E sont constitués d'une seule ligne en raison de Cr (III) paramagnétique sur les sites B pour les deux compositions ( $y = 1.00$  et  $1.20$ ).

Sur la fig.4.45 est représentée  $I = f(T)$ , on constate que la concentration relative de spin ( $I, T$ ) augmente lorsque la température est abaissée. Montant un accord avec les courbes de susceptibilité  $\chi = f(T)$ .

Les valeurs du facteur  $g$  ( $g = h\nu/\mu_B H$ ) calculées sont légèrement supérieures à la valeur idéale 2.0023 (électron libre). Peut être attribuée aux ions  $Cr^{3+}$  (site octaédrique), les ions Cu sont non magnétiques ( $Cu^{1+}$ ). Ces valeurs de  $g$  excluent la présence d'ions  $Cu^{2+}$  pour les composés excédentaires, puisque cet ion présente toujours un facteur  $g$  supérieur à 2.

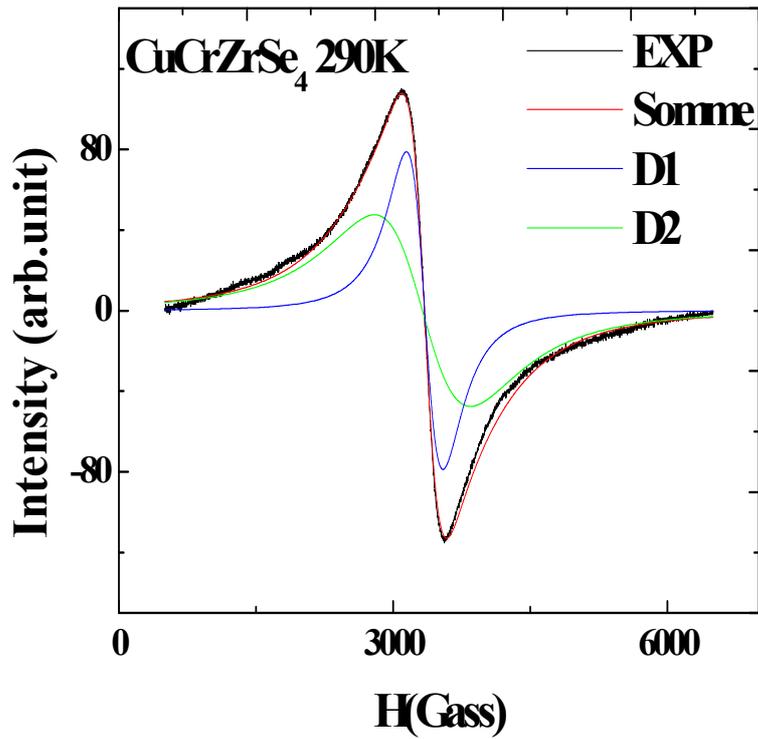


Fig.4.43 : Spectre R.P.E normalisé bande X observé pour  $\text{CuCrZrSe}_4$  à 290K (vert) et simulé à l'aide de deux distributions Zeeman isotropes lorentziennes D1 et D2

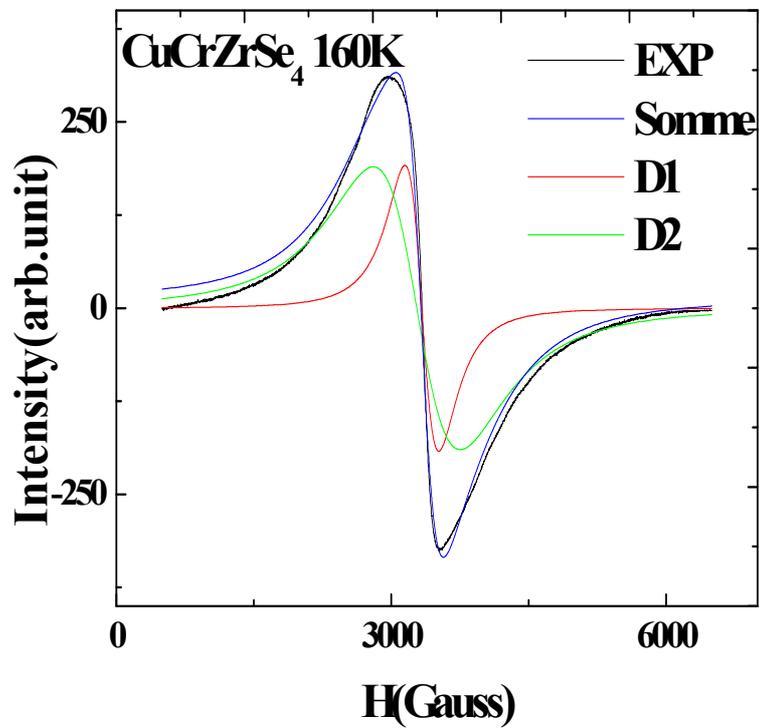


Fig.4.44 : Spectre R.P.E normalisé bande X observé pour  $\text{CuCrZrSe}_4$  à 160K (vert) et simulé à l'aide de deux distributions Zeeman isotropes lorentziennes D1 et D2

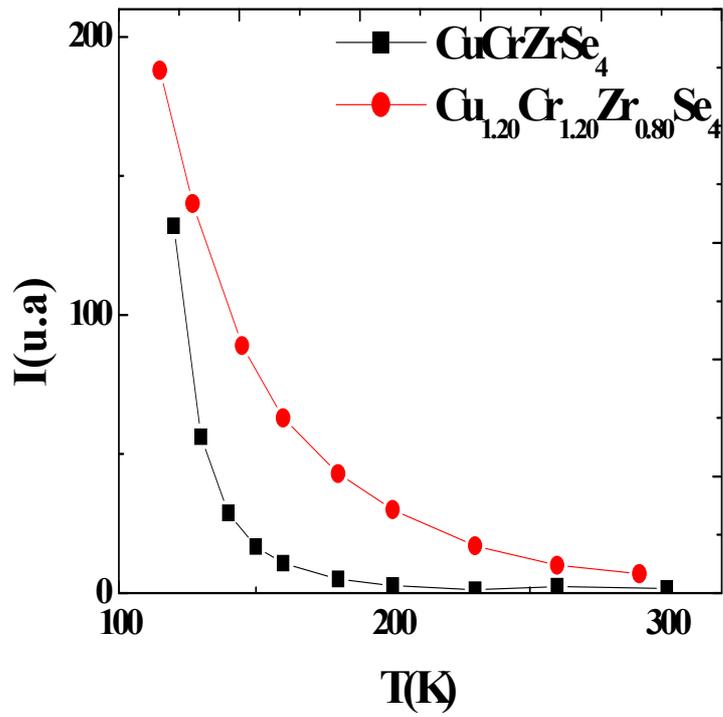


Fig.4.45 : Evolution de l'intensité totale de spin mesuré par R.P.E pour  $\text{CuCrZrSe}_4$  et  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$  en fonction de la température

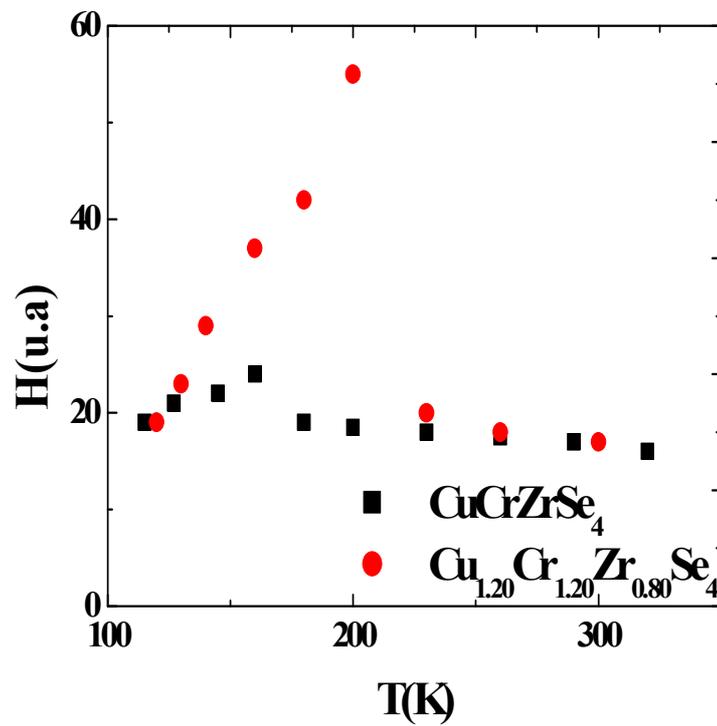


Fig.4.46 : Evolution de la largeur pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ ) des spectres R.P.E observés pour  $\text{CuCrZrSe}_4$  et pour  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

Il semble que dans les deux composés ( $y = 1$  et  $1.20$ ) à température ambiante, il existe deux sites différents pour les atomes de Cr, puisque l'on observe qu'un signal, les atomes de cuivre semble être muet ce qui confirme leur état d'oxydation +I (voir le tableau 4.3. Le plus simple à imaginer, c'est un Cr entouré que de Zr et un Cr ayant des Cr dans son environnement, en effet la raie large peut rendre compte de l'interaction Cr-Cr, de plus sa contribution augmente avec  $y$ .

**Tableau 4.3 : Récapitulatif des différents paramètres, issus des spectres R.P.E**

$g_{xyz}$ 1	Wd 1(G)	Ir% 1	$g_{xyz}$ 2	Wd 2(G)	Ir% 2		y	T(K)
2,01	400	19	2,03	1050	81		1	290
2,02	370	13	2,05	950	87		1	160
2,04	400	5	1,73	3000	95		1.20	300
2,08	400	4	1,87	2200	39	$g_{xy}2'$ 2,31 $g_z 2'$ 1,39  Wd 2' 1200G Ir% 2' 57	1,20	160

La concentration en centres paramagnétiques est élevée du point de vue R.P.E. D'autre part les distances chrome-chrome entre premiers voisins sont de l'ordre de  $d_{Cr-Cr} = 2,662$  (2) Å pour  $y = 1$  et  $d_{Cr-Cr} = 2,830$  Å (2) pour  $y = 1.20$  ( $d_{Cr-Cr} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ ) [6]. Par conséquent les interactions entre spins électroniques sont susceptibles de provoquer un élargissement notable de la raie d'absorption dipolaire de spin, ce que l'on constate effectivement (figs.4.40, 4.41 et 4.42). La fig.4.46 montre, pour les deux composés  $y = 1$  et  $y = 1.2$ , l'évolution thermique de la largeur pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ ) de la première dérivée,  $\Delta H_{pp}$  augmente lorsque  $y$  croit, par suite d'un élargissement dipolaire de plus en plus important : pour un chrome donné, la probabilité pour qu'un site voisin soit occupé par un autre chrome augmente avec la concentration, entraînant ainsi un accroissement des interactions dipôles-dipôles. Ainsi le problème de l'anisotropie de cette contribution est présent.

L'élargissement dipolaire n'est donc pas, le seul responsable de la largeur des raies observées. En particulier, la structure superhyperfine, ne peut être résolue dans de tels systèmes où l'hamiltonien de spin varie d'un site à l'autre, par suite du désordre de répartition des centres paramagnétiques au sein de la structure ; elle constitue donc une autre source d'élargissement.

# Références du Chapitre quatrième

- [1] V. Sagredo, F. Pineda & E. ter Haar, **J. of Alloys and Compounds** **369** (2004) 84
- [2] G.F. Goya & V. Sagredo, **Solid State Comm** .125, 247-251, (2003)
- [3] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J.Marshall & A.W.Seleight, G.H. Kwei, **Science** 273, 81, (1996).
- [4] R. Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderby & P.B. Littlewood, **Nature**, 390, 57, (1997).
- [5] M. Tremblet, P. Colombet, M. Danot, and J. Rouxel, **Rev. Chim. Miner.** **17** 183 (1980)
- [6] P. Colombet, M. Tremblet & M. Danot, **Phys. Stat. Solidi (a)** **72** 105.(1982)
- [7] Y. Lijima, Y. Kamei, N. Kobayashi, J. Awaka, T. Lwasa, S. Ebisu, S. Chikazawa & S. Nagata, **Philo. Mag.** **83** (2003) 2521.
- [8] Y. Fujimoto, T. Fujita, S. Mitsudo, T. Idehara, Y. Kawashima & S. Nagata, **J. Magn. Mater.** **3** 310. (2007)
- [9] H. Yamamoto, Y. Kawashima, K. Hondou, S. Ebisu & S. Nagata. **J. Magn. Mater.** **310** (2007) 2.
- [10] R. Endoh, N. Matsumoto, J. Awaka, S. Ebisu & S. Nagata, **J. Phys. Chem. Solids** 63669 (2002) 674
- [11] Y. Iijima et al., **Philos. Mag.**83, 2521 (2003)
- [12] K. Belakroum, Z. Ouili, Ph. Molinie, & A. Leblanc-Soreau, **I.R.E.PHY** **2**, (2008).
- [13] J.A.Mydosh, **Spin Glass-Experimental Introduction-**, (Taylor and Francis, London, 1993).
- [14] A. Fert, N. de Courtenay, & I.A.Campbell, **J.App.Phys.** 57,3398 (1985)
- [15] D.Imagawa & H. Kawamura, **Cond-Mat.** 0110218 (2001)
- [16] P. Colombet & W. S. Glaunsinger, **Phys. Stat. Solidi.(b)** **128** (1985) 141.
- [17] C. Kittel, **-Intoduction à la physique de l'étatsolide-**, **Dunod Université**, (1972)
- [18] R. Payrne, **Université JOSEPH FOURIER–Grenoble I (2004)**
- [19] H-A. Krug von Nidda, **Habilitation**, Université Augsburg (2007).
- [20] B. Abeles, Ping-Sheng, M. D. Coutts, & al., **Advances in Physics** **24**, 407 (1975).

[21] M. Hemmida, **these de magister**, Université Augburg (2007)

# *Conclusion générale*

# *Conclusion générale*

Nos travaux ont permis de mettre en évidence l'existence de nouvelle phase thiospinelle, ainsi nous nous sommes attachés à l'obtention de propriétés magnétiques originales liées à la dilution de l'élément magnétique par l'élément diamagnétique. Ce fait nous avons été amené à caractériser des composés dont certains inédits au niveau structural. L'aspect frustration-désordre, nous a conduits à la possibilité de comportement verre de spin, le système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  s'avère particulièrement riche à cet égard. Nous allons plutôt nous attacher à dégager les particularités magnétiques des composés étudiés, notamment celles relatives à nos phases riches en chrome, et peut être aussi à envisager quelques perspectives.

Les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ont été déterminées dans tout le domaine de composition ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ), à partir de mesures aussi variées que la résonance électronique de spin, la diffraction des rayons X, l'aimantation en champ fort ou la susceptibilité en champ faible, les principaux paramètres ont pu être déterminés. La formule  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. L'application de la méthode de Rietveld par l'utilisation du programme FullProf, les coordonnées exactes des atomes, les dimensions de la maille élémentaire, le taux d'occupation, le facteur de température isotopique, le paramètre de profil de forme ainsi que les distances interatomiques ont été déterminés pour les composés spinelles  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ . Néanmoins les données de la diffraction RX ne nous permettent pas de déterminer avec exactitude l'emplacement du métal en excès dans le cas des composés non-stœchiométriques ( $y = 1.05, 1.15, 1.20, 1.25$  et  $1.30$ ).

Le comportement magnétique de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  est beaucoup plus complexe. La présence inévitable d'ions Cu excédentaires dans la matrice spinelle induit des clusters qui sont progressivement formés et orientés lorsque la concentration  $y$  en cuivre augmente. Nous avons remarqué que la valeur du moment magnétique porté par le chrome était directement influencée par son environnement, plus particulièrement quand celui-ci est très riche en

chrome et quand les distances cuivre-cuivre sont courtes, ainsi qu'aucun ordre ne se manifeste à longue portée à des champs forts. Nous pensons que l'on a plutôt affaire à un désordre et que toutes les situations d'environnement du Cr aux seconds voisins sont possibles. Il doit y avoir des Cr n'ayant que des Zr pour seconds voisins, environ 15% si l'on considère la R.P.E, des Cr ayant un nombre pair de seconds voisins Cr et peut-être des Cr ayant un nombre impair de seconds voisins Cr, situation qui est la moins favorable.

La très forte dépendance en  $y$  des propriétés magnétiques ainsi que ces problèmes d'inhomogénéités expliquent en partie la grande disparité des interactions proposées quant à la stœchiométrie de la phase  $\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$ . La signature expérimentale des verres de spin est bien comprise. Néanmoins la description théorique est très compliquée et est encore largement débattue.

De nombreuses expériences restent encore à entreprendre pour parfaire notre connaissance de ce système, en particulier pour lever certaines ambiguïtés sur la nature des transitions magnétiques observées (à basse température) et sur les arrangements magnétiques. Dans un premier temps, il serait satisfaisant d'observer de manière directe les structure magnétique des composés  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  par diffraction de neutrons. Ensuite des mesures de XANES et des mesures d'EXAFS pour mettre en évidence les deux types de Cr qui seraient dans des clusters différents, l'un ne contenant que des Cr l'autre contenant Cr et Zr ou bien Zr seuls, et de prouver l'entourage immédiat du Cr. Ainsi, comme les propriétés magnétiques sont étroitement liées aux propriétés électroniques, une étude de ces composés par la méthode XPS est prévue. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation des différents éléments, de même pour des mesures sur poudre, de résistivité électrique et chaleur spécifique. Enfin la faisabilité de réaliser des calculs de structure électroniques afin de comprendre les observations faites par R.P.E.

# Abstract

**Title: Magnetism and structure in the spinel system  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ): frustration and spin glass behaviour**

A series of samples of the chemical composition  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$  ( $y = 1.00, 1.05, 1.15, 1.20, 1.25$  and  $1.30$ ) were found to have cubic spinel structure. On the applying the full pattern fitting of Rietveld method using FullProf program, the exact coordinates of atoms, the unit cell dimensions, the atom occupation factors, isotropic temperature factors, the profile shape parameters as well as the interatomic distances have been determined for the two spinel compounds  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_4$  for  $y=1$ . It was found that the lattice parameter decreases with increasing the content. Also the variation of the cation distribution has been discussed on the basis of site preference, and the substituting cations. Chromium and tin are located on the 16d octahedral sites (B-sublattice of the spinel structure). Low field DC and AC magnetization measurements (ZFC-FC measurements), magnetic hysteresis were performed by using SQUID. A successive magnetic transition suggesting spin-glass transition at low temperatures.

**Key words:  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{Se}_4$ , Rietveld refinement, X-ray powder diffraction, spin-glass, DC and AC measurements.**

## ملخص

### مغناطيسية وبنية السبينال $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ): سبين الزجاج و العشوائية

تم دراسة المركب الكيميائي  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  بواسطة الأشعة X. النظام يملك بنية السبينال. و الصيغة الكيميائية تبين أن هناك زيادة في النحاس بالنسبة للسبينال المثالي. في هذه الدراسة ، الأيونات Zr في محل الأيونات المغناطيسية  $Cr^{3+}$  لرباعي الأسطح و الأيونات  $Cu^{1+}$  تشغل مواقع ثلاثي الأسطح من الشبكة الفرعية المكعبة التي شكلتها أيونات السيلينيوم. باستخدام طريقة Rietveld و تطبيق برنامج FullProf مواقع الذرات، أبعاد الخلية الأولية، معامل التعبئة، معامل الحرارة المتماثل، معامل الشكل و الأبعاد الذرية للمركب  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) تم إيجادهم ، وتبين أن ثابت الشبكة يتناقص مع تزايد الأيون البديل. وبالمثل ، فإن التغير في توزيع الكاتيونات نوقش على أساس المواقع التفضيلية والكاتيونات المستبدلة. الحسابات التي قمنا بها على أساس بيانات حيود الأشعة السينية X لا تسمح لنا تحديد بدقة مواقع المعادن الزائدة في حالة المركبات لا ستوكيومترية ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ). الخصائص المغناطيسية للنظام تم تحديدها باستخدام SQUID في نطاق درجات الحرارة 2-300 كالفن و رنين الإلكترون البار مغناطيسي في المجال 100–600 كالفن. وتبين الطبيعة الإحصائية لأيونات الزركونيوم غير المغناطيسي، متموضعة في مواضع لأيونات الكروم المغناطيسي مما يعني الإحباط في العزوم المغناطيسية، ومن ثم ظهور سبين الزجاج. إن طيف الرنين للإلكترون البار مغناطيسي يتكون من سطر واحد بسبب Cr(III) في المواضع B

### الكلمات المفتاحية

Rietveld، طريقة ، بنية السبينال، حيود الأشعة السينية على المساحيق :  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$   
البارمغناطيسي و مطيافية رنين الإلكترون SQUID، القياسات ، سبين الزجاج

# Résumé

## **Magnétisme et structure dans le système spinelle**

### **$\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) : frustration et comportement verre de spin**

Une série de composition chimique  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) a été étudiée par la diffraction des rayons X. Le système possède la structure spinelle, mais la formule indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. Dans ce système étudié, les ions Zr sont substitués dans les sites octaédriques des ions magnétiques  $\text{Cr}^{3+}$ , ainsi, les ions  $\text{Cu}^{1+}$  occupent les sites tétraédriques du sous réseau cubique formé par les ions de sélénium. En appliquant le full pattern fitting de la méthode de Rietveld par l'utilisation du programme FullProf, les coordonnées exactes des atomes, les dimensions de la maille élémentaire, le taux d'occupation, le facteur de température isotopique, le paramètre de profile de forme ainsi que les distances interatomiques ont été déterminés pour les composés spinelles  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  pour  $1.00 \leq y \leq 1.30$ . Il a été établi que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation du substituant. De même la variation de la distribution des cations a été discutée sur la base des sites préférentielles et des cations substitués. Nos calculs effectués à partir des données de la diffraction des RX ne nous permettent pas de déterminer avec exactitude l'emplacement du métal en excès dans le cas des composés non-stœchiométriques ( $y = 1.05, 1.15, 1.20, 1.25$  et  $1.30$ ). Les propriétés magnétiques du système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) ont été effectués à l'aide du magnétomètre SQUID dans la gamme de température 2-300 K, et la résonance paramagnétique électronique (RPE) dans le domaine de température 100–600 K. Il s'est avéré, le caractère statistique de la substitution des ions du zirconium non magnétique, localisé dans les sites cristallographiques des ions du chrome magnétique, se qui implique une frustration dans les orientations des moments magnétiques, par conséquent l'apparition d'un comportement de type verre de spin. Le spectre RPE est constitué d'une seule ligne due à Cr(III) paramagnétique dans les sites B.

**Mots clés :**  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  système spinelle, Diffraction des RX sur poudre, affinement de Rietveld, comportement de type verre de spin, mesures SQUID et spectroscopie RPE.