

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la Matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des Matériaux

Présenté par : OUNASSI Sana

Thème

**PROPRIETES MAGNETIQUES DES DEUX
COMPOSES SPINELLE $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$
ET $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$**

Soutenu publiquement

Le:.../05/2016

Devant le jury :

Mr. O. BOUKRAA	Pr	Président	UKM Ouargla
Mme. K. BELAKROUM	MCA	Encadreur/rapporteur	UKM Ouargla
Mr. R. GHERIANI	MCA	Examineur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2015/2016

Résumé : Les propriétés magnétiques de la solution solide $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ont été déterminées dans tout le domaine de composition ($y = 1.20$ et 1.25), Le système possède la structure spinelle, mais la formule indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. Au cours de notre travail, on été amené à effectuer une caractérisation magnétique de nos poudres par des mesures de susceptibilités magnétiques (AC et DC) et cycles d'hystérésis à l'aide du magnétomètre à SQUID. L'aimantation statique des échantillons refroidis sous champ magnétique FC, ou refroidis en l'absence de champ magnétique ZFC est enregistrée lors de leurs réchauffements en présence d'un champ magnétique, ainsi la mesure de la susceptibilité alternative consiste à appliquer un petit champ alternatif (AC) H et de mesurer $\chi_{ac}(\omega)$ en calculant la dérivée $\partial M / \partial H$ à une certaine fréquence donnée, et ceci éventuellement en présence d'un champ continu (DC) H.

Mots clés : $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{1.80}Se_4$, $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$ structure spinelle, mesures

Abstract: The magnetic properties of the solid solution $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ have been determined throughout the composition domain ($y = 1.20$ and 1.25). The system has the spinel structure, but the formula indicates an excess of copper over the ideal spinel. During our work, we made a magnetic characterization of our powders by magnetic susceptibility measurements (AC and DC) and hysteresis cycles using the SQUID magnetometer. The static magnetization of samples cooled in the magnetic field FC, or cooled in the absence of ZFC magnetic field is recorded during their heating in the presence of a magnetic field, so the measurement of the alternative susceptibility is to apply a small alternating field (AC) H and measure $\chi_{ac}()$ by calculating the derivative at a certain given frequency, and this possibly in the presence of a continuous field (DC) H

Key words: $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{1.80}Se_4$, $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$ spinel structure, measurements

الخلاصة

يحتوي النظام على بنية الإسبنيل ، لكن الصيغة تشير إلى وجود فائض من ($y = 1.20$) في جميع أنحاء مجال التركيب $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ و (AC) 1.25 . النحاس 1.25 (فوق الإسبنيل المثالي). خلال عملنا ، قمنا بعمل توصيف مغناطيسي لمساحينا من خلال قياسات الحساسية المغناطيسية ، أو المبردة FC يتم تسجيل المغنطة الساكنة للعينات المبردة في المجال المغناطيسي SQUID ودورات التباطؤ باستخدام مقياس المغناطيسية (DC) أثناء تسخينها في وجود مجال مغناطيسي ، وبالتالي فإن قياس الحساسية البديلة هو تطبيق حقل بديل صغير ZFC في غياب المجال المغناطيسي (DC) H بحساب المشتق عند تردد معين معين ، وهذا ربما في وجود حقل مستمر (ac) وقياس (AC) H

هيكل الإسبنيل والقياسات: $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{1.80}Se_4$ ، $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$ الكلمات الرئيسية

Introduction générale

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 [3]. Plusieurs oxydes magnétiques d'importance commerciale ont la structure spinelle [4,5]. 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 [6]. 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.

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. 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.

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. 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.

Dans le premier chapitre nous introduirons les propriétés structurales des spinelles. Dans le deuxième chapitre nous montrerons notamment les caractéristiques magnétiques des composés spinelles. Nous décrivons dans le troisième 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 $Cu_y Cr_y Zr_{2-y} Se_4$ pour $y = 1.20$ et 1.25 par des mesures de susceptibilités magnétiques, aimantation et cycle d'hystérésis à l'aide du magnétomètre à SQUID Quantum Design- MPMS-5S. Ainsi que des mesures de

susceptibilité alternative. 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 $\chi = f(T)$.

Chapitre 1

Propriétés Structurales des spinelles

1. Description générale

1.1. Structure atomique des spinelles

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [2,7,8]; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [9,10,11]. La structure idéale est formée d'un assemblage cubique compact des atomes d'oxygènes (CFC), dans laquelle 1/8 des sites interstitiels tétraédriques et 1/2 des sites interstitiels octaédriques sont occupés par des cations. Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques sont désignées par A et B respectivement.

Afin de présenter une image relativement simple de la structure, il est utile de préciser que la maille élémentaire cubique contient huit unités de formule AB_2O_4 , avec huit sites de type A, 16 sites de type B et 32 ions d'oxygènes. Elle peut être décrite en prenant un site de type A comme origine de la maille élémentaire. Il est plus commode de diviser la maille élémentaire en huit cubes d'arêtes $a/2$ pour montrer l'arrangement des sites A et B (fig.1.1). Le groupe d'espace étant ($Fd\bar{3}m, O_h^7$); les atomes d'oxygène ont une coordination quadruple, formée de trois cations B et un cation A.

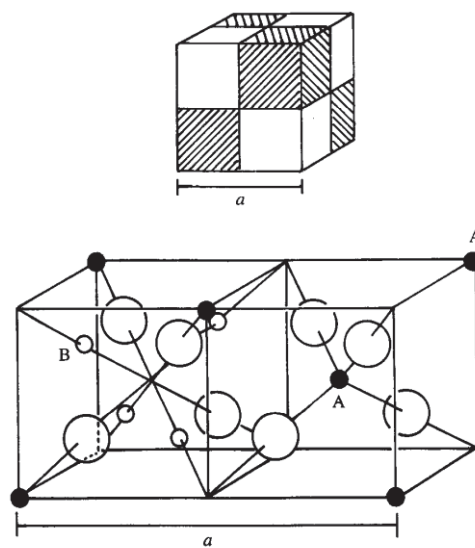


Fig.1.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; cations tétraédriques, B cations octaédriques, et les atomes O (grand cercles) sont montrés en deux cubes.

Généralement les atomes d'oxygènes 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, 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.1.1. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [2], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

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 au 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 de paramètre de maille a et de 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 [2].

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

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	$a [3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a (\frac{5}{8} - u) - R_0$

Il faut noter aussi que, souvent la formule du spinelle est donnée par : B_2AO_4 exemple Al_2MgO_4 en raison de l'application conventionnelle des emplacements A et B [12].

1.2. Construction et illustration de la structure : Structure atomique = réseau + motif

Les positions atomiques pour l'unité asymétrique du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ [13], sont les suivantes: (paramètre de maille $a = 8.09\text{Å}$).

Atome	X	Y	Z
Mg	0	0	0
Al	5/8	5/8	5/8
O	x	x	x

Avec $x = 3/8 + u$ (u étant très petit ≈ 0.015) [12].

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ est représentée respectivement dans la fig.1.2.

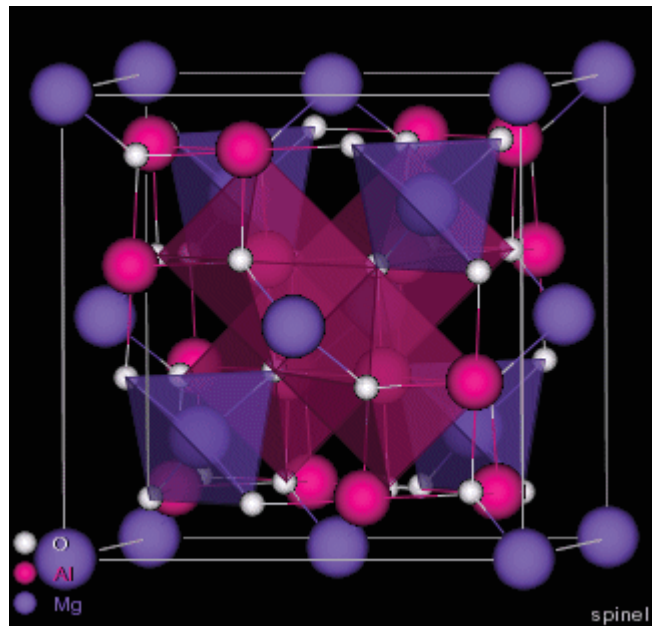


Fig.1.2 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

1.3. 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 s'appelle 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 observée; par exemple :



Où δ 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 δ 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; où δ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de 950°C en dessous de la température ambiante [7].

Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi quelques composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse [14,15]? En second lieu, il y a quelques spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général des 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.

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\AA (à l'exception d' Ag^+). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétraédriques ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractérisées [7].

Les plus marquées sont celles des ions Zn^{+2} et Cd^{+2} pour les sites tétraédriques [8]; 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 cations dans les ferrites choisis est donnée expérimentalement dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : *Distribution de cation, valeurs de paramètre de maille et u pour différents spinelles.*

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

^a Au dessous de 760 °C, le spinelle a une structure tetragonale déformée, avec a = 8.70 Å et c = 8.22 Å [2].

Les 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.

Habituellement, 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 dans les rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. De petits cations avec les rayons ioniques entre 0.225 - 0.4 Å devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4 - 0.73 Å devraient entrer dans les sites octaédriques [16]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue dans le cas des spinelles 2.3.

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 dans les 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. La valeur critique de u devient égale à 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 d'ions de symétrie sphérique avec seulement des interactions coulombiennes.

Chapitre 2

Propriétés magnétiques des structures spinelles

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés magnétiques générales des systèmes spinelles, où nous décrivons les couplages magnétiques de super échange, à l'origine de l'ordre ferrimagnétique des oxydes spinelles. Ces systèmes sont devenus récemment très populaires en raison de la grande richesse de comportements qu'ils présentent à basse température. Nous allons décrire les différentes caractéristiques des mesures magnétiques expérimentales

2. Quelques approches théoriques

2.1. Source du magnétisme

1) Le moment magnétique de l'atome a deux contributions : la contribution orbitale et la contribution de spin qui sont respectivement proportionnelles au moment orbital total L et au moment de spin S :

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mu_B$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

Seule la composante du moment magnétique parallèle au moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ intervient généralement. Ainsi le moment est donné par la formule de Landé :

$$\mu_j = -g \mu_B J$$

où g est le facteur de Landé et s'exprime en fonction de L et S

$$(g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)})$$

Les valeurs de L et S sont données par les règles de Hund.

2) Aimantation M

En assimilant la matière à un ensemble de moments magnétiques μ orientés dans l'espace, l'aimantation M est la somme des projections μ des moments dans la direction du champ magnétique appliqué \vec{H} . Lorsque \vec{H} croît, le couple orientateur $\vec{\mu} \wedge \vec{H}$ croît et les moments μ ont tendance à s'aligner dans le sens de H .

3) Principaux types d'interactions

Dans cette section, nous considérons un modèle simplifié des systèmes étudiés : ceux-ci sont ainsi réduits à deux entités A et B auxquelles sont associés respectivement deux spins électroniques S_A et S_B et deux spins nucléaire I_A et I_B .



Fig. 2.1 : *Différents types d'interaction dans un système.*

Les interactions qui peuvent intervenir dans ce système AB sont alors :

- Interactions du champ avec le moment magnétique (interaction Zeeman).
- Interaction d'échange.
- Interaction électron noyau.
- Interaction spin orbite.

2.2. Le magnétisme, phénomène macroscopique

Le magnétisme est avant tout un phénomène macroscopique et doit être introduit en tant que tel dans tout corps matériel soumis à l'action d'un champ magnétique H , celui-ci induit dans le solide une aimantation M telle que :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

Où χ , appelée la susceptibilité magnétique, est la grandeur caractéristique des propriétés magnétiques du matériau considéré. Différents types de comportements magnétiques peuvent alors être observés : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme.

2.3. Diamagnétisme et paramagnétisme

Chaque électron du cortège électronique d'un atome est soumis à deux types de mouvements auxquels on peut associer à chaque fois un moment magnétique:

- ✚ Un mouvement de rotation intrinsèque de l'électron sur lui-même, auquel est associé le moment magnétique de spin.
- ✚ Un mouvement de l'électron autour du noyau sur son orbite atomique, auquel est associé le moment orbital.

Chacune de ces deux composantes du moment magnétique résultant au niveau de l'atome est susceptible d'interagir indépendamment avec un champ magnétique extérieur. Le diamagnétisme trouve son origine dans l'interaction de ce champ avec le moment magnétique orbital tandis que le paramagnétisme est la conséquence de son interaction avec le moment de spin. Le diamagnétisme se caractérise par une susceptibilité négative, indépendante du champ et généralement de la température, dépendant du diamètre moyen des orbites électroniques.

Le paramagnétisme traduit la présence d'électrons non appariés dans la matière qui conduit à l'existence de moment magnétique de spin permanent. Il est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et supérieure en valeur absolue à celle issue du diamagnétisme.

Un composé paramagnétique, dans lequel il n'y a ni interaction entre les spins, ni contribution arbitraire présente une susceptibilité qui varie en fonction de la température en suivant une loi de Curie [17] :

$$\chi_{\text{par}} = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3KT} = \frac{C}{T}$$

C, étant la constante de Curie, le produit χT pour un composé paramagnétique idéal (spin seul) est donc égal à cette constante. La détermination de celle-ci permet de remonter à l'état de spin de l'entité magnétique opérante. Cela n'est néanmoins possible que lorsque le champ appliqué lors de mesure est tel que l'aimantation du système n'est pas à saturation.

Dans le cas contraire, l'aimantation molaire M est telle que :

$$\mathbf{M} = Ng\mu_B \mathbf{S} \text{ (saturation).}$$

Les formules sont des cas particuliers d'une équation générale décrivant le comportement magnétique d'un composé paramagnétique. Cette équation peut être développée dans un cadre classique ou quantique.

2.4. Ferromagnétisme

Dans le cas des phénomènes que nous venons de décrire, l'apparition d'une aimantation macroscopique est induite par l'application d'un champ magnétique externe. Dès que ce champ magnétique est coupé, un solide diamagnétique ou paramagnétique ne présente plus d'aimantation macroscopique, les moments magnétiques locaux étant inexistants dans le premier cas ou totalement découplés et orientés aléatoirement dans le second cas.

Néanmoins, certains matériaux en raison de l'existence d'aimants permanents, présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur et en dessous d'une certaine température. Pour expliquer cela, il est nécessaire indépendamment de toute influence extérieure de faire intervenir un phénomène coopératif de mise en ordre de ces moments. Ainsi, le ferromagnétisme est dû à l'existence d'interactions de nature ferromagnétique entre ces moments magnétiques locaux. Il est caractérisé expérimentalement par l'apparition d'une aimantation spontanée dans le matériau étudié en dessous d'une température appelée température de Curie est notée T_c [15]. A cette température, la longueur de corrélation des spins du système considéré tend vers l'infini, induisant ainsi un ordre magnétique à longue distance (la longueur de corrélation est définie comme étant la distance à laquelle deux spins sont corrélés). Dans le cas du ferromagnétisme, cet ordre à longue distance se réalise en orientant de façon parallèle tous les spins du système. Un moment magnétique permanent en résulte. Au dessus de T_c , l'agitation thermique l'emporte sur les interactions entre spins, les moments magnétiques locaux se trouvent découplés et le comportement magnétique du matériau devient celui d'un composé paramagnétique. Sa susceptibilité magnétique suit alors en première approximation une loi de Curie Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

C et θ_p sont des constantes et θ_p est positive dans le cas de l'instauration de couplages de nature ferromagnétique entre les spins du système.

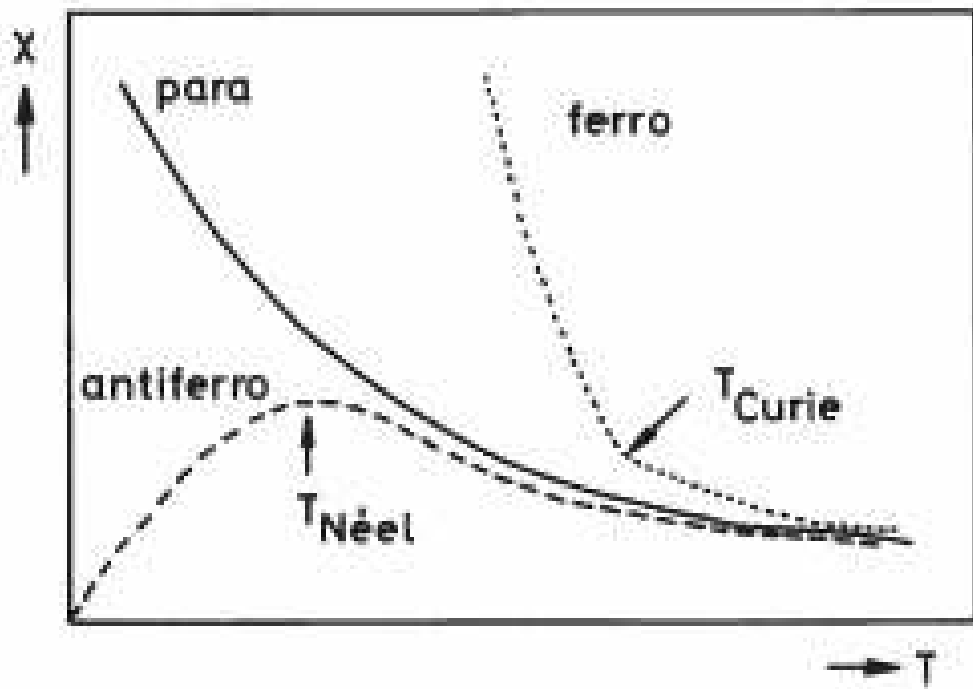


Fig. 2.2 : Comportement magnétique en fonction de la température.

2.5. Caractéristiques d'un composé ferromagnétique

Un corps ferromagnétique peut être caractérisé, à une température donnée, par les grandeurs physiques suivantes (fig.2.3) :

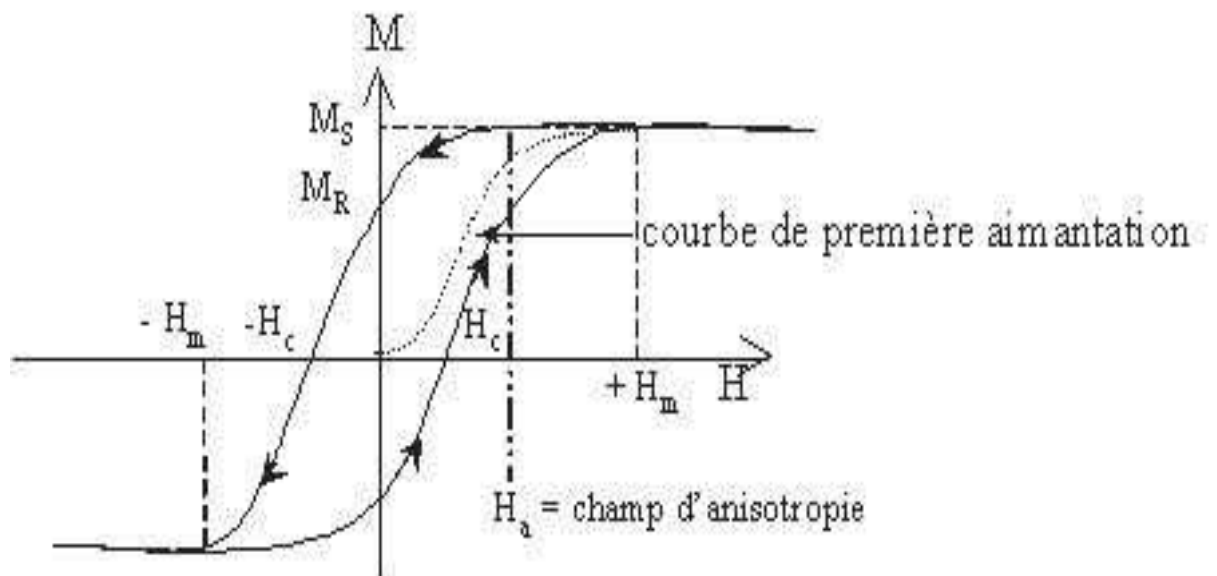


Fig.2.3 : Principaux paramètres déterminés à partir d'un cycle d'hystérésis.

a) Aimantation à saturation M_s :

C'est l'aimantation maximale obtenue lorsque tous les moments sont alignés dans le sens du champ.

b) Aimantation rémanente et champ coercitif (M_r, H_c) :

Aimantation rémanente : c'est l'aimantation mesurée après retour au zéro du champ magnétique appliqué ; c'est à dire l'aptitude d'une substance ferromagnétique à créer des champs magnétiques sans dépense d'énergie.

Champ coercitif : c'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation. L'existence d'un hystérésis signifie que l'aimantation M est couplée au réseau cristallin et à ses défauts ainsi qu'à la forme géométrique de l'échantillon. C'est l'intensité de ce couplage que, si elle est contrôlée, détermine toutes les applications. Quand elle est très faible, on dit que le matériau est doux (cycle étroit) [16]. Il se prête à des applications en régime alternatif dans les générateurs, les moteurs... etc. Quand l'intensité de ce couplage est très forte, le cycle est très large, on dit que le matériau est dur, ce matériel peut être utilisé comme un aimant permanent qui doit posséder une aimantation rémanente forte ainsi qu'au champ coercitif élevé.

Variation thermique de l'aimantation spontanée, point de curie : L'induction magnétique, on dit couramment l'aimantation, manifestée par un échantillon ferromagnétique dans un champ H , évolue en fonction de la température. L'aimantation diminue lorsque la température s'élève. On peut suivre cette évolution par analyse thermomagnétique. A une certaine température, dite de curie, l'aimantation s'annule. A l'échelle du domaine, l'aimantation spontanée a alors disparu : l'aimantation spontanée du domaine résulte, comme nous l'avons vu, de l'orientation que font subir aux moments élémentaires les forces magnétocristallines. L'effet de ces forces est d'autant plus efficace que l'agitation thermique croît et s'oppose à l'ordre magnétique qui tend à créer le champ moléculaire. A une certaine température l'agitation thermique l'emporte sur les forces d'ordre : l'aimantation spontanée disparaît et il n'y a plus alors qu'une assemblée de porteurs magnétiques pratiquement indépendants les uns des autres, c'est le point de curie.

Lorsque la température d'étude est abaissée, les cycles d'hystérèse s'allongent suivant l'axe b. au contraire, si la température s'élève, le cycle s'aplatit sur l'axe des abscisses. Le champ coercitif H_c ne subit pas de variation sensible.

La température qui marque l'évanouissement du cycle d'hystérèse, soit la fin du phénomène d'ordre du aux forces magnétocristallines est la température du point de Curie. Le point de Curie est marqué par un certain nombre d'anomalies [17,18].

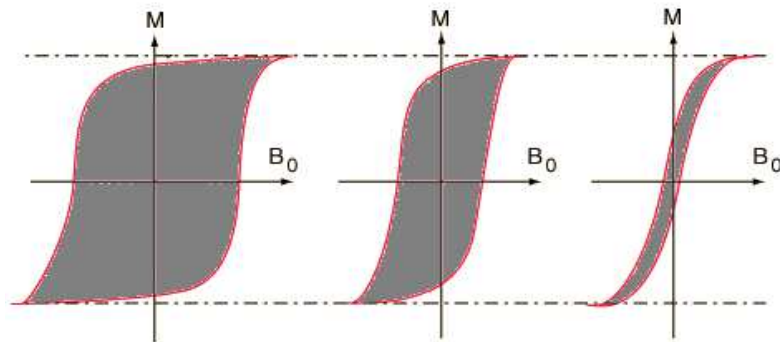


Fig. 2.4 : *Différents types des cycles hystérésis.*

2.6. Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme

L'antiferromagnétisme est caractérisé par des propriétés magnétiques du solide en dessus d'une certaine température appelée température de Néel et noté T_N . Expérimentalement, l'aimantation tend à s'annuler au dessus de cette température. Ce comportement s'explique par l'apparition alors de deux sous réseaux indices de spins interagissant entre eux de manière antiferromagnétique. Dans ce cas, un ordre magnétique à longue distance s'instaure sur la base d'une orientation antiparallèle des spins de l'ensemble du composé.

2.7. Interprétation des propriétés ferromagnétiques

Les propriétés des ferromagnétiques sont restées sans explication jusqu'à ce que P. Weiss [19] formule les deux hypothèses fondamentales concernant le champ moléculaire et la grandeur de l'aimantation spontanée. La deuxième, la plus importante du point de vue technique, concerne les variations de direction de l'aimantation spontanée.

- **Postulat de Weiss :**

L'interprétation phénoménologique du ferromagnétisme est due à Pierre Weiss qui a postulé que l'interaction à l'origine de ce comportement était équivalente à un champ fictif H_m appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation :

$$H_m = \lambda M$$

Celle-ci vient s'ajouter au champ appliqué H_0 de sorte que le champ efficace auquel est soumis un moment est :

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_m$$

Le coefficient de champ moléculaire λ est indépendant de l'aimantation et de la température. Si λ est positif, la susceptibilité magnétique $\frac{M}{H}$, définie d'après la relation, devient infinie pour $T = \theta$ avec $\theta = \lambda C$ et C constante de Curie. Au-dessous de cette température, la substance s'aimante spontanément sous l'action de son propre champ extérieur.

- **Théorie des bandes :**

La théorie des bandes [19] permet d'expliquer l'existence du ferromagnétisme, donc une aimantation spontanée, cette aimantation existera si les deux sous-bandes sont inégalement peuplées en l'absence du champ. Il faut donc que l'énergie d'échange (lié à l'existence des spins parallèles) soit supérieure à l'augmentation d'énergie cinétique entraînée par déséquilibre des états des deux spins.

2.8. Domaines magnétiques élémentaires

Aux températures nettement inférieures au point de Curie, les moments magnétiques électroniques d'un corps ferromagnétique sont pratiquement tous alignés à l'échelle atomique. Cependant, à l'échelle de l'échantillon, le moment magnétique peut être très inférieur au moment de saturation, et il peut être nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur pour saturer l'échantillon. Ceci est valable aussi bien pour les monocristaux que pour les échantillons poly cristallins.

Pour expliquer cela, Weiss a été amené à postuler l'hypothèse d'une décomposition de l'échantillon en volumes élémentaires, ou domaines, dans lesquels l'aimantation spontanée de tous les atomes est orientée dans la même direction. Cette direction varie d'un domaine à l'autre, de sorte qu'en champ nul l'aimantation moyenne de la substance est nulle. La

variation d'aimantation avec le champ correspond alors à une réorientation de l'aimantation de ces divers domaines dans le sens du champ.

La structure en domaine est vérifiée expérimentalement par la méthode des poudres magnétiques. Cette méthode, a été développée par F. Bitter en 1932 [20], consiste à placer une goutte d'une suspension colloïdale de particules ferromagnétiques finement divisées, de la magnétite par exemple, sur la surface soigneusement préparée du cristal ferromagnétique étudié.

La structure en domaines est une conséquence naturelle des divers contributions à l'énergie d'un corps ferromagnétique : énergie d'échange, d'anisotropie et magnétique (fig.2.5 et fig.2.6).

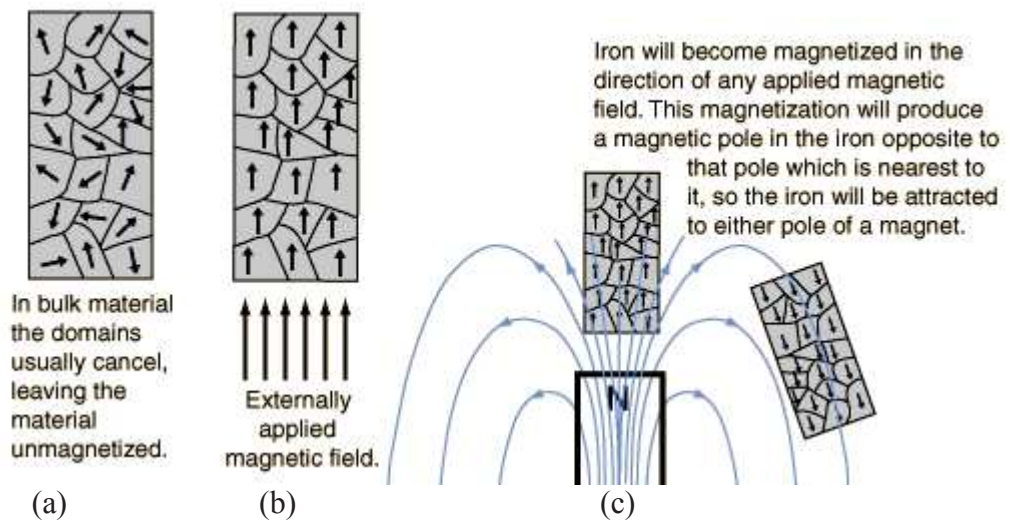
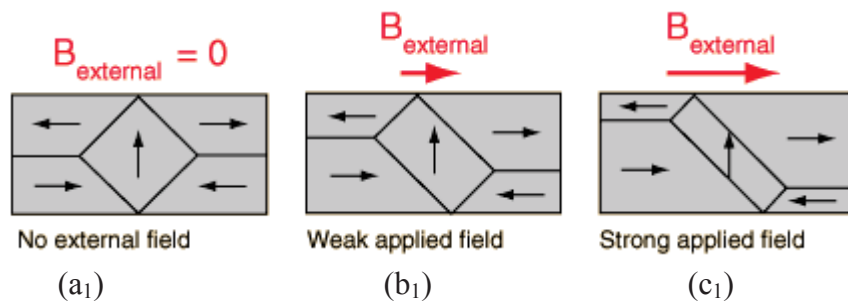


Fig.2.5 : Aspect de la répartition des domaines dans le cristal de fer.



Fi.g.2.6 : Mouvement réversible des parois de Bloch dans le cristal de fer.

2.9. Nanomagnétisme

Depuis de nombreuses années, les physiciens pensent que les petites structures constituent des systèmes idéaux pour étudier les mécanismes élémentaires de retournement de l'aimantation et ainsi que l'étude du magnétisme à un niveau intermédiaire entre les échelles atomiques et macroscopiques [21]. En effet, à une échelle suffisamment petite, les interactions ferromagnétiques entre les spins entraînent leur alignement en un seul domaine sans qu'apparaissent les complications dues à l'existence de parois entre les différents domaines de systèmes macroscopiques. Pour de tels systèmes, les modèles théoriques prédisent des comportements associés à des propriétés classiques. Cependant, de façon inattendue, la miniaturisation des matériaux magnétiques a conduit à mettre en évidence des propriétés classiques et quantiques tout à fait nouvelles. Même un système aussi simple qu'une particule monodomaine montre un comportement qui dépasse la compréhension actuelle du magnétisme fondamental. Ainsi la compréhension du comportement magnétique à des petites échelles, est de première importance aussi bien pour la physique fondamentale que pour le développement de nouvelles applications comme les nanotechnologies et de la catalyse.

2.10. Propriétés des particules fines ferromagnétiques

L'aimantation d'un corps peut se faire par déplacement des parois, mais dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire par rotation des moments magnétiques. Le moment magnétique d'une particule doit pouvoir prendre toutes les directions de facile aimantation avec un temps caractéristique τ .

Considérons une particule possédant deux directions de facile aimantation antiparallèles. Son énergie lorsque l'aimantation M fait un angle avec cette direction est :

$$F = \frac{1}{2VMH_c \sin^2 \theta}$$

Où V est le volume des particules, H_c champ coercitif, l'aimantation de la particule par unité de volume. Pour que l'aimantation puisse retourner, il faut vaincre la barrière de potentiel $\frac{1}{2VMH_c}$. Le temps de relaxation de l'aimantation sera donné par une loi d'Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0 \exp \frac{-VMHc}{2KT}}$$

Le temps de relaxation varie vite en fonction du volume de la température. Lorsque le temps de relaxation est petit par rapport au temps nécessaire pour faire des mesures, tout se passe comme si les moments magnétiques sont orientés dans toutes les directions. On a alors l'équivalent d'un grand nombre de moments magnétiques sans interaction obéissant à la théorie de Langevin, c'est le superparamagnétisme.

2.11. Superparamagnétisme

Les matériaux superparamagnétiques sont composés d'un assemblage de particules ferromagnétiques dans un corps non ferromagnétique.

a) Grains superparamagnétiques :

Lorsque les grains sont en équilibre thermodynamique avec le champ, il y a superparamagnétisme. Lorsque les temps de relaxation sont très courts, l'aimantation suit une loi de Langevin. La susceptibilité initiale à champ faible est très grande devant celle d'un paramagnétique habituel. Le comportement d'un tel ensemble du grain avec le champ est indiqué sur la fig.2.7.

✚ Dans l'état (1) : $H = 0$

Les moments sont orientés au hasard, et l'aimantation est nulle.

✚ En présence d'un champ H :

Les gros grains vont se saturer et contribuent à la variation de l'aimantation, alors que les petits grains auront, par le fait de l'agitation thermique, une orientation des moments aléatoire et donc ne participeront pas à l'aimantation, il faudra un champ élevé pour orienter leurs moments.

b) Grains non superparamagnétiques :

S'il n'y a pas superparamagnétisme, l'ensemble des moments n'est plus en équilibre thermodynamique avec le champ magnétique appliqué. Schématiquement, le comportement d'un tel ensemble est indiqué sur la fig.2.7 :

✚ Etat 1 ($H = 0$) : l'aimantation est nulle.

✚ Etat 2 (H_{∞}) : tous les moments sont orientés dans la même direction, il y a saturation.

✚ Etat 3 : après coupure du champ saturant, seuls les petits grains ont, du fait de

l'agitation thermique, des moments qui vont se redistribuer au hasard sur leur direction de facile aimantation. En effet, pour retourner les moments magnétiques sur cette direction, il faut fournir une énergie qui va dépendre de l'énergie d'anisotropie magnétique E_a , qui est proportionnelle au volume V du grain :

- $KT > CV$: les petits grains ne participeront pas à l'aimantation rémanente, M_r sera due à la fraction des gros grains pour les quels $KT < E_a$, les moments de ces gros grains resteront bloqués sur la direction de facile aimantation mais le sens du champ magnétique précédemment appliqué.

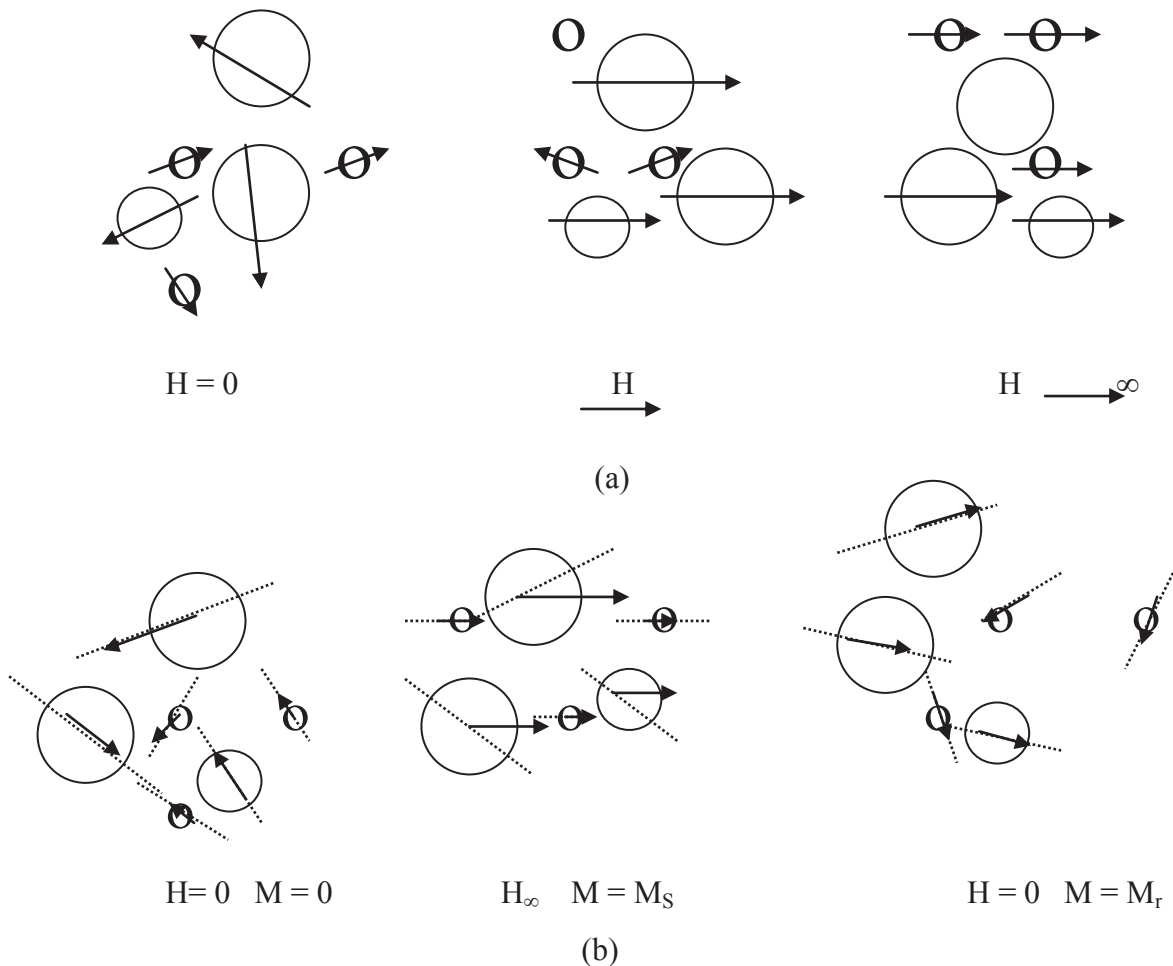


Fig. 2.7 : Mécanisme de l'aimantation dans un ensemble des grains ferromagnétiques
a) grains superparamagnétiques
b) grains nonsuperparamagnétiques (...représente la direction de facile aimantation).

Chapitre 3

Propriétés magnétiques

de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ pour $y = 1.20$ et 1.25

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies. 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.

3. Susceptibilité et aimantation magnétique

3.1. Protocole expérimentale

Les mesures d'aimantation en DC (direct current) et en AC (alternatif current) effectuées sur nos échantillons pulvérulents $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$, ont été réalisées sur un magnétomètre commercial MPMS-5S de type SQUID (**Superconducting Quantum Interference Device**). 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.

3.2. 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 :

$$\chi' = \chi \cos\phi \text{ et } \chi'' = \chi \sin\phi$$

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

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Le spinelle stœchiométrique 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.3.1, 3.2 et 3.3, 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 5K , c'est-à-dire dans un domaine de température qui couvre largement le maximum de χ . 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. 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 1Tesla , (fig.3.3). 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 θ_p : la température de Curie paramagnétique. Nous pouvons en déduire, un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 3.751\mu_B$ pour $H = 1\text{Tesla}$, très proche de la valeur spin seul de 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 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.3.4 et fig.3.5.

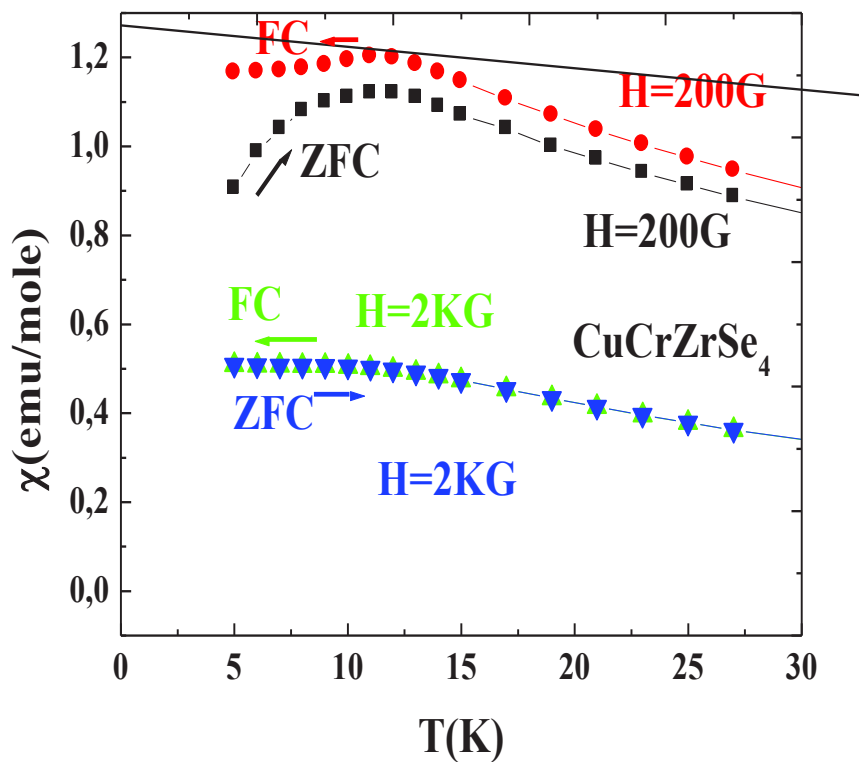


Fig.3.1 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de CuCrZrSe_4 dans le domaine 5-30K

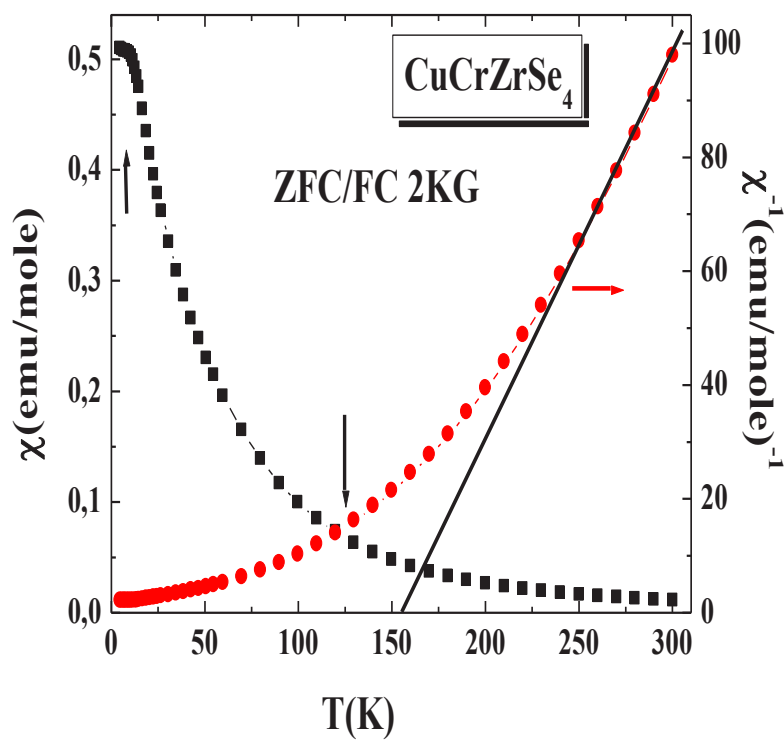


Fig.3.2 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de CuCrZrSe_4 pour $H = 2\text{KG}$.

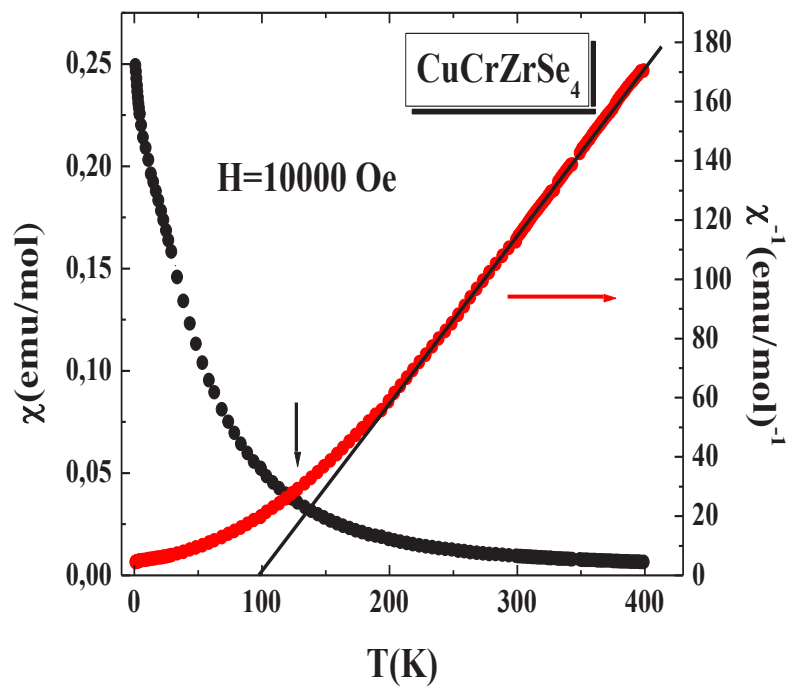


Fig.3.3 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique réciproque de CuCrZrSe_4 pour $H = 1\text{ Tesla}$.

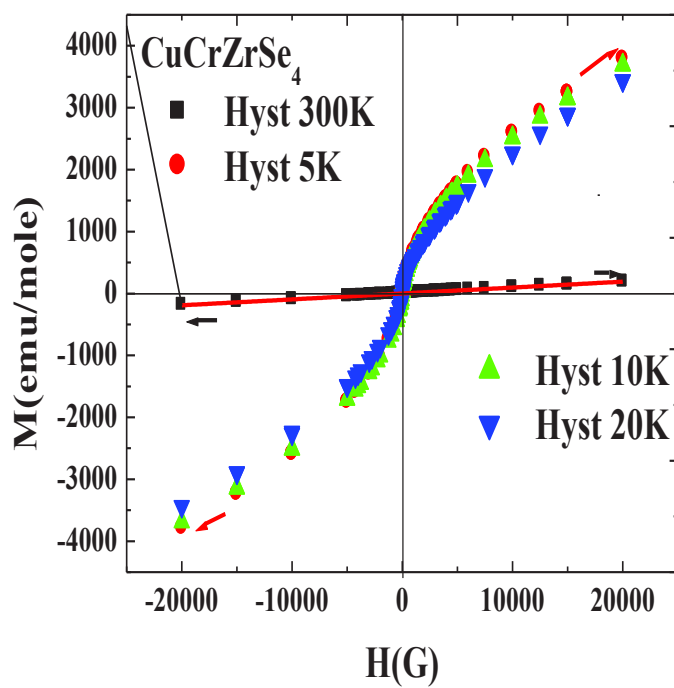


Fig.3.4: Variation de l'aimantation en fonction de H à différentes températures de CuCrZrSe_4 .

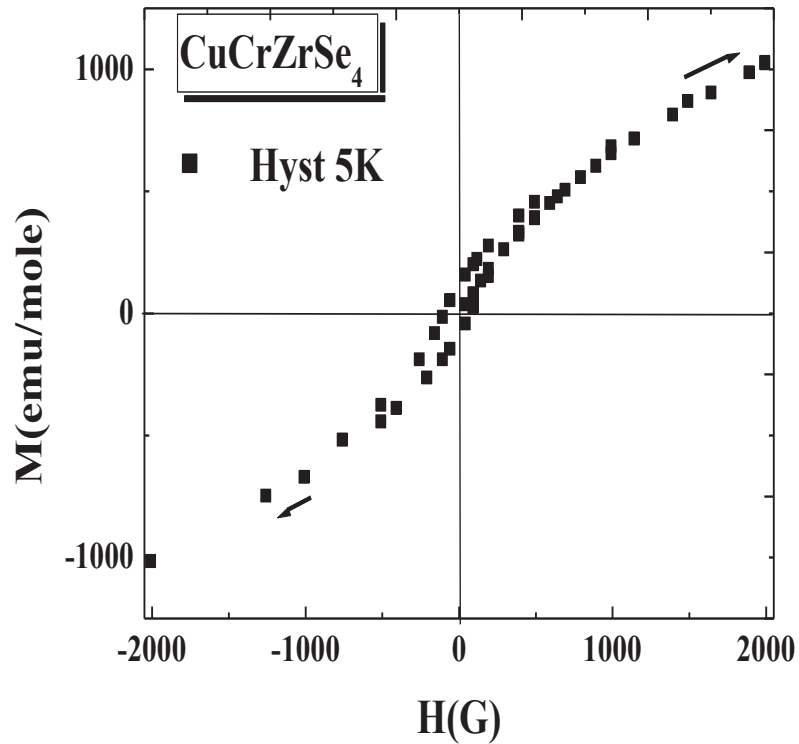


Fig.3.5: Variation de l'aimantation en fonction de H à de CuCrZrSe_4 à $T = 5\text{K}$

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.3.5). 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 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.

A tel point que la divergence ZFC-FC au dessous de 5K , exclut l'ordre ferromagnétique à basse température, constaté pour le composé homologue selenospinelle CuCrZrS_4 , indiquant la présence d'un comportement verre de spin. L'ordre magnétique dans le système 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 $T_g = 5K$. 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 $CuCr_2Se_4$. La configuration est reliée à la valence Cr^{3+} - 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 et antiferromagnétique. 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.

3.3.2. Les spinelles $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ($y = 1.20$ et 1.25)

Pour $y = 1.20$, Comme en témoigne la fig.3.6 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 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 χ lorsque T descend vers $7K$, participent à la structure magnétique à très basse température. Une tendance à la remontée de χ 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 χ est plus élevée. 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 : $\mu_{eff}=4.17\mu_B$ et une température paramagnétique de Curie positive $\theta_p=113.4K$ confirmant la prédominance des interactions ferromagnétiques pou $H=200G$ et $2KG$ (voir figs.3.7 et 3.9). Mais, elle n'est

pas suffisante pour masquer un éventuel comportement antiferromagnétique. L'ensemble des propriétés magnétiques des composés $M\text{Cr}_2^{3+}\text{X}_4$ ($M=\text{M}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) milite donc en faveur d'interactions CrXCr positives, ce qui signifie que le superéchange par l'intermédiaire de l'anion X l'emporte sur l'échange direct CrXCr . 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 [22].

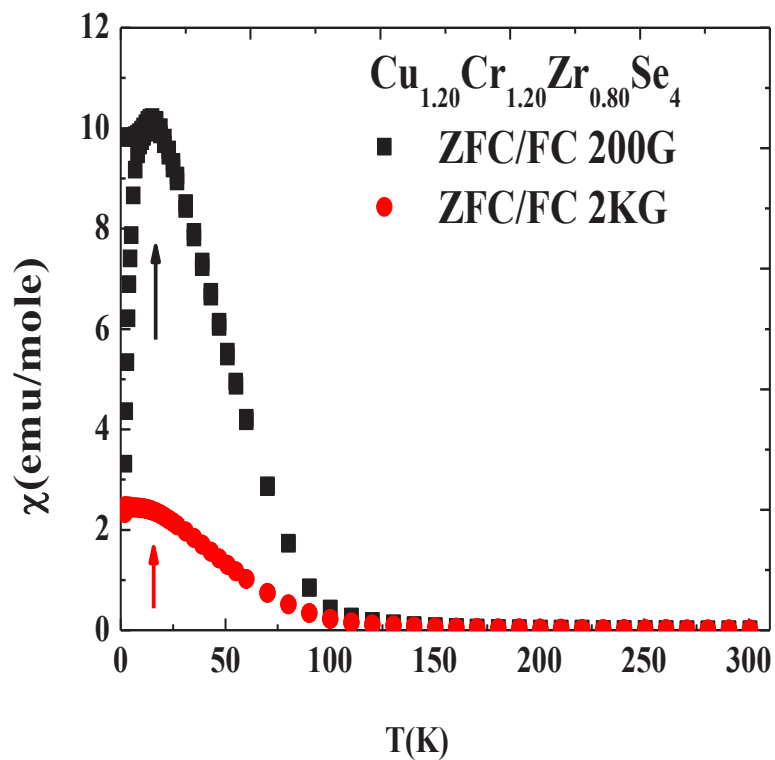


Fig.3.6 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

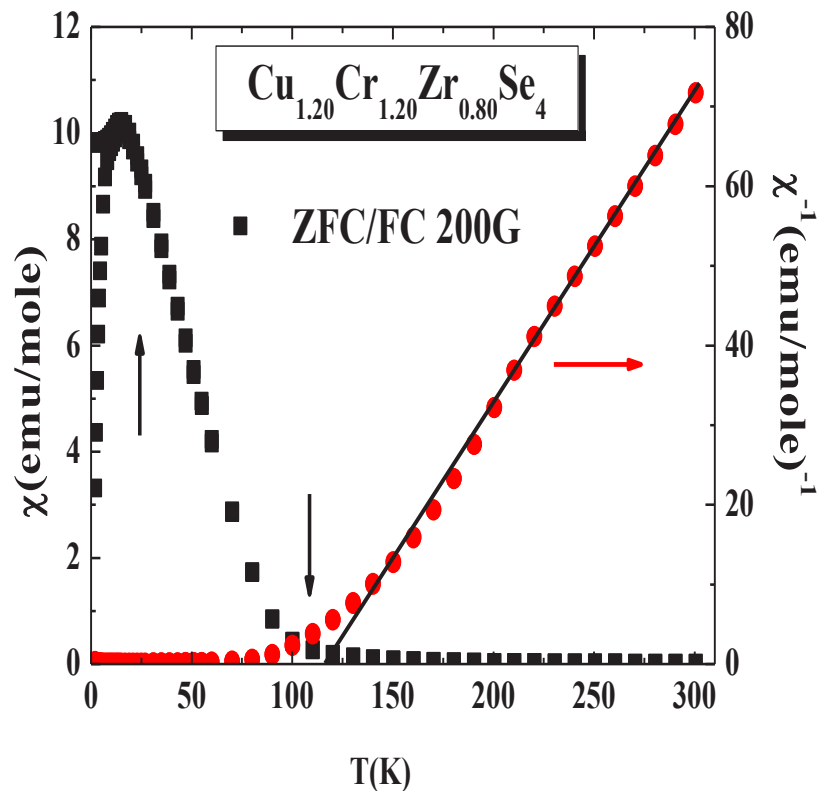


Fig.3.7 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ dans le domaine 2-30K

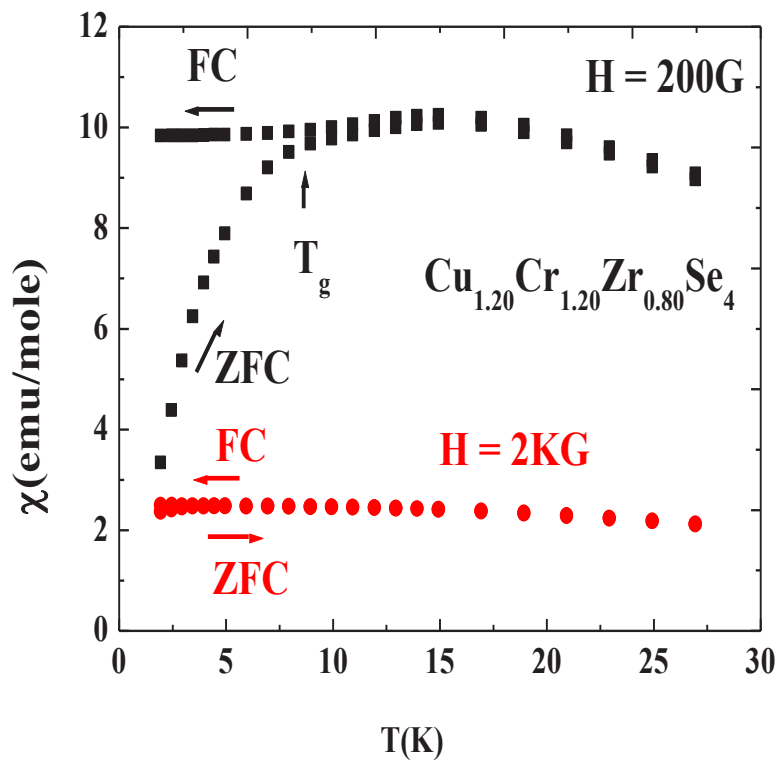


Fig.3.8 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ pour $H = 2000\text{G}$.

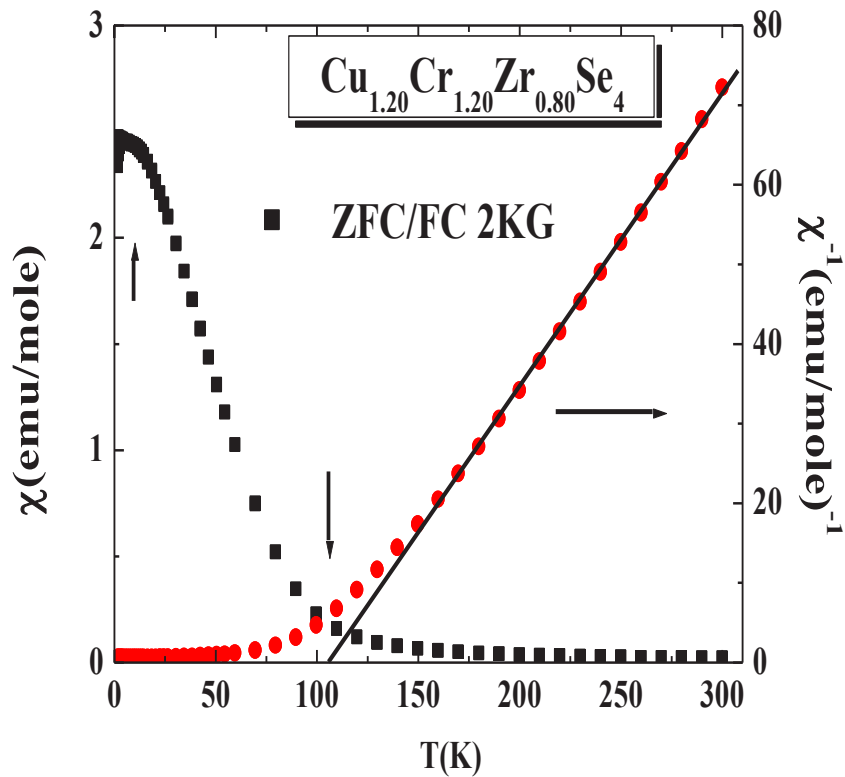


Fig.3.9 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$ pour 2KG.

L'observation de la figs.3.10 et 3.11 montre que la variation de l'aimantation en fonction du champ à $T=300K$ et $300K$, 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 $Cu_{1.20}Cr_{1.20}Zr_{0.80}Se_4$ 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 que le composé est un antiferromagnétique mal compensé en dessous de 5K (ferromagnétisme faible).

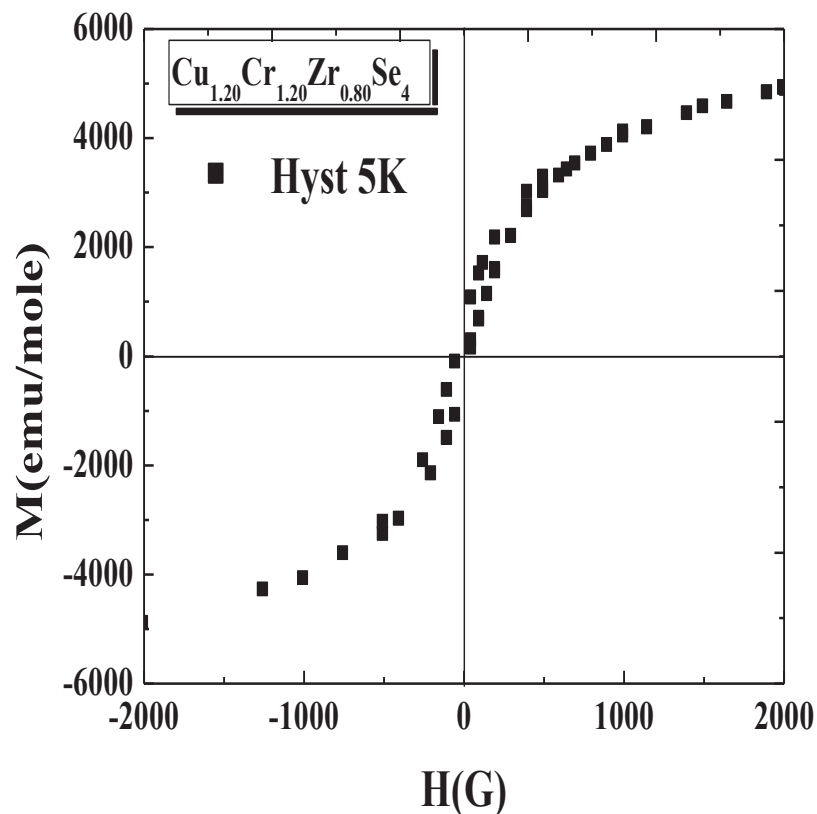


Fig.3.10 : Variation de l'aimantation en fonction de H de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

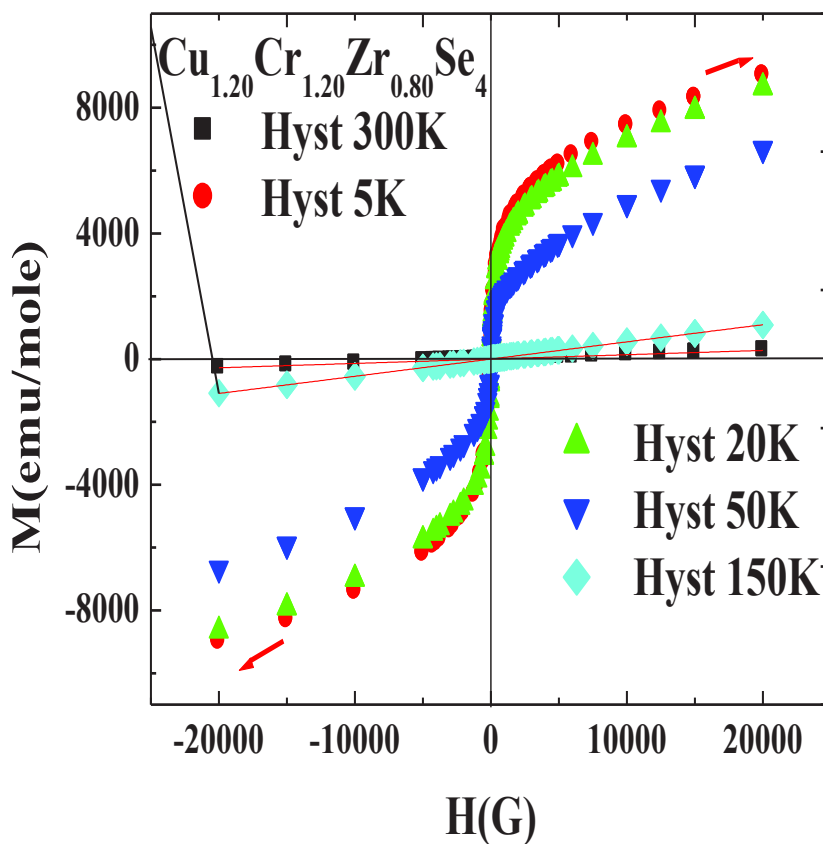


Fig.3.11 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

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.3.12). 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.

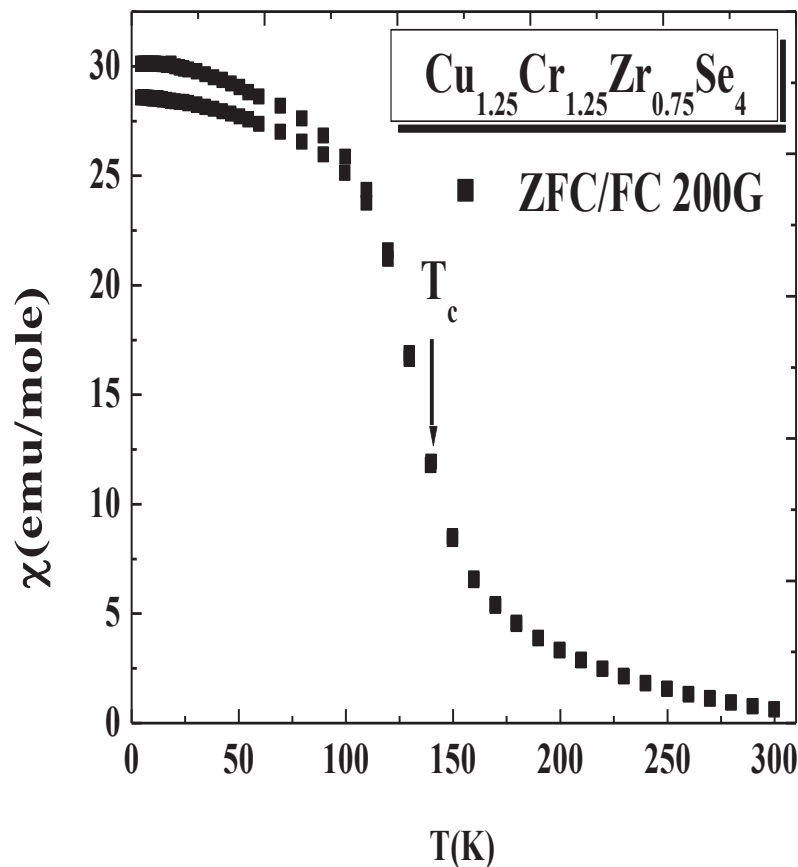


Fig.3.12 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

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 200Hz. La composante réelle de la susceptibilité alternative χ' augmente très rapidement entre 70K et 200K pour décroître lentement à des températures inférieures (fig.3.13). La transition observé atour de $T \sim 30K$ est plus large pour χ' indique un établissement à cette température d'un ordre magnétique. Aucune anomalie dans la courbe de χ'' n'est décelée, cela exclut la présence d'un ordre magnétique (absence de contribution χ'' de la susceptibilité alternative).

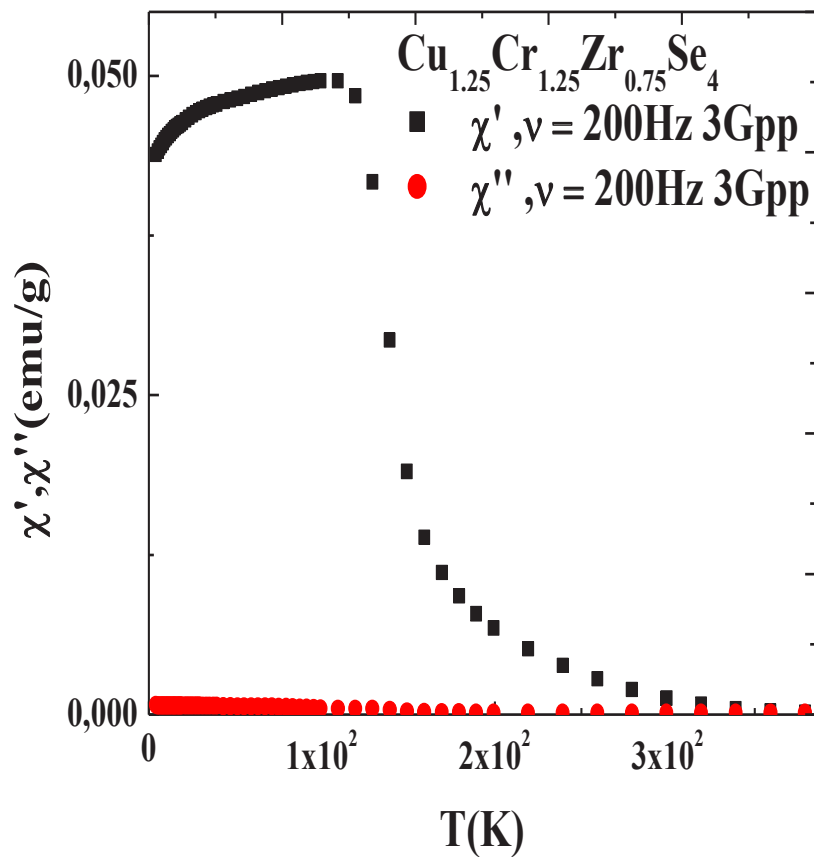


Fig.3.13 : Variation thermique de la susceptibilité alternative de $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$.

A $T = 5\text{K}$, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué est typiquement celle d'un composé ferromagnétique (figs.3.14 et 3.15) 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.3.15) 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.

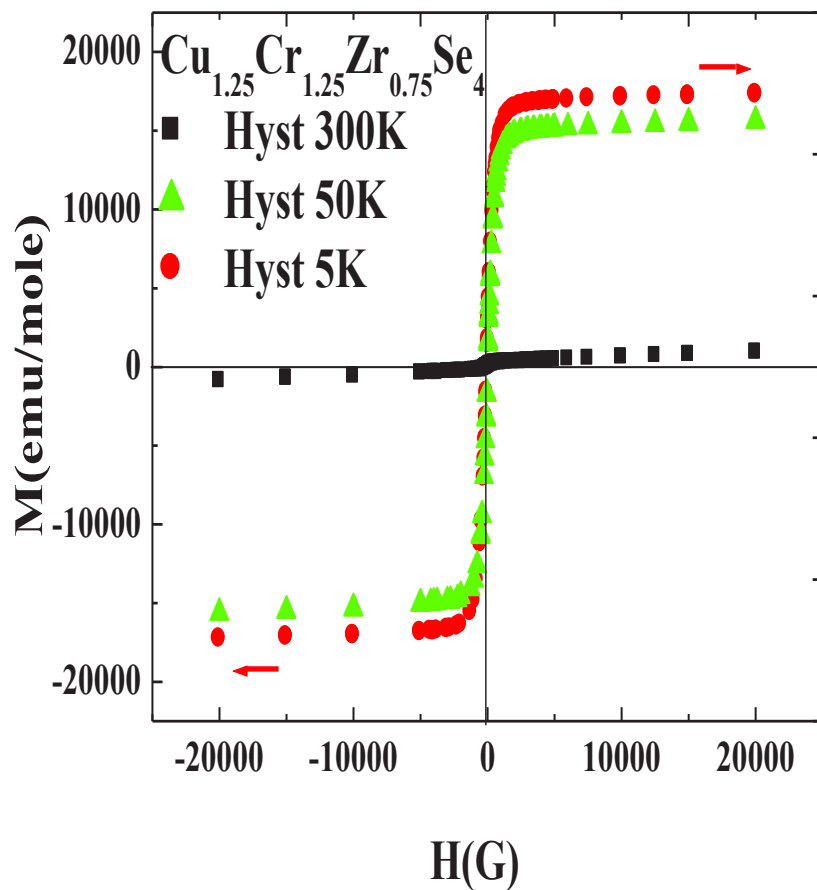


Fig.3.14. : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

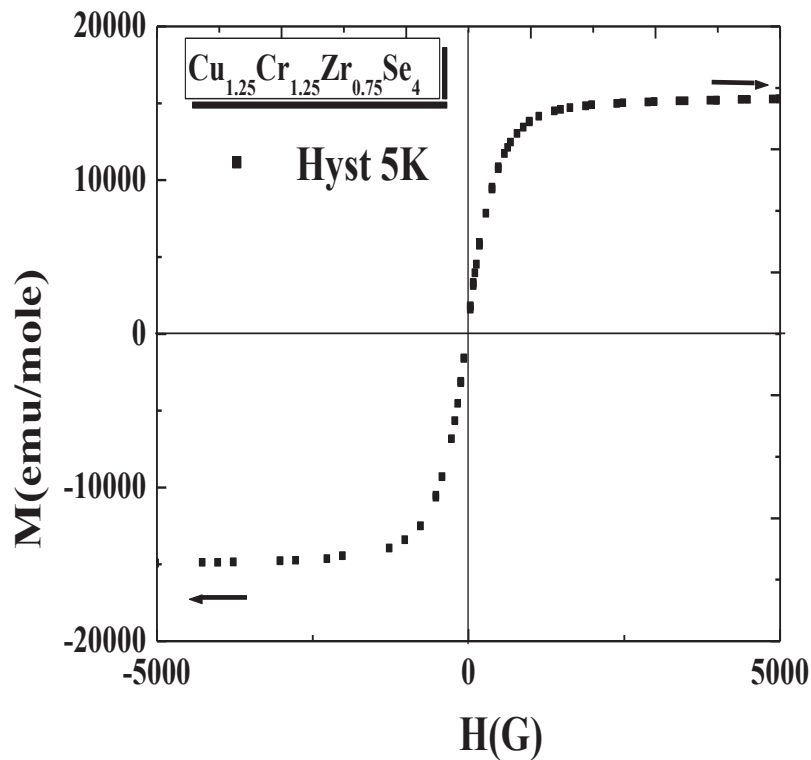


Fig.3.15 : Evolution de l'aimantation en fonction de H pour $Cu_{1.25}Cr_{1.25}Zr_{0.75}Se_4$ à $T = 5K$

De plus l'effet marquant pour tous ce système est qu'à $T = 5K$, l'aimantation à saturation est beaucoup plus importante que celle obtenue à $T = 50$ et $300K$. 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 croit. 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.

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 (dus à la compétition des interactions ferro-antiferromagnétiques).

Conclusion générale

Des mesures magnétiques (aimantation statique, et susceptibilité alternative au SQUID) effectuées sur des échantillons pulvérulents ont montré que nos phases sont ferromagnétiques. Néanmoins, des mesures de susceptibilité magnétique (statique), effectuées sur poudre nous ont permis de tester l'irréversibilité de la transition soit en mode isochoamp ou en mode isotherme. Les mesures de l'hystérèse magnétique ont été effectuées dans des champs allant jusqu'à 25000 G à différentes températures fixes (modes isothermes).

Enfin , nous pouvons conclure que nos phases au Zr-Se sont différentes de celles Sn-S, mis à part l'évolution du paramètre de maille qui montre qu'il y a bien du cuivre excédentaire dans la maille du spinelle. On est tenté de penser à un mélange de deux phases (phase ferromagnétique + paramagnétique), et puisque il n'y avait pas d'évolution de θ_p en fonction de y ni de μ_{eff} en fonction de y , il est clair que nous n'avons pas d'amas métallique comme pour CuCrSnS_4 .

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 de nos composés par diffraction de neutrons. 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 électronique.

Références bibliographiques

- [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] K.BELAKROUM, thèses de doctorat en sciences université Mentouri-Constantine (Avril 2009)