

**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 de Rayonnement**

**Spectroscopie et optoélectronique**

**Présenté par : TOUAHRI Souad**

**Thème**

**PROPRIETES MAGNETIQUES DES  
DEUX COMPOSES SPINELLE**

**$Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$  ET**

**Soutenu publiquement**

**Le:.../05/2015**

**Devant le jury :**

<b>Mr. R. GHERIANI</b>	<b>MCA</b>	<b>Président</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mme. K.BELAKROUM</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadreur/rapporteur</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mr. O.BENTOUILA</b>	<b>MAA</b>	<b>Examineur</b>	<b>UKM Ouargla</b>

**Année Universitaire : 2014/2015**



## *Remerciements*

*Nous remercions tout d'abord, notre dieu qui nous a donné la force pour terminer ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre directrice de mémoire Docteur Karima BELAKROUM, pour son aide et ses précieux conseils qu'elle a su nous donner.*

*Nous n'oublions pas de remercier, Messieurs Rachid GHERIANI, et Omar BENTOUILA d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Nos sincères remerciements vont à nos amies les étudiantes de la promotion de physique de rayonnement de l'année 2014-2015, chacun avec son nom.*



**Dédicaces**

## SOURIRE ALLAH UTERUS HUMAIN

*Je dédie ce travail :*

*Aux prunelles des mes yeux, les deux premiers  
amours de ma vie : mon père et ma mère*

*A mes frères : AZZ ALDIN - SAMIR -  
boulaars\_yense\_yacín - ABD ASATER -  
mossab - et à mes sœurs : SABAH, et ma famille  
- A toutes mes amis : , Nâbila , Fatouma , Hayat , farida  
, naïma, Khadra*

*- A tous ceux qui me connaissent de loin ou de près.*

*- A tous ceux qui m'ont aidé ;*

*A tous enseignants .*

*Souad touahri*



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Structure spinelle</b> .....	3
1.1. Description générale.....	5
<b>Chapitre 2 : Propriétés magnétiques des spinelles</b> .....	7
2. Propriétés magnétiques des spinelles.....	7
2.1 Couplages AB, BB et AA.....	9
2.2. Ferrimagnétisme colinéaire.....	10
2.3. Effet de la dilution magnétique.....	10
2.4. Semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques.....	11
2.5. Frustration géométrique.....	12
2.6. Frustration par le désordre.....	14
2.7. Les verres de spin.....	14
2.7. 1. Les verres de spin métalliques.....	14
2.7.2. Les verres de spin isolants.....	14
2.7.3. Les verres de spin Ising.....	15
2.8. Propriétés caractéristiques des verres de spin.....	15
2.8.1. Mesure de susceptibilité.....	16
2.8.2. Chaleur Spécifique.....	18
2.8.3. Diffraction de neutrons.....	18
2.8.4. La spectroscopie Mössbauer.....	18
2.9. La dynamique des verres de spin.....	18
<b>Chapitre 3 : Propriétés magnétiques de <math>\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4</math> pour <math>y = 1.05</math> et <math>1.15</math></b> .....	20
3. Propriétés magnétiques des phases $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ .....	20
3.1. Susceptibilité et aimantation magnétique.....	21
3.1.1. Protocole expérimentale.....	21
3.1.2. Principe de la mesure.....	21
3.2. Résultats et discussion.....	22
3.2.1. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$ .....	22
3.2.2. Les spinelles $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ( $y = 1.05$ et $1.15$ ).....	27
<b>Conclusion générale</b> .....	38
<b>Références bibliographiques</b> .....	39

## 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. 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  $\text{Eu}^{2+}$ , et antiferromagnétique entre seconds voisins. 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. 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.

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.

Le système formulé est  $\text{M}_y^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}\text{M}_{2-y}^{\text{IV}}\text{S}_4$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}$ ,  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}$ ) où les sites octaédriques accueilleraient 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  $\text{Cr}^{3+}$ , ainsi que l'existence de  $\text{Cr}^{3+}$  isolés paramagnétiques. Le système avait toutes les chances d'être caractérisé concernant l'obtention de verres de spin isolants.

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  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ . Les phases  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y^{\text{III}}\text{Zr}_{2-y}^{\text{IV}}\text{Se}_4$  sont tout à fait originales, les conséquences de la dilution, seraient alors tout autres que celles envisagées pour les systèmes  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y^{\text{III}}\text{Sr}_{2-y}^{\text{IV}}\text{S}_4$ . En effet, lorsque la dilution s'effectue de façon ordonnée, certaines interactions entre proche 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  $^4\text{A}_{2g}$  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 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 qui restent un champ de grands débats scientifiques.

Nous décrivons dans le deuxième 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  $y = 1.05$  et  $1.15$  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 : Structure spinelle

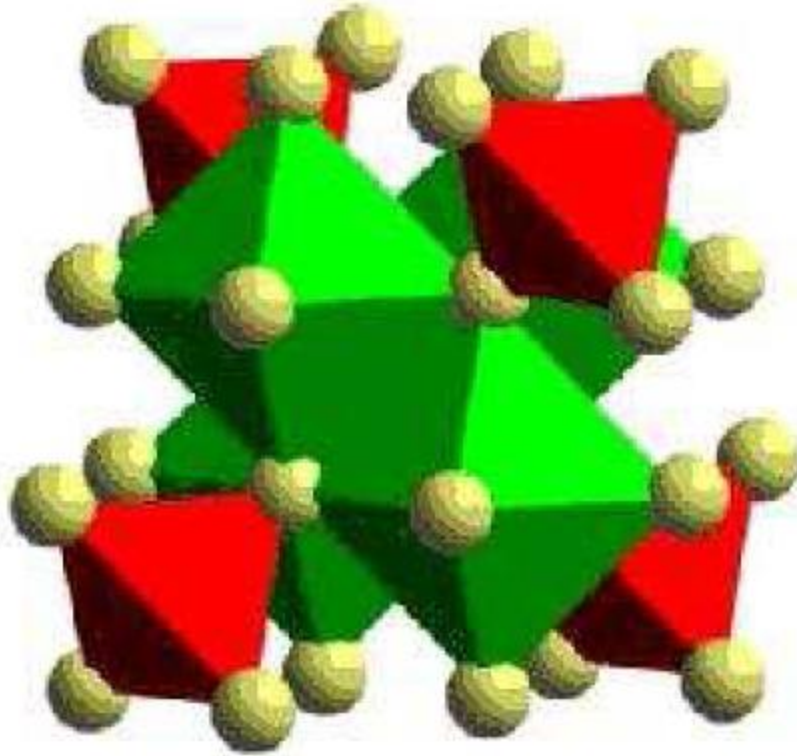
Les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [1, 2, 3, 4]. La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  possédant des cations occupant les sites tétraédriques 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 occupent les sites A et B. 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 préférentiels, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux.

D'autre part, les sites A de la structure spinelle deviendront actifs 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 [8].

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



**Fig.1.1: Illustration de la structure spinelle du composé  $\text{CuCrZrS}_4$  [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 sur structures 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. 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.

Nous nous sommes également intéressés à la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$  : 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].

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies [27,28, 29, 30]. 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  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$ ) pour  $y \geq 1$

## Chapitre 2 : Propriétés magnétiques des 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, puis nous décrivons plus particulièrement les semi-conducteurs magnétiques dilués et les semi-conducteurs 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, nous passons en revue les différentes caractéristiques expérimentales des verres de spin.

### 2. 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 [44]. 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 [45]. 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 [46,47].

Plusieurs études ont montré que les composés inorganiques, avec la structure spinelle  $AB_2X_4$ , ont fasciné des physiciens pendant beaucoup d'années [48], 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, l'antiferromagnétisme coopératif, le fermion lourd et l'ordre de charge [49]. 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 peut adopter un grand nombre de

modèle d'ordre de charge [50]. Le réseau tétraédrique dans la structure spinelle provoque la frustration géométrique quand les ions occupant les sites B sont magnétiques. Les états électroniques et magnétiques réalisés dans un environnement si complexe sont souvent multi-dégénérés et fortement fluctuer [51].

A cause de ces complexités, un certain nombre de propriétés des spinelles demeurent mal compris. Les spinelles sont donc, des sujets importants de la recherche dans la physique des matériaux fortement corrélés [52]. 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'une importance technologique substantielle [53]. Des sujets concernant les oxydes de métaux de transition de type spinelle s'inscrivent dans une double thématique [54] :

- 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 [55,56,57] ont porté sur :

- 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. [57]. 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 [58]. 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 [59]. 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 [60]. 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.

## 2.1 Couplages AB, BB et AA

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super échange. Le relai du couplage de super échange est l'anion  $\text{O}^{2-}$  [61]. 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 [62]. 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, 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 super échange 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.

## 2.2. 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  $j$  [63]:

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

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 ( ${}^6\text{A}_{1g}(\text{O}_h)$ ). 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  $3.17\mu_B$  [63]. 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.

### 2.3. 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  $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}_2]_B\text{O}_4$ , 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 [64].

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 [65]. 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  $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}_2]_B\text{O}_4$ , spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau [66]. 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 ». 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. «La dilution magnétique» entraîne différentes catégories d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état «verre de spin».

#### 2.4. Semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semi-conducteur) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteur 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 semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes :

- Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique, EuS,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  par exemple,
- Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  par exemple.

Les différentes familles de semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites.

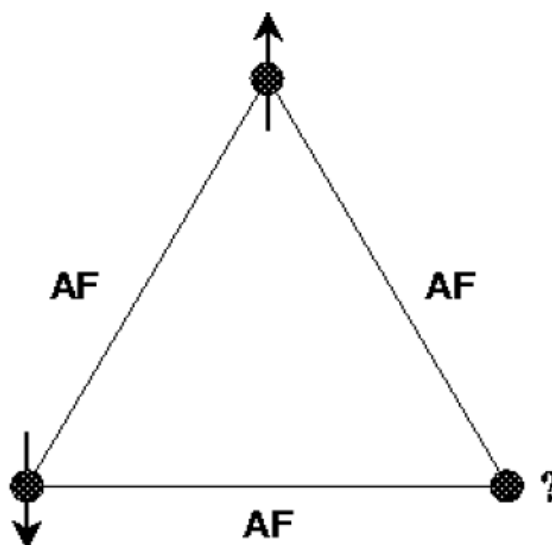
Les chalcogénures à base de chrome ( $\text{ACr}_2\text{X}_4$ ,  $\text{A}=\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  et  $\text{X}=\text{S}$  ou  $\text{Se}$  par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  ou le  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ferrimanétique [56]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et le super échange antiferromagnétique  $\text{Cr-X-X-Cr}$  à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euporium ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ) ont été étudiés dès les années 60. 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 semi-conducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super échange [67].

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. 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.

## 2.5. Frustration géométrique

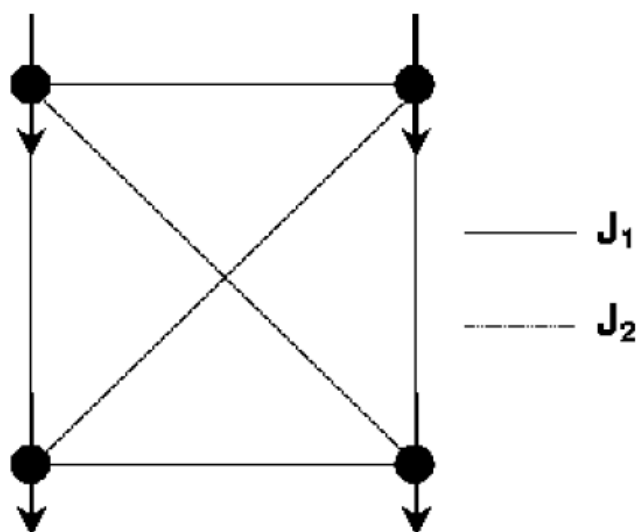


**Fig.2.4 : Exemple de système géométriquement frustré : le réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétiques**

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)

Un exemple du même ordre pour illustrer cette fois-ci une 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**

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 [68]. Dans la suite, nous nous focaliserons exclusivement sur la frustration par la géométrie du réseau.

## 2.6. 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 : les nœuds de ce réseau sont tous occupés par un spin, il n'ya 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 [69], 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.

## **27. Les verres de spin**

### **2.7.1. 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 s'aligner avec lui. Plus précisément, les interactions entre les spins sont de type oscillant RKKY [70] .

### **2.7.2. 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. Un isolant, ne possédant pas d'électrons de conduction, peut donc devenir un verre de spin.

Le super échange 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 super échange 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.

### **2.7.3. 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.

## 2.8. Propriétés caractéristiques des verres de spin

Cette section ne prétend pas établir une liste exhaustive des propriétés expérimentales des verres de spin, mais 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.

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' $\text{AuFe}$  par V. Cannella et J.A. Mydosh. Leur interprétation repose sur l'existence d'une transition de phase. 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

### 2.8.1. 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 :

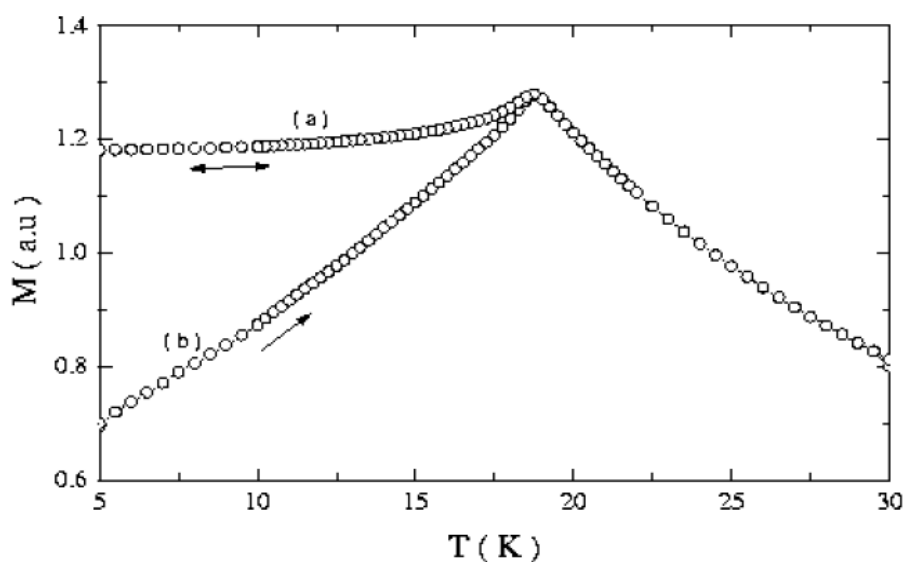
$$\chi = c / (T - \theta) = N \mu_B^2 g^2 J(J+1) / 3k_B (T - \theta)$$

#### • $T \sim T_g$

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. 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. 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. 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  $\chi$  :

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

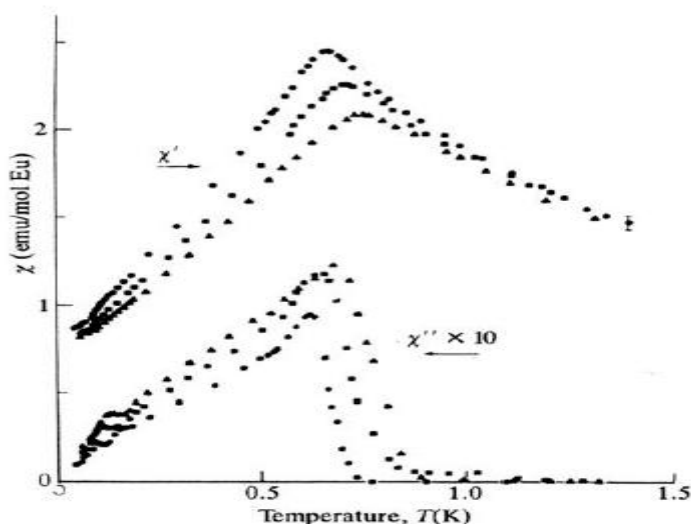


**Fig.2.10 : Aimantation (a) : FC et (b) : ZFC en fonction de la température sous  $H=5G$  dans le cas du CuMn 3%**

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. [71]. 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.



**Fig.2.12 :** *Dépendance en température des parties réelles (en haut) et imaginaire (en bas) de la susceptibilité alternative d'un échantillon de  $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$*

### 2.8.2. 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 n'est mise en évidence. 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.

### 2.8.3. 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.

#### 2.8.4. 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.

#### 2.9. 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  $T_g$ .

### Chapitre 3 : Propriétés magnétiques de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ pour $y = 1.05$ et $1.15$

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies [72]. 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  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  ( $M = \text{Ti}, \text{Sn}$ ) pour  $y \geq 1$ .

#### 3. 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 [73] sur les composés  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$  ( $M = \text{Ti}, \text{Sn}$ ), 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.

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. 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  $y$  ( $y = 1.05$ , et  $1.15$ ), par mesure de la susceptibilité, l'aimantation. Pendant et indépendamment de notre travail, des résultats concernant les selenospinelles ont été publiés [74]. Bien entendu, nous en tiendrons compte dans notre discussion.

### 3.1. Susceptibilité et aimantation magnétique

#### 3.1.1. 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.

#### 3.1.2. 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 :

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

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.

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. 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.4.1 et 4.2, que pour les mesures ZFC, et FC pour  $H = 200G$ , les courbes sont identiques pour  $T > 150K$ . En revanche, pour  $T < 150K$ . 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  $\chi$ . De plus, pour  $H = 2KG$ , 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  $5K \leq T \leq 300K$ . 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.3.1, et 3.3). 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  $2 \leq T \leq 400K$ , le champ magnétique étant de  $1Tesla$ , (fig.3.4). 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  $\mu_{eff} = 3.751\mu_B$  pour  $H = 1Tesla$ , très proche de la valeur spin seul de  $Cr^{3+}$  ( $3.87 \mu_B$ ), et une valeur moyenne de  $\theta_p = 106K$ . Ainsi pour  $H = 200G$ ,  $\mu_{eff} = 3.69\mu_B$ , avec  $\theta_p = 164.8K$ . 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.3.5.

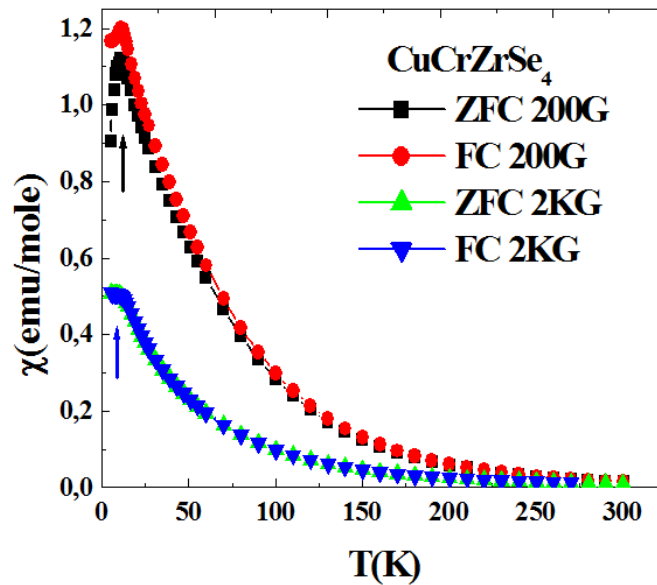


Fig.3.1 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

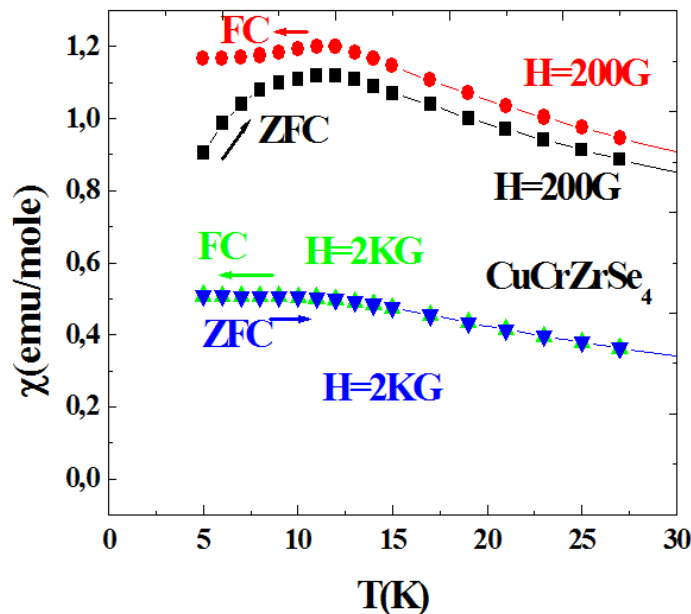


Fig.3.2 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CuCrZrSe}_4$  dans le domaine 5-30K



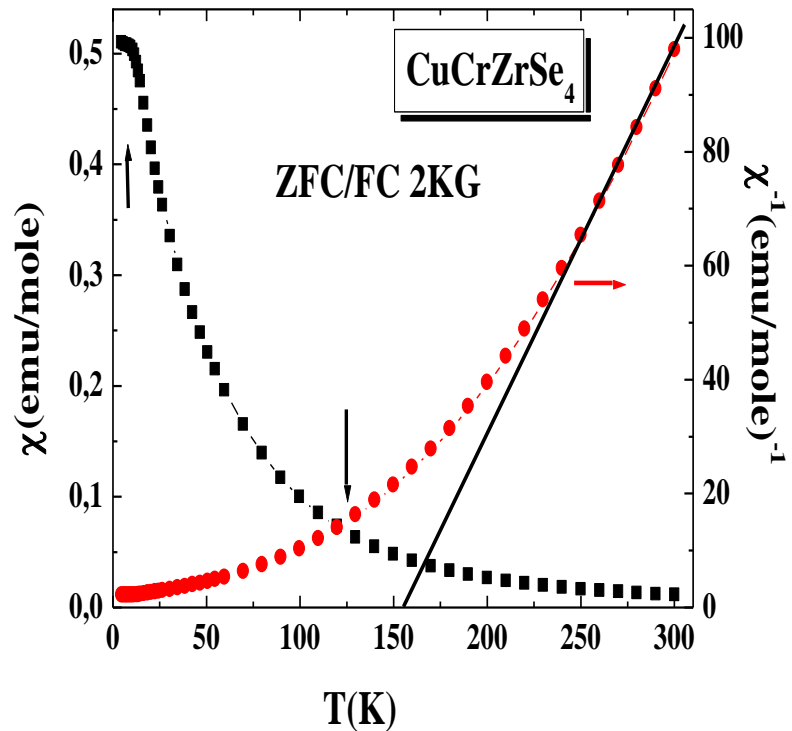


Fig.3.3 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $CuCrZrSe_4$  pour  $H = 2KG$ .

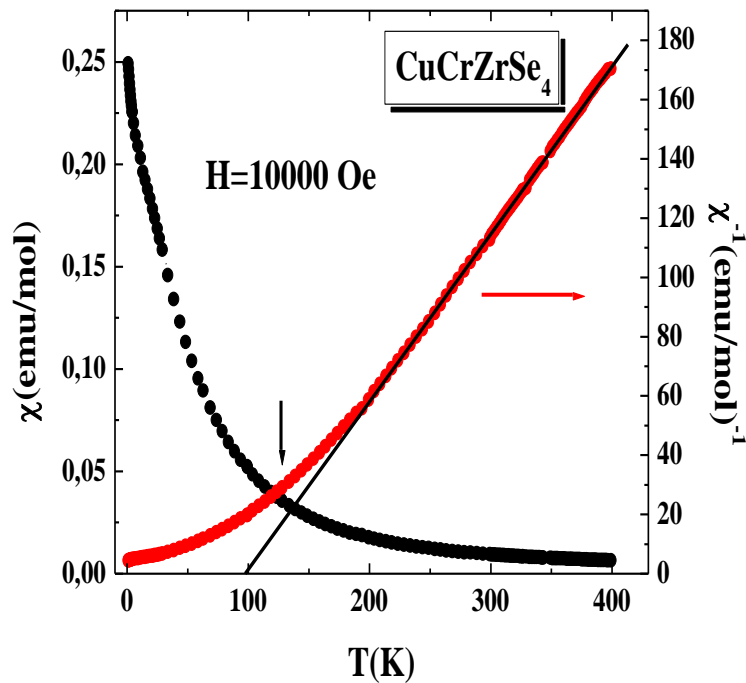


Fig.3.4 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique réciproque de  $CuCrZrSe_4$  pour  $H = 1Tesla$ .

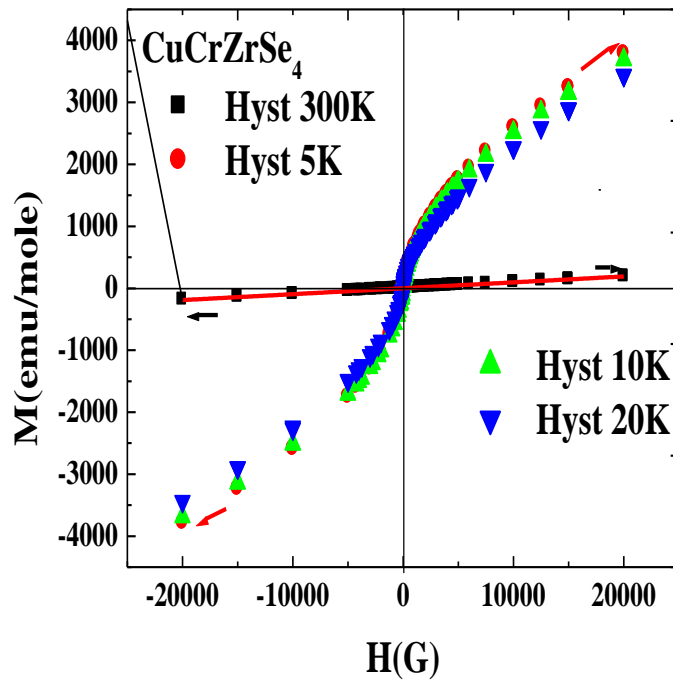


Fig.3.5: Variation de l'aimantation en fonction de  $H$  à différentes températures de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

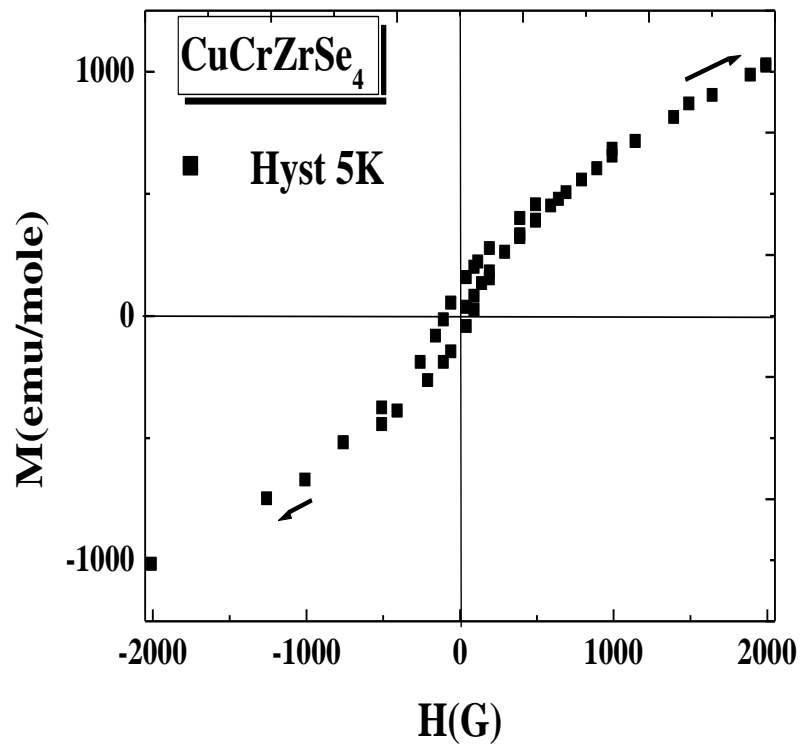


Fig.3.6: Variation de l'aimantation en fonction de  $H$  à de  $\text{CuCrZrSe}_4$  à  $T = 5\text{K}$

A  $T = 300K$ , la variation est linéaire. Les mesures à basse température montrent un écart à la linéarité de  $M = f(T)$  et à  $T = 5K$  (fig.3.6). 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 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 [75,76]. 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.

### 3.2.2. Les spinelles $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ( $y = 1.05$ et $1.15$ )

•  $y = 1.05$ , Nous pouvons observer sur la figs.3.7, 3.8 et 3.9 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. L'augmentation des aimantations FC et ZFC lorsque la température diminue, est beaucoup moins prononcée. 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  $y$ .

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  $\theta_p = 96.2\text{K}$ .

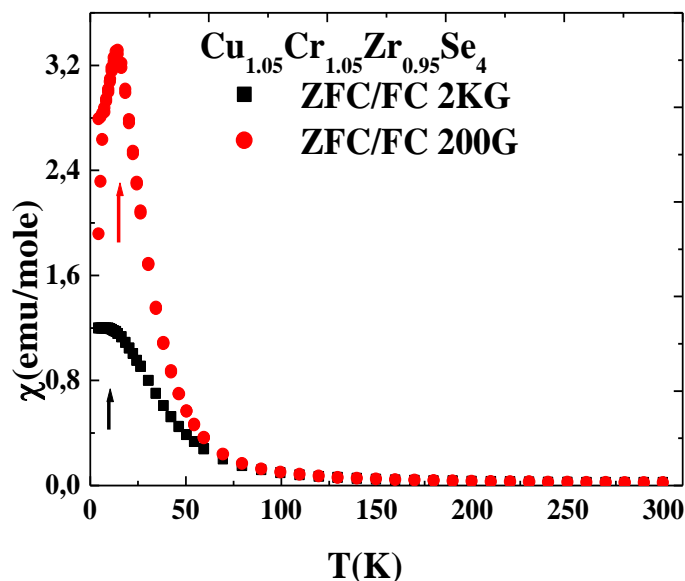


Fig.3.7 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ .

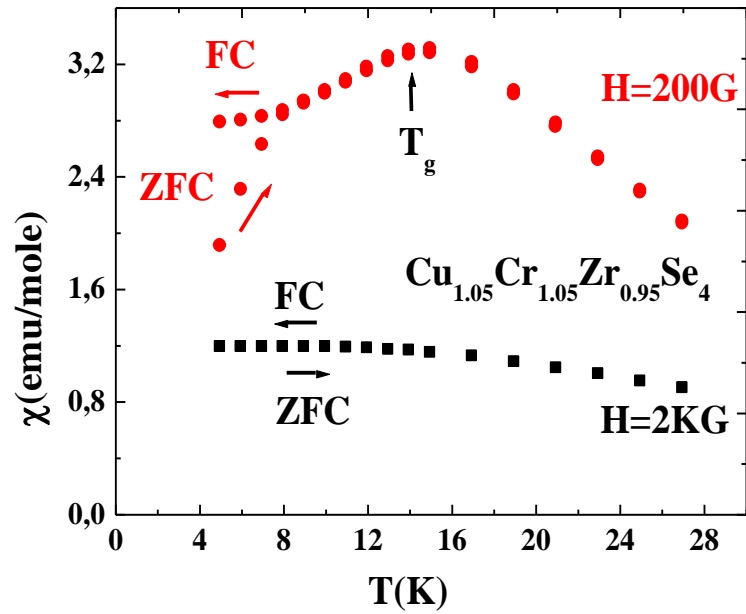


Fig.3.8 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  dans le domaine 2-30K

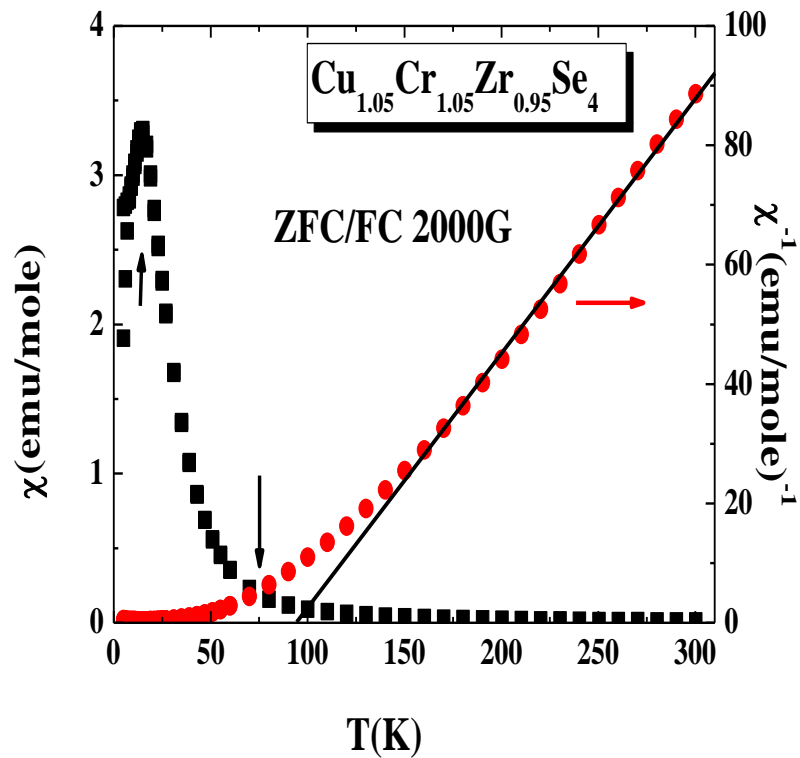


Fig.3.9 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  pour  $H = 2000\text{G}$ .

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.3.10.

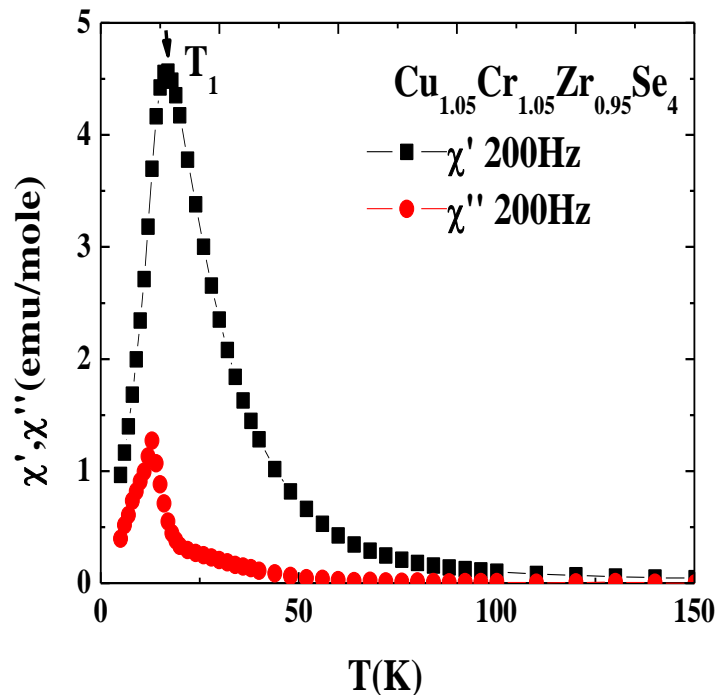


Fig.3.10 : Variation thermique de la susceptibilité alternative de  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$

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

- La première se traduit par un pic de  $\chi'$  à  $T_1 = 30$  K 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  $T_1 = 30\text{K}$ , 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.3.11. Pour  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{1.95}\text{Se}_4$  à  $T = 5\text{K}$ . On observe une boucle d'hystérèse indiquant la présence d'interactions ferromagnétiques ou ferrimagnétiques (fig.3.12). Néanmoins l'absence de saturation à  $T = 5\text{K}$  et  $H = 2000\text{G}$ , 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

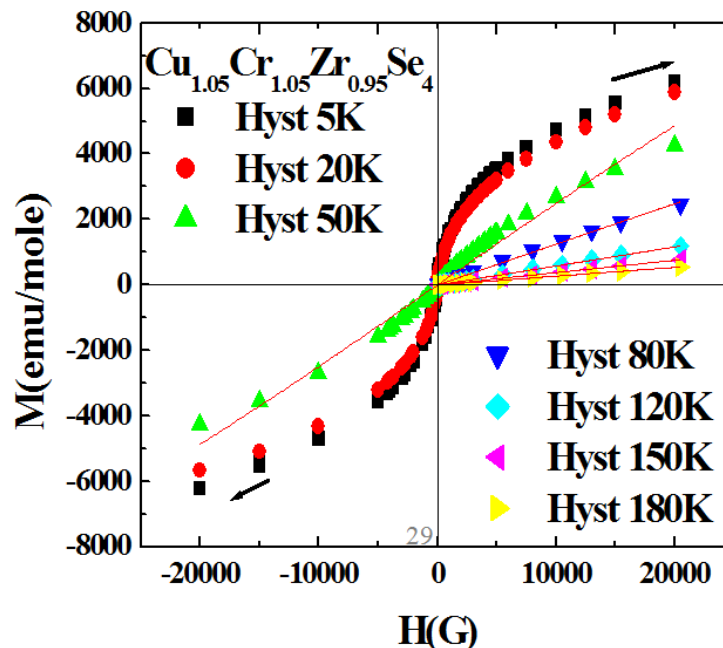
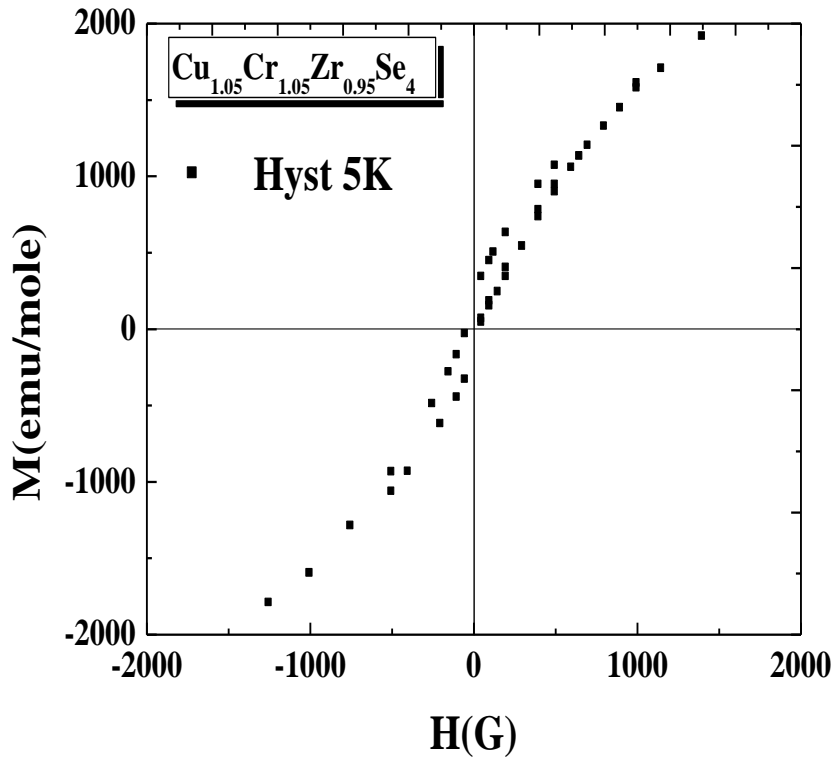


Fig.3.11 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  à différentes températures pour  $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$



**Fig.3.12 : 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.3.13 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 ( $H = 2KG$ ), la courbe  $\chi = f(T)$  ne fait apparaître qu'un épaulement, ainsi les deux branches  $\chi_{ZFC}$  et  $\chi_{FC}$  sont identiques. Tandis qu'à bas champ ( $H = 200G$ ), et à basse température, nous observons une anomalie distincte entre FC et ZFC présentant un maximum vers  $T = 14K$ . En parallèle, on observe une chute rapide de l'aimantation ZFC (fig.3.14). 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  $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$  pour  $x = 0.85$  [76,77].

Sur la fig.3.15, sont tracées la variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  à  $2KG$  respectivement. Au dessus de  $150 K$ , la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  suit une loi de Curie-Weiss, conduisant au moment effectif  $\mu_{eff} = 4.25\mu_B$  pour  $H = 2KG$ , ainsi qu'une valeur moyenne de  $\langle\theta_p\rangle = 131.3K$ .

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour l'échantillon  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  est représentée sur la fig.3.16 et fig.3.17. 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 pin » (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).

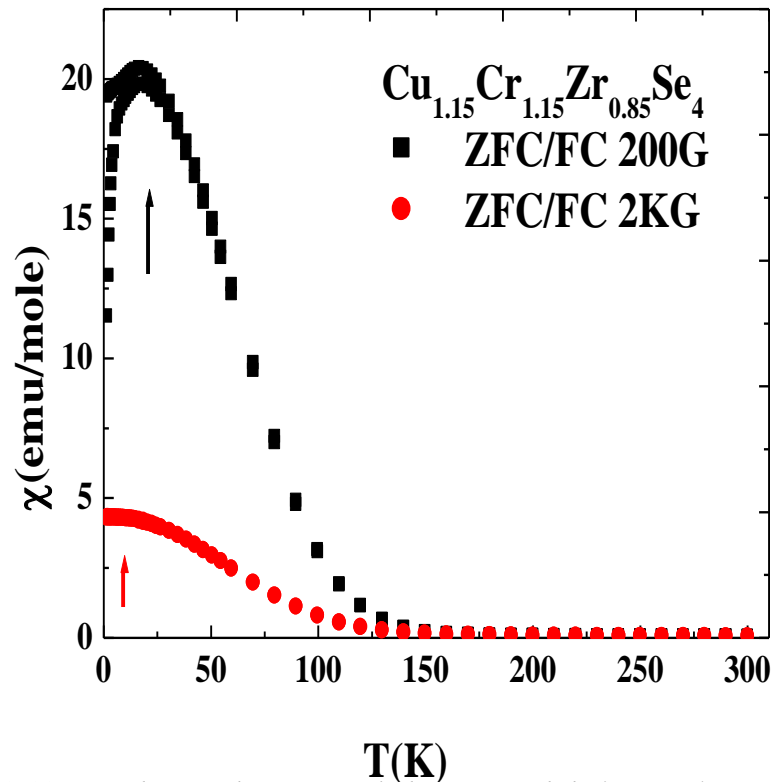


Fig.3.13 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

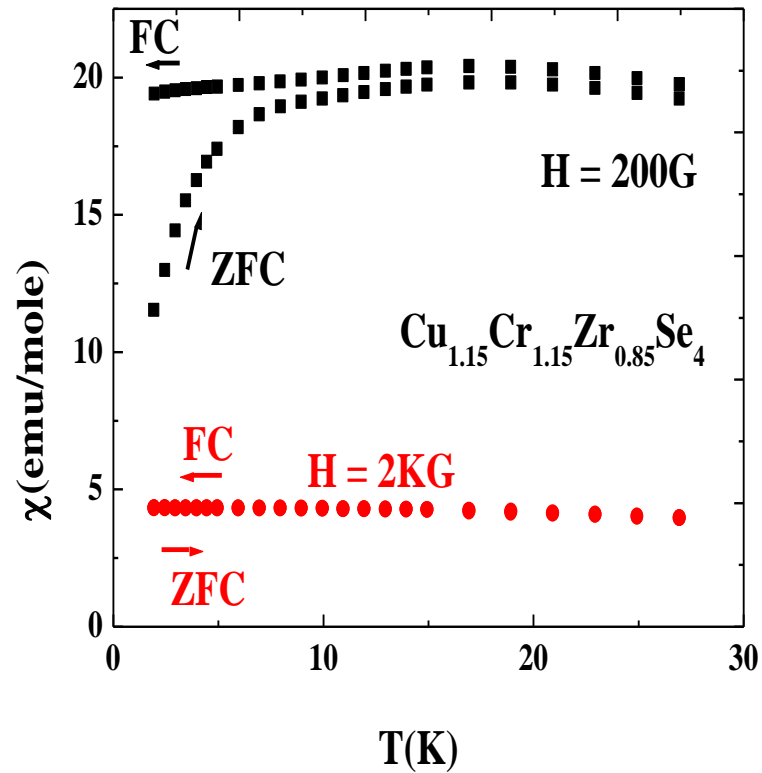


Fig.3.14 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  dans le domaine 2-30K

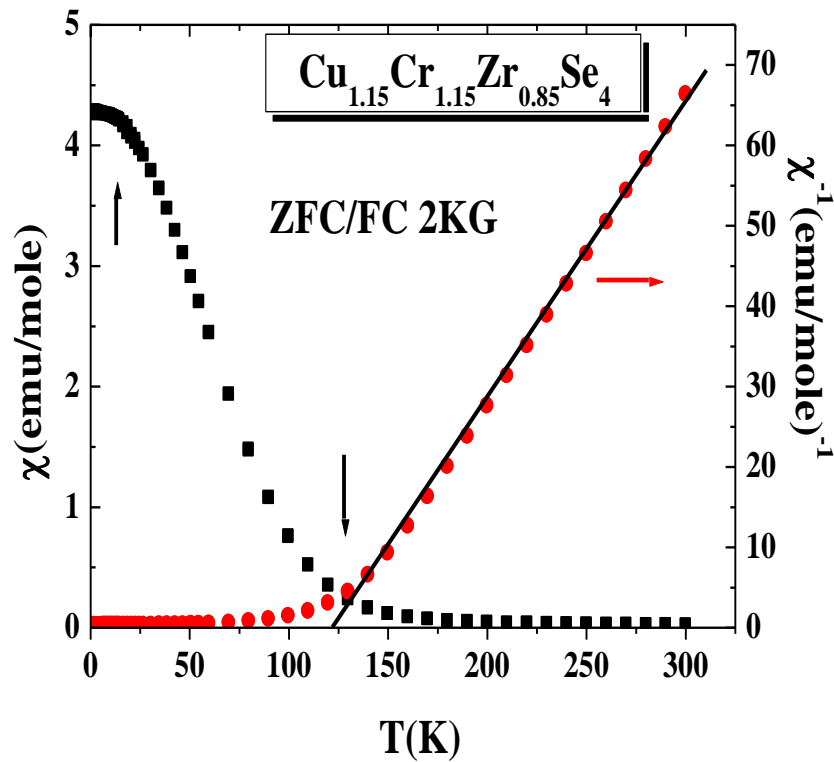


Fig.3.15 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  pour  $H = 2000G$ .

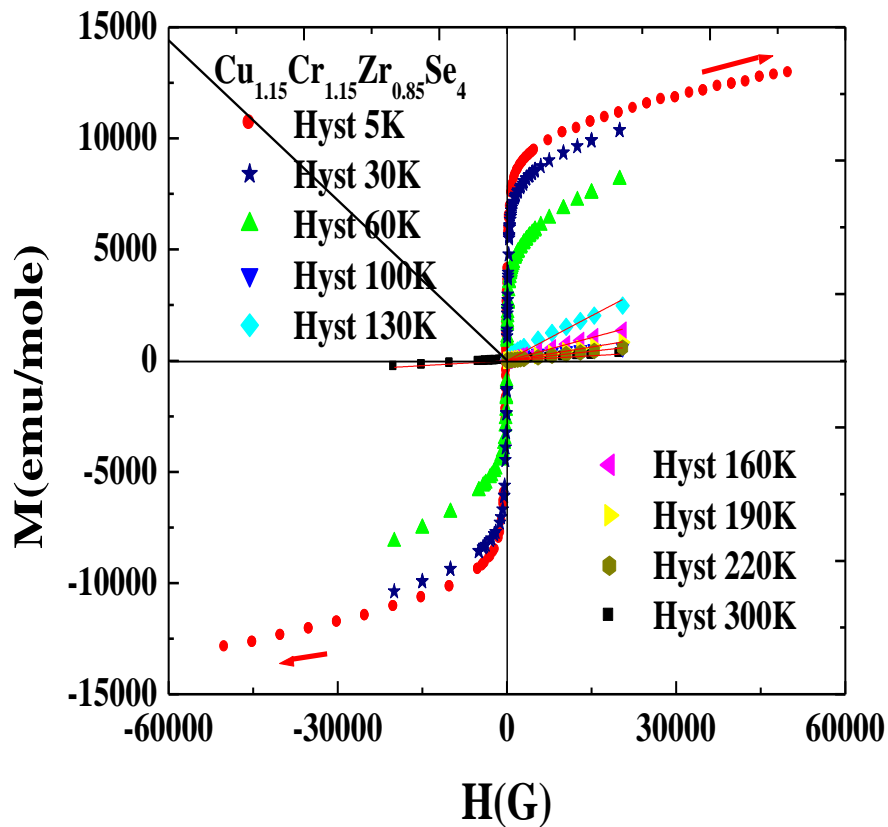


Fig.3.16 : Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  A différentes températures pour  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$

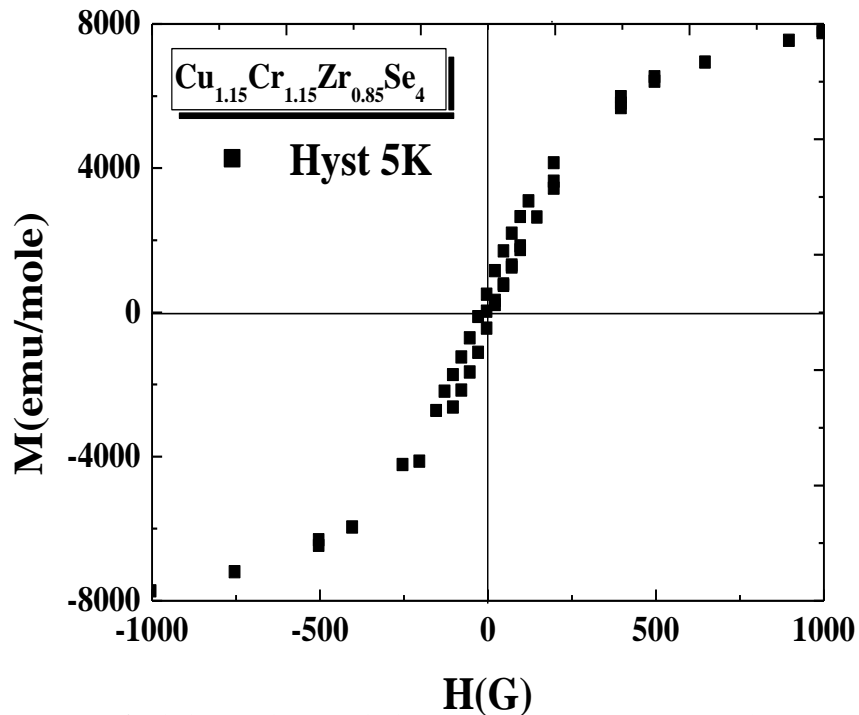


Fig.3.17 Evolution de l'aimantation en fonction de  $H$  pour  $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$  à  $T = 5K$

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  $y = 1.00, 1.15$ ) 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. L'allure des courbes de l'aimantation des différents échantillons est clairement différente, ce fait est en relation directe avec les modifications structurales.

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 permettent de dégager un certain nombre de tendances générales :

#### ◆ 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. Dans les verres de spins, la susceptibilité est sensible à  $H_{\text{appl}}$  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 supérieur 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.

## Conclusion générale

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

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  $\text{CuCrZrSe}_4$ . 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. 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] 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. Llobet Y. 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. Lett.* 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. Alloys 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, K. Zaghbi, F. Gendrona, A. Mauger, C.M. Julienna, *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. Ishibahi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, & K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 949, (2000).
- [77] K.BELAKROUM, theses de doctorat en sciences université Mentouri-Constantine (Avril 2009)
- [78] J. H. Westbrook & R. L. Fleister – Intermetallic Compounds Principales and Practice– Vol. 2. Ed. Westbrook and Fleischer (England 1995).

**Résumé :** 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, 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.

**Mots clés :**  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  système spinelle, comportement verre de spin, mesures SQUID.

الخواص المغناطيسية للمجمعين والإسبنيل

$\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  و  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

**ملخص:** الخصائص المغناطيسية للنظام  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $y = 1.05, 1.15$ ) تم تحديدها باستخدام SQUID في نطاق درجات الحرارة 2-300 كالفن ورنين الإلكترون البارمغناطيسي 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 الونين للإلكترون البارمغناطيسي يتكون من سطر واحد بسبب Cr(III) في المواضع B

**الكلمات المفتاحية :**  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ، بنية السبينال، سبين الزجاج ، القياسات SQUID.

## MAGNETIC PROPERTIES OF TWO SPINEL COMPOUNDS

$\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$  AND  $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

**Abstract:** The magnetic properties of the spinel-system  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $y = 1.05$  and  $1.11$ ) were performed using the SQUID magnetometer in the temperature range 2-300 K, It turned out, the statistical nature of the substitution of nonmagnetic ions of zirconium, located in the crystallographic sites of the magnetic chromium ions, if that involves a frustration in the orientations of the magnetic moments, therefore the appearance of a spin-glass-like behavior.

**Keywords:**  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ -spinel system, spin glass behavior, SQUID measurements