

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 : Fadila MAHAMEDDI & Aicha MELIA

Thème

**Etude des propriétés magnétiques dans les composés
 $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ et $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ spinelles
par résonance paramagnétique électronique**

Soutenu publiquement

Le:25/05/2017

Devant le jury :

Mr.KE.AIADI

PrPrésident

UKM Ouargla

Mme. K.BELAKROUM

MCAEncadrante

UKM Ouargla

Mme.M.BATOCHE

MAAExamineur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers notre directrice de thèse Docteur **Karima BELAKROUM** qui a dirigé mon mémoire avec enthousiasme.

Nous sommes très honorés que Monsieur **AIADI Kamel**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.

Nous sommes extrêmement reconnaissantes à Madame **BATOUCHE Mouna** Maître-assistant chargé de cours à l'université Kasdi Merbah-Ouargla pour avoir pris part au jury.

Dédicace :

Je dédie ce mémoire à :

À mes chers parents "AbdElrahman et Halima"

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À Mes frères "AbdElnoor, Mouhammed et Youness" et sœurs

"Chahrazed, Afaf, Khaoula, Meriem et Rofayda " qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

À mes grande-mères et mes grand-pères et mes chers oncles et tantes

À ma chèrebinôme " Aicha"

À mes chères et adorables amies

"Imene, Bouthaina, Madjeda, Djouhaina, Amira, Khaoula, Fatima, Nassima, Ikram

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

À ma encadrante Mme Belakroum

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Pour chaque début il y a une fin, et ce qui beau dans toute fin c'est la réussite et l'atteinte du but.

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

Amon très cher grand-mère.

A ma très chère mère, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

Amon très cher père, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A tous mes frères : walid, mahdy, djad.

A mes sœurs: nadjet, hayat, karima

A toute ma grande famille, melia

*A mes meilleurs amis hakima, fatima, iman, madjda
, bouthaina, ciham, roukaya, houda, khadija, zahra.*

*A la fin je dédie très chaleureusement ce mémoire à ma collègue
Mhammedi fadila*

A Tous ceux que j'aime.

Melia aicha

Sommaire

Introduction générale.....01

Chapitre premier : La structure spinelle

1.1.Description de la structure spinelle02

1.2. Propriétés magnétiques des spinelles.....02

1.2.1.Effet de la dilution magnétique05

1.2.2. Couplages AB, BB et AA.....06

1.2.3.Semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques.....07

1.2.4 Ferrimagnétisme colinéaire.....08

1.2.5. Frustration géométrique.....08

1.2.6. Frustration par le désordre09

Chapitre 2: La résonance Paramagnétique Electronique

2.1. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E10

2.1.1. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E10

2.1.2. Origine de la largeur de raie et de sa forme14

2.1.3. Les mécanismes contribuant à la largeur de raie R.P.E.....14

Chapitre 3:Résultats et discussion

3.1.Propriétés magnétiques des phases $Cu_yCr_yM_{2-y}S_4$16

3.2. Les spinelles non-stœchiométriques $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$17

3.3..Résultats et discussion.....26

3.4 R.P.E conditions expérimentales.....27

Conclusion générale.....30

Références bibliographiques.....31

Introduction générale

Le système formulé est $M_y^I M_y^{III} M_{2-y}^{IV} S_4$ ($M^I = \text{Cu}$, $M^{II} = \text{Cr}$, $M^{IV} = \text{Sn}$) 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 $\text{Cu}_y \text{Cr}_y \text{Zr}_{2-y} \text{Se}_4$. Les phases $\text{Cu}_y \text{Cr}_y \text{Zr}_{2-y} \text{Se}_4$ 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 $\text{Cu}_y \text{Cr}_y \text{Zr}_{2-y} \text{Se}_4$ 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. 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

La structure spinelle

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline. Cette dernière est liée par la technique de résonance paramagnétique électronique cette raison, plusieurs voies de résonance sont utilisées au laboratoire, soit des procédés à température élevée soit à basse température .Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M= Ni, Zn, Co, \dots$ etc.). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voire agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres

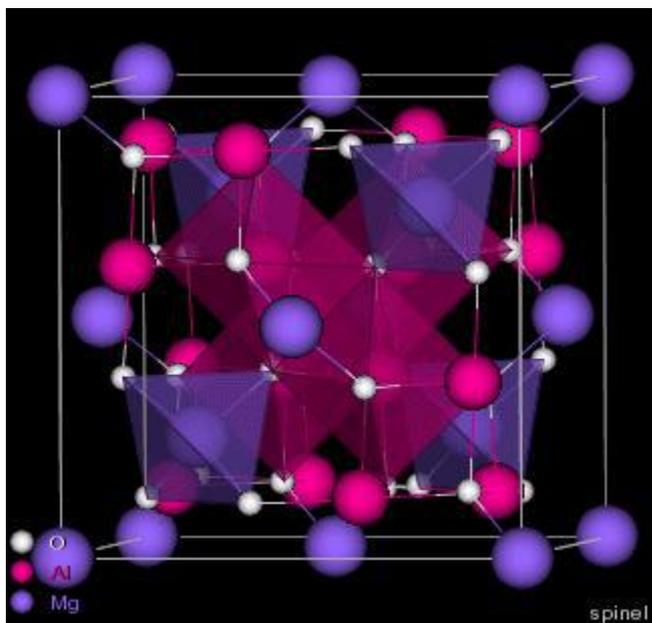


Fig.1.1 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

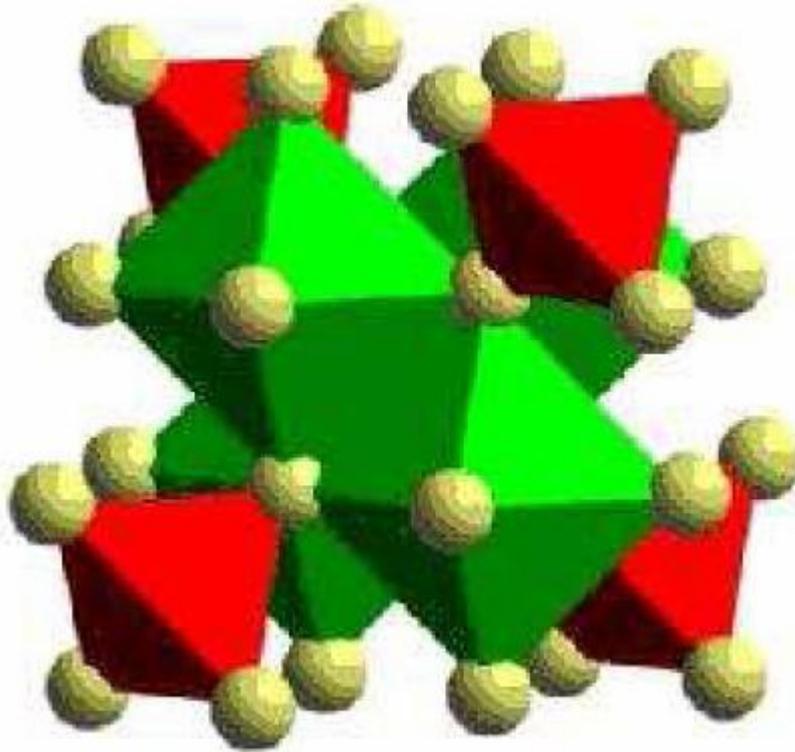


Fig.1.2: Illustration de la structure spinelle du composé $CuCrZrS_4$

1.1. Description de la structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs. Le spinelle est un minéral, oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$. Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cubique à faces centrées. Les cations divalents occupent $\frac{1}{8}$ ème des sites de coordination tétraédrique et les cations trivalents occupent la moitié des sites de coordination octaédrique. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. La structure des spinelles consiste en un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène. Les cations divalents occupent les sites à coordination tétraédrique et les cations trivalents les sites à coordination octaédrique.

1.2. 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 [1].

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 [2]. 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.

Plusieurs études ont montré que les composés inorganiques, avec la structure spinelle AB_2X_4 , ont fasciné des physiciens pendant beaucoup d'années, 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. 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 modèle d'ordre de charge. 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. 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. 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. Des sujets concernant les oxydes de métaux de transition de type spinelle s'inscrivent dans une double thématique :

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 :

*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 $Li_{0.5}Mn_2O_4$).

*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. 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. La ferrite de cobalt possède une structure spinelle inverse et le degré d'inversion dépend du traitement thermique. Beaucoup de travaux montrent que l'addition des ions tétravalents : Si^{4+} , Ge^{4+} et Ti^{4+} en ferrite de cobalt provoque des influences sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques. La substitution des ions de Cr^{3+} est susceptible d'augmenter la résistivité et de diminuer la magnétisation de saturation. L'addition des ions tétravalents : Sn^{4+} , Ti^{4+} dans la ferrite spinelle peut également influencer les propriétés électriques et magnétiques. Une faible substitution des ions de 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 substitution de Cr^{3+} en présence d'un peu de 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 $\text{Fd-}3\text{m}$. 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. 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. Le composé CuIr_2S_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 [3].

1.2. 1.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 $(\text{Zn}^{2+})\text{A}[\text{Fe}_3^{+2}]\text{BO}_4$, l'interaction antiferromagnétique A-B dominante est absente, car l'ion Zn^{2+} est diamagnétique (3d¹⁰). 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[4]. 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. 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 $(Zn_{2+})_A[Fe_{3+2}]BO_4$, spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau[5]. 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 $(Fe_{3+1-\delta}Zn_{2+\delta})_A[Fe_{3+1+\delta}Ni_{2+1-\delta}]BO_4$. Lorsque le taux de substitution en ions $Zn_{2+(\delta)}$ 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 δ ($\delta=0.5$), l'aimantation commence à diminuer lorsque δ augmente. En fait, le nombre d'ions 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 »[6] . 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 antiferromagnétique ment [4]. «La dilution magnétique» entraîne différentes catégories d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état «verre de spin»

1.2.2. Couplages AB, BB et AA :

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super échange. Le

couplage de super échange est l'anion O^{2-} . 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.[7] 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

1.2.3. 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 , $CdCr_2Se_4$ par exemple, semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Ga_{1-x}Mn_xAs$ 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 (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique $CdCr_2Se_4$ [53.55] ou le $FeCr_2S_4$ ferrimagnétique[8]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{3+} et le super échange antiferromagnétique $Cr-X-X-Cr$ à plus

grande distance. Les chalcogénures à base d'euporium (EuO, 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[9]. 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 SrCr₉pGa₁₂₋₉pO₁₉, 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.

1.2.4 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 : $H = -2 J_{ij} S_i S_j$ 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 Fe³⁺ ont un spin $S = 5/2$ et un état fondamental non dégénère orbitalement (${}^6A_{1g}(O_h)$). En négligeant la partie orbitale, leur moment magnétique atomique vaut $m(Fe^{3+}) = g \langle S \rangle \mu_B = 5 \mu_B$. Pour le groupe formulaire (Fe³⁺)_A[Fe³⁺ 5/3]_BO₄ 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 μ_B . 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 [9]

1.2.5. Frustration géométrique

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.. 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). 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. 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 LiVO_2 et LiVOGeO_4 de spin $S=1/2$ Heisenberg pourraient présenter une frustration géométrique induite par les interactions. Dans la suite, nous nous focaliserons exclusivement sur la frustration par la géométrie du réseau.

1.2.6. 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 noeuds de ce réseau sont tous occupés par un spin, il n'y a donc pas de désordre de position, mais les interactions, que l'on suppose exister entre plus proches voisins seulement, sont au hasard $\pm J$. d'après le critère de Toulouse, 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 [9].

Chapitre 2: La résonance Paramagnétique Electronique

2.1. La dimensionnalité magnétique vue par R.P.E :

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

2.1.1. Bref rappel sur la théorie :

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

Lorsque ces interactions s'étendent à l'ensemble des sites magnétiques d'un réseau cristallin, il est nécessaire de recourir à des modèles statistiques et de faire appel alors à de nombreuses approximations. L'étude théorique est beaucoup plus rigoureuse en revanche dans le cas d'entités à nombre d'atome limité, dans lesquels on peut espérer accéder par une approche du système. La complexité du problème réside alors dans le fait que la dimension de l'espace à considérer croît très rapidement avec le nombre d'ions et la multiplicité des

états orbitaux et de spins. La description d'un système formé de n ions identiques de nombre quantiques L et S nécessite-t-elle une base des états c'est pour cette raison que les travaux de R.P.E ont essentiellement porté à ce jour sur l'étude de groupements constitués d'un petit nombre de centres magnétiques et en premier lieu sur des paires magnétiques. Il est à noter cependant que la RPE n'est pas toujours applicable à tous les cas. En effet dans certaines paires magnétiques il se peut que l'éclatement à champ nul soit important dans certaines conditions expérimentales. En revanche par une approche macroscopique telle que la susceptibilité magnétique il est en général possible d'évaluer l'interaction d'échange mais en contrepartie il est très difficile d'en distinguer les diverses composantes. Il paraît donc ces deux méthodes d'approche du problème posé par l'interaction d'échange sont intimement complémentaires. Le champ local créé par chacun des spins sur l'autre est environ égal à 500G. Cette valeur représentera l'ordre de grandeur de la composante dipolaire de la largeur de la raie. Mais, lorsque les distances entre atomes résonnants deviennent faibles, il peut se manifester un nouveau terme qui, lui, tend à rétrécir la raie : c'est « le rétrécissement par échange » Ce terme devient très notable lorsque la distance entre ions paramagnétiques s'abaisse en dessous de 5 Å environ [10 ,11].

L'interaction d'un champ magnétique H_0 , avec le spin électronique est décrite par l'hamiltonien Zeeman et conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de spin électronique. Le moment magnétique électronique est défini comme étant égal à :

$$\vec{\mu}_e = g \cdot \mu_B \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

Où g est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bhor ($5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$) et S le moment angulaire du spin électronique. La RPE consiste à, induire des transitions entre ces niveaux sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence, ν , appropriée définie par :

$$h \nu = g \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (2)$$

Avec H le champ appliqué et ν la fréquence d'irradiation. La fig. 2.1 correspond au cas simple d'un système pouvant être décrit par le seul hamiltonien Zeeman .

Les deux fréquences d'irradiation, ν , les plus utilisées en RPE sont :

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

Nous ne travaillerons qu'en bande X.

Dans la plupart des cas, une ou plusieurs interactions interviennent dans la description

du système, perturbant les niveaux d'énergie électroniques et conduisant à l'apparition de transitions électroniques supplémentaires caractéristiques de chaque système.

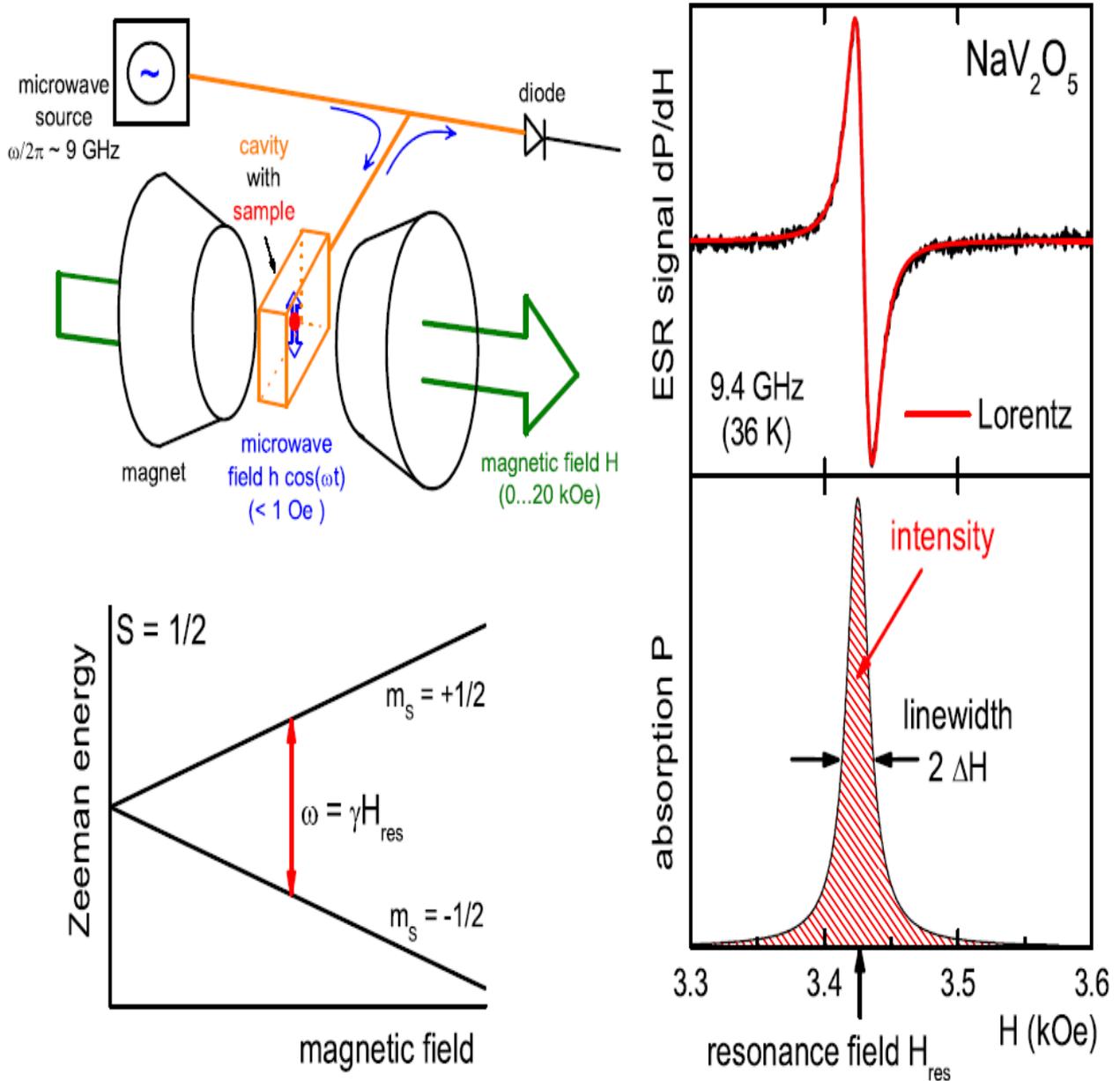


Fig.2.1 : A gauche: Principe de mise en place de l'expérience R.P.E et la séparation Zeeman pour l'état $S = 1/2$ sous un champ magnétique externe. Transitions magnétiques dipolaire sont induites par le champ magnétique de la micro-onde à la fréquence de Larmor. A droite: spectre typique R.P.E (en haut du graphe), qui mesure la dérivé de l'absorption (en bas du graphe)

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

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

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

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

$$\begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow \\ \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{\text{eff}} - M_x \vec{u}_i + M_y \vec{u}_j / T_{2e} - (M_z - M_0) / T_{1e} \vec{u}_z \end{matrix} \quad (4)$$

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

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

La susceptibilité complexe est caractérisée par une partie réelle et une partie imaginaire, $\chi = \chi' + i \chi''$. χ' est la composante de dispersion et χ'' est la composante d'absorption. En RPE, on cherche à détecter l'absorption d'énergie par les moments magnétiques, au passage de la résonance [12].

$$\chi' = (1/2) \chi_0 w_0 T_{2e} (\Delta w T_{2e} / (1 + \Delta w^2 T_{2e}^2 + (g\mu_B/h)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e})) \quad (5)$$

$$\chi'' = (1/2) \chi_0 w_0 T_{2e} (1 / (1 + \Delta w^2 T_{2e}^2 + (g\mu_B/h)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e})) \quad (6)$$

Compte tenu du mode de détection, on accède expérimentalement à la dérivée du signal d'absorption

2.1.2. Origine de la largeur de raie et de sa forme :

La population de chaque niveau d'énergie du système de spins peut être modifiée lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique hyperfréquence. La probabilité de transition d'un spin d'un niveau Zeeman à un autre dépend de l'interaction entre le système de spins et le champ hyperfréquence. Elle ne sera différente de zéro, qu'au voisinage de la fréquence de résonance, sur une certaine plage de fréquence, qui est à l'origine de la largeur de raie, ΔH . ΔH dépend de l'inverse des temps de relaxation T_{1e} et T_{2e} ($\Delta H \propto 1/T_{2e} + 1/T_{1e}$) est la raie d'absorption (composante χ'') de forme lorentzienne. Cependant dans certain cas, la raie pourra prendre une forme gaussienne [13].

2.1.3. Les mécanismes contribuant à la largeur de raie R.P.E :

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

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

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

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

Une des contributions principales à un élargissement inhomogène de la raie est due aux interactions hyperfines. En effet, les noyaux possédant un spin nucléaire non nul peuvent

interagir avec le moment magnétique électronique, on observe alors un couplage dit hyperfin. Il regroupe deux phénomènes : l'interaction de contact qui représente la probabilité non nulle de retrouver l'électron sur le noyau et un effet de couplage électron-proton où le tenseur hyperfin représente l'interaction dipolaire classique entre deux dipôles μ_n et μ_e séparés d'une distance r . Les interactions dipolaires entre spins non équivalents peuvent créer un élargissement inhomogène de la raie R.P.E. En effet, dû à une hétérogénéité de structures ou à une inhomogénéité du champ statique, les spins électroniques ne voient pas le même champ magnétique local et résonnent alors à des fréquences de Larmor légèrement différentes. L'enveloppe de la distribution de chacune des raies résonantes est aléatoire et suit une distribution gaussienne. La largeur de raie finale sera une compétition entre les phénomènes d'élargissements (interactions hyperfines, interaction dipolaire entre spins non équivalents...) et les phénomènes de rétrécissements (rétrécissements par le mouvement,...). Dans la plupart des cas, la largeur de raie n'est ni « purement » lorentzienne ni « purement » gaussienne. C'est un compromis des deux contributions. En première approximation, la forme de raie peut être reflétée par le rapport entre la largeur de raie à mi-hauteur (ΔH_{mh}) sur la largeur de raie pic-pic (ΔH_{pp}). Si $\Delta H_{mh}/\Delta H_{pp} = \sqrt{3} = 1.73$, on aura une forme lorentzienne, Si $\Delta H_{mh}/\Delta H_{pp} = \sqrt{2 \ln 2} = 1.18$, on aura une forme gaussienne

Chapitre 3: Résultats et discussion

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 ($Cu_y I Cr_y^{III} M_{2-y}^{IV} S_4$), 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 $y \geq 1$.

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

Dans une étude entreprise par M. Tremblet et P. Colombet sur les composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$), 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 [14.15].

Les auteurs étudient les susceptibilités magnétiques de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ après refroidissement lent, trempe, ou encore recuit. Les résultats se sont alors avérés indépendants du traitement thermique. Ceci, probablement parce que la trempe n'a pu avoir lieu à partir de températures supérieures à 650 C° sans qu'apparaisse du soufre élémentaire, ce qui affecte la stœchiométrie. En outre, ils ont été conduits à penser que le mode de distribution Cr-M se détermine entre 650C° et 850C° qui est la température de préparation. Les moments effectifs calculés pour les composés excédentaires s'écartent de la valeur spin-seul de Cr^{3+} , et ceci d'autant plus vrai lorsque y croît. Le calcul donne $\mu_{\text{eff}} = 3.87\mu_B$ s'ils considèrent que $(y-1)$ ions chrome ne possèdent pas d'électrons célibataires. $(y-1)$ est précisément le nombre de cuivre en excès par rapport à la formulation stœchiométrique. Cela signifie que les amas métalliques envisagés pour $y > 1$ impliquent, non seulement le cuivre, mais aussi le chrome. Par contre, la formation de Cr^{4+} ne suffit pas pour justifier l'abaissement de μ_{eff} . Une autre étude effectuée par ces auteurs, par spectroscopie Mössbauer, par R.P.E, et par mesure de susceptibilité dans le domaine paramagnétique, montre que les degrés d'oxydation de Cu, Cr, Sn sont bien I, III, IV respectivement, pour $y < 1$. Pour $y > 1$, l'étain, étant toujours au degré d'oxydation autre que I et III, montre que les formulations $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$ (et $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Ti}_{2-y}\text{S}_4$ par analogie) sont correctes. Les propriétés électriques et l'abaissement du moment effectif pour les composés excédentaires, sont interprétés en prenant en compte la formation d'amas métalliques, répartis de façon désordonnée dans la matrice isolante [16.17.18.].

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 CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) sont, par contre, des conducteurs métalliques de type p.

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

Comme nous allons le voir, qu'à suffisamment haute température, tous les échantillons montrent un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss, leur susceptibilité magnétique augmente comme $C=(T/ \theta_p)$ lorsque la température diminue (où C et θ_p sont respectivement la constante et la température de Curie). Les susceptibilités FC et ZFC ne coïncident pas, il y a une irréversibilité. A plus basse température, différents comportements sont observés suivant les échantillons dilués [19.20.21.].

Pour $y = 1.20$, Comme en témoigne la fig.3.1 les courbes ZFC et FC pour $H=200\text{G}$, sont parfaitement superposables dans tout le domaine de température. Pour $H=2\text{KG}$ les mesures de susceptibilité magnétique ZFC et FC sont également identiques. Le début de la divergence (fig.3.1) 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 remontée 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 ($H=2\text{KG}$), se manifeste un autre type de comportement qui est extrêmement sensible au champ appliqué ; un maximum arrondi qui apparaisse. Par contre, à très bas champ ($H=200\text{G}$), 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 [22.23.24]. 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. Les mesures à basse température montrent un écart à la linéarité de $M=f(T)$ et à $T=5\text{K}$. De ce fait, les

mesures à basse température de l'aimantation en fonction du champ dans $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ montrent clairement l'absence de saturation. Néanmoins, la tendance vers la saturation de l'aimantation dans les champs forts est moins nettement exprimée. L'origine du comportement à basse température ($T < 5\text{K}$) n'est pas claire. L'hypothèse est de considérer que le composé est un antiferromagnétique mal compensé en dessous de 5K (ferromagnétisme faible).

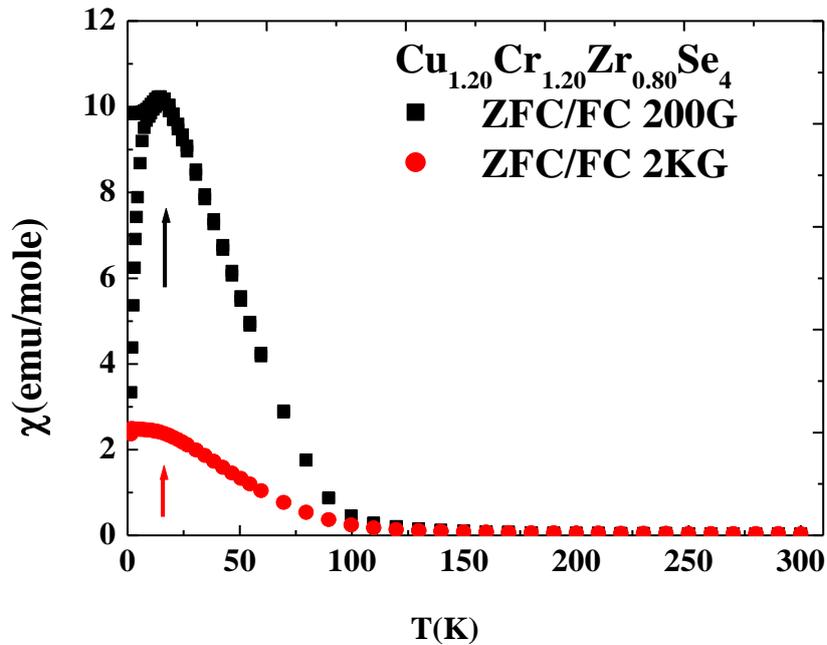


Fig.3.1 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$

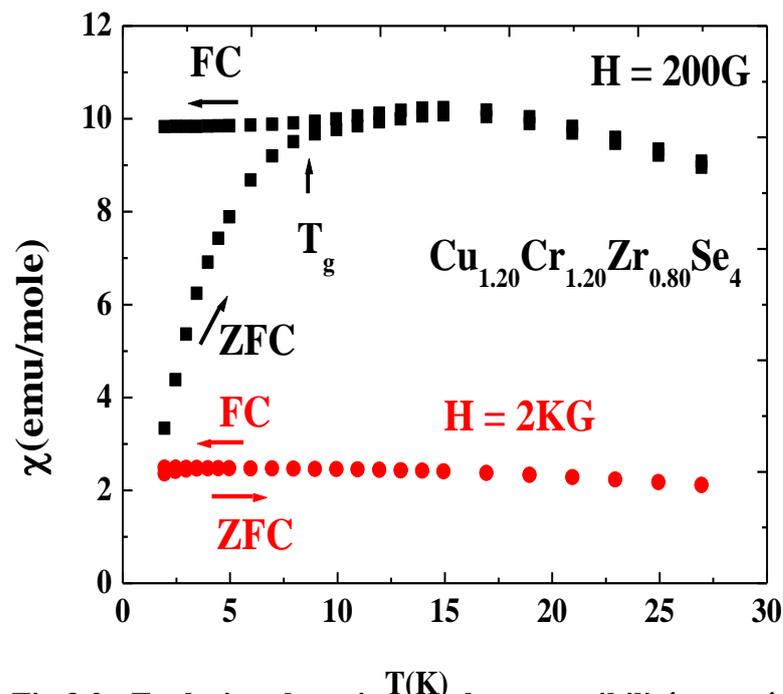


Fig.3.2 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ dans le domaine 2-30K

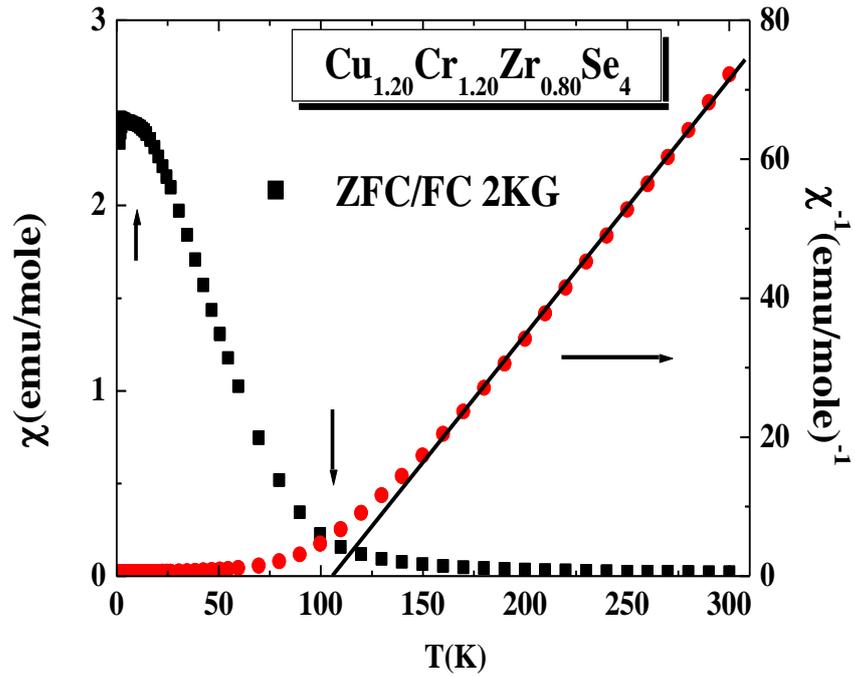


Fig.3.3: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ pour $H = 2\text{KG}$

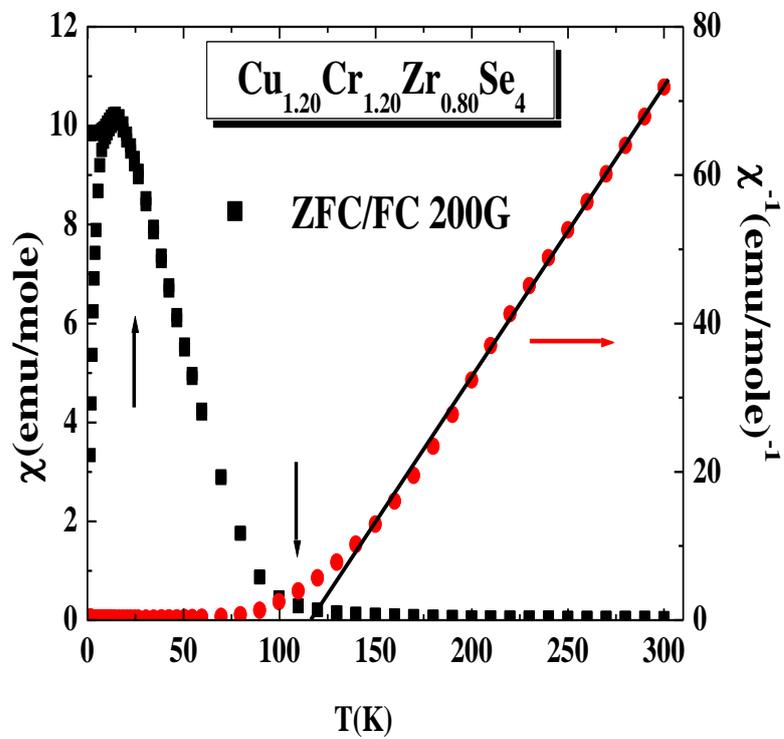


Fig.3.4: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique ZFC/FC et de la susceptibilité magnétique inverse de $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ pour $H = 200\text{G}$

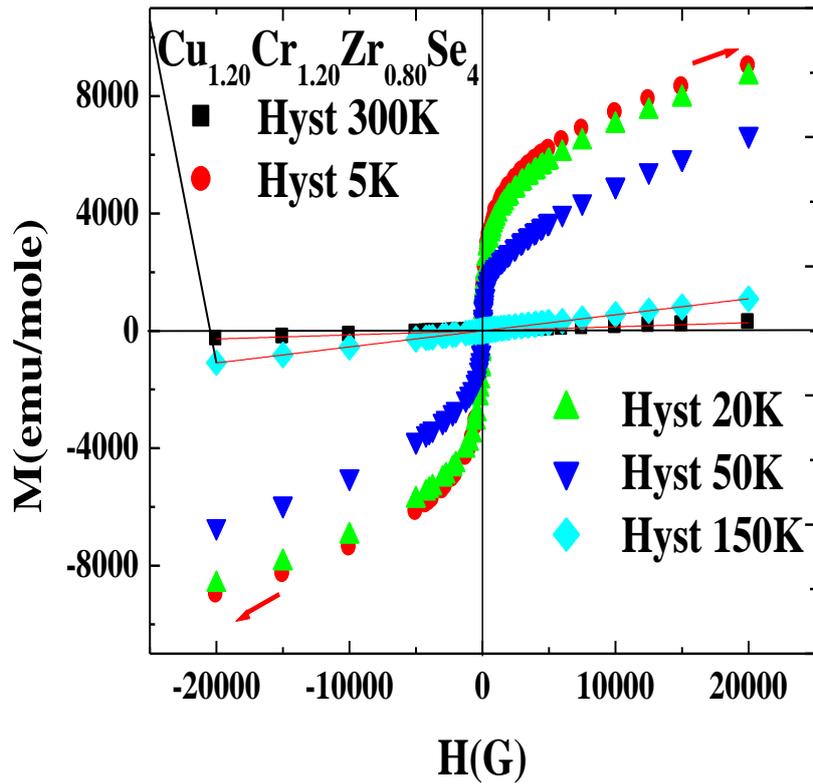


Fig.3.5 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.08}\text{Se}_4$

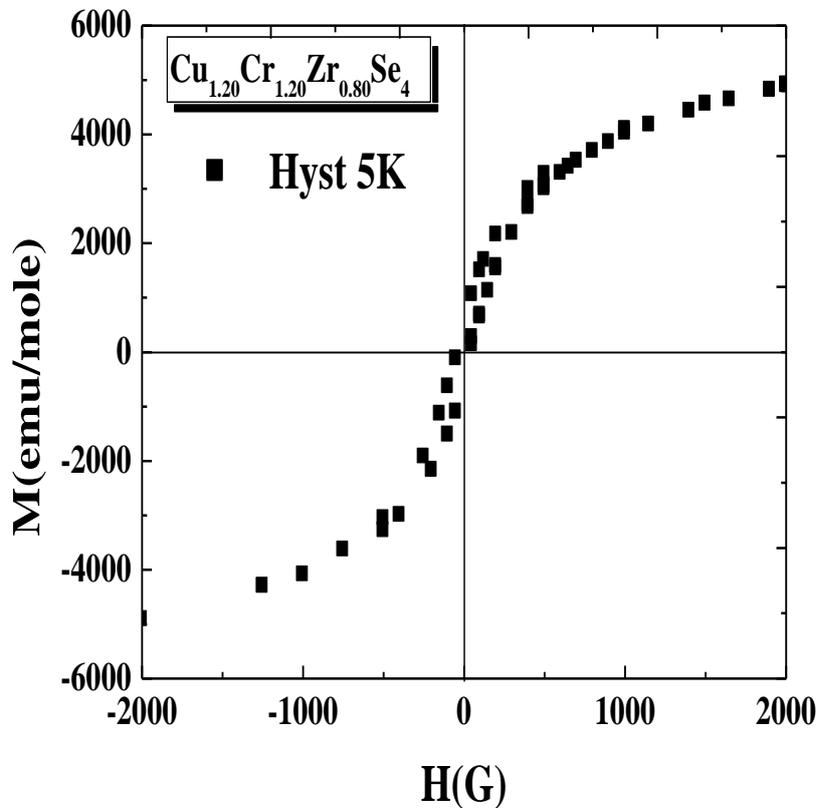


Fig.3.6 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes $T = 5\text{K}$ pour $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.08}\text{Se}_4$

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.3.7). 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 [24.25]. 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.

A $T = 5\text{K}$, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué est typiquement celle d'un composé ferromagnétique (fig.3.8) 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 $T = 5\text{K}$ 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 [25.26.27].

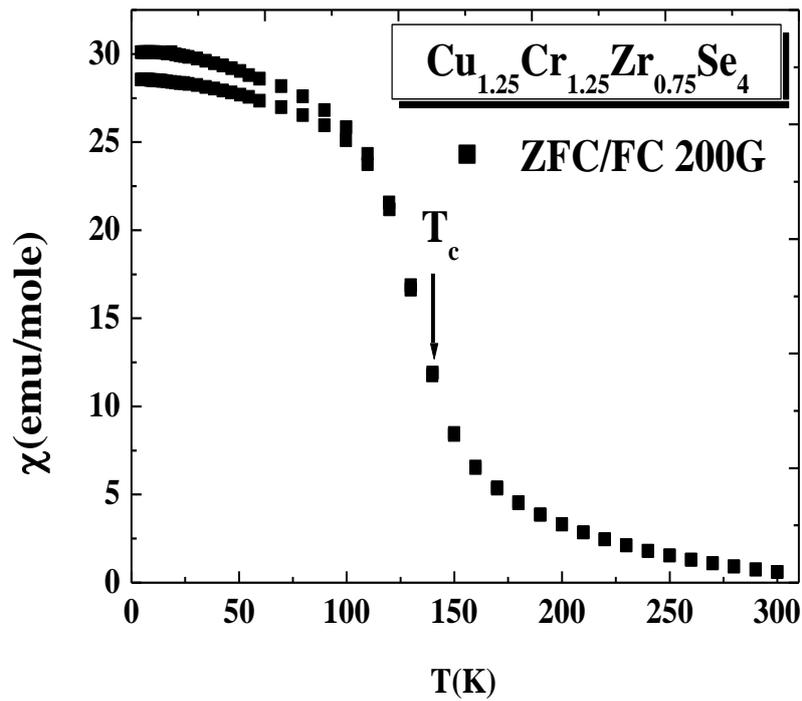


Fig.3.7 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$.

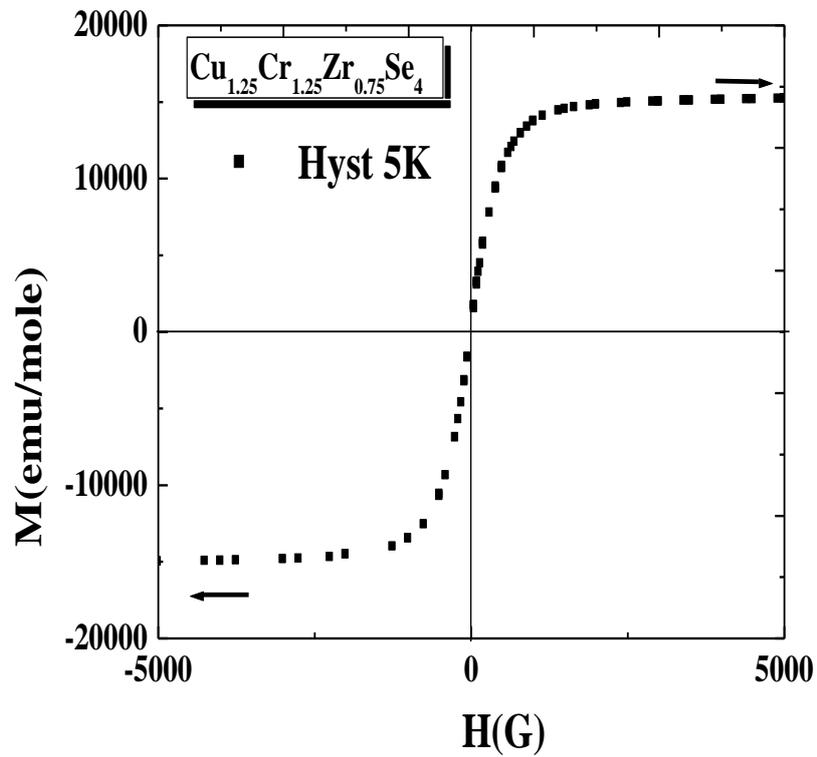


Fig.3.8 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

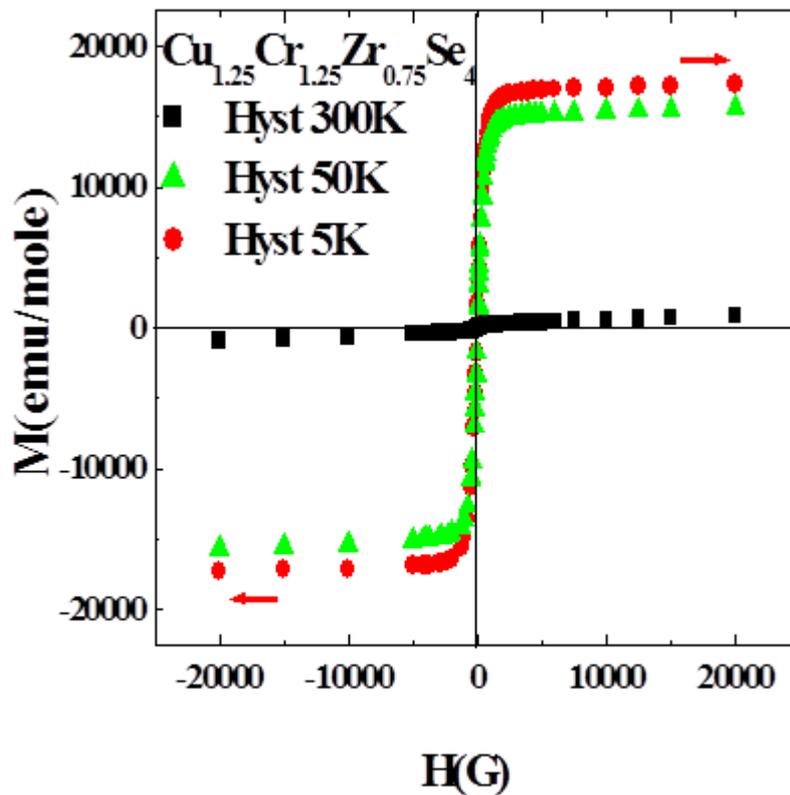


Fig.3.9 : Evolution de l'aimantation en fonction de H à différentes températures pour $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

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 $y = 1.20$ et 1.25) d'une transition ferromagnétique. 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 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. Se qui revient à proposer que la phase pour $y = 1.25$ est la limite de la phase spinelle [26.27.28].

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)

◆ **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 [29.30.31].

Dans les verres de spins, la susceptibilité est sensible à H_{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.

Lorsque la mesure est effectuée après refroidissement sous champ, la courbe $\chi = f(T)$ est affectée profondément, le maximum de allant jusqu'à s'effacer totalement [32.33]. Aux basses températures, la susceptibilité est une fonction croissante du champ appliqué au refroidissement. Le comportement verre de spin a été est donc confirmé, au sujet d'isolants à

interactions frustrées exclusivement antiferromagnétiques. Il persiste pour les composés excédentaires à compétition ferro-antiferromagnétique.

3.3. R.P.E conditions expérimentales

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

Une représentation générale du spectromètre E.P.R est donnée sur la fig.3.9

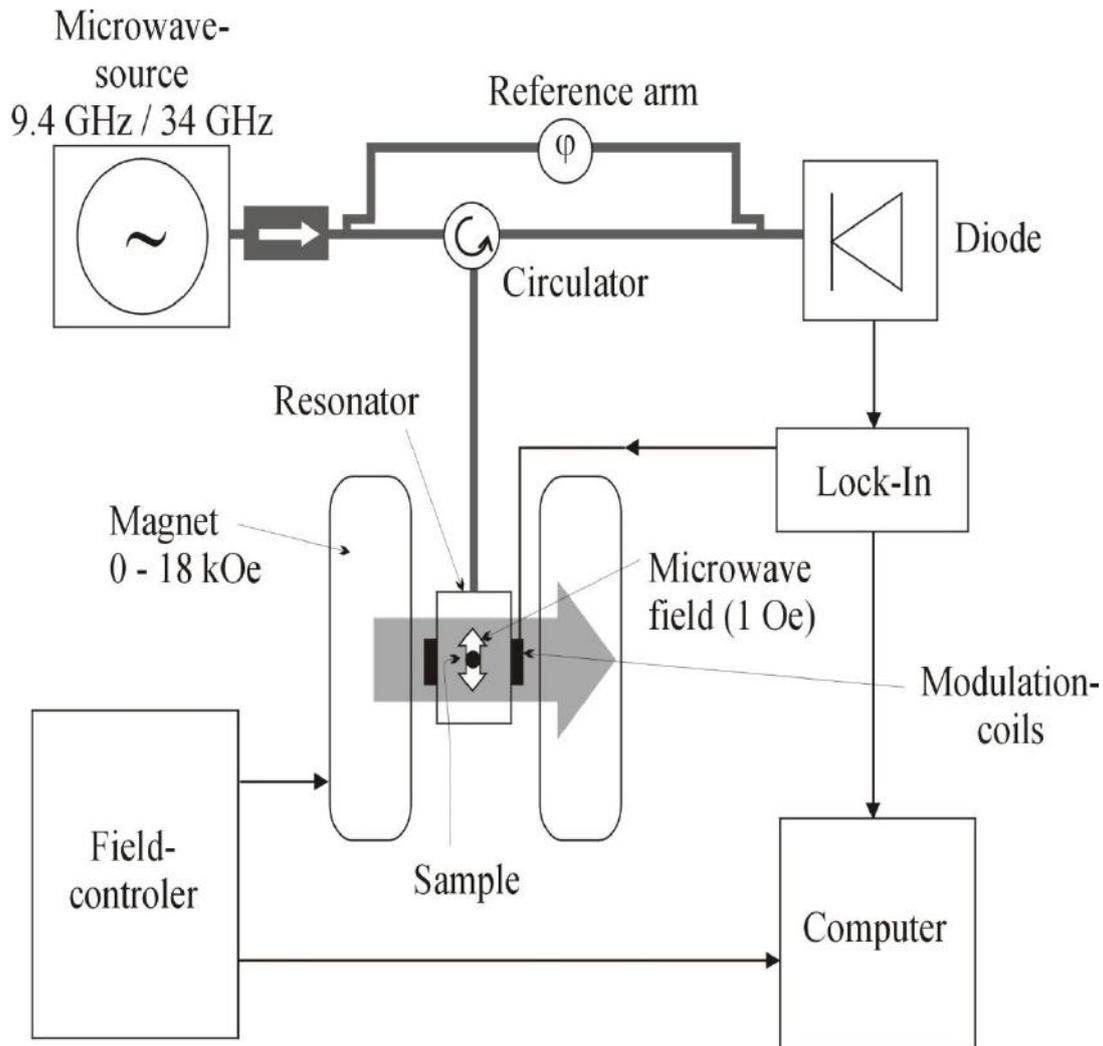


Fig.3.10: Schéma de spectromètre RPE (RPE BRUKER 300)

3.4.Résultats et discussion

Les raies sont symétriques et de forme intermédiaire entre la gaussienne et la lorentzienne. Leur largeur augmente avec y , et donc avec la concentration de chrome. Ceci s'explique par l'accroissement des interactions spin-spin d'origine dipolaire [32.33]. Les raies sont symétriques et de forme intermédiaire entre la gaussienne et la lorentzienne. Leur largeur augmente avec y , et donc avec la concentration de chrome. Ceci s'explique par l'accroissement des interactions spin-spin d'origine dipolaire. Ainsi nous pouvons observés sur figs.3.11 et 3.12, que la forme de raies ainsi que leur comportement en fonction de la température semble similaire, par contre dans le cas de la composition pour $y = 1.25$, la forme

est différente ainsi que l'évolution en température montrant et confirmant que la phase 1.25 est différente

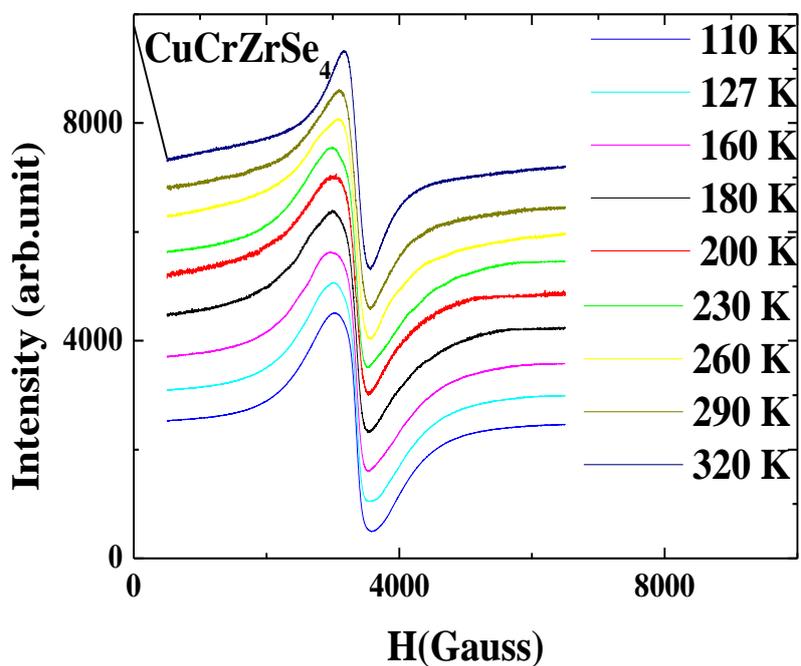


Fig.3.10: Spectres R.P.E observés pour $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ en fonction de la température

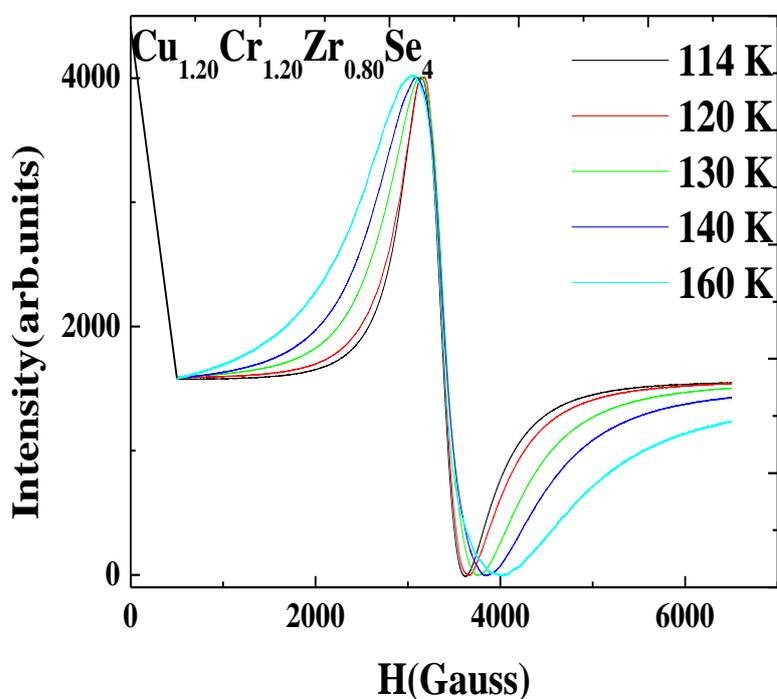


Fig.3.11: Spectres R.P.E observés pour $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ en fonction de la température

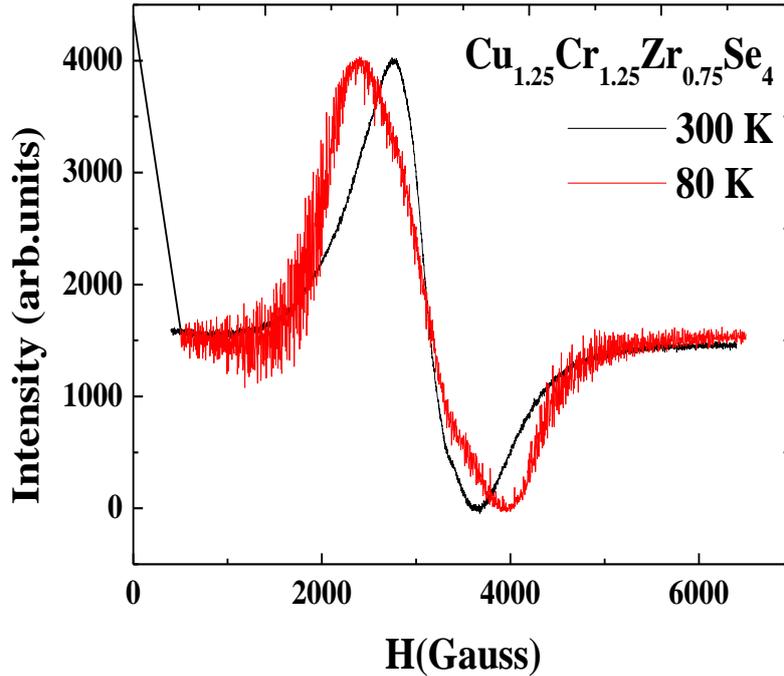


Fig.3.12 : Spectres R.P.E normalisés bande X observés pour $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$

Les intensités relatives sont presque les mêmes dans les deux cas pour CuCrZrSe_4 et $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$. Les spectres R.P.E sont constitués d'une seule ligne en raison de Cr (III) paramagnétique sur les sites B pour les deux compositions ($y = 1.00$ et 1.20). Les valeurs du facteur g ($g = hv/\mu_B H$) calculées sont légèrement supérieures à la valeur idéale 2.0023 (électron libre). Peut être attribuée aux ions Cr^{3+} (site octaédrique), les ions Cu sont non magnétiques (Cu^{1+}). Ces valeurs de g excluent la présence d'ions Cu^{2+} pour les composés excédentaires, puisque cet ion présente toujours un facteur g supérieur à 2. La concentration en centres paramagnétiques est élevée du point de vue R.P.E. D'autre part les distances chrome-chrome entre premiers voisins sont de l'ordre de $d_{\text{Cr-Cr}} = 2,662$ (2) Å pour $y = 1$ et $d_{\text{Cr-Cr}} = 2,830$ Å (2) pour $y = 1.20$ ($d_{\text{Cr-Cr}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$).

Conclusion générale

Nous nous sommes attachés à l'obtention de propriétés magnétiques originales liées à la dilution de l'élément magnétique par l'élément diamagnétique. Les propriétés magnétiques de la solution solide $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ont été déterminées dans tout le domaine de composition ($y = 1.20$ et 1.25), à partir de mesures aussi variées que la résonance électronique de spin, la diffraction des rayons X, l'aimantation en champ fort ou la susceptibilité en champ faible, les principaux paramètres ont pu être déterminés. La formule $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. Le comportement magnétique de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ est beaucoup plus complexe. La présence inévitable d'ions Cu excédentaires dans la matrice spinelle induit des clusters qui sont progressivement formés et orientés lorsque la concentration y en cuivre augmente. Nous avons remarqué que la valeur du moment magnétique porté par le chrome était directement influencée par son environnement, plus particulièrement quand celui-ci est très riche en chrome et quand les distances cuivre-cuivre sont courtes, ainsi qu'aucun ordre ne se manifeste à long porté à des champs forts. Nous pensons que l'on a plutôt affaire à un désordre et que toutes les situations d'environnement du Cr aux seconds voisins sont possibles. Il doit y avoir des Cr n'ayant que des Zr pour seconds voisins, environ 15% si l'on considère la R.P.E, des Cr ayant un nombre pair de seconds voisins Cr et peut-être des Cr ayant un nombre impair de seconds voisins Cr, situation qui est la moins favorable. De nombreuses expériences restent encore à entreprendre pour parfaire notre connaissance de ce système, en particulier pour lever certaines ambiguïtés sur la nature des transitions magnétiques observées (à basse température) et sur les arrangements magnétiques. Dans un premier temps, il serait satisfaisant d'observer de manière directe les structure magnétique des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ par diffraction de neutrons. Ensuite des mesures de XANES et des mesures d'EXAFS pour mettre en évidence les deux types de Cr qui seraient dans des clusters différents, l'un ne contenant que des Cr l'autre contenant Cr et Zr ou bien Zr seuls, et de prouver l'entourage immédiat du Cr. Ainsi, comme les propriétés magnétiques sont étroitement liées aux propriétés électroniques, une étude de ces composés par la méthode XPS est prévue. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation des différents éléments, de même pour des mesures sur poudre, de résistivité électrique et chaleur spécifique. Enfin la faisabilité de réaliser des calculs de structure électroniques afin de comprendre les observations faites par R.P.E.

Références bibliographiques

- [1] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, *Physica B* 350 e297–e299 (2004)
- [2] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, *J. M. M. M.* 327–334 (2005)
- [3] 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)
- [4] S. Krupicka & P. Novak, **Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: North-Holland**, (1982).
- [5] V. A. M. Brabers, **Progress in spinel ferrite research**, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [6] W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, & P. K. Tseng, **Phys. Rev. B**, vol. 55, 11409-11412, (1997).
- [7] J. B. Goodenough, **Phys. Rev.**, vol. 171, (1968).
- [8] 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).
- [9] 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
- [10] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, *Physica B* 378–380 583–584 (2006)
- [11] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen & M. Itoh, *Physica B* 1120–1121 (2006)
- [12] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, & Hiroki Ishibashi, *Nature*, vol. 416 (2002).
- [13] A. P. Ramirez & R. J. Cava, J.Krajewski, *Nature (London)* 386, 156 (1997)
- [14] 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).
- [15] K. Belakroum, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (Avril 2009)
- [16] Y.C. Liao, C.H. Du, F. Xu, M.J. Wang, C. Wu, Y.Y. Hsu & M.K. Wu, *Physica C* 369–371 (2004)
- [17] N. Buttgen et al., *New J. Phys.* 61,191 (2004).
- [18] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –Materials Science and Technology- Vol.3B, Ed. VCH (1994).
- [19] D. Schiferl & A. Waskowska. *Phys. Rev. B* 68, 094101 (2003).
- [20] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, *J. M. M. M.*, vol 310, e448-e450 (2007)
- [21] H-A. Krug von Nidda, Habilitation, Université Augsburg (2007).

- [22] M. Hemmida, these de magister, Université Augburg (2007)
- [23] D. Mahl, J. Pickardt und B. Reuter, Z. anorg. Chem. 508 (1984) 197.
- [24] D. Louër, A. Boultif, Z. Kristallogr. Suppl. 23 (2006) 225.
- [25] V. Tsurkan, V. Fritsch, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, N. Büttgen, D. Samusi, S. Körner, E.-W. Scheidt, S. Horn, R. Tidecks, A. Loidl, J. Phys. Chem. Sol. 66 (2005) 2036.
- [26] J. Krok-Kowalski, J. Warczewski, H. Duda, P. Gusin, K. Krajewski, T. Śliwińska, A. Pacyna, T. Mydlarz, E. Malicka and A. Kita, Journal of Alloys and Compounds 430 (2007) 39.
- [27] A. Abragam and B. Bleaney Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford, England: Oxford University Press, 1970.
- [28] M. Hamdoun, K. Bouslykhane, R. Masrour, F. Talbi, A. Hourmatallah and N. Bezakour. M. J. Condensed Matter 8 (2007) 1.
- [29] E. Houze and M. Nechtschein, Phys. Rev. B 53 (1996) 14309.
- [30] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, and R. D. Sanchez, Phys. Rev. B 60 (1999) 10199.
- [31] G. Alejandro, M. C. G. Passeggi, D. Vega, C. A. Ramos, M. T. Causa, M. Tovar, and R. Senis, Phys. Rev. B 69 (2003) 214429.
- [32] J. Deisenhofer, B. I. Kochelaev, E. Shilova, A. M. Balbashov, A. Loidl, and H.-A. Krug von Nidda Phys. Rev. B 68, (2003) 214427. 5
- [33] Z. Yang, X. Bao, S. Tan, and Y. Zhang, Phys. Rev B 69 (2004) 144407

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DANS LE COMPOSE SPINELLE $CuCrZrSe_4$

Resumé : Nous rapportons sur les propriétés structural et magnétiques de la $CuCrZrS$ composés de spinelle e_4 . la structure spinelle normale AB_2S_4 , où les ions Cr^{3+} et Zr^{4+} occupent les sites B, tandis que le Cu^{1+} ions sont implantés sur un site. La susceptibilité magnétique une loi de Curie-Weiss supérieur à 250 K avec un ferromagnétique de Curie-Weiss température $\theta_p = 115$ K et un paramagnétique instant μ_{eff} effective = $3.75\mu_B$ par Cr^{3+} ion correspondant à la valeur de $g = 1.94$ en bon accord avec résonance de spin électronique (ESR) de mesures. En dessous de 100 K l'aimantation dévie du comportement de Curie-Weiss et se divise en champ refroidi (FC) et zerofield- refroidi (ZFC) branches. Une deuxième anomalie dans l'aimantation près de 10 K, qui est également visible dans les paramètres ESR, indique la transition dans un état de verre de spin en raison de la distribution aléatoire des ions Zr et Cr sur le site B. Cela est étayé par la dépendance en fréquence de l'anomalie détectée par des mesures de susceptibilité en courant alternatif .

Mots clés : Structure spinelle, Composé $CuCrZrSe_4$, Dc et Ac, mesures magnétiques, spectroscopie ESR comportement verre de spin

الرنين البارامغناطيسي الالكتروني في المركب السبيني $CuCrZrSe_4$

تم دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $CuCrZrSe_4$ ذو سبين e_4 بواسطة الرنين المغناطيسي الالكتروني. وجد ان البنية السبينية من نوع AB_2eS_4 حيث الايونات Cr^{3+} و Zr^{4+} تشغل المواقع B بينما الايونات Cu^{1+} تشغل المواقع A. القابلية المغناطيسية تحقق مبدأ Curie –Weiss اعلى من 250 كالفن ومغناطيسية حديدية الخاصة بدرجة حرارة Curie –Wiess θ_{250} كالفن والعزم البارامغناطيسي الفعال $\mu_{eff} = 3.75\mu_B$ لكل ايون Cr^{3+} المقابل لقيمة $g=1.94$. حيث توافق تماما قياسات الرنين الالكتروني السبيني (ESR) تحت درجة حرارة 100 كالفن. المغنطة تنحرف عن سلوك Curie –wiess وتنقسم الي حقلين فرعيين. حقل مبرد (FC) وصفر حقل مبرد (ZFC). الشذوذ الثاني في المغنطة قرب درجة حرارة = 10 كالفن والذي أيضا يكون واضح في معالم والذي أيضا يكون واضح في معالم ESR , يبين الانتقال الي حالة السبين زجاجي بسبب التوزيع العشوائي لايونات Cr و Zr في الموقع B. وهذا مايوكده التردد المعتمد على الشذوذ المحقق عن طريق قياسات القابلية AC. **الكلمات المفتاحية:** البنية السبينية ، المركب $CuCrZrSe_4$ ، القياسات المغناطيسية AC و DC ، التحليل الطيفي ESR ، سلوك الزجاج

Abstrac : ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN THE $CuCrZrSe_4$ SPINEL COMPOUND

Abstract: We report on structural and magnetic properties of the spinel compound $CuCrZrS e_4$. The spinel structure $AB_2S e_4$, where the Zr^{4+} and Cr^{3+} ions occupy the B sites, while the Cu^{1+} ions are located on A sites. The magnetic susceptibility reveals a Curie-Weiss law above 250 K with a ferromagnetic Curie-Weiss temperature $\theta_p = 115$ K and an effective paramagnetic moment $\mu_{eff} = 3.75\mu_B$ per Cr^{3+} ion corresponding to a g value $g = 1.94$ in fair agreement with electron spin resonance (ESR) measurements. Below 100 K the magnetization deviates from the Curie-Weiss behaviour and splits into field-cooled (FC) and zerofield- cooled (ZFC) branches. A second anomaly in the magnetization close to 10 K, which is also visible in the ESR parameters, indicates the transition into a spin-glass state due to the random distribution of Zr and Cr ions on the B site. This is supported by the frequency dependence of the anomaly detected by AC susceptibility measurements.