



**HAL**  
open science

# Magnétisme de quelques composés bidimensionnels de la famille $AMO_2$ ( $A=Li, Na$ ; $M=Ni, Fe, Co$ )

Eric Chappel

► **To cite this version:**

Eric Chappel. Magnétisme de quelques composés bidimensionnels de la famille  $AMO_2$  ( $A=Li, Na$ ;  $M=Ni, Fe, Co$ ). Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2000. Français. NNT: . tel-00008226

**HAL Id: tel-00008226**

**<https://theses.hal.science/tel-00008226>**

Submitted on 21 Jan 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1  
SCIENCES ET GEOGRAPHIE

# THESE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : **Physique**

Présentée et soutenue publiquement

par

**Eric CHAPPEL**

le 6 juillet 2000 à Grenoble

Magnétisme de quelques composés bidimensionnels  
de la famille  $AMO_2$

**Composition du jury**

Mr. Claude Delmas

Mr. Benjamin Martinez

Mr. Jacques Déportes

Mme Dolorès Núñez-Regueiro

Mr. Gérard Chouteau

A mes parents,

A Florence, qui a su comprendre tant d'autres choses.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>I</b>	<b>Introduction théorique</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Structure électronique et magnétisme des oxydes</b>	<b>12</b>
2.1	Introduction . . . . .	12
2.2	Les ions des métaux de transition dans les cristaux . . . . .	12
2.3	Dégénérescence orbitale et effet Jahn-Teller . . . . .	17
2.4	Les interactions d'échange . . . . .	18
2.5	Isolants de Mott-Hubbard et isolants à transfert de charge . . . . .	21
2.5.1	Le diagramme Zaanen-Sawatzky-Allen . . . . .	21
2.5.2	Les isolants à transfert de charge négatif . . . . .	23
2.6	Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson . . . . .	25
2.7	Les systèmes frustrés . . . . .	27
2.7.1	Notions élémentaires de frustration . . . . .	27
2.7.2	Systèmes physiques frustrés . . . . .	29
2.7.3	La frustration orbitale . . . . .	30
<b>3</b>	<b>L'antiferromagnétisme dans l'approximation du champ moléculaire</b>	<b>35</b>
3.1	Introduction . . . . .	35
3.2	Interactions d'échange et champ moléculaire . . . . .	36
3.3	Le modèle à deux sous-réseaux . . . . .	38
3.4	Métamagnétisme . . . . .	41
3.5	La résonance antiferromagnétique (RAFM) . . . . .	45

## II Structure magnétique et orbitale du composé $\text{NaNiO}_2$ 51

<b>4 Etude par diffraction des neutrons et RES haute fréquence de l'ordre orbital dans le composé <math>\text{NaNiO}_2</math></b>	<b>53</b>
4.1 Introduction . . . . .	53
4.2 Synthèse . . . . .	54
4.3 Résultats expérimentaux . . . . .	54
4.3.1 Diffraction des neutrons . . . . .	54
4.3.2 Susceptibilité magnétique . . . . .	62
4.3.3 Résonance électronique de spin . . . . .	64
4.4 Discussion . . . . .	69
4.5 Conclusion . . . . .	71
<b>5 Résonance antiferromagnétique et propriétés magnétiques en champs intenses du composé <math>\text{NaNiO}_2</math></b>	<b>75</b>
5.1 Introduction . . . . .	75
5.2 Résultats expérimentaux . . . . .	76
5.2.1 Caractérisation par les rayons X . . . . .	76
5.2.2 Susceptibilité magnétique et aimantation . . . . .	77
5.2.3 Résonance électronique de spin . . . . .	79
5.3 Discussion . . . . .	82
5.4 Conclusion . . . . .	86

## III Le système $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 89

<b>6 Caractérisation des phases <math>\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2</math></b>	<b>91</b>
6.1 Introduction . . . . .	91
6.2 Synthèse, structure et électrochimie . . . . .	92
6.2.1 Synthèse . . . . .	92
6.2.2 Structure cristallographique . . . . .	92
6.2.3 Propriétés électrochimiques . . . . .	95
6.3 Propriétés magnétiques . . . . .	96
6.3.1 Les composés $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ quasi stoechiométriques ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) . . . . .	96
6.3.2 Les composés $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ non stoechiométriques ( $x \geq 0.06$ ) . . . . .	108

6.4	Mise en évidence de domaines riches en nickel dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . . . . .	114
6.4.1	Mesures de susceptibilité magnétique . . . . .	116
6.4.2	Mesures de RES en bande X . . . . .	117
6.4.3	Discussion . . . . .	118
6.5	Conclusion . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Origine de la frustration dans les composés quasi-stœchiométriques <math>\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2</math></b>	<b>125</b>
7.1	Introduction . . . . .	125
7.2	Résultats expérimentaux . . . . .	126
7.2.1	Structure cristallographique . . . . .	126
7.2.2	Susceptibilité magnétique . . . . .	127
7.2.3	Aimantation à haut champ . . . . .	129
7.2.4	Résonance électronique de spin à haute fréquence . . . . .	130
7.3	Discussion . . . . .	134
7.3.1	Signe des interactions magnétiques . . . . .	134
7.3.2	Le modèle des clusters . . . . .	137
7.3.3	Hierarchie des interactions magnétiques . . . . .	138
7.3.4	Effet Jahn-Teller et occupation orbitale . . . . .	142
7.3.5	Mécanisme de frustration magnétique dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . . . . .	143
7.4	Conclusion . . . . .	146
<b>IV</b>	<b>Propriétés magnétiques de quelques phases substituées</b>	<b>151</b>
<b>8</b>	<b>Effet du cobalt sur les propriétés magnétiques des composés lamellaires <math>\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2</math></b>	<b>153</b>
8.1	Introduction . . . . .	153
8.2	Synthèse et caractérisation structurale . . . . .	154
8.3	Etude des propriétés magnétiques . . . . .	157
8.4	Discussion . . . . .	163
8.5	Conclusion . . . . .	167
<b>9</b>	<b>Magnétisme et distribution cationique dans les composés <math>\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_2</math></b>	<b>171</b>
9.1	Introduction . . . . .	171
9.2	Synthèse . . . . .	172

9.3	Caractérisation structurale . . . . .	172
9.4	Magnétisme . . . . .	175
9.5	Discussion . . . . .	179
9.6	Conclusion . . . . .	180
<b>10</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>
<b>11</b>	<b>Annexe 1 - Techniques expérimentales</b>	<b>186</b>
11.1	Mesures magnétiques . . . . .	186
11.1.1	Susceptibilité à bas champ : le squid rf . . . . .	186
11.1.2	susceptibilité AC . . . . .	188
11.1.3	Mesures d'aimantation . . . . .	190
11.1.4	Automatisation des mesures en champs intenses réalisée au cours de cette thèse . .	191
11.2	Résonance électronique de spin . . . . .	192
11.2.1	Principes de la résonance électronique de spin . . . . .	192
11.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	196
11.3	Diffraction des neutrons . . . . .	200
11.3.1	Interaction neutron-noyau . . . . .	200
11.3.2	Analyse des spectres de diffraction neutronique . . . . .	201
11.3.3	Instrumentation . . . . .	202
<b>12</b>	<b>Annexe 2 - Calcul du tenseur g dans le cas d<sup>7</sup> en fort champ cristallin</b>	<b>205</b>

# Chapitre 1

## Introduction générale

Les oxydes des métaux de transition font actuellement l'objet d'un engouement sans précédent dans le monde de la physique de la matière condensée. Des propriétés extraordinaires comme la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates ou encore la magnétorésistance colossale dans les manganites ont été observées, avec un intérêt technologique évident. Les composés étudiés au cours de cette thèse sont très prometteurs pour des applications du type batteries au lithium. D'un point de vue fondamental, tous ces matériaux se caractérisent par la coexistence ou la compétition de différents types d'ordre, incluant l'ordre magnétique, orbital et de charge. La considération simultanée de tous ces degrés de liberté est devenue un concept clé pour la science et la technologie des systèmes à électrons fortement corrélés, comme en témoigne la série d'articles regroupés dans l'un des derniers numéros de la revue *Science* [1].

Dans la famille des oxydes magnétiques, le composé  $\text{LiNiO}_2$  tient une place particulière. Rarement l'état fondamental d'un système n'aura suscité autant d'interprétations contradictoires. Même le signe et la hiérarchie des interactions sont un sujet de vive controverse [2]. Depuis les travaux pionniers de Goodenough et al. en 1958 qui s'intéressaient déjà à la possibilité d'un état ferromagnétique métallique via un mécanisme de double échange dans la solution solide contenant à la fois des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  [3], ce système a été considéré successivement comme un possible liquide de spin [4], un antiferromagnétique (AF) frustré 2D [5, 6], un ferromagnétique (F) Ising faiblement couplé 2D [7], un ferromagnétique 2D Heisenberg [8], un verre de spin [9-11], un système de clusters ferrimagnétiques à l'intérieur d'une matrice AF frustrée [12-14]. Le couplage entre les spins et les degrés de liberté orbitaux pourrait d'ailleurs être à l'origine de la curieuse absence d'une distorsion Jahn-Teller (JT) coopérative et d'ordre magnétique dans ce matériau [15-18]. L'objectif initial de ce travail était donc de déterminer le signe des interactions, de comprendre l'origine de la frustration magnétique ainsi que le rôle de l'effet JT dans  $\text{LiNiO}_2$ .



Le composé  $\text{LiNiO}_2$  parfaitement lamellaire n'a jamais été synthétisé. La présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel excédentaires conduit à la formule réelle  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Il est maintenant bien connu que les propriétés magnétiques de ce composé dépendent très fortement de l'écart à la stoechiométrie exacte ainsi que de la méthode de préparation, et donc certaines des interprétations données ci-dessus concernent en fait des échantillons différents.  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est un matériau prometteur en tant qu'électrode positive dans les batteries lithium-ion [19, 20]. Afin d'améliorer les performances de ces batteries, de nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse et à la caractérisation des échantillons durant ces dernières années [21-25]. Nous sommes maintenant capables de contrôler avec une grande précision l'écart à la stoechiométrie  $x$ . Le rôle fondamental des ions Ni excédentaires a ainsi pu être mis en évidence [2, 25, 26]. Si l'évolution des propriétés magnétiques de ces phases en fonction de la concentration  $x$  est maintenant assez bien comprise, la nature de l'état fondamental du composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  le plus proche de la stoechiométrie reste encore très controversée.

La démarche adoptée au cours de cette thèse est la suivante. Nous avons étudié dans un premier temps le composé isomorphe  $\text{NaNiO}_2$  qui présente, contrairement à  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , un ordre magnétique et orbital. Parce que  $\text{NaNiO}_2$  est parfaitement lamellaire, il sert de référence pour les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stoechiométriques. A partir d'une étude expérimentale systématique des phases au lithium, nous proposerons alors un nouveau mécanisme de frustration qui permet d'expliquer à la fois l'évolution des différentes propriétés avec la concentration en nickel ainsi que le comportement du type verre de spin observé pour le composé quasi-stoechiométrique à basse température. Le signe des interactions ainsi que les propositions de liquide de spin et de liquide orbital seront également discutés. Nous étudierons finalement les propriétés magnétiques de quelques phases substituées.

Le manuscrit est organisé en quatre parties.

#### Partie 1) Introduction théorique

Une première partie théorique, le Chapitre 2, est consacrée à la description de la structure électronique des oxydes magnétiques (Chapitre 2). Les notions d'effet Jahn-Teller, d'échange ou encore de frustration seront abordées. Nous discuterons ensuite en détail au Chapitre 3 le traitement de l'antiferromagnétisme dans l'approximation du champ moléculaire qui permet de décrire la plupart des résultats expérimentaux.

#### Partie 2) Structure magnétique et orbitale du composé $\text{NaNiO}_2$

A partir de techniques aussi variées que la diffraction de neutrons, l'aimantation en hauts champs, la susceptibilité en champ faible ou la résonance AF, nous essaierons de caractériser l'ordre orbital F au

Chapitre 4 [27] et l'ordre magnétique AF au Chapitre 5 [28] dans le composé  $\text{NaNiO}_2$ . Les valeurs des interactions d'échange seront également estimées.

### Partie 3) Le système $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

Le Chapitre 6 propose une étude détaillée des propriétés des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Après une description de la structure cristallographique et de quelques propriétés électrochimiques, nous mettrons en exergue le rôle des ions Ni interfeuilletés grâce à une caractérisation magnétique complète de ces phases. Nous discuterons ensuite l'anomalie de susceptibilité à 240 K qui est présente dans de nombreux composés. Le Chapitre 7 sera consacré aux composés quasi-stoechiométriques [29]. Après l'estimation des interactions d'échange, nous proposerons un schéma qui permet de rendre compte de toutes les données expérimentales [2].

### Partie 4) Propriétés magnétiques de quelques phases substituées

Les propriétés magnétiques des systèmes  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  [30] et  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  seront étudiées dans les Chapitres 8 et 9. Afin d'améliorer les performances électrochimiques des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , de nombreuses substitutions cationiques ont en effet été entreprises. Nous essaierons alors de dégager le rôle du fer et de préciser la distribution cationique dans ces deux familles de composés.

Le Chapitre 10 récapitule les principales conclusions de ce travail. La description des différentes techniques expérimentales utilisées et de l'automatisation des mesures en champs intenses réalisée au cours de cette thèse est proposée dans l'Annexe 1. Un calcul simplifié du tenseur  $g$  dans le cas d'un ion  $d^7$  en fort champ cristallin est finalement présenté dans l'Annexe 2.

# Bibliographie

- [1] Y. Tokura, N. Nagaosa, *Science* 288, 462 (2000).
- [2] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Europ. Phys. J. B* 16, 37 (2000).
- [3] J. B. Goodenough, D. G. Wickham, W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* 5, 107 (1958).
- [4] K. Hirakawa, H. Kadowaki, K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 3526 (1985); K. Hirakawa, R. Osborn and K. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 3081 (1990).
- [5] H. Yoshizawa, H. Mori, K. Hirota, M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn* 59, 2631 (1990).
- [6] K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mat.* 90-91, 279 (1990); *ibid.*, *J. Phys. : Condens. Matter* 3, 4721 (1991).
- [7] J. P. Kemp, P. A. Cox, J. W. Hodby, *J. Phys. : Condens. Matter* 2, 6699 (1990).
- [8] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 9 (1993).
- [9] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson, U. von Sacken, *J. Solid State Chem.* 102, 542 (1993).
- [10] A. Bajpai, A. Barnerjee, *Phys. Rev. B* 55, 12439 (1997).
- [11] T. Shirakami et al., *Materials Science and Engineering B* 54, 70 (1998).
- [12] A. Rougier, C. Delmas, G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1101 (1996).
- [13] A.L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, C. Delmas, *J. Magn. Magn. Mat.* 177-181, 783 (1998).
- [14] D. Merz et al., *Phys. Rev. B* 61, 1240 (2000).
- [15] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 127, 109 (1996).
- [16] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2799 (1997).
- [17] Y. Kitaoka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 3703 (1998).
- [18] Y.Q. Li, M. Ma, D.N. Shi, F.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3527 (1998).
- [19] M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 20, 1137 (1985).

- [20] J.R. Dahn, U.V. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics* 44, 87 (1990); J.R. Dahn, U.V. von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2207 (1991).
- [21] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1751 (1993).
- [22] M. Broussely et al., *J. Power Sources* 43, 209 (1993); *ibid.* 54, 109 (1995).
- [23] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochem. Acta* 38, 1221 (1993).
- [24] R. Kanno et al, *J. Solid State Chem.* 110, 216 (1994).
- [25] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *J. electrochem. Soc.* 143, 1168 (1996).
- [26] A. -L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, C. Delmas, *Eur. Phys. J. B.* 7, 551 (1999).
- [27] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Europ. Phys. J. B*, accepté.
- [28] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, *Europ. Phys. J. B*, accepté.
- [29] V. Bianchi, E. Chappel, D. Caurant, N. Baffier, C. Belhomme, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, G. Chouteau, A. Sulpice, P. Willmann, soumis à *Solid State Ionics*.
- [30] E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau, A. Ott, *J. Solid State Chem.*, accepté.

## **Première partie**

# **Introduction théorique**



## Chapitre 2

# Structure électronique et magnétisme des oxydes

### 2.1 Introduction

La découverte des supraconducteurs à haute température critique [1] et plus récemment l'observation de magnétorésistance colossale (MRC) dans les manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [2, 3] ont stimulé l'étude des oxydes des métaux de transition. Ces matériaux ont des propriétés physiques surprenantes. Les mêmes électrons sont souvent responsables à la fois des propriétés magnétiques et électroniques [4]. Cette très forte interdépendance est cruciale pour de nombreuses applications telle que l'électronique de spin. L'un des points clés dans l'étude de la structure électronique des oxydes est la corrélation entre les degrés de liberté orbitaux des ions 3d, les spins et le réseau [5-10]. Dans les composés que nous nous proposons d'étudier dans cette thèse,  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , les ions  $\text{Ni}^{3+}$ , dans l'état bas spin  $S = 1/2$  avec une double dégénérescence orbitale, forment un réseau triangulaire. Afin de prédire et de comprendre la nature de la structure magnétique et orbitale dans ces composés, nous présenterons tout d'abord quelques notions générales sur les oxydes avant de prendre en compte les spécificités de nos systèmes. Le début de ce chapitre est en partie inspiré du cours donné par D. Khomskii à Cambridge dans le cadre d'une l'école d'été en 1998.

### 2.2 Les ions des métaux de transition dans les cristaux

Les propriétés magnétiques sont dues à l'existence dans le cristal d'ions dont les couches sont partiellement remplies. Considérons tout d'abord le cas d'un ion 3d isolé. Le niveau orbital fondamental

est dégénéré 5 fois ( $(2l+1)$  avec  $l=2$ ). Le remplissage des orbitales (jusqu'à 10 électrons) tient compte des règles de Hund : il faut minimiser la répulsion coulombienne et obtenir l'état de spin maximum. Par exemple l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) aura le spin  $S=5/2$ . Lorsque l'ion 3d est placé dans un cristal la dégénérescence orbitale est partiellement levée. Dans un environnement octaédrique l'ion possède deux niveaux séparés par une énergie notée  $10 Dq$  ou  $\Delta_{CF}$  qui vaut typiquement de 1 à 2 eV (figure 2-1) : trois niveaux diminuent leur énergie, formant les niveaux  $t_{2g}$  triplement dégénérés, et les deux autres niveaux doublement dégénérés  $e_g$  voient leur énergie augmenter.

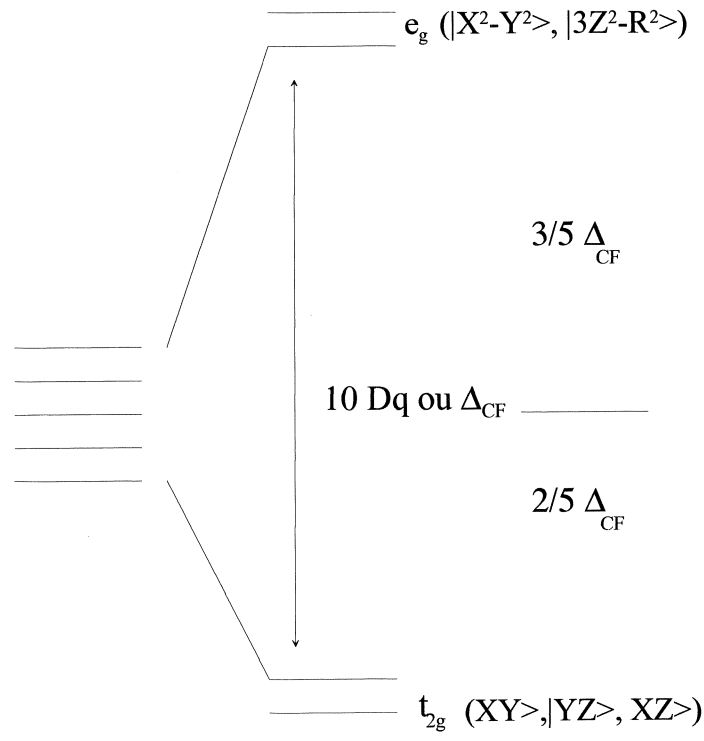


Fig. 2-1 : Séparation des niveaux orbitaux 5 fois dégénérés d'un ion 3d placé dans un champ cristallin octaédrique.

Les orbitales  $e_g$  ont pour fonctions d'onde  $|x^2 - y^2\rangle$  et  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Elles pointent directement vers les ions négatifs entourant l'ion 3d et subissent ainsi une forte répulsion coulombienne, alors que les orbitales  $t_{2g}$ , de fonctions d'onde  $|xy\rangle$ ,  $|xz\rangle$ ,  $|yz\rangle$  pointent entre deux ions négatifs d'oxygène (figures 2-2 et 2-3). Se rajoute à la contribution des charges ponctuelles dans la séparation des niveaux due au champ cristallin la contribution dite covalente due à l'hybridation des orbitales d de l'ion 3d avec les orbitales p de l'oxygène.



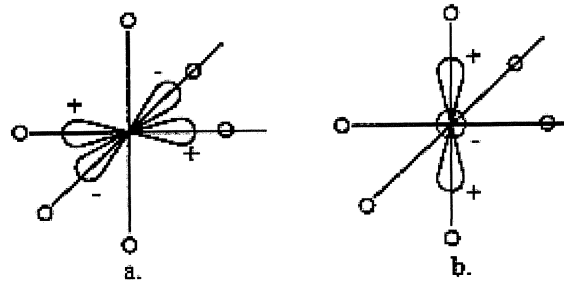


Fig. 2-2 : Distribution spatiale des fonctions d'onde  $e_g$  : orbitale  $|x^2 - y^2 \rangle$  (a) et orbitale  $|3z^2 - r^2 \rangle$  (b).

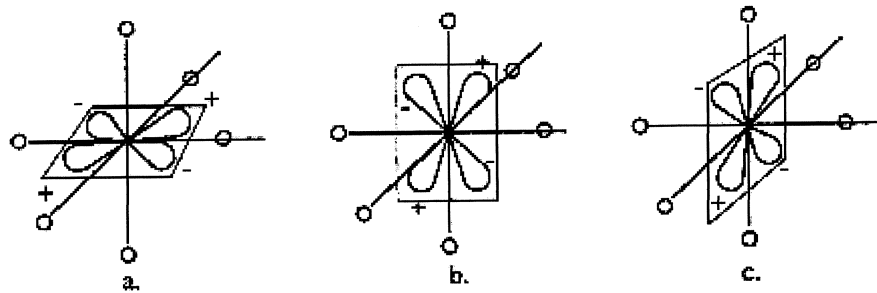


Fig. 2-3 : Distribution spatiale des fonctions d'onde  $t_{2g}$  : orbitale  $|xy \rangle$  (a), orbitale  $|xz \rangle$  (b) et orbitale  $|yz \rangle$  (c).

La figure 2-4 illustre le fort recouvrement des orbitales  $e_g$  de l'ion 3d avec les orbitales p de l'oxygène (orbitale hybride  $\sigma$ ) conduisant à un déplacement vers le haut des niveaux  $e_g$ . Les orbitales  $t_{2g}$  sont quant à elles orthogonales aux orbitales p (hybridation  $\pi$ ), le recouvrement et donc le déplacement des niveaux sont plus faibles que pour les orbitales  $e_g$  (figure 2-5). Les deux contributions dues respectivement à la covalence et aux charges ponctuelles jouent ainsi dans le même sens.

Une difficulté survient toutefois à partir de 4 électrons. Les trois premiers occupent les orbitales  $t_{2g}$  et ont donc leurs spins parallèles. La règle de Hund indique que le quatrième spin occupera une orbitale  $e_g$  avec le spin parallèle aux 3 autres. Cet état dit de haut spin coûte l'énergie  $\Delta_{CF}$  qui peut être très élevée. Le quatrième électron peut aussi être placé dans les  $t_{2g}$ , mais dans ce cas avec le spin antiparallèle (principe de Pauli).

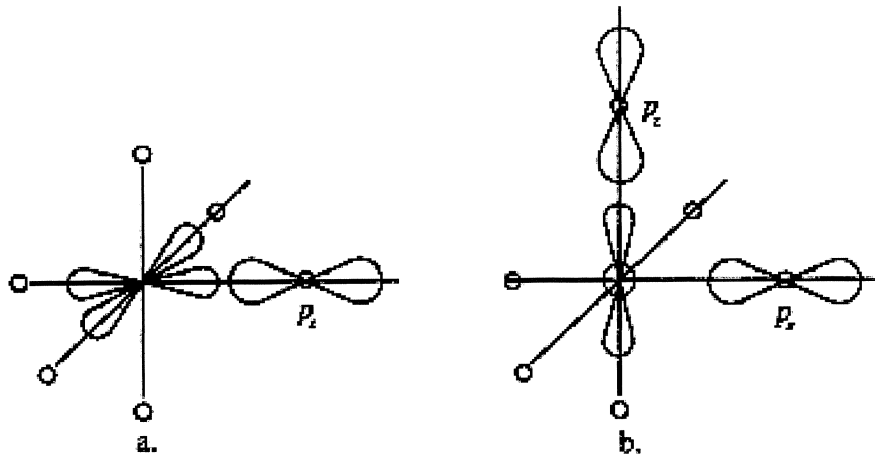


Fig. 2-4 : Recouvrement et hybridation des orbitales  $|x^2 - y^2 \rangle$  et  $|3z^2 - r^2 \rangle$  avec les orbitales  $p_x$  et  $p_z$  (orbitales  $\sigma$ ).

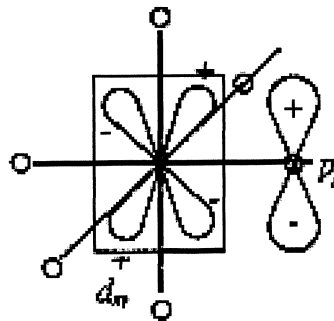


Fig. 2-5 : Recouvrement et hybridation entre les orbitales  $t_{2g}$  (ici  $|xz \rangle$ ) et l'orbitale  $p_z$  (orbitales  $\pi$ ).

La règle de Hund n'est alors plus vérifiée et l'état correspondant est dit de bas spin. La configuration électronique de l'ion 3d dépend donc du rapport entre l'énergie de stabilisation de la règle de Hund (d'origine coulombienne) et  $\Delta_{CF}$ , l'écartement des niveaux dû au champ cristallin. La plupart des ions magnétiques dans les oxydes ont un état de haut spin comme  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ,  $S=2$ ). Il existe quelques exceptions telles que  $Co^{3+}$  ( $d^6$ ) ou  $Ni^{3+}$  ( $d^7$ ) qui peuvent être dans l'état bas spin (figure 2-6). L'ion  $Ni^{3+}$  sera dans ce cas un doublet orbital. Avant d'étudier les conséquences de cette dégénérescence, nous allons brièvement décrire de quelle manière le champ cristallin agit sur le moment orbital.

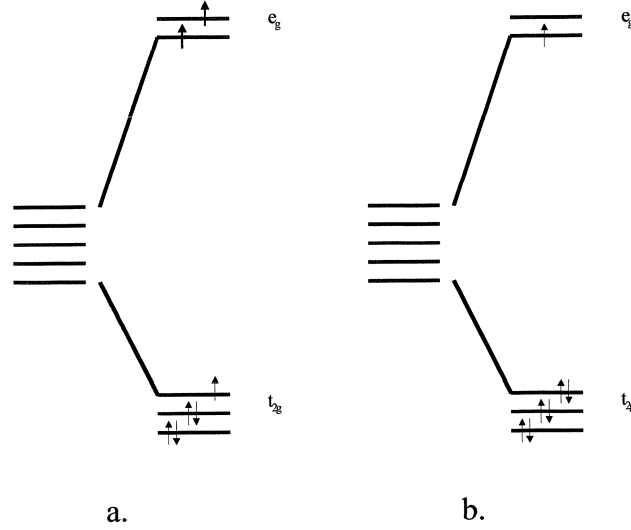


Fig. 2-6 : Niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ) dans un champ octaédrique : état haut spin  $S=3/2$  (a) et état bas spin  $S=1/2$  (b).

Pour comprendre le phénomène bien connu de blocage du moment orbital des ions 3d par le champ cristallin, il nous faut revenir au cas de l'ion 3d isolé et écrire les orbitales d réelles, que nous avons déjà représentées dans les figures 2-2 et 2-3, à l'aide des fonctions propres des opérateurs  $\vec{l}^2$  et  $l_z$  que l'on écrit  $|l, m\rangle$

$$\left\{ \begin{array}{l} |x^2 - y^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 2\rangle + |2, -2\rangle\} \\ |xy\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} \{|2, 2\rangle - |2, -2\rangle\} \\ |xz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 1\rangle - |2, -1\rangle\} \\ |yz\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \{|2, 1\rangle + |2, -1\rangle\} \\ |3z^2 - r^2\rangle = |2, 0\rangle \end{array} \right. \quad (2.1)$$

En termes d'orbitales réelles, le moment orbital angulaire peut être considéré comme une circulation réelle d'électrons. L'état de composant de moment angulaire +1 correspond à la circulation d'un électron entre les orbitales  $|yz\rangle$  et  $|xz\rangle$ . La valeur -1 correspond à la circulation dans le sens opposé. Lorsqu'un champ cristallin lève la dégénérescence, les orbitales réelles deviennent des fonctions d'onde bien adaptées à la symétrie du système. Comme chaque orbitale réelle contient un égal mélange de circulation électronique dans un sens et dans l'autre, le moment orbital angulaire s'annule. Un traitement par la mécanique quantique prédit également que chaque composante du moment orbital doit s'annuler [11].

## 2.3 Dégénérescence orbitale et effet Jahn-Teller

Le champ cristallin octaédrique ne lève pas complètement la dégénérescence orbitale. Ainsi dans le cas du  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'état bas spin le niveau fondamental est un doublet orbital et nous ne savons pas quelle orbitale  $e_g$  est occupée. Le théorème de Jahn-Teller [12] stipule qu'il existe toujours une perturbation qui réduit la symétrie du système de telle sorte que la séparation en énergie des niveaux dégénérés soit une fonction linéaire de cette perturbation (gain d'énergie) tandis que la perte d'énergie en sera une fonction quadratique (figure 2-7). La théorie des perturbations des états dégénérés permet de mettre l'énergie du système sous la forme

$$E(u) = -\alpha u + \frac{\beta u^2}{2} \quad (2.2)$$

le premier terme correspond à la séparation des niveaux dégénérés et le second à la perte d'énergie élastique liée à la déformation qui abaisse la symétrie.

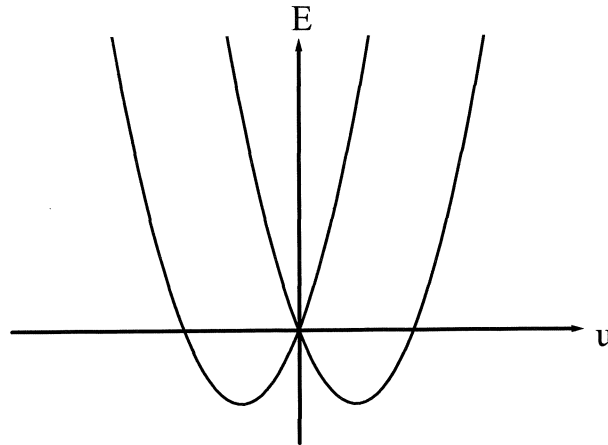


Fig. 2-7 : Variation de l'énergie totale d'un système ayant deux niveaux dégénérés en fonction de la perturbation qui abaisse la symétrie et donc lève la dégénérescence.

Nous devons considérer dans notre situation les déformations de l'octaèdre régulier présentée figure 2-8. D'après les considérations du paragraphe précédent nous concluons immédiatement que l'élongation locale de l'octaèdre d'oxygène  $\text{O}_6$  diminue l'énergie coulombienne de l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$  par rapport à  $|x^2 - y^2\rangle$  tandis que la compression de l'octaèdre produit l'effet inverse.

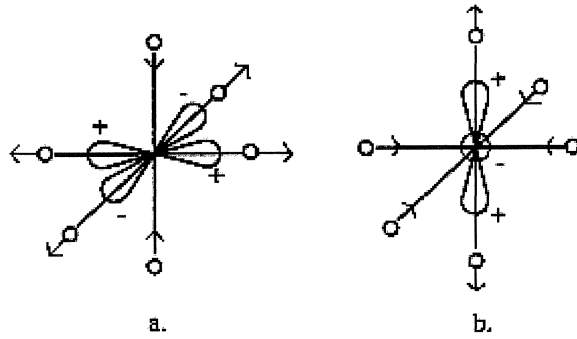


Fig. 2-8 : Déformations tétragonales de l'octaèdre  $O_6$  stabilisant les orbitales  $|x^2 - y^2\rangle$  lors d'une compression (a) et  $|3z^2 - r^2\rangle$  lors d'une élongation (b).

La déformation autour d'un ion Jahn-Teller (JT) interagit avec la déformation correspondante des ions JT voisins. Ceci peut alors entraîner une réduction de la symétrie totale du cristal. C'est l'une des seules transitions de phase structurales dont l'origine microscopique est connue. On parle dans ce cas d'Effet Jahn-Teller Coopératif (EJTC) ou encore d'ordre orbital. Dans le cas du  $\text{NaNiO}_2$  la seule orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$  des ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ,  $S=1/2$ ) est occupée alors que dans  $\text{LaMnO}_3$  les orbitales  $|3z^2 - r^2\rangle$  et  $|x^2 - y^2\rangle$  des  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ,  $S=2$ ) sont alternativement occupées : l'ordre orbital est alors appelé respectivement de type ferro et antiferro. Les ions qui subissent un fort effet JT sont typiquement  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ),  $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ),  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ) et  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ). En effet dans un environnement octaédrique seul un électron ( $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) ou un trou ( $\text{Cu}^{2+}$ ) occupe le niveau  $e_g$  doublement dégénéré. Le recouvrement des orbitales est important et dépend fortement de la distance M-O. Ainsi la séparation des niveaux due au déplacement des oxygènes voisins est très grande, tandis que lorsque la dégénérescence orbitale met en jeu les orbitales  $t_{2g}$  et  $\pi$  la séparation des niveaux et donc l'effet JT sont faibles.

## 2.4 Les interactions d'échange

L'existence d'états ordonnés à haute température ne peut s'expliquer simplement à partir de l'interaction dipolaire magnétique qui est beaucoup trop faible. Il faut introduire une interaction d'échange d'origine quantique entre spins de deux atomes magnétiques. De simples considérations autour du modèle de Hubbard dégénéré, qui peut ensuite se généraliser au cas des ions JT, permettent d'en comprendre la nature [13].

Afin de décrire les orbitales dégénérées nous considérons l'énergie de couches partiellement remplies dans l'approximation de Hartree-Fock. Les interactions atomiques sont caractérisées par les intégrales de Slater  $F^0$ ,  $F^2$ ,  $F^4$  qui décrivent respectivement les interactions coulombiennes directes de type mono-

polaire, dipolaire et quadrupolaire [15]. L'énergie de l'état de Hund peut alors s'écrire, pour une couche d contenant n électrons [15] :

$$E_{Hund}(m) = \alpha_{F^0}(n)F^0 - \alpha_{J_H}(n)J_H + \alpha_c(n)C \quad (2.3)$$

avec

$$J_H = \frac{1}{14}(F^2 + F^4) \text{ et } C = \frac{1}{14}\left(\frac{9}{7}F^2 - \frac{5}{7}F^4\right) \quad (2.4)$$

$\alpha_{F^0}(n) = [n(n-1)]/2$  est le nombre total de paires d'électrons de la couche et  $\alpha_{J_H}(n)$  est le nombre de paires avec les spins parallèles. La constante C est faible et souvent négligée. Seules l'interaction coulombienne monopolaire  $F^0$  nommée en général U et l'énergie  $\alpha_{J_H}(n)J_H$  dépendant du spin sont conservées pour décrire le système. Il faut noter que le terme U, contrairement à  $J_H$ , est écranté lorsque l'ion 3d est placé dans un cristal. Le paramètre  $F^0$  décrit le changement de charge d'un site et peut ainsi être écranté par la polarisation de l'environnement de l'ion, tandis que les paramètres  $F^2$  et  $F^4$ , qui correspondent à la redistribution d'une charge existante entre différentes orbitales, ne sont que faiblement écrantés.

L'hamiltonien pour un électron par site dans une orbitale doublement dégénérée peut alors s'écrire :

$$H = \sum t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^+ c_{j\beta\sigma} + \sum_{\alpha\sigma \neq \beta\sigma'} U n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} - \sum_{\sigma \neq \beta} J_H \left( \frac{3}{4} + \mathbf{S}_{i\alpha} \mathbf{S}_{i\beta} \right) \quad (2.5)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les indices orbitaux. Le premier terme décrit le saut d'un électron d du site i vers le site j, le second terme est la répulsion coulombienne des électrons d sur le site i et le dernier terme en  $J_H$  est l'énergie d'échange de Hund. L'approximation  $t \gg U$  correspond à l'état métallique. Nous considérons dans la suite le cas  $U \gg t$  qui décrit un état isolant avec les électrons localisés sur chaque site (isolant de Mott-Hubbard) dont le gap vaut  $\sim U - t$ . Le terme principal de l'hamiltonien (en U) tend à localiser les moments mais c'est le premier terme (de saut) qui lève la dégénérescence de spin au second ordre de la théorie des perturbations et induit une interaction d'échange AF entre les moments.



Fig. 2-9 : Deux sites voisins avec les spins parallèles a) et antiparallèles b). Le gain d'énergie  $\Delta E$  du saut virtuel d'un électron sur le site voisin est indiqué.

Considérons deux sites voisins avec des spins parallèles ou antiparallèles. Les électrons initialement

localisés veulent se délocaliser et ainsi gagner de l'énergie en vertu du principe de Heisenberg. Dans la configuration de la figure 2-9 a) le principe de Pauli interdit le saut de l'électron, tandis que dans le cas 2-9 b) l'électron peut aller sur le site voisin puis revenir, le gain d'énergie étant alors  $\Delta E = -2t^2/U$ . La configuration antiparallèle est ainsi favorisée. Ce mécanisme d'échange, qui peut être décrit par l'interaction effective

$$H_{eff} = J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \text{ avec } J = \frac{2t^2}{U} \quad (2.6)$$

est le plus important dans les isolants des métaux de transitions.

Dans le cas d'orbitales doublement dégénérées quatre configurations différentes sont possibles (figure 2-10). Il apparaît immédiatement que l'interaction d'échange de Hund diminue l'énergie de l'état intermédiaire avec les spins parallèles. Le cas c) de la figure 2-10 sera ainsi favorisé. La dégénérescence orbitale induit simultanément un ordre magnétique F et un ordre orbital AF.

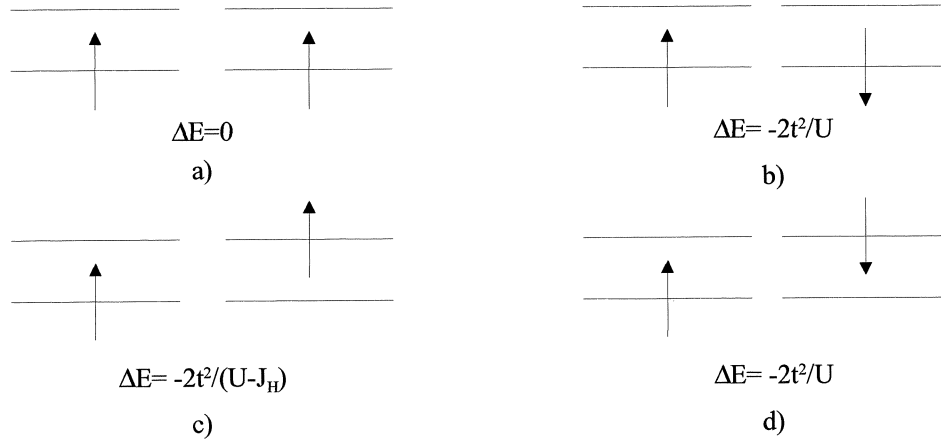


Fig. 2-10 : Les différentes configurations possibles pour deux sites voisins avec des orbitales doublement dégénérées. La configuration c) est la plus favorable.

Le ferromagnétisme dans les pérovskites quasi-2D  $K_2CuF_4$  et  $Rb_2CrCl_4$  peut ainsi s'expliquer à l'aide d'un ordre orbital AF [16, 17]. Dans  $KCuF_3$  par exemple l'effet JT est considéré comme une perturbation. L'ordre orbital et l'ordre magnétique résultent alors principalement de l'interaction d'échange [18]. La stabilisation de l'ordre antiferromagnétique de type A (F dans les plans et AF entre les plans) dans  $LaMnO_3$  a donné lieu à de nombreuses interprétations. Goodenough par exemple proposait un modèle de semi-covalence dans lequel les orbitales de l'oxygène jouent un rôle fondamental dans le recouvrement des orbitales d vides des ions Mn [19]. Une étude microscopique détaillée indique que c'est l'effet JT qui conditionne la structure magnétique [10, 20]. Cependant la levée de la dégénérescence des orbitales  $e_g$  ne provient pas de l'échange mais directement de l'effet JT qui est très fort dans ce cas. Dans  $LaMnO_3$  le ferromagnétisme dans les plans est ici considérablement renforcé par rapport à  $KCuF_3$  car les 3 spins

des orbitales  $t_{2g}$  sont alignés et renforcent donc l'échange de Hund.

Avant de discuter les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) qui tiennent compte de la structure orbitale réelle des ions et qui permettent de comprendre les interactions d'échange observées expérimentalement, nous allons analyser le rôle des ions d'oxygène entre les ions 3d dans le processus d'échange.

## 2.5 Isolants de Mott-Hubbard et isolants à transfert de charge

### 2.5.1 Le diagramme Zaanen-Sawatzky-Allen

Dans les oxydes les sauts électroniques d'un site  $i$  vers un site  $j$  ne sont souvent possibles que via les orbitales  $p$  de l'oxygène. Les isolants magnétiques peuvent être divisés en deux groupes : les isolants de Mott-Hubbard lorsque le modèle effectif 2.5 s'applique sans restriction et les isolants à transfert de charge lorsque les orbitales  $p$  de l'oxygène doivent être traitées de manière apparente.

Si les niveaux d'énergie  $p$  de l'oxygène sont suffisamment profonds, l'état excité de plus basse énergie correspondra au transfert d'un électron  $d$  vers le site d'un autre ion 3d :



Même si le saut réel a lieu via les orbitales  $p$  de l'oxygène on peut les exclure dans la théorie des perturbations. Cela donne un isolant de Mott-Hubbard ayant une nouvelle constante effective de saut  $t_{dd}$  que l'on peut directement placer dans 2.5 et 2.6. Cette situation est typique des oxydes des premiers métaux de transition comme TiO...

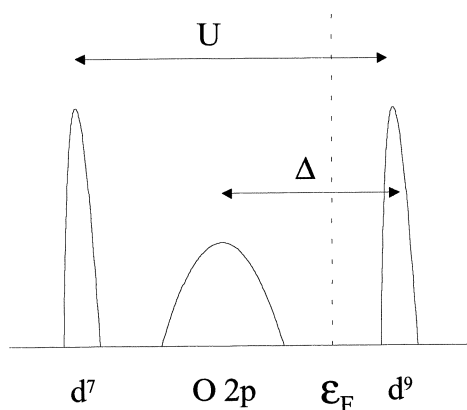


Fig. 2-11 : Diagramme d'énergie d'un système à transfert de charge.

Dans le cas contraire, lorsque l'énergie de transfert de charge  $\Delta$  (énergie nécessaire pour faire passer un électron des couches pleines  $2p$  de l'oxygène vers les couches  $d$  des ions 3d voisins) est plus petite que



U le terme de répulsion coulombienne (figure 2-11), l'excitation de plus faible énergie est justement ce transfert de charge :

$$d^n p^6 \rightarrow d^{n+1} p^5 \equiv d^{n+1} \underline{L} \quad (2.8)$$

(la notation  $\underline{L}$  vient de l'anglais "ligand hole" et correspond à un trou dans la bande p de l'oxygène).

Beaucoup d'oxydes des derniers métaux de transition (MT=Co, Ni, Cu) sont des isolants à transfert de charge. Le diagramme de phase de Zaanen-Sawatzky-Allen [21] montre les différents types d'états isolants ou métalliques pour les composés des métaux de transitions (W et w représentent les largeurs de bande p de l'oxygène tandis que d correspond à l'ion 3d). Dans le cas n=1, lorsque t le paramètre de saut électronique d'un site à l'autre est faible devant  $\Delta$  et lorsque  $U \gg \Delta$ , l'état est encore un isolant avec les électrons et les moments localisés sur l'ion 3d. A la différence des isolants de Mott, les excitations de plus basses énergie participant au saut virtuel de l'électron sont désormais celles qui mettent en jeu le transfert d'électrons de la bande p de l'oxygène vers la bande d des ions 3d (figure 2-12). L'échange est donc toujours antiferromagnétique mais il a maintenant pour expression :

$$J = \frac{2t_{pd}^4}{\Delta^2(2\Delta + U_{pp})} \quad (2.9)$$

Où  $U_{pp}$  est l'énergie de répulsion effective de deux trous sur le même oxygène [13]. Ainsi les propriétés magnétiques des isolants à transfert de charge, contrairement aux propriétés de transport et aux spectres d'excitation, ne sont pas significativement différentes des isolants de Mott.

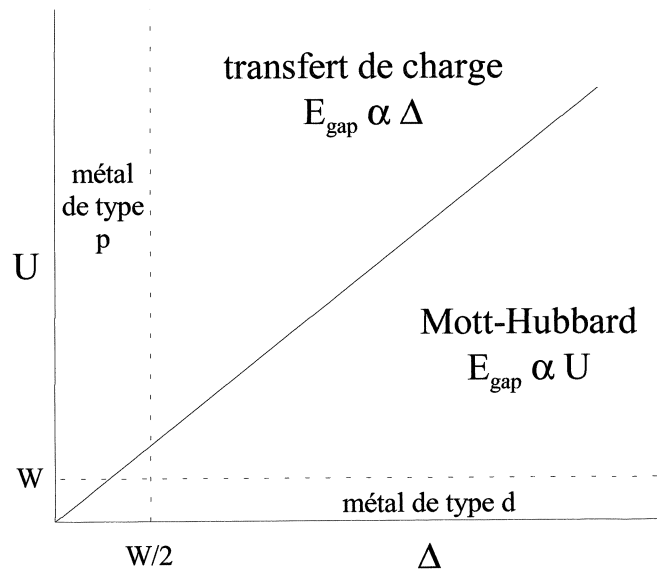


Fig. 2-12 : Diagramme de phase de Zaanen-Sawatzky-Allen montrant les divers types d'isolants et de métaux pour les composés des métaux de transition.

## 2.5.2 Les isolants à transfert de charge négatif

Un cas très intéressant se présente lorsque  $\Delta$  est très petit voire négatif (isolants à transfert de charge négatif). L'état fondamental est alors profondément modifié avec l'apparition d'un trou dans la bande p de l'oxygène : au lieu de  $d^n p^6$  la configuration est alors majoritairement  $d^{n+1} p^5$ . Par analogie avec la création de trous sur l'oxygène par dopage dans les cuprates cette situation est appelée "self doping". Par exemple dans  $\text{SrCoO}_3$  la configuration électronique sera  $\text{Co}^{3+}(d^6)\text{O}^-(p^5)$  ou encore  $\text{Co}^{3+}\underline{L}$  plutôt que  $\text{Co}^{4+}(d^5)\text{O}^{2-}(p^6)$ . Il existe bien entendu une forte hybridation entre ces deux états et l'état fondamental sera en fait un mélange. Il reste à savoir dans chaque cas quelle est la configuration dominante. Des matériaux à transfert de charge négatif doivent normalement favoriser le ferromagnétisme par échange covalent et donc être métalliques. En effet si nous considérons un trou localisé sur l'oxygène, la situation est désormais celle présentée figure 2-13.

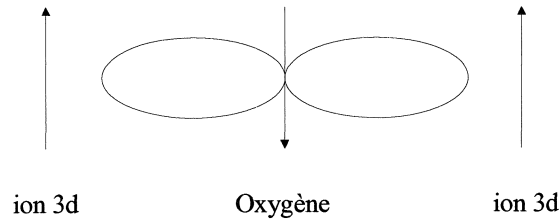


Fig. 2-13 : Ordre F des spins des ions 3d induit par la localisation d'un trou sur l'oxygène (échange covalent).

L'échange entre le spin 1/2 du trou sur l'oxygène et les spins des ions 3d voisins est beaucoup plus intense (au moins un ordre de grandeur) que celui entre deux ions 3d [22]. L'ordre F des spins des ions 3d est alors favorisé indépendamment du signe de l'échange O-MT [23]. Si maintenant nous considérons que le trou est mobile et peut se déplacer dans la bande formée par le mélange des états d et p, l'interaction d'échange entre les spins restant sur l'ion 3d (de configuration  $d^{n-1}$ ) via cette bande fournit encore un mécanisme de ferromagnétisme avec en prime une conductivité de type métallique (ce mécanisme est équivalent au double-échange). Il existe cependant des cas particuliers : par exemple les cuprates dopés ne deviennent pas F comme  $\text{LaMnO}_3$ . L'un des arguments couramment avancé est que le spin 1/2 du  $\text{Cu}^{2+}$  est égal au spin du trou sur l'oxygène, et ils peuvent ainsi se compenser (singulet de Zhang-Rice [22]). Pour des systèmes de ce type très concentrés l'état fondamental doit tendre vers le diamagnétisme. C'est probablement le cas du composé isolant et diamagnétique  $\text{NaCuO}_2$  dont chaque site peut être considéré comme un singulet de Zhang-Rice  $\text{Cu}^{2+}\underline{L}$  plutôt que l'état bas spin du  $\text{Cu}^{3+}$  [24]. Van Veenendaal et Zawatzky ont montré que les spectres de XAS (spectroscopie d'absorption des rayons X) de cuprates dopés ne pouvaient pas être interprétés à partir d'un mélange de valence 2+ et 3+ du cuivre [25]. Les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  auxquels nous nous intéressons ont également été étudiés par XAS au seuil K de l'oxygène [26] et au seuil  $L_{2,3}$  du nickel [27]. Dans les deux cas les auteurs concluent que les trous

se situent principalement dans la bande p de l'oxygène. L'interaction d'échange entre ces trous et les électrons d localisés du Ni est AF et est deux ordres de grandeur plus importante que l'interaction de superéchange Ni-Ni, en accord avec [22]. Les trous semblent toutefois délocalisés sur plusieurs sites d'oxygène : les spectres de XAS du  $\text{NaNiO}_2$  et de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  pour une certaine densité de trous sur le cluster  $\text{NiO}_6$  reproduisent les données expérimentales avec la même valence formelle du nickel ; de plus les spectres ne peuvent pas être simulés à partir d'une combinaison linéaire de spectres de  $\text{Ni}^{2+}$  et de  $\text{Ni}^{3+}$  [28]. La nature semiconductrice de ces composés pourrait s'expliquer selon Kuiper et al. [26] par le fait que les trous se localisent autour d'une impureté de Li pour les faibles dopages en trous du NiO. Van Help et al. [29] ont ensuite prétendu que les trous seraient plutôt localisés sur un seul site de nickel pour former un moment dipolaire avec le Li. Veenendaal et al. [28] sont revenus finalement à l'interprétation de Kuiper et al., à savoir que le trou délocalisé sur les oxygènes ressentirait toutefois le potentiel d'impureté du Li. Pour le cas du  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$  ces auteurs invoquent des effets de bande dus aux liaisons Ni-O-Ni à  $90^\circ$  et des corrélations entre trous sur un même site d'oxygène. Ces composés pourraient donc être considérés comme des isolants à transfert de charge négatif dont l'état fondamental est décrit par  $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_6)^{-11}$  ou  $\text{Ni}^{2+}\underline{L}$  ( $S=1/2$ ) plutôt que  $\text{Ni}^{3+}(\text{O}_6)^{-12}$  ( $S=1/2$ ).

Cette approche soulève plusieurs remarques. Tout d'abord l'interprétation du caractère isolant de ces matériaux est assez peu convaincante. Si le trou se trouve effectivement sur les oxygènes il devrait avoir tendance à se localiser sur un seul site d'oxygène pour ainsi former un moment dipolaire avec le Li. De plus l'observation d'un effet JT coopératif dans  $\text{NaNiO}_2$  est difficilement conciliable avec une valence 2+ du nickel. L'origine du signal de résonance électronique de spin (RES) est ensuite problématique car le large zero-field-splitting du  $\text{Ni}^{2+}$  doit empêcher l'observation du signal de résonance aux champs usuels. De plus, le spectre de RES du composé  $\text{NaNiO}_2$  s'analyse sans ambiguïté en terme d'effet JT des ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'état bas spin : les valeurs propres du tenseur g obtenues pour  $\text{NaNiO}_2$  sont en bon accord avec l'élongation observée par diffraction neutronique des octaèdres  $\text{NiO}_6$ . Pour finir le comportement lors de la désintercalation des ions Li par voie électrochimique montrent que l'on a bien affaire au potentiel redox  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ . L'introduction de cet état fondamental  $\text{Ni}^{2+}\underline{L}$  ne facilite pas la compréhension des propriétés physiques. Au contraire il apporte toutes les difficultés que nous venons d'énoncer. Les différents auteurs sont tout de même d'accord pour dire que le système se comporte exactement comme s'il était composé d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'état bas spin. Ainsi, d'une manière formelle, nous avons adopté cette dernière configuration qui nous paraît la plus raisonnable.

Nous devons maintenant décrire les règles empiriques de GKA qui permettent de prédire le signe et la valeur des interactions d'échange.

## 2.6 Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson

La prise en compte de la structure réelle des orbitales d, de leurs différentes orientations dans l'espace et de leurs recouvrements avec les orbitales p de l'oxygène, est nécessaire si nous voulons comprendre la variété des comportements magnétiques observés dans les oxydes des métaux de transition. Kramers signalait déjà en 1934, mais sans proposer de mécanisme, que des ions diamagnétiques pouvaient propager de l'échange entre ions magnétiques sur de grandes distances (c'est d'ailleurs l'origine du terme de superéchange) [30]. Anderson a donné une première estimation de l'amplitude de cet effet en 1950 [31]. Il a également souligné l'importance de l'angle de la liaison cation-anion-cation, mais une mauvaise prise en compte de la séparation des niveaux 3d par le champ cristallin le conduisit à de fausses prédictions. Les règles semi-empiriques que nous nous proposons de commenter ont finalement été énoncées et développées par Goodenough [20, 32-34], Kanamori (qui a considéré le premier le superéchange à  $90^\circ$ ) [35] et Anderson [36, 37]. Ces règles seront appliquées et analysées en détail dans les chapitres consacrés à chaque composé.

**Règle 1** - Lorsque les électrons localisés sur deux ions MT occupent des orbitales qui pointent directement l'une vers l'autre, de telle sorte que le recouvrement soit important, l'échange est AF.

Il faut noter que dans une situation réelle le recouvrement entre les orbitales d à moitié pleines a lieu via les orbitales p de l'oxygène. A cette règle on peut ajouter des cas particuliers suivants :

- a) Lorsque les lobes des orbitales 3d sont dans un environnement octaédrique et se recouvrent fortement avec les orbitales  $p_\sigma$  de l'oxygène (particulièrement à  $180^\circ$ ), l'échange est AF et très important.
- b) Lorsque les orbitales  $|xy\rangle$  entre deux ions TM sont à  $180^\circ$ , elles peuvent interagir via les orbitales  $p_\pi$  de l'oxygène et l'échange est encore AF.
- c) L'échange à  $90^\circ$  entre des orbitales à moitié pleines est F et relativement faible.

Ce dernier cas concerne tout particulièrement les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  et nous allons donc l'analyser plus en détail. La figure illustre la configuration des orbitales des deux ions MT qui interagissent à  $90^\circ$  via les orbitales p de l'oxygène dans le plan xy. Comme nous l'avons entrevu au paragraphe précédent, les électrons sont transférés entre les orbitales p de l'oxygène vers les orbitales d des ions TM. La figure 2-14 montre clairement que les deux orbitales orthogonales  $p_x$  et  $p_y$  se recouvrent avec les orbitales correspondantes d des ions MT. Ainsi dans l'état excité intermédiaire deux trous sont présents sur l'oxygène. Selon l'orientation relative des spins sur les ions MT les spins des trous seront parallèles ou antiparallèles. La règle de Hund appliquée à l'oxygène tend à aligner ces deux spins, et par conséquent ceux des ions MT.

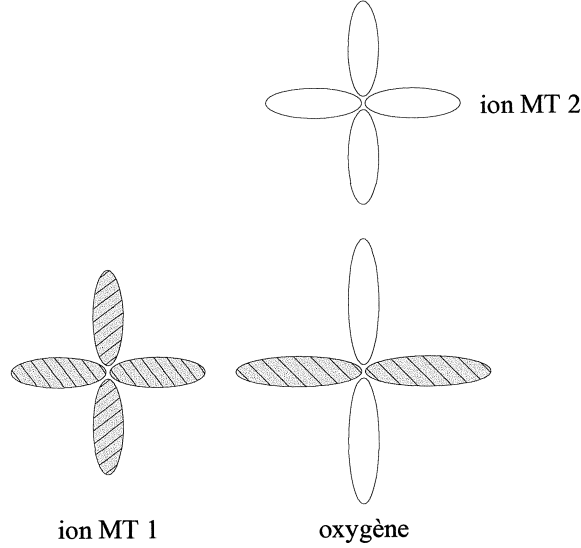


Fig. 2-14 : Schéma de l'interaction d'échange ferromagnétique à  $90^\circ$  entre deux ions de métaux de transition (MT) via deux orbitales p orthogonales (en blanc et en grisé) de l'oxygène .

Le processus d'échange induit une interaction ferromagnétique. La différence d'énergie entre les configurations parallèles et antiparallèles peut s'écrire, avec les notations définies au paragraphe précédent :

$$J \simeq -\frac{t_{pd}^4}{\Delta^2} \left( \frac{1}{2\Delta + U_p - J_H} - \frac{1}{2\Delta + U_p} \right) \simeq -\frac{t_{pd}^4}{\Delta^2(2\Delta + U_p)} \frac{J_H}{(2\Delta + U_p - J_H)} \quad (2.10)$$

Le terme d'échange 2.10 à  $90^\circ$  contient par rapport à 2.9 le facteur  $J_H/(2\Delta + U_p - J_H)$  très inférieur à l'unité. Nous retrouvons donc le résultat énoncé plus haut : l'échange à  $90^\circ$  est F et relativement faible.

**Règle 2** - Lorsque l'échange est dû au recouvrement entre une orbitale vide et une orbitale à moitié pleine, l'interaction est F et relativement faible.

Ce mécanisme d'échange a déjà été décrit figure 2-10. L'énergie de stabilisation de la règle de Hund favorise le ferromagnétisme. La différence d'énergie entre les états c) et d) peut s'écrire, dans l'approximation  $J_H < U$  :

$$J \simeq -\frac{2t^2}{U} \frac{J_H}{U} \quad (2.11)$$

$J_H$  vaut typiquement  $\sim 0.8$  eV et  $U \sim 3 - 5$  eV. L'échange est ainsi F mais plus faible que le terme d'échange direct 2.6.

KCuF<sub>3</sub>, qui contient l'ion JT Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>) avec un trou dans les niveaux  $e_g$  doublement dégénérés, permet d'illustrer ces deux règles GKA. Ce composé présente un ordre orbital AF. En accord avec la deuxième règle GKA, l'interaction d'échange dans les plans de base, entre les orbitales vides et à moitié pleines (en trous), est faible et ferromagnétique. Selon la direction z les lobes des orbitales occupées sont

dirigés les uns en face des autres, et en accord avec la première règle GKA, l'échange est fort et AF. La différence entre les interactions d'échange intra- et inter-planaire fait d'ailleurs que ce composé est considéré, malgré sa structure quasi-cubique, comme un bon exemple d'antiferromagnétique 1D.

L'utilisation des règles GKA peut néanmoins s'avérer délicate. Certaines configurations donnent des résultats contradictoires. Il convient de bien prendre en compte toutes les spécificités du système étudié avant d'appliquer les règles GKA. Par exemple peuvent être en compétition avec l'interaction de superéchange l'échange covalent, l'échange antisymétrique de Dzialoshinskii [38] ou encore l'échange semi-covalent ou effet de corrélation de Goodenough et Loeb [39]. Le modèle semi-covalent fournit un mécanisme d'échange qui utilise les liaisons anion-cation qui ne sont pas strictement covalentes et qui sont formées par les orbitales cationiques vides se recouvrant avec les orbitales pleines des anions environnants. Les électrons p de l'anion peuvent ainsi venir dans ces orbitales cationiques vides. On parle d'ailleurs de semi-covalence car la liaison ainsi formée ne comporte qu'un seul électron. En accord avec la règle de Hund, l'électron p dont le spin est parallèle au spin du réseau de cations restera plus longtemps sur le cation que celui dont le spin est antiparallèle. Ainsi l'échange semi-covalent, qui peut être significatif dans les isolants à transfert de charge, est généralement ignoré car il donne souvent le même signe que le superéchange. Nous verrons toutefois dans le chapitre 8 que cet effet peut changer le signe de l'interaction effective  $Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{3+}$ . Bien évidemment une grande différence d'électronégativité ou des effets stériques pourront empêcher la formation de ces orbitales hybrides : des liaisons ioniques sont alors formées et les règles GKA sont directement applicables.

## 2.7 Les systèmes frustrés

L'absence d'ordre magnétique et d'un effet JT macroscopique dans le système  $LiNiO_2$  ont suscité de nombreuses interprétations. Ainsi  $LiNiO_2$  a pu être considéré, entre autres, comme une possible liquide de spin [40, 41], un réseau 2D triangulaire frustré de spin 1/2 [42-44], un verre de spin [45, 46] ou encore un liquide quantique de spin-orbital [47-50]. Afin de faciliter la discussion, au chapitre 7, sur la possible réalisation de tels états, nous introduisons dans ce paragraphe quelques notions fondamentales sur la frustration.

### 2.7.1 Notions élémentaires de frustration

Un système magnétique est dit frustré lorsqu'il génère des couplages contradictoires. Deux types de frustration se distinguent.

Si les interactions dans la structure présentée figure 2-15 ne se font qu'entre premiers voisins avec des états  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  (système Ising) le système n'est pas frustré. En introduisant un couplage AF entre seconds

voisins avec  $J_2/J_1 = 2$ , le système est incapable de choisir sa structure fondamentale (figure 2-15 a et b). Il s'agit ici d'une frustration due aux interactions.

Le même système Ising avec des interactions AF entre premiers voisins peut devenir frustré lorsque les sites sont disposés en triangle (figure 2-15 c). Il s'agit alors de frustration structurale ou topologique.

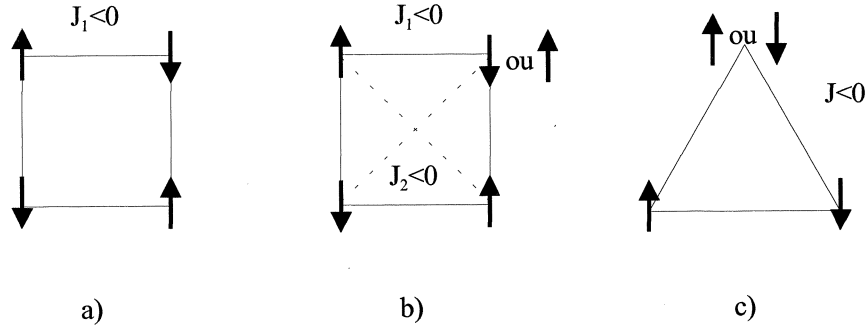


Fig. 2-15 : Systèmes de spins Ising avec des interactions AF - entre premiers voisins sur un carré a), entre premiers et seconds voisins avec  $J_2/J_1 = 2$  dans le même carré b) et entre premiers voisins dans un triangle c). Pour les systèmes b) et c) nous parlerons respectivement de frustration des interactions et de frustration topologique.

Ainsi le triangle AF de spins Ising possède deux états de même énergie. L'entropie à température nulle est finie et vaut  $S(0) \approx 0.323 k_B$  [51] (à comparer avec l'entropie de spin maximum  $k_B \ln 2 \approx 0.693 k_B$ ). L'état fondamental est infiniment dégénéré et l'entropie à  $T = 0$ , qui décrit tous les états équivalents possibles, permet de quantifier le degré de frustration de système. Ainsi le réseau kagomé (réseau triangulaire à motif triangulaire) de type Ising avec des interactions AF est encore plus frustré que le réseau triangulaire car son entropie vaut  $S(0) = 0.5014 k_B$  [52]. La fonction de contraintes  $\Phi_k = \prod_{\text{liaisons}} \text{signes}$  introduite par Toulouse [53] pour expliquer des comportements de type verre de spin peut également s'appliquer aux systèmes Ising frustrés et ainsi donner une estimation du degré de frustration. Cette fonction vaut le produit des signes des interactions sur un circuit fermé issu du réseau. Le système est alors frustré ou non si  $\Phi_k$  vaut  $\pm 1$ . D'un point de vue expérimental, Ramirez [52] définit le paramètre de frustration  $f = \theta/T_C$  où  $\theta$  est la température de Weiss et  $T_C$  est la température de transition AF ou de gel des spins. Ce paramètre très utile permet facilement de jauger la quantité de frustration d'un composé. La solution de champ moyen (CM) pour un AF CFC à deux sous-réseaux donne  $f = 1$ , comme pour un composé ferromagnétique. Pour un système à quatre sous-réseaux la théorie de CM donne  $f = 3$  [54]. Un système est considéré comme fortement frustré lorsque  $f > 10$ . Nous pouvons citer par exemple le composé kagomé  $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$  pour lequel  $f = 150$  [55]. Ces quelques notions nous permettent de présenter les systèmes frustrés qui nous concernent.

## 2.7.2 Systèmes physiques frustrés

L'idée de la frustration a été introduite à propos des verres de spin [53]. Ces systèmes sont caractérisés par un désordre topologique des ions magnétiques couplé à une frustration des interactions. Un exemple typique de verre de spin est un métal hôte contenant des ions magnétiques dilués tel CuMn, avec quelques pourcents de Mn. Le couplage entre les ions Mn, du type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), est oscillant et à longue portée. Ainsi le signe de interactions dépend de la distance entre les ions qui sont répartis de manière aléatoire. Un simple argument statistique montre que cette distribution des signes des interactions génère de la frustration.

D'un point de vue expérimental, les verres de spin se caractérisent par :

- 1) une bosse de la susceptibilité ac définissant la température de gel  $T_g$  en dessous de laquelle les spins sont gelés et orientés de manière aléatoire.
- 2) de l'hystérésis entre la susceptibilité dc obtenue en refroidissant sous champ (Field-Cooled FC) et en chauffant après avoir refroidi sans champ (Zero-Field-Cooled ZFC)
- 3) une divergence de la susceptibilité non linéaire  $\chi_3$  à  $T_g$
- 4) une absence de singularités pour la chaleur spécifique

La signature expérimentale des verres de spin est bien comprise. Néanmoins la description théorique est très compliquée et est encore largement débattue.

Un autre système type qui nous intéresse tout particulièrement est le réseau triangulaire AF de spin 1/2 (RTAF). Collins et Petrenko [56] ont passé en revue tous les effets de la frustration magnétique dans un réseau triangulaire. Comme point de départ nous considérons l'hamiltonien d'un RTAF 2D [40] donné par :

$$\mathcal{H} = -2J_{\parallel} \sum_{ij}^{2D} S_i^z S_j^z - 2J_{\perp} \sum_{ij}^{2D} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - g\mu_B H \sum_i S_i^z \quad (2.12)$$

Où  $H$  est le champ magnétique appliqué. Nous noterons  $A = J_{\parallel}/J_{\perp}$  et  $\alpha = J_{\perp}/J_{\parallel}$ . L'état fondamental des systèmes Heisenberg et XY est la structure à  $120^\circ$  dans laquelle les spins font entre premiers voisins un angle de  $120^\circ$ . Cet alignement non-colinéaire des spins conduit à un état doublement dégénéré à cause de la différence de chiralité.

Dans le cas XY ( $A = 0$ ), l'ordre chiral est formellement équivalent à un système de spin Ising 2D avec une transition à  $T_c = 1.026JS^2$ .

Dans le cas de Heisenberg ( $A = 1$ ), des paires de vortex formés de vecteurs chiraux apparaissent à  $T_c = 1.026JS^2$ . Dans ces deux derniers cas l'alignement non-colinéaires des spins affaiblit la compétition des interactions par rapport au système Ising.

Dans le cas Ising ( $A = \infty, \alpha = 0$ ), la frustration est très forte et le système est désordonné à toute



température. Lorsqu'une fraction  $\alpha$  d'interactions XY est introduite, l'état fondamental est alors formé de triangles isocèles dont l'angle au sommet  $2\theta$  est donné par  $\cos \theta = 1/(1 + \alpha)$ . Une transition peut également apparaître lorsque l'on introduit des interactions F entre seconds voisins ou encore un couplage entre plans.

Anderson a proposé que dans un réseau Heisenberg triangulaire AF de spin 1/2 les effets quantiques devaient être suffisamment grands pour modifier complètement l'état de Néel classique à 120°. Le système serait alors composé de paires de spins formant des singulets qui pourraient se déplacer dans le réseau comme un liquide quantique : ces fluctuations quantiques (état RVB) doit empêcher l'ordre à longue distance à toute température finie [57]. Cependant, des calculs plus récents montrent que les systèmes Heisenberg AF de spins 1/2 s'ordonnent à  $T = 0$  non seulement pour le réseau carré mais également dans le cas du réseau triangulaire [58, 59].

Nous allons maintenant examiner plus en détail les mécanismes de frustration orbitale qui peuvent être éventuellement applicables au système LiNiO<sub>2</sub>.

### 2.7.3 La frustration orbitale

Nous avons vu précédemment que les degrés de liberté orbitaux interagissent fortement avec les spins et peuvent déterminer la structure magnétique et orbitale de l'état fondamental. Van den Brink et al. ont montré récemment, pour un système contenant des électrons localisés de spin 1/2 avec des orbitales doublement dégénérés, que cette interaction entre les spins et les orbitales avait aussi des conséquences sur les excitations élémentaires d'un tel système. Aux excitations usuelles des spins et des orbitales (magnons et orbitons), se rajoutent celles du type magnons-orbitons qui sont par ailleurs les excitations de plus basses énergies [60]. Le "quantum melting" de l'ordre magnétique à longue distance peut, dans certaines conditions, se produire dans ces systèmes tridimensionnels dits de Khomskii-Kugel. Des fluctuations orbitales entre deux états orbitaux ordonnés macroscopiquement pourraient être à l'origine de la frustration dans LiNiO<sub>2</sub> qui serait ainsi le premier exemple de liquide de spin-orbital, comme l'ont proposé Feiner, Oles et Zaanen [48]. Par analogie avec KCuF<sub>3</sub>, Yamaura et al. [47] puis Kitaoka et al. [49] proposent quant à eux que le système LiNiO<sub>2</sub> doit gagner de l'énergie lorsque l'ordre orbital est AF et l'ordre magnétique F (doublet orbital). Ils signalent que le couplage orbital AF, tout comme le couplage magnétique AF pour un système de spins Ising, est frustré dans le réseau triangulaire. Les fluctuations orbitales qui en résultent doivent empêcher l'établissement d'un ordre magnétique car l'ordre orbital F favorise de son côté l'échange AF entre spins (figure 2-16).

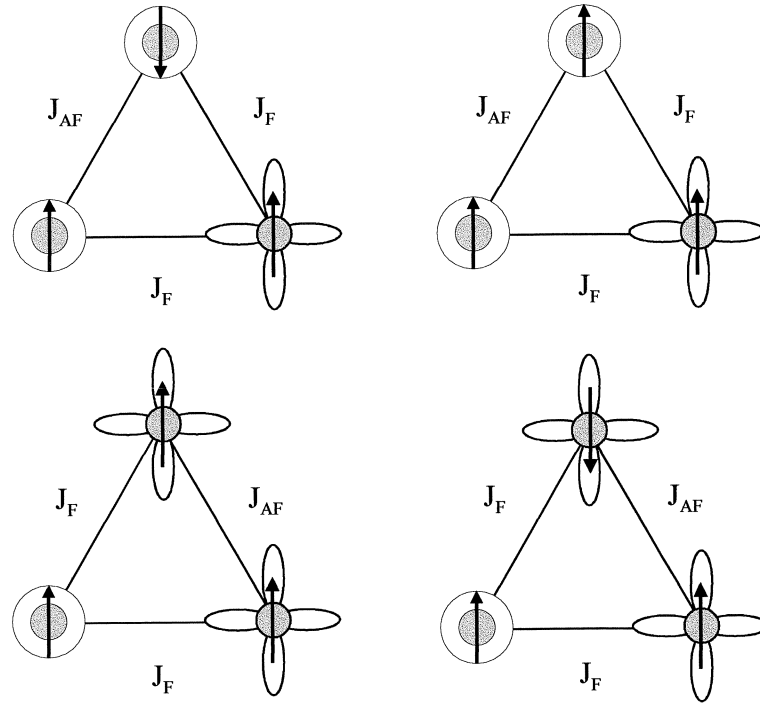


Fig. 2-16 : Representation schématique dans le plan (xy) de la frustration orbitale et magnétique de systèmes Khomskii-Kugel dans le réseau triangulaire. Les parties ombrées des orbitales sont orientées selon l'axe z. Le système est frustré car il ne peut pas choisir entre ces 4 états équivalents.

Il apparaît clairement dans cette figure que la prise en compte de la géométrie des orbitales complique le problème. Le recouvrement des orbitales a lieu via les orbitales p de l'oxygène et la liaison Ni-O-Ni forme un angle de  $90^\circ$  dans les plans de nickel. Il est donc délicat d'appliquer directement les règles obtenues dans le cas d'un réseau carré avec des liaisons à  $180^\circ$ . Nous discuterons plus tard ces propositions de liquide orbital pour l'état fondamental du  $\text{LiNiO}_2$  à la lumière de nos mesures.

# Bibliographie

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 188 (1986).
- [2] R. von Helmholt et al., Phys. Rev. Lett., 71, 2331 (1993).
- [3] S. Jin et al., Science, 264, 413 (1993).
- [4] A.P. Ramirez, J. Phys. : Condens. Matter 9, 8171 (1997).
- [5] H. Röder, J. Zang, A.R. Bishop, Phys. Rev. Lett. 76, 1356 (1996).
- [6] A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, Phys. Rev. Lett. 77, 175 (1996).
- [7] A.J. Millis, Phys. Rev. B 55, 6405 (1997).
- [8] K.H. Ahn, A.J. Millis, Phys. Rev. B 58, 3697 (1998).
- [9] Y. Motome, M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., 68, 16 (1999).
- [10] M. Capone, D. Feinberg, M. Grilli, CondMat/0001243.
- [11] J.H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities, Oxford University Press (1932).
- [12] H. A. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London, Ser. A 161, 220 (1937).
- [13] D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, Solid State Commun. 102, 87 (1997).
- [14] J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New-York, 1960.
- [15] D. van der Marel, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 37, 10647 (1988).
- [16] D.I. Khomskii, K.I. Kugel, Solid State Commun. 13, 763 (1973).
- [17] K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Sov. Phys. Uspekhi, 25, 231 (1982).
- [18] K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Sov. Phys. JETP, 37, 725 (1973).
- [19] J.B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955).
- [20] T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr, E. Dagotto, Phys. Rev. B 60, 15009 (1999).
- [21] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985).

- [22] F.C. Zhang, T.M. Rice, *Phys. Rev. B* 37, 3759 (1988).
- [23] A. Aharony, R.J. Birgeneau, A. Coniglio, M.A. Kastner, H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1330 (1988).
- [24] T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1638 (1991).
- [25] M.A. Veenendaal, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49, 3473 (1994).
- [26] P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen and G. A. Sawatzky, H. Verweij, *Phys. Rev. Lett.* 62, 221 (1989).
- [27] J. van Help, B.G. Searle, G.A. Sawatzky, M. Sacchi, *Solid State Commun.* 80, 67 (1991).
- [28] M.A. Veenendaal, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 50, 11326 (1994).
- [29] J. van Help, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 45, 1612 (1992).
- [30] H.A. Kramers, *Physica* 1, 182 (1934).
- [31] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 79, 350 (1950).
- [32] J.B. Goodenough, *Phys. and Chem. Solids* 6, 287 (1958).
- [33] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 117, 1442 (1960).
- [34] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963).
- [35] J. Kanamori, *Phys. and Chem. Solids* 10, 87 (1959).
- [36] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 115, 2 (1959).
- [37] P.W. Anderson, *Solid State Phys.* 14, 99 (1963).
- [38] I.E. Dzialoshinsky, *Phys. and Chem. Solids* 4, 241 (1958).
- [39] J.B. Goodenough, L. Loeb, *Phys. Rev.* 98, 391 (1955).
- [40] K. Hirakawa, H. Kadowaki, K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54, 3526 (1985).
- [41] K. Hirakawa, R. Osborn, A.T. Taylor, H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59, 3081 (1990).
- [42] K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mat.*, 90&91, 279 (1990).
- [43] H. Yoshizawa, H. Mori, K. Hirota, M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59, 2631 (1990).
- [44] K. Hirota, H. Yoshizawa, M. Ishikawa, *J. Phys. : Condens. Mat.*, 2, 6699 (1990).
- [45] J.N. Reimers, J.R. Dahn, J.E. Greedan, C.V. Stager, G. Liu, I. Davidson, U. von Sacken, *Solid state Chem.* 102, 542 (1993).
- [46] A. Bajpai, A. Banerjee, *Phys. Rev. B* 55, 12439 (1997).
- [47] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 127, 109 (1996).
- [48] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen ; *Phys. Rev. Lett.* 78, 2799 (1997).

- [49] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3703 (1998).
- [50] Y.Q. Li, M. Ma, D.N. Shi, F.C. Zhang, Phys. Rev. Lett. 81, 3527 (1998).
- [51] G.H. Wannier, Phys. Rev. 79, 357 (1950); G.H. Wannier, Phys. Rev. B 7, 5017 (1973).
- [52] A.P. Ramirez, à paraître dans Handbook of Magnetism
- [53] G. Toulouse, Comm. Phys. 2, 115 (1977).
- [54] P.W. Anderson, Phys. Rev. 79, 705 (1950).
- [55] A.P. Ramirez et al., Phys. Rev. Lett. 64, 2070 (1990).
- [56] M.F. Collins, O.A. Petrenko, Can. J. Phys. 75, 605 (1997).
- [57] P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8, 153 (1973).
- [58] B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, Phys. Rev. Lett. 69, 2590 (1992).
- [59] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, P. Sindzingre, Phys. Rev. B 56, 2521 (1997).
- [60] J. van den Brink, W. Stekelenburg, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, K.I. Kugel, Phys. Rev B 58, 10276 (1998).

## Chapitre 3

# L'antiferromagnétisme dans l'approximation du champ moléculaire

### 3.1 Introduction

Nous avons tenté, au chapitre précédent, de présenter de manière simplifiée les interactions d'échange les plus courantes dans les oxydes magnétiques. De ces interactions résulte un comportement collectif qui se manifeste souvent par l'apparition, au dessous d'une température critique, d'un ordre magnétique ferro, antiferro ou ferrimagnétique. Afin de traduire cette très forte interaction, Pierre Weiss proposa dès 1906 le modèle de champ moléculaire qui consiste à introduire un champ supplémentaire agissant sur les moments magnétiques, le champ moléculaire  $\vec{H}_m$ . Ce champ provient de l'existence, pour l'ensemble des atomes, d'une aimantation moyenne  $\vec{M}$ . Il est alors raisonnable de le supposer proportionnel à cette aimantation moyenne

$$\vec{H}_m = W\vec{M} \quad (3.1)$$

Nous verrons dans le prochain paragraphe que la manière dont nous avons introduit le champ moléculaire revient à négliger les fluctuations du champ local et à ne retenir que sa valeur moyenne à la température considérée. Nous allons ensuite nous focaliser sur les systèmes antiferromagnétiques. D'une manière générale on classe comme antiferromagnétique toute substance ordonnée magnétiquement dont les moments ne sont pas forcément parallèles ou antiparallèles ni de même grandeur, mais dont l'aiman-

tation résultante est nulle. L'antiferromagnétisme présente les caractéristiques expérimentales suivantes :

- La susceptibilité magnétique est toujours faible et passe par un maximum à la température de Néel  $T_N$ , en dessous de laquelle le composé s'ordonne spontanément.
- Au-dessus de  $T_N$  la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss de la forme

$$\chi^{-1} = \frac{(T - \theta)}{C} \quad (3.2)$$

où  $C$  est la constante de Curie, mais contrairement au cas d'un ferromagnétique,  $\theta$  peut être négatif.

- En dessous de  $T_N$  l'aimantation varie faiblement mais linéairement avec le champ jusqu'à un champ seuil où elle présente une transition dite métamagnétique. Pour un composé donné, cette transition est d'autant moins marquée que l'on se rapproche de  $T_N$  et finit par disparaître totalement pour  $T \geq T_N$ .

- En dessous de  $T_N$  la résonance magnétique est possible en l'absence de champ, la fréquence de résonance étant celle de l'onde de spin dont le vecteur de propagation est nul,  $\vec{k} = \vec{0}$  (mode magnéto-statique).

Nous montrerons que la théorie du champ moléculaire permet de rendre compte dans les cas simples de ces résultats expérimentaux et permet d'estimer les paramètres d'échange et d'anisotropie.

Le lecteur pourra consulter les ouvrages de Goodenough [1] Anderson [2] et Herpin [3] pour la théorie du champ moléculaire, de Herpin [3] pour le métamagnétisme, et de Herpin [3] et Foner [4] pour la théorie de la résonance antiferromagnétique.

## 3.2 Interactions d'échange et champ moléculaire

Les interactions d'échange ne sont fortes qu'entre atomes voisins, et donc le champ moléculaire peut s'écrire sous une forme locale. Nous décrirons comment passer de l'hamiltonien de Heisenberg au champ moléculaire afin de mettre en évidence la nature des hypothèses effectuées.

Introduit par Heisenberg en 1929, l'échange est un phénomène purement quantique qui découle du principe d'indiscernabilité des particules. Il traduit le fait que l'énergie du système dépend de la valeur du spin total. Le principe de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique, impose aux fonctions d'onde d'espace d'un système à plusieurs électrons d'être antisymétriques dans la permutation de deux électrons. On peut alors montrer simplement que l'interaction d'échange correspond à la différence d'énergie (d'origine électrostatique) entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques d'espace [5]. Nous considérons donc l'hamiltonien de Heisenberg d'un système de spins  $S_i$

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i \quad (3.3)$$

où  $J_{ij}$  est une fonction rapidement décroissante de la distance  $R_{ij}$  entre deux atomes. Nous avons introduit un champ extérieur  $\vec{H}$  pour pouvoir calculer la susceptibilité. Pour simplifier nous considérons que seul le spin contribue au moment magnétique (le moment orbital est en général bloqué pour les ions 3d) et que les interactions n'ont lieu qu'entre premiers voisins. Le moment peut alors s'écrire  $\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S}$ . L'hypothèse à la base de la théorie du champ moléculaire consiste à remplacer tous les spins, sauf le spin  $i$  considéré, par leurs valeurs moyennes et de ne traiter par la statistique que ce spin  $i$ . Pour cela il faut résoudre l'hamiltonien effectif du spin  $i$

$$\mathcal{H}_i = -\vec{S}_i \left[ 2 \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle + g\mu_B \vec{H} \right] \quad (3.4)$$

Cette expression ne devient exacte que dans le cas de forces à longue distance pour lesquelles le nombre de voisins  $z$  devient infini, les fluctuations de la somme dans le terme de droite étant alors négligeables. Il est plus pratique d'écrire le champ en unités d'énergie, ainsi

$$\mathcal{H}_i = -\vec{S}_i \cdot \vec{H}_i \quad (3.5)$$

avec

$$\vec{H}_i = \vec{H}_{Ei} + \vec{H}_0 \quad (3.6)$$

$$\vec{H}_{Ei} = 2 \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle \quad (3.7)$$

et

$$\vec{H}_0 = g\mu_B \vec{H} \quad (3.8)$$

La valeur moyenne du spin  $S_i$  peut s'écrire

$$\langle \vec{S}_i \rangle = S \cdot B_S \left( \frac{S \cdot \vec{H}_i}{kT} \right) \quad (3.9)$$

où  $S$  est le spin total,  $k$  la constante de Boltzmann et  $B_S$  la fonction de Brillouin pour le spin  $S$



$$\begin{aligned}
B_S(y) &= \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} y - \frac{1}{2S} \coth \frac{y}{2S} \\
&= \tanh y \quad (S = \frac{1}{2}) \\
&= \coth y - \frac{1}{y} \quad (S \rightarrow \infty)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

La simplification apportée par le modèle de champ moléculaire nous permet de décrire les caractéristiques principales d'un composé antiferromagnétique simple, à deux sous-réseaux.

### 3.3 Le modèle à deux sous-réseaux

Le modèle le plus simple consiste à considérer deux sous-réseaux identiques 1 et 2. Nous ne faisons intervenir que deux constantes d'interaction  $J$  et  $J'$  représentant respectivement l'échange entre les deux sous-réseaux et à l'intérieur d'un même sous-réseau. Les spins moyens des sous-réseaux 1 et 2 étant notés  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , l'expression 3.6 des champs effectifs agissant sur les moments des sous-réseaux devient alors

$$\begin{cases} \vec{H}_1 &= 2zJ \langle \vec{S}_2 \rangle + 2z'J' \langle \vec{S}_1 \rangle + g\mu_B \vec{H} \\ \vec{H}_2 &= 2zJ \langle \vec{S}_1 \rangle + 2z'J' \langle \vec{S}_2 \rangle + g\mu_B \vec{H} \end{cases} \tag{3.11}$$

où  $z$  et  $z'$  représentent respectivement le nombre de premiers voisins d'un atome dans l'autre sous-réseau et dans son propre sous-réseau. Les constantes d'échange  $J$  sont ici des grandeurs algébriques que l'on peut choisir positives (couplage ferro) ou négatives (couplage antiferro). A haute température il n'y a pas d'aimantation spontanée, par conséquent nous pouvons faire un développement limité de la fonction de Brillouin en champ faible

$$B_S \approx (S+1) \frac{H}{3kT} \tag{3.12}$$

On obtient alors un système d'équations linéaires à deux inconnues

$$\begin{cases} \langle S_1 \rangle &= \frac{S(S+1)}{3kT} (2zJ \langle S_2 \rangle + 2z'J' \langle S_1 \rangle + g\beta H) \\ \langle S_2 \rangle &= \frac{S(S+1)}{3kT} (2zJ \langle S_1 \rangle + 2z'J' \langle S_2 \rangle + g\beta H) \end{cases} \tag{3.13}$$

En additionnant ces deux équations et en résolvant le système il vient facilement

$$g\beta \langle S_{total} \rangle = g\beta (\langle S_1 \rangle + \langle S_2 \rangle) = \frac{C}{T-\theta} H \tag{3.14}$$

avec

$$C = 2 \frac{g^2 \beta^2 S(S+1)}{3k} \quad (3.15)$$

et

$$\theta = \frac{2}{3k} (zJ + z'J') S(S+1) \quad (3.16)$$

$C$  est la constante de Curie et  $\theta$  la température de Weiss (ou de Curie-Weiss). Pour cette solution  $\langle S_1 \rangle = \langle S_2 \rangle$ . En champ nul ( $H = 0$ ), le système des deux équations linéaires 3.13 a une solution telle que  $\langle S_1 \rangle$  et  $\langle S_2 \rangle$  soient différents de zéro seulement si le déterminant 3.17 des coefficients de ces équations est nul

$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{2}{3kT} z'J' S(S+1) & -\frac{2zJ}{3kT} S(S+1) \\ -\frac{2zJ}{3kT} S(S+1) & 1 - \frac{2}{3kT} z'J' S(S+1) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

La température la plus élevée pour laquelle une telle solution existe est la température de Néel  $T_N$ . Pour  $T < T_N$  il existe une aimantation spontanée dans les deux sous-réseaux en l'absence de champ. A partir de 3.17 l'expression de  $T_N$  s'obtient aisément

$$T_N = \frac{2}{3k} (z'J' - zJ) S(S+1) \quad (3.18)$$

L'introduction d'une interaction d'échange à l'intérieur d'un sous-réseau rend donc la température de Weiss  $\theta$  différente de celle de Néel  $T_N$ . En général ces deux températures restent cependant toujours du même ordre de grandeur.

En dessous du point de Néel le champ  $\vec{H}$  a un effet assez faible. Pour obtenir l'aimantation d'un sous-réseau pour  $T < T_N$  il faut résoudre le système d'équations

$$\begin{cases} \langle S_1 \rangle = S.B_S \left[ \frac{S}{kT} (2zJ \langle S_2 \rangle + 2z'J' \langle S_1 \rangle) \right] \\ \langle S_2 \rangle = S.B_S \left[ \frac{S}{kT} (2zJ \langle S_1 \rangle + 2z'J' \langle S_2 \rangle) \right] \end{cases} \quad (3.19)$$

Dans le cas antiferromagnétique  $\langle S_1 \rangle = -\langle S_2 \rangle = \langle S \rangle$ , ainsi

$$\langle S \rangle = S.B_S \left[ \frac{S}{kT} 2(z'J' - zJ) \langle S \rangle \right] \quad (3.20)$$

La courbe d'aimantation de chaque sous-réseau pris individuellement est alors équivalente à celle d'un ferromagnétique.

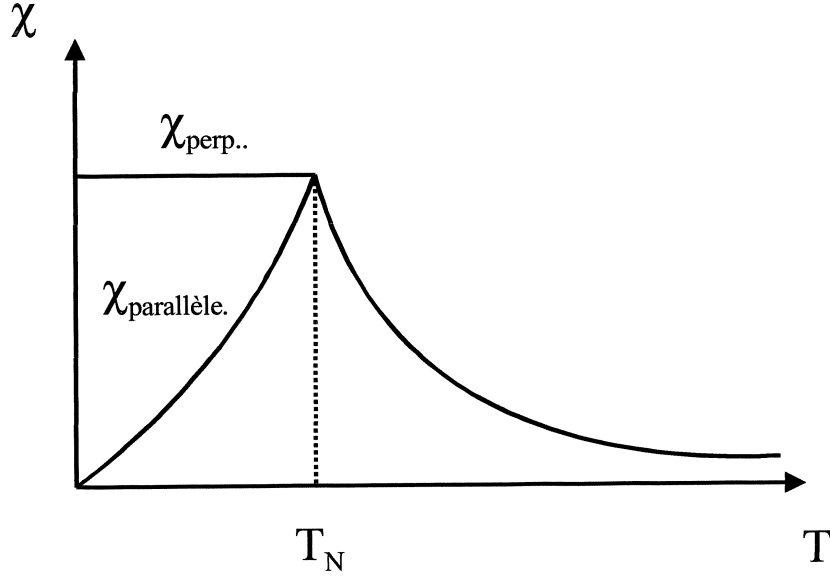


Fig. 3-1 : Variation thermique des susceptibilités parallèle et perpendiculaire à la direction d'antiferromagnétisme dans le cas d'un composé uniaxial.

Les susceptibilités magnétiques peuvent être obtenues facilement si l'on néglige pour simplifier l'énergie d'anisotropie. Considérons un champ  $\vec{H}$  appliqué perpendiculairement à la direction d'antiferromagnétisme. En première approximation le champ moléculaire parallèle aux spins est constant et vaut  $2(z'J' - zJ) \langle S_0 \rangle$ , tandis que le champ moléculaire perpendiculaire met en jeu à la fois le champ appliqué  $\vec{H}$  et le champ d'échange résultant de la petite rotation des spins. En exprimant que le spin est parallèle au champ moléculaire on obtient

$$\frac{H_{\perp}}{H_{\parallel}} = \frac{\delta S}{\langle S \rangle_0} = \frac{g\mu_B H + 2(zJ + z'J')\delta S}{2((z'J' - zJ)\langle S_0 \rangle)} \quad (3.21)$$

d'où

$$\delta S_{total} = 2\delta S = \frac{g\mu_B}{2zJ} H \quad (3.22)$$

avec

$$\chi_{\perp} = \frac{g^2 \mu_B^2}{2zJ} = const. \quad (3.23)$$

Il faut noter que l'équation 3.14 donne la même valeur à  $T = T_N$ . Lorsque le champ  $\vec{H}$  est appliqué selon la direction d'antiferromagnétisme, c'est-à-dire parallèlement au champ interne, la susceptibilité

devient nulle à  $T = 0$  car ce champ ne fait que s'ajouter au champ interne, et à  $T = 0$  la valeur moyenne  $\langle S_i \rangle$  ne dépend que de la direction de  $\vec{H}_i$ . En supposant que la direction de  $\langle S \rangle$  n'est fixée que par le champ d'anisotropie, la susceptibilité moyenne  $\chi = \frac{1}{3}(2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})$  à  $T = 0$  doit valoir  $\frac{2}{3}$  de sa valeur à  $T_N$ . De 0 K à  $T_N$  la susceptibilité parallèle croît continûment jusqu'à rejoindre à  $T_N$  la valeur de la susceptibilité perpendiculaire (figure 3-1). Il nous faut maintenant étudier plus en détail l'effet d'un champ magnétique fort sur la structure magnétique.

### 3.4 Métamagnétisme

Nous avons vu que dans un composé antiferromagnétique, en dessous de  $T_N$ ,  $\chi_{\perp}$  est supérieur à  $\chi_{\parallel}$ . Ainsi l'état où l'aimantation est perpendiculaire au champ appliqué est favorisé par rapport à celui où l'aimantation lui est parallèle. Lorsque le système se trouve dans cette dernière configuration, le champ appliqué  $\vec{H}$  aura donc tendance à faire basculer l'aimantation dans la direction perpendiculaire à  $\vec{H}$ . Cet effet s'oppose à l'anisotropie magnétocristalline qui impose en l'absence de champ la direction d'antiferromagnétisme. Tous les systèmes antiferromagnétiques sont supposés, dans des champs suffisamment forts, subir une telle transition métamagnétique. Pour donner une estimation du champ de retournement de l'aimantation en fonction des champs d'échange et d'anisotropie, nous allons utiliser les notations de Néel qui ont l'avantage d'être simples.

Nous considérons donc un système antiferromagnétique uniaxial décomposé en deux sous-réseaux. Un champ magnétique est appliqué parallèlement puis perpendiculairement à la direction d'antiferromagnétisme  $\vec{\Delta}$ . Les angles de l'aimantation de chacun des deux sous-réseaux avec  $\vec{\Delta}$  sont notés  $\theta_A$  et  $\theta_B$ . L'énergie cristalline peut alors s'écrire

$$E_a = \frac{K}{2}(\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B) \quad (3.24)$$

où  $K$  est la constante d'anisotropie. L'énergie d'échange, en désignant par  $M_T$  la valeur commune de l'aimantation des deux sous-réseaux, est donnée par

$$E_{ech} = W \vec{M}_A \cdot \vec{M}_B = W M_T^2 \cos(\theta_A - \theta_B) \quad (3.25)$$

Dans le cas parallèle, l'énergie magnétique vaut alors

$$E_m = -M_T H (\cos \theta_A + \cos \theta_B) \quad (3.26)$$

Nous pouvons alors écrire l'énergie réduite  $e = \frac{E}{W M_T^2}$

$$e = \cos(\theta_A - \theta_B) + r(\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B) - h(\cos \theta_A + \cos \theta_B) \quad (3.27)$$

où  $r = \frac{K}{2W M_T^2}$  est une mesure de l'anisotropie et  $h = \frac{H}{W M_T^2}$  est une mesure du champ appliqué. Lorsque nous minimisons l'expression de l'énergie totale par rapport à l'angle  $\theta$ , nous obtenons trois solutions distinctes selon les valeurs du champ et de l'anisotropie :

- 1) la solution antiferromagnétique (AF) avec  $\theta_A = \theta_B = 0$ ,  $\theta_B = \pi$  et  $e(AF) = -1$
- 2) la solution ferromagnétique (F) avec  $\theta_A = \theta_B = 0$  et  $e(F) = 1 - 2h$
- 3) la solution oblique (O) avec  $\theta_A = -\theta_B = \theta_0$ ,  $\cos \theta_0 = \frac{h}{2(1-r)}$  et  $e(O) = -1 + 2r - \frac{h^2}{2(1-r)}$

Cette dernière solution n'existe que pour  $h < 2(1-r)$ . Le diagramme présentant les zones de stabilité des différentes configurations de l'aimantation est proposé figure 3-2.

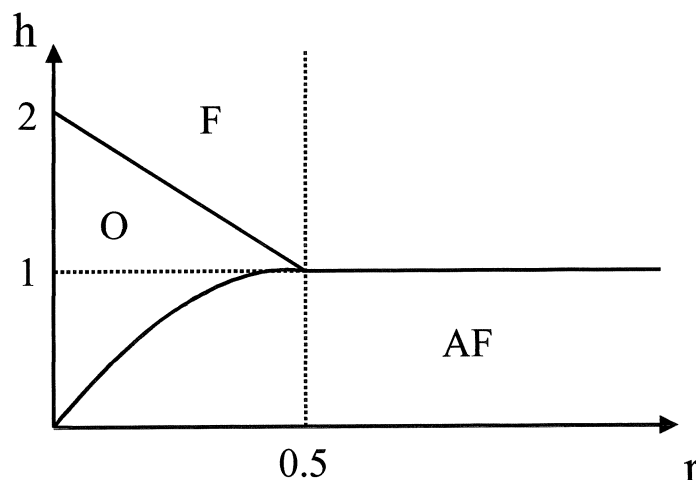


Fig. 3-2 : Zones de stabilité des configurations ferro (F), antiferro (AF) et oblique (O). Les axes x et y représentent respectivement l'anisotropie et le champ magnétique en coordonnées réduites.

Il apparaît clairement deux cas bien distincts.

- 1) Si l'anisotropie uniaxiale est forte, c'est-à-dire pour  $r > \frac{1}{2}$ , l'aimantation de chaque sous-réseau reste parallèle à la direction  $\vec{\Delta}$  lorsque le champ est faible, puis l'aimantation du sous-réseau antiparallèle se retourne brusquement au champ seuil  $H_S = WM_T$ . L'aimantation du composé passe alors de zéro à une valeur proche de la saturation. Cette transition, qualifiée de spin-flip, est illustrée figure 3-3.

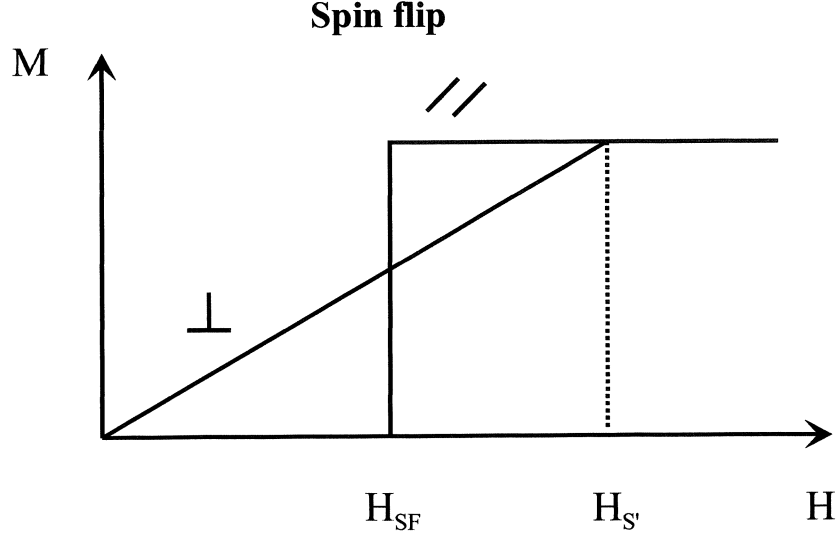


Fig. 3-3 : Représentation schématique du processus d'aimantation à basse température d'un antiferromagnétique à forte anisotropie. Les champs caractéristiques sont définis dans le texte.

2) Si l'anisotropie est faible ( $r < \frac{1}{2}$ ), le passage d'antiferro à ferro passe par la solution oblique. La configuration AF est stable dans des champs inférieurs au champ seuil défini par

$$H_{SF} = 2WM_T\sqrt{r(1-r)} = \sqrt{2kW}\sqrt{1 - \frac{k}{2WM_T^2}} \quad (3.28)$$

Ce champ seuil correspond au passage à la configuration oblique, l'aimantation passant de zéro à  $2M_T\sqrt{\frac{r}{1-r}}$ . C'est la transition de spin-flop illustrée figure 3-4. Le champ fait ensuite pivoter progressivement l'aimantation des deux sous-réseaux jusqu'à l'angle  $\theta_0 = 0$ , atteint pour

$$H_S = 2WM_0(1-r) \quad (3.29)$$

au-delà duquel la structure est ferromagnétique. Il conviendrait plutôt de parler d'état paramagnétique. En effet un champ magnétique  $H$  supérieur à  $H_S$  brise l'interaction d'échange et les spins se trouvent ainsi découplés les uns les autres, même s'ils sont tous alignés par ce même champ appliqué. Pour des composés à anisotropie plus complexe, plusieurs transitions métamagnétiques seront observées, chacune d'elles correspondant au basculement de l'aimantation d'un sous-réseau dans l'une des directions de facile aimantation.

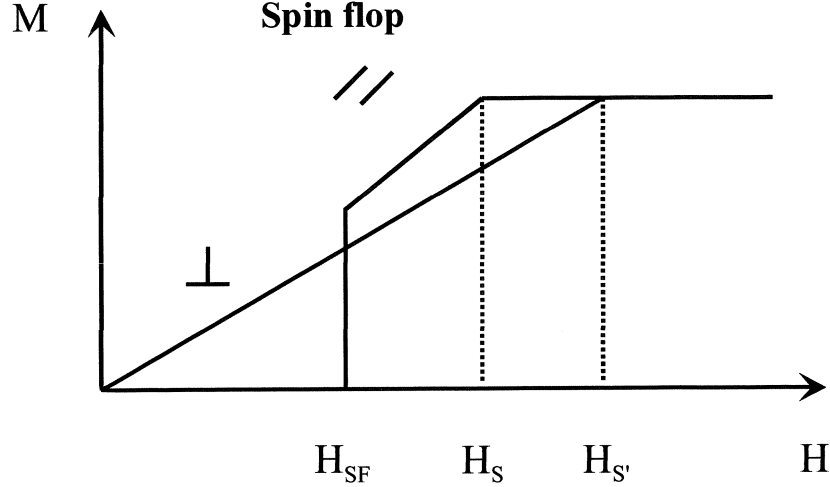


Fig. 3-4 : Représentation schématique du processus d'aimantation à basse température dans un antiferromagnétique à faible anisotropie. Les champs caractéristiques sont définis dans le texte.

Dans le cas perpendiculaire, l'énergie magnétique vaut

$$E_m = -M_T H (\sin \theta_A + \sin \theta_B) \quad (3.30)$$

Il vient immédiatement l'expression de l'énergie totale

$$e = \cos(\theta_A - \theta_B) + r(\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B) - h(\sin \theta_A + \sin \theta_B) \quad (3.31)$$

La seule configuration stable est alors oblique et correspond à  $\theta_B = \pi - \theta_A$  où  $\theta_A$  est donné en fonction du champ par  $\sin \theta_0 = \frac{h}{2(1+r)}$ . L'aimantation  $M = 2M_T \sin \theta_0$  varie donc linéairement avec le champ et atteint la saturation pour le champ

$$H_{S'} = 2WM_T(1+r) \quad (3.32)$$

La saturation est ainsi logiquement atteinte dans un champ plus élevé que dans le cas parallèle, le champ d'anisotropie jouant dans ce dernier cas dans le même sens que le champ appliqué.

Si l'on note  $H_E = WM_T$  le champ d'échange (ou champ moléculaire) et  $H_A = \frac{K}{M_T}$  le champ d'anisotropie, les champs caractéristiques définis plus haut peuvent alors s'écrire, d'après 3.28, 3.29 et 3.32

$$\begin{cases} H_{SF} = \sqrt{2H_E H_A - H_A^2} \\ H_S = 2H_E - H_A \\ H_{S'} = 2H_E + H_A \end{cases} \quad (3.33)$$

L'expression du champ de spin-flop montre clairement qu'à la limite des champs d'anisotropie nuls, le champ de spin-flop sera également nul. La connaissance d'au moins deux de ces champs critiques permet d'extraire les valeurs des champs d'échange et d'anisotropie,  $H_E$  et  $H_A$ . Dans une poudre ou un polycristal, une transition métamagnétique peut être également observée, mais elle sera beaucoup moins marquée que dans le cas d'un monocristal. Il nous reste à montrer que la résonance antiferromagnétique permet également de déterminer les valeurs de  $H_E$  et  $H_A$ .

### 3.5 La résonance antiferromagnétique (RAFM)

Dans ce paragraphe nous allons présenter les phénomènes de résonance magnétique dans les systèmes antiferromagnétiques à deux sous-réseaux. L'inclusion des deux sous-réseaux va introduire des degrés de liberté supplémentaires et par conséquent des modes de résonance nouveaux par rapport à la résonance ferromagnétique (F). Il faudra alors surmonter les interactions d'échange entre sous-réseaux pour que puisse apparaître un moment magnétique indispensable à la résonance. Une autre caractéristique distingue les résonances antiferromagnétique (AF) et F. Dans ce dernier cas (F) il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique pour observer un phénomène de résonance. Pour un AF, l'anisotropie magnéto-cristalline, sans laquelle la structure AF ne serait pas stable, joue un rôle particulier. En effet, elle peut être représentée par le champ d'anisotropie  $\vec{H}_A$  autour duquel précèdent les moments magnétiques en champ nul. La résonance AF est ainsi possible en l'absence de champ appliqué, la fréquence de résonance étant celle de l'onde de spin dont le vecteur de propagation est nul. A cette onde de spin est associé un moment magnétique tournant. Lorsqu'un champ est appliqué selon la direction d'antiferromagnétisme  $\vec{\Delta}$ , les deux sous-réseaux ne sont plus équivalents et les conditions de résonance sont modifiées. La fréquence de résonance d'un des modes sera augmentée (résonance haute fréquence) tandis que l'autre sera diminuée (résonance basse fréquence). Dès que la valeur du champ de spin-flop est atteinte, la fréquence de ce dernier mode s'annule et les moments se retournent brusquement pour prendre une configuration oblique lors de la transition métamagnétique. Dans des champs plus élevés il existe seulement le mode dit de spin-flop qui correspond à la précession du moment induit autour de  $\vec{\Delta}$ .

La théorie de la résonance antiferromagnétique (RAFM) a été traitée par Kittel [6], Nagamiya [7], Keffer et Kittel [8] et Yosida [9]. Une revue des premières observations de RAFM dans le composé  $CuCl_2 - 2H_2O$  est proposée par Nagamiya, Yosida et Kubo [10]. Il faut noter que la première expérience historique de résonance électronique de spin a été réalisée sur ce même composé par Zavoisky [11]. Ce dernier a révélé la disparition du signal de résonance à 4.2 K. Ainsi l'influence de l'antiferromagnétisme sur la résonance a été mise en évidence expérimentalement dès 1945. Afin de bien mettre en avant le rôle fondamental des champs d'échange et d'anisotropie, nous proposons de donner la théorie classique



de la RAFM [6] qui permet de décrire la plupart des expériences.

Nous considérons toujours le même système AF uniaxial à deux sous-réseaux A et B. Les aimantations  $\vec{M}_A$  et  $\vec{M}_B$  sont soumis au champ effectif  $\vec{H}_{eff}$

$$\vec{H}_{eff}^{A,B} = \vec{H}_0 + \vec{H}' + \vec{H}_e^{A,B} + \vec{H}_A^{A,B} \quad (3.34)$$

somme du champ appliqué  $\vec{H}_0$ , du champ radiofréquence  $\vec{H}'$ , du champ d'échange  $\vec{H}_e$  traduisant le couplage entre les deux sous-réseaux et le champ d'anisotropie  $\vec{H}_A$ . Le couplage entre moments d'un même sous-réseau n'interviendra pas car ces moments effectueront un mouvement collectif et resteront donc parallèles entre eux. On écrit alors

$$\begin{aligned} \vec{H}_e^A &= -W\vec{M}_B \\ \vec{H}_e^B &= -W\vec{M}_A \end{aligned} \quad (3.35)$$

Les deux équations macroscopiques (équations de Bloch) qui déterminent le mouvement de l'aimantation des deux sous-réseaux sont données par

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}_A}{dt} &= \gamma\vec{M}_A \times \vec{H}_{eff}^A \\ \frac{d\vec{M}_B}{dt} &= \gamma\vec{M}_B \times \vec{H}_{eff}^B \end{aligned} \quad (3.36)$$

où  $\gamma = \frac{g \cdot e}{2mc}$  est le facteur gyromagnétique,  $g$  le facteur de Landé,  $e$  la charge électronique,  $m$  la masse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière. Nous supposons que le champ appliqué est suffisamment petit pour que l'aimantation ne soit pas beaucoup déviée de sa valeur statique

$$\begin{aligned} \vec{M}_A &= \vec{M}_A^0 + \vec{m}_A \\ \vec{M}_B &= \vec{M}_B^0 + \vec{m}_B \end{aligned} \quad \text{avec } |\vec{m}_{A,B}| \ll |\vec{M}_{A,B}^0| \quad (3.37)$$

Le champ effectif statique est parallèle à l'aimantation tandis que  $|\vec{m}_{A,B}|$  est perpendiculaire à  $|\vec{M}_{A,B}^0|$ , d'où

$$|\vec{M}_{A,B}^0|^2 = (M_{A,B}^0)^2 + (m_{A,B})^2 \approx (M_{A,B}^0)^2 \quad (3.38)$$

Lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction d'antiferromagnétisme  $\vec{\Delta}$  que l'on choisit comme axe  $z$ , alors les équations du mouvement, en supposant  $\vec{H}'$  perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ , s'écrivent

$$\begin{cases} i \frac{\omega}{\gamma} m_{Ax} &= (H_0 + H_a - W M_B^0) m_{Ay} - (H'_y - W m_{By}) M_A^0 \\ i \frac{\omega}{\gamma} m_{Ay} &= -(H_0 + H_a - W M_B^0) m_{Ax} + (H'_x - W m_{Bx}) M_A^0 \\ i \frac{\omega}{\gamma} m_{Bx} &= (H_0 - H_a - W M_A^0) m_{By} - (H'_y - W m_{Ay}) M_B^0 \\ i \frac{\omega}{\gamma} m_{By} &= -(H_0 - H_a - W M_A^0) m_{Bx} + (H'_x - W m_{Ax}) M_B^0 \end{cases} \quad (3.39)$$

La fréquence de résonance est obtenu en posant  $H' = 0$  et en cherchant la fréquence propre du système [3.39]. L'équation séculaire a pour forme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + 2 \frac{\omega}{\gamma} (H_0 - \frac{W}{2} (M_A^0 + M_B^0)) + H_0^2 - H_a^2 - 2H_0W (M_A^0 + M_B^0) \\ - 2H_aW (M_A^0 - M_B^0) = 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Comme  $\vec{H}_0$  est parallèle à  $\vec{\Delta}$ , on peut écrire

$$M_A^0 + M_B^0 = \chi_{\parallel} H_0 \quad (3.41)$$

Il est facile de montrer que le coefficient de champ moléculaire  $W$  est égal à l'inverse de la susceptibilité transverse  $\chi_{\perp}$ . Le champ d'échange pouvant s'écrire

$$H_e = W M_A^0 = -W M_B^0 = \frac{W}{2} (M_A^0 - M_B^0) \quad (3.42)$$

l'expression suivante de l'équation séculaire devient alors

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + 2 \frac{\omega}{\gamma} H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) + H_0^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) - H_a (2H_e + H_a) = 0 \quad (3.43)$$

Le rapport  $\alpha = \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}$ , égal à zéro à  $T = 0$  tend vers un quand l'on s'approche de  $T_N$ . On obtient alors facilement les fréquences propres

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1}{\gamma} &= \sqrt{(2H_e H_a + H_a^2) + \left(\frac{\alpha H_0}{2}\right)^2} - H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \\ \frac{\omega_2}{\gamma} &= \sqrt{(2H_e H_a + H_a^2) + \left(\frac{\alpha H_0}{2}\right)^2} + H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.44)$$

$\omega_1$  est la pulsation du mode basse fréquence et  $\omega_2$  celle du mode haute fréquence. L'introduction des susceptibilités  $\chi_{\parallel}$  et  $\chi_{\perp}$  souligne bien le caractère macroscopique de la résonance antiferromagnétique.

Si l'on néglige le terme en  $H_a^2$  les fréquences de résonance ont pour expression

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp}} + \left(\frac{\alpha H_0}{2}\right)^2} \pm H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \quad (3.45)$$

où  $K$  est la constante d'anisotropie définie en 3.24. Il faut remarquer que le terme  $\sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp}}} = \sqrt{2H_e H_a}$  est égal en première approximation au champ de spin-flop défini en 3.33. Le rôle de l'anisotropie est alors bien mis en évidence.  $\chi_{\perp}$  étant mesurable séparément, la fréquence de résonance AF permet alors de déterminer la constante d'anisotropie. En champ nul l'onde radiofréquence ne sera absorbée qu'à partir de la fréquence  $\frac{\omega_C}{\gamma} = \sqrt{2H_e H_a}$  qui définit la largeur du gap antiferromagnétique. Dans les composés métamagnétiques, c'est-à-dire les composés dont l'anisotropie et l'échange sont faibles et de mêmes grandeurs, les fréquences de résonance varient avec le champ comme indiqué sur la figure 3-5. La pulsation  $\omega_2$  croît continuellement avec le champ tandis que  $\omega_1$  s'annule au champ seuil

$$H_{C'} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \quad (3.46)$$

qui est égal au champ de spin-flop  $H_{SF}$  défini en 3.33 pour  $T = 0$ . Il se produit alors le retournement des deux aimantations qui prennent une configuration oblique. Nous verrons plus loin que les modes de résonance dans cette configuration de spin-flop se déduisent aisément du cas perpendiculaire.

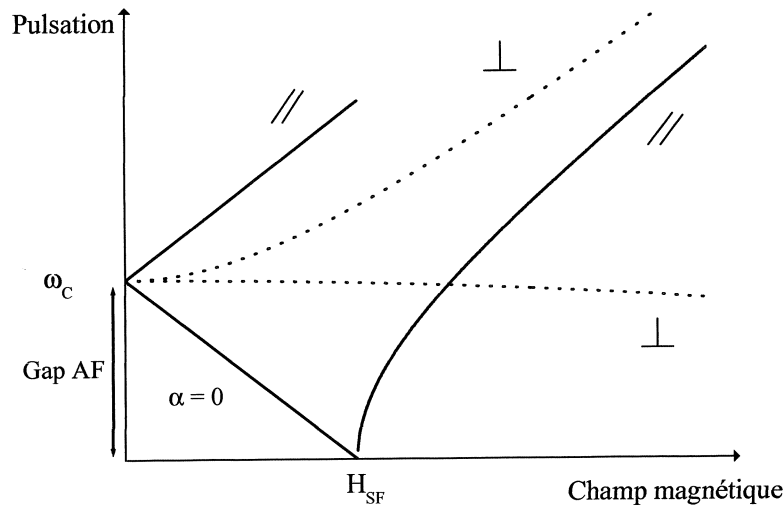


Fig. 3-5 : Fréquences de résonance antiferromagnétique en fonction du champ appliqué à  $T = 0$  dans un composé AF uniaxial.

Pour  $\vec{H}_0 \perp \vec{\Delta}$ , les aimantations  $\vec{M}_A$  et  $\vec{M}_B$  se mettent dans la configuration d'un ferromagnétique faible, formant un petit angle par rapport à la direction du champ. En choisissant un bon système d'axes et en projetant convenablement les aimantations, le calcul des fréquences propres donne, si le champ appliqué et l'anisotropie sont supposés petits devant l'échange

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = 2H_e H_a + H_a^2 + \frac{1}{2}H_0^2 \pm (H_e + H_a) \frac{H_0^2}{2H_e} \quad (3.47)$$

Si  $H_a$  et  $H_0$  sont suffisamment petits, les fréquences de résonance s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\gamma} &= \sqrt{2H_e H_a + H_0^2} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp}} + H_0^2} \\ \frac{\omega}{\gamma} &= \sqrt{2H_e H_a} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp}}} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Le calcul des modes dans la configurations de spin-flop est tout à fait analogue au précédent calcul, à la différence près que l'anisotropie ne joue maintenant plus dans le même sens que l'échange. Il n'existe alors plus qu'une seule fréquence de résonance qui se déduit facilement de 3.47 et 3.48 en remplaçant  $H_a$  par  $-H_a$ . Il vient alors, pour  $H_0 \geq H_{SF}$  et dirigé selon  $\vec{\Delta}$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{H_0^2 - 2H_e H_a} = \sqrt{H_0^2 - \frac{2K}{\chi_{\perp}}} \quad (3.49)$$

Les variations des fréquences de résonance AF en fonction du champ appliqué dans un composé AF uniaxial à  $T = 0$  sont présentées figure 3-5. Dans une poudre, toutes les orientations cristallines sont présentes et une multitude de courbes intermédiaires aux cas parallèle et perpendiculaire doit être observée. En pratique, les courbes sont principalement concentrées autour des lignes tracées figure 3-5. On s'attend donc à observer deux lignes principales à haute fréquence. Une conséquence directe sera toutefois l'élargissement des raies d'absorption à fréquence fixe. Il est ainsi possible de tracer le diagramme fréquence de résonance versus champ appliqué qui permet de déterminer la nature (uniaxiale ou plus complexe) et la valeur de l'anisotropie. Dans ce dernier cas plusieurs gaps AF pourront être observés. Par ailleurs la valeur du gap AF nous renseignera sur les valeurs des champs d'échange et d'anisotropie, valeurs qui peuvent ensuite être comparées avec celles déduites des expériences d'aimantation.

Ce traitement de l'antiferromagnétisme dans l'approximation du champ moléculaire sera utilisé dans l'analyse de nos résultats expérimentaux sur les phases  $\text{NaNiO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  et  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ .

# Bibliographie

- [1] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963).
- [2] P.W. Anderson, *Solid State Phys.* 14, 99 (1963).
- [3] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme* (PUF, 1968).
- [4] S. Foner, Rado Suhl, *Magnetism I*, 383 (Academic Press 1963).
- [5] L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique Quantique* (Mir, Moscou, 1975).
- [6] C. Kittel, *Phys. Rev.* 82, 565 (1952).
- [7] T. Nagamiya, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* 6, 342 (1951); *ibid.* 11, 309 (1954); *ibid.* 15, 306 (1956).
- [8] F. Keffer, C. Kittel, *Phys. Rev.* 85, 329 (1952).
- [9] K. Yosida, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* 7, 25 (1952); *ibid.* 7,425 (1952).
- [10] T. Nagamiya, K. Yosida, R. Kubo, *Advances in Phys.* 4, 1 (1955).
- [11] E.K. Zavoisky, *J. Phys. USSR* 9, 211 (1945); *ibid.* 9, 245 (1945).

Deuxième partie

**Structure magnétique et orbitale du  
composé  $\text{NaNiO}_2$**



## Chapitre 4

# Etude par diffraction des neutrons et RES haute fréquence de l'ordre orbital dans le composé $\text{NaNiO}_2$

### 4.1 Introduction

Les oxydes de la famille  $\text{AMO}_2$  (avec  $A=\text{H, Li ou Na}$  et  $M=\text{élément 3d}$ ) sont des matériaux actuellement très étudiés pour leur utilisation en tant qu'électrodes positives pour batteries ion-lithium. Une présentation des propriétés électrochimiques de ces phases est proposée au chapitre 6. La structure du  $\text{LiNiO}_2$ , par exemple, peut être décrite comme un empilement de couches de  $\text{NiO}_2$  constituées d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  à arêtes communes. Les ions lithium se placent dans les sites octaédriques entre ces couches. Ce caractère lamellaire implique des propriétés physiques très intéressantes. Ainsi ce même composé  $\text{LiNiO}_2$ , qu'il convient plutôt de noter  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  car la stoechiométrie exacte n'est jamais atteinte, a été l'objet de récents travaux, notamment à cause d'un possible couplage entre les spins et les degrés de liberté orbitaux. Un état de liquide de spin-orbital a été proposé pour expliquer l'absence d'effet Jahn-Teller coopératif (EJTC) et d'ordre magnétique dans ce système. Des fluctuations quantiques entre des configurations classiques dégénérées [1] ou plus simplement la frustration du réseau triangulaire de  $\text{Ni}^{3+}$  [2] ont été invoquées pour justifier l'absence d'ordre à longue distance. Nous montrerons au chapitre 7 que les propriétés magnétiques particulières du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  peuvent être en fait attribuées à une compétition d'interactions induites par les ions Ni additionnels dans les plans de Li. Le composé parent  $\text{NaNiO}_2$  est un antiferromagnétique isolant de type A (plans F couplés AF) qui possède un ordre orbital



de type ferro dû à un EJTC (élongation coopérative des octaèdres NiO<sub>6</sub>) qui lève la dégénérescence orbitale des ions Ni<sup>3+</sup> dans la configuration bas spin ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ). Ce système a été synthétisé pour la première fois par Dyer et al. en 1954 [3]. La structure magnétique à bas champ a été étudiée par Bongers et Enz en 1966 [4] et nous avons récemment réalisé une étude complète des propriétés magnétiques statiques et dynamiques à basse température [5] qui fera l'objet du prochain chapitre. La structure de la phase monoclinique a été déterminée par diffraction neutronique à température ambiante par Dick et al. [6] tandis que Delmas et al. [7] ont étudié l'effet de la substitution du nickel par le cobalt sur la distorsion JT. Ainsi à part ces quelques références aucun autre travail n'a été consacré à ce composé. Il était donc nécessaire d'étudier plus en détail le développement de l'EJTC et de collecter des données avant et après la transition dans NaNiO<sub>2</sub> afin de mieux comprendre le couplage entre les propriétés magnétiques et structurales dans cette famille de composés [8].

## 4.2 Synthèse

Les échantillons en poudre de NaNiO<sub>2</sub> ont été préparés par C. Darie au laboratoire de Cristallographie. La synthèse consiste à faire réagir directement 3.5 g de NiO avec 2.62 g de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans un creuset de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le mélange est alors chauffé à 700°C pendant 70h sous atmosphère d'oxygène puis refroidi toujours sous oxygène. La poudre résultante est alors un mélange de NaNiO<sub>2</sub> et de NiO. Un recuit avec un excès de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.5 g) pendant trois jours permet d'obtenir des échantillons purs de NaNiO<sub>2</sub>. Les échantillons ont été systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X avant chaque mesure (neutrons, RES...) afin de vérifier la bonne cristallisation du composé. Un exemple de spectre de diffraction X est fourni au prochain chapitre où nous étudions en détail les propriétés magnétiques de NaNiO<sub>2</sub>.

## 4.3 Résultats expérimentaux

### 4.3.1 Diffraction des neutrons

Le composé réactif de base de la plupart des synthèses des phases A(Ni,M)O<sub>2</sub> (A=Li,Na et M=Fe, Co, Mn...) est l'oxyde NiO qui cristallise dans la structure type NaCl (groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m). Lors de la synthèse du NaNiO<sub>2</sub> ou du LiNiO<sub>2</sub> la moitié des ions Ni est substituée par l'élément alcalin Na ou Li. La différence de rayon ionique entre les ions Na (Li) et Ni ( $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56\text{\AA}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 0.97\text{\AA}$  et  $r(\text{Li}^+) = 0.74\text{\AA}$ ) est suffisamment grande pour favoriser un ordre des cations selon la direction [111] du réseau cubique. La couche d'oxygène n'est plus équidistante des couches cationiques et la symétrie cubique est perdue. NaNiO<sub>2</sub> cristallise donc dans la structure type  $\alpha$  - *NaNiO*<sub>2</sub> à haute température.

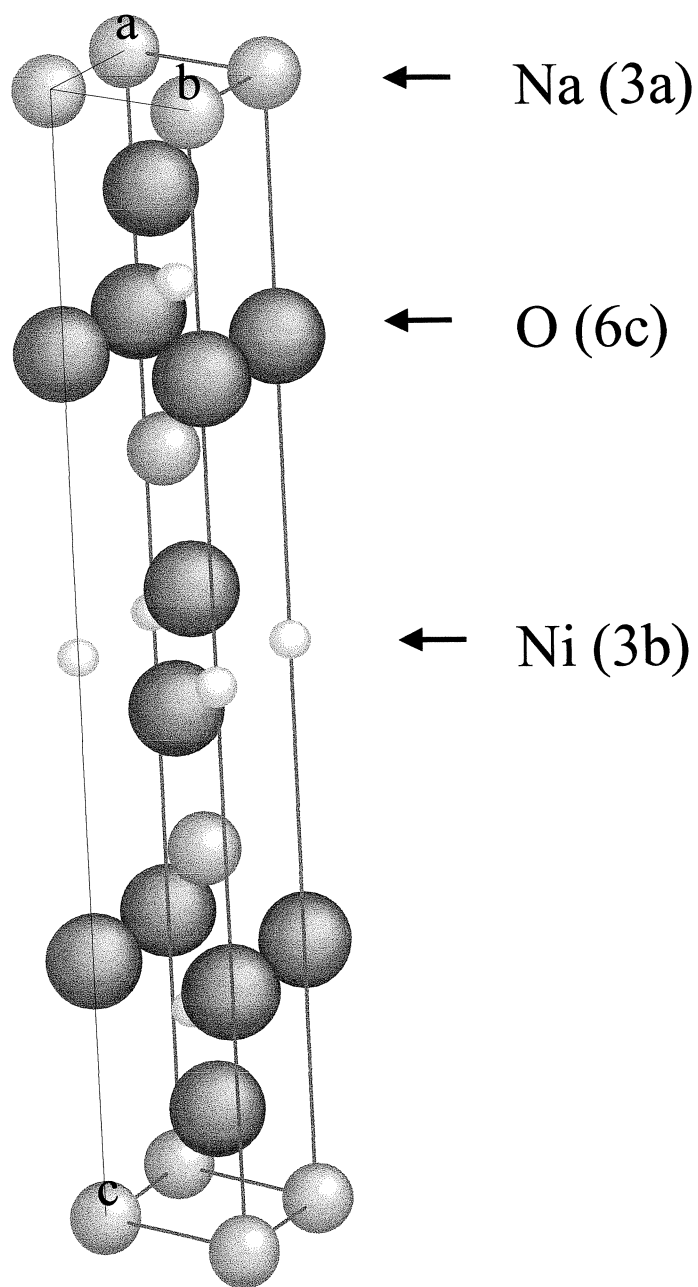


Fig. 4-1 : Représentation de la maille pseudo-hexagonale du  $\text{NaNiO}_2$  à haute température (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{Bragg}$	$\chi^2$
300K ( $C\frac{2}{m}$ )	5.311(1)	2.840(1)	5.568(1)	110.44(1)	3.07	3.89	0.74	3.00	27.5
565K ( $R\bar{3}m$ )	2.9602(2)	2.9602(2)	15.759(4)		3.14	4.18	1.29	2.46	10.5

Table 1 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité (en %) de  $\text{NaNiO}_2$  au dessus et au dessous de la transition JT. Les nombres entre parenthèses indiquent l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Le sodium, le nickel et l'oxygène occupent respectivement les positions 3a, 3b et 6c du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Cette structure est habituellement décrite par la maille pseudo-hexagonale présentée figure 4-1. L'axe  $c_{hex}$  correspond alors à la direction de l'ordre sodium/nickel.  $\text{NaNiO}_2$  peut ainsi être décrit comme une structure lamellaire avec une alternance de feuillets de  $\text{NaO}_2$  et de  $\text{NiO}_2$ . Cette propriété confère au matériau une aptitude particulière à l'intercalation et à la désintercalation des ions Na. Les diffractogrammes de neutrons de la phase HT du  $\text{NaNiO}_2$  ont été affinés selon la méthode de Rietveld. Dans la figure 4-2 nous présentons les spectres de diffraction observé et calculé à 565 K, ainsi que leur différence. Des traces d'impuretés de  $\text{Na}_2\text{Ca}_3$  ont été trouvées et sont indiquées sur la figure 4-2 par la seconde rangée de traits. Les affinements permettent d'estimer que moins de 4% de cette impureté est présente dans l'échantillon.

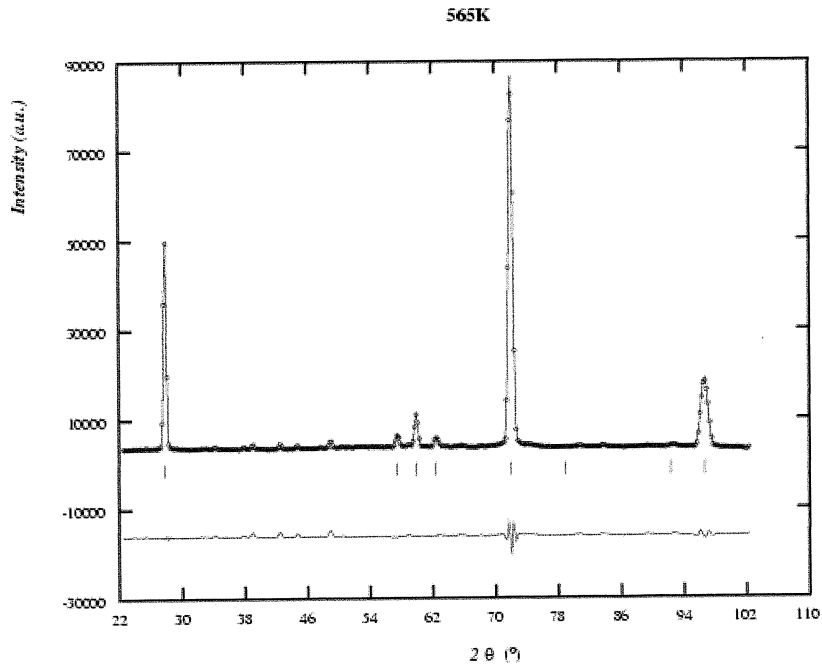


Fig. 4-2 : Spectres de diffraction de neutrons observé et calculé du  $\text{NaNiO}_2$  à 565 K.

Nous avons choisi comme modèle de départ les paramètres structuraux et les positions atomiques donnés par Dyer et al. [3]. Un résumé des données de l'affinement est fourni dans les tableaux 1 et 2. Les octaèdres NiO<sub>6</sub> ne sont pas distordus et il n'y a qu'une seule distance Ni-O qui vaut 1.986Å. Les paramètres de maille déduits de nos affinements Rietveld  $a = 2.960\text{Å}$  et  $c = 15.759\text{Å}$  sont tout à fait similaires à ceux obtenus par de Dyer et al. ( $a = 2.96\text{Å}$  et  $c = 15.77\text{Å}$ ) [3]. La phase HT du NaNiO<sub>2</sub> est donc isomorphe avec LiNiO<sub>2</sub> et  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .

	atome	site	x	y	z	B
300 K	Na	2d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$(C\frac{2}{m})$	Ni	2a	0	0	0	0.2(7)
	O	4i	0.2832(4)	0	0.804(7)	0.8(5)
565 K	Na	3a	0	0	0	0.9(5)
$(R\bar{3}m)$	Ni	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.2(5)
	O	6c	0	0	0.230(8)	1.4(2)

Table 2 : Positions atomiques et facteurs de Debye-Waller moyens B pour les phases haute et basse température de NaNiO<sub>2</sub>.

	300 K	565 K
$Ni - O$ (Å)	1.91 (×4)	1.98 (×6)
	2.14 (×2)	
$Ni - Ni$ (plan $Ni$ ) (Å)	2.84 (×2)	2.96 (×6)
	3.01 (×4)	
$\theta = Ni - O - Ni$ (deg)	95.67 (×4)	96.43
	95.90 (×2)	

Table 3 : Sélection d'angles et de distances interatomiques caractéristiques des phases haute et basse températures du NaNiO<sub>2</sub>.

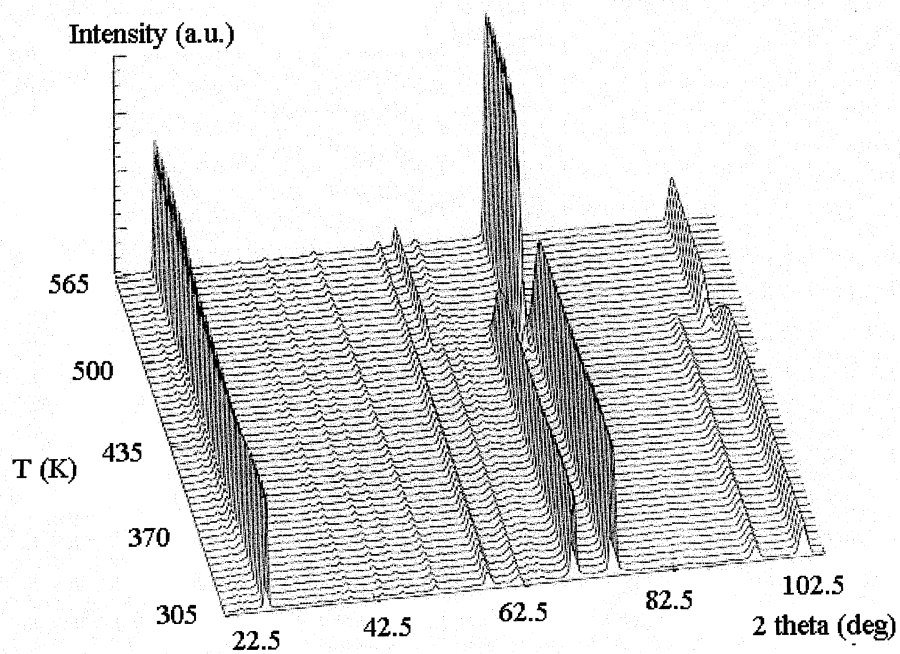


Fig. 4-3 : Evolution en température des spectres de diffraction de neutrons du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en chauffant.

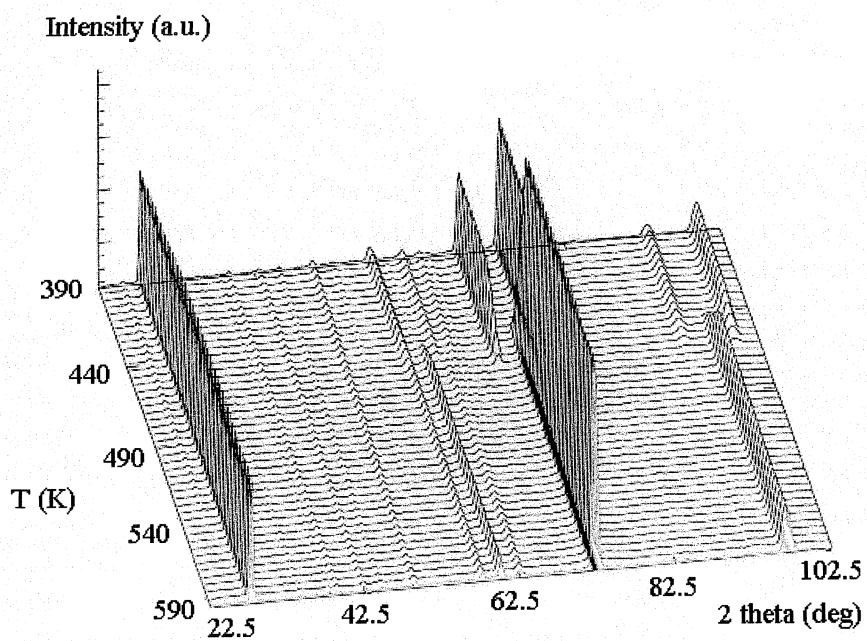


Fig. 4-4 : Evolution en température des spectres de diffraction de neutrons du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en refroidissant.

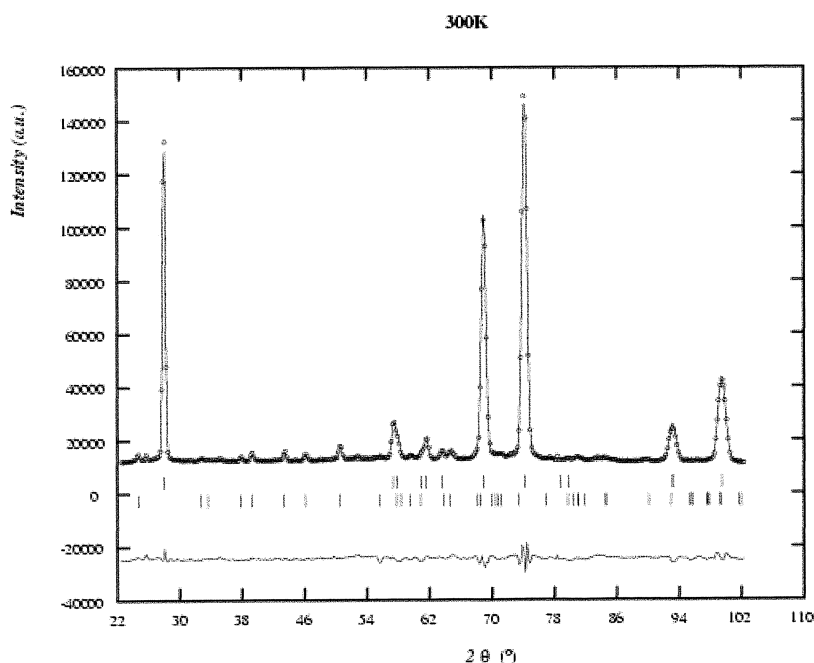


Fig. 4-5 : Spectres de diffraction de neutrons observé et calculé du  $\text{NaNiO}_2$  à 300 K.

L'analyse des spectres de diffraction présentés figures 4-3 et 4-4 en fonction de la température met en évidence la transition structurale dans  $\text{NaNiO}_2$ . Il apparaît clairement que le changement de structure est déplacé en température selon que l'échantillon est chauffé ou refroidi. La transition a lieu entre 480 et 500 K en chauffant et entre 465 et 445 K en refroidissant. Les affinements à 300 K ont été réalisés à partir du modèle de structure donné par Dick et al. [6]. Les spectres de poudre du  $\text{NaNiO}_2$  observé et calculé à 300 K sont présentés figure 4-5. Les tableaux 1, 2 et 3 récapitulent les principaux paramètres structuraux affinés qui sont directement reliés à l'effet JT.

La levée de la dégénérescence des orbitales  $e_g$  due à l'effet JT peut être décrite par la distorsion de l'octaèdre  $\text{NiO}_6$ . La structure basse température (BT) est monoclinique (groupe d'espace  $C2/m$ ) et peut être déduite de la structure rhomboédrique (HT) en considérant que les ions d'oxygène forment désormais un arrangement hexagonal distordu. Les octaèdres  $\text{NiO}_6$  (et  $\text{NaO}_6$ ) sont distordus (allongés) avec 4 distances Ni-O courtes de 1.91Å (traits fins) et deux longues de 2.14Å (traits épais sur la figure 4-6) à 300 K, tandis qu'à haute température il n'y a qu'une distance Ni-O de 1.986Å. Cette distorsion est caractéristique des ions JT tels que le  $\text{Ni}^{3+}$  dans la configuration bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Tous les octaèdres  $\text{NiO}_6$  subissent la même élongation et une distorsion macroscopique est ainsi observée dans  $\text{NaNiO}_2$ . Cet état est également appelé ordre orbital de type ferromagnétique.

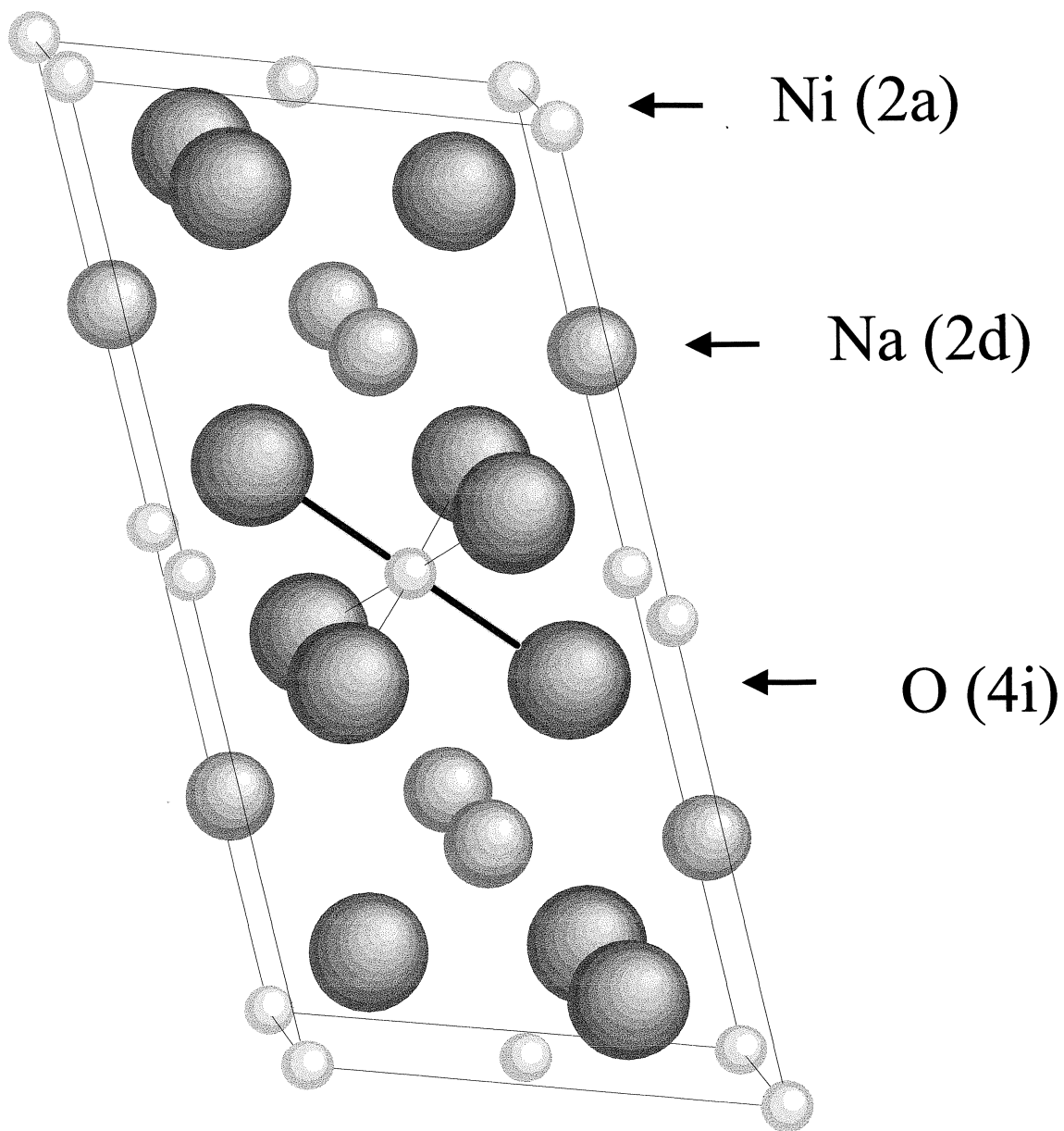


Fig. 4-6 : Vue schématique de la structure monoclinique du  $\text{NaNiO}_2$  à basse température (groupe d'espace  $C_{2/m}^2$ ) présentant une distorsion de l'octaèdre  $\text{NiO}_6$ . Les 2 liaisons Ni-O longues et les 4 courtes sont représentées par des traits épais et fins respectivement.

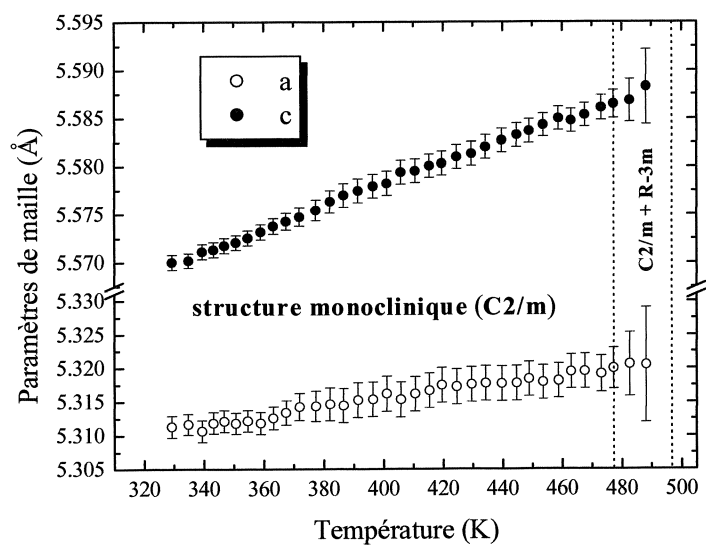


Fig. 4-7 : Evolution en température des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure  $C2/m$  du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en chauffant, pour  $T \leq 480K$ .

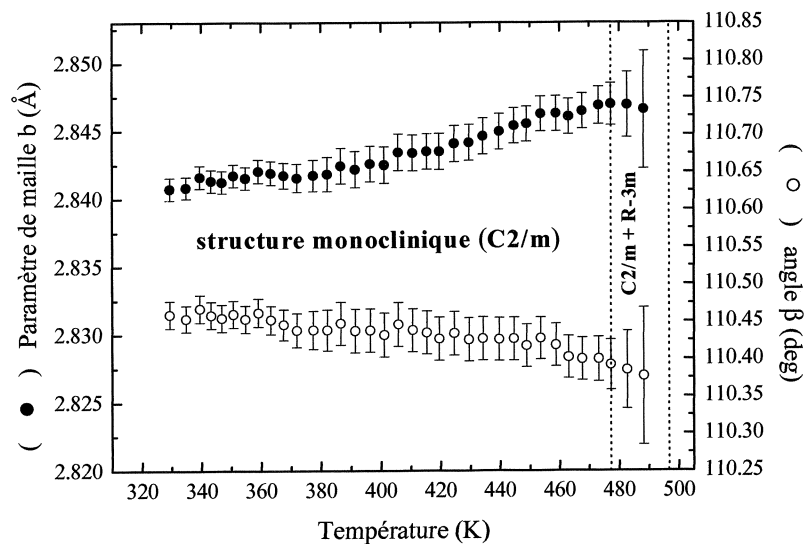


Fig. 4-8 : Evolution en température des paramètres de maille  $b$  et  $\beta$  de la structure  $C2/m$  du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en chauffant, pour  $T \leq 480K$ .



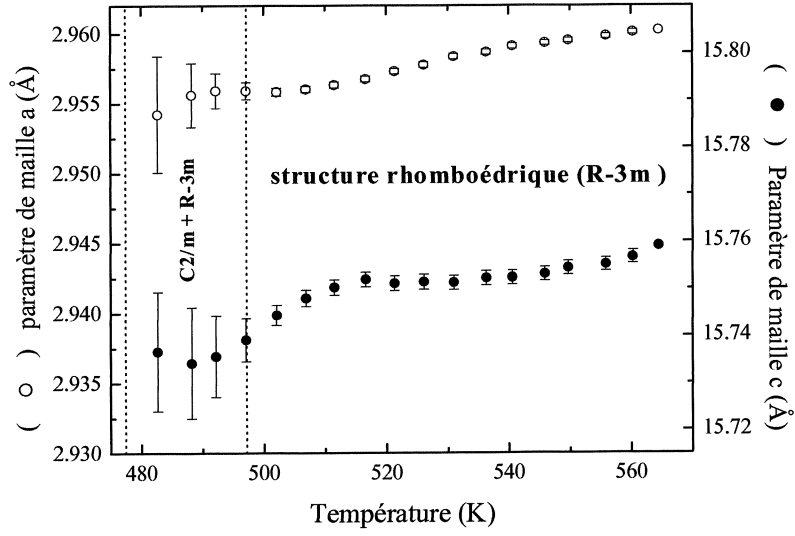


Fig. 4-9 : Evolution en température des paramètres de maille a et c de la structure  $\overline{R3m}$  du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en chauffant, pour  $T \geq 500\text{K}$ .

L'évolution des paramètres structuraux lorsque l'échantillon est chauffé de 300 à 565 K est présentée figures 4-7, 4-8 et 4-9. On observe un régime linéaire au dessus et en dessous de la transition JT. En approchant de cette transition, il devient difficile d'affiner les spectres mesurés avec une seule structure et les barres d'erreur deviennent importantes. Entre 480 et 500 K les deux phases monoclinique et rhomboédrique sont simultanément présentes. Entre 1.6 et 300 K les paramètres de maille ne changent presque pas ( $a = 5.339(4)\text{Å}$ ,  $b = 2.860(2)\text{Å}$ ,  $c = 5.599(6)\text{Å}$  et  $\beta = 110.43(6)^\circ$  à 1.6 K) et sont similaires à ceux observés pour la phase basse température par Dick et al. [6].

Curieusement les expériences à basse température n'ont pas mis en évidence la surstructure magnétique attendue pour  $\text{NaNiO}_2$  (AF de type A [4, 5]), probablement à cause de la faible valeur du spin du nickel ( $S = \frac{1}{2}$ ) qui nécessite des temps de collecte très importants.

### 4.3.2 Susceptibilité magnétique

La figure 4-10 montre la dépendance en température de  $H/M$  pour le composé  $\text{NaNiO}_2$  entre 300 et 600 K mesurée sous un champ statique de 2 T par la méthode d'extraction. Les cercles vides et pleins correspondent aux mesures réalisées en chauffant et en refroidissant sous champ respectivement. Entre 300 et 450 K on observe une loi de Curie-Weiss

$$\frac{H}{M} = \frac{T - \theta}{C} \quad (4.1)$$

avec une température de Weiss  $\theta = +36K$ . Le moment effectif, défini par

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \left( \frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $C$  la constante de Curie et  $N_A$  le nombre d'Avogadro, vaut dans cette gamme de température  $\mu_{eff} = 1.85\mu_B$ . Une très forte hystérésis est observée autour de la transition JT. L'anomalie de susceptibilité est déplacée d'environ 35 K selon que l'échantillon est chauffé ou refroidi. Elle a lieu lorsque les deux phases basse et haute températures coexistent, c'est-à-dire entre 480 et 500 K en chauffant, et entre 465 et 445 K en refroidissant. Au dessus de la transition JT, on observe également une loi de Curie-Weiss, mais avec différents paramètres, à savoir  $\theta = +15K$  et  $\mu_{eff} = 2.07\mu_B$ . Les valeurs positives de  $\theta$  indiquent que les interactions ferromagnétiques sont dominantes. Les ions  $Ni^{3+}$  sont clairement dans l'état bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$  dans toute la gamme de température car les valeurs du moment effectif restent toujours proches de la valeur  $1.73\mu_B$  attendue pour  $S=1/2$  et  $g=2$ . L'augmentation de  $\theta$  lorsque que l'on passe de la structure rhomboédrique à monoclinique est une conséquence de la distorsion des octaèdres  $NiO_6$ , car les interactions de superéchange  $Ni^{3+} - O^{2-} - Ni^{3+}$  dépendent fortement de la distance entre les ions et de l'angle des liaisons. La diminution des distances  $Ni - O$  dans les plans et le fait que l'angle de la liaison  $Ni^{3+} - O^{2-} - Ni^{3+}$  se rapproche un peu de  $90^\circ$  (voir la table 3) favorisent en fait le ferromagnétisme.

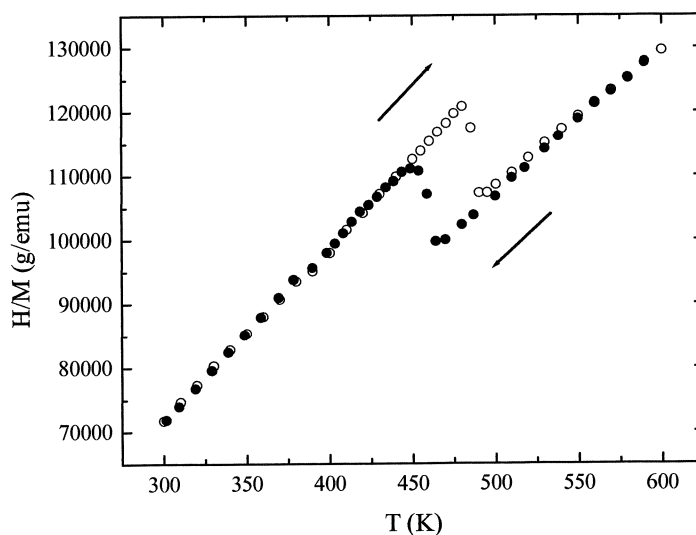


Fig. 4-10 : Dépendance en température de  $H/M$ , sous  $H = 2 T$ , montrant l'hystérésis autour de la transition JT dans le composé  $NaNiO_2$ .

### 4.3.3 Résonance électronique de spin

La figure 4-11 présente les spectres de RES du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus en bande-X ( $\nu = 9.44 \text{ GHz}$ ) à différentes températures. Dans le régime paramagnétique le signal de RES est légèrement asymétrique, avec un facteur  $g_{eff} \approx 2.14$  à 300 K, et très large ( $\Delta H_{pp} \approx 200 \text{ mT}$ ). Le signal devient plus étroit lorsque diminue la température, mais à l'approche de la température de Néel  $T_N = 20 \text{ K}$ , il redevient très large et asymétrique tandis que le champ de résonance  $H_{res}$  croît brutalement (figure 4-11). Ce comportement à basse température est tout à fait typique d'un antiferromagnétique. L'inverse de l'aire du signal d'absorption présenté dans la figure 4-11 est qualitativement semblable à la courbe  $H/M(T)$  du  $\text{NaNiO}_2$  présentée dans le prochain chapitre. Cela signifie simplement que les mêmes ions sont responsables du signal RES et de la susceptibilité magnétique. Il est intéressant de noter que les spectres de RES reportés ici sont similaires à ceux des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stoechiométrique ( $x \leq 0.02$ ) [9] (voir les chapitres suivants). La largeur de raie est principalement d'origine dipolaire. Si l'on ne tient compte que des interactions dipolaires dues aux premiers voisins, le champ dipolaire créé par ces  $z$  moments sur le moment considéré distant de  $d$  vaut environ

$$\Delta H_{dip} \approx z \frac{\mu}{d^3} \quad (4.3)$$

Dans le cas du  $\text{NaNiO}_2$ , avec  $S=1/2$ ,  $z=6$  et  $d_{moy} = 2.953 \text{ \AA}$ , on obtient une largeur  $\Delta H_{dip}$  de l'ordre de 216 mT, en bon accord avec les valeurs expérimentales (200 mT à 300 K). La décroissance linéaire de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  dans  $\text{NaNiO}_2$  avec la température peut être attribuée à une modulation via les phonons [10-12] des interactions d'échange ferromagnétiques  $\text{Ni}^{3+} - \text{O} - \text{Ni}^{3+}$  plutôt qu'à une dépendance en température des intégrales d'échange [13]. Un tel comportement a également été observé dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [9, 14-16] et  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co})_{1+x}\text{O}_2$  [17, 18]. L'empilement compact des ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans les plans de Ni favorise cet effet. Le ferromagnétisme faible et donc la présence d'échange antisymétrique (interactions de Dzialoshinski-Moriya) peuvent donner une dépendance en température similaire de  $\Delta H_{pp}$ , mais cela doit être exclu pour le composé  $\text{NaNiO}_2$ . En effet il n'y a aucune indication expérimentale de la présence de telles interactions (pas d'aimantation rémanente à 4K, pas d'hystérésis...). Azzoni et al. [16] ont suggéré, pour les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  non stoechiométriques, un mécanisme de diminution de la largeur de raie associé à la baisse de la fréquence de saut d'un trou partagé par les ions Ni, lorsque décroît la température. Nous discuterons plus longuement ces problèmes de largeur de raie dans le chapitre consacré au  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Nous pouvons cependant déjà remarquer que ce mécanisme n'est pas du tout adapté au cas du  $\text{NaNiO}_2$  pour lequel il n'y a pas de porteurs supplémentaires introduits par des Ni interfeuillet. Or la diminution de  $\Delta H_{pp}$  avec la température est tout de même observée, ce qui signifie que le mécanisme de relaxation spin-réseau de Huber et Seehra [10] et Soos et al. [11] que nous

avons précédemment cité, i.e. une modulation des interactions spin-spin via les phonons, semble être le plus pertinent pour les phases  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

Le signal RES de bande-X peut être analysé avec 2 facteurs  $g$  anisotropes. Cependant les deux raies ne sont pas suffisamment séparées à 9.44 GHz (notamment à cause de la largeur de raie). Il était donc nécessaire d'effectuer des mesures à plus haute fréquence afin d'avaliser l'analyse en termes de facteurs  $g$  anisotropes.

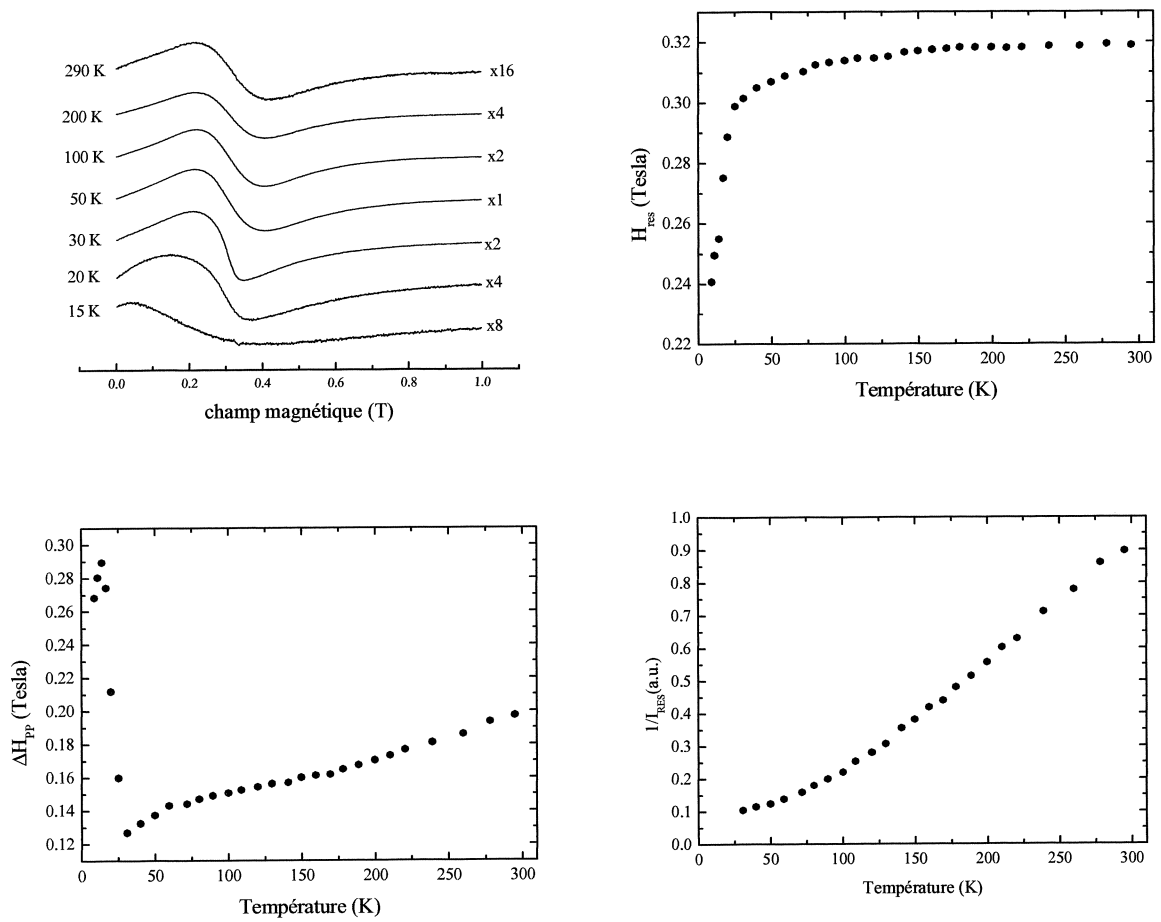


Fig. 4-11 : Evolutions en température des spectres de RES, du champ de résonance  $H_{res}$ , de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  et de l'inverse de l'aire du signal d'absorption du composé  $\text{NaNiO}_2$  pour  $\nu = 9.44$  GHz.

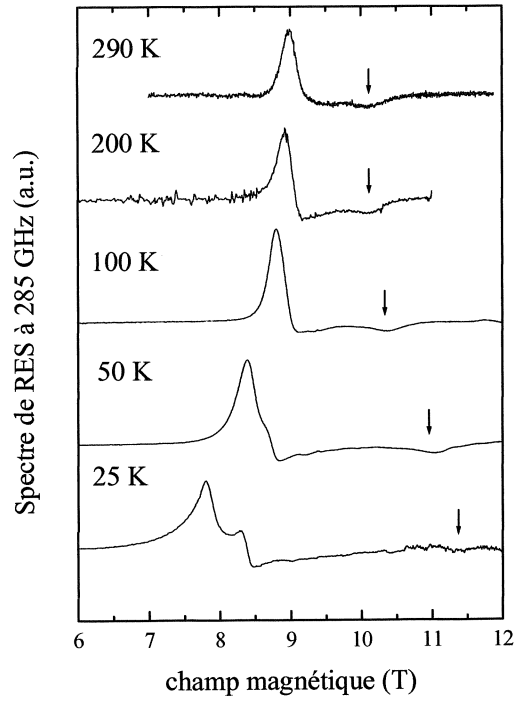


Fig. 4-12 : Spectres de RES du  $\text{NaNiO}_2$  obtenus à 285 GHz et à différentes températures. Les flèches indiquent la position des lignes à haut champ qui correspondent au  $g_{\parallel}$  au dessus de 100 K.

Nous avons donc réalisé une étude systématique en température du composé  $\text{NaNiO}_2$  à différentes fréquences. La figure 4-12 montre par exemple les spectres obtenus à 285 GHz à cinq températures différentes. Les spectres au dessus de 100 K sont anisotropes avec deux lignes qui peuvent être analysées avec un tenseur  $g$  anisotrope. Nous avons déjà signalé au chapitre 4 que lorsque le champ cubique d'un ion subit une distorsion tétragonale ou trigonale due par exemple à l'effet Jahn-Teller, le tenseur  $g$  devient axial avec  $g_x = g_y \neq g_z$ . Cet axe trigonal est alors choisi comme axe  $z$  et l'on note  $g_x = g_y = g_{\perp}$  et  $g_z = g_{\parallel}$ . Si le champ  $H$  fait un angle  $\theta$  avec  $z$  dans le plan  $xz$ , l'hamiltonien de spin peut s'écrire :

$$H = \mu_B H (g_{\parallel} S_z \cos \theta + g_{\perp} S_x \sin \theta) \quad (4.4)$$

Ainsi lorsque le champ magnétique fait un angle  $\theta$  avec l'axe trigonal  $z$ , la valeur du  $g$  observée est donnée par

$$g = \left( g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Dans le cas où l'anisotropie du tenseur  $g$  est suffisamment grande, il est alors possible de déterminer les valeurs propres du tenseur  $g$  à partir d'un spectre de poudre. Le spectre RES présentera deux singularités qui permettent d'obtenir directement  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ . Il faut bien comprendre que l'absorption ne

peut se produire que lorsque le champ est compris entre les deux valeurs caractéristiques  $H_{\parallel} = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\mu_B}$  et  $H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\mu_B}$ . Ainsi l'absorption subit deux discontinuités qui sont facilement détectables sur le spectre dérivé. La figure 4-13 illustre les formes de raie attendues dans les cas de symétries axiale et orthorhombique [19].

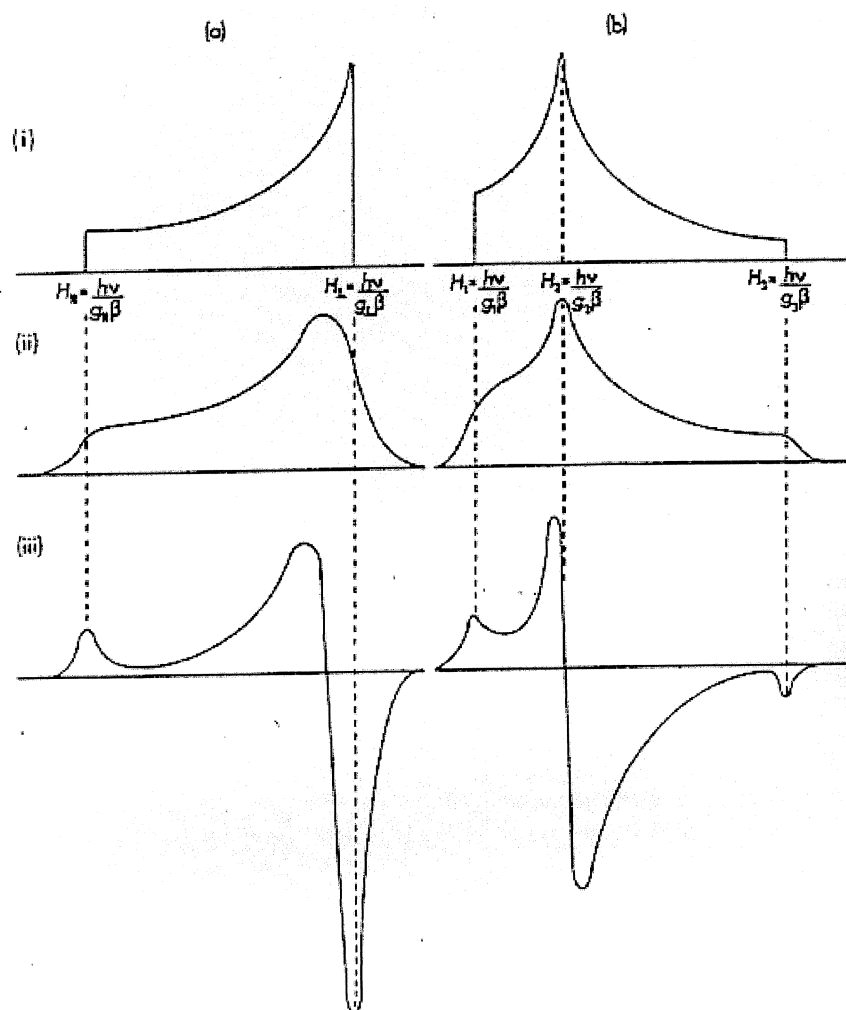


Fig. 4-13 : Spectres de poudre dans les cas de symétrie (a) axiale et (b) orthorhombique. (i) Absorption pour une ligne infiniment fine, (ii) modification lorsqu'on tient compte de la largeur de raie finie et (iii) dérivée de (ii).

Il apparaît alors de manière évidente que nous avons affaire, dans la figure 4-12, à des spectres typiques de poudre avec un  $g_{\parallel}$  et un  $g_{\perp}$ . Le diagramme fréquence versus champ de résonance de la figure 4-14 permet d'extraire les valeurs propres du tenseur  $g$ , qui valent à 200 K  $g_{\parallel} = 2.030$  et  $g_{\perp} = 2.283$ . On obtient  $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2$ , ce qui est conforme aux prédictions théoriques pour un ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans un environnement octaédrique allongé (voir l'annexe 2 et la référence [20]).

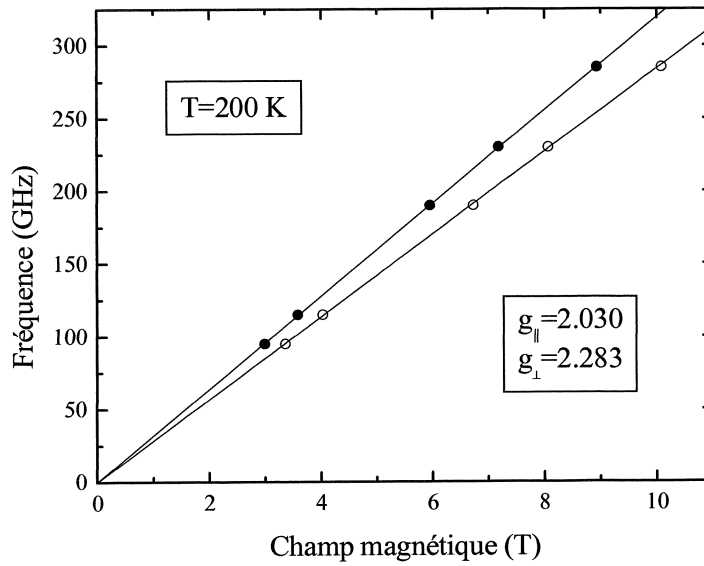


Fig. 4-14 : Diagramme fréquence vs champ de résonance du NaNiO<sub>2</sub> à 200 K.

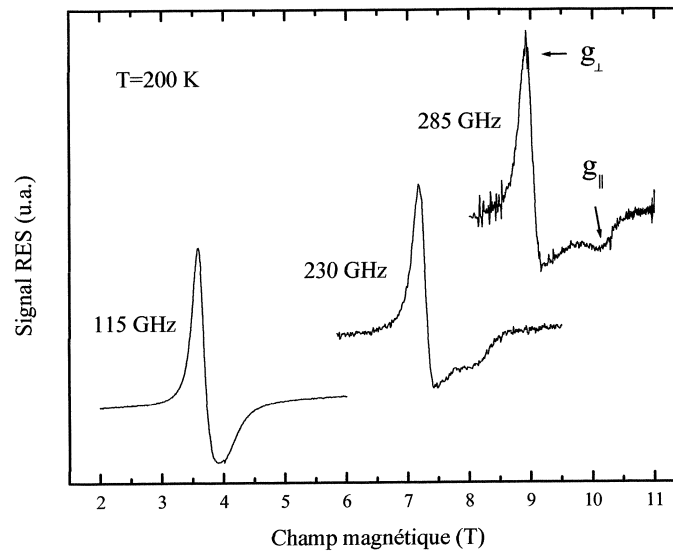


Fig. 4-15 : Spectres de RES du NaNiO<sub>2</sub> à 115, 230 et 285 GHz pour  $T = 200\text{ K}$ . Cette figure met bien en évidence l'intérêt des hautes fréquences qui permettent de séparer les lignes de résonance. La position des deux lignes donne directement les valeurs de  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ .

La figure 4-15 montre les spectres de RES obtenus à 200 K et à 3 fréquences différentes. Cette figure illustre bien l'intérêt des mesures à haute fréquence : à 115 GHz la seconde ligne à haut champ, qui correspond au  $g_{\parallel}$ , n'est pas séparée de la première, qui correspond au  $g_{\perp}$ , tandis qu'à 230 et 285 GHz ces deux lignes apparaissent distinctement. C'est à partir de ces spectres que nous avons pu tracer le diagramme de la figure 4-14. Le fait que les deux lignes de la figure 4-14 passent par zéro justifie l'analyse en termes de facteurs  $g$  anisotropes à cette température. Nous verrons au chapitre suivant que cette analyse devient caduque en dessous de 100 K, un gap en champ nul apparaissant dans ce même diagramme fréquence vs champ de résonance.

## 4.4 Discussion

Le fort champ cristallin stabilise la configuration bas spin  ${}^2\Gamma_3$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) comme état fondamental des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Cet état est un doublet orbital. La séparation en énergie des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , qui est notée  $\Delta$  ou  $10Dq$ , est suffisamment grande pour induire une violation de la règle de Hund (voir la figure 4-16). L'état de spin maximum donné par la règle de Hund  ${}^4\Gamma_4$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) sera alors le premier état excité.

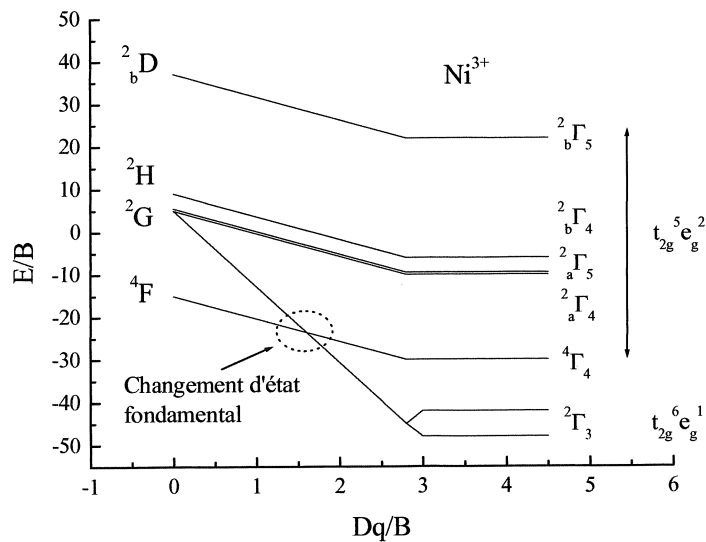


Fig. 4-16 : Diagramme des niveaux d'énergie des ions  $d^7$  dans un champ octaédrique calculé par Tanabe et Sugano.  $B$  est un des paramètres de Racah défini à l'aide des intégrales de Slater  $B = F_2 - 5F_4$  (voir chapitre 2). A une certaine valeur de  $Dq$  se produit un changement d'état fondamental caractérisé par le croisement des niveaux  ${}^2\Gamma_4$  et  ${}^4\Gamma_4$ . L'état fondamental en fort champ cristallin  ${}^2\Gamma_4$  est dit de bas spin tandis que l'état de haut spin  ${}^4\Gamma_4$ , qui satisfait à la règle de Hund, devient le premier état excité.



La seule dégénérescence permise pour l'état fondamental d'un système quantique quelconque est la dégénérescence de Kramers reliée à l'invariance lors du renversement du temps [21]. Le théorème de Jahn et Teller [22] démontre que la dégénérescence orbitale est levée par une déformation qui réduit la symétrie. Nous avons vu que  $\text{NaNiO}_2$  subit un effet JT coopératif ou ordre orbital vers 480 K qui se manifeste par un changement de structure macroscopique. Les affinements des spectres de neutrons à température ambiante indiquent qu'il y a 4 courtes et 2 longues distances Ni-O. L'élongation des octaèdres d'oxygène diminue l'énergie coulombienne de l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$  par rapport à  $|x^2 - y^2\rangle$ . Ainsi, pour tous les ions  $\text{Ni}^{3+}$ , l'orbitale  $e_g$  occupée est  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Le schéma des niveaux pour les orbitales d dans un champ octaédrique distordu tétraгонаlement est présentée figure 4-17.

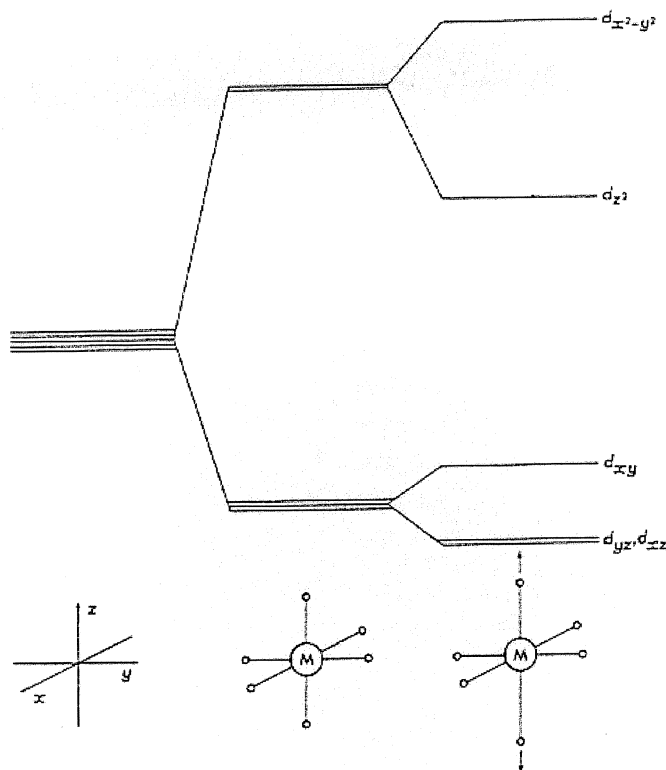


Fig. 4-17 : Schéma des niveaux pour les orbitales d dans un champ octaédrique distordu tétraгонаlement.

La distorsion JT produit donc un champ axial qui sépare l'état  ${}^2\Gamma_3$  en deux doublets de Kramers de configuration  $t_{2g}^6 e_g^1 = \overline{e_g^3}$ . Le couplage spin-orbite  $\zeta \vec{l} \cdot \vec{s}$  connecte cet état fondamental aux états excités de configurations  $t_{2g}^5 e_g^2 = \overline{e_g^2 t_{2g}^1}$ , ce qui donne lieu à un moment orbital résiduel (car la symétrie des états excités autorise la présence d'un moment orbital).

Un calcul théorique de la valeur du g pour un ion  $d^7$  placé dans un fort champ cristallin peut être réalisé en utilisant un triple produit de fonctions d'onde à un seul électron [20]. Le système d'équations

4.6 donne les valeurs de  $g$  attendues pour les fonctions d'onde  $U \sim |3z^2 - r^2\rangle$  et  $V \sim |x^2 - y^2\rangle$  du doublet fondamental

$$\begin{cases} g_{\parallel}(V) &= g_e + \frac{8\zeta}{\varepsilon} + \Delta \\ g_{\perp}(V) &= g_e + \frac{2\zeta}{\varepsilon} + \Delta \\ g_{\parallel}(U) &= g_e + \Delta \\ g_{\perp}(U) &= g_e + \frac{6\zeta}{\varepsilon} + \Delta \end{cases} \quad (4.6)$$

où  $g_e = 2.0023$  est le facteur de Landé électronique,  $\zeta$  est la constante de couplage spin-orbite,  $\varepsilon$  est une fonction de l'énergie des états excités  $t_{2g}^5 e_g^2$  reportés dans le diagramme de Tanabe et Sugano figure 4-16 [23, 24], et  $\Delta = 2 \left[ \frac{\zeta}{E(^4\Gamma_4)} \right]^2$ , terme du second ordre dans lequel  $E(^4\Gamma_4)$  représente la séparation d'énergie entre l'état fondamental  $^2\Gamma_3$  et l'état excité  $^4\Gamma_4$ . Ce dernier terme  $\Delta$  est présent dans toutes les expressions données en 4.6, et par conséquent il ne change pas la hiérarchie des valeurs propres du tenseur  $g$ .

Ce calcul au troisième ordre de la théorie des perturbations est très compliqué. Nous proposons dans l'Annexe 2 un calcul simplifié qui donne le même résultat, et dans lequel nous n'avons considéré qu'un seul état excité. Les valeurs propres du tenseur  $g$  extraites du diagramme fréquence vs champ de résonance de la figure 4-14, à savoir  $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx g_e$  indiquent que  $U \sim |3z^2 - r^2\rangle$  est l'état occupé, en bon accord avec les mesures de diffraction neutronique.

Lacroix et al. ont obtenu, pour des ions  $\text{Ni}^{3+}$  placés dans une matrice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  les valeurs  $g_{\parallel} = 2.045$  et  $g = 2.196$ , indiquant l'occupation de l'état  $U$  [20]. Wysling et Höchli ont reporté des résultats similaires pour les mêmes ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans des matrices de  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  [25, 26]. Par contre, pour les ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans  $\text{KTaO}_3$ , Hannon a trouvé la hiérarchie inverse  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  indiquant que l'effet JT produit dans ce cas une compression favorisant l'occupation de l'état  $V$  [27]. Le lecteur pourra trouver dans l'article de K.A. Müller [28] une revue sur l'influence de l'effet JT dans les phénomènes de résonance magnétique.

## 4.5 Conclusion

Nous avons réalisé une étude détaillée de l'effet Jahn-Teller coopératif dans  $\text{NaNiO}_2$  par des mesures de diffraction de neutrons, susceptibilité magnétique et RES à différentes fréquences. Ce système, monoclinique à température ambiante, subit une transition structurale vers 480 K et devient rhomboédrique. Cette transition, qui a une largeur de 20 K pendant laquelle les deux phases coexistent, est déplacée de 35 K selon que l'échantillon est chauffé ou refroidi. La dégénérescence orbitale des niveaux  $e_g$  du  $\text{Ni}^{3+}$  est

levée par un effet JT coopératif, l'élongation des octaèdres  $\text{NiO}_6$  favorisant l'occupation de l'état orbital  $|3z^2 - r^2\rangle$ . La susceptibilité magnétique, qui présente une très forte hystérésis autour de la transition JT, suit deux lois de Curie-Weiss. Le moment effectif correspond à toute température à l'état bas spin du  $\text{Ni}^{3+}$  avec  $S = 1/2$ . L'augmentation de la température de Weiss qui vaut de +15 K pour la phase HT et +36 K pour la phase BT est une conséquence de la diminution, dans les plans de Ni, des distances  $\text{Ni} - \text{O}$  et de l'angle de la liaison  $\text{Ni}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{3+}$ , ces deux effets favorisant le ferromagnétisme. Les mesures de RES à haute fréquence ont permis de mesurer  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  qui valent, à 200 K, 2.030 et 2.283 respectivement. On obtient  $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2$ , en bon accord avec les prédictions théoriques pour un ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans un environnement octaédrique allongé.

Avant d'aborder le cas du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  qui est beaucoup plus controversé, il nous faut parachever la description du composé type  $\text{NaNiO}_2$  par une étude à basse température.

# Bibliographie

- [1] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. 78, 2799 (1997).
- [2] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3703 (1998).
- [3] L. D. Dyer, B. S. Borie, and G. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 76, 1499 (1954).
- [4] P.F. Bongers, U. Enz, Solid State Com. 4, 153 (1966).
- [5] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, Europ. Phys. J. B, accepté.
- [6] S. Dick, M. Müller and F. Preissinger, T. Zeiske, Powder Diffraction 12, 239 (1997).
- [7] C. Delmas, I. Saadoune, P. Dordor, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244, 337 (1994).
- [8] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, Europ. Phys. J. B, accepté.
- [9] V. Bianchi, E. Chappel et al., soumis à Solid State Ionics.
- [10] D.L. Huber, M.S. Seehra, J. Phys. Chem. Solids 36, 723 (1975).
- [11] Z.G. Soos, T.T.P. Cheung, K.T. McGregor, Chem. Phys. Letters 46, 600 (1977).
- [12] R.D. Willett, R.J. Wong, J. Magn. Res. 42, 446 (1981).
- [13] C.E. Zupfel, J.E. Drumheller, Phys. Rev. B 16, 1771 (1977).
- [14] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, J. Phys. Chem. Solids 54, 9 (1993).
- [15] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, Solid State Ionics 73, 1 (1994).
- [16] C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, D. Capsoni, J. Phys. : Condens. Matter 8, 7339 (1996).
- [17] S. Angelov, C. Friebel, E. Zhecheva, R. Stoyanova, J. Phys. Chem. Solids 53, 443 (1992).
- [18] R. Stoyanova et al., Solid state Commun. 102, 457 (1997).
- [19] N.M. Atherton, Electron Spin Resonance (Wiley Edition, 1973).
- [20] R. Lacroix, U. Höchli, K.A. Müller, Helv. Phys. Acta 37, 627 (1964).
- [21] H.A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).

- [22] H. A. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London, Ser. A 161, 220 (1937).
- [23] Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954).
- [24] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of transition-metal ions in crystals. (Academic Press, NY and London, 1970).
- [25] P. Wysliling, U. Höchli, K.A. Müller, Helv. Phys. Acta 37, 629 (1964).
- [26] U. Höchli, K.A. Müller, P. Wysliling, Phys. Letters 15, 5 (1965).
- [27] D.M. Hannon, Phys. Rev. 164, 366 (1967).
- [28] K.A. Müller, Colloque Ampère XIV, North-Holland Publ. Co. (1967).

## Chapitre 5

# Résonance antiferromagnétique et propriétés magnétiques en champs intenses du composé $\text{NaNiO}_2$

### 5.1 Introduction

Nous avons déjà signalé que l'état fondamental du composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  était encore sujet à controverse. Même le signe du couplage entre ions  $\text{Ni}^{3+}$  est depuis longtemps discuté. Récemment Feiner et al. et Kitaoka et al. ont suggéré que dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , un très fort couplage entre les spins et les orbitales pourrait générer un état de liquide de spin-orbital [1, 2]. Curieusement le cas du composé isomorphe  $\text{NaNiO}_2$  n'est jamais cité, alors qu'il présente, contrairement à  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , un ordre magnétique et orbital [3].  $\text{NaNiO}_2$  est en effet un antiferromagnétique de type A (empilement AF de plans F) qui présente une transition métamagnétique vers 1.8 Tesla à 4 K. Très peu de publications ont été consacrées aux propriétés magnétiques du  $\text{NaNiO}_2$ . Après le travail pionnier de Bongers et Enz en 1966 [4], seuls Kemp et al. [5] et Delmas et al. [6] en ont mesuré la susceptibilité magnétique. Nous présentons ici une étude complète des propriétés statiques et dynamiques du  $\text{NaNiO}_2$  à basse température. L'analyse de ces résultats nous a permis de préciser les valeurs des champs caractéristiques ainsi que des interactions magnétiques [7]. Nous montrerons également que la basse dimensionnalité de ce système, qui est un quasi-2D, induit des corrélations magnétiques bien au dessus de la température de Néel  $T_N = 20\text{K}$ . Nous verrons au chapitre 8 que ce résultat nous permet de réinterpréter les mesures de RES à haute fréquence dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [8]. Il sera alors possible, à la lumière de cette étude des propriétés magnétiques de

NaNiO<sub>2</sub>, de proposer une nouvelle description de l'état fondamental du Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>.

## 5.2 Résultats expérimentaux

### 5.2.1 Caractérisation par les rayons X

Les conditions de synthèse et la structure des composés NaNiO<sub>2</sub> ont été présentées au précédent chapitre. NaNiO<sub>2</sub> réagissant très fortement à l'humidité de l'air (composé hygroscopique), les échantillons ont été systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X avant et après chaque expérience. Les mesures ont été réalisées par C. Darie au Laboratoire de Cristallographie sur un diffractomètre à transmission Siemens D5000, équipé d'un monochromateur au germanium placé sur le faisceau primaire (radiation CuK<sub>α1</sub>,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

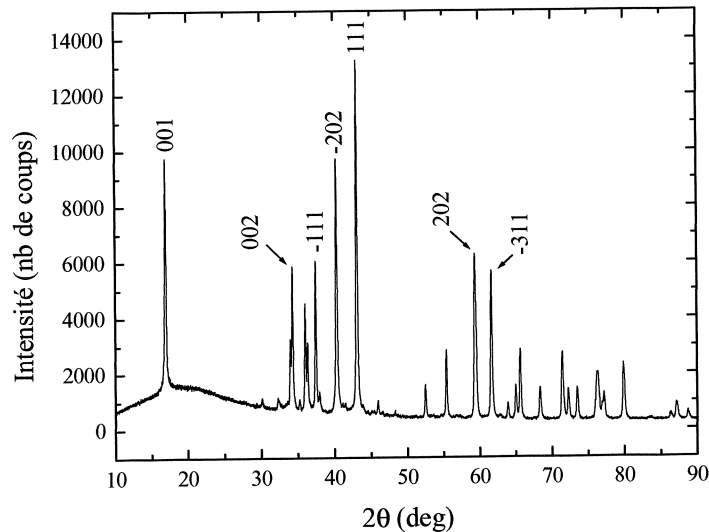


Fig. 5-1 : Spectre de diffraction de rayons X du NaNiO<sub>2</sub> à  $T = 300 \text{ K}$ . Les raies sont indexées dans le groupe d'espace C2/m.

Un spectre de poudre typique de NaNiO<sub>2</sub> obtenu à température ambiante (figure 5-1) montre la bonne cristallisation du composé. Toutes les raies observées sont indexables dans le groupe d'espace C2/m mais nous avons choisi de n'indiquer que les plus importantes. Les affinements structuraux ont été réalisés à partir des spectres de diffraction neutronique (voir le chapitre précédent). Nous rappellerons simplement que la phase basse température du NaNiO<sub>2</sub> est monoclinique [3, 6, 9-10] avec les paramètres structuraux suivants :  $a = 5.318$ ,  $b = 2.841$ ,  $c = 5.574$  and  $\beta = 110.485^\circ$ . Les octaèdres NiO<sub>6</sub> sont

distordus (allongés) avec 4 courtes et 2 longues distances  $Ni - O$  de 1.91 et 2.14 Å respectivement. Cette structure peut être vue comme un empilement alterné de couches d'ions  $Ni^{3+}$  magnétiques et d'ions  $Na^+$  non magnétiques. Nous verrons les conséquences de ce caractère quasi-2D sur les propriétés magnétiques du  $NaNiO_2$ .

### 5.2.2 Susceptibilité magnétique et aimantation

Les mesures de susceptibilité d'échantillons pastillés de  $NaNiO_2$  ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID sous un champ de 1 T entre 2 et 200 K, en collaboration avec A. Sulpice du CRTBT. Nous avons utilisé la méthode d'extraction pour les mesures d'aimantation en hauts champs. La dépendance en température de  $H/M$  de  $NaNiO_2$  sous 1 T est reportée figure 5-2. Les courbes obtenues en champs faibles (1 et 100 mT) sont tout à fait superposables à celle présentée. Les données suivent une loi de Curie-Weiss entre 200 et 100 K, avec un moment effectif  $\mu_{eff} = 1.85\mu_B$  et une température de Weiss de  $\theta = +36K$ . La valeur positive de  $\theta$  indique que les interactions ferromagnétiques sont dominantes. Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre précédent, la valeur de  $\mu_{eff}$ , proche de  $1.73\mu_B$  (pour  $S = 1/2$  et  $g = 2$ ), indique que les ions  $Ni^{3+}$  sont dans l'état bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$  avec  $S=1/2$ . Des déviations au régime linéaire paramagnétique sont observées bien au dessus de la température de Néel  $T_N = 20K$  qui est signalée par une anomalie de susceptibilité. C'est la signature de corrélations magnétiques à courtes distances souvent présentes dans de tels composés quasi-2D.

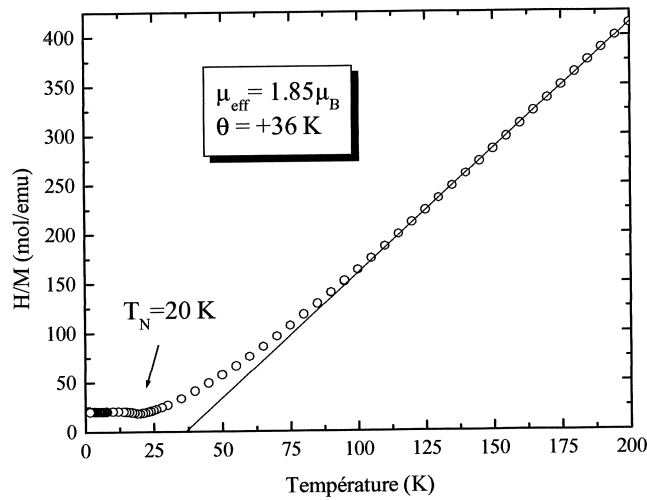


Fig. 5-2 : Dépendance en température de  $H/M$  pour  $H = 1$  T du composé  $NaNiO_2$ . Les points suivent une loi de Curie-Weiss entre 100 et 200 K dont les paramètres sont indiqués en insert. L'anomalie de susceptibilité à  $T_N = 20$  K est également signalée.



La dépendance en champ de l'aimantation à 4 K de  $\text{NaNiO}_2$  est reportée figure 5-3. Bongers et Enz [4] ont trouvé une transition de spin-flop (basculement des moments dans la direction perpendiculaire au champ appliqué) à  $H_{SF} = 1.76$  T sur un monocristal. Nous observons un changement de pente de la courbe  $M(H)$  autour de cette valeur, mis en évidence par un maximum de susceptibilité  $dM/dH$  (voir insert de la figure 5-3). Pour la première fois la saturation magnétique est atteinte, au dessus de 10 T, avec un moment à saturation de  $M_S = 1\mu_B/Ni$ . Ce résultat est une bonne confirmation de l'état bas spin des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . La courbe d'aimantation du  $\text{NaNiO}_2$  à 4 K ne présente ni hystérésis ni aimantation rémanente.

La figure 5-4 montre la dépendance en température de  $M/H$  sous différents champs autour de la valeur de spin-flop. Dans une poudre, la transition de spin-flop n'est pas un effet spectaculaire. La méthode la plus commode que nous avons utilisée pour déterminer la valeur de  $H_{SF}$  consiste à mesurer le champ à partir duquel le rapport  $M/H$  ne décroît plus en dessous de  $T_N$ . (voir l'insert de la figure 5-4). Pour  $H > H_{SF}$  et  $T < T_N$  le susceptibilité est en fait constante car tous les moments sont en configuration transverse. Nous observons la transition à  $H_{SF} = 1.80 \pm 0.05$  T.

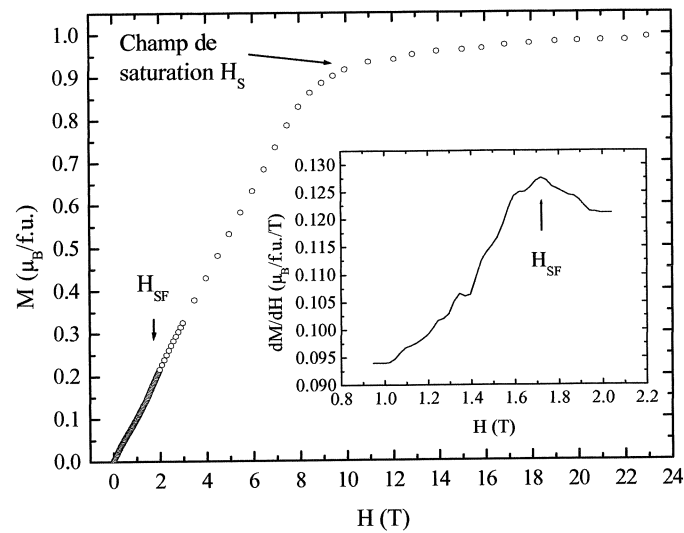


Fig. 5-3 : Courbe d'aimantation du composé  $\text{NaNiO}_2$  à 4 K. La saturation magnétique est atteinte pour  $H_S = 10$  T. La valeur  $M_S = 1\mu_B/Ni$  confirme l'état bas spin des ions  $\text{Ni}^{3+}$  avec  $S=1/2$ . La susceptibilité  $dM/dH$  proposée en insert présente une anomalie au champ de spin-flop  $H_{SF}$ .

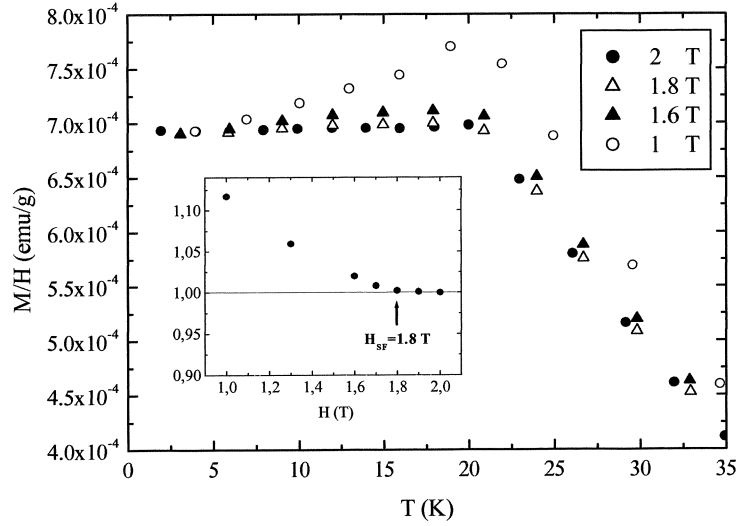


Fig. 5.4 : Dépendance en température de  $M/H$  mesuré sous différents champs magnétiques pour le composé  $\text{NaNiO}_2$ . La dépendance en champ du rapport  $\frac{M/H(T = T_N)}{M/H(T = 0)}$  est proposée en insert : le champ de spin-flop est estimé à  $H_{SF} = 1.8$  T.

### 5.2.3 Résonance électronique de spin

Nous avons montré au chapitre précédent que dans le régime paramagnétique le signal de RES en bande-X était légèrement asymétrique avec un facteur  $g_{eff} = 2.15$  à 100 K, et très large. La largeur de raie diminue avec la température jusqu'aux alentours de  $T_N$  puis devient très large et asymétrique alors que le champ de résonance décroît brutalement. Les mesures à hautes fréquences ont été analysées dans une approche JT de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$ , avec 2 facteurs  $g$  anisotropes. La figure 5-5 montre les spectres obtenus à 285 GHz à trois températures sélectionnées au dessus de la température d'ordre  $T_N$ . Le spectre à 100 K est anisotrope et peut encore être analysé avec  $g_{||} = 1.967$  et  $g_{\perp} = 2.314$ . La dépendance en température du champ de résonance à 285 GHz est montrée figure 5-6. La position des lignes de résonance ne change pas de manière significative entre 300 et 100 K [3]. La première ligne, qui correspond à  $g_{\perp}$  au dessus de 100 K, est déplacée vers les bas champs lorsque décroît la température tandis que la seconde ligne (indiquée par une flèche figure 5-5) va vers les hauts champs. Ces effets sont probablement d'origine magnétique car ils sont tous les deux dépendants de la fréquence [7]. Une nouvelle ligne apparaît vers 50 K dans le voisinage du premier pic, suggérant la présence d'une anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe trigonal d'élongation.

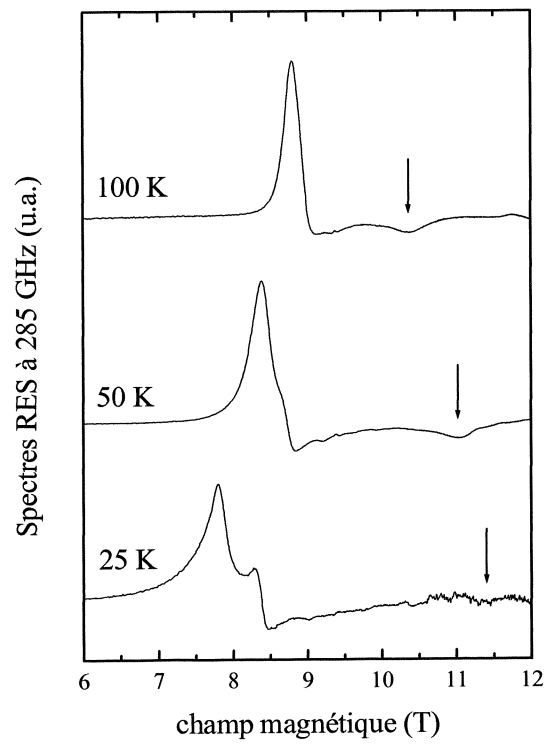


Fig. 5-5 : Spectres RES à haute fréquence de  $\text{NaNiO}_2$  à trois températures différentes au dessus de  $T_N = 20$  K.

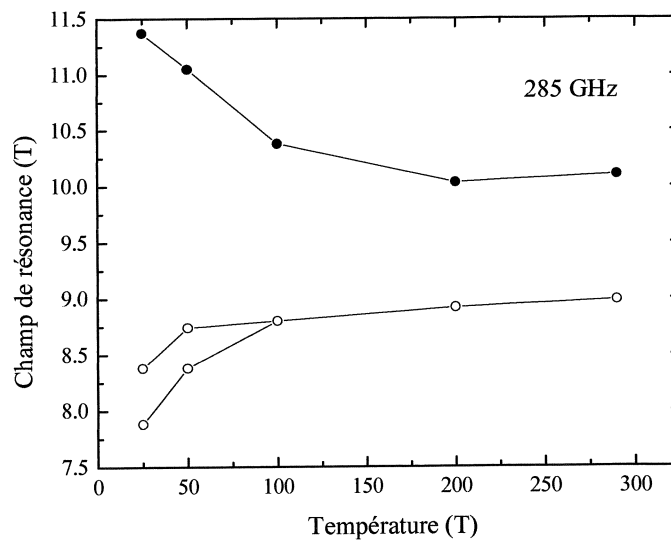


Fig. 5-6 : Evolution en température des champs de résonance de  $\text{NaNiO}_2$  à 285 GHz.

La figure 5-7 montre deux spectres caractéristiques de RES au dessous de la température de Néel à 95 et 380 GHz qui soulignent l'inversion des deux lignes orthogonales lorsque la fréquence augmente. Cette évolution des spectres de RES à 4 K nous permet de tracer le diagramme fréquence vs champ dans la gamme de fréquence 48-380 GHz (figure 5-8). Les deux modes perpendiculaires qui se croisent semblent donner lieu à un seul et même gap en champ nul de 52.5 GHz que nous avons extrapolé à partir de la figure 5-9.

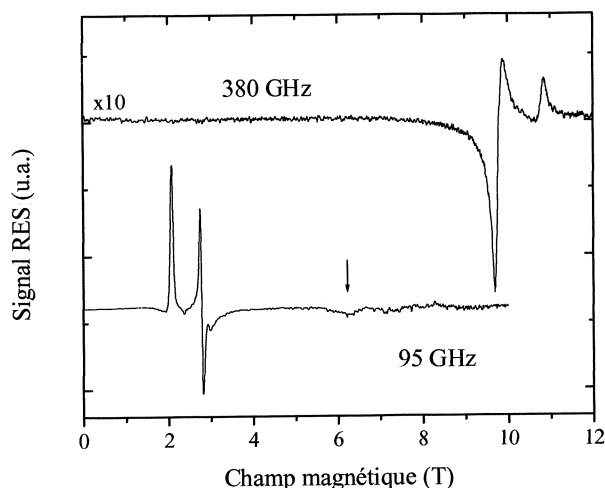


Fig. 5-7 : Spectres de RES du  $\text{NaNiO}_2$  à 4 K mettant en évidence l'inversion des deux lignes principales (orthogonales) lorsqu'on augmente la fréquence. La flèche indique le mode parallèle.

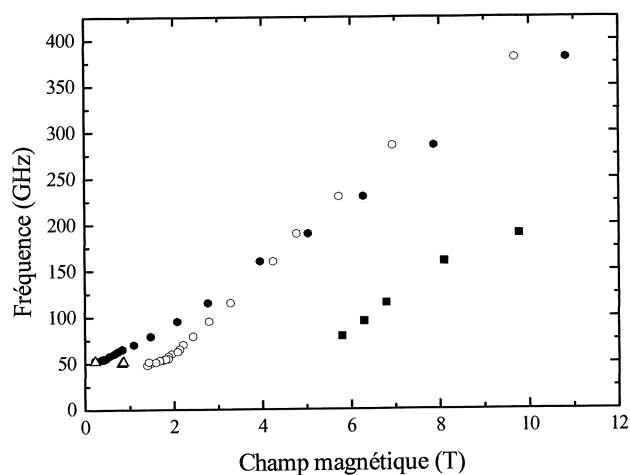


Fig. 5-8 : Diagramme fréquence vs champ magnétique du composé  $\text{NaNiO}_2$  à 4 K. Les cercles pleins et vides correspondent aux modes perpendiculaires au dessus du gap, tandis que les triangles indiquent le mode basse fréquence. Les carrés montrent le mode de spin-flop.

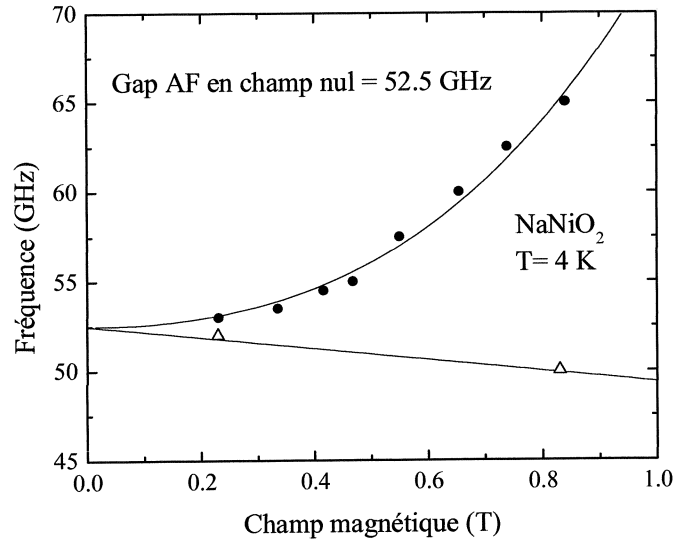


Fig. 5-9 : Extrapolation du gap AF à partir des données en champs faibles. La ligne solide n'est qu'un guide pour les yeux.

### 5.3 Discussion

Nous allons discuter dans un premier temps les interactions magnétiques dans NaNiO<sub>2</sub> que l'on peut prédire d'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [11-13] définies au chapitre 2. Dans les couches de NiO<sub>2</sub> il n'y a que des liaisons Ni-O-Ni à 90° tandis qu'entre ces couches il existe des liaisons entre Ni à 180° via des oxygènes. Nous avons déjà signalé que les ions Ni<sup>3+</sup> étaient dans l'état bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Les orbitales  $t_{2g}$  sont pleines et ne participent pas à la liaison contrairement aux orbitales  $e_g$  qui ne contiennent qu'un seul électron. En accord avec l'approche d'Anderson, les interactions entre Ni<sup>3+</sup> de deux couches de Ni adjacentes doivent être antiferromagnétiques. Dans le cas de semicovalence défini au chapitre 2 [14], le même résultat peut être attendu car les excitations virtuelles vers l'état hybride  $e_g sp_3$  mettent en jeu les mêmes orbitales 2p pleines de l'oxygène. A 90° la situation est complètement différente car maintenant les excitations virtuelles impliquent deux orbitales 2p orthogonales de l'oxygène et par conséquent les règles de GKA ne nous permettent pas de conclure sur le signe de l'interaction. Cependant la règle de Hund appliquée à l'oxygène doit favoriser le couplage ferromagnétique entre les ions Ni<sup>3+</sup> d'une même couche. Ces mécanismes de superéchange à 90° et 180° sont schématisés figures 5-10 et 5-11.

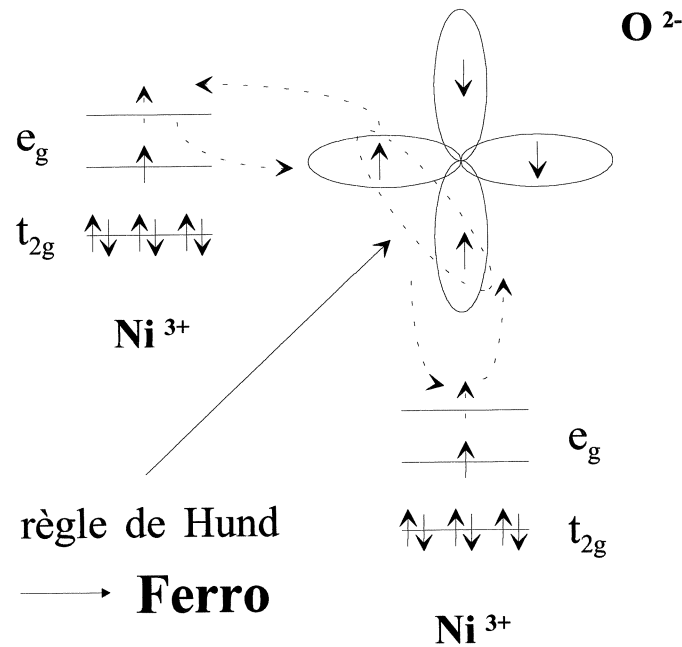


Fig. 5-10 : Schéma de l'interaction de superéchange F à  $90^\circ$  entre deux  $\text{Ni}^{3+}$  via deux orbitales 2p orthogonales de l'oxygène. Les flèches en pointillé indiquent les excitations virtuelles responsables de l'échange. La règle de Hund appliquée aux trous sur l'oxygène favorise le couplage F.

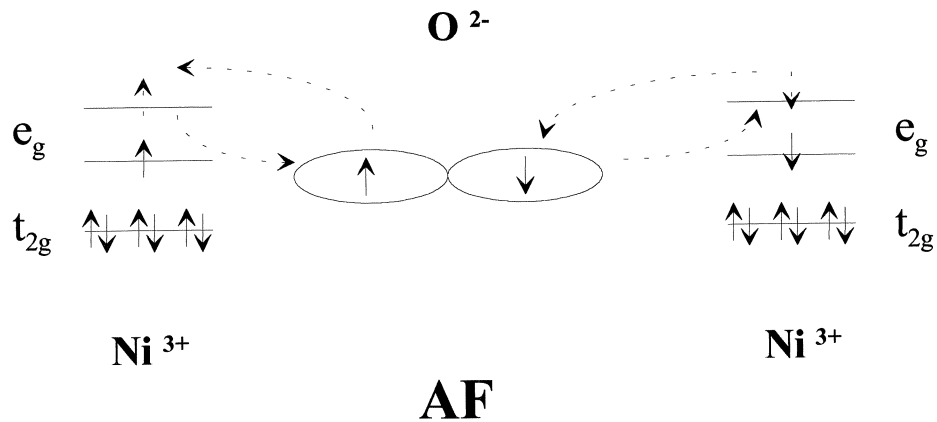


Fig. 5-11 : Schéma de l'interaction de superéchange AF à  $180^\circ$  entre deux  $\text{Ni}^{3+}$  via la même orbitale 2p de l'oxygène. Les flèches en pointillé indiquent les excitations virtuelles responsables de l'échange AF.

Ainsi, comme l'ont proposé Bongers et Enz [4], la structure magnétique du  $\text{NaNiO}_2$  peut être décrite par un modèle à deux sous-réseaux avec une interaction ferro (F) dans les plans et antiferro (AF) entre les plans (structure AF de type A). D'après la théorie du champ moléculaire décrite au chapitre 3 [15], en notant  $H_E$  le champ d'échange entre les deux sous-réseaux et  $H_A$  le champ d'anisotropie, les champs caractéristiques sont donnés par les équations

$$\begin{cases} H_{SF} &= \sqrt{2H_E H_A - H_A^2} \\ H_{S'} &= 2H_E + H_A \end{cases} \quad (5.1)$$

où  $H_{SF}$  est le champ de spin flop et  $H_{S'}$  le champ de nécessaire à la complète saturation de l'échantillon. A partir de nos mesures expérimentales (voir figures 5-3 et 5-4), nous obtenons  $H_{SF} = 1.8 \pm 0.05$  T et  $H_{S'} = 10 \pm 0.5$  T. Cette dernière valeur n'avait pas été mesurée jusqu'à présent. En résolvant le système d'équations 5.1 nous obtenons  $H_E = 4.8 \pm 0.1$  T et  $H_A = 0.35 \pm 0.1$  T. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la référence [4], excepté un facteur 2 dans leurs définitions que nous ne comprenons pas. Parce que les orbitales  $t_{2g}$  sont pleines, le moment orbital est bloqué et l'on ne s'attend qu'à un faible couplage spin-orbite (voir le chapitre 2). L'origine de l'anisotropie magnétocristalline doit être recherchée du côté de l'interaction dipolaire, la faiblesse du spin  $S=1/2$  étant contrebalancée par l'arrangement compact des ions  $Ni^{3+}$ . Dans le composé  $LiFeO_2$  lamellaire les ions  $Fe^{3+}$  sont dans l'état de haut-spin  $S=5/2$  (état  $^6S$ ) et donc il n'y a pas de couplage spin-orbite. L'interaction dipolaire est proportionnelle à  $\mu^2/r^3$  et comme la distance entre les ions 3d dans  $NaNiO_2$  et  $LiFeO_2$  est assez proche nous pouvons comparer leurs champs d'anisotropie :  $H_A(LiFeO_2)/H_A(NaNiO_2) \approx \mu(Fe^{3+})^2/\mu(Ni^{3+})^2$ . La valeur expérimentale est de 9 au lieu de 25. En fait nous n'espérons qu'un même ordre de grandeur du fait de la sensibilité de l'interaction dipolaire à la distance MT-MT.

Nous sommes maintenant capables de calculer les valeurs des couplages magnétiques. Chaque ion  $Ni^{3+}$  a six  $Ni^{3+}$  premiers voisins dans les plans et 3 dans chacun des deux plans adjacents. L'échange entre plans peut s'exprimer à l'aide de l'intégrale d'échange  $J_{AF}$  définie pour une paire d'ions  $Ni^{3+}$  [13] :

$$E_{exchange} = -2J_{AF} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (5.2)$$

$J_{AF}$  peut être déterminé à partir de  $H_E$  par

$$g\mu_B H_E = 12J_{AF} S \quad (5.3)$$

On obtient

$$\frac{J_{AF}}{k} = -1 \pm 0.05 K \quad (5.4)$$

Cette faible valeur n'est pas tellement surprenante compte tenu du fait que le mécanisme d'échange à  $180^\circ$  implique plusieurs ions d'oxygène. Goodenough prédit par exemple, pour une liaison du type  $Ni-O-O-Ni$ , une interaction au moins un ordre de grandeur plus faible que pour  $Ni-O-Ni$  [11]. L'état bas spin du  $Ni^{3+}$  avec  $S=1/2$  a été confirmé par les mesures en hauts champs car l'aimantation atteint à saturation la valeur de  $M_S/Ni = 1\mu_B$ . L'aimantation totale dans la limite haute température

peut s'écrire

$$M_{tot} = g\mu_B \langle S_{tot} \rangle = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.5)$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta$  la température de Weiss que l'on a calculée au chapitre 3

$$\theta = \frac{2}{3k_B} S(S+1) [6(J_F + J_{AF})] \quad (5.6)$$

Avec les paramètres définis précédemment, cette expression 5.6 nous donne la valeur du couplage  $F$  entre Ni dans les plans  $J_F = +13$  K. Cette valeur est plus réaliste que celle de Bongers et Enz [4]  $J_F = +32$  K, car il est bien connu que les interactions à  $90^\circ$  sont généralement faibles. Nous verrons au chapitre 7 que dans le composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  le couplage équivalent  $Ni^{3+} - O - Ni^{3+}$  dans les plans vaut  $J_F \approx +10$  K [8, 17, 18].

L'expression de la température de Néel, que nous avons déjà obtenue au chapitre 3 en écrivant qu'à  $T_N$  une aimantation spontanée existe en l'absence de champ, est donnée par

$$T_N = \frac{2}{3k_B} S(S+1) [6(J_F - J_{AF})] \quad (5.7)$$

En remplaçant dans cette équation 5.7 les valeurs obtenues précédemment il vient  $T_N = +40$  K, soit deux fois la valeur mesurée (définie par le maximum de la courbe  $M/H(T)$ ). Ceci montre le rôle important des interactions à courtes distances aux alentours de  $T_N$ . Un écart à la loi de Curie-Weiss a été observé bien au dessus de  $T_N$ , ce qui est la signature d'un tel effet. Il est connu que le modèle de champ moléculaire ne permet pas de donner une bonne valeur de  $T_N$  lorsque les fluctuations sont importantes.  $\text{NaNiO}_2$  est en fait un composé quasi-2D car les couches magnétiques de Ni sont bien isolées par les couches diamagnétiques de Na, comme le prouve la valeur élevée du rapport des couplages  $J_F/J_{AF}$ .

Afin de discuter le diagramme de la figure 5-8, nous rappelons ici la dépendance en champ des modes de RA FM (équations 5.8 à 5.11) déjà donnée au chapitre 3 pour le système le plus simple, à savoir un monocristal AF uniaxial à  $T=0$  K [19]. Pour  $H_{\parallel}$  et  $H < H_{SF}$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{2H_e H_a + H_a^2 + \left(\frac{\alpha H_0}{2}\right)^2} \pm H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \quad (5.8)$$

avec  $\alpha = \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}$ , où  $\chi_{\parallel}(\chi_{\perp})$  est la susceptibilité parallèle (perpendiculaire). Pour  $H_{\parallel}$  et  $H > H_{SF}$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}H_0^2 - 2H_A H_E + H_A^2 + (H_E - H_A) \frac{H_0^2}{2H_E}} \quad (5.9)$$

Les équations correspondantes pour  $H_{\perp}$  sont



$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}H_0^2 + 2H_A H_E + H_A^2 + (H_E + H_A)\frac{H_0^2}{2H_E}} \quad (5.10)$$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{2H_A H_E + H_A^2 - H_A\frac{H_0^2}{2H_E}} \quad (5.11)$$

Dans une poudre toutes les orientations des cristallites sont présentes et nous n’observons dans les spectres de RAfM que des lignes larges autour des modes du monocristal présentés figure 3-5. Comme nous pouvons l’observer figures 5-5, 5-6 et surtout 5-7, le mode perpendiculaire, dans notre cas, se sépare en deux. Cependant, la dépendance en fréquence de ces deux lignes semble converger vers la même valeur de gap en champ nul de 52.5 GHz (figure 5-9). En remplaçant les valeurs de  $H_E = 4.8$  T et  $H_A = 0.35$  T obtenues plus haut dans l’équation 5.8, nous obtenons un gap AF de 52.25 GHz, en très bon accord avec la valeur mesurée. Figure 5-8, la ligne légèrement décroissante doit correspondre au mode donné par l’équation 5.11 dans laquelle le dernier terme  $H_A\frac{H_0^2}{2H_E}$  n’est pas négligeable. Le mode de spin-flop, indiqué par une flèche figure 5-7 et donné par l’équation 5.9, peut être ajouté au diagramme de la figure 5-8. Lorsque décroît la température, ce mode parallèle tend vers les hauts champs, tandis que les modes perpendiculaires sont déplacés vers les bas champs. Comme nous l’avons déjà signalé, nous pensons que cet effet est d’origine magnétique car il dépend de la fréquence. Nous pouvons relier ce phénomène à la déviation de la loi de Curie-Weiss qui a été observée également vers 100 K (voir figure 5-2), c’est-à-dire bien au dessus de la température de Néel  $T_N = 20$  K [7]. Ces deux effets sont des signatures d’un champ interne ferromagnétique que nous attribuons bien évidemment au champ F dans les plans de Ni. Le caractère 2D du  $\text{NaNiO}_2$  et la valeur du spin  $S=1/2$  tendent de plus à renforcer les fluctuations quantiques dans ce système. Nous verrons que ces phénomènes se produisent également dans le composé quasi-stoechiométrique  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

## 5.4 Conclusion

Nous avons réalisé une étude complète des propriétés magnétiques du composé  $\text{NaNiO}_2$ . A 4 K nous observons une transition métamagnétique à  $H_{SF} = 1.8$  T et la saturation à  $H_{S'} = 10$  T. En dessous de la température de Néel  $T_N = 20$  K la structure magnétique de  $\text{NaNiO}_2$  correspond à celle d’un antiferromagnétique de type A, avec un couplage ferro dans les plans de  $J_F = +13$  K et un couplage antiferro entre les plans de  $J_{AF} = -1$  K. Le caractère quasi-2D de ce système induit des fluctuations magnétiques que nous avons observées dans les mesures statiques et dynamiques bien au dessus de  $T_N$ .

A basse température, des spectres de résonance antiferromagnétique ont été obtenus. Le gap AF mesuré de 52.5 GHz est en bon accord avec les valeurs des champs caractéristiques déterminées par

les mesures d'aimantation. A 100 K, deux facteurs  $g$  anisotropes ont été mesurés :  $g_{\perp} = 2.314$  et  $g_{\parallel} = 1.967$ , confirmant l'occupation de l'état  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Les propriétés magnétiques et structurales de  $\text{NaNiO}_2$  peuvent désormais nous servir de référence pour l'étude d'autres composés isomorphes comme par exemple  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

# Bibliographie

- [1] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. 78, 2799 (1997).
- [2] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3703 (1998).
- [3] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, Europ. Phys. J. B, accepté.
- [4] P.F. Bongers, U. Enz, Solid State Com. 4, 153 (1966).
- [5] J. P. Kemp, P. A. Cox, and J. W. Hodby, J. Phys. : Condens. Matter 2, 6699 (1990).
- [6] C. Delmas, I. Saadoune, P. Dordor, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244, 337 (1994).
- [7] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, Europ. Phys. J. B, accepté.
- [8] E. Chappel et al., à paraître.
- [9] L. D. Dyer, B. S. Borie, and G. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 76, 1499 (1954).
- [10] S. Dick, M. Müller and F. Preissinger, T. Zeiske, Powder Diffraction 12, 239 (1997).
- [11] J.B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond. (Interscience-Wiley, New-York, 1963).
- [12] J. Kanamori, Phys. and Chem. Solids 10, 87 (1959).
- [13] P.W. Anderson, Solid State Physics 14, 99 (1963).
- [14] J.B. Goodenough, L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955).
- [15] A. Herpin, Théorie du Magnétisme (PUF, 1968).
- [16] E. Chappel et al., J. Solid State Chem., accepté.
- [17] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, Europ. Phys. J. B 16, 37 (2000).
- [18] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, J. Solid State Chem. 127, 109 (1996).
- [19] S. Foner, in Rado Suhl, Magnetism I, 383 (Academic Press 1963).
- [20] R. Lacroix, U. Höchli, K.A. Müller, Helv. Phys. Acta 37, 627 (1964).

## Troisième partie

### Le système $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$



# Chapitre 6

## Caractérisation des phases

### $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

#### 6.1 Introduction

Le composé  $\text{LiNiO}_2$ , qui cristallise dans la structure lamellaire du type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ), a été intensivement étudié pour ces applications en tant qu'électrode positive dans les batteries ion-lithium [1-7]. Les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ont également suscité de nombreux travaux, depuis Goodenough et al. en 1958 qui s'intéressaient déjà à la possibilité d'un état ferromagnétique métallique via un mécanisme de double échange [8] jusqu'aux propositions récentes de réalisation d'un état de liquide orbital par Feiner et al. [9], Kitaoka et al. [10] et Li et al. [11]. Dans  $\text{LiNiO}_2$ , les octaèdres  $\text{NiO}_6$  partagent leurs arêtes et forment un réseau triangulaire de Ni. Les couches de Li non magnétiques alternent avec celles de Ni selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , ce qui donne aux interactions magnétiques entre les ions Ni un caractère bidimensionnel. Le matériau a été synthétisé pour la première fois par Dyer et al. en 1954 [12]. Cependant, personne jusqu'à présent n'a réussi à obtenir le composé stoechiométrique [2, 6]. La présence systématique de Ni sur le site du Li induit de très fortes interactions magnétiques qui gouvernent le comportement magnétique de ce matériau [13-17]. Il est devenu clair maintenant que la grande variété des propriétés magnétiques reportées est due également aux effets extrinsèques qui résultent des conditions de préparation des échantillons. Les performances électrochimiques sont particulièrement sensibles à ce genre de défauts [18, 19]. De nombreuses études ont ainsi été consacrées à l'optimisation des conditions de synthèse et à la caractérisation structurale très précise des phases obtenues [6, 20]. Nous sommes maintenant en meilleure position pour comprendre la physique de ce composé.

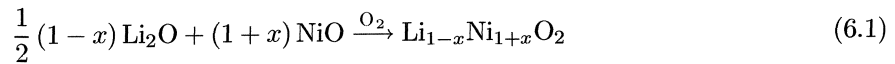
Dans ce chapitre nous présentons une étude expérimentale systématique des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

avec  $x$  compris entre 0.01 et 0.36. Nous discuterons tout d'abord le lien entre les caractéristiques structurales et magnétiques. Nous introduirons ensuite la notion de cluster qui permet de comprendre l'évolution des propriétés magnétiques lorsque  $x$  varie. Bien évidemment les composés quasi-stoechiométriques sont les plus intéressants à la fois du point de vue fondamental et appliqué. Ce sont des candidats potentiels aux états de liquide orbital, liquide de spin, verre de spin...et par conséquent nous consacrerons tout le prochain chapitre à l'étude de leur état fondamental.

## 6.2 Synthèse, structure et électrochimie

### 6.2.1 Synthèse

La plupart des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  considérées dans notre étude ont été préparées à Bordeaux (ICMCB) par l'équipe de Delmas. Les échantillons ont été synthétisés sous un flux d'oxygène à partir d'un mélange d'oxydes NiO et  $\text{Li}_2\text{O}$  en poudre (avec un excès de 5% pour compenser les effets de volatilisation du lithium) soumis aux traitements thermiques suivants : 15 heures à  $600^\circ\text{C}$  puis 24 heures à  $700^\circ\text{C}$ . Le schéma de la réaction est ainsi



Nous avons veillé à ce que les réactifs comme les produits ne soient jamais en contact avec l'air ambiant car  $\text{Li}_2\text{O}$  est très hygroscopique. Un broyage intermédiaire a été effectué entre les deux traitements thermiques et après volatilisation du lithium, afin d'homogénéiser la composition. Enfin, les produits ont été refroidis jusqu'à température ambiante à raison de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  [19].

Trois autres échantillons (que nous désignerons par le préfixe P car ils ont été préparés à Paris (LECSO) par l'équipe de Pereira-Ramos) proches de la stoechiométrie ont été synthétisés, également par réaction solide, mais à partir de NiO et LiOH en poudre. Les différents composés ont été finement broyés pour améliorer la réactivité puis pressés en pastille de 10 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur ( $2 \text{ tonnes}/\text{cm}^2$ ) et enfin chauffés sous un flux d'oxygène à  $700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Les échantillons sont finalement refroidis de manière progressive jusqu'à la température ambiante. Un rapport molaire particulier de  $\text{Li}/\text{Ni} = 0.88$  a été utilisé pour obtenir délibérément une phase déficitaire en lithium. Une revue des différentes conditions de synthèse des phases  $\text{LiNiO}_2$  est proposée par Bianchi et al. [21].

### 6.2.2 Structure cristallographique

Il existe tout un domaine de composition  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  entre les oxydes NiO et  $\text{LiNiO}_2$ . Nous avons déjà discuté, au chapitre 4 consacré au composé  $\text{NaNiO}_2$ , comment l'on passe de la structure du NiO

à celle  $\text{Na}(\text{Li})\text{NiO}_2$ . C'est la différence de taille entre les ions Li et Ni qui impose un ordre des cations en couches selon la direction  $\langle 111 \rangle_{\text{cubique}}$ . La couche oxygénée n'est alors plus équidistante des couches cationiques : la symétrie cubique est perdue et le réseau présente une distorsion rhomboédrique [8, 12]. Le composé  $\text{LiNiO}_2$  stoechiométrique, s'il existe, doit cristalliser dans une structure du type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  idéale, dans laquelle les ions lithium, nickel et oxygène occupent respectivement les positions 3a, 3b et 6c du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La structure, qui peut être décrite par la maille pseudo-hexagonale présentée au chapitre 4, présente un caractère lamellaire qui prédispose les composés proches de la stoechiométrie à l'intercalation et la désintercalation des ions Li.

Le composé stoechiométrique  $\text{LiNiO}_2$  n'a encore cependant jamais été synthétisé et il n'existe probablement pas [22, 23]. Une faible proportion des sites du Li est toujours occupée par des ions  $\text{Ni}^{2+}$  que l'on peut dénommer "ions nickel interfeuilletés" (figure 6-1).

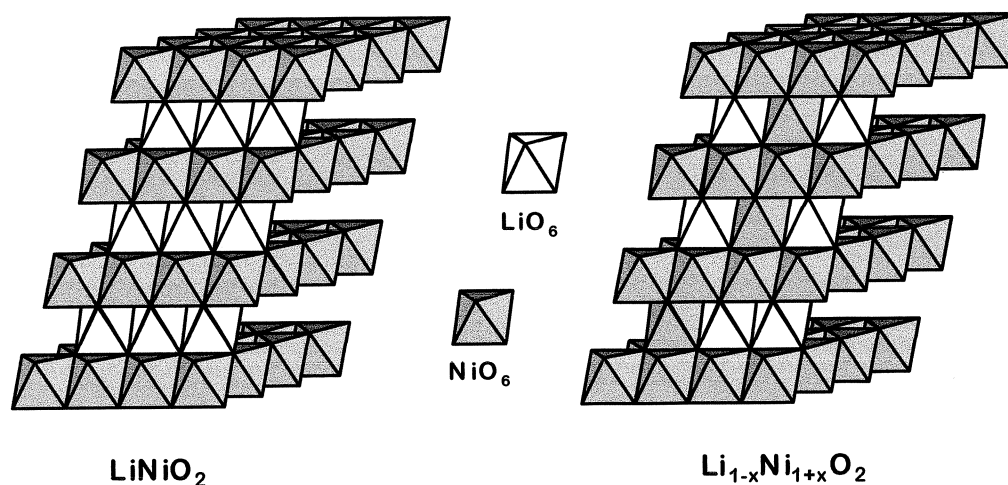
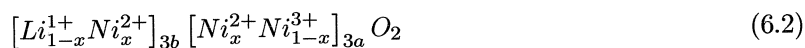


Fig. 6-1 : Représentation schématique de la distribution cationique lithium/nickel dans  $\text{LiNiO}_2$  idéal (à droite) et dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (à gauche).

Les phases les plus proches de la stoechiométrie cristallisent dans une structure du type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  mais non idéale, les ions Li et Ni occupant les positions 3b et 3a du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La formule réelle peut donc se mettre sous la forme





La compensation de charge locale (règle de Pauling) implique la présence, dans les plans de Ni, d'un ion  $\text{Ni}^{2+}$  au voisinage de chaque ion  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuillet. Dans la plupart des travaux consacrés à ces matériaux, les auteurs pensaient étudier le produit pur  $\text{LiNiO}_2$ . En fait de très faibles variations des conditions de synthèse impliquent des écarts à la stoechiométrie idéale variant du simple au double, ce qui a notamment des conséquences dramatiques sur les propriétés magnétiques. Il était donc nécessaire de corrélérer la stoechiométrie réelle des échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  à leurs propriétés physiques. Les différentes phases étudiées ont ainsi été systématiquement caractérisées par diffraction des rayons X, les spectres obtenus étant ensuite affinés par la méthode de Rietveld.

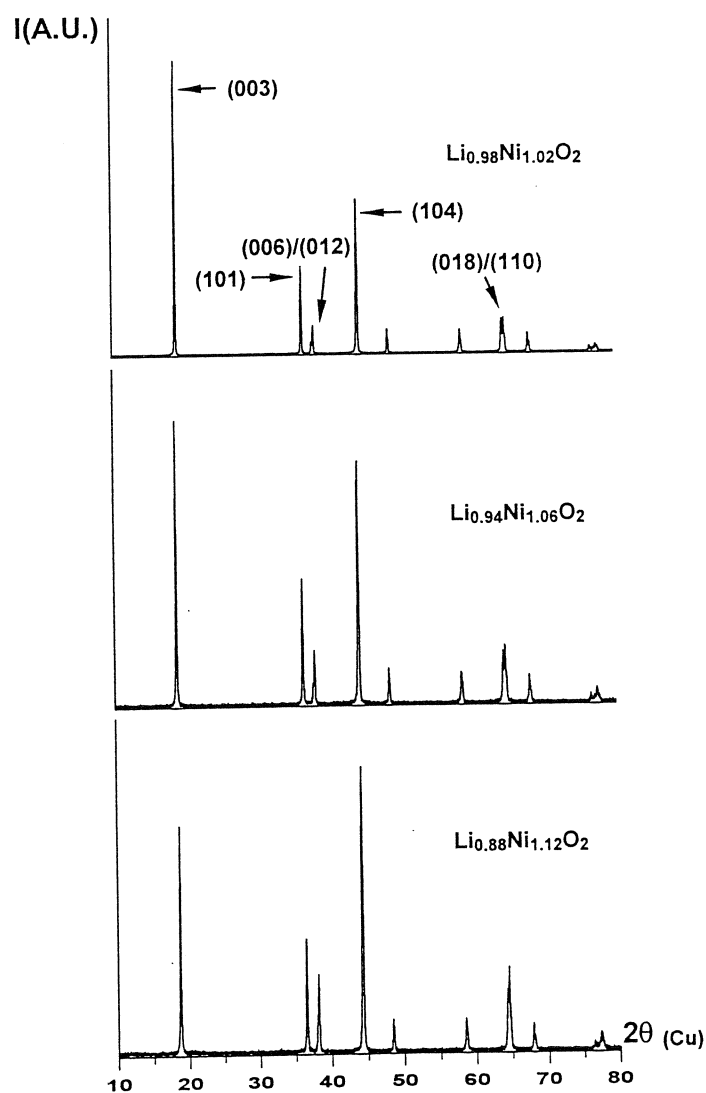


Fig. 6-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  pour  $x = 0.02, 0.06$  et  $0.12$ .

D'anciens travaux ont montré que les phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  conservent la structure du NiO pour  $x > 0.4$  [24], tandis que pour  $x < 0.4$ , elles adoptent la structure en couches du type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [12], qui dérive de la structure de NiO par une occupation préférentielle des sites octaédriques des plans (111). Plus récemment, Pickering et Lewandowski ont confirmé, par diffraction de neutrons sur des phases très déficitaires en lithium, la transition de la symétrie cubique vers rhomboédrique autour de  $x \approx 0.4$  [25]. De plus ils ont démontré que la distribution cationique sur les sites 3a et 3b varie de manière considérable en fonction de la composition. Pour de fortes valeurs de  $x$ , du lithium est présent sur le site 3a du nickel, ce qui complique considérablement la répartition des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$ . La plupart des échantillons que nous avons étudiés présentent un  $x < 0.2$ , le Li n'occupe alors plus que le site 3b. Une étude par diffraction de neutrons sur le composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  a confirmé cette propriété sans ambiguïté car les longueurs de Fermi des ions lithium et nickel sont suffisamment différentes pour autoriser une détermination précise de la position de ces ions dans la structure [26].

Les spectres de diffraction ainsi que les différents paramètres structuraux sont proposés dans la thèse de Pérès pour les échantillons préparés à Bordeaux [26], ou encore dans le papier de Bianchi et al. pour les phases préparées à Paris [21]. Une description détaillée de la méthodologie qui conduit à la bonne estimation de l'écart à la stoechiométrie idéale est donnée dans la thèse d'A. Rougier [19]. Nous présentons tout de même figure 6-2 l'évolution des spectres de diffraction X des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.02, 0.06$  et  $0.12$ . Ces spectres sont très significatifs car ils démontrent, par l'inversion du rapport d'intensité des raies (003)/(104) et (101)/(012) d'une part, par l'accroissement de la résolution du doublet (018)-(110) d'autre part, la tendance du matériau à adopter une structure lamellaire [2], dans laquelle la quasi totalité des sites octaédriques entre les feuillets de  $\text{NiO}_2$  ordonnés sont occupés par des ions lithium.

### 6.2.3 Propriétés électrochimiques

Nous ne pouvons pas discuter des propriétés des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  sans aborder, même de manière succincte, l'aspect électrochimie. En effet le nickelate de lithium est aujourd'hui l'un des meilleurs matériaux d'électrode positive pour batterie ion-lithium. Ce matériau présente un domaine de potentiel compris entre 3.5 et 4 V par rapport au lithium, et un domaine de réversibilité de 0.5 lithium [2, 4]. De plus son caractère très oxydant implique une bonne compatibilité avec les électrodes négatives en carbone.

Le comportement électrochimique du matériau est bien entendu fortement corrélé à sa structure. Comme l'avaient signalé Dahn et al. en 1990 [2], les performances électrochimiques diminuent lorsque la concentration en nickel augmente. On conçoit aisément que lorsque le nombre d'ions Ni interfeuillets augmente, le matériau passe d'une structure quasi-2D favorable à la diffusion des ions Li, à une structure

3D peu propice aux processus d'intercalation. En effet, ces ions Ni interfeuilletés d'une part gênent considérablement le mouvement des ions Li et d'autre part, parce qu'ils impliquent une diminution de la distance interfeuillet, augmentent l'énergie d'activation du processus de diffusion. Les interactions électrostatiques  $Ni - O$  sont plus fortes que  $Li - O$  et donc un rétrécissement supplémentaire se produit autour du Ni dans les plans de Li. Une sorte de collapse a lieu autour de cet ion Ni interfeuillet lorsque les ions Li environnants sont extraits par voie électrochimique. Il est alors impossible de les réintercaler autour de ce même ion Ni, ce qui implique une forte irréversibilité lors de la première charge. Le nombre d'ions lithium réintercalés est ainsi d'autant plus faible que le nombre de nickel sur le site du lithium est élevé. Le lecteur pourra consulter la thèse de J.P. Pérès [26] ou encore d'A. Rougier [19] pour une description plus complète des propriétés électrochimiques.

Nous devons maintenant étudier de quelle manière interfèrent les propriétés structurales et magnétiques.

### 6.3 Propriétés magnétiques

Rarement les propriétés magnétiques d'un composé n'auront suscité autant d'interprétations contradictoires que celles de  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ . Une liste non exhaustive de références est donnée par Barra et al. [16]. Il ne nous est pas apparu utile de les discuter séparément, pour la bonne et simple raison que les échantillons étudiés sont tous différents. A la lumière de notre étude, nous serons capables en effet de retrouver la composition réelle des échantillons étudiés qui est bien souvent fort éloignée de celle du composé pur  $LiNiO_2$  que tous les auteurs pensaient en fait étudier...

C'est curieusement le composé quasi-stoechiométrique, a priori le plus simple, qui a le comportement magnétique le plus complexe et le plus controversé. Nous en ferons une étude détaillée au prochain chapitre. Il est toutefois nécessaire de donner dès à présent quelques caractéristiques magnétiques de ce composé qui serviront de base à la compréhension des propriétés des phases riches en nickel. Nous introduirons ensuite le modèle des clusters qui rend bien compte des résultats expérimentaux. Nous montrerons finalement que le magnétisme permet d'estimer l'écart à la stoechiométrie et de mettre en évidence l'existence de domaines riches en nickel interfeuillet.

#### 6.3.1 Les composés $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ quasi stoechiométriques ( $0 \leq x \leq 0.06$ )

##### Mesures de susceptibilité

Nous présentons ici les propriétés magnétiques de trois échantillons  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$  quasi-stoechiométriques P1, P2 et P3. Les affinements Rietveld nous donnent les valeurs de x nominales 0.004, 0.016 et 0.06 pour

P1, P2 et P3 respectivement [21]. La figure 6-3 montre la dépendance en température de  $H/M$  dans le régime paramagnétique (entre 300 et 500 K) pour les trois échantillons.

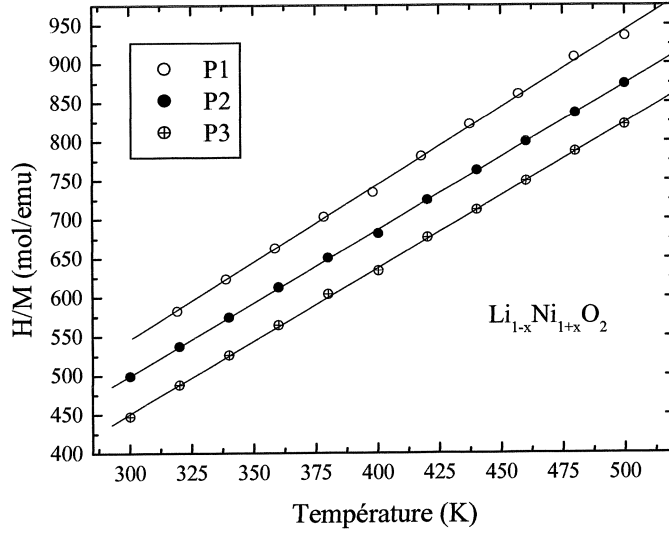


Fig. 6-3 : Dépendance en température de  $H/M$  dans le régime paramagnétique pour les trois échantillons P1, P2 et P3. Les lignes représentent les lois de Curie Weiss de paramètres  $\mu_{eff} = 2, 2.05$  et  $2.08\mu_B$  et  $\theta = +26, +33$  et  $+56$  K pour P1, P2 et P3 respectivement.

Les points suivent des lois de Curie-Weiss avec des moments effectifs  $\mu_{eff}$  et des températures de Weiss  $\theta$  valant respectivement  $\mu_{eff} = 2, 2.05$  et  $2.08 \mu_B$  et  $\theta = +26, +33$  et  $+56$  K pour P1, P2 et P3. Le composé le plus stoechiométrique P1 présente la plus petite température de Weiss jamais obtenue que l'on peut comparer avec la valeur  $\theta = +29.5K$  donnée par Yamaura et al. [15] pour un  $x$  nominal inférieur à 0.01. A 300 K le  $g$  effectif déterminé par RES en bande X vaut 2.02 (voir le prochain paragraphe). Les paramètres de la loi de Curie Weiss et la valeur de  $g_{eff}$  sont en bon accord avec l'état bas spin du  $Ni^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) avec  $S=1/2$  qui doit donner, en considérant le moment orbital bloqué (ce qui est raisonnable car les orbitales  $t_{2g}$  sont pleines)  $g_{eff} = 2$  et  $\mu_{eff} = 1.73\mu_B$ . Il existe cependant, comme dans  $NaNiO_2$ , un petit moment orbital résiduel qui provient du couplage spin-orbite (voir chapitre 4). Les valeurs positives de  $\theta$  indiquent que les interactions ferromagnétiques sont dominantes dans ces systèmes.

La figure 6-4 montre bien que le magnétisme dans les phases  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$  est directement lié à la valeur de  $x$ . A la limite  $x \rightarrow 0$ , c'est-à-dire pour un matériau purement bidimensionnel, la valeur de  $\theta$  tend vers  $+24$  K. La dépendance linéaire de  $\theta(x)$  est une confirmation directe des valeurs de  $x$ . Comme l'avaient déjà signalé Rougier et al., le magnétisme est un outil très performant pour vérifier l'écart à la stoechiométrie dès les petites valeurs de  $x$  [27].

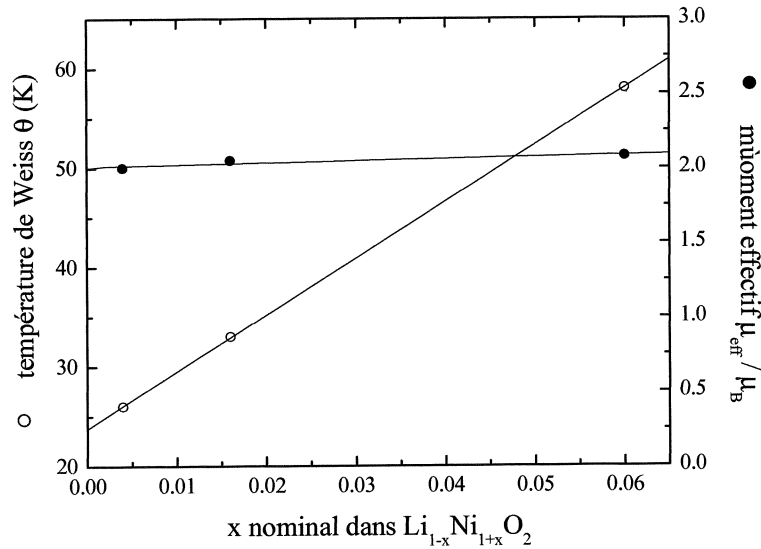


Fig. 6-4 : Dépendance de la température de Weiss et du moment effectif des échantillons P1, P2 et P3 en fonction de l'écart à la stoechiométrie x nominal.

La figure 6-5 présente la susceptibilité statique mesurée à l'aide d'un SQUID (en collaboration avec A. Sulpice du CRTBT) des échantillons P1, P2 et P3 obtenue sous 1 mT (100 mT pour P3) et dans la gamme 2-310 K en FC (Field Cooling ou refroidissement sous champ) et ZFC (Zero Field Cooling ou refroidissement sans champ puis réchauffement sous champ). Nous observons un arrondi en ZFC à 7.5, 8.6 et 12 K respectivement pour les échantillons P1, P2 et P3. La figure en haut à droite de 6-5 détaille les mesures de susceptibilité à basse température pour le composé P1 sous 1 et 10 mT. La susceptibilité de P1 en dessous du point singulier à 7.5 K est pratiquement constante, ce qui est un comportement typique d'un verre de spin ou d'un superparamagnétique en dessous de sa température de blocage [28]. Reimers et al. [14] et Shirakami et al. [29] ont observé des comportements analogues pour des échantillons proches de la stoechiométrie. L'échantillon de ces derniers auteurs est probablement le plus proche du nôtre car il présente une anomalie de susceptibilité à 8 K et une température de Weiss de +31 K. Shirakami et al. indiquent que la valeur positive de  $\theta$  n'implique pas forcément une interaction d'échange ferromagnétique entre les ions de nickel car des verres de spin du type RKKY peuvent présenter un  $\theta$  positif [30]. C'est argument ne s'applique pas au cas du  $\text{LiNiO}_2$  mais nous reviendrons tout de même sur le signe de l'interaction dans les plans au prochain chapitre. L'existence d'anomalies de susceptibilité bien définies à basse température indique une bonne homogénéité des échantillons, au moins pour les plus stoechiométriques P1 et P2. En effet, nous verrons au prochain paragraphe que si les ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans

les couches de lithium ne sont pas distribués de manière aléatoire, il en résulte des zones riches en nickel qui génèrent des anomalies de susceptibilité supplémentaires autour de 240 K [31].

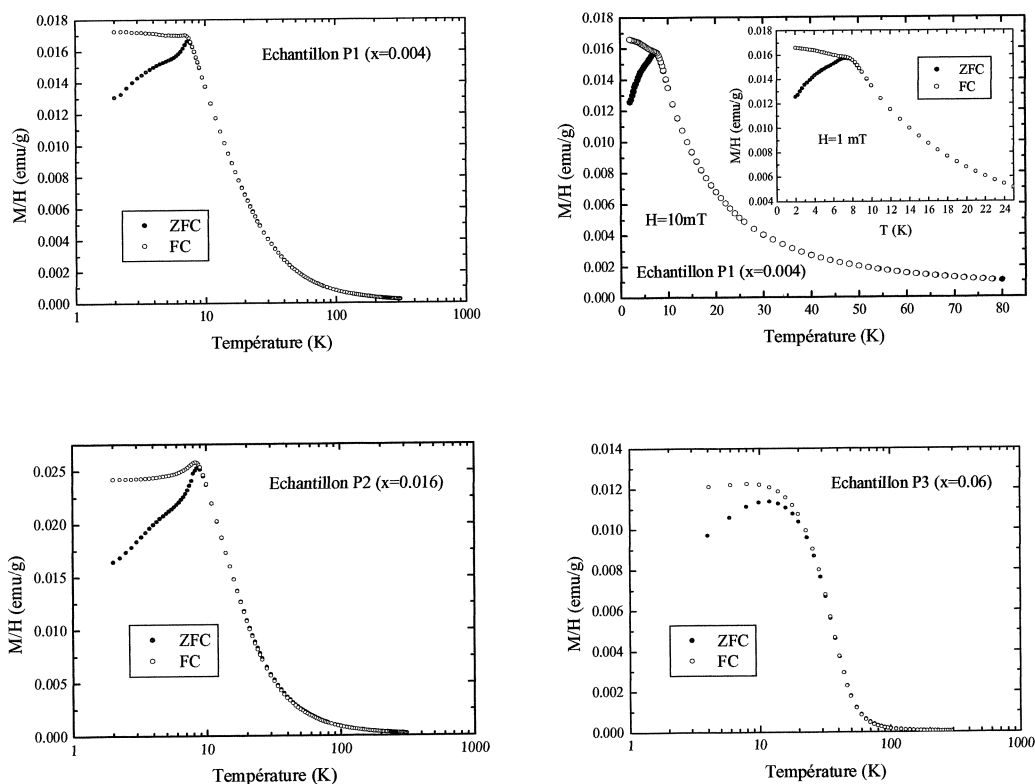


Fig. 6-5 : Dépendance en température de  $M/H$  mesuré sous  $H=1\text{mT}$  pour les échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1, P2 et P3 avec  $x=0.004$ ,  $0.016$  et  $0.06$  respectivement.

### Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation à différentes températures des trois échantillons P1, P2 et P3 sont présentées figure 6-6. A 4 K, des écarts à la linéarité, qui suggèrent la présence de ferromagnétisme, sont observés pour tous les échantillons mais ils augmentent de manière considérable avec  $x$ . Le composé P3 présente une allure ferromagnétique dès 40 K, avec une pente très élevée à l'origine, même si l'aimantation rémanente est très faible. Aucun des trois échantillons n'est saturé à 8 T. Des mesures de diffraction neutronique n'indiquent que de l'ordre à courte distance aux basses températures [32-34]. Le comportement des échantillons les plus stœchiométriques P1 et P2 ressemblent à un antiferromagnétique (frustré parce qu'il n'y a pas d'ordre) auquel se superpose une composante ferromagnétique qui augmente avec  $x$ . Pour comprendre ce phénomène, nous allons introduire le modèle des clusters qui tient compte de la structure locale.

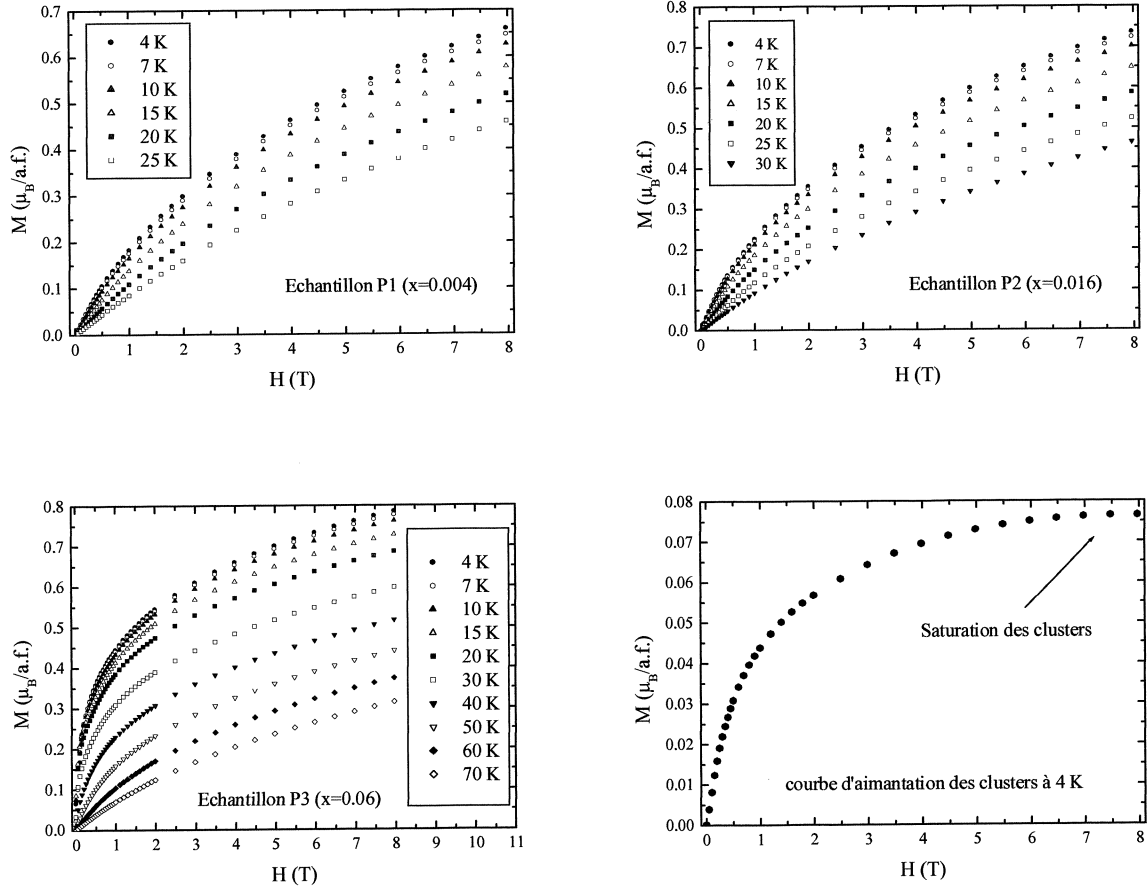


Fig. 6-6 : Courbes d'aimantation à différentes températures des échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1, P2 et P3 avec  $x=0.004$ ,  $0.016$  et  $0.06$  respectivement. La différence des aimantations à 4 K des composés P2 et P1 en fonction du champ est également représentée. Cette fonction est directement proportionnelle à l'aimantation des clusters ferrimagnétiques.

La présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les plans de lithium introduit de très fortes interactions de superéchange à  $180^\circ$  avec trois ions nickel dans chaque plan adjacent. Il faut rappeler que dans les plans de nickel, les liaisons  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Ni}^{3+}$  forment un angle de  $90^\circ$ . Ces deux types de liaisons sont représentées figure 6-7. Quel que soit le signe du couplage à  $180^\circ$ , les moments des 6 ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans les deux plans de nickel adjacents à l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  seront alignés [17], le cluster ferrimagnétique ainsi créé comprenant donc, en première approximation, 7 ions nickel (voir le schéma du cluster au chapitre 7). Par compensation de charge, il y a dans les plans de nickel un ion  $\text{Ni}^{2+}$  supplémentaire. L'interaction entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  à  $180^\circ$  est antiferromagnétique et très intense [35]. La taille d'un cluster est assez difficile à définir. En

première approximation, le cluster contient 5 ions  $\text{Ni}^{3+}$  de spin  $1/2$  et 2 ions  $\text{Ni}^{2+}$  de spin  $S=1$ . Comme les moments des ions  $\text{Ni}^{2+}$  s'annulent mutuellement, le moment résultant à saturation du cluster vaut par conséquent  $M_S = 5 \mu_B$ . Si l'on tient compte des 6 ions  $\text{Ni}^{3+}$  entourant l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans les plans de nickel, on arrive à  $M_S = 11 \mu_B$ . Nous verrons au prochain chapitre pourquoi ces ions peuvent jouer un rôle important.

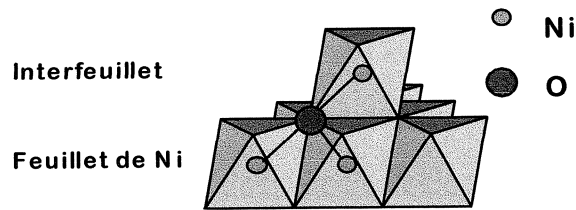


Fig. 6-7 : Schéma des liaisons Ni–O–Ni à  $90^\circ$  dans les plans de nickel et à  $180^\circ$  entre les plans de lithium et de nickel.

Les échantillons P1 et P2 ont un très faible nombre d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuillelets et nous n'avons pas à prendre en compte les interactions inter-clusters ou encore les phénomènes de percolation que nous aborderons plus tard. La différence d'aimantation à 4 K entre les composés P2 et P1 est représentée figure 6-6

$$M_{cluster} = M(P2) - M(P1) \quad (6.3)$$

Il est raisonnable de considérer que l'échantillon P1 représente la matrice du composé pur  $\text{LiNiO}_2$ , par conséquent la valeur de  $M(P2) - M(P1)$  est directement liée à l'aimantation des clusters du composé P2. La courbe d'aimantation des clusters est typique d'un ferromagnétique. L'estimation, à partir du moment à saturation, du moment des clusters est très approximative car l'erreur relative sur la valeur de  $x$  est très grande pour  $x$  petit (de 50 à 100%). Nous obtenons une aimantation de  $0.0765 \mu_B$  pour 0.5 à 1.5 cluster, soit encore un moment à saturation compris entre 5 et  $15 \mu_B/\text{cluster}$ . La plupart des clusters doit avoir un moment compris entre ces deux valeurs limites qui encadrent la valeur théorique de  $11 \mu_B$  estimée précédemment.

La présence de ces clusters ferrimagnétiques induit donc les comportements non-linéaires observés dans les courbes d'aimantation des trois échantillons.



## Les tracés d'Arrott

Les grandeurs magnétiques telles que la susceptibilité et l'aimantation spontanée sont définies en champ nul. Or on applique toujours un champ fini et la mesure est faussée par la faible valeur du signal ou encore la présence d'inhomogénéités ou d'impuretés magnétiques. Par exemple, pour mesurer l'aimantation spontanée, il faut rendre l'échantillon monodomaine et donc aligner tous les moments dans la direction du champ. Pour cela un champ parfois élevé est nécessaire pour s'éloigner de la partie linéaire initiale de la susceptibilité (due au champ démagnétisant). La valeur mesurée peut différer sensiblement de l'aimantation spontanée, notamment lorsqu'on se rapproche de la température de Curie vers laquelle le champ appliqué même faible devient de plus en plus important par rapport au champ interne.

Il est donc préférable d'analyser les variations isothermes de  $M^2$  en fonction de  $H/M$  selon la méthode des tracés d'Arrott [36] qui est bien discutée dans l'ouvrage d'E. du Trémolet de Lacheisserie [37].

Pour des matériaux dans le domaine paramagnétique ou des antiferromagnétiques dans le domaine ordonné, il est toujours possible d'écrire, car il n'y a pas d'aimantation spontanée

$$H = \frac{M}{\chi} + AM^3 \quad (6.4)$$

où  $\chi$  est la susceptibilité initiale et  $A$  une fonction de  $T$ . Il vient alors

$$M^2 = \frac{1}{A} \left( \frac{H}{M} - \frac{1}{\chi} \right) \quad (6.5)$$

Les tracés d'Arrott sont donc des droites dont l'abscisse à l'origine vaut  $1/\chi$ . Pour un système uniforme les isothermes sont parallèles. La figure 6-8 montrent ces tracés d'Arrott pour les échantillons P1 et P2. On peut constater que les points en champs faibles s'écartent sensiblement du régime linéaire. Ces déviations sont la signature d'ordre à courte distance ou de clusters magnétiques [16]. En haut champ l'aimantation des composés P1 et P2 devient uniforme. L'abscisse à l'origine de ces droites est positive à toute température, ce qui indique un comportement globalement antiferromagnétique, comme pour les composés isomorphes  $\text{NaNiO}_2$  ou  $\text{LiFeO}_2$ . Le composé P3 manifeste une tendance au ferro- (ou plutôt ferri-) magnétisme. Dans ce cas, le développement limité de l'aimantation en fonction du champ prend une forme différente de celle donnée en 6.4. La contribution magnétique à l'énergie libre peut s'écrire, si  $M \ll M_S$  [38]

$$F(M) = a \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4} + \dots - MH \quad (6.6)$$

où  $a$  et  $b$  sont des coefficients qui dépendent de la température. Pour les ferromagnétiques et les paramagnétiques  $b$  est positif. En présence d'un champ, la minimisation de  $F(M)$  par rapport à  $M$

conduit à la relation

$$H = aM + bM^3 \quad (6.7)$$

où encore

$$M^2 = \frac{1}{b} \left( \frac{H}{M} - a \right) \quad (6.8)$$

Les tracés d'Arrott sont encore linéaires. Pour  $T < T_C$  l'ordonnée à l'origine  $-a/b$  est égale à  $M_S^2$ .

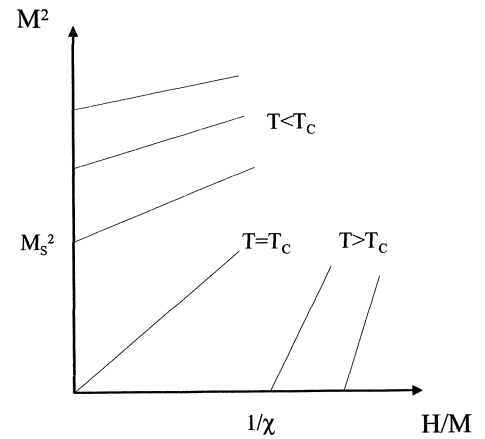
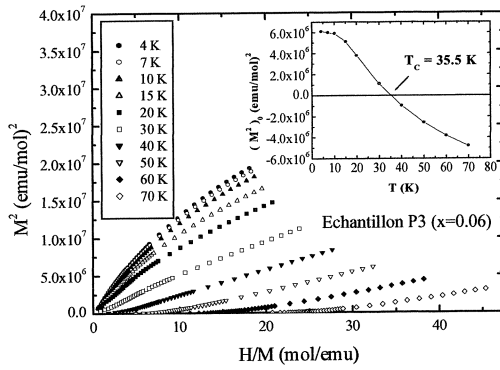
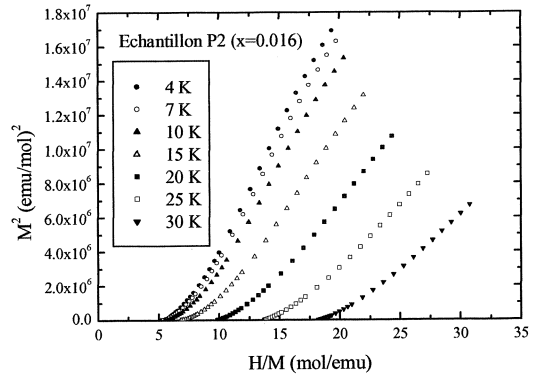
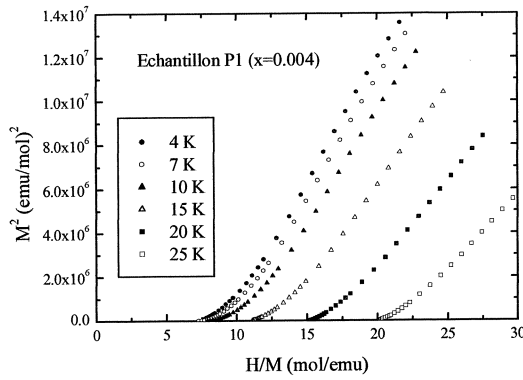


Fig. 6-8 : Tracés d'Arrott à différentes températures d'un composé ferromagnétique quelconque et des échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1, P2 et P3 avec  $x=0.004$ ,  $0.016$  et  $0.06$  respectivement. En insert de la figure en bas à gauche, la courbe  $(M^2)_{H=0}$  en fonction de la température permet d'extrapoler la température d'ordre  $T_C = +35.5 \text{ K}$  pour l'échantillon P3.

Pour  $T > T_C$  il n'y a plus d'aimantation spontanée et l'abscisse à l'origine  $a$  est alors égale à  $1/\chi$ .

Pour  $T = T_C$  le tracé d'Arrott passe par l'origine (voir figure 6-8 en bas à droite). Le tracé d'Arrott du composé P3 montre encore une fois que les points en champs faibles s'écartent de la linéarité. Nous sommes ici capables de définir, d'après le schéma théorique, une température de Curie  $T_C = +35.5 \text{ K}$  (voir l'insert de la figure 6-8 en bas à gauche). Le comportement magnétique des composés du type  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est donc extrêmement sensible à la valeur de  $x$ . Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuilletés induisent très vite de l'ordre à longue distance.

## Les mesures de RES en bande X

Nous n'allons décrire dans ce paragraphe que les mesures en bande X qui permettent de caractériser les échantillons et nous ferons ensuite le lien avec les mesures d'aimantation. L'origine de la largeur de raie sera également discutée. Les mesures à haute fréquence seront présentées au prochain chapitre. Seules les phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  riches en nickel ou des phases substituées ont été étudiées jusqu'à présent. Il faut citer Yamada et al. en 1985 [39] qui ont mesuré en bande X (10 GHz) et en bande K (25 GHz) un échantillon manifestement assez éloigné de la stoechiométrie exacte ( $x \geq 0.06$ ). La même remarque doit être faite pour Ganguly et al. en 1992 [40] (bande X entre 160 et 300 K et RMN du  $^7\text{Li}$ ) qui ont en fait synthétisé leurs échantillons à une température beaucoup trop élevée ( $820^\circ\text{C}$  pendant 16 h). Nous avons ensuite les papiers de Stoyanova et al. qui ont étudié en bande X différentes phases lamellaires contenant des ions  $\text{Ni}^{3+}$  : les phases  $\text{A}\text{CoO}_2$  ( $\text{A}=\text{H}, \text{Li}$ ) dopées au  $\text{Ni}^{3+}$  [41], la phase quasi-stoechiométrique  $\text{LiNiO}_2$  [42], et les solutions solides  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [43],  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$  [44] et  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  [45]. Nous pouvons encore citer Azzoni et al. qui ont étudié, toujours en bande X, la solution solide  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [46].

Les trois échantillons P1, P2 et P3 ont été étudiés en bande X entre 6 et 300 K. Nous avons choisi de montrer figure 6-9 l'évolution en température de l'allure des spectres dérivés du composé P1 car ils sont tout à fait semblables à ceux du  $\text{NaNiO}_2$  présentés au chapitre 4. Les spectres de échantillons P1 et P2 consistent en une ligne isotrope centrée sur la valeur  $g_{eff} = 2.02$  à 300 K. La ligne devient légèrement asymétrique en dessous de 100 K, avec  $g_{eff} = 2.05$  à 50 K. A basse température nous n'observons pas d'ordre à longue distance mais la ligne disparaît comme pour les composés isomorphes  $\text{NaNiO}_2$  [47] et  $\text{LiFeO}_2$  [48] (figure 6-9). L'origine du signal de résonance peut être attribuée sans ambiguïté aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'état bas spin  $S=1/2$ . La valeur du  $g$  effectif est proche de 2 car l'ion est relativement peu anisotrope (voir par exemple l'article de revue de K.A. Müller sur les valeurs de  $g$  mesurées pour l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans différentes matrices [49]. Pour l'échantillon P3, la ligne est isotrope à 300 K avec  $g_{eff} = 2.05$  puis devient asymétrique avec  $g_{eff} = 2.11$  à 100 K.

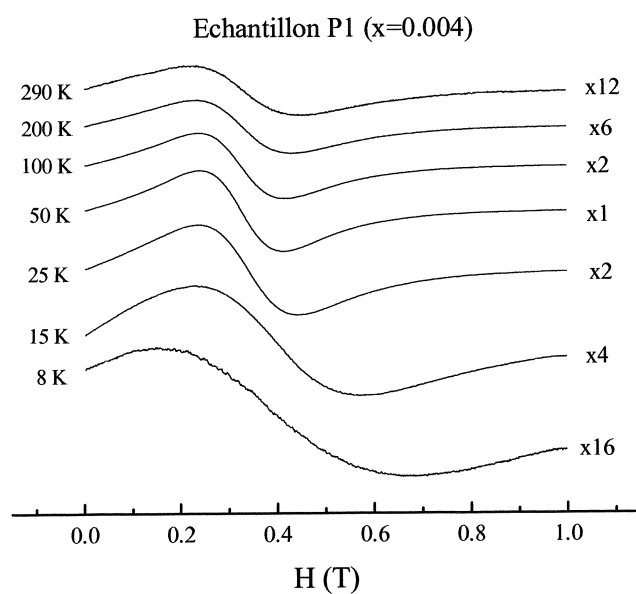


Fig. 6-9 : Evolution en température des spectres dérivés de RES en bande X du composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1 ( $x=0.004$ ).

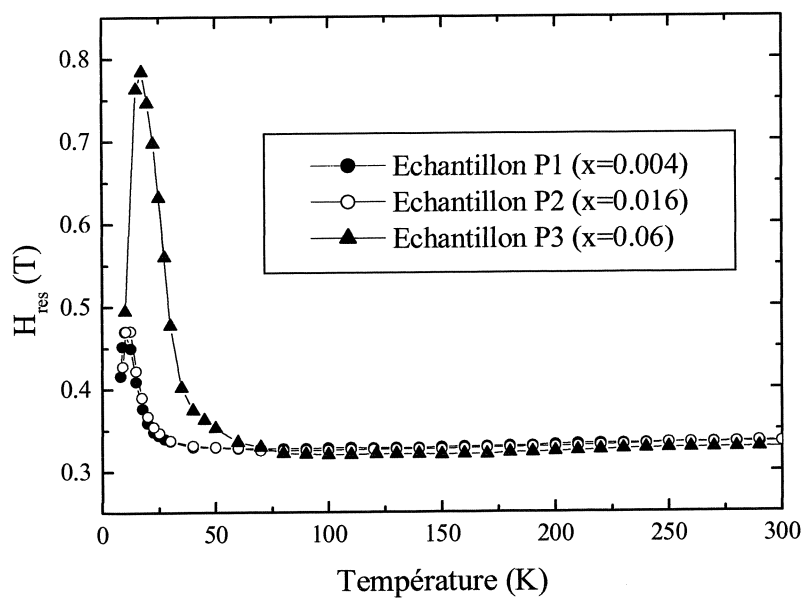


Fig. 6-10 : Dépendance en température du champ de résonance des échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1, P2 et P3 avec  $x=0.004$ ,  $0.016$  et  $0.06$  respectivement.

Les dépendances en température du champ de résonance et de la largeur de raie pour les trois échantillons sont données figures 6-10 et 6-11. D'une manière générale, le champ de résonance ne change pas et le signal devient légèrement plus étroit lorsque diminue la température. A l'approche de 20 K pour P1 et P2 et de 60 K pour P3, le signal devient très large et asymétrique tandis que le champ de résonance  $H_{res}$  augmente brutalement. De très fortes corrélations spin-spin doivent apparaître à ces températures, même si cela n'implique pas d'ordre magnétique à longue distance pour P1 et P2. Nous n'avons pas représenté l'inverse de l'aire du signal d'absorption car elle est qualitativement similaire à la courbe  $H/M(T)$  à champ élevé des trois échantillons P1, P2 et P3. Cela signifie simplement que ce sont les mêmes ions responsables du signal RES et de la susceptibilité magnétique.

Une décroissance linéaire de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  a déjà été observée dans  $\text{NaNiO}_2$  [47],  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [21, 42, 43, 46],  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co})_{1+x}\text{O}_2$  [41, 44], et enfin  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  [45]. Dans le cas d'une seule ligne de résonance, la théorie du rétrécissement par échange à 3D dans le régime paramagnétique (à température infinie) prédit que les fluctuations induites par échange  $\omega_{ex}$  sont suffisamment rapides pour moyenner les fluctuations de champ dipolaire  $\omega_{dip}$  sur un spin ( $\omega_{ex} \gg \omega_{dip}$ ). Anderson et Weiss ont montré que la largeur RES est donnée par [50]

$$\Delta\omega \approx \frac{\omega_{dip}^2}{\omega_{ex}} \propto \frac{\Delta H_{dip}^2}{\Delta H_{ex}} \quad (6.9)$$

où  $\Delta H_{dip}$  est la largeur dipolaire et  $\Delta H_{ex}$  la largeur d'échange qui s'écrit

$$\Delta H_{ex} = 2.83\sqrt{S(S+1)}\frac{zJ}{g\mu_B} \quad (6.10)$$

où  $z$  est le nombre de premiers voisins. Si l'on ne tient compte que des interactions dipolaires créées par les  $z$  premiers voisins distants de  $d$  de l'ion considéré, le champ dipolaire vaut environ

$$\Delta H_{dip} \approx z\frac{\mu}{d^3} \quad (6.11)$$

Dans le cas du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stoechiométrique, avec  $S=1/2$ ,  $z=6$  et  $d = 2.879 \text{ \AA}$ , on obtient une largeur  $\Delta H_{dip}$  de l'ordre de 240 mT, en bon accord avec les valeurs expérimentales. D'après l'équation 6.10, en prenant  $J = 10 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{ex} = 110 \text{ T}$ . Dans un modèle 3D on obtient une largeur de raie de 5 Gauss. Il est clair que le processus dominant est d'origine dipolaire dans les phases  $(\text{Li},\text{Na})\text{NiO}_2$  [41, 42], notamment à cause de l'empilement compact des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Les spectres d'absorption ont bien la forme gaussienne attendue (voir dans l'Annexe 1 la partie théorique de RES).

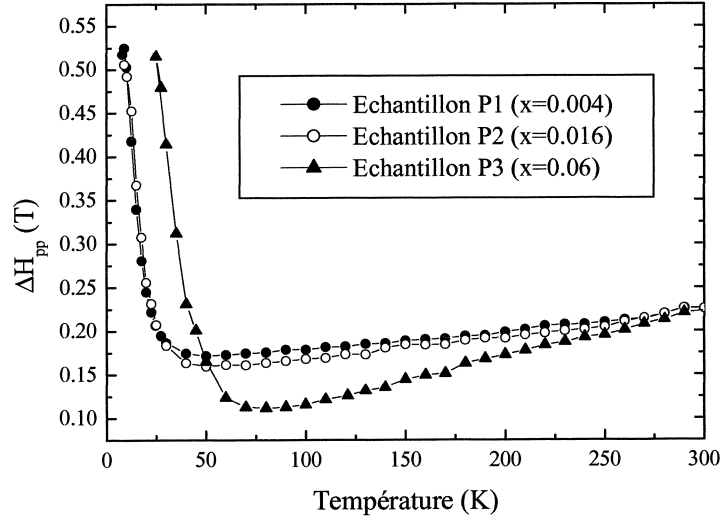


Fig. 6-11 : Dépendance en température de la largeur de raie à mi-hauteur des échantillons

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  P1, P2 et P3 avec  $x=0.004$ ,  $0.016$  et  $0.06$  respectivement.

Dans la région haute température,  $\Delta H_{pp}$  augmente linéairement avec la température

$$\Delta H_{pp} = \text{const.} + bT \quad (6.12)$$

Le même type de comportement a été observé dans le composé ferromagnétique de type Heisenberg  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  [51], ou encore dans des sels Jahn-Teller du type  $\text{CuX}_4^{2-}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) [52, 53]. Cet effet peut être attribué soit à une modulation via les phonons des interactions spin-spin anisotropes (dipôle-dipôle et interactions d'échange) [53-55], soit à une dépendance en température des intégrales d'échange [56]. Dans le cas des composés du type  $(\text{Li}, \text{Na})\text{NiO}_2$  les interactions anisotropiques spin-spin sont dominantes. En effet, le terme  $b$  de l'équation 6.12 a des valeurs élevées ( $b = 2.32$  Oe/K pour  $\text{NaNiO}_2$ ,  $2.42$  Oe/K pour P1,  $3.07$  Oe/K pour P2 et  $5.4$  pour P3) par rapport à  $\text{CuCl}_4^{2-}$  ( $b = 0.1-0.24$  Oe/K) ou  $\text{CuBr}_4^{2-}$  ( $b = 1.45-2.1$  Oe/K). Cela voudrait dire que l'intégrale d'échange ferromagnétique  $Ni^{3+}-O^{2-}-Ni^{3+}$  varie de manière considérable entre 100 et 300 K, ce qui est en contradiction avec les mesures de susceptibilité qui donnent le bon moment effectif pour  $g = 2$ . On observe, comme Stoyanova et al. [43], que  $b$  augmente avec  $x$ . Willett et Wong ont calculé ce coefficient  $b$  de dépendance linéaire de la largeur de raie en température, qui dépend directement de  $J$ , l'intégrale d'échange isotrope [53]

$$b \approx \text{const.} J^4 \quad (6.13)$$

La variation de  $b$  avec  $x$  peut ainsi s'expliquer par l'augmentation, avec  $x$ , des fortes interactions

d'échange  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$ . La présence d'un centre d'inversion dans la structure des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ) exclut l'existence d'échange antisymétrique (interactions de Dzyaloshinskii-Moriya) [43]. On peut ajouter qu'il n'y a aucune indication expérimentale de la présence de telles interactions. L'interaction de spin-orbite induit une très faible interaction d'échange anisotrope

$$j \approx \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^4 J \quad (6.14)$$

où  $J$  est l'intégrale d'échange isotrope.

Azzoni et al. [46] ont suggéré un mécanisme de diminution de la largeur de raie associé à la baisse de la fréquence de saut d'un trou partagé par les ions Ni, lorsque décroît la température. Ces porteurs sont dus à la présence de  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuillet. Cette analyse ne repose que sur un calcul de densité de spins via la RES qui est, on le sait, extrêmement approximatif (au mieux à l'ordre de grandeur près), d'autant plus que le spectre est très large et donc n'est pas mesuré intégralement. De plus ce type de calcul n'est valide que dans le régime paramagnétique. Or Azzoni et al. ont mesuré jusqu'à 300 K des échantillons très riches en nickel qui ne sont paramagnétiques qu'à très haute température. Cette interprétation est peu convaincante d'un point de vue expérimental, d'autant plus que cela revient à attribuer un signal RES au  $\text{Ni}^{2+}$  de spin  $S=1$ . Il est pourtant assez bien admis que le large ZFS (Zero Field Splitting ou séparation en champ nul entre le singulet  $M_S = 0$  et le doublet  $M_S = \pm 1$ ) ne permet pas d'observer de résonance aux champs usuels [16]. Il faut ajouter qu'aucune mesure de conductivité ne corrobore le mécanisme proposé par Azzoni et al., et que la décroissance de la largeur de raie, comme on l'a déjà indiqué au chapitre 4, s'observe dans  $\text{NaNiO}_2$  qui n'a pas de porteurs supplémentaires dus à des ions Ni interfeuillet.

Nous concluons donc que le mécanisme de Huber et Seehra [54] et Soos et al. [55], i.e. la modulation des interactions spin-spin via les phonons, prédomine dans les phases  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [57].

### 6.3.2 Les composés $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ non stoechiométriques ( $x \geq 0.06$ )

Afin de compléter la caractérisation des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , nous proposons maintenant d'analyser, avec la même approche qu'au paragraphe précédent, les mesures reportées références [16] et [58] sur des échantillons concentrés. Le comportement magnétique des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  change de manière très significative lorsque l'écart à la stoechiométrie devient important ( $x \geq 0.06$ ). Les isothermes d'aimantation deviennent très courbées quand  $x$  augmente. Au dessus de  $x \geq 0.06$  la saturation est quasiment atteinte dès les bas champs (à partir de 2 ou 3 T), même si une susceptibilité en hauts champs persiste (voir figure 6-12).

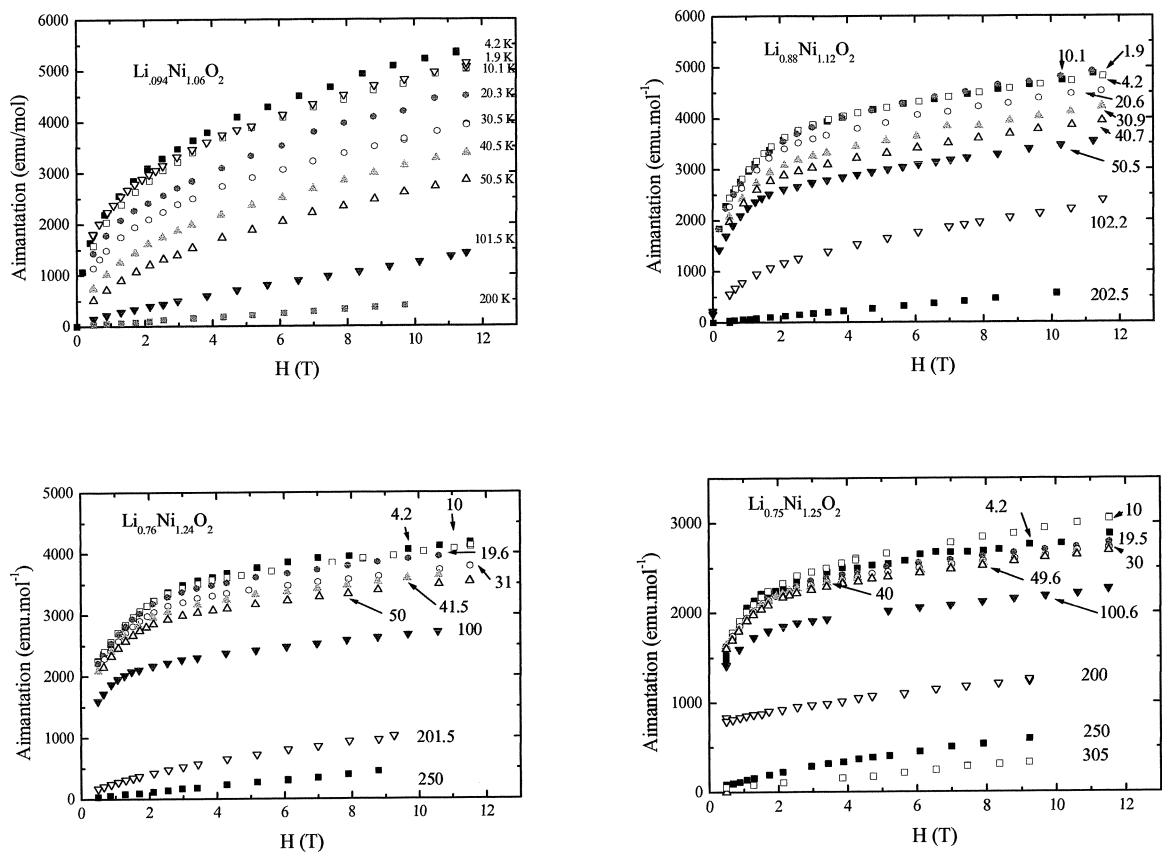
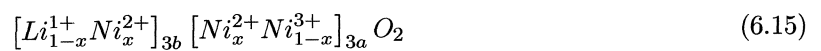


Fig. 6-12 : Courbes d'aimantation de quelques composés de la famille  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  à différentes températures.

On peut déterminer sans ambiguïté une aimantation à saturation pour les concentrations  $x = 0.12$ ,  $0.22$  ( $x$  réel  $0.24$ ) et  $0.25$  (ce dernier composé a un  $x$  effectif de  $0.36$  car du lithium est présent dans les plans de nickel), en extrapolant à  $H = 0$  la partie linéaire en hauts champs des courbes d'aimantation.

Reprenons la formule effective des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  pour essayer d'analyser l'aimantation à saturation



Si l'on considère que tous les moments s'alignent de manière indépendante sous champ magnétique, l'aimantation à saturation s'écrit (ligne pointillée figure 7-13)



$$M_S = 2x\mu(Ni^{2+}) + (1-x)\mu(Ni^{3+}) \quad (6.16)$$

Or nous avons signalé que les ions  $Ni^{2+}$  sont couplés AF. La diminution de l'aimantation à saturation lorsque  $x$  augmente signifie que les moments des ions  $Ni^{2+}$  ne contribuent pas à l'aimantation totale même à 23 T, en bon accord avec les règles de GKA [35]. Les points expérimentaux (voir la figure 7-13) suivent plutôt la loi

$$M_S = (1-x)\mu(Ni^{3+}) \quad (6.17)$$

L'état bas spin du  $Ni^{3+}$   $S=1/2$  est bien évidemment confirmé par ces mesures.

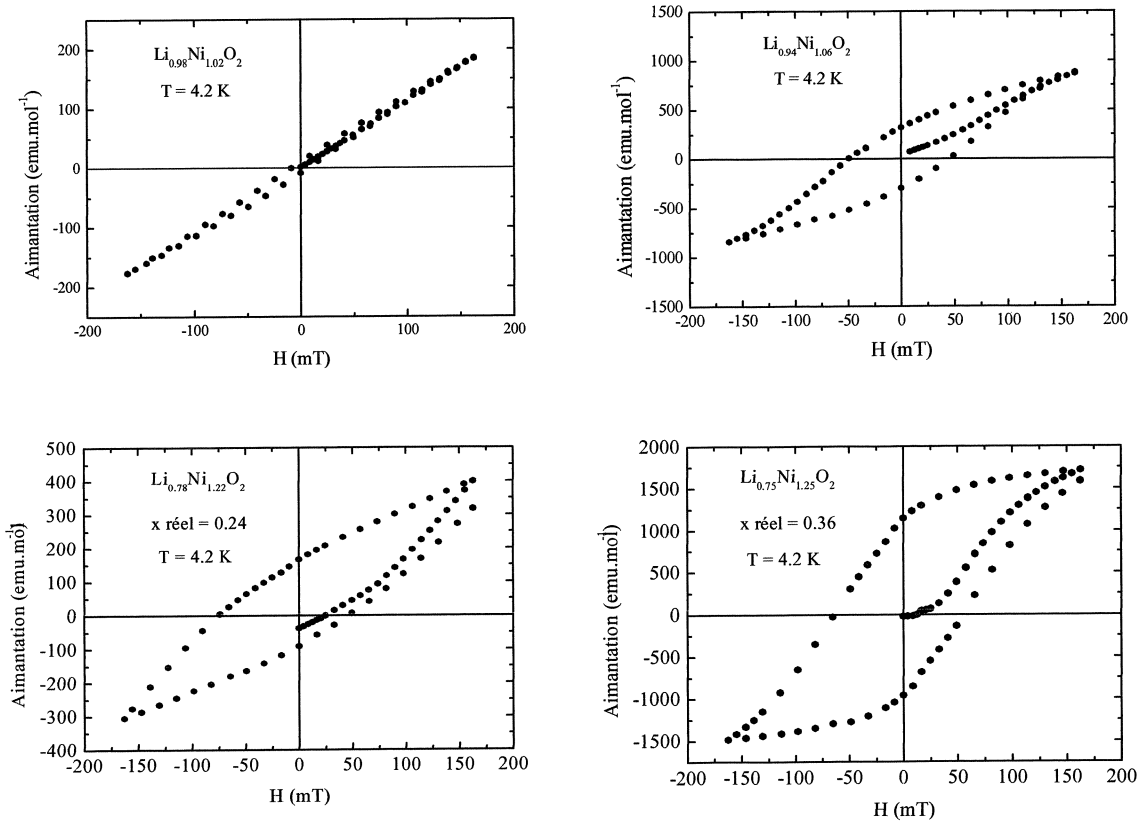


Fig. 6-13 : Cycles d'hystérésis à 4.2 K de quelques composés de la famille  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ .

Pour  $x > 0.24$  le point expérimental s'écarte de l'équation 7.4 car il se produit un changement de structure. Ainsi, pour le composé de valeur nominale  $x = 0.25$ , une quantité significative de lithium s'est

substituée au nickel dans les couches NiO<sub>2</sub>, ce qui accroît la concentration relative de nickel interfeuillet. Bien que la formule chimique moyenne puisse encore s'écrire Li<sub>0.75</sub>Ni<sub>1.25</sub>O<sub>2</sub>, il est plus explicite de donner la vraie formule cristallographique



Ce matériau contient donc 0.5 Ni<sup>2+</sup> et 0.75 Ni<sup>3+</sup> par unité de formule. La distorsion rhomboédrique est très faible en comparaison des autres phases et l'on peut en déduire que les ions de nickel divalent et trivalent sont distribués sur les deux sites cristallographiques.

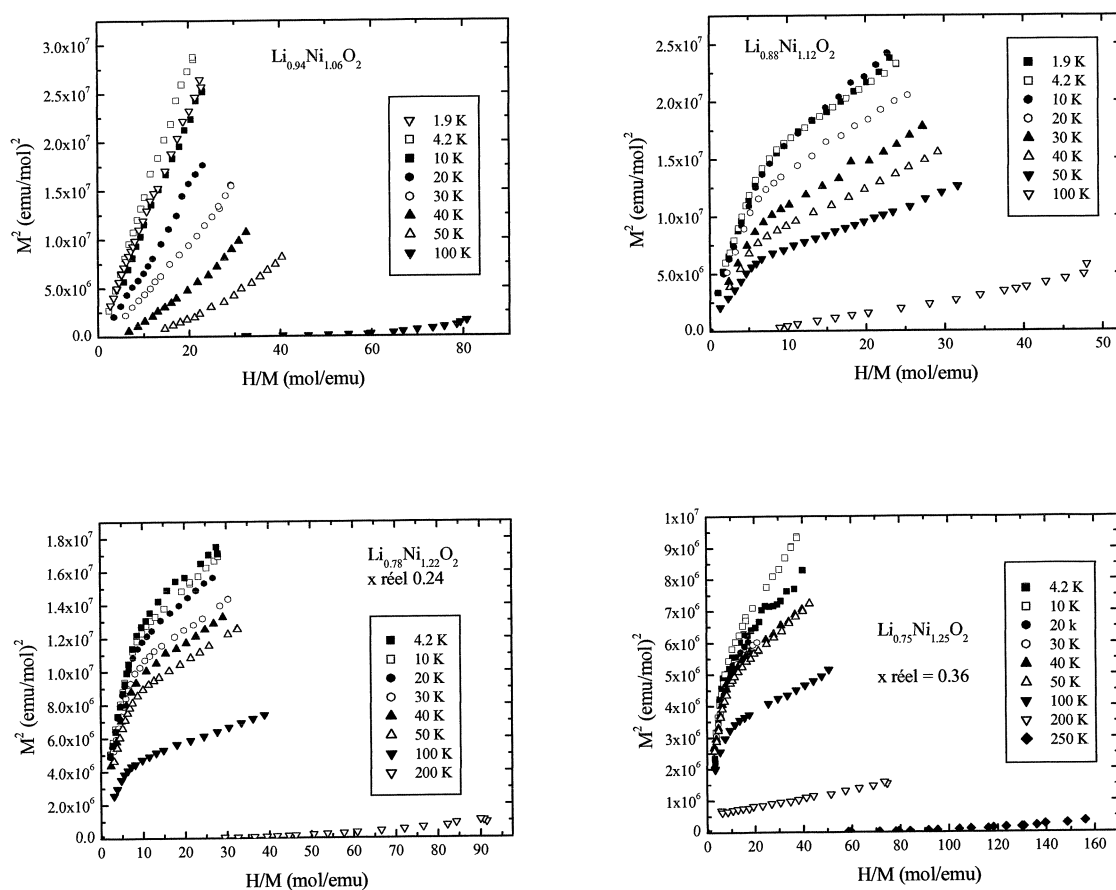


Fig. 6-14 : Tracés d'Arrott de quelques composés de la famille Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> à différentes températures.

Des corrélations ferromagnétiques apparaissent de manière évidente sur les courbes d'aimantation. L'allure des cycles d'hystérésis à 4.2 K présentés figure 6-13 confirment leur présence. Le composé quasi-

stoechiométrique ne présente pas d'aimantation spontanée car le nombre de clusters ferrimagnétiques n'est pas suffisant pour donner une hystérésis mesurable. Dès la valeur  $x = 0.06$  nous observons des cycles d'hystérésis symétriques avec une aimantation rémanente et un champ coercitif qui augmentent avec  $x$ . Les composés  $x = 0.12$  et  $x = 0.36$  présentent une nette tendance à la saturation. Ces mesures sont en bon accord avec le modèle des clusters défini plus haut. Ces clusters sont indépendants pour  $x$  petit et les fluctuations sont suffisantes pour annuler totalement l'aimantation rémanente. Ensuite se produit la percolation de ces clusters et l'on observe un comportement ferro ou ferrimagnétique macroscopique, notamment pour le composé  $x = 0.36$  qui présente le cycle typique d'un matériau ferro(ferri)magnétique. Pour les autres composés l'ordre à longue distance est moins bien défini, car il persiste une pente dans la courbe d'aimantation.

Nous pouvons essayer de définir une température d'ordre au sens d'Arrott, comme nous l'avons expliqué plus haut. Les tracés d'Arrott des composés  $x = 0.06, 0.12, 0.22$  ( $x$  réel 0.24) et  $0.25$  ( $x$  réel 0.36) sont présentés figure 6-14.

Les résultats sont présentés figure 6-15. La ligne droite intercepte l'axe horizontal vers  $x = x_C \approx 0.06$ , concentration en dessous de laquelle le composé présente un comportement de type antiferromagnétique frustré ou plutôt verre de spin (voir plus haut). L'existence d'une valeur critique pour  $x$  est une indication supplémentaire de la présence des clusters car  $x_C$  peut être considéré comme le seuil de percolation des clusters ferrimagnétiques au delà duquel le matériau peut être vu comme un cluster de taille infinie.

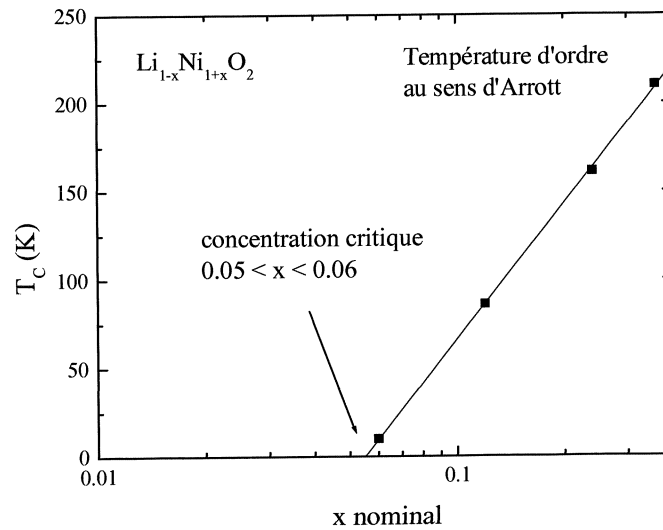


Fig. 6-15 : Température d'ordre au sens d'Arrott des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  montrant une concentration critique vers  $x = x_C \approx 0.06$ .

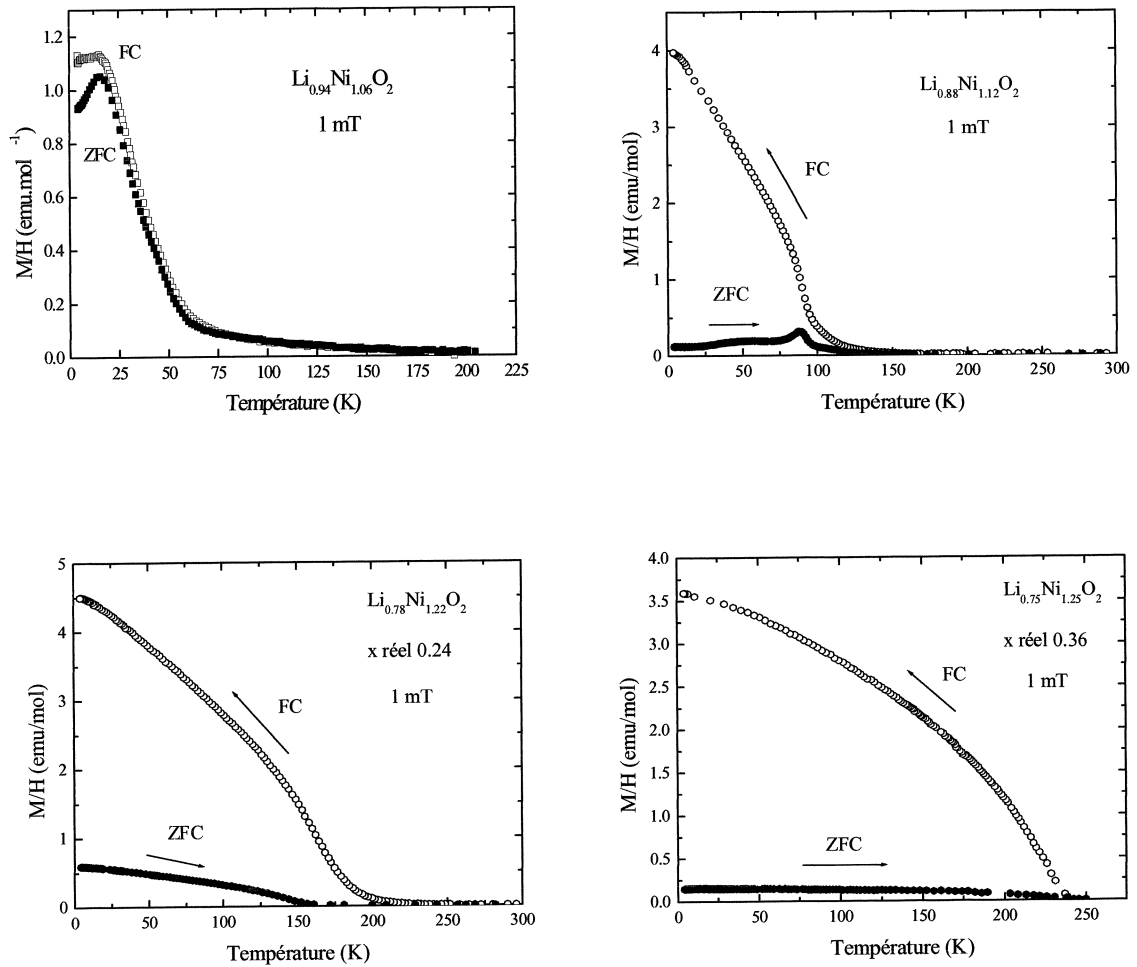


Fig. 6-16 : Susceptibilité statique obtenue sous 1 mT de quelques composés de la famille  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

Une autre manière d’observer l’apparition d’un ordre ferrimagnétique est d’étudier la susceptibilité magnétique. La figure 6-16 présente la susceptibilité obtenue sous 1 mT de quelques échantillons de la famille  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Les composés  $x = 0.02$  et  $0.06$  ne présentent qu’une anomalie à basse température, avec une faible différence entre FC et ZFC. La susceptibilité en FC est à peu près constante en dessous de ce point singulier qui ressemble à la température de gel des spins dans un système de type verre de spin (voir prochain chapitre). Pour  $x = 0.12$  et  $0.22$  ( $x$  réel  $0.24$ ), un changement de susceptibilité beaucoup plus brutal a lieu à  $T_C = 100$  et  $190$  K respectivement, même si une petite susceptibilité perdure à haute température. La différence entre les mesures en FC et ZFC est énorme, le petit champ appliqué de 1 mT est capable de produire une grande aimantation rémanente  $M_R$ . Par exemple, pour  $x = 0.12$ ,  $M_R$  à  $4.2$  K

vaut environ 10% de l'aimantation à saturation  $M_S$ . C'est la preuve de l'apparition de ferromagnétisme quand  $x$  augmente. Kern et Perakis ont observé que la courbe  $1/\chi(T)$  dans le régime haute température a l'allure hyperbolique des ferrimagnétiques lorsque  $x$ , ou la quantité de nickel, devient importante [59]. Le composé le plus concentré  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$  avec un  $x$  réel de 0.36 présente une vraie transition de phase à  $T_C = +240$  K et un ferromagnétisme induit beaucoup plus important que pour les autres échantillons (figure 6-16). L'augmentation progressive de la susceptibilité en dessous de  $T_C$  est caractéristique d'un ferrimagnétique. Ce matériau présente donc un vrai ordre à longue distance ferrimagnétique. Dans ce cas particulier, tous les moments des ions Ni interfeuillets sont couplés antiferromagnétiquement aux moments des Ni dans les feuillets. Si l'on suppose que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  se répartissent équitablement entre les feuillets et l'espace interfeuillelet, l'aimantation à saturation doit s'écrire

$$M_S = [0.64\mu (Ni^{3+}) + 0.25\mu (Ni^{2+})]_{feuillelet} - [0.11\mu (Ni^{3+}) + 0.25\mu (Ni^{2+})]_{interfeuillelet} = 0.53\mu_B \quad (6.19)$$

en bon accord avec l'expérience.

En résumé, le paramètre  $x$  gouverne les propriétés magnétiques des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Des clusters magnétiques se forment progressivement jusqu'au seuil de percolation  $x_C$  à partir duquel de larges domaines ordonnés existent. Ce phénomène explique l'augmentation rapide de  $T_C$  avec  $x$ . Le matériau de composition nominale  $x = 0.25$  ( $x$  réel 0.36) est un ferrimagnétique complètement ordonné.

## 6.4 Mise en évidence de domaines riches en nickel dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

Plusieurs auteurs reportent une anomalie de susceptibilité magnétique autour de 240 K pour le composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Goodenough et al. ont proposé que, pour de faibles valeurs de  $x$ , ce composé est ferrimagnétique en dessous de 241 K [8]. Nous avons vu que c'était le cas, mais pour des échantillons très concentrés. Des mesures de diffraction de neutrons aux petits angles (SANS ou Small Angle Neutron Scattering) ont révélé des corrélations ferromagnétiques à courte distance en dessous de 240 K [34]. Reimers et al. ont confirmé ce résultat par des mesures de susceptibilité magnétique [14]. Pour Hirota et al.,  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est un paramagnétique au dessus de 240 K, un système de spin frustré avec de l'ordre à courte distance dans les plans jusqu'à 35 K et finalement un verre de spin à basse température [33]. Rougier et al. ont montré que  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est un ferrimagnétique 3D en dessous de 240 K pour  $x > 0.24$  [27]. Yamaura et al. ont obtenu, par des mesures de SQUID à champ faible, la même anomalie à 240 K qu'ils attribuent à la présence possible d'une phase contenant peu de lithium [15]. Nous avons récemment

démonstré, par des mesures de RES en bande X et de SQUID, que cette anomalie, due très probablement à une mauvaise homogénéité des échantillons, peut être présente même dans une phase  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stœchiométrique ( $x = 0.02$ ), mais que seul un très faible champ (1 mT) permet de l'observer [31]. Des mesures de susceptibilité ac et de RES n'ont permis de révéler, faute de sensibilité, l'anomalie à 240 K que pour le composé  $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ [60]. Nous montrons dans ce paragraphe, à partir de mesures de SQUID et de RES en bande X sur des échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  proches de la stœchiométrie ( $x = 0.02$  et 0.06), de quelle manière peut être interprétée cette anomalie à 240 K.

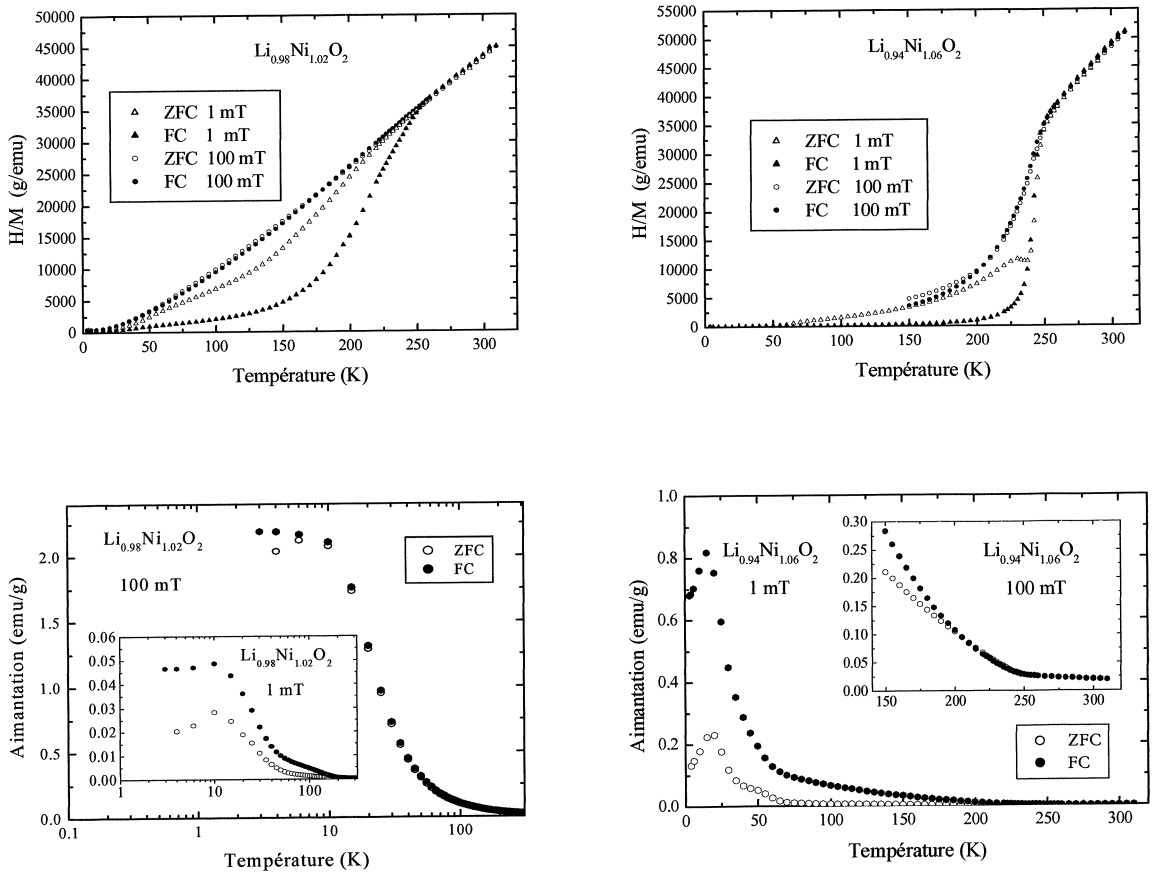


Fig. 6-17 : Variation en température de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation des composés  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  sous 1 et 100 mT.

### 6.4.1 Mesures de susceptibilité magnétique

La variation en température de l'inverse de la susceptibilité des composés  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ , mesurée à l'aide d'un SQUID (en collaboration avec A. Sulpice du CRTBT) sous des champs de 1 et 100 mT, est présentée figures 6-17. Sous 100 mT les courbes ne présentent pas d'hystérésis entre la montée et la descente en température. Pour le composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  par exemple, les points semblent suivre une loi de Curie-Weiss jusqu'à basse température (environ 50 K). Ce comportement est similaire à celui des composés P1 et P2 mesurés sous 1 mT, avec une température de Weiss positive (ici environ +40 K) et une sorte de bosse en ZFC vers 10 K et un plateau en FC en dessous de 10 K. Sous 1 mT l'allure des courbes en FC et en ZFC est complètement modifiée, avec une très forte hystérésis et une anomalie vers 240 K.

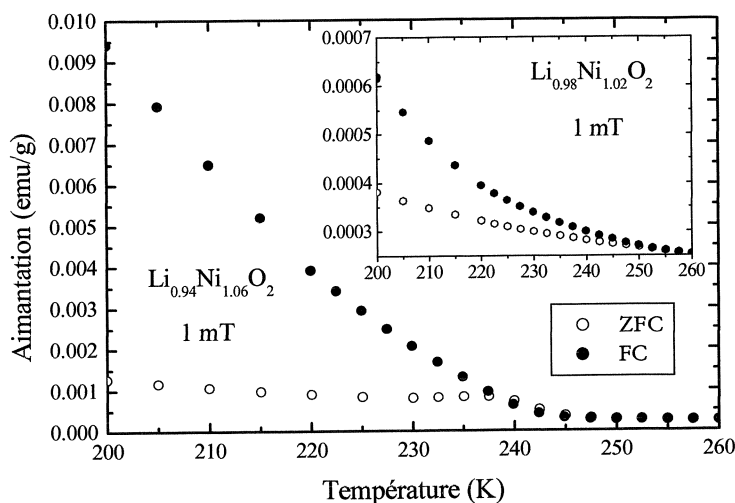


Fig. 6-18 : Variation en température des aimantations des composés  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  (en insert) obtenues sous 1 mT autour de l'anomalie à 240 K.

Il faut noter que le composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  présente déjà une anomalie de susceptibilité sous 100 mT à 240 K, mais l'application d'un champ plus faible accroît sensiblement la différence entre FC et ZFC (figure 6-17). Comme pour le composé  $x = 0.02$ , les courbes à 1 et 100 mT se superposent au dessus de 240 K et suivent une loi de Curie avec encore une fois une température de Weiss positive (environ +80 K). Nous sommes trop près de l'anomalie pour pouvoir donner une valeur correcte de  $\theta$ . La figure 6-18 présente un agrandissement de la courbe d'aimantation en fonction de la température des deux échantillons  $x = 0.02$  et  $0.06$  autour de 240 K, pour un champ de 1 mT. D'une manière générale, le champ a tendance à faire disparaître cette anomalie. Sous un champ de 1 T, l'inverse de la susceptibilité des deux échantillons est linéaire jusqu'au dessous de 100 K. Des mesures de susceptibilité alternative

ont montré que l'application d'un champ statique de 2 T supprime l'anomalie à 240 K pour le composé  $x = 0.06$  [60]. Il faut noter que cette même méthode n'a cependant pas permis, même en l'absence de champ statique, l'observation de l'anomalie pour le composé  $x = 0.02$ .

### 6.4.2 Mesures de RES en bande X

L'évolution en température entre 100 et 300 K des spectres de RES du composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  obtenus à 9.44 GHz est présentée figure 6-19. Ces spectres, qui sont les dérivées de l'absorption par rapport au champ magnétique, sont similaires à ceux des composés P1 et P2 présentés plus haut. Le signal est à peu près symétrique autour du champ de résonance  $H_{res}$  qui reste constant jusqu'à 40 K (environ 0.33 T, ce qui équivaut à un facteur  $g \approx 2$ ). De même, l'aire du signal d'absorption, qui est proportionnel à la susceptibilité, suit une loi de Curie qui correspond, pour cet échantillon, à la courbe  $M/H$  obtenue sous 100 mT car on n'observe pas d'anomalie vers 240 K. Ainsi, le champ appliqué dans une expérience de RES ou de susceptibilité masque cette anomalie. Le signal est bien entendu attribué aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'état bas spin  $S=1/2$ .

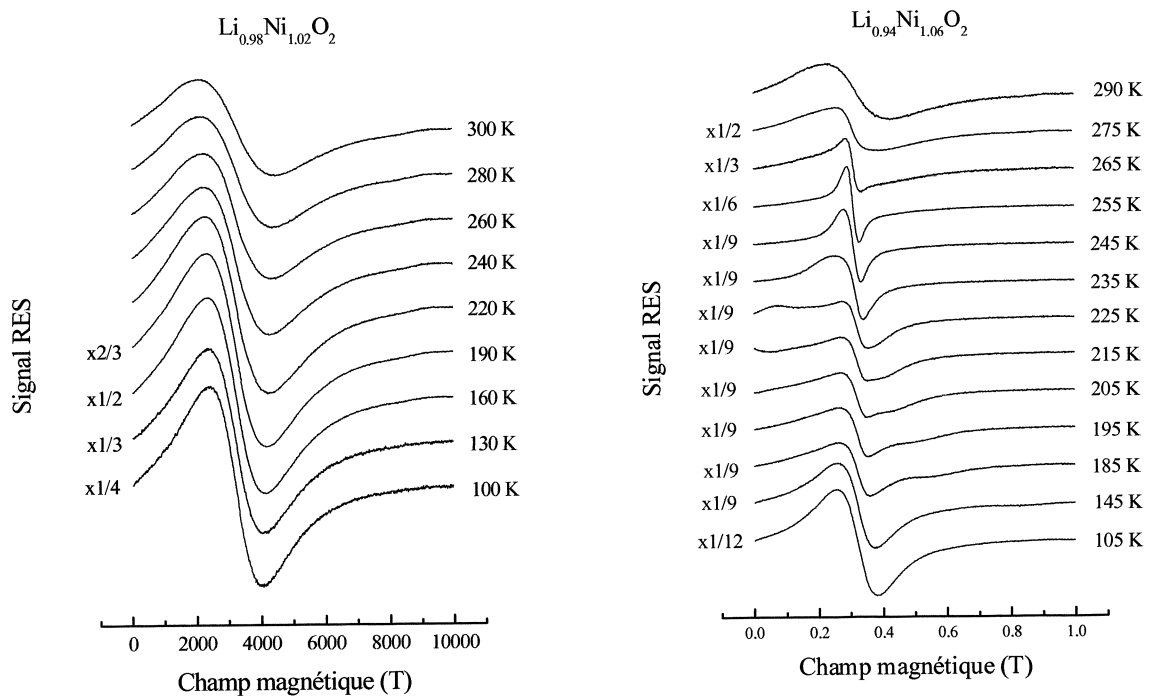


Fig. 6-19 : Evolution en température des spectres de RES à 9.44 GHz des composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  entre 100 et 300 K. A gauche sont placés les facteurs multiplicatifs de chaque courbe.



Etudions maintenant les spectres du composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ , obtenus dans les mêmes conditions (figure 6-19). L'intensité du signal augmente ici de manière considérable entre 290 et 245 K ( $\times 9$ ). Ceci indique qu'un second signal, provenant probablement d'une seconde phase dans l'échantillon, se superpose au premier, même si le signal global semble symétrique. D'ailleurs, ce signal ne peut être simulé avec une seule gaussienne ou lorentzienne. On observe un brutal rétrécissement de la largeur de raie dès 265 K qui correspond en fait au rétrécissement de la seconde raie. En dessous de 255 K, la première signal reste centré sur une valeur  $H_{res}$  proche de celle du composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ , tandis que l'autre signal se sépare en deux, les raies résultantes s'écartant l'une vers les bas champs et l'autre vers les hauts champs quand diminue la température.

### 6.4.3 Discussion

D'après nos mesures, nous pouvons conclure que selon les conditions de synthèse un matériau de composition  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  donné peut présenter des comportements magnétiques très différents. En effet, nous avons mis en évidence la présence de zones ordonnées ferro ou ferri dès 240 K même pour un composé quasi-stoechiométrique avec  $x = 0.02$ . L'augmentation spectaculaire en faible champ de l'aimantation en dessous de 240 K est la preuve flagrante de l'existence de domaines ferro ou ferri ordonnés. Cette température ne nous est pas inconnue : elle correspond exactement à la température d'ordre ferrimagnétique du composé très concentré  $x = 0.36$ . L'hypothèse la plus plausible est que les ions nickels ne sont pas répartis de manière uniforme dans le matériau. Cela induit des zones riches en nickel interfeuillet qui peuvent s'ordonner dès 240 K.

Nous pouvons comprendre l'effet du champ appliqué de la manière suivante. Le matériau présente donc des domaines riches en nickel et des domaines quasi-stoechiométriques qui correspondent à la matrice du  $\text{LiNiO}_2$ , et dont le comportement doit ressembler à celui de l'échantillon P1. Ces derniers domaines sont donc paramagnétiques jusqu'à basse température, et donc sous un petit champ, la valeur de leur aimantation est très faible (car directement proportionnelle au champ). Au contraire, les zones concentrées peuvent s'ordonner à 240 K sous 1 mT et l'augmentation de la valeur de leur aimantation sera alors considérable. Malgré la petite taille des domaines ferrimagnétiques pour  $x = 0.02$ , il est tout de même possible d'observer leurs effets par une mesure de susceptibilité au SQUID. Sous 100 mT, l'aimantation des domaines quasi-stoechiométriques est alors trop forte par rapport à celle des domaines ferri, et l'anomalie à 240 K n'est plus perceptible. C'est probablement le même processus qui empêche l'observation de ces domaines ferri par RES dans le composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ .

Le composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  présente des domaines riches en nickel beaucoup plus importants qui rendent mesurable l'anomalie sous 100 mT. De plus le comportement particulier des spectres de RES est une preuve supplémentaire de l'existence de tels domaines. L'apparition des deux raies à 250 K qui se

séparent lorsque décroît la température peut être comprise si l'on considère les modes de précession des spins dans un ferromagnétique. Ce phénomène de résonance ferromagnétique (RFM) a été observé pour la première fois par Griffiths en 1946 [61]. La théorie est due à Kittel [62, 63]. Le lecteur peut consulter la revue donnée par Kittel sur le sujet en 1951 [64] ou encore les ouvrages de Sparks [65], Haas et Callen [66], Damon [67] ou Herpin [68]. Classiquement, en RFM, le moment magnétique total d'un échantillon ferromagnétique tourne autour de la direction de champ magnétique et l'énergie du champ rf transversal est absorbée quand sa fréquence est égale à la fréquence de précession. Contrairement à la résonance paramagnétique électronique, c'est ici le spin macroscopique qui tourne. De plus, l'aimantation étant très importante, le champ démagnétisant joue maintenant un rôle fondamental. Comme nous l'avons déjà mentionné (voir l'analyse des largeurs de raies), l'existence d'un couplage magnétique intense tend à supprimer la contribution dipolaire à la largeur de raie, de telle sorte que les raies de résonance sont relativement fines. Le champ démagnétisant et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline jouent le même rôle et peuvent être représentés par le terme général d'anisotropie  $H_A$ . On considère un composé ferromagnétique uniaxial. Lorsque le champ est appliqué selon l'axe facile d'aimantation, la condition de résonance s'obtient facilement en ajoutant au champ appliqué le champ  $H_A$ . Ainsi pour  $H_0 = H_{\parallel}$

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_0 + H_A \quad (6.20)$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique et  $\omega_C = \gamma H_A$  le gap de fréquence en champ nul. Si le champ est maintenant appliqué perpendiculairement à l'axe facile, nous obtenons deux régimes différents dans le diagramme fréquence de résonance-champ appliqué.

Pour  $H_0 = H_{\parallel}$  et  $H_0 < H_A$

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_A \sqrt{1 - \left(\frac{H_0}{H_A}\right)^2} \quad (6.21)$$

Pour  $H_0 = H_{\parallel}$  et  $H_0 > H_A$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{H_0(H_0 - H_A)} \quad (6.22)$$

La variation des fréquences de résonance ferromagnétique en fonction du champ appliqué dans un composé ferro uniaxial à  $T = 0$  est présentée figure 6-20. Le cas d'un paramagnétique est représenté en tiret, avec la condition de résonance  $\omega = \gamma H_0$ . A la pulsation de notre source rf, ici 9.44 GHz, correspond deux champs de résonance noté  $H_1$  et  $H_2$  sur la figure 6-20.

Lorsqu'on diminue la température, le terme  $H_A$  augmente ainsi que la valeur du gap ferro  $\omega_C$ . Sur la figure 6-20, on peut voir que dans ce cas la valeur du champ  $H_1$  (cas parallèle) diminuera tandis que celle

de  $H_2$  (cas perpendiculaire) augmentera. Cette analyse n'est bien entendu valable que dans le cas d'un monocristal. Dans une poudre, toutes les orientations cristallines sont présentes et l'on doit observer une multitude de courbes intermédiaires aux cas parallèle et perpendiculaire. En pratique, comme pour la RAFM, les courbes sont principalement concentrées autour des lignes tracées figure 6-20. On s'attend donc à observer deux lignes principales qui s'écartent progressivement quand la température diminue.

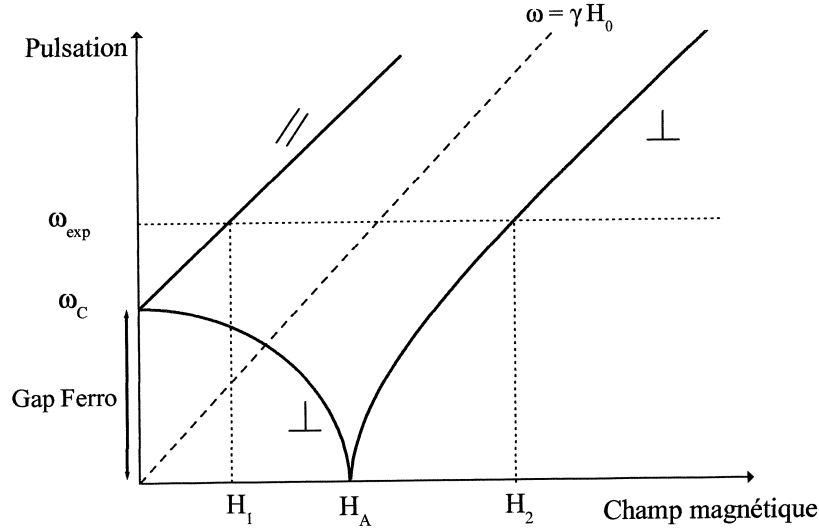


Fig. 6-20 : Fréquences de résonance ferromagnétique en fonction du champ appliqué à  $T = 0$  dans un composé F uniaxial. La ligne en tiret correspond au cas d'un paramagnétique ou encore un ferromagnétique de forme sphérique sans anisotropie magnétocristalline.

Le comportement en température des spectres de RES du composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  reflète donc bien la présence de domaines ferro ou ferrimagnétiques en dessous de 240 K. La raie symétrique qui perdure à basse température indique qu'une partie des ions  $\text{Ni}^{3+}$  reste paramagnétique. Une étude cristallographique détaillée, qui montre que les spectres de diffraction X peuvent être simulés en supposant l'existence de deux phases différentes, confirme cette analyse [60]. L'anomalie à 240 K n'est donc pas d'origine intrinsèque mais provient d'une distribution particulière des ions nickel interfeuilletés.

## 6.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude systématique le lien étroit qui unit les propriétés structurales et magnétiques des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (avec  $x \leq 0.36$ ). La présence d'ions nickel interfeuilletés induit des clusters ferrimagnétiques qui sont progressivement formés et orientés lorsque la concentration  $x$  augmente. Si la répartition de ces ions est uniforme dans le matériau, la percolation

des clusters se produit pour  $x = 1/12$ . Des domaines ferrimagnétiques avec de l'ordre à longue distance commencent alors à apparaître. Le composé de concentration  $x = 0.36$  est un ferrimagnétique 3D qui s'ordonne à 240 K. Nous avons montré que des domaines ferri pouvaient exister même pour des composés quasi-stoechiométriques avec  $x = 0.02$ . La signature expérimentale de ces zones riches en nickel est une anomalie de susceptibilité à 240 K.

Si nous comprenons désormais les différents résultats reportés dans la littérature sur des échantillons qui n'étaient en fait pas stoechiométriques, il nous reste encore à définir l'état fondamental réel du composé limite  $\text{LiNiO}_2$ , ce qui sera l'objet du prochain chapitre.

# Bibliographie

- [1] M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 20, 1137 (1985).
- [2] J.R. Dahn, U.V. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics* 44, 87 (1990); J.R. Dahn, U.V. von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2207 (1991).
- [3] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1751 (1993).
- [4] M. Broussely et al., *J. Power Sources* 43, 209 (1993); *ibid.* 54, 109 (1995).
- [5] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochem. Acta* 38, 1221 (1993).
- [6] R. Kanno et al, *J. Solid State Chem.* 110, 216 (1994).
- [7] W.Ebner, D. Fouchard, L. Xie, *Solid State Ionics* 69, 238 (1994).
- [8] J. B. Goodenough, D. G. Wickham, W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* 5, 107 (1958).
- [9] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2799 (1997).
- [10] Y. Kitaoka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 3703 (1998).
- [11] Y.Q. Li, M. Ma, D.N. Shi, F.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3527 (1998).
- [12] L. D. Dyer, B. S. Borie, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1499 (1954).
- [13] J. P. Kemp, P. A. Cox, J. W. Hodby, *J. Phys. : Condens. Matter* 2, 6699 (1990).
- [14] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson, U. von Sacken, *J. Solid State Chem.* 102, 542 (1993).
- [15] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 127, 109 (1996).
- [16] A. -L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, C. Delmas, *Eur. Phys. J. B.* 7, 551 (1999).
- [17] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Europ. Phys. J. B* 16, 37 (2000).
- [18] H. Arai et al., *Solid State Ionics* 80, 261 (1995).
- [19] A. Rougier, thèse de l'Université de Bordeaux (1995).
- [20] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1168 (1996).

- [21] V. Bianchi, E. Chappel et al., soumis à Solid State Ionics.
- [22] J. Morales, C. Perez-Vicente, J.L. Tirado, Mater. Research Bull. 25, 623 (1990).
- [23] W. Li, J.N. Reimers, J.R. Dahn, Phys. Rev. B 46, 3236 (1992).
- [24] E.J.W. Vervey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn, G.W. van Oosteriaut, Chem. Weekblad 44, 705 (1948); *ibid.* Philips Res. Rep. 5, 173 (1950).
- [25] I.J. Pickering, J.T. Lewandowski, Solid State Ionics, 53, 405 (1992).
- [26] J.P. Pérès, thèse de l'Université de Bordeaux (1996).
- [27] A. Rougier, C. Delmas, G. Chouteau, J. Phys. Chem. Solids 57, 1101 (1996).
- [28] A.P. Ramirez, à paraître dans Handbook of Magnetism.
- [29] T. Shirakami et al., Materials Science and Engineering B 54, 70 (1998).
- [30] C.A.M. Mulder, A.J. van Duynveldt, J.A. Mydosh, Phys. Rev. B 23, 1384 (1981).
- [31] E. Chappel, GFECI (Mars 1999 à Noirmoutier, France) communication orale.
- [32] K. Hirakawa, H. Kadowaki, K. Ubukoshi, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 3526 (1985); K. Hirakawa, R. Osborn and K. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn. 59, 3081 (1990).
- [33] K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, J. Magn. Magn. Mat. 90-91, 279 (1990); *ibid.*, J. Phys. : Condens. Matter 3, 4721 (1991).
- [34] H. Yoshizawa, H. Mori, K. Hirota, M. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn 59, 2631 (1990).
- [35] J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond (Interscience, New York, 1963).
- [36] A. Arrott, Phys. Rev. 108, 1394 (1957).
- [37] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme (Presse Universitaire de Grenoble, 1999).
- [38] L. Landau, E. Lifchitz, Electrodynamique des Milieux Continus p. 202 (Edition Mir, 2<sup>ème</sup> édition, 1990).
- [39] I. Yamada, K. Ubukoshi, K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn 54, 3571 (1985).
- [40] P. Ganguly et al., Phys. Rev. B 46, 11595 (1992).
- [41] S. Angelov, C. Friebel, E. Zhecheva, R. Stoyanova, J. Phys. Chem. Solids 53, 443 (1992).
- [42] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, J. Phys. Chem. Solids 54, 9 (1993).
- [43] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, Solid State Ionics 73, 1 (1994).
- [44] R. Stoyanova et al., Solid state Commun. 102, 457 (1997).
- [45] R. Stoyanova et al., Solid State Ionics 128, 1 (2000).
- [46] C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, D. Capsoni, J. Phys. : Condens. Matter 8, 7339 (1996).

- [47] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Eur. Phys. J. B*, accepté.
- [48] E. Chappel et al., GFECI (Mars 2000 à Paris-Bierville, France) communication orale.
- [49] K.A. Müller, *Colloque Ampère XIV*, North-Holland Publ. Co. (1967).
- [50] P.W. anderson, P.R. Weiss, *Reviews of Modern Phys.* 25, 269 (1953).
- [51] I. Yamada, I. Morishita, T. Tokuyama, *Physica* 115B, 179 (1983).
- [52] Z.G. Soos, K.T. McGregor, T.T.P. Cheung, A.J. Silverstein, *Phys. Rev. B* 16, 3036 (1977).
- [53] R.D. Willett, R.J. Wong, *J. Magn. Res.* 42, 446 (1981).
- [54] D.L. Huber, M.S. Seehra, *J. Phys. Chem. Solids* 36, 723 (1975).
- [55] Z.G. Soos, T.T.P. Cheung, K.T. McGregor, *Chem. Phys. Letters* 46, 600 (1977).
- [56] C.E. Zapfel, J.E. Drumheller, *Phys. Rev. B* 16, 1771 (1977).
- [57] E. Chappel, à paraître.
- [58] G. Chouteau, E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, *ITE Battery Letters* 1, 1 (1999).
- [59] F. Kern, N. Perakis, *C. R. Acad. Sc.* 279, 143 (1974).
- [60] F. Reynaud et al., *Eur. Phys. J. B.* 14, 83 (2000).
- [61] J.H.E. Griffiths, *Nature* 158, 670 (1946).
- [62] C. Kittel, *Phys. Rev.* 71, 270 (1947).
- [63] C. Kittel, *Phys. Rev.* 73, 155 (1948) ; *ibid.* 76, 743 (1949).
- [64] C. Kittel, *J. Phys. Rad.* 12, 149 (1951).
- [65] M. Sparks, *Ferromagnetic Relaxation Theory* (McGraw-Hill, 1964).
- [66] C.W. Hass, H.B. Callen, *Rado Suhl, Magnetism I*, 450 (Academic Press 1963).
- [67] R.W. Damon, *Rado Suhl, Magnetism I*, 552 (Academic Press 1963).
- [68] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme* (PUF, 1968).

## Chapitre 7

# Origine de la frustration dans les composés quasi-stœchiométriques



### 7.1 Introduction

Le signe et la hiérarchie des interactions dans le composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ont été l'objet d'une longue controverse. Ce système a été considéré comme un possible liquide de spin [1], un antiferromagnétique (AF) frustré 2D [2, 3], un ferromagnétique Ising (F) faiblement couplé 2D [4], un ferromagnétique 2D Heisenberg [5], un verre de spin [6-8], un système de clusters ferrimagnétiques à l'intérieur d'une matrice AF frustrée [9-11], et plus récemment comme un liquide spin-orbital [12-15]. Nous avons montré au chapitre précédent que les propriétés magnétiques de ce composé dépendent très fortement de la stœchiométrie. Il est clair que certaines des interprétations données ci dessus concernent des échantillons différents.  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est un matériau prometteur pour électrode positive dans les batteries ion-lithium [16, 17]. Afin d'améliorer les performances de ces batteries, de nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse et à la caractérisation des échantillons durant ces dernières années [18-22]. Nous sommes maintenant capables de contrôler avec une grande précision l'écart à la stœchiométrie  $x$ . A partir d'une étude expérimentale systématique des propriétés magnétiques des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  par mesures d'aimantation, de susceptibilité et de résonance électronique de spin, nous proposons un nouveau schéma théorique : des clusters ferrimagnétiques sont progressivement formés et orientés quand la concentration  $x$  augmente [23]. Dans la limite des faibles valeurs de  $x$ , ils induisent de la frustration et empêchent



donc la stabilisation de l'ordre AF à longue distance du type A observé dans les composés isomorphiques  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{LiFeO}_2$  [24]. Nous proposons un mécanisme de frustration qui permet de rendre compte du comportement magnétique des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stoechiométriques, caractéristique d'un verre de spin. D'après l'accord de nos calculs avec les mesures, nous concluons que  $\text{NaNiO}_2$  doit être un modèle pour le composé pur  $\text{LiNiO}_2$ , s'il est possible de le synthétiser. Les récentes propositions d'un état possible de liquide orbital seront finalement discutées, en rapport avec la curieuse absence d'effet JT coopératif dans ce système.

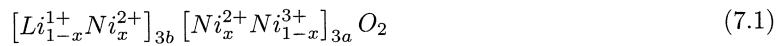
## 7.2 Résultats expérimentaux

### 7.2.1 Structure cristallographique

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ( $x < 0.4$ ) cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ . L'ordre Li/Ni dans les plans (111) du réseau cubique faces centrées d'oxygène donne la structure idéale du  $\text{LiNiO}_2$  qui peut être décrite par un empilement de couches de  $\text{NiO}_2$  constituées d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  partageant une arête. Un schéma de la structure donné au chapitre 6 montre bien l'alternance des plans hexagonaux de Ni et de Li. Contrairement au composé  $\text{NaNiO}_2$  le composé pur n'a jamais pu être synthétisé jusqu'à présent. Des ions de Ni sont toujours présents dans les plans de Li, ce qui conduit à la composition  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

Les ions Ni, couplés via les orbitales 2p de l'oxygène, sont majoritairement trivalents dans les plans avec  $S = 1/2$ , tandis que les ions  $\text{Li}^+$  sont non magnétiques. Les  $x$  ions Ni sur le site du Li (ions Ni interfeuilletés) sont divalents, ce qui implique, par simple compensation de charge, la présence de  $x$  ions  $\text{Ni}^{2+}$  de spin  $S = 1$  dans les plans.

La présence des ions Ni interfeuilletés est bien détectée par diffraction des rayons X (méthode d'affinement de Rietveld) [22, 25]. D'autre part, des mesures de diffraction neutronique ont permis de montrer qu'aucun ion de Li n'occupe le site du Ni pour  $x < 0.24$  [26]. La formule effective de ces matériaux peut donc s'écrire



où 3b et 3a sont des positions particulières du groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  qui indiqueront par la suite les plans de Li et de Ni respectivement.

## 7.2.2 Susceptibilité magnétique

Nous nous consacrons dans ce chapitre aux échantillons de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stœchiométriques. Les caractéristiques structurales et magnétiques de ces phases ont été longuement décrites au chapitre précédent. Nous allons ici reprendre et compléter les résultats qui nous seront utiles dans la discussion.

L'évolution avec la température de la susceptibilité  $M/H$  du composé P1 ( $x = 0.004$ ) mesurée sous 1 mT est présentée figure 7-1. La courbe présente un arrondi à 7.5 K en ZFC (Zero Field Cooling), tandis qu'elle reste constante en dessous de cette valeur en FC (Field Cooling). Les courbes en FC et ZFC se superposent parfaitement pour  $T > 7.5$  K. Ce comportement est tout à fait typique des verres de spin [27-29].

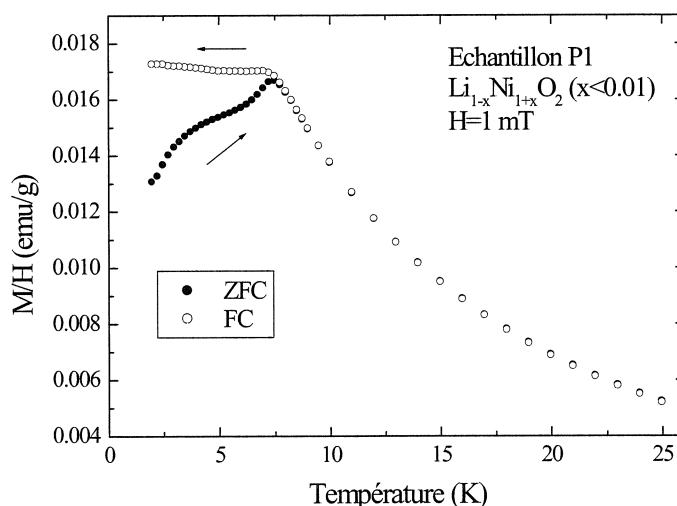


Fig. 7-1 : Evolution en température de l'aimantation du composé P1  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$  mesurée sous  $H = 1$  mT en FC et ZFC respectivement.

L'inverse de la susceptibilité mesurée en FC sous 1 mT est présentée figure 7-2. Les points suivent une loi de Curie Weiss au dessus de 100 K : le moment effectif vaut  $\mu_{eff} = 2\mu_B$  et température de Weiss  $\theta = +26$  K. Ces résultats sont comparables à ceux de Yamaura et al. qui obtiennent un pic de susceptibilité vers 8.5 K avec  $\mu_{eff} = 1.91\mu_B$  et  $\theta = +29.5$  K [12]. Il faut signaler qu'à haute température, un verre de spin obéit à une loi de Curie-Weiss [30]. La valeur du moment effectif correspond à l'état bas spin du  $\text{Ni}^{3+}$   $t_{2g}^6 e_g^1$  avec  $S=1/2$ . La valeur positive de  $\theta$  indique que les interactions ferromagnétiques sont dominantes. Les verres de spin du type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) peuvent également présenter un  $\theta$  positif [31], mais cette éventualité doit être exclue pour  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  car le composé est semiconducteur.

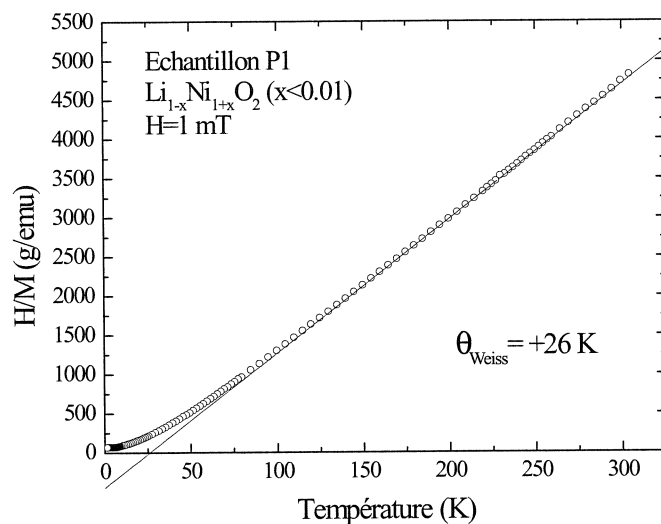


Fig. 7-2 : Evolution en température de l'inverse de la susceptibilité du composé P1  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$  mesurée sous  $H = 1 \text{ mT}$ . Les points suivent une loi de Curie-Weiss au dessus de 100 K (ligne continue).

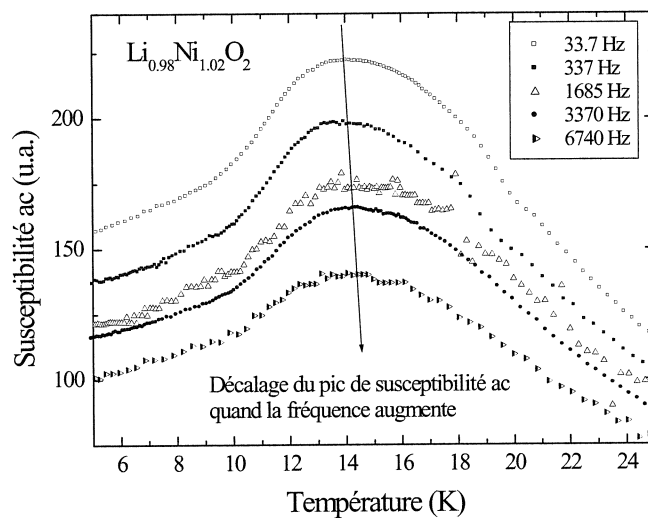


Fig. 7-3 : Susceptibilité ac du composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  mesurée à différentes fréquences. La flèche montre le déplacement du maximum vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente ( $\Delta T = 0.5 \text{ K}$  entre 33.7 et 6740 Hz).

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$  et  $0.02$ . Un problème d'étalonnage de la température ne nous a pas permis de déterminer les lois d'activation thermique. Nous présentons tout de même figure 7-3 l'évolution en fréquence de la susceptibilité ac du  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ . Pour une meilleure lisibilité, l'amplitude des courbes a été volontairement modifiée. Il apparaît alors de manière qualitative un déplacement vers les hautes températures du pic de susceptibilité ac qui passe de 14 à 14.5 K entre 33.7 et 6740 Hz. Shirakami et al. [8] (voir aussi Yamaura et al. [12]) reportent, pour un échantillon quasi-stoechiométrique très proche de P1 ( $x < 0.01$ ), des mesures de susceptibilité ac très précises. Les pics sont beaucoup plus pointus que ceux présentés figure 7-3. La dépendance en fréquence, relativement faible ( $\Delta T = 0.5\text{K}$  entre les pics ac mesurés à 4 et 1000 Hz), est mieux décrite par une loi de type Vogel-Fulcher [32] qu'une simple loi d'Arrhenius. C'est un comportement typique d'une assemblée de particules (ou de clusters) superparamagnétiques en interaction ou encore d'un verre de spin [29].

### 7.2.3 Aimantation à haut champ

L'étude comparative des courbes d'aimantation à haut champ et à 4 K des composés  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004, 0.02$  et  $0.06$  (figure 7-4) se révèle particulièrement instructive. Les très fortes courbures à bas champ du composé  $x = 0.06$ , que nous avons attribuées à la présence de domaines ferrimagnétiques, s'atténuent jusqu'à tendre vers le comportement linéaire du  $\text{NaNiO}_2$ . La saturation n'est pas complètement atteinte sous 23 T pour les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  alors qu'un champ de 10 T suffit à saturer  $\text{NaNiO}_2$ . La loi de l'aimantation à saturation proposée au chapitre précédent est bien vérifiée

$$M_S = (1 - x) \mu (Ni^{3+}) \quad (7.2)$$

Ceci indique donc que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  n'interviennent pas dans l'aimantation totale même à 23 T. De plus, les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  présentent toujours une courbure à haut champ qui indique clairement la présence d'interactions antiferromagnétiques supplémentaires fortes par rapport à  $\text{NaNiO}_2$ . Considérant la variation de la courbure en fonction de la concentration  $x$ , il est clair que ces interactions proviennent des clusters ferrimagnétiques induits par les ions nickel interfeuillets. Les tracés d'Arrott du composé P1 ( $x = 0.004$ ) montrent que le système est globalement AF (car les droites ne passent jamais par l'origine, voir chapitre précédent) alors que les interactions dominantes sont F (car  $\theta > 0$ ). Les clusters, très peu nombreux dans ce composé, ne peuvent expliquer ce comportement AF macroscopique.

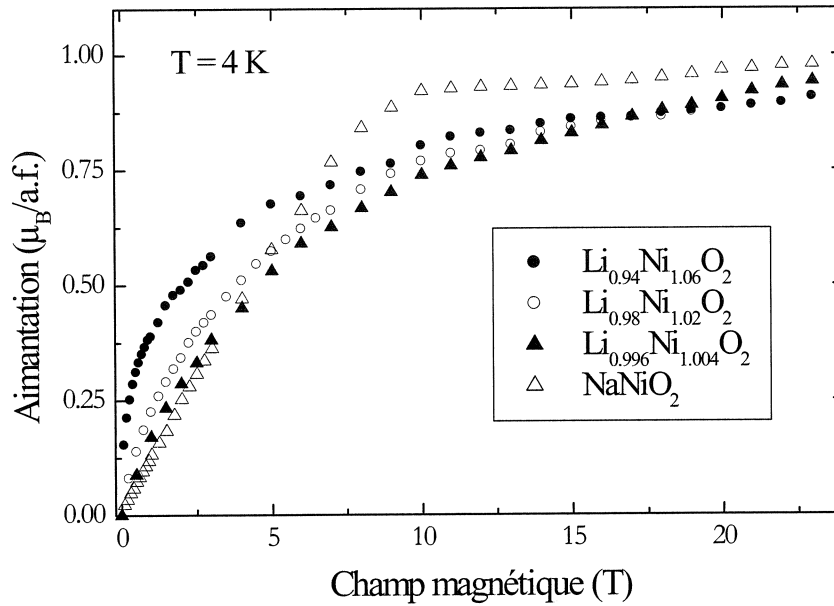


Fig. 7-4 : Courbes d'aimantation à haut champ et à 4 K des composés  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004, 0.02$  et  $0.06$ .

La comparaison avec le  $\text{NaNiO}_2$ , AF de type A avec un couplage F dans les plans et AF entre les plans, s'impose donc encore une fois.

#### 7.2.4 Résonance électronique de spin à haute fréquence

Deux études de RES à haute fréquence ont déjà été réalisées sur ces composés, par Ohta et al. en 1995 et 97 [33, 34], et Barra et al. en 1998/99 [10, 35]. Ohta et al. ont montré (pour un composé quasi-stœchiométrique), par des mesures jusqu'à 370 GHz entre 1.8 et 256 K sous champ magnétique pulsé, l'existence de deux lignes qui se s'écartent progressivement l'une de l'autre en dessous de 150 K. A 1.8 K le diagramme fréquence vs champ indique clairement la présence d'un champ interne car la ligne qui extrapole les points expérimentaux ne passe pas par l'origine. A haute température, le faible signal n'a pas permis aux auteurs de déterminer l'anisotropie des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Barra et al. ont mesuré dans la gamme 5-300 K et jusqu'à 246 GHz les échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  que nous avons déjà étudiés, avec  $x = 0.02$  et  $0.06$  et  $0.12$ . L'évolution en température des spectres obtenus par Barra et al. à 73 et 246 GHz du composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  est présentée figure 7-5. A haute température une seule ligne isotrope est observée vers  $g = 2.15$  mais le signal est très faible.

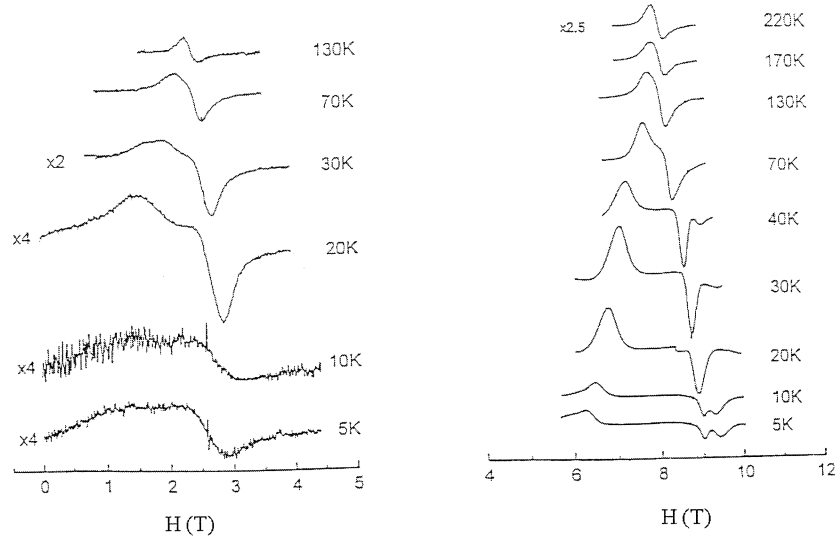


Fig. 7-5 : Spectres de RES du composé  $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  à 73 et 246 GHz entre 5 et 220 K.

Vers 130 K une nouvelle ligne apparaît. Ces deux lignes ont été interprétées en termes de facteurs  $g$  anisotropes avec  $g_{\perp} < g_{\parallel}$ . La différence  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  augmente quand  $T \rightarrow 0$ . A 20 K  $g_{\parallel} = 3.15$  et  $g_{\perp} = 1.8$ . En dessous de 20 K le signal diminue brutalement et devient ainsi bruité. Barra et al. ont suggéré qu'un effet Jahn-Teller dynamique des ions  $\text{Ni}^{3+}$  à haute température, qui se stabiliserait vers 130 K, pourrait expliquer ce comportement particulier. Comme  $g_{\perp} < g_{\parallel}$  l'orbitale occupée devrait être  $|x^2 - y^2\rangle$  [36], ce qui est en contradiction avec les mesures d'EXAFS réalisées par Rougier et al. en 1995 [37]. Ces derniers auteurs ont montré l'existence de 4 distances Ni-O courtes et de 2 longues dès 300 K, ce qui doit favoriser, comme dans  $\text{NaNiO}_2$ , l'occupation de l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Afin de clarifier ce point, nous avons fait une étude en fréquence à 50 K de l'échantillon le plus stœchiométrique, à savoir P1 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$ ). Un spectre typique obtenu à 190 GHz est présenté figure 7-6. Le signal est fortement anisotrope avec deux lignes caractéristiques notées A et B. Malgré un déphasage inhérent au système de détection, la ressemblance avec le composé  $\text{NaNiO}_2$  est frappante (voir figure 4-12). L'évolution en fréquence de ces lignes est présentée figure 7-7. L'extrapolation des points expérimentaux ne passe pas par l'origine, mais coupe l'axe  $y$  à  $+3 \pm 1$  GHz et,  $-1 \pm 0.5$  GHz pour A et B respectivement. Ce résultat rend caduque l'interprétation en termes de facteurs  $g$  anisotropes et confirme ce à quoi l'on s'attendait, à savoir l'existence d'un champ interne bien au dessus de l'anomalie de susceptibilité à 7.5 K, par analogie avec  $\text{NaNiO}_2$ . La redistribution de l'intensité sur les deux lignes principales est typique de la résonance ferro(ferri)magnétique.

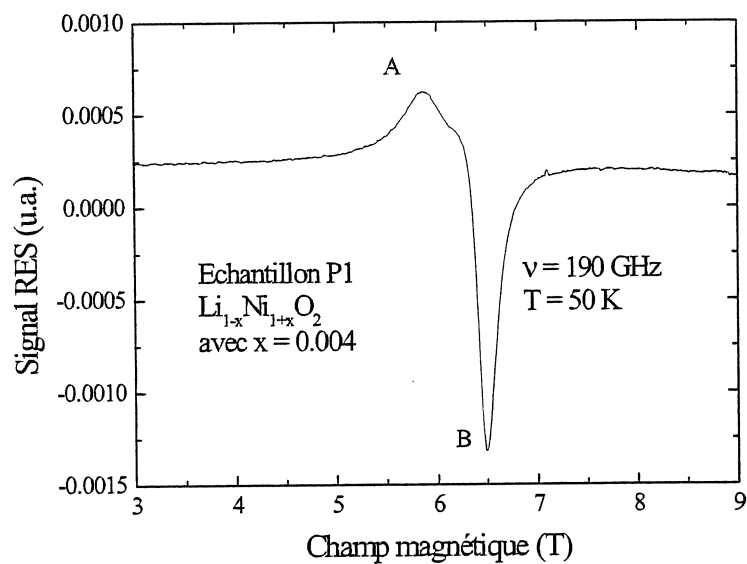


Fig. 7-6 : Spectre de RES du composé P1  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$  obtenu à 190 GHz et à 50 K.

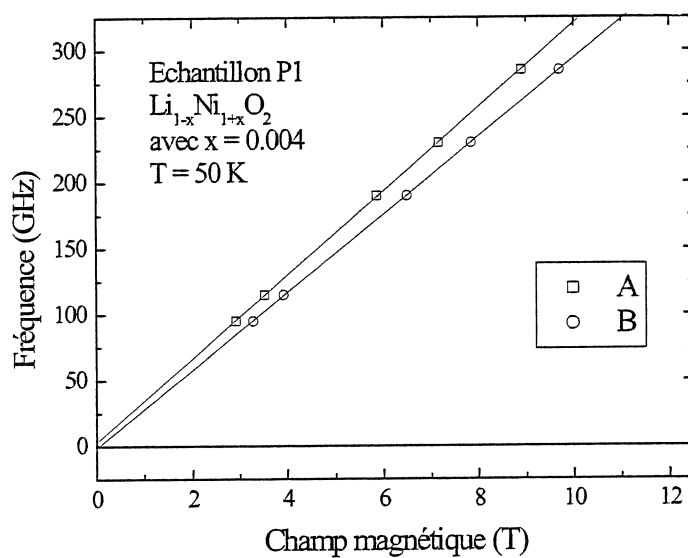


Fig. 7-7 : Diagramme fréquence de résonance vs champ appliqué du composé P1  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.004$  à 50 K.

A 20 K  $\text{NaNiO}_2$  s'ordonne et l'on observe un signal très intense dû à la résonance antiferromagnétique. Dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stœchiométrique, au contraire, les clusters empêchent l'apparition de l'ordre AF et le signal aura donc tendance à diminuer. A haute température, le signal est trop faible pour que l'on puisse observer l'anisotropie des ions  $\text{Ni}^{3+}$ , déjà faiblement perceptible dans  $\text{NaNiO}_2$  alors que le composé subit une distorsion JT macroscopique qui donne des facteurs  $g$  bien distincts  $g_{\parallel} = 2.03$  et  $g_{\perp} = 2.28$ . Nous reviendrons plus tard sur ces différents résultats.

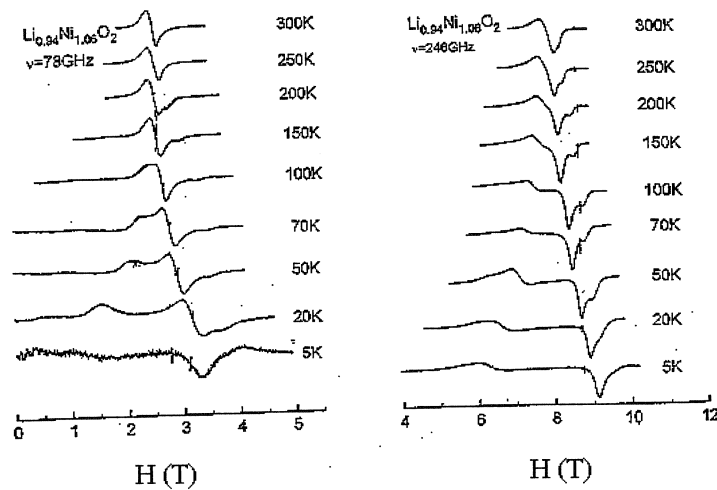


Fig. 7-8 : Spectres de RES du composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  à 78 et 246 GHz entre 5 et 300 K.

Les composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.06$  et  $0.12$  ont quant à eux un comportement plus simple à interpréter. Sur figure 7-8 sont tracés les spectres de RES enregistrés entre 5 et 300 K à 78 et 246 GHz du composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ . A température ambiante et à 78 GHz une ligne légèrement asymétrique est observée vers  $g = 2.17$ . A l'instar des mesures en bande X données au chapitre précédent, deux lignes apparaissent vers 240 K et se séparent l'une de l'autre quand diminue la température. La ligne principale reste à peu près indépendante de la température tandis que les deux autres lignes partent l'une vers les bas champs, l'autre vers les hauts champs. Autour de 120 K deux nouvelles lignes apparaissent et à nouveau se déplacent en direction opposée lorsque diminue la température. A basse température, le gap en champ nul vaut environ 70 GHz. Toutes ces caractéristiques sont également observées à 246 GHz, mais la séparation des lignes est alors plus importante. A partir des mesures en bande X, il nous était possible de discerner les modes de résonance ferrimagnétiques en dessous de 240 K, que nous avons attribués aux domaines ferrimagnétiques riches en nickel. A haute fréquence, il est alors possible d'observer la séparation en dessous de 120 K de la ligne principale due aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  restés paramagnétiques.



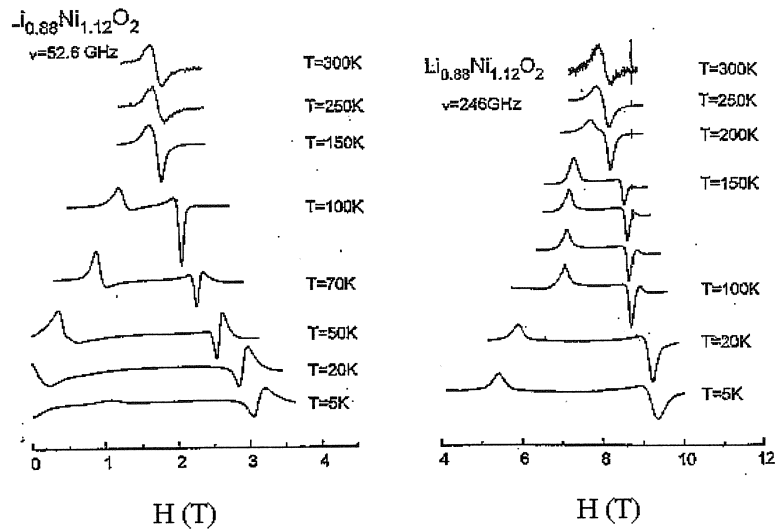


Fig. 7-9 : Spectres de RES du composé  $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{1.12}\text{O}_2$  à 52.6 et 246 GHz entre 5 et 300 K.

On reconnaît donc dans le spectre RES du composé  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$  la contribution des domaines ferrimagnétiques et celle de la matrice du  $\text{LiNiO}_2$ , dont le spectre doit ressembler à celui l'échantillon quasi-stœchiométrique P1. Les spectres du composé  $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{1.12}\text{O}_2$  enregistrés à 52.6 et 246 GHz entre 5 et 300 K sont présentés figure 7-9. Les domaines ferrimagnétiques sont alors beaucoup plus importants. Nous observons qualitativement le même comportement que pour  $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ . Les lignes sont bien mieux définies et la séparation des modes de résonance est plus importante lorsqu'on diminue la température. Ces résultats confirment une fois de plus le modèle des clusters.

## 7.3 Discussion

### 7.3.1 Signe des interactions magnétiques

Le signe des interactions magnétiques dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est encore très controversé. Dans un premier temps, nous allons donc essayer de prédire le caractère des différents couplages en considérant les règles de Goodenough, Kanamori et Anderson (GKA) [38-40]. Ensuite nous confronterons ces hypothèses avec les données expérimentales. L'application des règles GKA est simplifiée ici car les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  ont leurs orbitales  $t_{2g}$  pleines, et par conséquent aucune excitation virtuelle n'impliquera ces orbitales. Il faut tout d'abord remarquer que dans les plans 3a de Ni, il n'y a que des couplages  $\text{Ni}(3a) - \text{O} - \text{Ni}(3a)$  à  $90^\circ$  environ, alors que la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les plans 3b de Li introduit des interactions  $\text{Ni}(3b) - \text{O} - \text{Ni}(3a)$  à  $180^\circ$  entre les plans.

En tenant compte de cette géométrie particulière, nous pouvons faire les conclusions suivantes :

1) Comme indiqué figure 7-10, chaque ion  $Ni^{2+}(3b)$  additionnel dans le plan de Li couple six ions  $Ni(3a)$  voisins dans les deux plans de Ni adjacents ( $3 \times 2 = 6$  ions). Parce que la liaison  $Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  fait un angle de  $180^\circ$  et ne met en jeu qu'une seule orbitale p de l'oxygène, l'interaction entre  $Ni^{2+}(3b)$  et  $Ni^{3+}(3a)$  sera AF dans l'approche semicovalente de Goodenough et Loeb [41]. Les excitations virtuelles mettent en jeu les orbitales p pleines de l'oxygène avec l'orbitale hybride  $e_g sp^3$  de l'ion  $Ni^{2+}$  et l'orbitale  $e_g$  vide de l'ion  $Ni^{3+}$  (voir le schéma figure 7-11). Le recouvrement important de ces orbitales rend plus réaliste l'approche semicovalente par rapport à celles purement ionique ou covalente qui donneraient un couplage F [12, 42]. Cette géométrie à  $180^\circ$  impose également un très fort couplage AF entre le  $Ni^{2+}(3b)$  interfeuillet et le  $Ni^{2+}(3a)$  induit dans le plan de Ni pour des raisons d'électronneutralité. La contribution AF de la liaison  $Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{2+}(3a)$  doit être plus importante (comme dans NiO) que celle de la liaison  $Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  [38], mais nous ne considérerons par la suite que l'interaction moyenne  $J_{AF}$ . Le caractère AF de ces deux liaisons, déjà suggéré par Goodenough et al. [43], est confirmé par le comportement du système lorsque la concentration en nickel x augmente (voir chapitre précédent).

2) Ainsi, pour relier deux ions  $Ni(3a)$  dans des plans de Ni adjacents (liaisons pleines entre plans de la figure 7-10), l'interaction  $J_{AF}$  s'applique deux fois, i.e.  $Ni^{3+}(3a) - O^{2-} - Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$ . Le couplage effectif résultant entre ces ions  $Ni(3a)$  est donc F et tend à aligner parallèlement les plans de Ni, contrairement au cas du  $NaNiO_2$  où le couplage entre plans est AF.

3) Dans les plans 3a de Ni les ions  $Ni^{3+}(3a)$  plus proches voisins sont connectés via les orbitales p de l'oxygène et forment une liaison à  $90^\circ$ . Les règles GKA ne nous permettent pas de conclure : dans cette géométrie, deux orbitales O p sont impliquées, le couplage  $Ni^{3+}(3a) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  doit donc être faible mais peut être, en principe, F ou AF. Cependant, la règle de Hund appliquée aux deux trous de l'oxygène après les excitations virtuelles doit favoriser le ferromagnétisme, car les deux orbitales O p sont orthogonales. Il n'y a donc pas de frustration magnétique dans le réseau triangulaire de Ni. Dans  $NaNiO_2$  le couplage dans les plans de Ni est également F. Un schéma de cette interaction, que nous noterons  $J_F^2$ , est donné au chapitre 5.

4) Dans le composé  $NaNiO_2$ , l'interaction AF entre les plans de Ni adjacents est faible mais suffisante pour induire un ordre AF 3D de type A en dessous de 20 K (alternance de plans de Ni de spins opposés) [44]. Dans  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$  la distance entre les plans de Ni (3a) est plus faible que dans  $NaNiO_2$ , et par conséquent l'interaction AF sera plus forte. Il faut noter que ce couplage entre en compétition avec la forte interaction F induite par les ions  $Ni^{2+}$  interfeuillets. Cette frustration indirecte peut expliquer l'absence d'ordre magnétique sans invoquer des états de liquide de spin. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

5) Un point important est la présence de  $x$  ions  $Ni^{2+}$  dans les plans de Ni (3a). Dans ce cas, parce que le nombre d'électrons entre les deux ions Ni est différent, la couplage  $Ni^{2+}(3a) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  à  $90^\circ$  doit être F et plus fort qu'entre deux  $Ni^{3+}$ . Cette interaction, que nous noterons  $J_F^1$ , est schématisée figure 7-12. Nous verrons plus loin que les données expérimentales imposent une telle distinction.

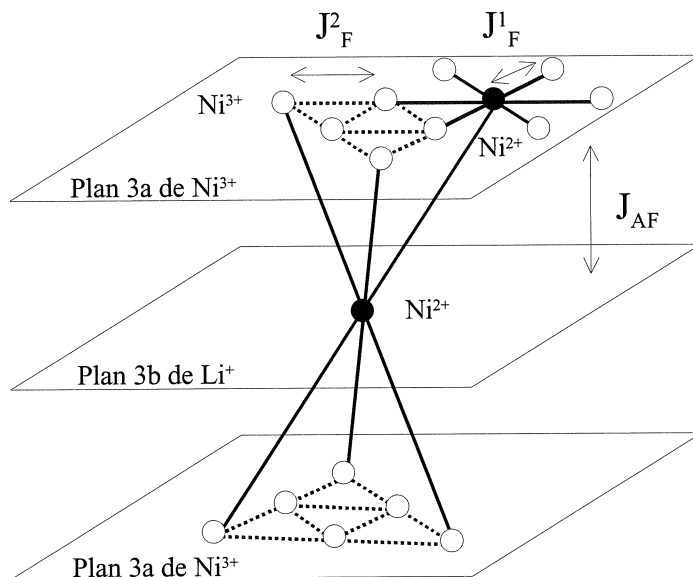


Fig. 7-10 : Vue schématique d'un cluster ferrimagnétique. Chaque ion  $Ni^{2+}$  dans les plans 3b de Li couple 6 ions Ni dans les plans 3a. Pour que l'électronneutralité soit respectée, l'un d'entre eux doit être divalent, ce qui induit une interaction F assez forte avec ses 6 plus proches voisins dans les plans. Chaque ion Ni est dans un environnement octaédrique d'ions oxygène que nous n'avons pas représenté pour une meilleure lisibilité. Les interactions considérées dans les calculs de champ moléculaire sont indiquées.

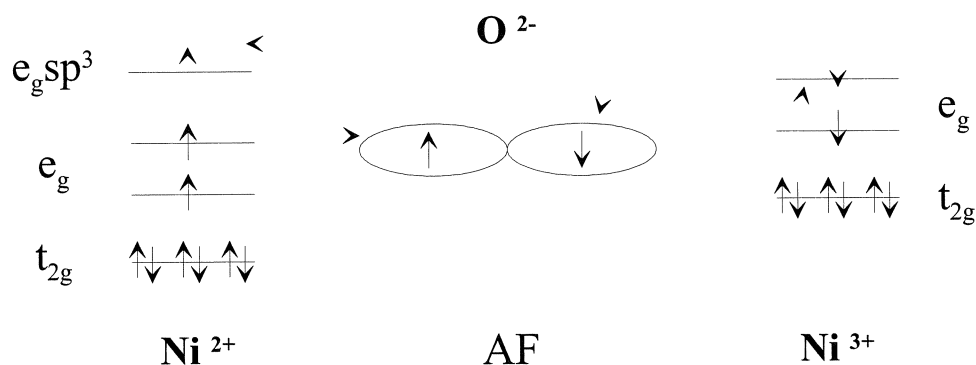


Fig. 7-11 : Schéma de l'interaction semicovalente  $Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{3+}$  AF à  $180^\circ$  via la même orbitale p de l'oxygène. Les flèches en pointillé indiquent les excitations virtuelles responsables de l'échange AF.

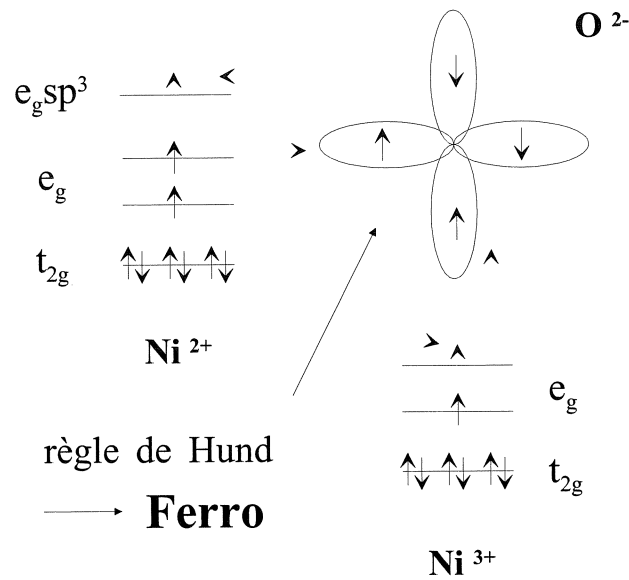


Fig. 7-12 : Schéma de l'interaction semicovalente  $Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{3+}$  F à  $90^\circ$  via deux orbitales p orthogonales de l'oxygène. Les flèches en pointillé indiquent les excitations virtuelles responsables de l'échange F. La règle de Hund appliquée aux trous sur l'oxygène après ces excitations favorise le couplage F.

### 7.3.2 Le modèle des clusters

En tenant compte de ces interactions, nous proposons le schéma suivant. Comme nous l'avons déjà expliqué, chaque ion  $Ni^{2+}$  dans les plans de Li connecte ferromagnétiquement 6 ions  $Ni(3a)$ , soit 3 dans chacun des deux plans adjacents. Quand les ions  $Ni^{2+}(3b)$  sont répartis de manière homogène, tous les sites sont couplés pour  $x = 1/6$ . Cette valeur sera réduite de moitié si l'on tient compte des 6 ions  $Ni^{3+}(3a)$  couplés F par l'interaction  $J_F^1$ .

Ainsi, à basse température, l'aimantation des clusters  $M_C$  doit augmenter avec x (figure 7-13) jusqu'à la valeur critique  $x_c = 1/12$

$$M_C = 11x\mu(Ni^{3+}) \text{ pour } x < x_c \quad (7.3)$$

Pour  $x > x_c$ , les clusters ont tous percolé et l'on observe le comportement d'un composé ferrimagnétique 3D. La nature AF de la liaison à  $180^\circ$   $Ni^{2+}(3a)-O-Ni^{2+}(3b)$  induit alors une diminution de  $M_C$  selon l'expression

$$M_C = (1 - x)\mu(Ni^{3+}) \text{ pour } x > x_c \quad (7.4)$$

Pour les composés  $x = 0.02$  et  $0.06$ , il faut appliquer un champ très intense (23 T) pour atteindre la

saturation (voir figure 7-4). Si on extrapole la partie (quasi)linéaire de la courbe d'aimantation à 4 K entre 5 et 12 T, on obtient la composante saturée de l'aimantation sous ces champs qui correspond à l'aimantation des clusters magnétiques que nous venons de définir. Nous pouvons donc tracer l'aimantation des clusters  $M_C$  en fonction de  $x$ .

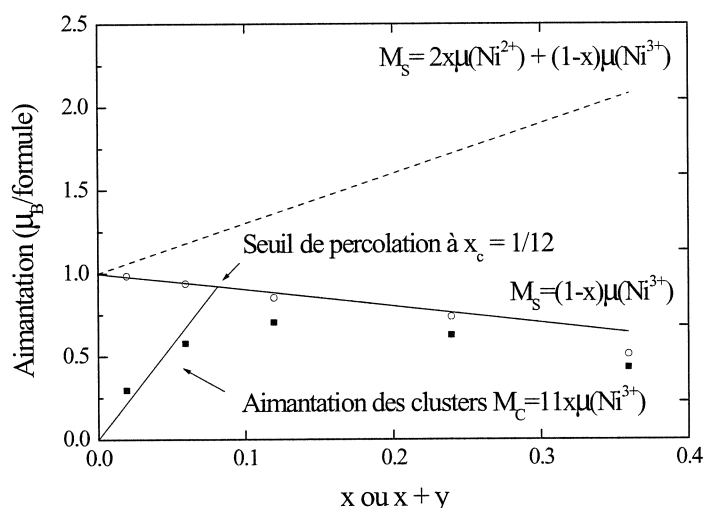
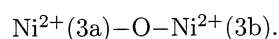


Fig. 7-13 : Aimantation des clusters dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  en fonction de  $x$ . Les cercles vides et les carrés pleins correspondent respectivement à l'aimantation à haut champ et à l'aimantation extrapolée à  $H = 0$  (voir le texte). La droite en pointillé correspond au cas d'une interaction  $F$  à  $180^\circ$



Nous voyons figure 7-13 que le modèle des clusters décrit bien les points expérimentaux. Pour  $x > 0.24$  le point s'écarte de la loi 7.4 car il se produit un changement de structure (des ions Li vont dans les plans de Ni et le modèle n'est plus valide). L'aimantation à saturation reportée figure 7-13 tend vers  $1\mu_B/\text{Ni}^{3+}$  lorsque  $x$  tend vers zéro. L'état bas spin du  $\text{Ni}^{3+}$   $S=1/2$  est ainsi confirmé par ces mesures.

Ces différents comportements prouvent le caractère  $F$  de l'interaction effective entre les plans via les ions Ni interfeuilletés et la nature AF du couplage à  $180^\circ$   $\text{Ni}^{2+}(3a) - \text{O} - \text{Ni}^{2+}(3b)$ .

### 7.3.3 Hiérarchie des interactions magnétiques

En considérant ces interactions comme dominantes dans le cas dilué (pas d'interaction entre clusters), nous avons calculé avec D. Núñez-Regueiro la susceptibilité magnétique dans l'approximation du champ moléculaire [23, 45, 46]. Bien qu'un calcul général à toute température peut être effectué, nous nous contenterons de la limite haute température qui permet de déterminer les valeurs des différentes

interactions. A partir de la formule réelle 7.1, nous pouvons écrire l'aimantation molaire totale

$$M_T = (1-x)m_{Ni^{3+},3a} + xm_{Ni^{2+},3a} + xm_{Ni^{2+},3b} \quad (7.5)$$

avec

$$m_{Ni^i_j} = c_i \frac{H_j}{T} \quad (7.6)$$

et

$$c_i = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} g_i^2 J_i(J_i + 1) \quad (7.7)$$

où les champs locaux  $H_j = H_{3a}$  ou  $H_{3b}$  agissent sur les ions magnétiques situés dans les plans 3a et 3b respectivement. Dans notre calcul nous considérons les interactions  $J_F^1$  à  $90^\circ$   $Ni^{2+}(3a) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$ ,  $J_F^2$  à  $90^\circ$   $Ni^{3+}(3a) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$ , et  $J_{AF}$  à  $180^\circ$   $Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  ou  $Ni^{2+}(3b) - O^{2-} - Ni^{2+}(3a)$ . Les deux premières donnent lieu au couplage F moyen  $\alpha$  (pondéré par les concentrations) dans les plans de Ni, les deux dernières le couplage AF  $\gamma$ . En notant  $H_0$  le champ appliqué, l'expression des champs locaux s'écrit

$$\begin{cases} H_{3a} = H_0 - \gamma x m_{Ni^{2+},3b} + \alpha x m_{Ni^{2+},3a} + \alpha(1-x)m_{Ni^{3+},3a} \\ H_{3b} = H_0 - \gamma x m_{Ni^{2+},3a} - \gamma(1-x)m_{Ni^{3+},3a} \end{cases} \quad (7.8)$$

Il suffit alors de suivre la procédure décrite au chapitre 3. Le calcul autoconsistant à haute température donne l'expression suivante pour l'inverse de la susceptibilité

$$\chi^{-1} = \frac{M_T}{H_0} \approx T \left[ x + \frac{\frac{3}{8} \left(1 + \frac{5}{3}x\right) \left(1 - x \frac{\gamma}{T}\right)^2}{1 - \frac{3}{8T} \left(1 + \frac{5}{3}x\right) \left(\alpha + x \frac{\gamma^2}{T}\right)} \right]^{-1} \quad (7.9)$$

en emu/mol. Les interactions pondérées s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned} \gamma &= -6J_{AF} \left[ x \left( \frac{1-x}{c_{3+}} + \frac{x}{c_{2+}} \right) + \frac{x}{c_{2+}} \right] \frac{1}{2x} \\ &= -(11-5x)J_{AF} \end{aligned} \quad (7.10)$$

pour l'interaction  $\gamma$  AF, et, en distinguant entre  $J_F^1$  et  $J_F^2$

$$\begin{aligned}\alpha &= 6 \left\{ J_F^1 \left[ x(1-x) \left( \frac{1}{c_{2+}} + \frac{1}{c_{3+}} \right) \right] + J_F^2 \left[ \frac{(1-x)^2}{c_{3+}} + \frac{x^2}{c_{2+}} \right] \right\} \\ &= 2 [11x(1-x) J_F^1 + (8 - 16x + 11x^2) J_F^2]\end{aligned}\quad (7.11)$$

pour l'interaction  $\alpha$  F. Il faut remarquer le terme d'interaction F en  $x\gamma^2$  induit par les ions  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuilletés s'ajoute au terme  $\alpha$  F dans le dénominateur de l'expression 7.9. Depuis la limite à haute température de 7.9 nous pouvons déduire la pente de  $\chi^{-1}(T)$

$$\frac{d\chi^{-1}}{dT} = \frac{1}{C_{eff}} \text{ avec } C_{eff} = \frac{3 + 13x}{8} \quad (7.12)$$

où la constante de Curie  $C_{eff}$  ne dépend que de la concentration  $x$  des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , tandis que la position de la partie linéaire de  $\chi^{-1}(T)$  est déterminée par les interactions (voir la figure 7-14). L'expression calculée 7.9 n'est valide que lorsque le régime paramagnétique est atteint. Pour des concentrations  $x$  croissantes, la pente de  $\chi^{-1}(T)$  diminue et cependant la température de Curie correspondante augmente. Les pentes expérimentales des deux échantillons (figure 7-14) donnent les concentrations suivantes :  $x_1 = 0.06$  et  $x_2 = 0.07$ . Ces valeurs sont plus grandes que celles déterminées par l'analyse de Rietveld ( $x_1 = 0.03$  et  $x_2 = 0.05$ ), mais cela peut provenir d'une perte partielle en oxygène, lorsque les échantillons sont chauffés, qui tend à accroître la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$ . En effet, si l'on considère la formule suivante  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_{2-\delta}$ , alors l'équation 7.12 devient

$$C'_{eff} = \frac{3 + 13x + 10\delta}{8} \quad (7.13)$$

Les valeurs des concentrations obtenues à partir des courbes de susceptibilité peuvent ainsi s'expliquer par une déficience en oxygène de seulement 3 à 4%, en accord avec les analyses thermogravimétriques effectuées après chaque mesure. Il faut aussi rappeler que nous avons considéré le moment orbital complètement bloqué, alors qu'il reste probablement un petit moment résiduel dû au couplage spin-orbite [44].

Pour déterminer les valeurs de différentes interactions, nous avons procédé de la manière suivante. Nous avons essayé de décrire les courbes expérimentales avec l'expression 7.9, en ignorant les différentes types d'interaction F dans les plans de Ni, i.e. en considérant  $J_F^1 = J_F^2 = J_F$ . Nous avons trouvé qu'il n'était pas possible de simuler correctement les données avec ce seul et même paramètre pour les deux

échantillons, mais avec  $J_{AF} = -15$  K et  $J_F = +11$  K pour  $x = 0.06$  et  $J_F = +14$  K pour  $x = 0.07$ . Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence d'ions  $Ni^{2+}$  dans les plans de Ni (3a) induit de fortes interactions  $Ni^{2+}(3a) - O^{2-} - Ni^{3+}(3a)$  à  $90^\circ$  qui renforcent par conséquent le couplage moyen  $\alpha$  F quand la concentration  $x$  augmente. Ainsi, pour bien décrire les données expérimentales il est nécessaire de distinguer les deux types d'interactions  $J_F^1$  et  $J_F^2$  dans les plans de Ni (3a). Ce dernier couplage  $J_F^2$  a été estimé à partir de l'échantillon très dilué P1 ( $x \leq 0.01$ ) qui possède une température de Weiss  $\theta = +26$  K [24]. Si l'on considère dans ce cas que la petite quantité d'ions  $Ni^{2+}$  est négligeable et qu'il n'existe entre les plans de Ni que le faible couplage AF qui vaut  $J'_{AF} = -1$  K dans  $NaNiO_2$  [44], il vient alors très simplement  $J_F^2 \approx (\theta/3) - J'_{AF} \approx +10$  K (voir le calcul de  $\theta$  pour  $NaNiO_2$  au chapitre 5). En tenant compte de cette valeur dans l'expression 7.11 de la valeur moyenne  $\alpha$  des interactions F dans les plans de Ni (3a), nous sommes capables de reproduire les courbes de  $\chi^{-1}(T)$  à haute température avec le même jeu de paramètres pour les deux échantillons :  $J_F^1 = +30$  K,  $J_F^2 = +10$  K et  $J_{AF} = -15$  K (voir figure 7-14). Les valeurs correspondantes des températures de Weiss  $\theta_{x_i}$  ( $\theta_1 = +40$  K et  $\theta_2 = +60$  K) sont en très bon accord avec l'expérience. La même hiérarchie, mais avec une valeur de  $J_F^1$  plus importante, a été obtenue en utilisant une expression approchée pour les faibles concentrations en Ni [45, 46]. Un calcul plus détaillé, qui distingue les champs locaux  $H_{3a}^2$  et  $H_{3a}^3$  agissant respectivement sur les ions  $Ni^{2+}$  et  $Ni^{3+}$  dans les plans de Ni (3a), n'a pas donné des résultats significativement différents.

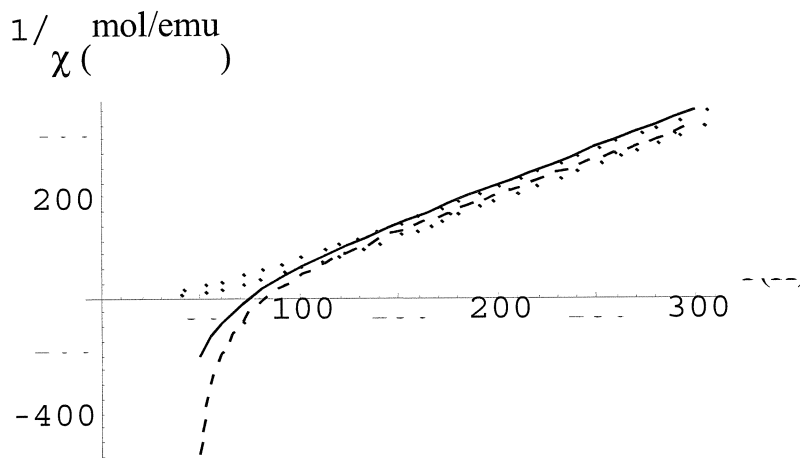


Fig. 7-14 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour  $x = 0.06$  (ligne continue) et  $x = 0.07$  (traits), à partir du calcul de champ moléculaire (voir texte). Les lignes pointillées représentent les points expérimentaux obtenus sous 1 T.

Azzoni et al. [48], dans une précédente analyse de champ moléculaire, ont négligé le ratio  $Ni^{2+}/Li$  dans les plans de Li et la distinction importante entre les interactions  $J_F^1$  et  $J_F^2$ . Les échantillons mesurés avaient des concentrations  $x$  élevées par rapport aux nôtres, la comparaison ne pouvant alors s'effectuer



qu'avec leur échantillon le plus dilué, c'est-à-dire  $x = 0.08$  avec nos notations. Même si la température de Weiss (Curie) mesurée est assez importante ( $> 100$  K), suggérant que le régime paramagnétique n'est pas réellement atteint lorsqu'ils appliquent leur modèle, les valeurs obtenues ne sont pas très différentes des nôtres, en particulier pour la faible interaction AF ( $J_{AF} = -21$  K). Ceci contraste fortement avec les valeurs élevées de  $J_{AF}$  obtenues pour des échantillons plus concentrés (-70 K [48] et -110 K [11]). Leur travail a le mérite de souligner que les propriétés magnétiques des échantillons de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  dépendent très fortement des conditions de synthèse. Ils proposent que dans le régime dilué cette forte interaction AF est bloquée par les couches diamagnétiques de Li [48]. La mesure de la susceptibilité d'échantillons plus concentrés à très haute température devrait permettre de préciser la valeur de  $J_{AF}$ . Merz et al. [11] ont récemment proposé que l'interaction dans les plans de Ni serait AF. Leur principal argument est la décroissance avec la concentration  $x$  de l'aimantation mesurée sous 2 T et à 4 K. Or ceci prouve simplement la présence de frustration, mais ne donne aucune indication sur le signe de l'interaction. Sous 20 T, nous avons montré qu'au contraire l'aimantation augmente lorsque  $x$  diminue. De plus, il est assez curieux que l'interaction AF entre les plans n'ait pas été prise en compte. Dernier point d'achoppement, il n'est pas très raisonnable de simuler une courbe de susceptibilité qui donne une température de Weiss positive avec un seul couplage AF. Leur méthode de simulation ne permet ainsi de ne déterminer que la valeur de  $J_{AF}$  tandis que notre simple modèle s'avère très sensible aux valeurs de l'interaction dans les plans qui est donc F sans ambiguïté.

### 7.3.4 Effet Jahn-Teller et occupation orbitale

L'ion  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) est un ion Jahn-Teller (JT) bien connu. Nous avons déjà discuté longuement de cet effet sur les niveaux d'énergie du  $\text{Ni}^{3+}$  au chapitre 4. Pour résumé, la dégénérescence des niveaux  $e_g$  est levée par une distorsion de l'octaèdre d'oxygène entourant l'ion  $\text{Ni}^{3+}$ . Une compression (élongation) favorisera l'occupation de l'orbitale  $|x^2 - y^2\rangle$  par rapport à  $|3z^2 - r^2\rangle$  (et vice versa). Comme attendu, le composé  $\text{NaNiO}_2$  subit une distorsion JT macroscopique : une elongation uniforme et collective est observée et  $|3z^2 - r^2\rangle$  est alors l'orbitale de plus basse énergie [47]. On parle dans ce cas d'ordre orbital de type Ferro. Ce résultat est confirmé par des mesures RES à haute fréquence qui permettent d'observer l'anisotropie des ions  $\text{Ni}^{3+}$ , avec  $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2$ . Un calcul simplifié des valeurs propres du tenseur  $g$  dans les configurations de compression et d'élongation est donné en annexe.

L'absence d'effet JT coopératif ou d'ordre orbital dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est un vieux mystère de la chimie des solides. Cependant, une récente étude par EXAFS a montré l'existence, dès 300 K, de deux distances  $\text{Ni} - \text{O}$  différentes (2 distances longues de 2.09 Å et 4 courtes de 1.91 Å) dues au déplacement des ions oxygène, i.e. un effet JT local qui favorise, comme dans  $\text{NaNiO}_2$ , l'occupation de l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$  [37]. Dans ce cas, l'état orbital du composé pur  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  serait similaire à celui du

$\text{NaNiO}_2$ , avec un ordre orbital F et une interaction magnétique également F dans les plans de Ni. Il faut tout de même noter que dans  $\text{NaNiO}_2$  le réseau triangulaire de Ni est distordu, alors que Rougier et al. n'ont pas observé de changement des distances Ni(3a)-Ni(3a) dans les plans de Ni pour  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (même si un petit effet ne peut pas être exclu). Il est vrai que les atomes de sodium sont beaucoup plus gros que ceux de lithium. La structure est ainsi moins comprimée et les ions peuvent bouger plus facilement. Une étude d'EXAFS en température est en cours pour mesurer avec précision la déformation du réseau de Ni. La même distorsion de l'octaèdre, à savoir 2 distances  $\text{Ni}-\text{O}$  longues et 4 courtes, a été observée par des mesures d'absorption X (XAS) [49].

Barra et al. [35] avaient interprété l'apparition de la nouvelle ligne de RES vers 100 K comme la stabilisation de l'effet JT. Il est vrai qu'un effet JT dynamique doit donner une seule ligne isotrope à haute température. En analysant les lignes en termes de  $g$  parallèle et de  $g$  orthogonal, Barra et al. concluaient que l'orbitale occupée serait  $|x^2 - y^2\rangle$ , en contradiction flagrante avec les mesures d'EXAFS. Nous avons montré que cette séparation des lignes était d'origine magnétique car les lignes du diagramme fréquence vs champ ne passent plus par l'origine à basse température. Nous pouvons relier ce phénomène à la déviation de la loi de Curie-Weiss qui a été observée dès 100 K (voir figure 7-2), c'est-à-dire bien au dessus de l'anomalie de susceptibilité à  $T = 7.5$  K. Le caractère 2D du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  et la valeur du spin  $S = 1/2$  tendent en effet à renforcer les fluctuations quantiques dans ce système. Des corrélations ferromagnétiques dans les plans de Ni, à l'instar du  $\text{NaNiO}_2$ , sont donc à l'origine de la séparation des raies de RES vers 100 K. A haute température, le faible signal ne permet pas d'observer l'anisotropie des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Il faut noter que cette anisotropie est déjà difficile à percevoir dans  $\text{NaNiO}_2$ , alors que la distorsion JT est macroscopique et très importante.

Nous devons maintenant essayer de comprendre le mécanisme de frustration magnétique dans ce composé.

### 7.3.5 Mécanisme de frustration magnétique dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

Le nature ferromagnétique du couplage dans les plans de Ni est désormais bien établie. Il nous faut donc écarter les propositions de liquide de spin [1] ou de réalisation d'un réseau triangulaire frustré AF [3, 11]. Afin d'expliquer les absences conjointes d'effet JT coopératif et d'ordre magnétique dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , il a été récemment proposé que ce composé pourrait être un exemple de liquide quantique de spin-orbital. Parce que ce système est plus tridimensionnel que  $\text{NaNiO}_2$ , des fluctuations quantiques entre d'éventuelles configurations classiques, ordonnées et dégénérées, devraient devenir plus importantes et empêcheraient la stabilisation de tout ordre magnétique ou orbital [13, 50]. Une autre proposition est que la frustration du réseau triangulaire préviendrait l'ordre des orbitales  $e_g$  doublement dégénérées, un état résonant pour les degrés de liberté orbitaux conduiraient à des interactions fluctuantes, i.e.

un liquide de spin [14]. Ces deux propositions supposent que la dégénérescence orbitale est levée par l'échange de Hund plutôt que par l'effet JT (système de Kugel-Khomskii [51, 52], voir chapitre 2). Or les mesures d'EXAFS montrent sans ambiguïté l'existence d'une distorsion de l'octaèdre d'oxygène autour des  $\text{Ni}^{3+}$  dès 300 K, c'est-à-dire dans le régime paramagnétique. Comme dans  $\text{NaNiO}_2$ , c'est l'effet JT qui impose les configurations orbitale et magnétique. Il est d'ailleurs assez surprenant que Kitaoka et al. [14] ne comparent pas le système  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  avec  $\text{NaNiO}_2$ , qui a le même réseau triangulaire, mais qui n'occasionne aucune frustration. De plus il n'est pas du tout évident que l'interaction change de signe lorsqu'on passe d'une orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$  à  $|x^2 - y^2\rangle$ . Nous pensons au contraire que l'interaction entre deux orbitales  $e_g$  différentes dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est probablement F. La valeur positive de la température de Weiss indique de toute façon la prédominance des interactions F dans les plans de Ni. Ainsi, comme nous l'avons déjà suggéré au chapitre 2, la prise en compte de la géométrie réelle des liaisons à  $90^\circ$  dans les plans de Ni ne conduit pas forcément à de la frustration. Des mesures de susceptibilité sous pression du composé  $\text{NaNiO}_2$  sont en cours. Elles devraient permettre de tester ces différents modèles. Si le composé se comporte classiquement, la diminution de la distance entre les plans de Ni doit induire une augmentation de la température d'ordre. Si au contraire les fluctuations quantiques augmentent car le composé devient plus 3D [13, 50], la température d'ordre diminuera.

A partir de cette discussion et de nos différentes mesures expérimentales, nous proposons le schéma suivant. Le composé pur  $\text{LiNiO}_2$ , s'il existe, doit avoir le même état fondamental que  $\text{NaNiO}_2$ . Les mesures d'aimantation, de susceptibilité ou de RES montrent que les propriétés magnétiques du composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  tendent vers celles de  $\text{NaNiO}_2$  lorsque la concentration  $x$  tend vers zéro. Nous avons démontré que l'interaction dans les plans de Ni est sans ambiguïté de type ferromagnétique. Ainsi, à basse température, la faible interaction AF entre plans de Ni du type  $\text{NaNiO}_2$  tend à imposer un ordre AF macroscopique, comme le suggèrent les tracés d'Arrott et l'allure de la courbe d'aimantation. La présence d'ions Ni interfeuilletés génère de fortes interactions magnétiques qui tendent au contraire à aligner les spins des plans de Ni adjacents. Nous pensons que cette compétition des interactions est à l'origine de la frustration magnétique et du comportement du type verre de spin des composés  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stoechiométriques. Un schéma de ce mécanisme de frustration est proposé figure 7-15. Si l'on considère que les spins autour du cluster pivotent petit à petit, comme dans une paroi magnétique, pour adopter finalement la configuration AF du  $\text{NaNiO}_2$ , nous pouvons alors estimer le nombre de spins perturbés par un cluster.

Dans le cas d'un cristal uniaxial, la longueur caractéristique d'une paroi s'écrit

$$\delta_0 = a\sqrt{\frac{8H_E}{3H_A}} \quad (7.14)$$

où  $a$  est le paramètre du réseau,  $H_E$  et  $H_A$  les champs d'échange et d'anisotropie respectivement [53]. En prenant les valeurs des champs  $H_E$  et  $H_A$  obtenues pour  $\text{NaNiO}_2$ , nous obtenons  $\delta_0 \approx 6 a$ . Comme il s'agit d'une symétrie cylindrique, il faut plutôt comprendre que ce sont les spins jusqu'aux sixièmes premiers voisins du cluster qui seront perturbés, soit environ 70 spins.

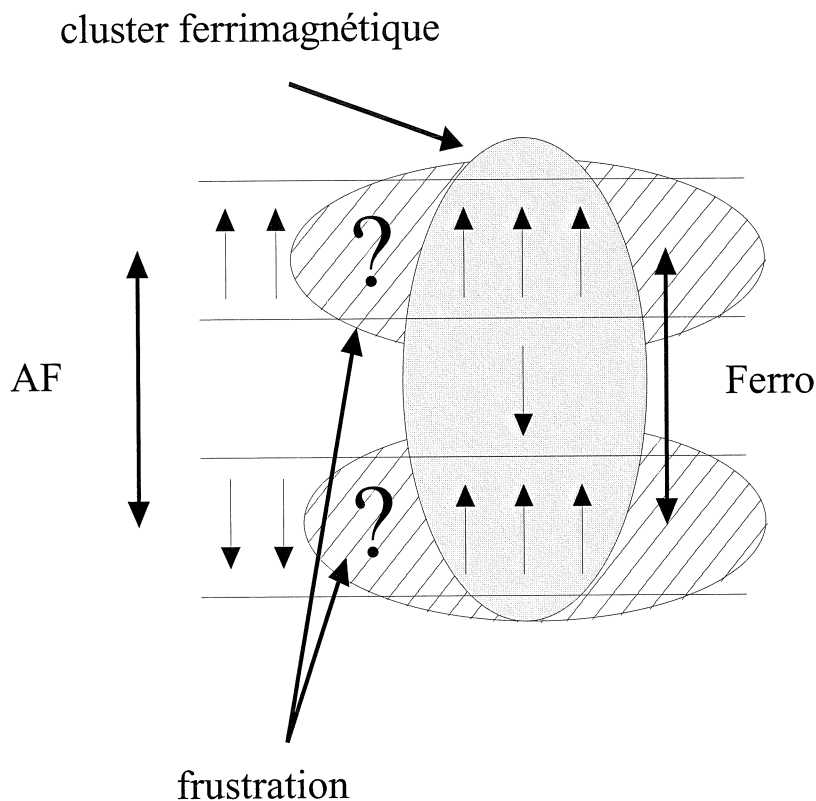


Fig. 7-15 : Schéma du mécanisme de frustration dans les composés quasi-stœchiométriques  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . La faible interaction AF entre plans de Ni est contrariée par la présence des clusters qui tendent à aligner F les plans de Ni. Les spins dans les plans autour du cluster sont donc désordonnés (zones hachurées).

Nous comprenons alors mieux comment un faible nombre de clusters est capable de casser l'ordre AF à longue distance entre plans de Ni. De plus cette configuration magnétique particulière, faite d'interactions contradictoires et de désordre dûs aux Ni interfeuillettes, peut expliquer le comportement du type verre de spin [24, 54]. Ce modèle a le mérite de rendre compte de manière simple des données expérimentales sans invoquer des états de liquide de spin pas très réalistes. En ce qui concerne la structure orbitale du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  quasi-stœchiométrique, les mesures d'EXAFS indiquent clairement, à l'instar du composé  $\text{NaNiO}_2$ , la présence de 2 distances Ni-O longues et de 4 courtes [37]. Cette elongation des octaèdres  $\text{NiO}_6$  est la signature, dès 300 K, d'un effet JT des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Cet effet reste cependant local

dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Armstrong a remarqué que la substitution des ions  $\text{Mn}^{3+}$  par  $\text{Co}^{3+}$  dans  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire induit une diminution de la longueur des liaisons (Mn/Co)-O qui approchent alors celles de Ni-O dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Il a alors suggéré que l'absence d'effet JT coopératif dans  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  (à partir de  $y = 0.1$ ) et dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  pourrait avoir la même origine, en rappelant que des vacances en ions 3d sont capables de détruire très rapidement l'ordre orbital [55]. Il faut noter que dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , et contrairement à  $\text{NaNiO}_2$ , la distorsion de l'octaèdre  $\text{LiO}_6$ , qui doit compenser partiellement celle de  $\text{NiO}_6$ , n'a jamais été mise en évidence. Cette absence a probablement pour origine la nature covalente assez prononcée de la liaison Li-O et la petite taille de cet ion (par rapport au sodium) qui favorise un environnement octaédrique régulier [25]. Une déformation macroscopique de la structure du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  paraît donc assez difficile à réaliser. De plus, nous avons déjà remarqué qu'un très faible écart à la stœchiométrie exacte en oxygène pouvait induire un grand nombre d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  non JT dans les plans de Ni. Nous pensons que la présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les plans de Ni et un possible défaut en oxygène ou nickel pourrait expliquer l'absence d'ordre orbital dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Il est très vraisemblable que la présence récurrente de défauts dans la structure du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  soit une conséquence directe de l'effet JT coopératif contrarié des ions  $\text{Ni}^{3+}$ .

## 7.4 Conclusion

Les interactions dans les plans de Ni  $J_F^1$  et  $J_F^2$  sont ferromagnétiques et n'induisent pas de frustration dans le réseau triangulaire. Par conséquent  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  n'est pas un liquide de spin comme l'avaient proposé Hirakawa et al. [1]. Les interactions entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  interfeuillettes (plans de Li) et les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{3+}$  dans les plans de Ni sont fortement AF en accord avec les règles de GKA et les données expérimentales. Ce couplage  $J_{AF}$  génère une interaction effective F entre les plans de Ni adjacents. Les clusters ferrimagnétiques ainsi formés contrôlent toute la physique de ces composés.

A partir de nos mesures, nous proposons que  $\text{NaNiO}_2$  est un modèle pour le composé pur  $\text{LiNiO}_2$ . Nous pensons que la frustration provient de la compétition entre l'interaction effective F entre plans de Ni due aux clusters et l'interaction AF du type  $\text{NaNiO}_2$ . Ce modèle permet d'expliquer l'évolution des différentes propriétés avec la concentration en nickel ainsi que le comportement du type verre de spin observé pour le composé quasi-stœchiométrique  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  à basse température, en accord avec les règles GKA. Il n'est donc pas nécessaire d'évoquer les états de liquide de spin-orbital proposés par Feiner et al. [13] et Kitaoka et al. [14] qui sont du reste difficiles à justifier si l'on tient compte de la géométrie particulière de ces systèmes. L'effet JT local observé dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  dès 300 K semble être le processus à l'origine de la levée de la dégénérescence orbitale des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Même si nous avons montré qu'un état de liquide orbital n'est pas nécessaire pour expliquer l'absence d'ordre magnétique, la non-

observation d'un effet Jahn-Teller coopératif laisserait toutefois ouverte cette possibilité. Nous pensons plus raisonnablement que l'absence d'ordre orbital est probablement une conséquence du désordre induit par l'écart inévitable à la stoechiométrie exacte dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , qui semble être une réponse du système pour diminuer les contraintes induites par l'effet JT des ions  $\text{Ni}^{3+}$ .

# Bibliographie

- [1] K. Hirakawa, H. Kadowaki, K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 3526 (1985); K. Hirakawa, R. Osborn and K. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 3081 (1990).
- [2] H. Yoshizawa, H. Mori, K. Hirota, M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn* 59, 2631 (1990).
- [3] K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mat.* 90-91, 279 (1990); *ibid.*, *J. Phys. : Condens. Matter* 3, 4721 (1991).
- [4] J. P. Kemp, P. A. Cox, J. W. Hodby, *J. Phys. : Condens. Matter* 2, 6699 (1990).
- [5] R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Friebel, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 9 (1993).
- [6] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson, U. von Sacken, *J. Solid State Chem.* 102, 542 (1993).
- [7] A. Bajpai, A. Barnerjee, *Phys. Rev. B* 55, 12439 (1997).
- [8] T. Shirakami et al., *Materials Science and Engineering B* 54, 70 (1998).
- [9] A. Rougier, C. Delmas, G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1101 (1996).
- [10] A.L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, C. Delmas, *J. Magn. Magn. Mat.* 177-181, 783 (1998).
- [11] D. Merz et al., *Phys. Rev. B* 61, 1240 (2000).
- [12] K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 127, 109 (1996).
- [13] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2799 (1997).
- [14] Y. Kitaoka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 3703 (1998).
- [15] Y.Q. Li, M. Ma, D.N. Shi, F.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3527 (1998).
- [16] M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 20, 1137 (1985).
- [17] J.R. Dahn, U.V. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics* 44, 87 (1990); J.R. Dahn, U.V. von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2207 (1991).
- [18] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1751 (1993).
- [19] M. Broussely et al., *J. Power Sources* 43, 209 (1993); *ibid.* 54, 109 (1995).

- [20] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochem. Acta* 38, 1221 (1993).
- [21] R. Kanno et al, *J. Solid State Chem.* 110, 216 (1994).
- [22] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *J. electrochem. Soc.* 143, 1168 (1996).
- [23] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Europ. Phys. J. B* 16, 37 (2000).
- [24] E. Chappel et al., *Physica B*, accepté.
- [25] A. Rougier, thèse de l'Université de Bordeaux (1995).
- [26] J.P. Pérès, thèse de l'Université de Bordeaux (1996).
- [27] J.L. Tholence, R. Tournier, *J. Phys.* 35, C4-229 (1974); *ibid. Physica B* 86-88, 875 (1977).
- [28] S. Nagata, P.H. Keesom, H.R. Harrison, *Phys. Rev. B* 19, 1633 (1979).
- [29] J.L. Tholence, *Magnetic Susceptibility of Superconductor and Others Spin Systems*, édité par R.A. Hein, p 503 (Plenum Press, New York 1991).
- [30] V. Cannella, J.A. Mydosh, J.I. Budnick, *J. Appl. Phys.* 42, 1689 (1971).
- [31] C.A.M. Mulder, A.J. van Duynveldt, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* 23, 1384 (1981).
- [32] J.L. Tholence, *Solid State Commun.* 35, 113 (1980).
- [33] H. Ohta et al., *Physica B* 211, 217 (1995).
- [34] H. Ohta et al., *Physica B* 237-238, 64 (1997).
- [35] A.L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, C. Delmas, *Eur. Phys. J. B.* 7, 551 (1999).
- [36] R. Lacroix, U. Höchli, K.A. Müller, *Helv. Phys. Acta* 37, 627 (1964).
- [37] A. Rougier, C. Delmas, A.V. Chadwick, *Solid State Com.* 94, 123 (1995).
- [38] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963).
- [39] J. Kanamori, *Phys. and Chem. Solids* 10, 87 (1959).
- [40] P.W. Anderson, *Solid State Phys.* 14, 99 (1963).
- [41] J.B. Goodenough, L. Loeb, *Phys. Rev.* 98, 391 (1955).
- [42] C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, D. Capsoni, *J. Phys. : Condens. Matter* 8, 7339 (1996).
- [43] J.B. Goodenough, D.G. Wickham, W.J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* 5, 107 (1958).
- [44] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, *Europ. Phys. J. B*, accepté.
- [45] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Physica B* 259-261, 1003 (1999).
- [46] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 177, 341 (2000).
- [47] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Europ. Phys. J. B*, accepté.



- [48] C. B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, *Phys. Rev. B* **53**, 703 (1996).
- [49] A.N. Mansour, C.A. Melendres, *J. Phys. IV* **7**, C-2, 1171 (1997); *ibid. J. Phys. Chem.* **102**, 65 (1998).
- [50] A.M. Oles, L.F. Feiner, J. Zaanen, *cond-mat/9904355*.
- [51] K.I. Kugel, D.I. Khomskii, *Sov. Phys. Uspekhi*, **25**, 231 (1982).
- [52] D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, *Solid State Commun.* **102**, 87 (1997).
- [53] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme* (PUF, 1968).
- [54] E. Chappel et al., à paraître.
- [55] A.R. Armstrong, A.D. Robertson, R. Gitzendanner, P.G. Bruce, *J. Solid State Chem.* **145**, 549 (1999).

## **Quatrième partie**

# **Propriétés magnétiques de quelques phases substituées**



## Chapitre 8

# Effet du cobalt sur les propriétés magnétiques des composés lamellaires $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

### 8.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé, les oxydes lamellaires des métaux de transition du type  $\text{LiMO}_2$  possèdent la structure type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  comme  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiNiO}_2$ . Ce sont des matériaux pour cathode de batteries rechargeables très attractifs [1-7]. Le cobalt et le nickel étant des métaux très chers, de nouveaux matériaux contenant du fer étaient nécessaires pour des applications à grande échelle du type batteries pour véhicules électriques, etc. Cependant, aucune extraction ou insertion du lithium n'est possible depuis les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  du composé  $\text{LiFeO}_2$  préparé par réaction solide entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\alpha\text{-FeO}_3$  de 400 à 900°C [8]. Les ferrites de lithium ont toutefois connu un regain d'intérêt depuis la synthèse de la phase lamellaire du  $\text{LiFeO}_2$  par échange d'ions  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  à partir de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  dans des sels de lithium fondus à 260°C [9]. Récemment, tous les membres de la solution solide  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont pu être obtenus selon la même technique [10]. Ces phases cristallisent dans la structure idéale de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , les ions Li, Fe (Co) et O occupant respectivement les positions 3a, 3b et 6c du groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétiques de cette solution solide. Les premiers composés  $\text{LiFeO}_2$  étudiés étaient biphasés [11] ou contenaient des impuretés ferromagnétiques [12, 13] qui se manifestaient par de l'aimantation spontanée à 4 K. De plus les températures de Weiss reportées variaient énormément d'un échantillon à l'autre. Très récemment, Ado et Tabuchi

ont pu déterminer, par des mesures de susceptibilité et de spectroscopie Mössbauer sur des échantillons bien caractérisés, que  $\text{LiFeO}_2$  lamellaire est un antiferromagnétique en dessous de 20 K [14, 15]. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont dans l'état haut spin  $S=5/2$  et la température de Weiss, après de nombreuses mesures contradictoires, semble être plutôt positive. Une première étude des phases  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  lamellaires suggère que les ions Co sont non magnétiques [16]. A partir de mesures d'aimantation en hauts champs (jusqu'à 23 T) et de mesures de susceptibilité au SQUID, nous proposons une estimation des différents couplages magnétiques dans  $\text{LiFeO}_2$  [17, 18]. L'effet du cobalt sur les propriétés magnétiques et cristallographiques des phases  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sera finalement discuté.

## 8.2 Synthèse et caractérisation structurale

Les membres de la solution solide  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été synthétisés à Tübingen par M. Holzapfel. Les échantillons ont été obtenus par échange d'ions à partir de  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et un excès de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en poudre ont été mélangés sous atmosphère d'argon. Les poudres ont ensuite été chauffées à l'air dans des tubes en corindon, et, après quelques broyages intermittents, analysées par diffraction des rayons X (Diffractomètre Philips PW 1830 avec filtre en Ni, radiation Cu- $K_\alpha$ ). Les composés  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ont ensuite réagi dans un mélange eutectique de  $\text{LiCl}/\text{LiNO}_3$  pendant 6 h, puis ont été finalement lavés avec du méthanol et séchés sous vide. Une description détaillée des conditions de synthèse est fournie dans la référence [10].

Les affinements de Rietveld des spectres de RX ont été réalisés à l'aide du programme FULLPROF 90 [19] par M. Holzapfel. L'analyse chimique des échantillons a été faite par Spectroscopie d'Absorption Atomique (Perkin-Elmer, modèle 400) et par titration redox (Metrohm 686 Titroprozessor) à Tübingen.

Formule	Composition (SAA)	a (Å)	c (Å)	Nombre d'oxydation
$\text{LiFeO}_2$	$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.07}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_2$	2.961	14.570	Fe (+3.02)
$\text{LiFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.96}\text{Na}_{0.09}\text{Fe}_{0.79}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$	2.935	14.550	Co (+3.04)
$\text{LiFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.08}\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.39}\text{O}_2$	2.901	14.476	Co (+2.99)
$\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.04}\text{Fe}_{0.40}\text{Co}_{0.61}\text{O}_2$	2.871	14.418	Co (+3.01)
$\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.03}\text{Fe}_{0.21}\text{Co}_{0.79}\text{O}_2$	2.840	14.267	Co (+3.00)
$\text{LiCoO}_2$ (éch. ion)	$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.04}\text{Fe}_{0.97}\text{O}_2$	2.814	14.044	Co (+2.98)
$\text{LiCoO}_2$ (HT)	$\text{Li}_{1.00}\text{Na}_{0.00}\text{Co}_{1.00}\text{O}_2$	2.814	14.044	Co (+2.98)

Table 1 : Paramètres de maille et résultats des mesures de spectroscopie d'absorption atomique et de titration redox pour les échantillons  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Les deux composés  $\text{LiCoO}_2$  ont été préparés respectivement par échange d'ions et réaction solide à haute température.

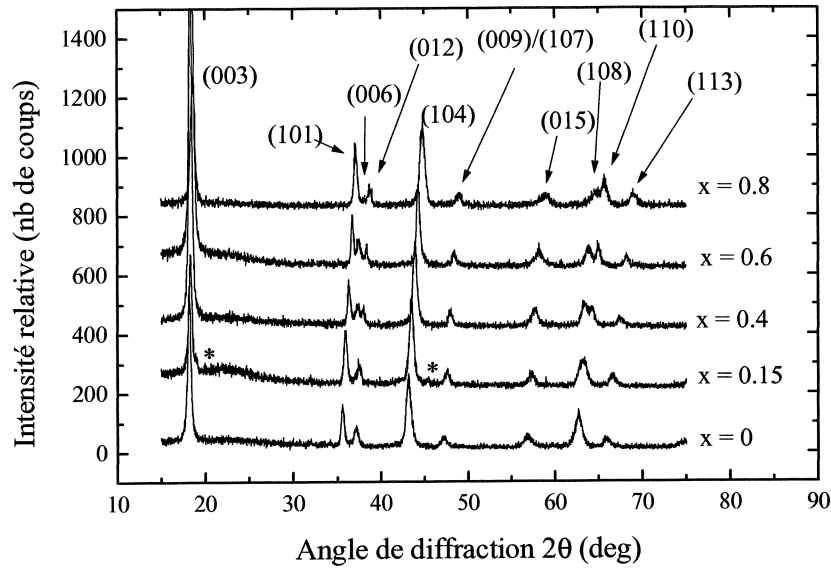


Fig. 8-1 : Diffractogrammes de RX des plusieurs composés de la solution solide  $\text{LiFeCoO}_2$  (\* indique les pics provenant d'impuretés de  $\text{LiCoO}_2$ ).

Atome	Position	Taux d'occupation	x	y	z	$\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$
Li	3a	0.955(3)	0	0	0	$a = 2.857(3) \text{ \AA}; c = 14.355(9) \text{ \AA}$
Li	3b	0.045(3)	0	0	0.5	$B = 0.555 \text{ \AA}^2$
Fe/Co	3a	0.045(3)	0	0	0	$R_p = 7.27; R_{wp} = 9.46$
Fe/Co	3b	0.955(3)	0	0	0.5	$R_{Bragg} = 6.23$
O	6c	1.000	0	0	0.2391(5)	$R_f = 7.37$
Atome	Position	Taux d'occupation	x	y	z	$\text{LiFeO}_2$
Li	3a	0.954(2)	0	0	0	$a = 2.9497 \text{ \AA}; c = 14.5327 \text{ \AA}$
Li	3b	0.046(2)	0	0	0.5	$B = 0.645 \text{ \AA}^2$
Fe	3a	0.046(2)	0	0	0	$R_p = 9.22; R_{wp} = 12.8$
Fe	3b	0.954(2)	0	0	0.5	$R_{Bragg} = 3.46$
O	6c	1.000	0	0	0.2433(4)	$R_f = 3.50$

Table 2 : Résultats des affinements de Rietveld pour les composés  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$  et  $\text{LiFeO}_2$ .

Les spectres de diffraction présentés figure 8-1 indiquent que des produits obtenus sont monophasés et bien cristallisés. Seul le composé  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  présente des traces d'impuretés (moins de 5%) qui

se manifestent par deux réflexions supplémentaires à  $2\theta = 18.95^\circ$  et  $45.25^\circ$  (il s'agit probablement de  $\text{LiCoO}_2$ ). La composition réelle de cet échantillon sera écrite par la suite  $\text{LiFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ . Les composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cristallisent tous dans la structure idéale de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Cette structure lamellaire peut être vue comme un empilement alterné de couches de  $\text{FeO}_2$  et de couches de Li interstitiel (voir schéma chapitre 5). Lorsque la concentration en cobalt  $x$  augmente, nous observons une diminution des paramètres de maille (voir figure 8-2). La constante de réseau  $a$  varie de manière linéaire avec  $x$  dans toute la gamme de concentration (loi de Végard), tandis que  $c$ , et par conséquent le rapport  $c/a$ , dévient sensiblement de ce comportement linéaire vers  $x = 0.6$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  ainsi que les résultats de spectroscopie d'absorption atomique et de titration redox sont donnés table 1 pour tous les échantillons.

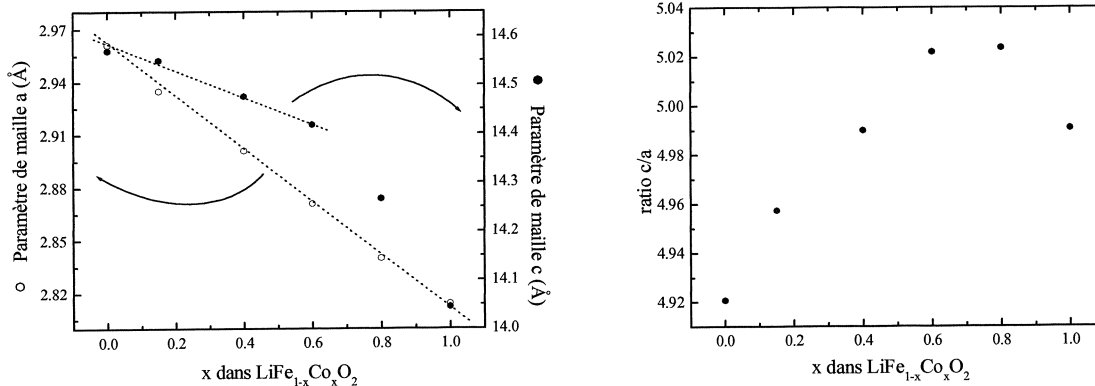


Fig. 8-2 : Paramètres  $a$  et  $c$  de la maille pseudo-hexagonale de  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  et rapport  $c/a$  en fonction de  $x$ . Les lignes pointillées soulignent l'évolution linéaire des paramètres de maille (seulement dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 0.6$  pour  $c$ ).

En partant de  $\text{LiCoO}_2$  parfaitement ordonné, l'augmentation de la constante  $c$  est plus rapide que celle attendue pour une simple substitution de  $\text{Co}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$ . Si nous supposons un désordre des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites 3a du Li, alors les sites 3b seront partiellement occupés par des ions  $\text{Li}^+$ . Or  $\text{Li}^+$  a un rayon ionique beaucoup plus grand que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$  [20], ce qui implique une dilatation supplémentaire des couches de  $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_2$  et donc une forte augmentation du paramètre  $c$ . Si nous considérons que le désordre reste constant en dessous de  $x = 0.6$ , alors seule la substitution de  $\text{Co}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site 3b sera responsable de la croissance linéaire de  $c$  jusqu'à  $x = 0$  ( $\text{LiFeO}_2$ ). Dans la région  $0.6 \leq x \leq 1$  à la fois les effets de substitution et d'augmentation du désordre sont présents. Cette analyse est confirmée par les affinements de Rietveld des profils de diffraction X.

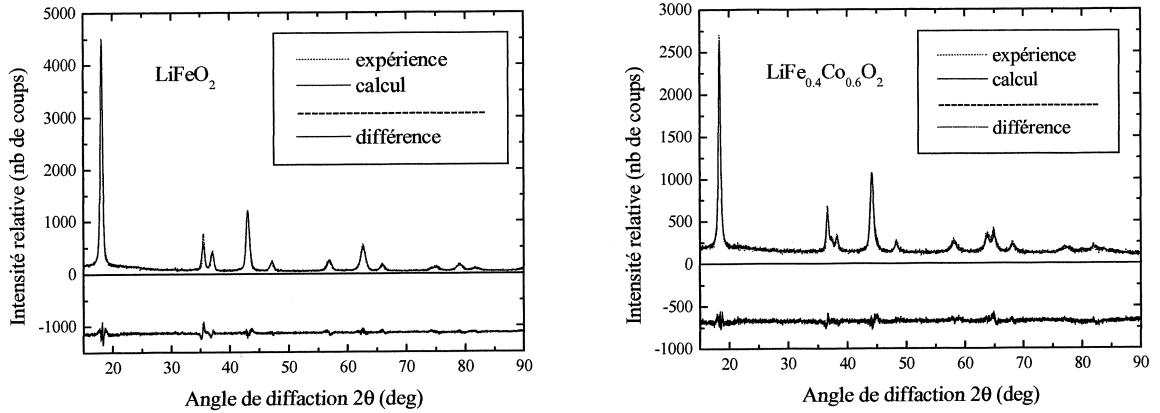


Fig. 8-3 : Profils de diffraction X observés et calculés pour les composés  $\text{LiFeO}_2$  et  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ .

La figure 8-3 montre les spectres de diffraction observés et calculés pour  $\text{LiFeO}_2$  et  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ . Les résultats des affinements, répertoriés dans la table 2, indiquent que  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  est bien la structure type des phases  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . De plus le désordre cationique calculé est de 4.5% pour les deux composés (taux d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site du Li). Ainsi, dans nos échantillons, le nombre d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents sur le site 3a du Li (ions  $\text{Fe}^{3+}$  interfeuilletés) atteint sa valeur maximum dès  $x = 0.6$  et reste ensuite constant jusqu'à  $x = 0$  ( $\text{LiFeO}_2$ ).

### 8.3 Etude des propriétés magnétiques

Les figures 8-4 et 8-5 présentent l'évolution en température de  $M/H$  mesuré avec un SQUID sous 100 mT pour les composés  $\text{LiFeO}_2$  et  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ). Si nous définissons la température de Néel comme le maximum de la courbe  $M(T)/H$ , nous obtenons  $T_N = 20$  K, 19 K et 8 K pour les composés  $x = 0$ ,  $x = 0.15$  et  $x = 0.4$ . Les deux autres échantillons  $x = 0.6$  et  $x = 0.8$  ne présentent pas d'ordre à longue distance au dessus de 4 K mais des corrélations à courte distance sont mises en évidence par des écarts à la loi linéaire de  $H/M$  à basse température (figure 8-6). La dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité  $H/M$  mesurée sous 2 T dans le régime haute température ( $300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$ ) est donnée figure 8-6. Les points suivent des lois de Curie-Weiss

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C} \quad (8.1)$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta$  la température de Weiss. Les résultats sont répertoriés table 3.



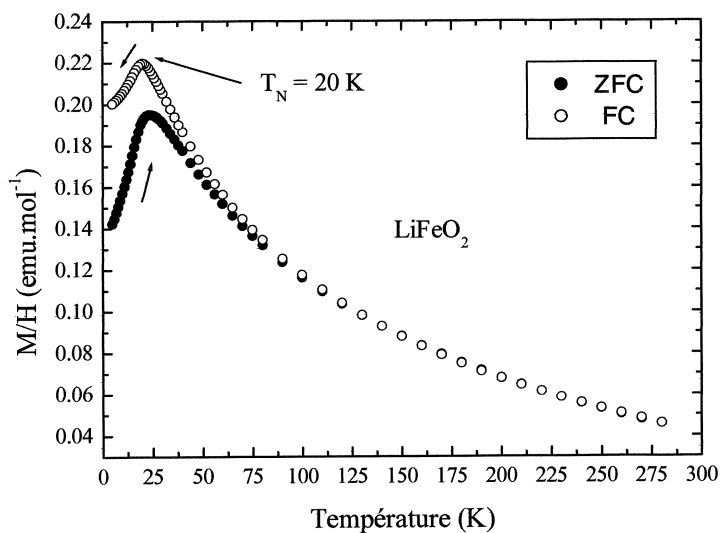


Fig. 8-4 : Dépendance en température de  $M/H$  pour le composé  $\text{LiFeO}_2$  sous 100 mT.

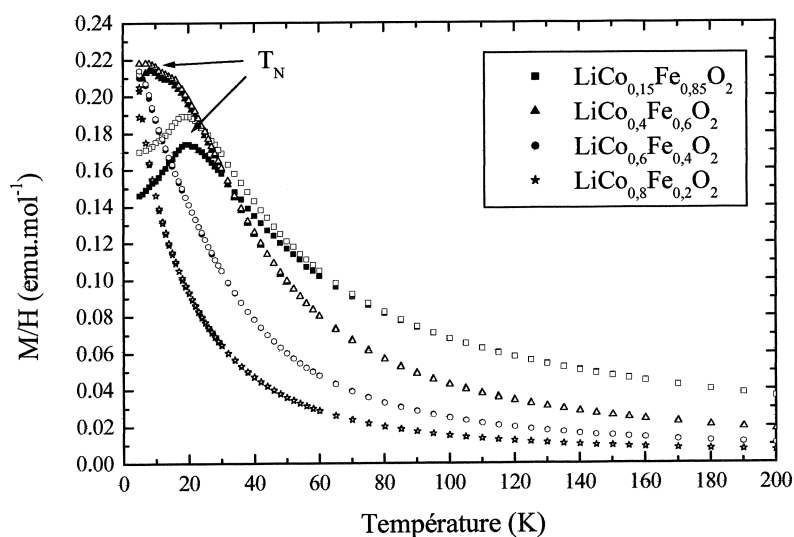


Fig. 8-5 : Dépendance en température de  $M/H$  pour les composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ) sous 100 mT. Les symboles ouverts et fermés représentent les mesures en FC et ZFC respectivement.

Nous rappelons que le moment effectif se définit par

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \left( \frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (8.2)$$

où  $k_B$ ,  $N_A$  et  $\mu_B$  sont respectivement la constante de Boltzmann, le nombre d'Avogadro et le ma-

gnéon de Bohr. La constante de Curie  $C$  est une fonction linéaire de  $x$  et peut se mettre sous la forme  $C(x) = C_0(1 - x)$  où  $C_0$  correspond au composé  $\text{LiFeO}_2$  dont les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont dans l'état haut spin  $S=5/2$  (voir figure 8-8).

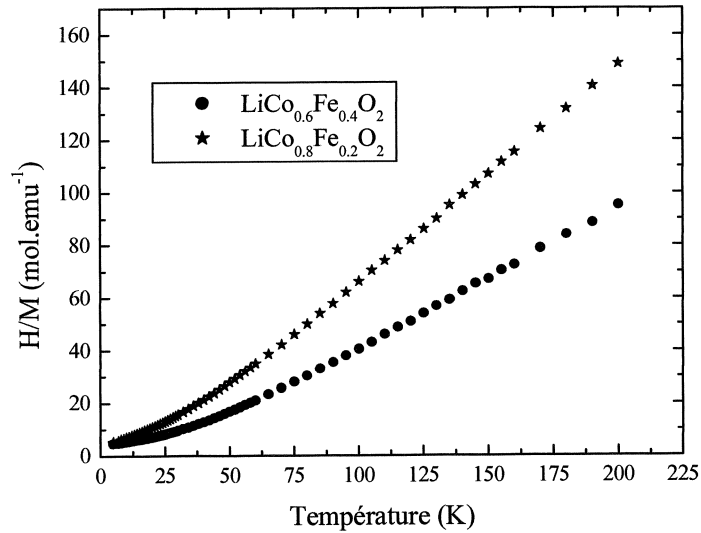


Fig. 8-6 : Dépendance en température de  $H/M$  mesuré sous 100 mT pour les composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  avec  $x = 0.6$  et  $0.8$ .

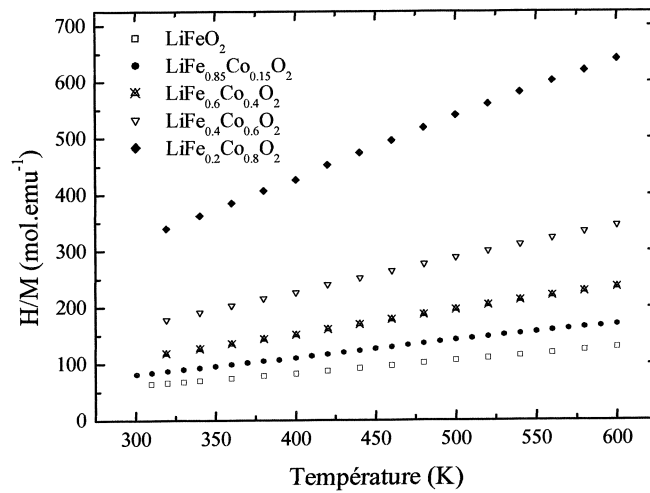


Fig. 8-7 : Dépendance en température de  $H/M$  mesuré sous 2 T dans le régime haute température pour  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ .

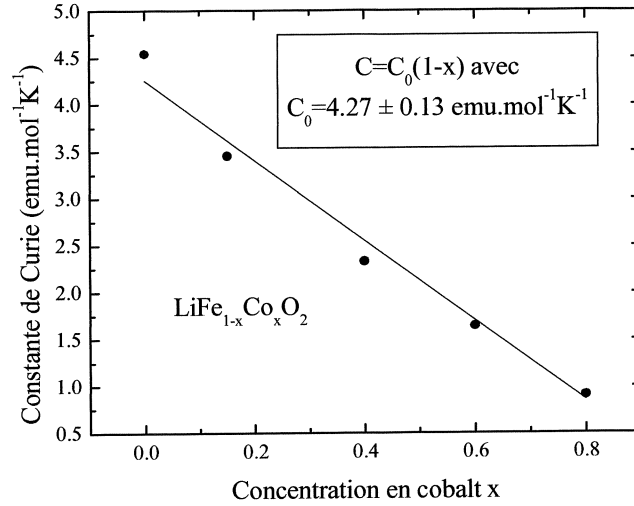


Fig. 8-8 : Constantes de Curie dérivées des mesures de susceptibilité à haute température pour les échantillons  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Les valeurs correspondent à l'état haut spin du  $\text{Fe}^{3+}$   $S=5/2$  et bas spin du  $\text{Co}^{3+}$   $S=0$ .

Ce comportement linéaire indique que dans toute la gamme de composition  $0 \leq x \leq 1$  les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , en environnement octaédrique, sont respectivement dans les configurations  $t_{2g}^3 e_g^2$  avec  $S=5/2$  et  $t_{2g}^6 e_g^0$  avec  $S=0$ . La contribution orbitale au moment total est négligeable : les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont dans un état S avec  $L = 0$ , et les ions  $\text{Co}^{3+}$  ont leur moment orbital bloqué par le champ cristallin. Ces résultats sont en bon accord avec les études précédentes sur  $\text{LiFeO}_2$  [12, 13, 15] et  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  [16]. Les valeurs positives de  $\theta$  indiquent la présence d'interactions ferromagnétiques dominantes dans tous les échantillons.

La courbe d'aimantation à 4 K de  $\text{LiFeO}_2$  est reportée figure 8-9. Nous observons un changement de pente de la courbe  $M(H)$  autour de 6 T, mis en évidence par un maximum de susceptibilité  $dM/dH$  (voir insert de la figure 8-9). Pour la première fois la saturation magnétique est atteinte à 20 T et le moment à saturation  $M_S = 4.15 \mu_B/Fe$  est un peu inférieur à la valeur attendue pour des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'état haut spin ( $5 \mu_B/Fe$ ). La courbe d'aimantation du  $\text{LiFeO}_2$  à 4 K ne présente ni hystérésis ni aimantation rémanente qui signaleraient la présence d'impuretés magnétiques.

La figure 8-10 montre la dépendance en température de  $M/H$  sous différents champs autour 6 T. Pour estimer  $H_{SF}$ , nous avons déterminé la valeur du champ à partir duquel le rapport  $M/H$  ne décroît plus en dessous de  $T_N$ . En effet, pour  $H > H_{SF}$  et  $T < T_N$  le susceptibilité est constante car tous les moments sont en configuration transverse. Nous observons la transition à  $H_{SF} = 6.5 \pm 0.2$  T.

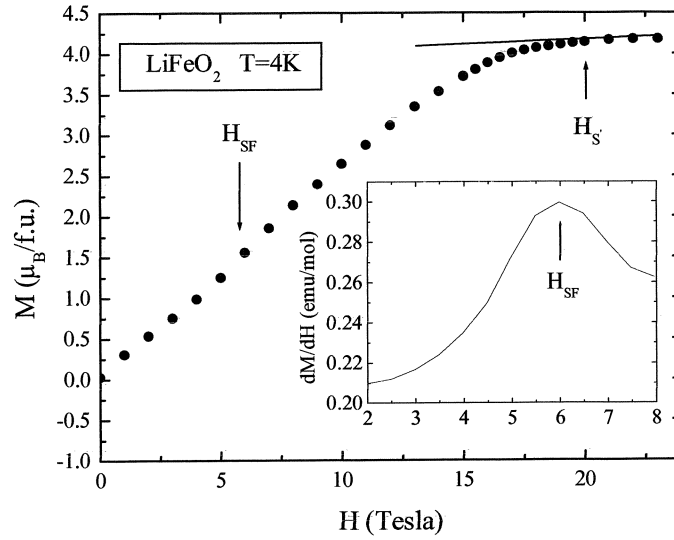


Fig. 8-9 : Courbe d'aimantation du composé  $\text{LiFeO}_2$  à 4 K. La saturation magnétique est atteinte pour  $H_S = 20$  T. La valeur  $M_S = 4.2\mu_B/\text{Fe}$  est légèrement inférieure à celle attendue pour des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'état haut spin  $S=5/2$ . La susceptibilité  $dM/dH$  proposée en insert présente une anomalie au champ de spin-flop  $H_{SF}$ .

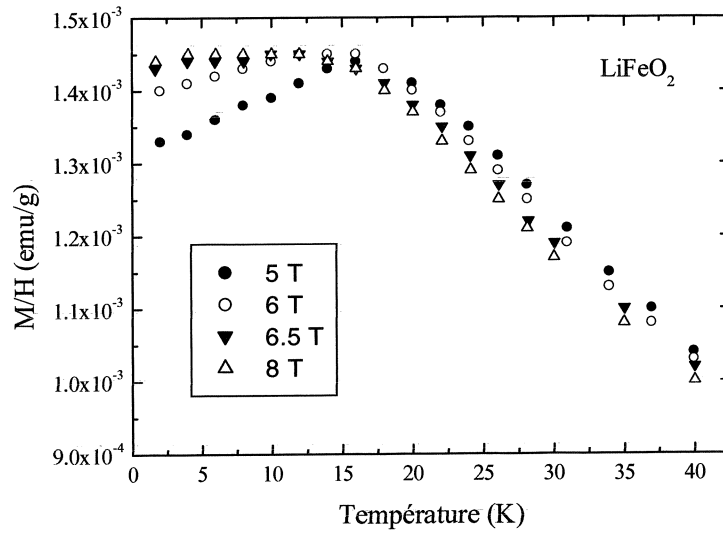


Fig. 8-10 : Dépendance en température de  $M/H$  mesuré sous différents champs magnétiques pour le composé  $\text{LiFeO}_2$ . Le champ de spin-flop est estimé à  $H_{SF} = 6.5$  T.

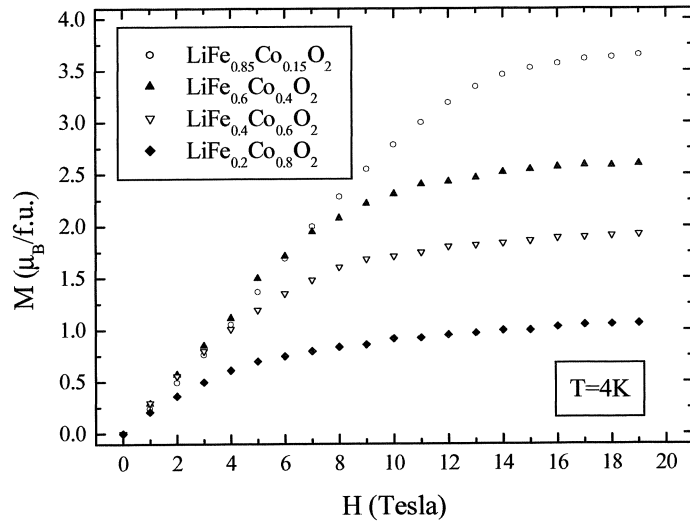


Fig. 8-11 : Courbes d'aimantation à 4 K des composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ).

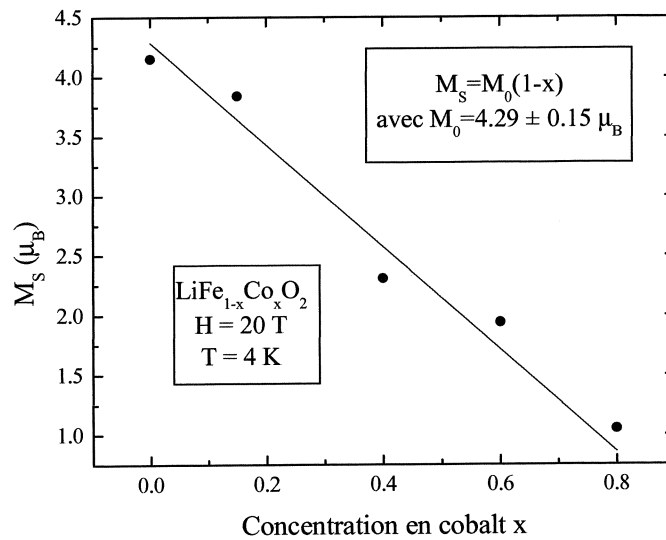


Fig. 8-12 : Aimantation à saturation mesurée à 20 T et à 4 K des composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). Les valeurs sont en bon accord avec l'état haut spin du  $\text{Fe}^{3+}$   $S=5/2$  et bas spin du  $\text{Co}^{3+}$   $S=0$ .

Formule	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	Const. Curie (CGS)	$\mu_{eff}/\mu_B$	M à 20 T ( $\mu_B/\text{form.}$ )
LiFeO <sub>2</sub>	+20	+21.6	4.54	6.03	4.15
LiFe <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	+19	+38.3	3.43	5.36	3.66
LiFe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	+8	+45.3	2.33	4.32	2.31
LiFe <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>		+27.4	1.64	3.62	1.94
LiFe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>		+14.3	0.9	2.68	1.05

Table 3 : Températures de Néel et de Weiss, constante de Curie, moment effectif et aimantation à 20 T et à 4 K des échantillons LiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

Les courbes d'aimantation à 4 K des composés LiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ) sont présentées figure 8-11. La saturation, atteinte pour tous les échantillons, peut se mettre sous la forme  $M_S = M_0(1-x)$  où  $M_0$  le moment à saturation du LiFeO<sub>2</sub>. Ce résultat est encore une fois en bon accord avec l'état haut spin du Fe<sup>3+</sup> avec S=5/2 et l'état bas spin du Co<sup>3+</sup> avec S=0 (voir figure 8-12). La présence des ions Fe<sup>3+</sup> sur le site 3a du Li devrait créer de fortes interactions de superéchange à 180° du type  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  [21] à l'instar du Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> [22]. Curieusement, les ions Fe<sup>3+</sup> semblent moins efficaces que les ions Ni<sup>2+</sup> pour générer des clusters ferrimagnétiques car dans aucun échantillon nous n'avons observé de courbure en bas champ ou d'aimantation rémanente à 4 K.

## 8.4 Discussion

Nous allons nous focaliser dans un premier temps sur les propriétés magnétiques du composé LiFeO<sub>2</sub>. Nous verrons ensuite de quelle manière la substitution du fer par du cobalt modifie les interactions d'échange. Pour essayer de prévoir la nature des interactions dans LiFeO<sub>2</sub>, nous allons utiliser les règles de GKA, même si le cas des ions d<sup>5</sup> n'est pas très favorable aux prédictions théoriques.

Dans les couches de FeO<sub>2</sub> il n'y a que des liaisons  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  à 90° tandis qu'entre ces couches il existe des liaisons entre Fe<sup>3+</sup> formant un angle de 180° via des ions d'oxygène. La présence d'ions Fe<sup>3+</sup> interfeuilletés génèrent à la fois des interactions  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  à 90 et 180°. Les interactions à 90° sont faibles mais peuvent être en principe F ou AF. Lorsque l'interaction met en jeu l'orbitale  $t_{2g}$  d'un cation avec l'orbitale  $e_g$  d'un l'autre, l'échange est plutôt AF. Par contre, l'échange via les mêmes orbitales des deux cations est en général F. Le ferromagnétisme est en fait souvent observé expérimentalement. Pour les interactions à 180°, parmi la grande multiplicité des termes potentiels d'échange dans le cas d<sup>5</sup>, la contribution AF  $|3z^2 - r^2\rangle - |3z^2 - r^2\rangle$  entre ions  $Fe^{3+}$  doit être dominante [23, 24]. Si les conditions du modèle semicovalent sont satisfaites [25, 26], les excitations virtuelles entre les orbitales O 2p pleines et les orbitales hybrides des ions Fe<sup>3+</sup> produiront encore une interaction d'échange AF [21]. Néanmoins,

la présence des interactions F à 90° et des termes F dans l'échange à 180° peuvent réduire sensiblement l'interaction entre les ions Fe<sup>3+</sup> interfeuilletés et les ions Fe<sup>3+</sup> des plans de Fe adjacents. Les interactions entre plans doivent être AF mais très faibles car la couche de Li isole bien les couches magnétiques.

Ces considérations, ainsi que l'allure de la courbe d'aimantation et la valeur positive de la température de Weiss, suggèrent que LiFeO<sub>2</sub> doit avoir la même structure magnétique AF de type A que NaNiO<sub>2</sub>, à savoir des plans F faiblement couplés AF [27, 28].

D'après la théorie du champ moléculaire décrite au chapitre 3 pour un modèle à deux sous-réseaux, en notant  $H_E$  le champ d'échange entre les deux sous-réseaux et  $H_A$  le champ d'anisotropie, les champs caractéristiques sont donnés par les équations

$$\begin{cases} H_{SF} &= \sqrt{2H_E H_A - H_A^2} \\ H_{S'} &= 2H_E + H_A \end{cases} \quad (8.3)$$

où  $H_{SF}$  est le champ de spin flop et  $H_{S'}$  le champ de nécessaire à la complète saturation de l'échantillon. A partir de nos mesures (voir figures 8-9 et 8-10), nous obtenons  $H_{SF} = 6.5 \pm 0.2$  T et  $H_{S'} = 20 \pm 0.5$  T. En résolvant le système d'équations 8.3 il vient  $H_E = 8.5 \pm 0.5$  T et  $H_A = 3 \pm 0.5$  T. L'anisotropie magnétocristalline est d'origine purement dipolaire car dans LiFeO<sub>2</sub> les ions Fe<sup>3+</sup> sont dans un état S avec  $L = 0$ . Le spin élevé  $S=5/2$  et l'arrangement compact des ions Fe<sup>3+</sup> peuvent expliquer cette forte valeur de  $H_A$ .

Nous sommes maintenant capables de calculer les valeurs des couplages magnétiques. Chaque ion Fe<sup>3+</sup> possède six Fe<sup>3+</sup> premiers voisins dans le même plan et trois dans chacun des deux plans adjacents. L'échange entre plans peut s'exprimer à l'aide de l'intégrale d'échange  $J_{AF}$  définie pour une paire d'ions Fe<sup>3+</sup> [24] :

$$E_{exchange} = -2J_{AF} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (8.4)$$

$J_{AF}$  peut être déterminé à partir de  $H_E$  par

$$g\mu_B H_E = 12J_{AF} S \quad (8.5)$$

On obtient

$$\frac{J_{AF}}{k} = -0.38 \pm 0.05 \text{ K} \quad (8.6)$$

Nous avons déjà commenté cette valeur assez faible de  $J_{AF}$  en soulignant que les couches de Fe sont isolées par une couche de Li non magnétique. L'état haut spin du Fe<sup>3+</sup> avec  $S=5/2$  a été confirmé par les mesures de susceptibilité et d'aimantation à haut champ.

Ces mêmes mesures montrent que le cobalt, pour les échantillons  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , est dans l'état bas spin avec  $S=0$ . Le composé limite  $\text{LiCoO}_2$  est bien entendu diamagnétique [29]. Curieusement, la température de Weiss augmente lorsque les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont partiellement remplacés par ces ions  $\text{Co}^{3+}$  diamagnétiques. La figure 8-13 montre l'évolution de  $\theta$  en fonction de  $x$ , la concentration en cobalt dans  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Nous observons deux régimes bien distincts. Le phénomène de dilution magnétique attendu lors de la substitution du fer par le cobalt non magnétique ne se fait réellement sentir qu'à partir de  $x = 0.4$  où  $\theta(x)$  diminue continuellement pour finalement atteindre zéro pour  $x = 1$  ( $\text{LiCoO}_2$ ). Par contre, dans la région  $0 \leq x \leq 0.4$ , l'augmentation de  $\theta$  avec  $x$  indique que ce phénomène de dilution est compensé par le renforcement sensible des interactions ferromagnétiques dans les plans. L'allure de la courbe  $\theta(x)$  en  $x(1-x)$  suggère qu'il existe une relation directe entre le comportement magnétique des composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  et le nombre de liaisons  $Fe-O-Co$  (proportionnel à  $x(1-x)$ ) dans les plans 3b. L'augmentation du couplage F moyen peut être simplement compris en terme de contraction locale du réseau autour des ions  $\text{Co}^{3+}$  car les interactions de superéchange dépendent très fortement de la distance. En effet, le faible rayon ionique du  $\text{Co}^{3+}$  ( $0.545\text{\AA}$ ) par rapport à celui du  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645\text{\AA}$ ) induit la diminution des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  lorsque  $x$  augmente (voir figure 8-2). Une augmentation similaire de  $\theta$  a également été observée lors de la substitution du Ni par le Co dans  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [30, 31]. Ce comportement n'avait toutefois pas été commenté. Au contraire, si nous introduisons un ion non magnétique plus gros que l'ion substitué, comme du Mg dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , alors la température de Weiss diminue immédiatement et tend rapidement vers zéro [32].

Parce que le désordre cationique observé en diffraction des RX ne semble pas induire de clusters ferrimagnétiques à l'instar du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , nous pouvons utiliser un modèle de champ moléculaire très simple à deux sous-réseaux avec une distribution aléatoire des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ . Afin d'estimer la valeur des différents couplages dans  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , nous introduisons tout d'abord les intégrales d'échange  $J_{F1}$  et  $J_{AF}$  qui caractérisent respectivement les couplages F dans les plans et AF entre les plans du  $\text{LiFeO}_2$ . Ensuite, si l'on veut tenir compte de la contraction des distances  $Fe-O$  autour des ions Co, nous devons introduire un nouveau couplage F  $J_{F2}$ . En utilisant les formules réelles des matériaux données dans la table 3, l'aimantation totale dans la limite haute température peut s'écrire

$$M_{tot} = g\mu_B (1-x) \langle S_{tot} \rangle = g\mu_B (1-x) \{ \langle S_1 \rangle + \langle S_2 \rangle \} \quad (8.7)$$

où  $\langle S_i \rangle$  est la valeur du spin moyen du sous-réseau  $i$  et  $g$  le facteur gyromagnétique. Les intégrales d'échange, pondérées par les concentrations, interviennent dans l'expression des champs locaux (en unités



d'énergie) agissant sur les spins des sous-réseaux 1 et 2

$$\begin{cases} H_1 = g\mu_B H + 2z(1-x) \{ (1-x)J_{AF} \langle S_2 \rangle + [(1-x)J_{F1} + xJ_{F2}] \langle S_1 \rangle \} \\ H_2 = g\mu_B H + 2z(1-x) \{ [(1-x)J_{F1} + xJ_{F2}] \langle S_2 \rangle + (1-x)J_{AF} \langle S_1 \rangle \} \end{cases} \quad (8.8)$$

où  $z$ , le nombre de premiers voisins, est égal à 6. En suivant la procédure décrite au chapitre 3, nous trouvons que l'aimantation totale peut se mettre sous la forme suivante

$$M_{tot} = g\mu_B(1-x) \langle S_{tot} \rangle = \frac{C}{T - \theta} \quad (8.9)$$

où  $C$  est la constante de Curie

$$C = 2 \frac{g^2 \mu_B^2 (1-x) S(S+1)}{3k} \quad (8.10)$$

et  $\theta$  la température de Weiss

$$\theta = \frac{2}{3k_B} (1-x) [6(1-x)(J_{F1} + J_{AF}) + 6xJ_{F2}] S(S+1) \quad (8.11)$$

Pour le composé  $\text{LiFeO}_2$  nous retrouvons l'expression classique d'un AF à deux sous-réseaux car alors  $J_{F2}$  n'intervient pas. A partir de cette expression, et en prenant la valeur de  $J_{AF}$  et de  $\theta$  pour  $\text{LiFeO}_2$ , nous obtenons facilement  $J_{F1} = +1 \pm 0.05$  K. Il ne nous reste plus que le paramètre  $J_{F2}$  que nous pouvons ajuster en utilisant la courbe  $\theta(x)$ . La meilleure simulation donne  $J_{F2} = +3.5 \pm 0.5$  K (voir figure 8-13). Les couplages dans les plans  $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_2$  sont donc bien F. Lorsque le nombre d'ions Co devient prédominant ( $x > 0.4$ ) le système ne s'ordonne plus mais des interactions F à courte distance subsistent (voir figure 8-6). La distribution aléatoire des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les couches induit la présence de couplage  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$  même pour les faibles concentrations en fer. L'expression de la température de Néel, que nous avons déjà obtenue au chapitre 3 en écrivant qu'à  $T_N$  une aimantation spontanée existe en l'absence de champ appliqué, est donnée par

$$T_N = \frac{2}{3k_B} (1-x) [6(1-x)(J_{F1} - J_{AF}) + 6xJ_{F2}] S(S+1) \quad (8.12)$$

En remplaçant dans cette équation 8.12 les valeurs obtenues précédemment il vient  $T_N = +48$  K pour  $\text{LiFeO}_2$ , soit environ deux fois la valeur mesurée (définie par le maximum de la courbe  $M(T)/H$ ). Ceci montre le rôle important des interactions F à courte distance dans les plans de Fe qui se signalent par un écart à la loi de Curie-Weiss bien au dessus de  $T_N$ . Il est connu que le modèle de champ moléculaire ne permet pas de donner une bonne estimation de  $T_N$  lorsque les fluctuations sont importantes.

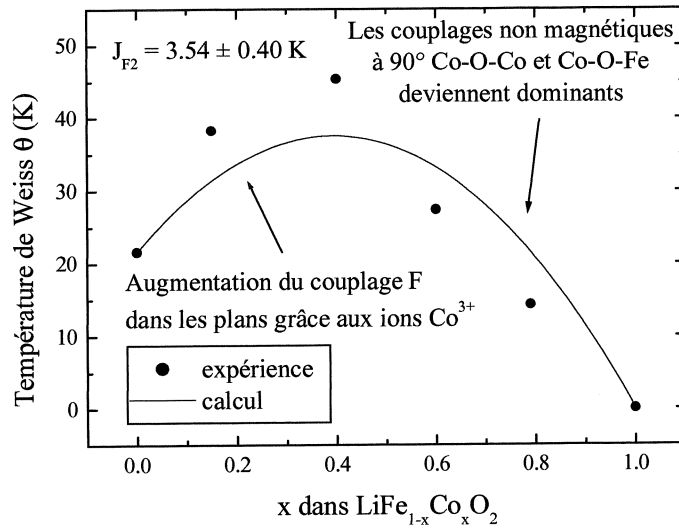


Fig. 8-13 : Température de Weiss  $\theta$  des composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  en fonction de la concentration en cobalt  $x$ . La courbe continue est la meilleure simulation obtenue à l'aide du modèle de champ moléculaire donné dans le texte. Nous en déduisons la valeur du couplage  $J_{F2} = +3.54$  K.

La valeur de la température de Weiss  $\theta = +21$  K pour  $\text{LiFeO}_2$  est en bon accord avec les mesures récentes de Tabuchi et al. qui obtiennent  $+19$  K [15]. Ces mêmes auteurs ont montré que  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  est également un AF avec  $T_N = +11$  K, mais que contrairement aux mesures de Ichida et al. ( $\theta = -10$  K) [33], leur température de Weiss est positive ( $+7$  K) à l'instar de  $\text{LiFeO}_2$  [13]. Les structures magnétiques des composés  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  et  $\text{LiFeO}_2$  sont donc probablement similaires. Le point de Néel plus élevé pour  $\text{LiFeO}_2$  peut être une conséquence de la différence de distance entre couches de  $\text{FeO}_2$  car le paramètre de maille  $c$  de  $\text{LiFeO}_2$  ( $14.53$  Å) est bien plus petit que celui de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $16.10$  Å). Il faut noter que dans  $\text{LiFeO}_2$ , malgré la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  interfeuilletés, nous n'avons détecté ni cluster ferrimagnétique ni signature d'un comportement de type verre de spin, contrairement à  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Nous verrons au prochain chapitre que la substitution des ions Ni interfeuilletés par des ions Fe dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  tend à diminuer le nombre de clusters. Ainsi, d'une manière générale, les ions Fe semblent moins efficaces dans ces systèmes que les ions Ni pour créer des clusters magnétiques. Une étude de la structure magnétique des phases  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  par diffraction neutronique est en cours pour confirmer ces résultats.

## 8.5 Conclusion

Pour la première fois, toute la solution solide  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  avec la structure type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  a pu être synthétisée. Nos mesures montrent que la présence d'une petite quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site 3a

du Li n'a pas d'effet sur les propriétés magnétiques de ces phases.  $\text{LiFeO}_2$  est un AF qui s'ordonne en dessous de 20 K. A 4 K, nous observons une transition métamagnétique à 6.5 T et la saturation à 20 T. Les couplages magnétiques valent +1 K dans les plans et  $-0.38$  K entre les plans. La substitution des ions Fe par les ions Co non magnétiques induit une contraction du réseau et donc une augmentation locale de l'interaction  $Fe - O - Fe$  dans les plans qui atteint +3.5 K. L'étude en cours de la structure magnétique des phases  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  par diffraction neutronique devrait nous permettre de préciser tous ces résultats. Le comportement magnétique de  $\text{LiFeO}_2$  est très proche de celui de  $\text{NaNiO}_2$ , même lors de la substitution des ions Fe(Ni) par du cobalt. La connaissance des couplages entre ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sera utile pour interpréter le comportement magnétique de phases isomorphes comme  $\text{Li}(\text{Ni,Fe})\text{O}_2$ .

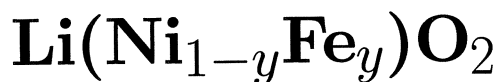
# Bibliographie

- [1] M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 20, 1137 (1985).
- [2] J.R. Dahn, U.V. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics* 44, 87 (1990); J.R. Dahn, U.V. von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2207 (1991).
- [3] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1751 (1993).
- [4] M. Broussely et al., *J. Power Sources* 43, 209 (1993); *ibid.* 54, 109 (1995).
- [5] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochem. Acta* 38, 1221 (1993).
- [6] R. Kanno et al, *J. Solid State Chem.* 110, 216 (1994).
- [7] W.Ebner, D. Fouchard, L. Xie, *Solid State Ionics* 69, 238 (1994).
- [8] J.C. Anderson, M. Schieber, *J. Phys. Chem. Solids* 25, 961 (1964).
- [9] B. Fuchs, S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics* 68, 279 (1994).
- [10] M. Holzapfel, A. Ott, C. Haak, soumis à *J. Solid State Chem.*
- [11] T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, *Solid State Ionics* 79, 227 (1995) .
- [12] M. Tabuchi, C. Masquelier, T. Takeuchi, K. Ado, I. Matsubara, T. Shirane, R. Kanno, S. Tsutsui, S. Nasu, H. Sakaebe, O. Nakamura, *Solid State Ionics* 90, 129 (1996) .
- [13] M. Tabuchi, S. Tsutsui, C. Masquelier, R. Kanno, K. Ado, I. Matsubara, S. Nasu, H. Kageyama, *J. Solid State Chem.* 140, 159 (1998).
- [14] K. Ado, M. Tabuchi, H. Kobayashi, H. Kageyama, O. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* L177, 144 (1997).
- [15] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, I. Matsubara, H. Kageyama, M. Wakita, S. Tsutsui, S. Nasu, Y. Takeda, C. Masquelier, A. Hirano, R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 141, 554 (1998).
- [16] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, C. Masquelier, M. Yonemura, A. Hirano, R. Kanno, *J. Mater. Chem.* 9, 199 (1999).

- [17] E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau, A. Ott, *J. Solid State Chem.*, accepté.
- [18] E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau, A. Ott, *J. Magn. Magn. Mat.*, accepté.
- [19] J. Rodríguez-Carjaval, *Physica B* 192, 55 (1993).
- [20] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32, 751 (1976).
- [21] J.B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond* (Interscience-Wiley, New-York, 1963).
- [22] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Europ. Phys. J. B* 16, 37 (2000).
- [23] M.A. Gilleo, *Phys. Rev.* 109, 777 (1958).
- [24] P.W. Anderson, *Solid State Physics* 14, 99 (1963).
- [25] J.B. Goodenough, A.L. Loeb, *Phys. Rev.* 98, 391 (1955).
- [26] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100, 564 (1955).
- [27] P.F. Bongers, U. Enz, *Solid State Com.* 4, 153 (1966).
- [28] E. Chappel, M.D. Nunez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice, *Europ. Phys. J. B*, accepté.
- [29] T.A. Hewston, B.L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* 48, 97 (1987).
- [30] C. Delmas, I. Saadoune, P. Dordor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 244, 337 (1994).
- [31] I. Saadoune, C. Delmas, *J. Solid State Chem.* 136, 8 (1998).
- [32] C. Pouillier et al., conférence du GFECI 99 (Noirmoutier, France 1999).
- [33] T. Ichida, T. Shinjo, Y. Bando, T. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 29, 95 (1970).

## Chapitre 9

# Magnétisme et distribution cationique dans les composés



### 9.1 Introduction

En 1990, Sony a commercialisé pour la première fois une batterie au  $\text{LiCoO}_2$  [1]. Or, pour des raisons de coût et de performances électrochimiques, le composé  $\text{LiNiO}_2$  semble offrir aujourd'hui le plus de potentialité par rapport à  $\text{LiCoO}_2$ . Afin d'améliorer la stabilité thermique du nickelate en charge et de limiter les phénomènes de vieillissement et de pertes de capacité en cyclage, de nombreuses substitutions cationiques ont été entreprises. Par exemple, la substitution du nickel par du cobalt permet d'augmenter le caractère 2D des matériaux et donc d'améliorer les performances électrochimiques [2-6]. Avec de l'aluminium, le nombre d'ions lithium que l'on peut extraire par voie électrochimique est limité, ce qui augmente la stabilité des phases désintercalées [7-9]. Les matériaux du type  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mg},\text{Ti})\text{O}_2$  sont très stables dans l'état oxydé et présentent de bonnes performances électrochimiques [10]. Les ions  $\text{Mg}^{2+}$ , qui ne participent pas aux processus redox, stabilisent la structure et évitent les variations de volume en cours de cyclage [11, 12]. Nous nous sommes intéressés au système  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  qui a été étudié pour la première fois par Reimers et al. en 1993 [13]. Ils ont montré d'une part que dans la gamme  $0 \leq y \leq 0.23$  les composés sont monophasés et de même structure que  $\text{LiNiO}_2$ , et d'autre part que la substitution du nickel par le fer diminue les performances électrochimiques. Une étude préliminaire réalisée par A.

Rougier à l'ICMC de Bordeaux a globalement confirmé ces résultats [7]. Kanno et al. ont ensuite réussi à synthétiser, par échange d'ions à partir de précurseurs au sodium, la solution solide dans tout le domaine de composition  $0 \leq y \leq 1$  [14]. Les phases substituées au fer sont très intéressantes d'un point de vue fondamental car la structure locale peut être examinée par spectroscopie Mössbauer. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les résultats des caractérisations structurales et Mössbauer des phases  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  réalisées par G. Prado et al. à l'ICMC de Bordeaux [15-17]. Nous verrons ensuite qu'une étude détaillée des propriétés magnétiques de ces phases permet de clarifier le rôle des ions fer et de préciser la distribution cationique [18].

## 9.2 Synthèse

Les différentes phases  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  ont été préparées par synthèse directe à partir d'oxydes ou par coprécipitation de phases précurseurs aux nitrates afin d'améliorer l'homogénéité. Dans le premier cas, un mélange de  $\text{NiO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est chauffé sous oxygène pendant 6h à  $600^\circ\text{C}$  puis 48h à  $800^\circ\text{C}$ . Dans le second cas, une solution de nitrate de fer et de nickel est précipitée par une solution de  $\text{LiOH}+\text{NH}_4\text{OH}$  [19]. Après un séchage sous vide à  $90^\circ\text{C}$ , le précipité est ensuite étuvé pendant 15h à  $110^\circ\text{C}$ , puis broyé et enfin chauffé sous courant d'oxygène pendant 5h à  $750^\circ\text{C}$ . En général, les différents produits de départ sont ajoutés en quantités stoechiométriques ( $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Fe})=1$ ). Cependant, afin d'obtenir des matériaux déficitaires en lithium, un ratio  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Fe}) \leq 1$  a parfois été utilisé. Dans d'autres cas, pour améliorer la stoechiométrie du matériau, un excès de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) a été ajouté. La caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et électrochimie n'a pas mis en évidence de différences significatives entre les matériaux issus de ces deux méthodes de synthèse.

## 9.3 Caractérisation structurale

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les phases lamellaires de formule  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  sont obtenues dans la gamme  $0 \leq y \leq 0.3$ . Pour des valeurs de  $y$  plus importantes ( $0.3 \leq y \leq 0.5$ ), la phase limite est mélangée avec une phase cubique qui reste la seule phase en présence pour  $y \geq 0.5$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Reimers et al. [13], à la différence près que la limite supérieure de la solution solide lamellaire est légèrement plus grande dans notre cas. Ceci est probablement la conséquence des conditions de synthèse différentes. Les diagrammes de diffraction des RX des phases purement lamellaires présentés figure 9-1 indiquent que les matériaux sont très bien cristallisés. La séparation des lignes de diffraction (018) et (110) soulignent d'ailleurs le caractère 2D de la structure.

La structure des phases lamellaires a été déterminée par analyse de Rietveld. Les matériaux cristallisent dans la structure type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> de groupe d'espace R $\bar{3}m$  (voir le schéma de la représentation pseudo-hexagonale au chapitre 5). La table 1 regroupe les paramètres de maille hexagonaux pour différentes concentrations en fer.

y	0.1	0.2	0.2	0.3
$a_{hex.}$ (Å)	2.8903(1)	2.8955(1)	2.9003(1)	2.9008(1)
$c_{hex.}$ (Å)	14.2607(7)	14.3017(9)	14.3142(11)	14.3417(15)
x	0.061(3)	0.084(7)	0.145(5)	0.074(5)

Table 1 : Paramètres de maille hexagonaux et quantité de cations 3d (x) dans l'espace interfeuillet des phases  $Li_{1-x}(Ni_{1-y}Fe_y)_{1+x}O_2$ .

A l'instar des composés  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ , un écart significatif à la stoechiométrie exacte a été mis en évidence. La formule réelle des matériaux est donc

$$Li_{1-x}(Ni_{1-y}Fe_y)_{1+x}O_2 \quad (9.1)$$

en accord avec les analyses chimiques. La quantité de cations x sur le site du Li (table 1) est plus grande que pour les matériaux non substitués ( $x = 0.02$ ) [20]. La diffraction des RX n'est pas sensible à la présence de Li dans les plans de Ni. Une étude par diffraction neutronique d'un composé très déficitaire en lithium  $Li_{1-x}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_{1+x}O_2$  a donc été entreprise afin de déterminer la distribution cationique. Les affinements de Rietveld des spectres de diffraction de neutrons donnent exactement les mêmes résultats que pour les RX, ce qui indique qu'il n'y a pas de Li sur le site du Ni. De même la quantité de cations 3d interfeuillets est identique à celle estimée par diffraction des RX.

Dans les phases  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ , nous avons déjà souligné que la présence des x ions  $Ni^{2+}$  interfeuillets induit, pour des raisons d'électroneutralité, l'existence de x ions  $Ni^{2+}$  dans les plans de Ni. Dans le cas des phases substituées au fer, les ions Fe ne peuvent pas être divalents en présence d'ions Ni trivalents [21]. Ainsi les cations interfeuillets sont soit des ions  $Ni^{2+}$  soit des ions  $Fe^{3+}$ . La différence de rayon ionique ( $r_{Ni^{2+}} = 0.69$  Å,  $r_{Fe^{3+}} = 0.645$  Å,  $r_{Li^+} = 0.76$  Å [22]) montre que les deux types de cations peuvent occuper le site du lithium, même si la présence d'ions  $Ni^{2+}$  est légèrement favorisée. Les facteurs de diffusion atomiques du Ni et du Fe sont trop proches pour que l'on puisse les distinguer par les techniques de diffraction classiques. Reimers et al. ont montré, par diffusion anormale des RX, que les deux types de cations sont présents sur le site de Li [13]. Cet aspect est fondamental d'un point de vue électrochimique, car la perte de réversibilité au cours du premier cycle, qui, dans le système  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ , est due à l'affaissement local de la structure lorsque l'ion Ni interfeuillet est oxydé, peut être affectée par la nature



du cation sur le site du Li [23]. La différence des rayons ioniques et des potentiels redox des ions Ni et Fe impliqués dans le processus électrochimique doit jouer un rôle important [21].

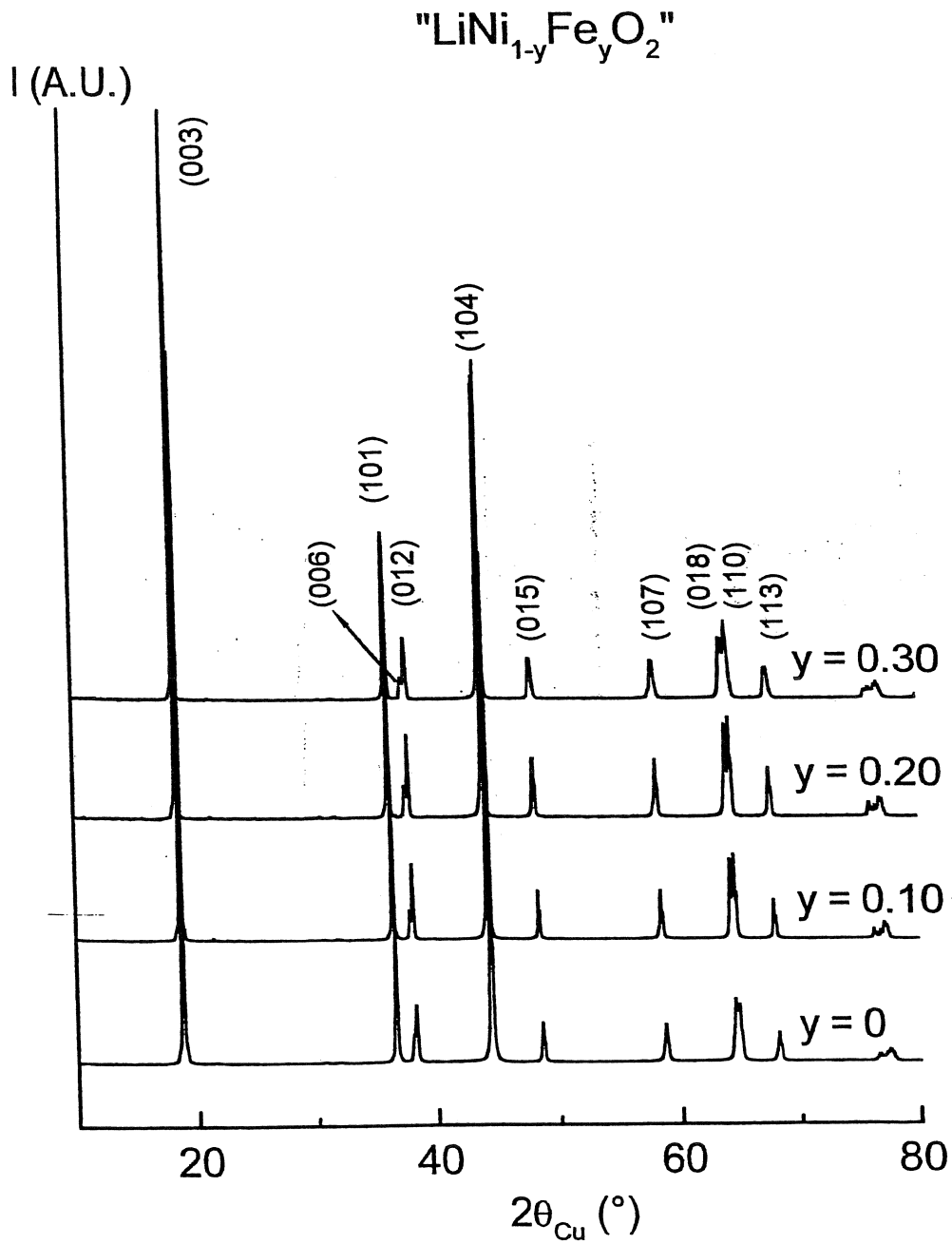


Fig. 9-1 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des phases  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  en fonction de la concentration en fer.

Une étude systématique par spectroscopie Mössbauer des phases lamellaires comparées aux phases cubiques et aux phases  $\text{NaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  strictement bidimensionnelles [24] a permis d'établir d'une part la valence 3+ des ions fer et d'autre part que le pourcentage d'ions fer sur le site du Li augmente avec le taux de fer dans le matériau et avec le taux  $x$  de cations 3d dans l'espace interfeuillet [15]. Etudions maintenant les propriétés magnétiques de ces phases lamellaires  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  afin de préciser, à l'instar de  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , la distribution cationique.

## 9.4 Magnétisme

Des mesures de susceptibilité et d'aimantation ont été réalisées sur une série d'échantillons lamellaires du type  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$ . Afin de mettre en évidence le rôle du fer, nous analyserons l'évolution des propriétés magnétiques des phases en faisant varier successivement la concentration en fer et le taux d'ions interfeuillets.

Considérons tout d'abord les échantillons  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.04, 0.08$  et  $0.17$  respectivement. Les courbes de susceptibilité AC obtenues sous  $0.2$  mT dans la gamme  $4$ - $250$  K sont présentées figure 9-2.

A l'instar des composés non substitués [25, 26], l'augmentation du nombre de cations 3d interfeuillets dans ces phases faiblement substituées (10%) déplace très fortement la pic de susceptibilité vers les hautes températures. Les courbes d'aimantation à  $4$  K ont la même allure que celles du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (figure 9-3), à savoir que la courbure à bas champ augmente sensiblement avec  $x$  et que les composés tendent alors vers un état ferro- (ou ferri-) magnétique ordonné. Le paramètre  $x$  semble déterminer le comportement magnétique de ces phases.

Considérons maintenant les courbes de susceptibilité AC de deux composés  $\text{Li}_{0.92}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1.08}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1$  et  $0.2$  (figure 9-4). L'augmentation de la concentration  $y$  en fer diminue de manière sensible la température du pic de susceptibilité. De plus, la courbure en bas champ de  $M(H)$  à  $4$  K est moins marquée pour le composé le plus riche en fer (figure 9-5). A taux de cations 3d interfeuillets constant, les interactions magnétiques tendent à diminuer lorsque la concentration en fer augmente. Ce résultat est confirmé par les mesures de susceptibilité AC (figure 9-6) sur les composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  ayant un écart à la stoechiométrie important ( $x$  environ  $0.16$ ). Ici encore la température du pic de susceptibilité diminue quand  $y$  augmente. Le composé  $y = 0.3$  semble d'ailleurs biphasé car un second pic d'intensité plus faible apparaît vers  $170$  K. A  $4$  K, ces phasesaturent d'autant plus vite que la concentration en fer est élevée. Cette saturation dès les bas champs est la signature de composés fortement ferro- (ferri-) magnétiques. Il faut noter qu'une petite susceptibilité perdure à haut champ. Un comportement analogue a été observé pour les phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  riches en nickel (voir chapitre 7).

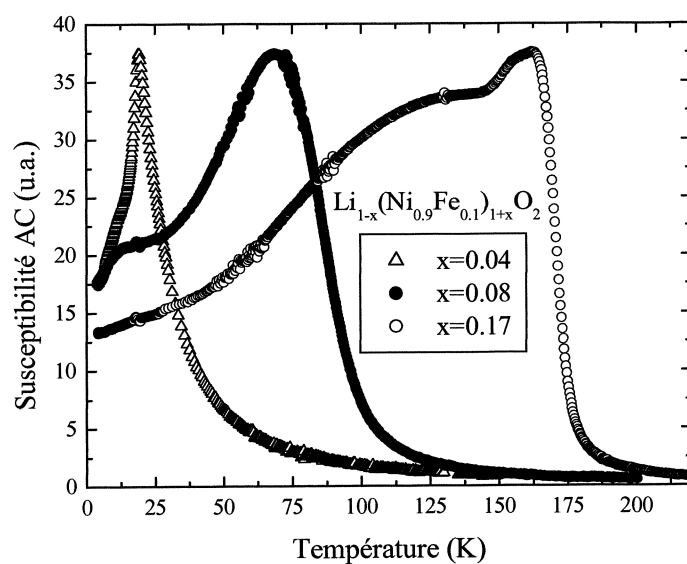


Fig. 9-2 : Susceptibilité AC normalisée des composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.04, 0.08$  et  $0.17$  respectivement.

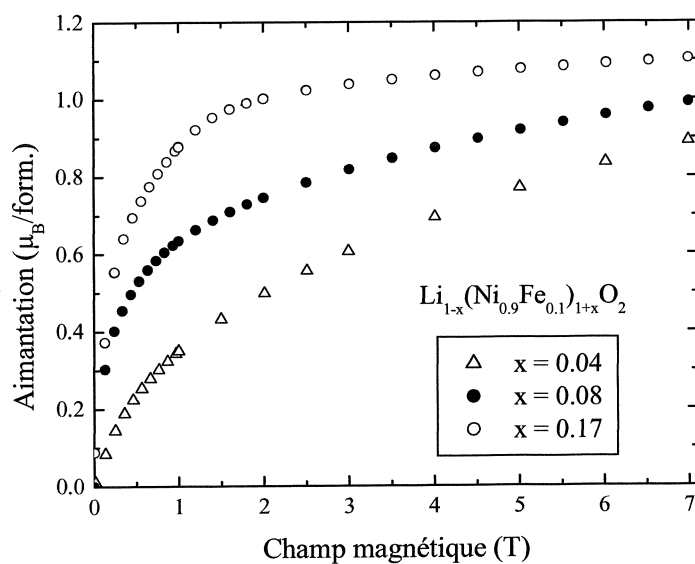


Fig. 9-3 : Courbes d'aimantation à 4 K des composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.04, 0.08$  et  $0.17$  respectivement.

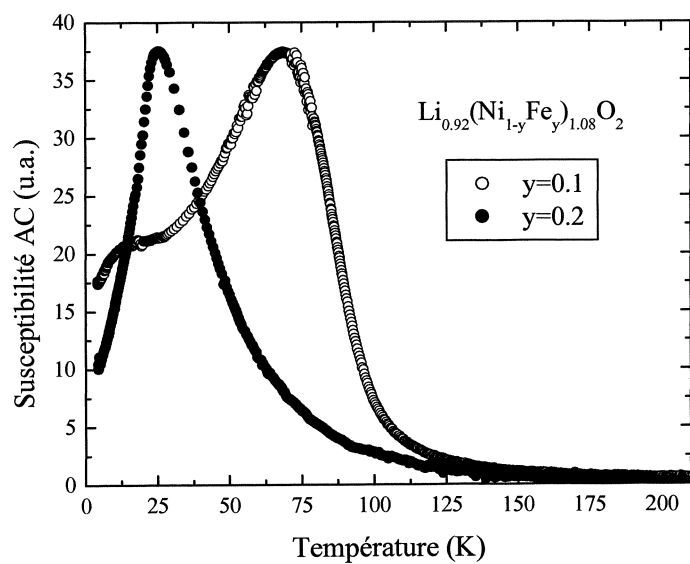


FIG. 9-1: Fig. 9-4 : Susceptibilité AC normalisée de deux composés  $\text{Li}_{0.92}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1.08}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1$  et  $0.2$ .

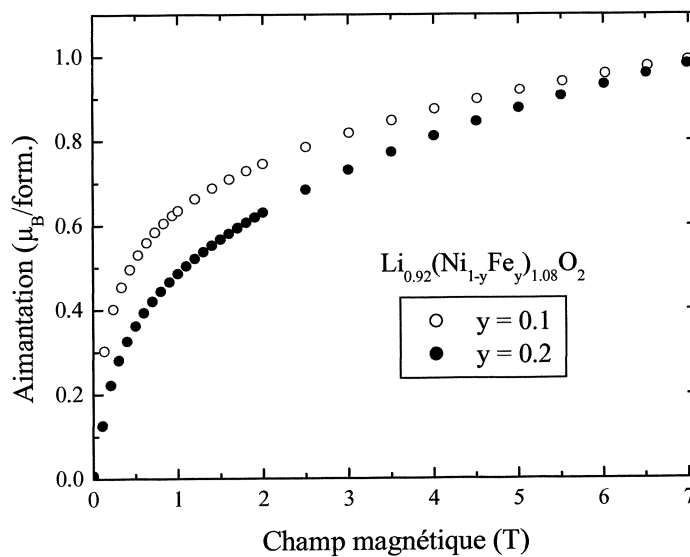


Fig. 9-5 : Courbes d'aimantation à 4 K des composés  $\text{Li}_{0.92}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1.08}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1$  et  $0.2$ .

Les mesures Mössbauer montrent que la valence du fer est exclusivement 3+. Deux configurations électroniques sont alors possibles dans un environnement octaédrique : l'état de bas spin  $t_{2g}^5 e_g^0$  avec  $S=1/2$  et l'état de haut spin  $t_{2g}^3 e_g^2$  avec  $S=5/2$ . Nous avons déjà mis en évidence que le composé limite  $\text{LiFeO}_2$  ne contient que des ions  $\text{Fe}^{3+}$  de spin  $S=5/2$  [27]. Ici, la hausse sensible de l'aimantation à 7 T lorsque la concentration  $y$  augmente indique que le fer est encore dans l'état haut spin (figure 9-7).

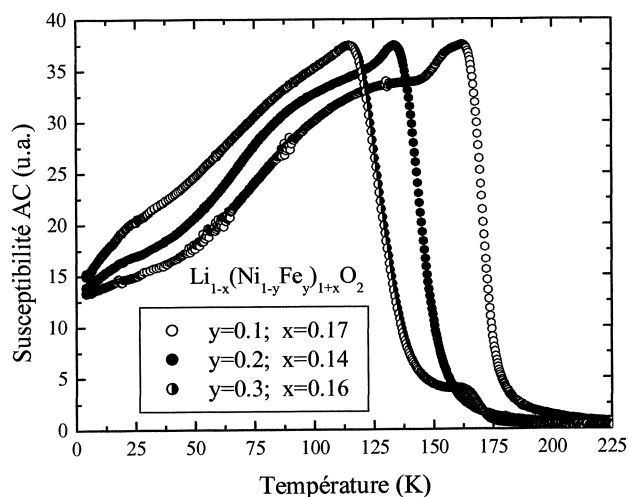


Fig. 9-6 : Susceptibilité AC normalisée des composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1, 0.2, 0.3$  et  $x$  environ 0.16.

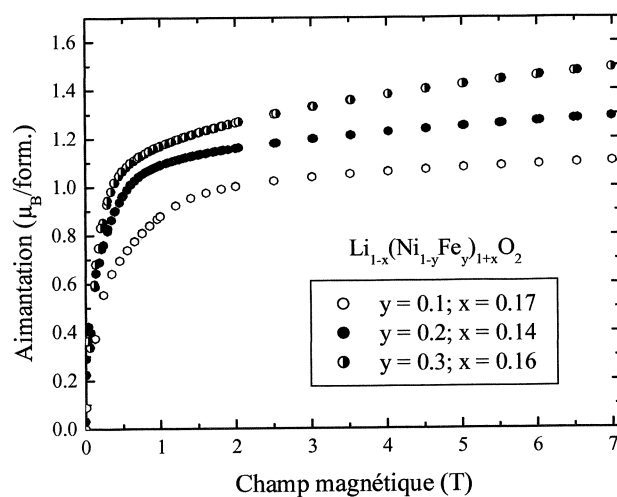
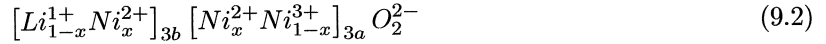


Fig. 9-7 : Courbes d'aimantation à 4 K des composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1, 0.2, 0.3$  et  $x$  environ 0.16.

## 9.5 Discussion

Les propriétés magnétiques des phases  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  s'analysent simplement si l'on considère le rôle fondamental des cations 3d interfeuillets. Rappelons tout d'abord quelques résultats concernant les phases non substituées. La formule effective de ces matériaux s'écrit



où 3b et 3a sont des positions particulières du groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ . Les ions  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont respectivement dans les configurations  $t_{2g}^6 e_g^1$  avec  $S=1/2$  et  $t_{2g}^6 e_g^2$  avec  $S=1$ . Dans les plans 3a de Ni, il n'y a que des couplages  $F \text{Ni}(3a) - O - \text{Ni}(3a)$  à  $90^\circ$  environ, alors que la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les plans 3b de Li introduit des interactions  $\text{AF Ni}(3b) - O - \text{Ni}(3a)$  à  $180^\circ$  très fortes. Pour relier deux ions  $\text{Ni}(3a)$  dans des plans de Ni adjacents (liaisons pleines entre plans dans la figure du cluster au chapitre 8), l'interaction  $\text{AF}$  s'applique deux fois, i.e.  $\text{Ni}(3a) - O - \text{Ni}(3b) - O - \text{Ni}(3a)$ . Le couplage effectif résultant entre ces ions  $\text{Ni}(3a)$  est donc  $F$  et tend à aligner parallèlement les plans de Ni. Comme indiqué sur le schéma du chapitre 8, la présence d'ions nickel interfeuillets induit donc des clusters ferrimagnétiques qui sont progressivement formés et orientés lorsque la concentration  $x$  augmente. Si la répartition de ces ions est uniforme dans le matériau, la percolation des clusters se produit pour  $x = 1/12$  [28]. Des domaines ferrimagnétiques avec de l'ordre à longue distance commencent alors à apparaître. Cela se traduit expérimentalement par une température d'ordre et une courbure en bas champ de  $M(H)$  à 4 K de plus en plus élevées. C'est exactement ce type de comportement que nous observons pour les échantillons  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{1+x}\text{O}_2$  avec  $x = 0.04, 0.08$  et  $0.17$  respectivement (figures 9-2 et 9-3). L'effet des clusters perdure donc lorsque l'on substitue un peu de nickel par du fer (10%).

Le comportement magnétique des composés  $\text{Li}_{0.92}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1.08}\text{O}_2$  avec  $y = 0.1$  et  $0.2$  permet de mettre en exergue le rôle du fer. La baisse de la température d'ordre (et de la courbure de  $M(H)$ ) lorsque  $y$  augmente indique une diminution du nombre de clusters, alors que le taux de cations 3d interfeuillets est constant. Ceci signifie simplement que le nombre d'ions de fer interfeuillets augmente avec  $y$  et que ces ions ne forment pas de clusters magnétiques. Nous avons en fait déjà signalé un tel comportement dans  $\text{LiFeO}_2$ , à savoir que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site du Li ne génèrent pas de ferro- (ferri-) magnétisme [27]. Or le cas du  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_2$  est encore moins favorable car les ions  $\text{Fe}^{3+}$  interfeuillets génèrent des interactions à  $180^\circ$  du type  $F e^{3+} - O - \text{Ni}^{3+}$  ( $F$  ou  $\text{AF}$ ) qui sont beaucoup plus faibles que les interactions  $\text{AF } F e^{3+} - O - F e^{3+}$  présentes dans  $\text{LiFeO}_2$  [29]. Ainsi, à l'instar des phases non substituées, c'est le taux de nickel interfeuillet qui impose le nombre de clusters et donc gouverne les propriétés magnétiques. Par contre, dans  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$ ,  $x$  n'est pas directement relié au nombre de clusters car le désordre cationique sur le site du Li augmente avec la concentration en fer. La diminution de la température

d'ordre pour des valeurs croissantes de  $y$  dans les composés  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$  pour un  $x$  d'environ 0.16 confirme cette augmentation du nombre d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  interfeuillet avec la concentration en fer. Ces résultats sont confirmés par les mesures de spectroscopie Mössbauer [15].

## 9.6 Conclusion

L'analyse combinée des propriétés magnétiques et structurales des phases  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_2$  lamellaires ( $y \leq 0.3$ ) a permis de préciser la distribution cationique et de dégager le rôle du fer. Des cations 3d sont présents en quantité non négligeable dans l'espace interfeuillet et la formule réelle des matériaux s'écrit  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$ . Le comportement magnétique de ces phases s'interprète facilement si l'on considère, en accord avec les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, que seuls les ions Ni interfeuillet créent des clusters magnétiques. Pour un taux de cations 3d interfeuillet donné, la diminution de la température d'ordre et donc du nombre de clusters lorsqu'on augmente la concentration en fer est alors simplement la conséquence de la hausse du taux de fer interfeuillet. Le magnétisme se révèle ainsi être un outil simple et puissant pour caractériser ces oxydes lamellaires.

# Bibliographie

- [1] Sony Lithium Ion Battery Performance Summary, JEC Batt. Newsletter 2, 31 (1994).
- [2] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, J. Power Sources 43-44, 595 (1993).
- [3] Zhecheva, R. Stoyanova, Solid State Ionics 66, 143 (1993).
- [4] A. Ueda, T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc. 141, 2010 (1994).
- [5] I. Saadoune, C. Delmas, J. Mater. Chem. 6, 193 (1996).
- [6] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, C. Delmas, Solid State Ionics 90, 83 (1996).
- [7] A. Rougier, thèse de l'Université de Bordeaux (1995).
- [8] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi, J. Electrochem. Soc. 142, 4033 (1995).
- [9] T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, A. Ueda, J. Power Sources 68, 131 (1997).
- [10] Y. Gao, M.V. Yakovleva, W.B. Ebner, Electrochem. Solid-State Lett. 1, 117 (1998).
- [11] C. Pouillierie, L. Groguenec, C. Delmas, Solid State Ionics (sous presse).
- [12] C. Pouillierie, L. Groguenec, P. Biensan, P. Willmann, C. Delmas, soumis à J. Electrochem. Soc.
- [13] J.N. Reimers, E. Rossen, C.D. Jones, J.R. Dahn, Solid State Ionics 61, 335 (1993).
- [14] R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba, Y. Kawamoto, J. Power Sources 68, 145 (1997).
- [15] G. Prado, thèse de l'Université de Bordeaux (2000).
- [16] G. Prado, E. Suard, L. Fournès, C. Delmas, soumis à J. Mater. Chem.
- [17] G. Prado, A. Rougier, L. Fournès, P. Willmann, C. Delmas, soumis à J. Electrochem. Soc.
- [18] E. Chappel, G. Prado, L. Fournès, G. Chouteau, C. Delmas, à paraître.
- [19] D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia, J.P. Pereira-Ramos, Solid State Ionics 91, 45 (1996).
- [20] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, J. Electrochem. Soc. 143, 1168 (1996).
- [21] C. Delmas, G. Prado, A. Rougier, E. Suard, L. Fournès, soumis à Solid State Ionics.
- [22] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B 25, 925 (1969).



- [23] C. Delmas, J.P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, P. Willmann, *J. Power Sources* 68, 120 (1997).
- [24] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, R. Kanno, *Mat. Res. Bull.* 29, 659 (1994).
- [25] A. Rougier, C. Delmas, G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1101 (1996).
- [26] A. -L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, C. Delmas, *Eur. Phys. J. B.* 7, 551 (1999).
- [27] E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau, A. Ott, *J. Solid State Chem.*, accepté.
- [28] M.D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas, *Europ. Phys. J. B* 16, 37 (2000).
- [29] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963).

# Chapitre 10

## Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre grandissant des oxydes magnétiques qui présentent un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Le couplage entre les degrés de liberté orbitaux et les spins, qui joue un rôle important dans les phénomènes de magnétorésistance colossale ou encore de supraconductivité à haute température, pourrait être à l'origine de la curieuse absence d'ordre magnétique et d'ordre orbital dans le composé  $\text{LiNiO}_2$ . Afin d'éclaircir ce point nous avons réalisé une étude approfondie des composés lamellaires  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

A partir de mesures aussi variées que la résonance électronique de spin, la diffraction neutronique, l'aimantation en champ fort ou la susceptibilité en champ faible, les principaux paramètres du  $\text{NaNiO}_2$  ont pu être déterminés.  $\text{NaNiO}_2$  est un composé antiferromagnétique (AF) de type A, avec un couplage Ferro (F)  $J_F = +13$  K entre les ions de Ni (avec  $S=1/2$ ) dans le même plan et un couplage AF  $J_{AF} = -1$  K entre les plans. A 4 K, il subit une transition de spin-flop (les spins basculent dans une configuration oblique) vers 1.8 T. La saturation à 10 T est atteinte pour la première fois. La valeur du gap AF extrapolée en champ nul de 52.5 GHz est en très bon accord avec les mesures d'aimantation. La transition structurale observée vers  $200^\circ\text{C}$  résulte d'une élongation coopérative des octaèdres  $\text{NiO}_6$  qui doit favoriser l'occupation de l'orbitale  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Cette hypothèse est confirmée par les valeurs propres  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  du tenseur  $g$  qui valent, à 200 K, respectivement 2.030 et 2.283. La présence simultanée d'un ordre magnétique et orbital F dans les plans de nickel indique que le blocage des degrés de liberté orbitaux provient de l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Ni}^{3+}$ .

Le comportement magnétique du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  est beaucoup plus complexe. La présence inévitable d'ions Ni excédentaires dans les plans de Li induit des clusters ferrimagnétiques qui sont progressivement formés et orientés lorsque la concentration  $x$  en nickel augmente. A partir d'une valeur critique

$x_c = 1/12$ , les clusters percolent et de l'ordre magnétique à longue distance est observé. Nous avons montré que l'anomalie de susceptibilité à 240 K, perceptible sous champ faible dans certains composés proches de la stoechiométrie, est la signature de zones riches en nickel. La très forte dépendance en  $x$  des propriétés magnétiques ainsi que ces problèmes d'inhomogénéités expliquent en partie la grande disparité des interprétations proposées quant à l'état fondamental du  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . A partir d'une étude systématique d'échantillons quasi-stoechiométriques homogènes très bien caractérisés, nous proposons le schéma suivant :

- L'interaction Ni-O-Ni à  $90^\circ$  dans les plans de nickel est F et vaut environ +10 K. Le réseau triangulaire n'est donc pas frustré et par conséquent  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  n'est pas un liquide de spin.

- Le comportement magnétique des phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  tend vers celui du  $\text{NaNiO}_2$  lorsque  $x$  tend vers zéro. L'interaction entre les plans est donc AF et  $\text{NaNiO}_2$  semble être un modèle pour le composé pur  $\text{LiNiO}_2$ , s'il existe.

- L'interaction F effective entre plans induite par les clusters entre en compétition avec l'interaction AF similaire à celle de  $\text{NaNiO}_2$  et donc génère de la frustration. Ce modèle permet d'expliquer l'évolution des différentes propriétés avec la concentration en nickel ainsi que le comportement du type verre de spin observé pour le composé quasi stoechiométrique  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  à basse température.

- L'effet Jahn-Teller semble être à l'origine de la levée de la dégénérescence orbitale des ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ), à l'instar du composé  $\text{NaNiO}_2$ , même si la distorsion des octaèdres  $\text{NiO}_6$  reste locale. En effet, nous avons montré que la séparation des lignes de résonance à basse température est d'origine magnétique.  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  n'est donc probablement pas un liquide orbital, dans le sens d'une occupation alternée résonante des orbitales. L'absence d'un effet JT macroscopique semble être reliée aux inhomogénéités ou aux effets stériques.

La seconde partie de la thèse est consacrée à l'étude de phases substituées. Les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ont été déterminées dans tout le domaine de composition ( $0 \leq x \leq 1$ ). A partir de mesures d'aimantation en très hauts champs et de susceptibilité en champ faible, nous avons montré que  $\text{LiFeO}_2$  est un AF qui s'ordonne à 20 K. Nous avons observé à 4 K une transition métamagnétique vers 6.5 T et la saturation à 20 T. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  interfeuillets ne semblent pas former de clusters magnétiques, contrairement au composé  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Les interactions magnétiques entre les ions de fer de spin  $S=5/2$  valent respectivement +1 K dans les plans et  $-0.38$  K entre les plans. La substitution du fer par le cobalt induit une contraction du réseau et une augmentation du couplage moyen F dans les plans qui atteint +3.5 K.

Enfin, l'analyse combinée des propriétés magnétiques et structurales des phases  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  la-

mellaires a permis de préciser la distribution cationique et de dégager le rôle du fer. Des cations 3d sont présents en quantité non négligeable dans l'espace interfeuillelet et la formule réelle des matériaux s'écrit  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1+x}\text{O}_2$ . Nous avons montré, pour un taux de cations 3d interfeuillelets donné, que la diminution de la température d'ordre et donc du nombre de clusters lorsqu'on augmente la concentration en fer est simplement une conséquence de la hausse du taux de fer interfeuillelet. Le magnétisme est ainsi un outil simple et puissant pour caractériser ces oxydes lamellaires.

L'étude des oxydes des métaux de transition en général et la physique orbitale en particulier sont plus que jamais des sujets d'actualité. En ce qui concerne les oxydes lamellaires de la famille  $\text{AMO}_2$ , nous pouvons dresser un bref inventaire des expériences qui restent encore à réaliser. Dans un premier temps, il serait satisfaisant d'observer de manière directe les structure magnétique des composés  $\text{NaNiO}_2$  et  $\text{LiFeO}_2$  par diffraction de neutrons. Ensuite des mesures de susceptibilité sous pression et des mesures d'EXAFS entre 2 et 800 K, pour suivre la distorsion des octaèdres  $\text{NiO}_6$  en température, devraient permettre de confirmer l'absence de frustration orbitale dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . Enfin, la faisabilité d'une observation directe de l'ordre orbital dans  $\text{NaNiO}_2$  par diffusion résonante des rayons X doit également être étudiée.

# Chapitre 11

## Annexe 1 - Techniques expérimentales

### 11.1 Mesures magnétiques

#### 11.1.1 Susceptibilité à bas champ : le squid rf

Le squid est le détecteur de champ magnétique le plus sensible. Il transforme une petite variation de flux difficile à détecter en une variation de tension mesurable. Le squid rf est constitué d'un circuit résonnant parallèle RLC alimenté à sa fréquence de résonance  $\omega/2\pi$  par un courant  $i = I_{RF} \sin \omega t$  et d'un anneau supraconducteur dans lequel est introduite une jonction Josephson (barrière isolante de l'ordre du nanomètre). A travers une telle barrière la cohérence de phase des paires de Cooper persiste : l'intérêt d'une telle jonction est ainsi d'abaisser le courant critique de l'anneau à quelques microampères. Le flux critique de l'anneau  $\phi_C = L_S \cdot i_C$ , où  $L_S$  est l'inductance de l'anneau, n'est alors que de quelques quanta de flux. La présence de l'anneau modifie la caractéristique  $V_T(I_{RF})$  du circuit résonnant qui n'est alors plus une droite (figure 11-1). En effet le courant qui passe dans l'inductance induit un flux alternatif dans l'anneau d'amplitude  $\phi_1$ . Quand  $\phi_1$  atteint  $\phi_C$  (pour un courant  $I_0$ ) il y a admission périodique d'un quantum de flux  $\phi_0$  puis expulsion de ce quantum de flux  $(2n+1)\pi/\omega$  plus tard. La tension aux bornes du circuit devient constante jusqu'à ce qu'il y ait admission puis expulsion d'un quantum de flux à chaque demi-période du courant  $\pi/\omega$ . Le courant de fonctionnement est donc choisi au milieu du plateau AB. Lorsqu'un flux continu  $\delta\phi$  est alors superposé au flux alternatif, le plateau sur la caractéristique se produit quand le flux total atteint  $\phi_C$ . Nous avons ainsi réalisé un convertisseur flux continu - tension crête.

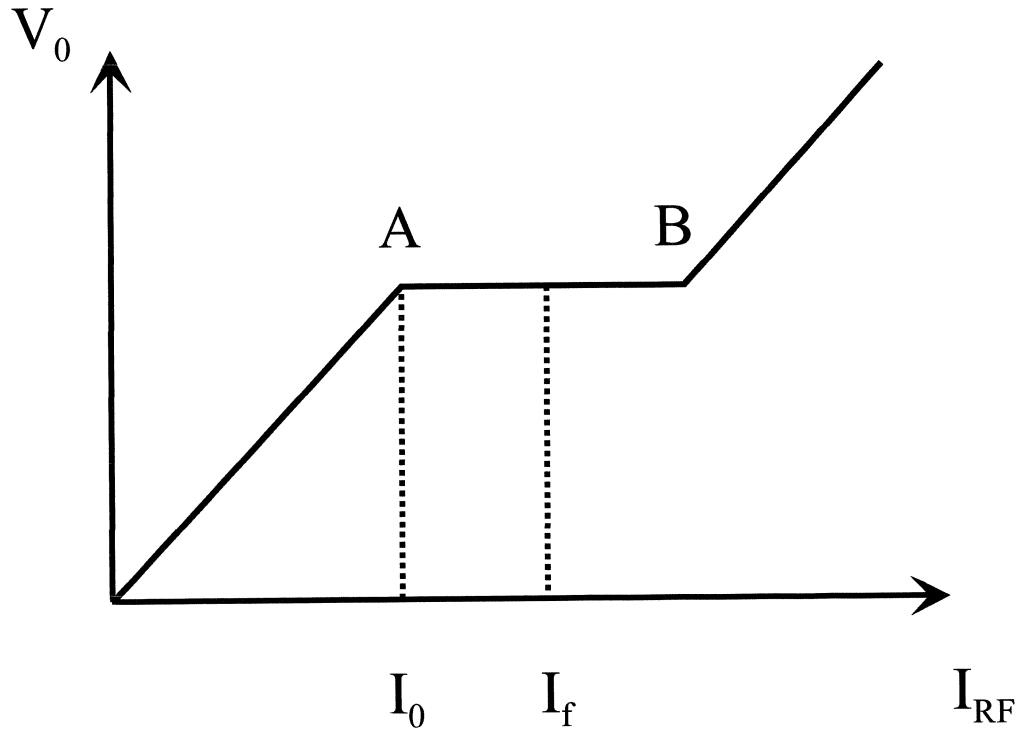


Fig. 11-1 : Caractéristique courant-tension d'un squid rf.

Le flux continu est appliqué grâce à un circuit supraconducteur constitué d'un bobinage de mesure (deux bobines en série-opposition d'axes parallèles au champ appliqué) et d'une inductance couplée à l'anneau Josephson. Le déplacement de l'échantillon entre les bobines de mesure induit une variation de flux  $\delta\phi_2$  et donc de courant dans le circuit de mesure supraconducteur. La variation de flux vue par l'anneau est alors compensée par un flux de contre-réaction égal et opposé à  $\delta\phi_2$ , engendré par un courant passant dans l'inductance du circuit résonnant. Il est ensuite facile de remonter au moment magnétique de l'échantillon [1].

Les mesures au squid ont été réalisées en collaboration avec A. Sulpice du CRTBT. Le magnétomètre utilisé permet d'explorer la gamme de température 2-310 K sous des champs de 0 à 7 Tesla. La sensibilité du squid est d'environ  $10^{-8}$  emu ( $10^{-11}$  Am<sup>2</sup>). Ceci nous permet donc de mesurer sans difficulté l'aimantation d'échantillons d'environ 300 mg sous 10 Oe (1mT). Nous faisons transiter la bobine supraconductrice avant les mesures sous faibles champs afin d'annuler le champ rémanent. Nous avons particulièrement veillé à la bonne thermalisation des échantillons à haute température (jusqu'à 1/2 heure à 310 K).

### 11.1.2 susceptibilité AC

Nous mesurons la susceptibilité différentielle ou dynamique (ac)  $dH/dH$  en appliquant un champ alternatif  $H(t)$ . Le système magnétique n'est pas toujours capable de suivre les variations de ce champ externe. La redistribution des spins magnétiques est alors caractérisée par un temps de relaxation  $\tau$ . La susceptibilité complexe peut s'écrire

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (11.1)$$

La partie réelle  $\chi'(\omega)$  est appelée dispersion et  $\chi''(\omega)$  l'absorption. L'influence de la fréquence  $\omega$  du champ  $H(t)$  sur la susceptibilité ac est directement reliée au temps  $\tau$ . A basse fréquence ( $\omega\tau \ll 1$ ) les spins sont en équilibre avec le réseau et la susceptibilité mesurée (appelée aussi susceptibilité isotherme  $\chi_T$ ) est équivalente à la susceptibilité statique en bas champ. Dans le cas haute fréquence ( $\omega\tau \gg 1$ ), les spins, incapables de suivre le champ appliqué, sont découplés de l'environnement. La susceptibilité (appelée aussi susceptibilité adiabatique  $\chi_S$ ) alors fortement dépendente du champ. Lorsque le champ est important,  $\chi_S$  tend vers zéro. La susceptibilité 11.1 peut alors s'écrire [2] :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} + \chi_S \quad (11.2)$$

Le rapport  $\chi_S/\chi_T$  est égal au rapport des chaleurs spécifiques à aimantation constante et à champ constant respectivement :

$$\frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{c_M}{c_H} = \frac{b}{(b + CH^2)} \quad (11.3)$$

où  $b$  est une mesure des interactions magnétiques et  $C$  la constante de Curie. Dans la limite des champs faibles ce rapport tend vers 1 et donc  $\chi_S = \chi_T$ . Les effets de relaxation peuvent alors être négligés.

Nous avons utilisé la méthode de mutuelle inductance pour mesurer la susceptibilité ac. Le schéma de principe est donné figure 11-2. Une bobine primaire fournit un champ alternatif d'environ 0.2 mT. Les bobines de détection sont identiques à celles de la méthode d'extraction que nous verrons au prochain paragraphe. Lorsque l'échantillon est en position A (voir figure 11-3) la tension induite dans la bobine de détection vaut alors

$$e_1(t) = -\frac{d\Phi}{dt} + M_{ps} \frac{di}{dt} \quad (11.4)$$

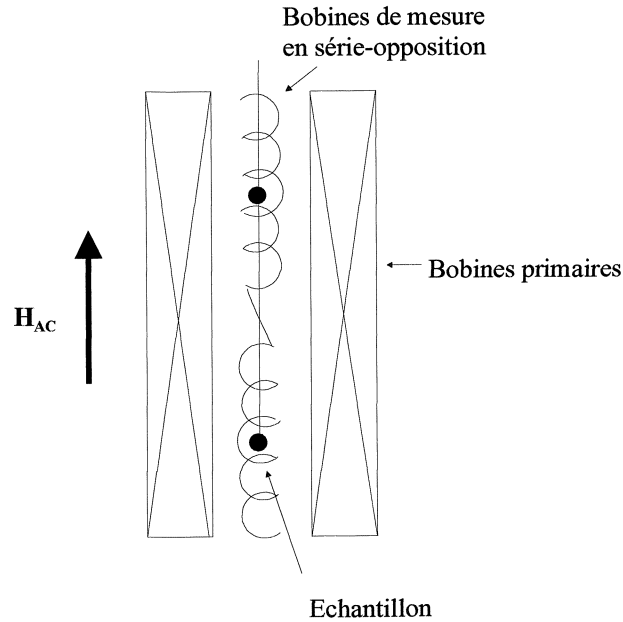


Fig. 11-2 : Schéma du système de mesure de la susceptibilité ac par mutuelle inductance.

tandis que lorsqu'il se trouve  $B$  cette tension vaut

$$e_2(t) = \frac{d\Phi}{dt} + M_{ps} \frac{di}{dt} \quad (11.5)$$

où  $M_{ps}$  est le coefficient de mutuelle inductance entre la bobine primaire qui crée le champ alternatif et les bobines de détection. La différence de tension mesurée entre les positions A et B est ainsi directement proportionnelle à  $\frac{dM(t)}{dt}$

$$e(t) = 2 \frac{d\Phi}{dt} \quad (11.6)$$

Les signaux à mesurer étant très faibles ( $\mu V$ ), un signal de compensation provenant des diviseurs inductifs est soustrait au signal de la bobine de détection puis amplifié. Une détection synchrone permet alors de mesurer le signal en phase et en quadrature. Cette méthode de mesure différentielle est ainsi très sensible ( $\sim 10^{-6}$  emu ou  $10^{-9}$  Am<sup>2</sup>) dans la gamme de température 4-300 K. L'avantage de cette technique, notamment par rapport aux méthodes de force, est qu'elle ne nécessite pas de champ statique. Cela permet d'une part de mesurer directement la susceptibilité de l'échantillon et d'autre part d'avoir accès aux effets de relaxation.



### 11.1.3 Mesures d'aimantation

Nos mesures d'aimantation sont basées sur la méthode d'extraction. Le système de détection est constitué de 4 bobines de mesure d'axes parallèles au champ (notées 1, 2, 3 et 4 sur la figure 11-3) reliées en série-opposition qui comportent un grand nombre de spires de cuivre (pour la sensibilité). Cette double compensation permet de réduire les tensions induites dues à des variations de flux parasites provenant de la source extérieure de champ magnétique, alors que le flux envoyé par l'échantillon dans le bobinage n'est que faiblement réduit (environ 30%) par la présence des bobines 3 et 4.

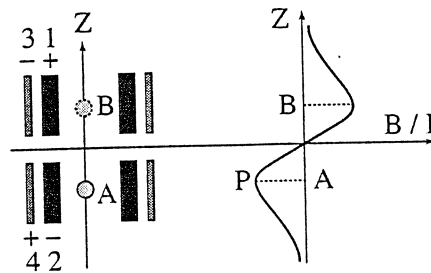


Fig. 11-3 : Schéma du bobinage de mesure constitué de 4 bobines reliées en série-opposition, avec la carte de champ.

La mesure de l'aimantation est obtenue par intégration de la tension qui apparaît aux bornes des bobines de mesure pendant le déplacement de l'échantillon entre les points B et A, centres des bobines 1 et 2, grâce à un voltmètre numérique intégrateur. La variation de flux mesurée est proportionnelle au moment magnétique :

$$\delta\phi = [(B/I)_B - (B/I)_A] m = 2.PA.m \quad (11.7)$$

La tension qui apparaît aux bornes des bobines est filtrée par un circuit RC de constante de temps aussi grande possible, mais nettement plus petite que le temps d'intégration. La sensibilité est d'environ  $10^{-4}$  emu ( $10^{-7}$  Am<sup>2</sup>). Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice pouvant atteindre 10 T dans la gamme de température 2-300 K. Les mesures à haute température (entre 300 et 600 K) ont également été réalisées sur un magnétomètre à extraction. La bobine supraconductrice peut ici délivrer jusqu'à 7 T. Les porte-échantillons sont en cuivre très pur (99.99%) assurant une bonne conduction de la chaleur.

#### 11.1.4 Automatisation des mesures en champs intenses réalisée au cours de cette thèse

Nous avons réalisé au cours de cette thèse une automatisation complète des expériences d'aimantation et de susceptibilité AC sous champs intenses en langage graphique LabVIEW. Les principes des mesures d'aimantation et de susceptibilité AC sont similaires à ceux décrits plus hauts. Des composants non magnétorésistifs du type Cernox ont été utilisés pour la lecture de la température. Le champ est maintenant fourni par les aimants de type Bitter du LCMI. Ces bobines résistives refroidies à l'eau sous pression produisent un champ magnétique proportionnel à la puissance fournie  $H=k\sqrt{P}$  (ou  $k$  est un facteur géométrique). L'alimentation de 20 MW du laboratoire permet ainsi d'atteindre un champ de 30 Tesla. Le cryostat à flux d'hélium, conçu par Oxford Instruments, est adaptable sur tous les sites 10 MW et permet de travailler entre 4 et 400 K. La régulation en température s'effectue grâce à un contrôleur ITC4 qui commande à la fois le débit d'hélium et le chauffage au niveau de l'échantillon. La canne de mesure commune aux deux expériences est constituée d'une tige en araldite sur laquelle est fixée une bobine primaire (pour la susceptibilité ac) et les bobines de mesure. L'extraction, le pupitre de contrôle du champ, la lecture du signal et de la température sont commandés via un bus GPIB. L'étalonnage a été réalisé avec un cylindre de nickel pur à 99.99 %. Les échantillons sont de forme cylindrique et font environ 10 mm de haut sur 5mm de diamètre. Les bobines de mesure sont suffisamment plates pour éviter tout artefact de mesure lié à la dimension des échantillons. Un centrage précis de l'échantillon dans le champ et dans les bobines de mesure est réalisé de manière systématique. La sensibilité en aimantation est d'environ  $10^{-3}$  emu ( $10^{-6}$  Am<sup>2</sup>).

Les mesures de transport et de chaleur spécifique n'ont pas été utilisées pour caractériser nos échantillons, mais il a été très facile d'automatiser ces mesures en utilisant par exemple les modules de commande du champ ou de lecture de température des programmes d'aimantation. Les cannes de mesure adaptées au cryostat à flux ont été fabriquées par la société Oxford Instruments. La résistivité est mesurée simplement par une méthode 4 fils. Une source de tension alternative de 1  $\mu$ V est utilisée pour ne pas échauffer les échantillons isolants à basse température. De plus cela permet de s'affranchir des f.e.m. thermoélectriques. Le signal à la sortie de la détection synchrone est amplifié puis lu grâce à un multimètre HP3458. Des mesures de magnétorésistance sur des manganites ont ainsi pu être réalisées avec succès. Un dispositif de mesure de chaleur spécifique par la méthode adiabatique a pu être testé également par LabVIEW. L'échantillon est chauffé par des impulsions de courant et sa réponse en température est mesurée simultanément. L'analyse de l'évolution de la température de l'échantillon après chaque impulsion permet d'extraire la chaleur spécifique. Malheureusement des problèmes de stabilité en température n'ont pas encore permis de faire des mesures convenables.

## 11.2 Résonance électronique de spin

### 11.2.1 Principes de la résonance électronique de spin

La résonance électronique de spin (RES) repose sur l'observation de transitions résonantes induites par une radiation d'énergie fixe entre niveaux électroniques séparés par un champ magnétique. Nous montrerons donc dans un premier temps l'effet du champ magnétique sur les niveaux d'énergie d'un électron libre. Ensuite nous introduirons le concept d'hamiltonien de spin qui permet la description complète d'un spectre de RES à partir de seulement quelques paramètres. Les phénomènes de relaxation seront enfin abordés pour compléter cette brève introduction aux principes de la RES. Pour une présentation plus complète le lecteur pourra consulter entre autres les ouvrages d'Atherton et d'Orton [3, 4].

#### L'effet Zeeman

Un électron libre possède un moment magnétique associé au spin par la relation :

$$\vec{\mu} = -g_e \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \quad (11.8)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g_e$  le facteur de Landé de l'électron libre ( $g_e = 2.0023$ ). L'interaction de ce moment avec un champ magnétique  $\vec{H}$  dirigé selon l'axe  $z$  est décrite par le terme d'énergie Zeeman :

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g_e \cdot \mu_B \cdot S_z \cdot H_z \quad (11.9)$$

où  $S_z$  est la projection de  $S$  selon l'axe de quantification  $z$ . Cette équation ne contient que des variables de spin et c'est le plus simple exemple d'hamiltonien de spin. Les valeurs propres de l'hamiltonien 11.9 sont données par :

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \cdot \mu_B \cdot H_z \quad (11.10)$$

L'état de plus basse énergie correspond au moment magnétique aligné parallèlement au champ, le spin étant alors aligné antiparallèlement au champ. Des photons d'énergie  $h\nu = g_e \cdot \mu_B \cdot H_z$  peuvent alors induire des transitions entre ces deux niveaux Zeeman. La relation numérique entre le champ magnétique de résonance et la fréquence appliquée est :

$$H(T) = \frac{0.07145}{g} \nu (Ghz) \quad (11.11)$$

Le principe de la résonance électronique de spin est donc l'étude de ces transitions entre niveaux

électroniques dans un champ magnétique. Bien entendu, les électrons dans un solide ou une molécule subissent une grande variété d'interactions magnétiques qui peuvent déplacer et séparer les simples niveaux Zeeman, solutions de l'hamiltonien 11.9. Nous verrons cependant dans le prochain paragraphe que les spectres de RES peuvent être simplement décrits en termes de transitions entre niveaux d'énergie qui sont des fonctions propres d'un hamiltonien ne contenant que des opérateurs de spin.

### L'hamiltonien de spin

La RES consiste donc à mesurer des transitions micro-ondes entre quelques niveaux d'énergie séparés des niveaux supérieurs de quelques centaines ou milliers de nombres d'onde. Fréquemment le nombre de niveaux concernés par la résonance varie de deux à huit. Il est alors possible de considérer, d'une manière formelle, ces niveaux comme isolés. Leurs propriétés pourront être décrites sans faire allusion aux autres niveaux. C'est la méthode dite de l'hamiltonien de spin. Un spin effectif  $S'$  peut ainsi être défini en considérant que la multiplicité de l'état fondamental est égale à  $(2S' + 1)$ . En d'autres termes les niveaux d'énergie sont représentés par un spin effectif  $S'$ , chaque niveau est caractérisé par un nombre quantique  $M_{S'}$ , qui correspond au  $M_J$  utilisé dans la description de l'état fondamental de l'ion isolé.

Ainsi lorsque l'état fondamental est un doublet,  $S' = 1/2$  et les deux niveaux seront séparés dans un champ magnétique par l'énergie  $g \cdot \mu_B \cdot M_{S'} \cdot H$ , avec  $M_{S'} = \pm 1/2$ . Le facteur  $g$  est maintenant considéré comme un paramètre que l'on doit obtenir grâce à l'expérience. Une interaction nucléaire pourra également être décrite en terme d'interaction entre  $S'$  et le spin nucléaire  $I$ . Le grand avantage de cette méthode est de permettre une description des spectres de RES à l'aide d'un minimum de paramètres.

L'hamiltonien de spin contient plusieurs termes représentant l'effet du champ cristallin, des interactions nucléaires, du champ appliqué...chaque terme possédant des opérateurs de spin qui agissent sur les fonctions de spin  $|M\rangle$ . Ainsi l'interaction entre le spin effectif et le champ  $\vec{H}$  est décrite par le terme :

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \vec{H} \cdot g \cdot \vec{S} = \mu_B [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] \quad (11.12)$$

où les  $g_i$  sont les valeurs principales du tenseur  $g$ . Dans un champ cubique  $g$  est isotrope. Dans la base  $|M\rangle$  la matrice de l'hamiltonien de spin s'écrit alors simplement :

$$\mathcal{H} = g\mu_B H \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (11.13)$$

avec comme nous l'avons vu précédemment  $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\mu_B H$ . Lorsque ce champ cubique subit une distorsion tétragonale ou trigonale le tenseur  $g$  devient axial avec  $g_x = g_y \neq g_z$ . Nous avons vu au chapitre 2 que l'effet Jahn-Teller peut induire ce genre de distorsion. Il est d'usage de choisir cet axe

trigonal comme axe  $z$  et de noter  $g_x = g_y = g_\perp$ ,  $g_z = g_\parallel$ . Si le champ  $H$  fait un angle  $\theta$  avec  $z$  dans le plan  $xz$ , l'hamiltonien de spin peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mu_B H (g_\parallel S_z \cos \theta + g_\perp S_x \sin \theta) \quad (11.14)$$

ou encore dans la base  $|M\rangle$  :

$$\mathcal{H} = \mu_B H \begin{bmatrix} \frac{1}{2}g_\parallel \cos \theta & \frac{1}{2}g_\perp \sin \theta \\ \frac{1}{2}g_\perp \sin \theta & -\frac{1}{2}g_\parallel \cos \theta \end{bmatrix} \quad (11.15)$$

Nous obtenons facilement :

$$E_\pm = \pm \frac{1}{2} \mu_B H \left( g_\parallel^2 \cos^2 \theta + g_\perp^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} \quad (11.16)$$

Il est alors possible de définir une valeur de  $g$  effective  $g(\theta)$  en écrivant  $(E_+ - E_-) = g(\theta) \mu_B H$ , avec, selon l'expression 11.16 :

$$g(\theta) = \left( g_\parallel^2 \cos^2 \theta + g_\perp^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} \quad (11.17)$$

Cette équation 11.17 décrit de quelle manière varie la séparation des niveaux lorsque l'orientation du champ magnétique est modifiée. Les valeurs  $g_\parallel$  et  $g_\perp$  peuvent ainsi être obtenues en mesurant le champ de résonance avec  $H$  parallèle puis perpendiculaire à  $z$ . Le spectre RES d'un tel système peut être complètement décrit à partir de ces deux composantes principales du tenseur  $g$ . Nous verrons plus en détail dans le chapitre 4 et l'annexe 2 comment les valeurs de  $g_\parallel$  et  $g_\perp$  peuvent être estimées, pour une configuration électronique donnée, à partir de la théorie du tenseur  $g$ .

Dans notre discussion nous avons considéré que l'absorption de l'énergie par un système de spins se produisait à une valeur discrète  $H_0$  du champ magnétique. En pratique il n'en ait rien et l'absorption s'étend sur une gamme de champs centrée sur la valeur  $H_0$ . Pour parachever cette introduction à la résonance électronique de spin nous devons maintenant aborder les processus de relaxation qui sont à l'origine de l'élargissement des raies expérimentales.

### Les phénomènes de relaxation

Considérons tout d'abord le couplage entre les spins et le réseau cristallin. Sans lui, l'énergie micro-onde fournit au système conduirait à une rapide saturation de la transition RES et la résonance ne pourrait plus être observée. Ce couplage spin-réseau transfère l'énergie des spins vers le réservoir thermique du réseau cristallin. Nous pouvons ainsi définir une température de spin  $T_S$  définie, pour un

système à deux niveaux, par :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left[ \frac{-(E_2 - E_1)}{kT_S} \right] \quad E_2 > E_1 \quad (11.18)$$

A l'équilibre thermique  $T_S$  est identique à la température du réseau, mais en pompant sur le système avec une source micro-onde à la fréquence  $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$ , nous perturbons le système et donc  $T_S$  augmente : les spins sont "chauffés". La complète saturation correspond alors à une température de spin infinie. Le retour à l'équilibre d'un système de spins est caractérisé par le temps de relaxation  $T_1$  appelé temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. On pose  $N_0 = N(2)_0 - N(1)_0$  et  $N = N(2) - N(1)$  respectivement les différences de population à l'équilibre et hors équilibre. Nous avons alors la relation :

$$N = N_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right] \quad (11.19)$$

où  $1/T_1 = (\omega_{21} + \omega_{12})$ , la somme des probabilités des transitions spontanées de  $2 \rightarrow 1$  et de  $1 \rightarrow 2$ . Sous l'influence d'un champ micro-onde, la différence de population en régime stationnaire peut s'écrire :

$$N = N_0 \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\gamma^2 H'^2 T_1 T_2} \right] \quad (11.20)$$

où  $H'$  est la norme du champ oscillant,  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  le facteur magnéto-gyrique et  $T_2$  le temps de relaxation transversal ou spin-spin (i.e. le temps nécessaire à la décohérence de phase entre spins voisins). Le terme  $\frac{1}{4}\gamma^2 H'^2 T_1 T_2$  est appelé paramètre de saturation : tant que la condition  $\frac{1}{4}\gamma^2 H'^2 T_1 T_2 \ll 1$  est vérifiée le système reste proche de l'équilibre thermique.

Les équations de Bloch sont fréquemment utilisées pour décrire de manière phénoménologique le retour de l'aimantation  $\vec{M}$  vers l'équilibre en présence d'un champ magnétique statique  $\vec{H} = H_0 \vec{z}$  :

$$\begin{cases} \frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{M})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \end{cases} \quad (11.21)$$

Les solutions de l'équation de Bloch en présence du champ statique  $\vec{H} = H_0 \vec{z}$  et d'un champ polarisé linéairement du type  $\vec{H}_x = 2H_1 \cos \omega t \cdot \vec{x}$  peuvent être décrites en terme de susceptibilité complexe  $\chi = \chi' - i\chi''$  :

$$M_x = 2H_1 \chi' \cos \omega t + 2H_1 \chi'' \sin \omega t \quad (11.22)$$

où

$$\begin{cases} \chi' &= \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 (\omega_0 - \omega)}{\gamma^2 H_1^2 (T_1/T_2) + (1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 (1/T_2)}{\gamma^2 H_1^2 (T_1/T_2) + (1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \end{cases} \quad (11.23)$$

Lorsque le champ oscillant  $H_1$  est petit, le premier terme du dénominateur peut alors être négligé devant les autres et il vient :

$$\begin{cases} \chi' &= \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 (\omega_0 - \omega)}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \frac{\gamma M_0 (1/T_2)}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \end{cases} \quad (11.24)$$

Le terme de réponse en phase  $\chi'$  pour l'excitation  $H_1$  est appelé dispersion par analogie avec les circuits RLC. De même le terme en quadrature  $\chi''$ , appelé absorption, est une mesure de l'énergie micro-onde absorbée lors de la transition. Ces deux quantités sont reliées par les relations de Kramers-Kronig.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les raies de RES présentent une certaine largeur qui est en fait liée à la durée de vie finie de l'état excité. Cette largeur est donnée directement par le principe d'incertitude :

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (11.25)$$

Ainsi plus courte est la durée de vie de l'état plus large sera la ligne de résonance. Les deux sources principales de l'élargissement des raies sont la relaxation spin-spin et la relaxation spin-réseau. D'une manière générale l'élargissement dû à la durée de vie finie des niveaux est dit homogène et donne une raie de type lorentzien. A contrario des élargissements inhomogènes peuvent résulter d'interactions dipolaires entre ions magnétiques différents, d'une structure hyperfine non résolue, d'inhomogénéités dans le réseau cristallin ou encore d'une mauvaise uniformité du champ appliqué. Lorsque par exemple d'autres ions magnétiques sont présents dans le cristal, leurs champs dipolaires contribuent au champ magnétique effectif sur le site de l'ion absorbant. Si nous supposons une distribution uniforme de ces ions dans le cristal, le champ dipolaire varie alors d'un ion à l'autre selon une fonction de distribution gaussienne : la raie de RES est donc dans ce cas du type gaussien. Les processus de relaxation mis en jeu dans nos échantillons seront décrits en détail dans les prochains chapitres.

## 11.2.2 Dispositif expérimental

Un spectromètre de RES permet d'induire et d'observer des transitions entre niveaux Zeeman d'un système de moments magnétiques. D'une manière générale il se compose d'une source micro-onde, d'un

système de détection, d'un aimant, d'une cavité pour l'échantillon et d'une électronique qui permet le traitement du signal. Un champ électromagnétique micro-onde est appliqué à fréquence fixe. Le signal RES est alors observé lorsque la valeur du champ magnétique appliqué satisfait à la condition de résonance :  $h\nu = g.\mu_B.H$ . D'une manière générale plus la fréquence micro-onde est grande meilleure seront la sensibilité et la résolution des raies de RES. Les hautes fréquences permettent également une étude des composés magnétiques ordonnés par les méthodes dites de résonance ferromagnétique (RFM), antiferromagnétique (RAFM) voire ferrimagnétique [5]. D'un autre côté une faible fréquence (et donc d'une plus grande longueur d'onde) permet l'utilisation d'une cavité résonante qui amplifie le signal. De plus l'échantillon pourra être parfaitement localisé dans un maximum du champ radiofréquence. Les mesures à plusieurs fréquences d'excitation sont complémentaires mais requièrent des appareils différents. Nous nous proposons maintenant de détailler les deux types de spectromètres utilisés. Le lecteur pourra consulter l'ouvrage de Poole qui propose une revue complète des aspects techniques de la RES [6].

### Spectromètre en bande-X

Nos mesures de RES en bande X ont été réalisées sur un spectromètre Brücker ESP/300 dans la gamme de température 10-300 K [7]. Le schéma de l'appareil est proposé figure 11-4. La fréquence de l'onde électromagnétique (e.m.) délivrée par la diode est ici de 9.44 GHz. La résonance à  $g=2$  se produit ainsi vers 0.34 Tesla, champ obtenu grâce à électroaimant (bobine de Helmholtz) qui peut atteindre 1T. L'onde e.m. ( $\lambda = 3 \text{ cm}$ ) se propage à travers un guide d'onde qui est divisé en deux bras. Le bras de référence, fonctionnant en pont homodyne, permet d'une part d'ajuster la puissance qui arrive sur le détecteur (afin de conserver une réponse proportionnelle à la puissance), et d'autre part de supprimer la dispersion : seule l'absorption sera ainsi détectée lors de la résonance. Le bras de mesure quant à lui dirige l'onde vers un atténuateur puis ensuite jusqu'à l'intérieur de la cavité résonante contenant l'échantillon. Cette cavité est ajustée sur le mode rectangulaire  $TE_{102}$ , de telle sorte que le champ magnétique (électrique) de l'onde e.m. soit maximum (minimum) en son centre (emplacement de l'échantillon). L'onde e.m. joue le rôle du champ oscillant  $H_1$  dans le plan perpendiculaire au champ statique  $H_0$ . Un circulateur impose le sens de parcours de l'onde qui est dirigée de la source à la cavité puis de la cavité au détecteur.

La technique de modulation de champ est appliquée ici pour améliorer le rapport signal sur bruit. Les deux bobines de modulation sont placées de part et d'autre de la cavité. Une détection synchrone permet alors de mesurer le signal RES en phase avec la modulation. Dans ces conditions nous observons le signal correspondant à la dérivée de l'absorption.



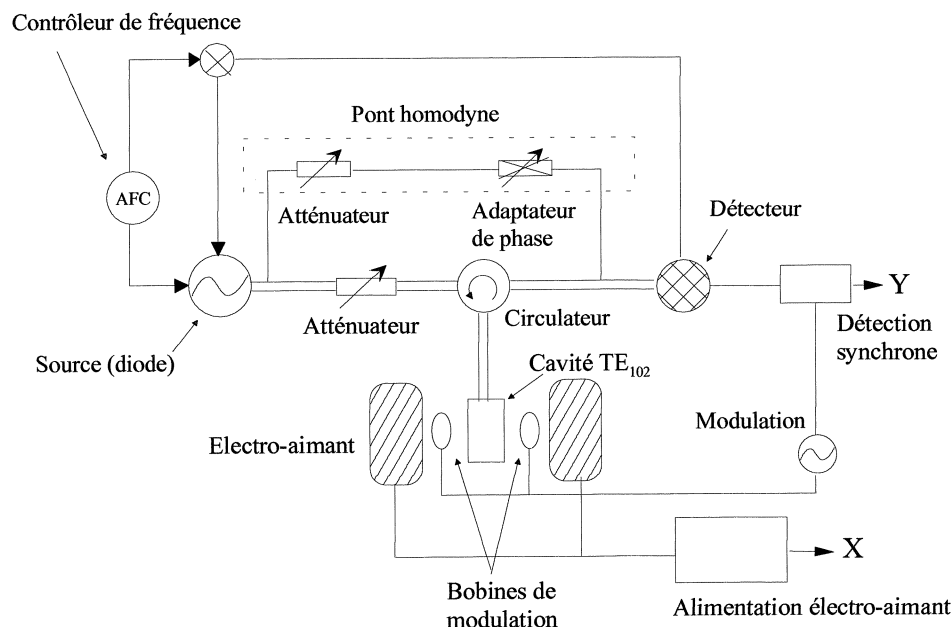


Fig. 11-4 : Schéma du spectromètre de RES en bande-X Brücker ESP/300.

Cette modulation permet également de s'affranchir des fluctuations de la ligne de base. Nous avons utilisé une modulation de 5 G à la fréquence de 100 KHz. La puissance de l'onde e.m. est comprise entre  $10 \mu\text{W}$  et  $1 \text{mW}$  selon l'échantillon et la gamme de température. La sensibilité de ce spectromètre est estimée à  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  spins/G.

### Spectromètre haute-fréquence

Nos mesures de RES à haute fréquence ont été réalisées sur un spectromètre construit au laboratoire [8, 9]. Nous allons détailler son principe de fonctionnement car il diffère sensiblement de celui en bande-X. Un schéma simplifié du dispositif expérimental est proposé figure 11-5. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice qui peut atteindre 12 Tesla avec une homogénéité de 100 ppm dans  $1\text{cm}^3$ . Les différentes sources de champ e.m. à notre disposition nous permettent de couvrir une large gamme de fréquence (de 48 GHz à 525 GHz). Nous avons tout d'abord des diodes Gunn de 95 et 115 GHz auxquelles nous pouvons associer des doubleurs, tripleurs, voire quadrupleurs et même quintupleurs (pour la diode 95 GHz). Ensuite deux carcinotrons peuvent délivrer un champ e.m. de 48 à 119 GHz de manière quasi-continue. Pour finir un laser FIR avec méthanol fournit un champ e.m. de 525.427 GHz. A cette fréquence la résonance à  $g=2$  se produit vers 18.75 Tesla : il devient alors nécessaire de se servir des bobines résistives du laboratoire pouvant atteindre jusqu'à 30 Tesla en continu.

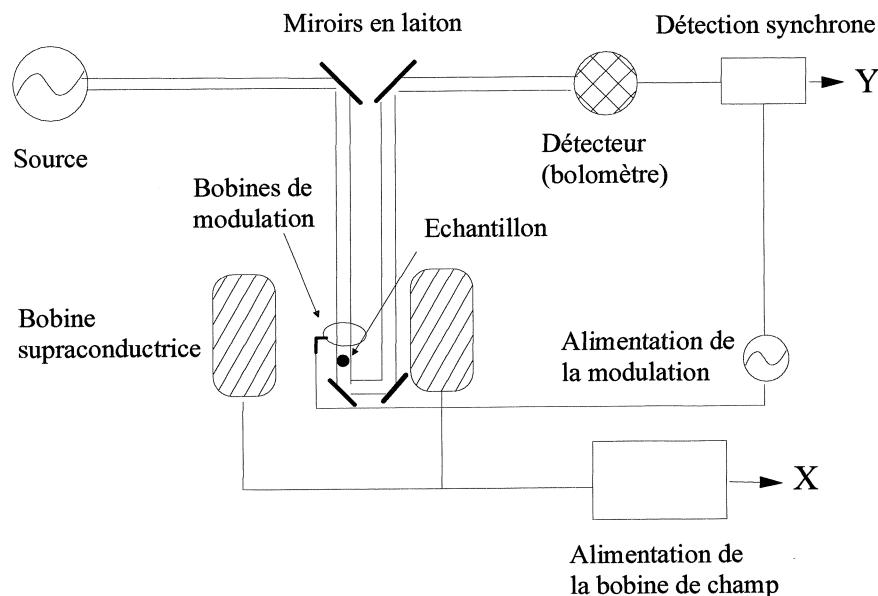


Fig. 11-5 : Schéma du spectromètre de RES à haute fréquence.

Les guides d'onde à l'extérieur du cryostat sont des tubes en laiton surdimensionnés permettant la propagation d'ondes de différentes fréquences. Dans le cryostat à flux d'hélium, afin d'obtenir une bonne isolation thermique, il est nécessaire de choisir des tubes en inox qui ne conduisent pas trop la chaleur. Il faut noter que ce système multifréquence rend impossible l'utilisation d'une cavité résonante. Le spectromètre fonctionne en transmission : l'onde e.m. traverse l'échantillon placé à l'intérieur du guide d'onde puis est dirigée vers le détecteur grâce à des miroirs. L'atténuation est importante le long de la ligne ( $\approx 20dB$ ). Cette absence de cavité a de graves conséquences sur la sensibilité : en utilisant une modulation de 2 G, nous pouvons détecter environ à  $5.10^{13}$  spins/G. De plus cette configuration génère des mélanges d'absorption et de dispersion : il est alors possible, en modifiant légèrement la fréquence de l'onde, d'optimiser la forme du signal. Une modulation du champ statique permet, comme pour la bande-X, d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le détecteur utilisé est un bolomètre InSb (QMC Instruments) qui possède une bonne sensibilité dans une large gamme de fréquence.

### Etalonnage : DPPH

Le DPPH ( $\alpha$ ;  $\alpha'$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl) est souvent utilisé comme marqueur pour l'étalonnage des spectromètres de RES. Sa dilution dans un solvant organique lui confère les propriétés d'un paramagnétique parfait car les interactions entre spins électroniques sont alors considérablement réduites. La valeur du facteur  $g$  donnée dans la littérature  $g = 2.0037 \pm 0.0002$  est ainsi très proche du facteur de Landé électronique  $g_e = 2.00232$ . Il suffit alors de mesurer la valeur du champ magnétique pour laquelle se produit l'absorption résonante.

Le résultat en bande-X donne :

$$g = 2.003 \pm 0.001 \quad (11.26)$$

Pour le spectromètre haute fréquence l'utilisation du DPPH est un peu plus problématique car sa raie RES est alors décomposée. Il n'existe pas de véritables marqueurs efficaces à haute fréquence. Les raies RES des composés en poudre que nous avons étudiés sont larges et le problème d'une détermination très précise des champs de résonance ne se pose donc pas vraiment.

## 11.3 Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est un outil particulièrement puissant pour l'étude des composés magnétiques ordonnés. Il a été notamment développé à Grenoble par Néel dans l'optique de confirmer sa théorie de l'antiferromagnétisme et du ferrimagnétisme. L'apparition de raies de diffusion supplémentaires en dessous de la température d'ordre pour ces deux familles de composés est un effet particulièrement spectaculaire. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser la transition structurale à haute température dans le composé  $\text{NaNiO}_2$ . L'étude à basse température n'a pas permis de révéler la structure magnétique, probablement à cause de la très faible section efficace du spin  $1/2$ . Ainsi seul sera présenté le principe de la diffusion des neutrons par les noyaux. Quelques aspects concernant l'analyse des spectres de poudre seront ensuite abordés. Nous décrirons pour finir le diffractomètre utilisé. Le lecteur pourra consulter l'ouvrage de Rousseau [10] pour une introduction à la cristallographie et celui de Bacon [11], référence en matière de diffraction de neutrons.

### 11.3.1 Interaction neutron-noyau

L'interaction électron-noyau dépend des forces nucléaires à courte distance. La dimension du noyau est négligeable devant la longueur d'onde associée au neutron incident ( $\approx 10^{-15}$  cm). Le noyau se comporte comme un point et le facteur de diffusion est indépendant de l'angle de diffraction. L'interaction se traduit par la formation d'un noyau instable qui se désexcite par émission d'un neutron. La section efficace n'est pas liée au numéro atomique  $Z$  de l'atome et est très sensible à la configuration isotopique du noyau. Le moment magnétique nucléaire  $I$  du noyau peut influencer sur le facteur de diffusion des neutrons car le spin du neutron peut se coupler avec  $I$  en mode parallèle ou antiparallèle pour former un spin total  $J = I \pm 1/2$ . Le facteur de diffusion noté  $b_M$  donne la contribution cohérente des moments nucléaires.

Les interactions mises en jeu dans la diffraction des neutrons sont d'une manière générale  $10^3$  à  $10^4$  fois plus faibles qu'avec les rayons X : de hauts flux et une quantité importante d'échantillon sont donc

nécessaires. Comme il n'y a pas de relation directe entre  $Z$  et  $b$  il est possible de distinguer des atomes ayant des numéros atomiques voisins. De plus, lors de la détermination structurale par analyse de Fourier la disposition des noyaux peut être obtenue grâce aux coefficients nucléaires. Ces derniers coefficients sont indépendants de  $\sin \theta / \lambda$  : ainsi la diffraction aux grands angles est plus précise qu'avec les rayons X. Il est possible d'analyser la distribution de densité des spins grâce aux coefficients magnétiques. Nous pouvons aussi mentionner que la diffusion inélastique des neutrons permet l'étude des courbes de dispersion des ondes élastiques dans un cristal.

La diffraction des neutrons est un outil extrêmement puissant. Nous allons maintenant voir de quelles informations peuvent être extraites des spectres de poudre.

### 11.3.2 Analyse des spectres de diffraction neutronique

Lors d'une expérience de diffraction neutronique nous mesurons le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. La diffusion totale est la somme des contributions nucléaires et magnétiques qui n'interfèrent pas entre elles quand les neutrons ne sont pas polarisés. Il est ainsi possible de déterminer la structure magnétique et cristallographique de manière simultanée. Avant de procéder à la résolution structurale, les spectres doivent être corrigés selon l'efficacité des cellules du multidétecteur. Un échantillon standard de vanadium est utilisé pour déterminer cette correction. De plus le spectre du porte-échantillon vide dans son environnement (four, cryostat...) est soustrait des spectres observés. Le diffractomètre est alors calibré grâce à un échantillon référence d' $Al_2O_3$  qui permet la détermination précise du décalage du zéro et de la longueur d'onde du faisceau neutronique.

Les mesures ont été réalisées à l'ILL sur la ligne D1B, en collaboration avec O. Isnard. Les affinements structuraux ont été obtenus par la méthode de Rietveld [12]. Cette méthode est basée sur la simulation du profil des raies de diffraction. L'affinement du modèle structural initial se fait par comparaison, point par point, des profils calculés et mesurés. Les paramètres à ajuster sont les paramètres de maille, les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, la fonction de profils des raies  $G$  et le fond continu. Cette méthode est particulièrement utilisée en diffraction de neutrons car il est souvent très difficile d'obtenir des cristaux de taille suffisante permettant une étude par les méthodes de diffraction sur monocristaux. La structure du  $NaNiO_2$  est simple à toute température et les paramètres atomiques ont pu être obtenus par affinements de Rietveld à partir de spectres de poudre.

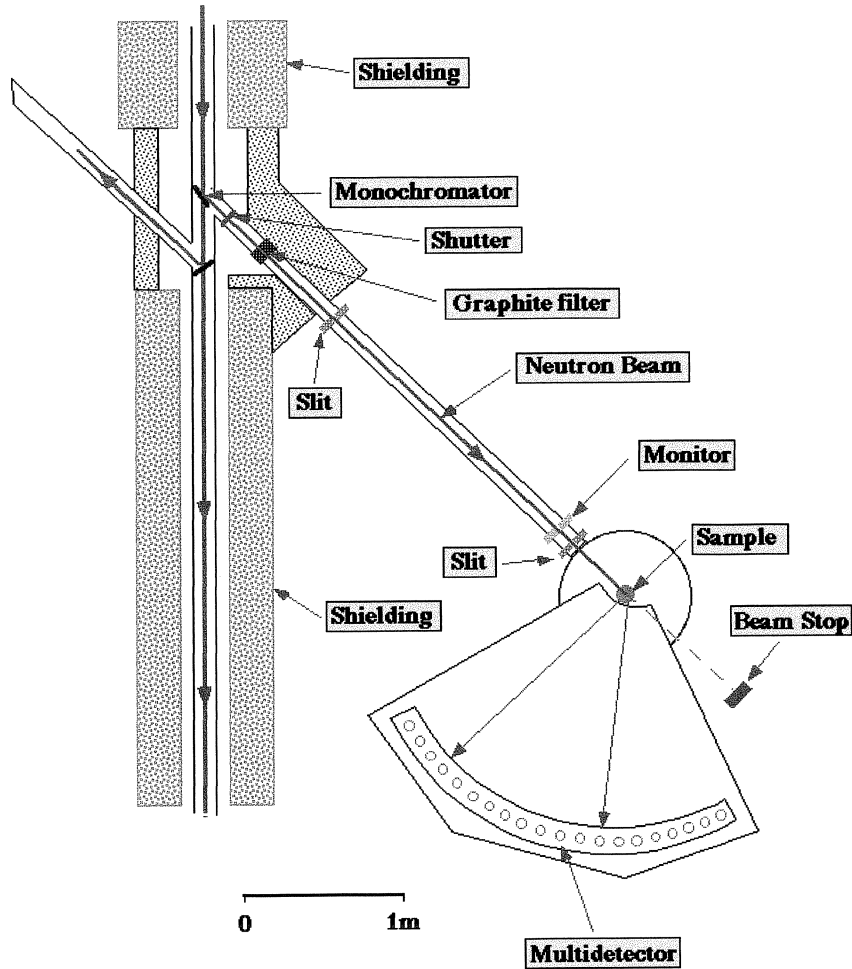


Fig. 11-6 : Vue schématique du diffractomètre D1B.

### 11.3.3 Instrumentation

#### Production de neutrons

Les neutrons produits au cours de la fission de noyaux d'uranium 235 dans un réacteur nucléaire sont très rapides et possèdent une grande énergie. La longueur d'onde de De Broglie associée  $\lambda = h/mv$  est alors trop faible et peu adaptée aux expériences de diffraction. Un modérateur constitué d'eau lourde ( $H_2O_2$ ) à la température T sert à ralentir et uniformiser la vitesse de ces neutrons qui est alors reliée à T par l'expression :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (11.27)$$

où  $m$  est la masse du neutron et  $k_B$  la constante de Boltzmann. La longueur d'onde moyenne associée à de telles particules est donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} = \frac{25.14}{\sqrt{T}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, T \text{ en } \textit{Kelvin}) \quad (11.28)$$

A l'ILL la piscine d'eau lourde entourant le réacteur est à 300 K,  $\lambda$  vaut donc environ 1.45Å. Il faut noter que la distribution des vitesses suit la loi de Maxwell : le flux de neutrons est donc polychromatique. Un collimateur placé dans le réacteur dirige le faisceau primaire vers un monochromateur qui permet de sélectionner une longueur d'onde déterminée. Un second collimateur guide ensuite les neutrons vers le diffractomètre que nous allons maintenant décrire.

### **Le diffractomètre D1B**

D1B est un diffractomètre deux axes (monochromateur et échantillon) à haut flux situé sur le guide d'onde de neutrons H22 (voir figure 11-6). La longueur d'onde utilisée  $\lambda = 2.52\text{\AA}$  est sélectionnée grâce à un monochromateur de graphite pyrolitique. La réflexion de Bragg sur ce monochromateur se fait à un angle de  $44^\circ 2$ . La taille du faisceau est d'environ  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . Les neutrons diffusés par l'échantillon sont alors collectés par un multidétecteur courbe au  $^3\text{He}/\text{Xe}$  comprenant 400 cellules actives. Le domaine angulaire couvert est de  $2\theta = 80^\circ$ . Un cryostat et un four peuvent être facilement installés, ce qui permet d'explorer la gamme de température 1.5-800 K.

Ce diffractomètre possède un faible bruit de fond car il est situé loin du réacteur, en bout de guide (environ 5 coups par cellule et par heure). Le flux de neutrons très important ( $6.5 \cdot 10^6$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s à 2.52Å) couplé au système multidétecteur permet l'enregistrement d'un spectre exploitable en 1 à 2 minutes seulement. Nous avons ainsi pu réaliser une étude complète en température de la transition structurale dans NaNiO<sub>2</sub> (voir le chapitre 4).

# Bibliographie

- [1] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme (Presse Universitaire de Grenoble, 1999).
- [2] R.L. Carlin, Magneto-chemistry (Spinger-Verlag, 1986).
- [3] N.M. Atherton, Electron Spin Resonance (Wiley Edition, 1973).
- [4] J.W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance (Ilfle Books, 1968).
- [5] S. Foner, in Rado Suhl, Magnetism I, 383 (Academic Press, 1963).
- [6] C.P. Poole Jr., Electron Spin Resonance (Interscience Wiley and Sons, 1967).
- [7] Brücker ESP/300, rapport technique.
- [8] F. Muller, M.A. Hopkins, N. Coron, M. Grynberg, L.C. Brunel and G. Martinez, Rev. Sci. Instrum. 60, 3681 (1989).
- [9] L.C. Brunel, A.L. Barra, G. Martinez, Physica B 204, 298 (1995).
- [10] J.J. Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie (Masson, 1995).
- [11] G.E. Bacon, Neutron Diffraction (Clarendon Press, 1975).
- [12] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).

## Chapitre 12

# Annexe 2 - Calcul du tenseur g dans le cas $d^7$ en fort champ cristallin

Le calcul classique du tenseur g pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est donné dans de nombreux ouvrages [1-3]. Nous avons utilisé ici le formalisme d'Atherton pour estimer de manière simplifiée les valeurs de g dans le cas des ions  $\text{Ni}^{3+}$ . Nous supposons le champ cristallin octaédrique suffisamment fort pour favoriser l'état bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$  avec  $S=1/2$ .

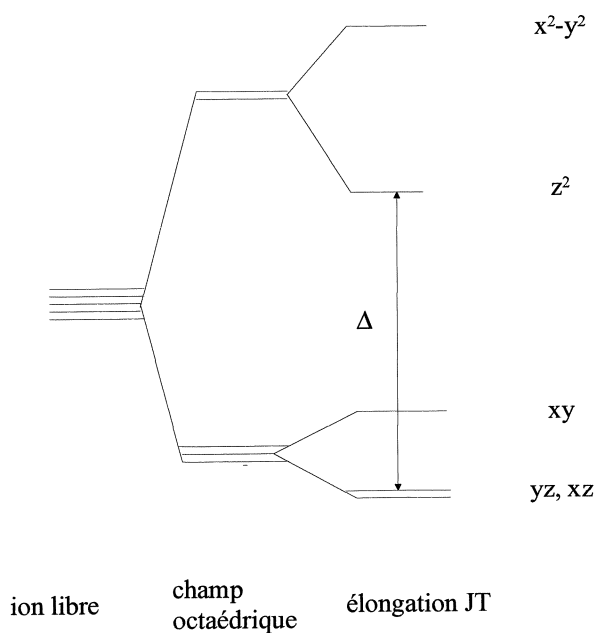


Fig. 12-1 : Schéma des niveaux 3d dans un champ octaédrique distordu par une élongation JT.



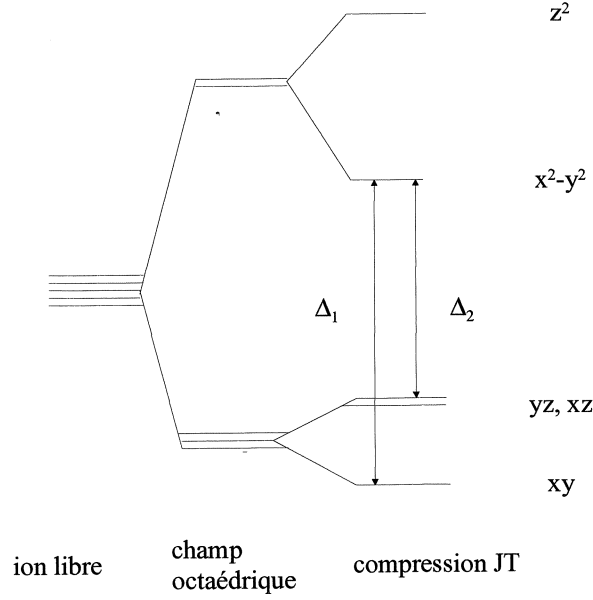


Fig. 12-2 : Schéma des niveaux 3d dans un champ octaédrique distordu par une compression JT.

L'effet Jahn-Teller (JT) peut lever la dégénérescence des niveaux  $e_g$  en allongeant ou comprimant l'octaèdre d'anions environnant l'ion  $Ni^{3+}$ . Les schémas des niveaux pour ces deux distorsions JT sont proposés figures 12-1 et 12-2. Dans le cas d'un octaèdre allongé, les fonctions d'onde de l'état fondamental s'écrivent, à l'ordre zéro

$$\begin{cases} |z^2, +\rangle &= |(yz, +)(yz, -)(xz, +)(xz, -)(xy, +)(xy, -)(z^2, +)\rangle \\ |z^2, -\rangle &= |(yz, +)(yz, -)(xz, +)(xz, -)(xy, +)(xy, -)(z^2, -)\rangle \end{cases} \quad (12.1)$$

Le couplage spin-orbite mélange ces fonctions d'onde avec celles d'états excités. Nous voyons dans la table 1 que ces états excités correspondent à ceux pour lesquels un électron est promu de  $|yz\rangle$  ou  $|xz\rangle$  vers  $|z^2\rangle$ . Nous ne considérerons que ces deux cas pour simplifier. La prise en compte de tous les états excités possibles donnent qualitativement le même résultat [4]. Les fonction d'onde des états excités s'écrivent donc

$$|xz, -\rangle = |(yz, +)(yz, -)(xz, -)(xy, +)(xy, -)(z^2, +)(z^2, -)\rangle \quad (12.2)$$

et ainsi de suite. La théorie des perturbations au premier ordre donne le coefficient de mélange  $C_{0,i}$  de l'état excité  $|i\rangle$  d'énergie  $E_i$  avec l'état fondamental  $|0\rangle$  d'énergie  $E_0$ , pour la perturbation de spin-orbite  $\mathcal{H}_{so}$

$$C_{0,i} = -\frac{\langle i | \mathcal{H}_{so} | 0 \rangle}{E_i - E_0} \quad (12.3)$$

avec

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^7 \zeta \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (12.4)$$

où  $\zeta$  est la constante de couplage spin-orbite. Le calcul des coefficients est très long si l'on considère les sept électrons.

	$ x^2 - y^2, +\rangle$	$ z^2, +\rangle$	$ x^2 - y^2, -\rangle$	$ z^2, -\rangle$
$\langle x^2 - y^2, + $	0	0	0	0
$\langle xy, + $	$+i$	0	0	0
$\langle yz, + $	0	0	$-i/2$	$-i\sqrt{3}/2$
$\langle xz, + $	0	0	$-1/2$	$+\sqrt{3}/2$
$\langle z^2, + $	0	0	0	0
$\langle x^2 - y^2, - $	0	0	0	0
$\langle xy, - $	0	0	$-i$	0
$\langle yz, - $	$-i/2$	$-i\sqrt{3}/2$	0	0
$\langle xz, - $	$+1/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	0
$\langle z^2, - $	0	0	0	0

Table 1 : Matrice partielle de  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  dans la base des orbitales d.

Il est dans ce cas beaucoup plus simple de ne considérer que les trois trous dans les orbitales  $e_g$ . Les fonctions d'onde peuvent alors s'écrire

$$|z^2, \pm\rangle = |(z^2, \pm) (x^2 - y^2, +) (x^2 - y^2, -)\rangle \quad (12.5)$$

pour l'état fondamental et

$$\begin{cases} |yz, \pm\rangle = |(yz, \pm) (x^2 - y^2, +) (x^2 - y^2, -)\rangle \\ |xz, \pm\rangle = |(xz, \pm) (x^2 - y^2, +) (x^2 - y^2, -)\rangle \end{cases} \quad (12.6)$$

pour les états excités. Le problème se traite formellement avec l'hamiltonien de spin-orbite effectif  $\mathcal{H}_{so}$

$$\mathcal{H}_{so} = - \sum_{i=1}^3 \zeta \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (12.7)$$

Les fonctions d'onde améliorées sont facilement obtenues en utilisant la table 1 et l'expression 12.3

$$\begin{cases} |A+\rangle &= |z^2, +\rangle - i\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\zeta}{\Delta}|yz, -\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\zeta}{\Delta}|xz, -\rangle \\ |A-\rangle &= |z^2, -\rangle - i\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\zeta}{\Delta}|yz, +\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\zeta}{\Delta}|xz, +\rangle \end{cases} \quad (12.8)$$

où  $\Delta$  est l'énergie d'excitation définie figure 12-1. La dégénérescence des états décrits par ces fonctions d'onde est levée par un champ magnétique. Nous pouvons écrire, en utilisant les tables 2 et 3, l'hamiltonien Zeeman

$$\mathcal{H} = \mu_B(\vec{l} + 2\vec{s}) \cdot \vec{H} \quad (12.9)$$

dans la base des fonctions 12.8

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |A+\rangle \\ |A-\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} \langle A+| \\ \langle A-| \end{array} & \begin{array}{cc} \mu_B H_z & \begin{array}{c} \frac{1}{2}\mu_B H_x \left(2 + 6\frac{\zeta}{\Delta}\right) \\ -\frac{1}{2}i\mu_B H_y \left(2 + 6\frac{\zeta}{\Delta}\right) \end{array} \\ \begin{array}{c} \frac{1}{2}\mu_B H_x \left(2 + 6\frac{\zeta}{\Delta}\right) \\ +\frac{1}{2}i\mu_B H_y \left(2 + 6\frac{\zeta}{\Delta}\right) \end{array} & -\mu_B H_z \end{array} \end{array} \quad (12.10)$$

Cette matrice est diagonale lorsque le champ est appliqué selon z, et la différence d'énergie entre les états propres s'écrit simplement

$$\Delta E = 2\mu_B H \quad (12.11)$$

la valeur de g correspondant à celle de l'électron libre. Si maintenant le champ est appliqué selon x ou y la matrice n'est plus diagonale. Les solutions donnent, pour ces orientations, la séparation en énergie

$$\Delta E_x = \Delta E_y = \left(2 + 6\frac{\zeta}{\Delta}\right)\mu_B H \quad (12.12)$$

Comme  $\zeta$  et  $\Delta$  sont positifs, les valeurs de g sont supérieures à celle de l'électron libre. Ces résultats peuvent se mettre sous la forme

$$\begin{cases} g_{\parallel} &= 2 \\ g_{\perp} &= 2 + 6\frac{\zeta}{\Delta} \end{cases} \quad (12.13)$$

Dans  $\text{NaNiO}_2$  les octaèdres d'oxygène entourant les ions  $\text{Ni}^{3+}$  (état bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$  avec  $S=1/2$ )

présentent une élongation coopérative en dessous de  $210^{\circ}\text{C}$  (ordre orbital Ferro). Les niveaux d'énergie des ions  $\text{Ni}^{3+}$  correspondent donc à ceux schématisés figure 12-1. Les valeurs de  $g$  mesurées à 200K  $g_{\parallel} = 2.030$  et  $g_{\perp} = 2.283$ . [5] sont en bon accord avec le précédent calcul.

	$l_x$	$l_y$	$l_z$
$ x^2 - y^2\rangle$	$-i  yz\rangle$	$-i  xz\rangle$	$2i  xy\rangle$
$ xy\rangle$	$i  xz\rangle$	$-i  yz\rangle$	$-2i  x^2 - y^2\rangle$
$ yz\rangle$	$i  x^2 - y^2\rangle + i\sqrt{3}  z^2\rangle$	$i  xy\rangle$	$-i  xz\rangle$
$ xz\rangle$	$-i  xy\rangle$	$i  x^2 - y^2\rangle - i\sqrt{3}  z^2\rangle$	$i  yz\rangle$
$ z^2\rangle$	$-i\sqrt{3}  yz\rangle$	$i\sqrt{3}  xz\rangle$	0

Table 2 : Matrice des composantes de l'opérateur de moment orbital angulaire dans la base des orbitales d.

	$S_x$	$S_y$	$S_z$
$ +\rangle$	$\frac{1}{2}  -\rangle$	$\frac{1}{2}i  -\rangle$	$\frac{1}{2}  +\rangle$
$ -\rangle$	$\frac{1}{2}  +\rangle$	$-\frac{1}{2}i  +\rangle$	$-\frac{1}{2}  -\rangle$

Table 3 : Matrice des composantes de l'opérateur de spin pour  $S=1/2$ .

Considérons maintenant le cas d'un ion  $\text{Ni}^{3+}$   $S=1/2$  dans un octaèdre comprimé, favorisant ainsi l'occupation de l'orbitale  $|x^2 - y^2\rangle$  (voir figure 12-2). En suivant la même démarche que précédemment, nous obtenons aisément les fonctions d'onde au premier ordre

$$\begin{cases} |B+\rangle &= |x^2 - y^2, +\rangle + i\frac{\zeta}{\Delta_1} |xy, +\rangle - \frac{i}{2}\frac{\zeta}{\Delta_2} |yz, -\rangle + \frac{1}{2}\frac{\zeta}{\Delta_2} |xz, -\rangle \\ |B-\rangle &= |x^2 - y^2, -\rangle - i\frac{\zeta}{\Delta_1} |xy, -\rangle - \frac{i}{2}\frac{\zeta}{\Delta_2} |yz, +\rangle - \frac{1}{2}\frac{\zeta}{\Delta_2} |xz, +\rangle \end{cases} \quad (12.14)$$

où les différences d'énergie  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont définies figure 12-2. Les valeurs de  $g$  que l'on déduit de ces fonctions

$$\begin{cases} g_{\parallel} &= 2 + 8\frac{\zeta}{\Delta_1} \\ g_{\perp} &= 2 + 2\frac{\zeta}{\Delta_2} \end{cases} \quad (12.15)$$

sont encore une fois similaires, en première approximation, à celles obtenues par Lacroix et al. qui ont tenu compte dans leur calcul de tous les états excités [4]. La mesure des valeurs propres du tenseur  $g$  permet donc de savoir immédiatement, pour les ions  $\text{Ni}^{3+}$ , quel état est stabilisé par l'effet Jahn-Teller.

# Bibliographie

- [1] N.M. Atherton, *Electron Spin Resonance* (Wiley Edition, 1973).
- [2] C.P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance* (Interscience Wiley and Sons, 1967).
- [3] J.W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance* (Iiffe Books, 1968).
- [4] R. Lacroix, U. Höchli, K.A. Müller, *Helv. Phys. Acta* **37**, 627 (1964).
- [5] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Europ. Phys. J. B*, accepté.

# Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord les chimistes du solide qui ont synthétisés des matériaux d'une pureté remarquable, et sans qui, je l'ai déjà souligné à plusieurs reprises dans le manuscrit, aucune avancée n'aurait été possible. Claude Delmas bien entendu, pour sa bonne humeur, sa rigueur scientifique et son enthousiasme, sans oublier toute son équipe de l'ICMC Bordeaux, et plus particulièrement Gwenola Prado, Laurence Grogennec et Dany Carlier. Je remercie chaleureusement Céline Darie, du laboratoire de cristallographie, avec qui ce fut un véritable plaisir de travailler, M. Holtzapfel, du LEPMI, qui peut faire du  $\text{LiFeCoO}_2$  lamellaire les yeux fermés, et enfin l'équipe de Noël Baffier, dont notamment Stéphane Bach et Daniel Caurant, les champions toutes catégories du  $\text{LiNiO}_2$  le plus stoechiométrique.

Claude Delmas et Benjamin Martinez ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Qu'ils en soient ici remerciés, ainsi que Jacques Déportes, le président du jury.

Je tiens à remercier tout naturellement mon directeur de thèse Gérard Chouteau qui m'a laissé toute latitude pour mener à bien cette thèse et qui m'a toujours accordé sa confiance au cours de ces 3 années. Une attention toute particulière à Dolorès Núñez-Regueiro qui s'est beaucoup investie pour comprendre les différents aspects théoriques concernant le  $\text{LiNiO}_2$ . Cela m'a permis, après de longues et passionnantes discussions, de donner plus de consistance à ce travail. Je la remercie très sincèrement. Merci également aux directeurs du laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, Gérard Martinez et Peter Wyder, pour leur accueil et leur soutien durant la thèse.

J'ai eu la chance de collaborer avec d'éminents chercheurs dont l'aide très précieuse a été souvent décisive. Je remercie ainsi André Sulpice, pour son enthousiasme et sa rigueur, Olivier Isnard, pour sa

collaboration très fructueuse lors des manips à l'ILL, et sans qui rien n'aurait été possible, Pierre Strobel et Alessandro Ibarra, ou l'art et la manière de faire des spinelles, Philippe Lethuillier et Eric Eyraud du labo Louis Néel pour leur disponibilité, et enfin Manolo Núñez-Regueiro pour les expériences sous pression.

Saluons enfin tous ceux qui ont agrémenté mon séjour au laboratoire, Fran, l'importateur officiel du café Illy à Grenoble, nos deux enseignants Nouredine et Mohamed, l'improbable Régis, le champion du monde des opérateurs, le team RPE avec Anne-laure, Alia, Carole et Sophie, Bob et ses savoureux récits de vacances, l'incontournable Dom, l'homme d'Autrans parfois rude mais toujours courtois, parce que c'est quand même lui et qu'il le vaut bien, Sergio dit le Corse, l'aide en ligne pour les problèmes de RPE, avec ses méphistos légendaires que lui envie toute la jet-set, et enfin et surtout mes deux valeureux collègues de bureau, Steph, dit le p'tit juyan, l'hippocampe ou encore Mr FTP, celui par qui le mp3 arriva, et sans qui les journées au labo paraissent bien longues (et silencieuses!!), et puis Fred, maître incontesté en pipologie appliquée, co-fondateur du PIG, membre permanent du Centre de Recherche de Signal RPE de Saint-Jean-de-Monts, compagnon de l'ordre des *flouente spiking*, qui fut toujours présent pour affronter les vicissitudes et les aléas de la vie de thésard. Merci à tous.

# Addenda

## Mise à jour des publications

Decoupling of orbital and spin degrees of freedom in  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NiO}_2$

*M. Holzappel, S. de Brion, C. Darie, P. Bordet, E. Chappel, G. Chouteau, P. Strobel, A. Sulpice, M. D. Núñez-Regueiro*

**Physical Review B 70, 132410 (2004)**

Effect of iron on delithiation in  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  : in-situ electrochemical and X-ray diffraction study

*M. Holzappel, P. Strobel, C. Darie, J. Wright, M. Morcrette, E. Chappel, M. Anne*

**Journal of Materials Chemistry 14, 94-101 (2004)**

Magnetic properties of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$

*E. Chappel, G. Prado, C. Delmas, G. Chouteau*

**Solid State Ionics 159, 273-278 (2003)**

Magnetic frustration induced by non-stoichiometry in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, S. de Brion, G. Chouteau, C. Delmas, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier*

**Physical Review B 66, 132412 (2002)**

Nuclear and magnetic structure of layered  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) determined by high resolution neutron diffraction

*N. Douakha, M. Holzappel, E. Chappel, G. Chouteau, A. Ott, B. Ouladdiaf*

**J. Solid State Chem. 163, 406-411 (2002)**



Magnetic structure of layered  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  : a powder-neutron diffraction study

*E. Chappel, M. Holzappel, N. Douakha, G. Chouteau, B. Ouladdiaf*

**J. Magn. Magn. Materials 242-245, 740-742 (2002)**

Low field magnetism and cationic distribution in quasi-stoichiometric  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, A. Sulpice, C. Delmas*

**Solid State Communications 119, 83-87 (2001)**

Effect of diamagnetic cobalt on the exchange interactions in layered lithium iron oxide

*E. Chappel, M. Holzappel, G. Chouteau, A. Ott*

**J. Magn. Magn. Materials 226-230, 666-668 (2001)**

Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasi-stoichiometric  $\text{LiNiO}_2$

*V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, C. Belhomme, E. Chappel, G. Chouteau, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, A. Sulpice and P. Willmann*

**Solid State Ionics 140, 1-17 (2001)**

High magnetic field study of quasi-stoichiometric  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, C. Darie, C. Delmas, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier*

**Physica B 294-295, 124-127 (2001)**

Study of the ferrodistorive orbital ordering in  $\text{NaNiO}_2$  by neutron diffraction and submillimeter wave ESR

*E. Chappel, M. D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie*

**Europ. Phys. J. B 17, 615-622 (2000)**

Antiferromagnetic resonance and high magnetic field properties of  $\text{NaNiO}_2$

*E. Chappel, M. D. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice*

**Europ. Phys. J. B 17, 609-614 (2000)**

Magnetic structure of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*M. D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas*

**Europ. J. Phys. B 16, 37-41 (2000)**

Effect of cobalt on the magnetic properties of the  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  system ( $0 \leq x \leq 1$ )

*E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau, A. Ott*

**J. Solid State Chem. 154, 451-459 (2000)**

Magnetic structure of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*M. D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas*

**Mol. Cryst. Liq. Cryst. 341, 177-182 (2000)**

Magnetic versus structural properties in materials for battery electrodes

*G. Chouteau, E. Chappel and M. D. Núñez-Regueiro*

**ITE Battery Letters 1, 69-72 (1999)**

Magnetic structure of  $S=1/2$  triangular  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

*M. D. Núñez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau, C. Delmas*

**Physica B 259-261, 1003-1004 (1999)**