



HAL
open science

Propriétés structurales et magnétiques de cobaltites de types CoV_2O_6 à structure unidimensionnelle avec un intérêt potentiel pour la spintronique

Marc Lenertz

► **To cite this version:**

Marc Lenertz. Propriétés structurales et magnétiques de cobaltites de types CoV_2O_6 à structure unidimensionnelle avec un intérêt potentiel pour la spintronique. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAE018 . tel-01063444

HAL Id: tel-01063444

<https://theses.hal.science/tel-01063444>

Submitted on 12 Sep 2014

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.

THÈSE présentée par :

Marc LENERTZ

Soutenance prévue le : 11 octobre 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

**Propriétés structurales et magnétiques de
cobaltites de type CoV_2O_6 à structure
unidimensionnelle avec un intérêt potentiel
pour la spintronique**

THÈSE dirigée par :

M. Silviu COLIS

Maître de conférences, IPCMS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. Niels KELLER

Directeur de recherches, GEMaC, Versailles

M. Alain PAUTRAT

Chargé de recherches, CRISMAT, Caen

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. Olivier MENTRÉ

Directeur de recherches, UCCS, Lille

M. Philippe TUREK

Professeur, POMAM, Strasbourg

M. Aziz DINIA

Professeur, IPCMS, Strasbourg



À Marie-Laure

À ma famille

« La Recherche doit avant tout être un jeu et un plaisir. »

Pierre Joliot, La recherche passionnément

*« Ce n'est qu'en essayant continuellement, que l'on finit par réussir.
Ou, en d'autres termes : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche ... »*

Jacques Rouxel, Les Shadocks

REMERCIEMENTS

La thèse représente un travail et un investissement personnel qui ne pourrait pas se faire seule. J'ai fait partie d'une équipe et collaboré avec de nombreuses personnes d'horizons divers. J'ai également été aidé, soutenu et encouragé par de très nombreux collègues, amis et parents. C'est à tous ces gens, qui ne transparaissent pas forcément à travers ce manuscrit, que je souhaite présenter mes plus sincères remerciements.

Silviu COLIS, qui a été mon directeur de thèse pendant ces trois années et que je souhaite remercier pour ses très nombreuses qualités, trop nombreuses pour être intégralement citées ici. Je tiens tout de même à souligner sa grande disponibilité, sa gentillesse, son très grand sens de la pédagogie ainsi que son très formateur leitmotiv, « C'est ta thèse, c'est ton problème ! » accompagné de son grand sourire qui remonte le moral, même quand l'ablation laser est cassée depuis plus de trois mois pour la énième fois.

Les membres du jury, **Niels KELLER**, directeur de recherche au GEMaC à Versailles, **Alain PAUTRAT**, chargé de recherches au CRISMAT à Caen, **Olivier MENTRÉ**, directeur de recherches à l'UCCS à Lille et **Philippe TUREK**, professeur à l'Université de Strasbourg, que je remercie pour avoir accepté de juger mon travail de thèse .

Aziz DINIA qui m'a également encadré et a toujours été disponible, m'apportant ses précieux conseils et ses connaissances au cours de nos nombreuses discussions.

Guy SCHMERER qui m'a apporté son aide précieuse tout au long de ces années (quand j'arrive à le trouver, car il est partout à la fois ; Guy est quantique et seule la mesure, « un coup de téléphone », le fixe quelque part).

Jonathan ALARIA pour son aide, dans de nombreux domaines, et qui m'a permis de bien me lancer dans ma première année de thèse.

Daniel STOEFFLER pour les calculs *ab initio*, les discussions toujours intéressantes que nous avons pu avoir, ainsi que pour les précieux commentaires à la lecture du modèle que j'ai développé.

Gilles VERSINI et **Jean-Pierre VOLA** pour l'aide qu'ils m'ont apporté à l'ablation laser sans oublier **Sophie BARRE** qui a aussi réalisé certaines mesures d'AFM pour moi.

Corine ULHAQ BOUILLET que je remercie pour les mesures TEM, pour le temps qu'elle a consacré pour qu'on décortique les résultats de couches minces tricliniques, pour sa bonne humeur tout comme pour les seaux de cerises.

Cédric LEUVREY pour les mesures MEB sur toutes ces couches minces qu'il ne trouvait pas belles mais moi si, ou inversement.

Alain DERORY, pour m'avoir formé au SQUID (je démens avoir épousé sa nièce dans le seul but de passer mes échantillons plus rapidement) ainsi que **Pierre RABU** et **Guillaume ROGEZ** pour toutes nos discussions à propos des mesures d'aimantation et des différents problèmes liés à la mise en place du nouvel appareil. Je remercie également Pierre pour la confiance qu'il m'a accordée quant à la responsabilité du D8.

Nathalie VIART et **Christophe LEFEVRE** pour leur aide en cristallographie et en diffraction des rayons X ainsi que **François ROULLAND** (dont l'humour n'a d'égal que celui de son homonyme PÉRUSSE) pour son expertise en synthèse des poudres et ses « livraisons normandes ».

Adrien LEGOFF (merci de m'avoir fait découvrir Citadelle), **Pauline BARROIS** et **Andra CRACIUN** qui ont chacun apporté leur pierre à l'édifice au cours de leur stage.

Marc DRILLON et **Stefan HAACKE**, directeurs successifs de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) ainsi que **Geneviève POURROY**, directrice du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Gilles ANDRE, **Florence PORCHER** et **Alexandre BATAILLE** du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay ainsi qu'**Emmanuelle SUARD** de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble pour les différentes mesures de diffraction de neutrons, pour leur très chaleureux accueil dans leurs locaux ainsi que pour leur précieuse aide à de nombreuses reprises dans l'interprétation des mesures. Je remercie également **Marie-Hélène LEMEE-CAILLEAU** de l'ILL pour m'avoir trouvé une place en dernière minute pour la FPSchool 2011, ce qui m'a permis de bien mieux comprendre le logiciel FullProf et de pouvoir ainsi exploiter efficacement mes données de diffraction.

Lydia BRELOT du service de radiocristallographie de la Faculté de Chimie de Strasbourg pour les mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux.

Delphine GRIMIEAU TOULEMON, Julien JOUHANNAUD, Alexandre THOMASSON et Duval MBONGO, mes chers collègues de bureau, pour avoir supporté mes intempestifs « va mourir ! » (à l'encontre de mon ordinateur) et pour avoir supporté mes musiques (de sauvages au goût de Delphine) et blagues pourries, principalement en temps de rédaction.

Je remercie également tous mes camarades doctorants et post-doctorants **Matteo BALESTRIERI, Anna DEMCHENKO, Vincent DAVESNE** (pour les parties de Go), **Alexandre DOCHTER, Olivier GERBER, Manuel GRUBER, Arnaud HEMMERLE, Christophe HIGY, Julien KIENER, Marina LANG, Reda MOUBAH** (pour ta chaise de bureau), **Zo RAOLISON, Thomas ROLAND, Laurent SCHLUR, Ibrahima SOUMAHORO, Aurélie WALTER** (pour rigoler aux blagues que l'on aurait pu faire) et **Bertrand YUMA**. Je leur souhaite bonne continuation, mais surtout bon courage à ceux qui n'ont pas encore vu le bout (voir le début) de la rédaction de leur manuscrit.

Merci aussi aux différents permanents, notamment **Didier BURGER, Anne CARTON, Émilie DELAHAYE, Céline KIEFER, Xavier LEDOUX, Sylvie MAINGE, Benoît PICHON, Dominique QUINCE, Emmanuel STERNITZKY et Jeannot STOLL**, qui ont participé à la bonne humeur au sein du laboratoire.

De manière générale, je remercie l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer à l'IPCMS et qui ont transformé ces trois ans de thèse, en trois ans de science dans la joie et la bonne humeur occultant les moments difficiles.

Je ne vais pas oublier mes amis, qui m'ont soutenu durant toutes ces années avec une pensée particulière pour **Cécile BOPP, Alexandre POSADA, Éléonore MEYER et Ogier HANSER** pour la machine à café qu'ils ont eu la clairvoyance de m'offrir en cadeau de mariage. Sans elle, la rédaction de ce manuscrit aurait sans doute été plus difficile. Je remercie également **Pierre NOTTER, Jonas LANGENBRONN et Joseph AMIOT**, toujours là pour me remonter le moral dans les moments difficiles.

Merci à mes parents, ainsi qu'à ma toute ma famille, qui ont toujours accepté et soutenu mes choix et m'ont donné les moyens d'en arriver là aujourd'hui.

Enfin, toutes mes pensées vont à **Marie-Laure JEHL** et maintenant **LENERTZ** qui a accepté de devenir ma femme en 2011 et m'a soutenu (et supporté) durant toutes ces années et plus particulièrement durant les durs mois de rédaction.

Encore une fois, à tous, merci beaucoup, Villmools Merci, Merci Villmols, Thank you very much, Vielen Dank, Multumesc foarte mult, Grazie mille.

LISTE DES ABBREVIATIONS

- ATD Analyse thermodifférentielle
- ATG Analyse thermogravimétrique
- DRX Diffraction des rayons X
- EDS Analyse dispersive en énergie (*energy dispersive X-ray spectrometry*)
- ILL Institut Laue-Langevin
- IPCMS Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
- JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- LLB Laboratoire Léon Brillouin
- MEB Microscope électronique à balayage
- MET Microscope électronique en transmission
- SI Système international
- SQUID *Superconducting QUantum Interference Device*
- XMCD Dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (*X-ray magnetic circular dichroism*)

SOMMAIRE

Remerciements.....	1
Liste des abréviations.....	5
Sommaire	7
Introduction générale.....	13
Chapitre I : Concepts et état de l'art du CoV_2O_6.....	15
1. Généralités : de la notion d'ordre jusqu'aux oxydes de basse dimensionnalité....	17
1.1. Matériaux cristallins	18
1.2. Ordre et matériaux magnétiques.....	19
1.2.1. Ordres magnétiques	19
1.2.2. Structures magnétiques.....	20
1.2.3. Température d'ordre	21
1.2.4. Anisotropie magnétique.....	21
2. Motivation des travaux	23
2.1. Vannes de spin et magnétorésistance	23
2.2. Exemples de matériaux envisagés	24
2.2.1. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	24
2.2.2. $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$	25

3. CoV ₂ O ₆ , un oxyde de basse dimensionnalité encore méconnu	27
3.1. Présentation du matériau	27
3.2. De la découverte aux propriétés structurales.....	28
3.3. Propriétés magnétiques.....	29

Chapitre II : Synthèses et propriétés structurales et magnétiques des matériaux massifs α et γ CoV₂O₆.....35

1. Introduction.....	37
2. Phase monoclinique α CoV ₂ O ₆	38
2.1. Synthèses du matériau en poudre	38
2.1.1. Diagramme de phases CoO-V ₂ O ₅ et analyses thermique différentielle et thermogravimétrique	38
2.1.2. Protocole de synthèse	40
2.1.2.1. Préparation.....	40
2.1.2.2. Synthèse de α CoV ₂ O ₆	41
2.2. Synthèse de monocristaux de α CoV ₂ O ₆	42
2.2.1. Schéma thermique	42
2.3. Propriétés structurales	44
2.3.1. Affinements structuraux par mesures de diffraction	44
2.3.2. Description de la structure.....	48
2.4. Propriétés magnétiques de α CoV ₂ O ₆	51
2.4.1. Propriétés magnétiques des poudres.....	51
2.4.1. Propriétés magnétiques des monocristaux.....	55
2.4.2. Aimantation d'une poudre « alignée » ou « aléatoire ».....	58
2.4.3. Structures magnétiques des différents états d'aimantation.....	63
2.4.3.1. Structure antiferromagnétique à l'état fondamental.....	64

2.4.3.2. Structure ferrimagnétique	66
2.4.3.3. Structure ferromagnétique	71
2.4.3.4. Mesures sous champ à 1,8 K	73
2.4.4. Modèle d'interactions	73
2.4.5. Calculs <i>ab initio</i>	75
2.5. Conclusion : expérience et théorie	79
3. Phase triclinique γ CoV_2O_6	81
3.1. Synthèses du matériau en poudre	81
3.1.1. Protocole de synthèse	81
3.2. Synthèses de monocristaux	82
3.2.1. Schéma thermique	82
3.2.2. Changement de phase γ vers α par recuit	83
3.3. Propriétés structurales	84
3.3.1. Affinement des données de diffraction des rayons X	84
3.3.2. Affinement des données de diffraction de neutrons	86
3.3.3. Structure cristalline de γ CoV_2O_6	87
3.4. Propriétés d'aimantation de γ CoV_2O_6	89
3.4.1. Plateaux d'aimantation mesurés sur poudre	89
3.4.2. Anisotropie magnétique et plateau d'aimantation sur monocristal	92
3.4.3. Poudre non alignée	94
3.5. Structures magnétiques des différents états d'aimantation	95
3.5.1. Structure magnétique dans l'état fondamental	96
3.5.2. État ferrimagnétique induit par champ	99
3.5.3. État ferromagnétique induit par champ	102
3.6. Bilan des propriétés magnétiques de γ CoV_2O_6	104

Chapitre III : Couches minces de γ CoV_2O_6 : vers des mesures de transport dépendant du spin107

1. Introduction.....	109
2. Dépôt par ablation laser	110
2.1. Principe.....	110
2.2. Dispositif expérimental	111
3. Optimisation du dépôt.....	113
3.1. Préparation et caractérisation des cibles.....	113
3.2. Choix du substrat.....	114
3.2.1. Substrats de TiO_2	114
3.2.2. Substrats d' Al_2O_3	115
3.3. Optimisation de la pression et du gaz.....	118
3.4. Optimisation de la température	121
4. Dépôts optimisés sur substrat de TiO_2 (100)	125
4.1. Détermination de l'épitaxie	125
4.2. Estimation des paramètres de maille	128
4.3. Étude par microscopie électronique en transmission	129
4.4. Propriétés magnétiques.....	132
4.5. Étude en épaisseur	136
4.5.1. Propriétés cristallographiques.....	137
4.5.2. Propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur.....	138
5. Utilisation d'électrodes conductrices	142
5.1. Choix de l'électrode inférieure.....	142
5.2. Architecture γ CoV_2O_6 (100) / Pt (111) / Ti / YSZ (111)	144
5.3. Architecture γ CoV_2O_6 (100) / Pt (111) / TiO_2 (100).....	147
5.3.1. Films de platine sur substrats de TiO_2 (100)	147

5.3.2. Films de γ CoV ₂ O ₆ déposés sur Pt / TiO ₂	150
5.4. État de surface	152
6. Propriétés magnétiques d'un film à six variants	154
7. Conclusions pour le dépôt de couches minces.....	158

Conclusions et perspectives159

1. Conclusions générales.....	161
1.1. Phase α	161
1.2. Phase γ	162
1.3. Couches minces.....	163
2. Perspectives.....	165

Annexes..... I

A. Structures des composés de la famille MV ₂ O ₆	I
B. Avantages offerts par les monocristaux	III
C. Diffraction des rayons X sur couches minces : description du diffractomètre texture Smartlab Rigaku	IV
C.1. Géométrie.....	IV
C.2. Mesure « <i>in plane</i> »	VI
C.3. Mesure en mode θ - 2θ	VI
C.4. Mesure de rocking curve.....	VII
C.5. Figure de pôle	VIII
C.6. ϕ scan	IX
C.7. Cas général pour atteindre un nœud dans le réseau réciproque.....	X
D. Calculs de cristallographie : détermination des paramètres de maille	XI

E. Publications	XIII
E.1. Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV_2O_6	XIV
E.2. Magnetic structure of ground and field-induced ordered states of low-dimensional α - CoV_2O_6 : Experiment and theory.....	XXI
E.3. Epitaxial growth of γ - CoV_2O_6 thin films: structure, morphology and magnetic properties	XXIX
E.4. Epitaxial growth of γ - CoV_2O_6 thin films: structure, morphology and magnetic properties (Supplemental Files).....	XXXIII
 Références	 XXXV

INTRODUCTION GENERALE

Le but cette thèse est de réaliser des vanes de spin « naturelles » à partir d'un matériau unique. Le matériau que nous nous proposons de synthétiser et de déposer sous forme de couches minces joue à lui seul, de part sa structure et ses propriétés magnétiques, le rôle de vanne de spin. Pour cela le matériau doit être constitué d'une alternance de feuillets magnétiques et non magnétiques et posséder des états magnétiques distincts. L'objectif est de créer une vanne de spin modèle ne présentant pas d'interdiffusion ni de rugosité aux interfaces entre les couches magnétiques / non-magnétiques car les feuillets font partie d'un seul et même matériau. La viabilité de ce concept a été démontrée dans le cas de monocristaux de $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ où un lien entre les propriétés magnétiques et de transport a été démontré [1]. Cependant, ce matériau se synthétise dans des conditions extrêmes (700 °C sous 2 GPa), inaccessibles au laboratoire et à notre connaissance un seul laboratoire au Japon a réussi à en obtenir. Nous nous sommes donc tournés vers le CoV_2O_6 dont une récente publication rapportant des mesures d'aimantation sur monocristal montre une forte anisotropie accompagnée de plateaux d'aimantation rendant ainsi disponibles différents états magnétiques [2]. En dehors de ces travaux, les propriétés magnétiques du CoV_2O_6 ont été très peu étudiées. Pour cette raison, cette thèse se concentre sur deux principaux aspects : (1) une meilleure compréhension des propriétés magnétiques du matériau massif et (2) la synthèse de films minces de CoV_2O_6 .

Le **premier chapitre** introduit le sujet par quelques rappels sur l'ordre dans la matière, aussi bien du point de vue cristallin que magnétique. Les motivations de ce travail ainsi que le concept de vanne de spin « naturelle » sont ensuite détaillés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre porte sur l'état de l'art de l'oxyde de basse dimensionnalité CoV_2O_6 . Il est montré entre autre que le CoV_2O_6 existe sous deux structures cristallines différentes appelées α et γ CoV_2O_6 .

Le **second chapitre** traite de la synthèse du CoV_2O_6 sous forme de **poudres et de monocristaux**. Il se focalise sur les propriétés cristallographiques et magnétiques étudiées par diffraction de rayons X, diffraction de neutrons et magnétométrie SQUID. Ce chapitre s'articule autour de deux grandes parties. Chacune d'elles se concentre sur l'une des deux

phases du CoV_2O_6 (α ou γ). Dans ce chapitre nous essayons d'éclaircir un grand nombre de questions concernant les plateaux d'aimantation et les états magnétiques associés, observés dans ce matériau.

Enfin, le **troisième et dernier chapitre** est consacré exclusivement à la synthèse et l'étude de γ CoV_2O_6 sous forme de **couches minces**. L'optimisation du dépôt de γ CoV_2O_6 sur des substrats de TiO_2 (100) est traitée dans un premier temps. Les propriétés cristallographiques et magnétiques de ces dépôts sont ensuite étudiées en profondeur ainsi que l'effet de l'épaisseur du film sur ces propriétés. Finalement, le dépôt sur une électrode de Pt est présenté.

Chapitre I : Concepts et état de l'art du CoV_2O_6

1. Généralités : de la notion d'ordre jusqu'aux oxydes de basse dimensionnalité

La science des matériaux a pour but d'étudier la relation entre la structure et les propriétés des matériaux. Par extension, on peut fonctionnaliser les matériaux en s'attaquant au cœur même de la matière et ainsi fabriquer des matériaux ayant des propriétés prédéfinies. Pour cela nous avons à disposition la grande palette de couleurs qu'est le tableau périodique. Mais comme pour toutes toiles ce n'est pas uniquement les couleurs disponibles qui importent, mais également la façon dont elles sont agencées. Que ce soit la nature des atomes ou leur position les uns par rapport aux autres, cela va induire des propriétés très différentes. C'est donc par une étude des paramètres microscopiques que nous essayons de comprendre les propriétés macroscopiques.

Il existe de nombreuses familles de matériaux. Les oxydes sont connus pour leur stabilité chimique, pour leurs applications dans l'optoélectronique, pour leur caractère semi-conducteur ou isolant, et dans certains cas, pour leurs propriétés magnétiques. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la famille des **oxydes magnétiques de basse dimensionnalité**.

Au vu des progrès de la microélectronique en terme de miniaturisation, les circuits électriques commencent à atteindre une échelle nanométrique, voir sub-nanométrique. Les lois de la mécanique quantique ne sont alors plus négligeables et on peut envisager de manipuler le spin de l'électron et ajouter ainsi un degré de liberté supplémentaire. On parle alors non plus de microélectronique, mais d'électronique de spin ou de spintronique. Grâce à leurs propriétés électriques, magnétiques, leur forte anisotropie, *etc.* les oxydes de basse dimensionnalité sont des candidats de choix pour répondre à ce défi.

Ce premier chapitre a pour but de dresser un tableau non exhaustif de ce que sont les matériaux de type oxydes de basse dimensionnalité, faire un bilan des connaissances sur le sujet et rappeler les concepts importants pour une bonne compréhension des chapitres suivants. Les principes de la cristallographie et du magnétisme, ainsi que des exemples de matériaux magnétiques de basse dimensionnalité tels que $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ et CoV_2O_6 sont abordés dans ce chapitre.

1.1. Matériaux cristallins

Les cristaux définissent, selon l'IUCr (International Union of Crystallography), l'ensemble des matériaux dont le diffractogramme est essentiellement discret [3]. Cela englobe aussi bien les cristaux classiques que les quasi-cristaux dont la découverte en 1982 a été récemment récompensée par le prix Nobel de Chimie 2011 [4]. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons uniquement aux cristaux classiques. Ils sont caractérisés par des arrangements ordonnés d'atomes regroupés sous forme d'un motif élémentaire appelé la **maille élémentaire** et qui est invariant par translation dans les trois directions de l'espace formant ainsi le **réseau cristallin**. Cette notion d'invariance par translation de la maille élémentaire est à la base de la cristallographie.

Système	Paramètres de maille	Mode de réseau de Bravais
Triclinique	$a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma$ et $\beta > 90^\circ$	P ou C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, ou F
Quadratique (tétraogonal)	$a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P ou R
Trigonal	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P ou R
Hexagonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$	P
Cubique	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I ou F

Tableau 1 : Paramètres des sept systèmes cristallins [5, p. 91].

La maille élémentaire d'un matériau peut être classée dans l'un des sept systèmes cristallins résumés dans le tableau 1. Ces sept systèmes peuvent se décomposer en 14 réseaux de Bravais, qui peuvent se décomposer à leur tour en 230 groupes d'espace (pour des systèmes tridimensionnels). Chaque matériau cristallin est associé à un seul groupe d'espace qui décrit l'ensemble des symétries possibles en son sein. On définit comme symétrie dans un cristal toutes opérations de translation, rotation, miroir glissant, plan ou centre d'inversion laissant le système invariant.

L'étape suivante dans l'étude de l'ordre dans les matériaux est la connaissance de la position des atomes dans la maille élémentaire. La position des atomes est bien sûr régie par les symétries évoquées précédemment. Une fois la composition de la maille élémentaire connue on peut décrire l'ensemble du cristal.

Il existe parmi les matériaux cristallins des systèmes plus ou moins symétriques. Le plus symétrique est le système cubique alors que le système triclinique présente le moins de symétrie. Dans les systèmes moins symétriques, sans aller forcément jusqu'au triclinique, on peut trouver des arrangements atomiques foncièrement différents selon l'axe du cristal choisi. Certains matériaux présentent par exemple des chaînes atomiques dans une seule direction cristallographique comme c'est le cas du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [6]. On parle alors de **matériaux unidimensionnels**. Dans un sens plus large, ces matériaux présentant une forte anisotropie de structure, intrinsèque, sont qualifiés de **matériaux de basse dimensionnalité**. La structure a bien évidemment une répercussion sur les autres propriétés du matériau tel que le magnétisme et dans le cas des chaînes unidimensionnelles par exemple, les propriétés peuvent être totalement différentes selon qu'on les mesure perpendiculairement ou parallèlement à ces chaînes [2].

1.2. Ordre et matériaux magnétiques

1.2.1. Ordres magnétiques

Les atomes possédant un ou plusieurs électrons célibataires sont caractérisés par un **moment magnétique**. Cette grandeur quantique est définie par une intensité exprimée généralement en magnétons de Bohr (μ_B) et une direction que l'on repère par rapport aux axes du cristal. Dans les matériaux dits « magnétiquement ordonnés » les moments magnétiques des différents atomes peuvent s'ordonner en-dessous d'une température critique dépendante, entre autre, du matériau.

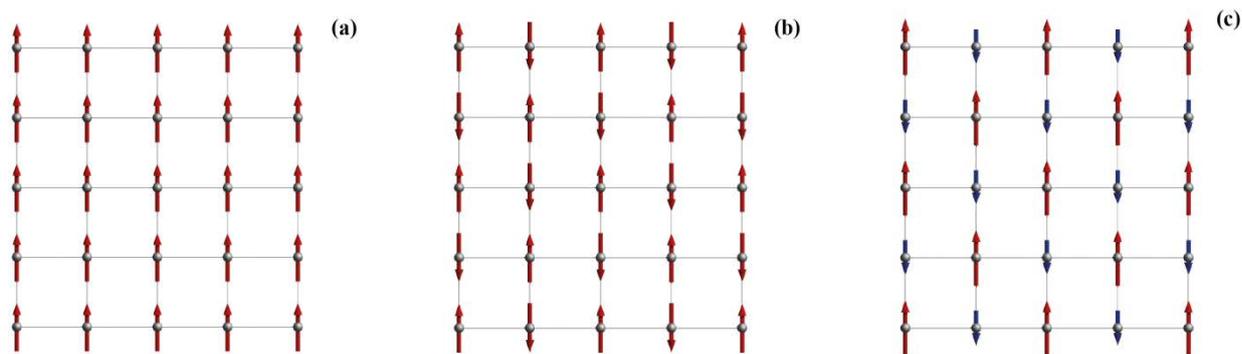


Figure 1 : Structures magnétiques correspondant à des ordres ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b) et ferrimagnétique (c).

L'ordre ferromagnétique définit la situation dans laquelle les moments magnétiques pointent dans la même direction. Un matériau ferromagnétique a donc tous ses moments magnétiques alignés (*cf.* Figure 1a), est par définition à saturation et présente une aimantation totale maximum. Au contraire, l'ordre antiferromagnétique définit la situation dans laquelle les moments magnétiques sont antiparallèles. Un matériau antiferromagnétique est donc ordonné magnétiquement mais présente un moment macroscopique (total) nul (*cf.* Figure 1b). Les matériaux ferrimagnétiques présentent également un arrangement antiparallèle des moments magnétiques mais un moment total non nul car les moments magnétiques des deux sous-réseaux ne sont pas équivalents (*cf.* Figure 1c).

1.2.2. Structures magnétiques

La connaissance des orientations des moments magnétiques les uns par rapport aux autres selon les différentes directions du cristal permet de déterminer la structure magnétique du matériau. Selon ces différentes directions, l'orientation relative des moments peut être différente. Les moments peuvent par exemple être alignés parallèlement selon une direction, et antiparallèlement selon une autre. Par abus de langage, différents auteurs parlent alors d'ordre ferromagnétique, respectivement antiferromagnétique, selon ces directions bien que ces configurations magnétiques ne soient pas caractérisés par une température d'ordre et qu'elles décrivent souvent des structures magnétiques à champ non-nul. Dans le présent manuscrit de tels « raccourcis » peuvent néanmoins apparaître. Comme pour la maille élémentaire du réseau cristallin, la structure magnétique possède sa propre maille élémentaire que l'on appelle la **maille magnétique**. Elle peut être la même que celle du système cristallin

($\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) ou bien un multiple de celle-ci. Elle peut également ne pas avoir de rapport entier avec la maille du système cristallin, et dans ce cas on parle de structure magnétique incommensurable. La maille magnétique peut en général être reliée à la maille cristalline par un **vecteur de propagation magnétique \mathbf{k}** . Il peut d'ailleurs y avoir plusieurs vecteurs de propagation pour décrire la maille magnétique comme dans le cas des structures magnétique hélicoïdales. La relation reliant le moment magnétique m_{lj} localisé sur l'atome j d'une maille cristalline l aux différents vecteurs de propagation k_i est la suivante :

$$m_{lj} = \sum_{k_i} S_{k_{ij}} \cdot e^{-2i\pi k_i R_{lj}} \quad \text{Équation 1}$$

où $\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{r}_j$ avec \vec{R}_l la translation transformant la maille d'origine en la maille l et \vec{r}_j la position de l'atome j dans la maille. S_{k_j} est la composante de Fourier du moment magnétique de l'atome j associé au vecteur de propagation \mathbf{k} .

1.2.3. Température d'ordre

Au-dessus d'une température critique dépendant du matériau, les matériaux magnétiques ordonnés deviennent désordonnés car l'énergie thermique $k_B T$ devient supérieure à l'énergie de couplage entre les moments. Le matériau devient paramagnétique. Les moments magnétiques sont alors orientés de manière aléatoire et le moment total est nul. On pourrait qualifier cet état de « magnétiquement amorphe ».

Cette température critique (ou température d'ordre) est appelée température de Curie (T_C) dans le cas de matériaux ferromagnétiques et température de Néel (T_N) dans le cas des matériaux antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

1.2.4. Anisotropie magnétique

Dans des matériaux monocristallins, l'anisotropie magnétique se traduit par des propriétés magnétiques fortement dépendantes de la direction. Elle est généralement d'autant plus importante que le nombre de symétries est bas. De ce fait les matériaux magnétiques de basse dimensionnalité ont particulièrement tendance à présenter de fortes anisotropies magnétiques [1, 2]. Dans le cas des matériaux présentant des chaînes magnétiques unidimensionnelles (ou chaînes d'Ising), les atomes magnétiques présentent en général des

interactions fortes au sein des chaînes et beaucoup plus faibles lorsqu'ils appartiennent à des chaînes différentes. Ces systèmes sont en général accompagnés d'une forte anisotropie magnétique le long de ces chaînes magnétiques [7].

2. Motivation des travaux

Le but de cette thèse est de réaliser des vannes de spin « naturelles », c'est-à-dire au sein d'un même matériau. Pour mieux comprendre nos ambitions, rappelons dans un premier temps ce qu'est une vanne de spin.

2.1. Vannes de spin et magnétorésistance

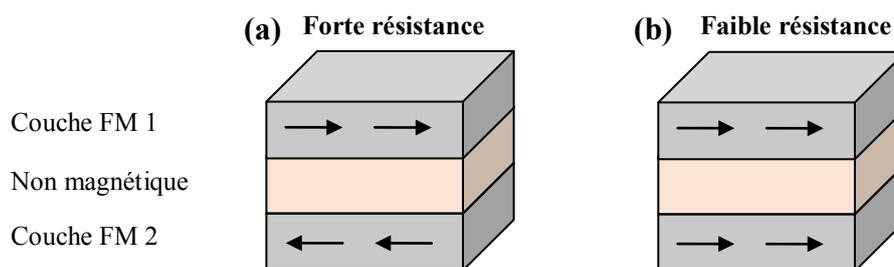


Figure 2 : Schéma d'une vanne de spin en configuration antiparallèle (a) et parallèle (b)

Une vanne de spin est un système de type « sandwich » composé de deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche non magnétique. Le système est caractérisé généralement par une forte résistance électrique lorsque l'orientation relative entre les aimantations des couches est antiparallèle (cf. Figure 2a). Cette résistance chute fortement lorsque les aimantations des deux couches deviennent parallèles (cf. Figure 2b). Cette magnétorésistance (variation de la résistance sous l'effet d'un champ extérieur), dite « géante » quand la couche non-magnétique est métallique, repose sur le phénomène de diffusion dépendante de spin découvert en 1988 par les équipes d'Albert Fert [8] et de Peter Grünberg [9]. Cette découverte leur vaudra le prix Nobel de physique en 2007 pour son importante application dans le stockage de l'information. C'est un phénomène quantique ne dépendant plus seulement de la charge de l'électron, mais aussi de son spin. Il est à noter que l'amplitude de la magnétorésistance dépend des polarisations électroniques des électrodes magnétiques, mais aussi de l'état des interfaces. Bien que la réalisation de vannes de spin soit actuellement bien maîtrisée, que ce soit en laboratoire ou, à plus grande échelle en industrie, il

est connu que l'existence d'une rugosité ou d'une interdiffusion aux interfaces magnétiques / non magnétiques conduit à une diminution du taux de magnétorésistance.

Afin de palier à ce défaut, nous proposons de synthétiser des vannes de spin « naturelles », c'est-à-dire conçues à partir d'un seul et même matériau. L'architecture en multicouches est directement liée à la structure cristalline du matériau. De ce fait, il est nécessaire de trouver un matériau dont **la structure cristalline est composée de feuillets magnétiques séparés par des feuillets non magnétiques**. Ce matériau doit également présenter **différents états magnétiques**. Notre choix s'est tourné vers les oxydes magnétiques de basse dimensionnalité car ces derniers sont connus pour pouvoir présenter des propriétés magnétiques particulières telles qu'une forte anisotropie et la présence des plateaux d'aimantation [1, 2, 10, 11].

2.2. Exemples de matériaux envisagés

2.2.1. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

La cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ est connue depuis les années 60 [12] bien que sa structure cristalline ne soit résolue que bien plus tard. Cet oxyde de basse dimensionnalité cristallisant dans une structure hexagonale, de groupe d'espace $R\text{-}3c$, est constitué d'enchaînements unidimensionnels d'octaèdres et de prismes trigonaux centrés sur des ions de cobalt. Cela forme des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe c [6]. On retrouve une forte anisotropie uniaxiale dans la direction de ces chaînes accompagnée de moments magnétiques localisés sur les atomes de cobalt et pointant dans la même direction. Cet oxyde présente un plateau d'aimantation à un tiers de la saturation pour des températures se situant entre 10 et 24 K [7]. En descendant à 2 K on a l'apparition de nombreux autres plateaux d'aimantation régulièrement espacés en champ et qui ont été attribués à l'effet tunnel quantique de l'aimantation [13]. Ces propriétés ont été intensément étudiées, non seulement dans le matériau massif, mais également dans des couches minces au sein du laboratoire. Dans ce dernier cas il a été observé que la réduction de l'épaisseur a une forte influence sur les propriétés magnétiques avec notamment la disparition des plateaux à 2 K pour des épaisseurs inférieures à 90 nm [14]. Cette raison combinée à une résistivité importante de ce matériau [15] ont cependant empêché toute mesure de transport dépendant du spin dans ce matériau et ont conduit à étudier d'autres matériaux.

2.2.2. $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$

L'oxyde de strontium et de cobalt $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ serait un matériau de choix. Il présente des plateaux d'aimantation en-dessous de sa température d'ordre de 12 K [1] : un premier plateau avec une aimantation d'un tiers de la saturation est atteint dès l'application d'un faible champ magnétique puis un second plateau correspondant à la saturation est atteint au-delà de 2 T (*cf.* Figure 3a).

Contrairement à $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ n'est pas composé de chaînes. Sa structure cristalline hexagonale se présente sous la forme d'une succession de feuillets magnétiques et non magnétiques [16]. Il a été montré par des mesures de diffraction de neutrons sur poudre que l'ordre magnétique au sein d'un feuillet est ferromagnétique [17]. Entre les différents feuillets, l'ordre est plus complexe : le premier plateau présente un ordre magnétique du type « up, up, down » ($\uparrow\uparrow\downarrow$), ferrimagnétique, ce qui correspond bien à un tiers de la saturation. Au-delà d'un champ de 2 T la saturation est atteinte et la structure magnétique est ferromagnétique.

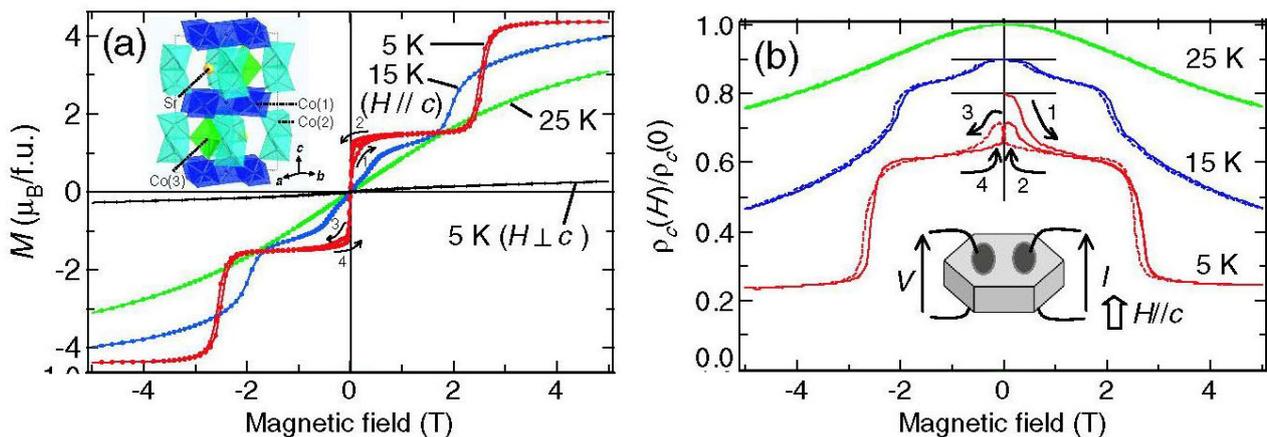


Figure 3 : Mesures sur monocristal de $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ (a) Courbes d'aimantations en fonction du champ selon des directions parallèle (couleur) et perpendiculaire (noir) à l'axe c . (b) Mesures de résistivité normalisée en fonction du champ (selon Ishiwata et al. [1]).

Cet arrangement présente de grandes similitudes avec les systèmes de type vanes de spin [18]. Des mesures de transport en fonction du champ magnétique sur monocristal ont d'ailleurs mis en lumière un lien entre ces différentes configurations magnétiques et la valeur de la résistivité [1]. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3b, le passage d'une

configuration ferrimagnétique à un ordre ferromagnétique entre les feuillets entraîne une forte diminution de la résistivité. Le $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ répond bien aux critères nécessaires pour la réalisation de vanes de spins « naturelles » et démontre la viabilité de notre projet par le lien entre des propriétés magnétiques et de transport. **Une croissance contrôlée sous forme de couche mince autoriserait l'obtention de vanes de spin sans rugosité ni interdiffusion aux interfaces des feuillets magnétiques/non-magnétiques.**

Une application industrielle de ce matériau n'est évidemment pas envisageable du point de vue pratique à cause de la température d'ordre magnétique beaucoup trop basse et des champs magnétiques importants pour le maintien de l'état saturé du matériau. Il en va de même pour les autres matériaux présentés par la suite. Par contre, du point de vue fondamental, de tels matériaux constituent un système modèle permettant d'analyser les propriétés de transport dépendant du spin à travers des mesures de magnétorésistance tout en s'affranchissant des défauts aux interfaces magnétique / non-magnétique.

Pour intégrer ce matériau dans un dispositif de vanne de spin, il faut pouvoir le synthétiser sous forme de couches minces. Cela peut s'avérer difficile car le matériau massif se synthétise dans des conditions de haute pression (2 GPa) et de haute température (700 °C) [16]. Pour cette raison nous nous sommes tournés vers un autre matériau présentant des propriétés structurales et magnétiques similaires au $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ mais qui serait plus facile à synthétiser : il s'agit du CoV_2O_6 .

3. CoV_2O_6 , un oxyde de basse dimensionnalité encore méconnu

3.1. Présentation du matériau

Un autre matériau présentant une structure en feuillets et des sauts abrupts d'aimantation est l'oxyde de cobalt et de vanadium CoV_2O_6 . Il se synthétise facilement à pression atmosphérique entre 600 et 720 °C [19]. Ce matériau présente un polymorphisme, c'est-à-dire deux phases cristallines différentes mais de composition identique. Ces deux phases sont appelées α et γ CoV_2O_6 . Leurs structures cristallines sont composées de chaînes unidimensionnelles composées d'octaèdres de CoO_6 . Par abus de langage, ces chaînes seront décrites comme formant des feuillets magnétiques d'oxyde de cobalt puisqu'elles se trouvent dans le même plan bien qu'elles ne soient pas directement connectées entre elles. Ces feuillets magnétiques sont séparés par des feuillets non-magnétiques d'oxyde de vanadium. Les deux phases présentent également des plateaux d'aimantation donnant ainsi lieu à différentes configurations magnétiques [20].

C'est sur les deux phases de CoV_2O_6 que porte ce manuscrit. Le matériau massif est étudié en premier afin de comprendre les propriétés structurales et magnétiques ainsi que les mécanismes expliquant ces propriétés. La préparation de couches minces est abordée dans un second temps dans l'optique de créer des vannes de spin naturelles.

Les deux phases de CoV_2O_6 n'ont pas toujours eu une notation claire dans la littérature portant parfois à confusion. **Nous utilisons la notation α CoV_2O_6 pour désigner la phase monoclinique (brannerite) haute température et γ CoV_2O_6 pour la phase triclinique basse température.** Afin de clarifier la situation, le tableau 2 (à la fin de ce chapitre, page 33) résume la phase étudiée dans les différents écrits de la littérature et la notation adoptée par leurs auteurs.

3.2. De la découverte aux propriétés structurales

Les deux phases, α et γ , du CoV_2O_6 ont été découvertes en 1957 par C. Brisi [19] dans son étude du système binaire $\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_5$ sans qu'il ait pu en identifier les structures cristallines. Il faudra attendre les années 80 et le début des années 90 pour que la communauté scientifique s'intéresse davantage au CoV_2O_6 et réussisse à résoudre les structures cristallines des deux phases, ainsi que des nombreux composés isomorphes de type MV_2O_6 ($M = \text{Co}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{etc.}$). La structure cristalline de la phase α a été résolue en premier [21] en se basant sur la structure isomorphe du ThTi_2O_6 [22]. Elle présente donc une structure brannerite, monoclinique, de groupe d'espace $C2/m$ et a les paramètres de maille $a = 9,251 \text{ \AA}$, $b = 3,504 \text{ \AA}$, $c = 6,618 \text{ \AA}$ et $\beta = 111,64^\circ$ [23]. La structure cristalline de γ CoV_2O_6 a été résolue plus tard, car plus complexe et moins symétrique. Cette structure est triclinique de groupe d'espace $P-1$ ayant les paramètres de maille $a = 7,164(5) \text{ \AA}$, $b = 8,872(14) \text{ \AA}$, $c = 4,806(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,29(9)^\circ$, $\beta = 93,66(4)^\circ$ et $\gamma = 102,05(9)^\circ$ [24]. Les structures cristallines de α et γ CoV_2O_6 seront décrites plus en détail à partir de nos propres mesures dans la partie portant sur les caractérisations structurales du matériau massif (pages 44 et 84).

Il faut noter que du point de vue cristallin, le CoV_2O_6 n'est pas le seul composé de la famille des MV_2O_6 à présenter plusieurs phases en fonction de la température mais c'est le seul à présenter spécifiquement la structure brannerite et la structure de type NiV_2O_6 (cf. Figure 4). La phase α est isostructurale avec un grand nombre de composés de structure brannerite. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs comparé la structure de différents composés du type MV_2O_6 en fonction du rayon ionique de l'ion M^{2+} et sont arrivés à la conclusion que les petits rayons ioniques favorisent la structure brannerite [25, 26]. Pour des rayons plus gros ($1,12 \text{ \AA} \leq r_{M^{2+}} \leq 1,43 \text{ \AA}$), la structure est une déformation de la structure brannerite (pseudo-brannerite), caractérisée par un angle β plus petit. Pour des cations encore plus gros, la structure est orthorhombique (structure colombite). Les cations, ayant un rayon intermédiaire, favorisent ainsi l'existence de plusieurs structures en fonction de la température. La phase γ est par contre uniquement isostructurale avec NiV_2O_6 , qui ne présente qu'une seule phase quelle que soit la température. Les cas du NiV_2O_6 et du γ CoV_2O_6 restent uniques et à notre connaissance, aucun autre matériau connu n'adopte cette structure cristalline. À titre indicatif, les structures des différents composés de la famille MV_2O_6 sont rapportées en annexe A.

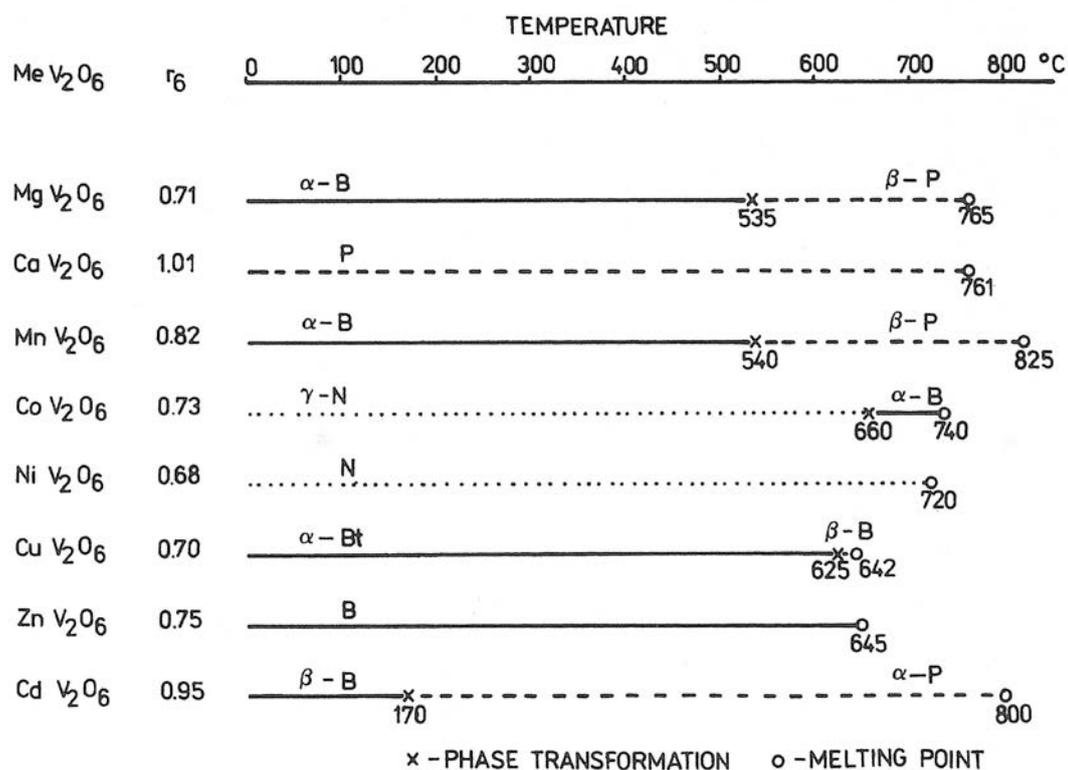


Figure 4 : Structure d'une partie des composés de la famille MV_2O_6 en fonction de la température. B = brannerite, P = pseudo-brannerite, Bt = brannerite triclinique et N = structure de type NiV_2O_6 , isostructural à γ CoV_2O_6 (selon Mocala et al. [25]).

3.3. Propriétés magnétiques

Les premières études magnétiques sont publiées dans les années 2000. L'étude de la susceptibilité magnétique de α CoV_2O_6 en fonction de la température montre un ordre antiferromagnétique à longue distance caractérisé par une température de Néel de 14 K [27]. Ce n'est qu'en 2009 que He *et al.* publient les mesures d'aimantation en fonction du champ, effectuées à basse température sur des monocristaux de α CoV_2O_6 . Les courbes montrent l'existence d'un axe de facile aimantation perpendiculaire aux chaînes unidimensionnelles avec la présence de plusieurs plateaux d'aimantation (*cf.* Figure 5) [2]. On notera que le plateau intermédiaire est à un tiers de la saturation comme c'est généralement le cas dans un système frustré. L'aimantation à saturation est de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$, ce qui est élevé pour un ion de Co^{2+} en environnement octaédrique. Depuis le début de ce travail de thèse, de nombreux auteurs ont alors tenté d'expliquer l'origine de ces plateaux d'aimantation et de ce fort moment à saturation, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

Des mesures de diffraction de neutrons ont permis de déterminer les structures magnétiques associées aux différents plateaux d'aimantation [28, 29]. Une étude très récente à également montré par des mesures de dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (XMCD) que la forte aimantation à saturation est liée à la présence d'un fort moment orbital [30]. Des simulations de Wang-Lando [31] ont permis de reproduire les plateaux d'aimantation et des calculs *ab initio* [32, 33] ont permis de calculer les énergies de couplage et modéliser le fort moment orbital.

D'autres études montrent l'existence d'un lien entre les plateaux d'aimantation et d'autres propriétés physiques. Singh *et al.* ont par exemple montré sur des monocristaux que les sauts d'aimantation sont corrélés avec la variation de la permittivité diélectrique qui présente également des plateaux en fonction du champ [34]. Enfin, une autre étude récente montre un lien entre la taille de la maille cristalline et les propriétés magnétiques par des mesures de dilatométrie et chaleur spécifique en fonction du champ et de la température [35].

Ces différents travaux concernant les propriétés magnétiques sont discutés plus en détail lors de la présentation de nos résultats.

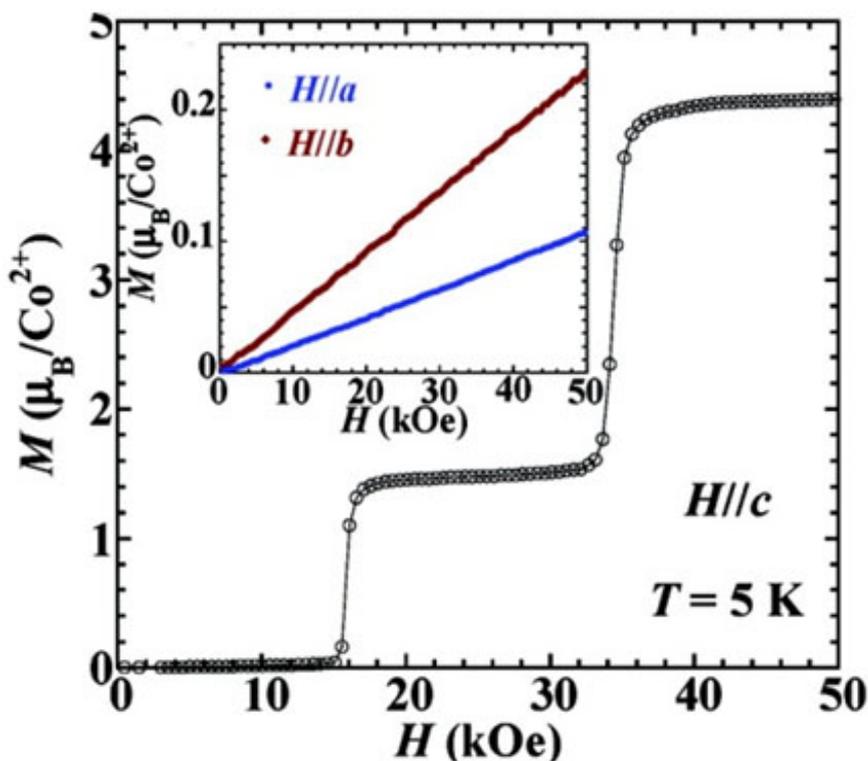


Figure 5 : Courbes d'aimantation à 5 K sur un monocristal de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ selon les trois axes cristallographiques (selon He *et al.* [2]). On observe la mise en évidence d'un axe de facile aimantation le long de l'axe c avec trois états magnétiques bien distincts.

D'autres auteurs se sont également intéressés à α CoV_2O_6 , non pas pour ses propriétés magnétiques mais pour ses propriétés électrochimiques [36] ou catalytiques [37], notamment pour des applications dans les batteries au lithium [38].

Les propriétés magnétiques de γ CoV_2O_6 ont suscité moins d'intérêts malgré des ressemblances avec la phase α . En effet, il n'y a, à ce jour, que quatre publications traitant des propriétés magnétiques de γ CoV_2O_6 [30, 39–41]. Cette phase présente également des plateaux d'aimantation avec un état fondamental antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel de 7 K. À une température de 1,8 K, en appliquant un champ magnétique d'environ 0,4 T, l'aimantation atteint un plateau à un tiers de la saturation avant d'atteindre la saturation au-delà de 1 T [39, 40]. Kimber et al. ont réalisé des mesures de diffraction de neutrons afin de résoudre la structure magnétique à l'état fondamental [40]. La structure magnétique est complexe et, à priori, composée de plusieurs vecteurs de propagation, bien qu'ils n'aient pas pu tous les déterminer.

La plupart des découvertes traitant des propriétés magnétiques de α , et γ CoV_2O_6 sont très récentes et ont été souvent motivées par les travaux de He *et al.* sur des monocristaux de α CoV_2O_6 [2]. De très nombreux points restent encore à éclaircir, tels que l'origine des plateaux d'aimantation, la très forte anisotropie et le moment magnétique élevé que présente α CoV_2O_6 par exemple. L'étude des propriétés magnétiques de γ CoV_2O_6 demeure aussi en grande partie à réaliser. Ce sont ces sujets, entre autres, auxquels nous nous intéressons dans le chapitre suivant.

Référence N° Auteur - Année	Phase étudiée	Dénomination de :		Principales caractérisations
		α CoV_2O_6	γ CoV_2O_6	
[19] Brisi - 1957	α et γ	H- $\text{Co}(\text{VO}_3)_2$	L- $\text{Co}(\text{VO}_3)_2$	Diagramme de phases $\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_5$
[42] Clark - 1975	α et γ	CoV_2O_6	CoV_2O_6	Analyses ATD du mélange $\text{CoO} + \text{V}_2\text{O}_5$
[21] Jasper-Tönnies - 1984	α	α - CoV_2O_6	/	Synthèse et structure de monocristaux de α CoV_2O_6
[23] Mocala - 1985	α et γ	α - CoV_2O_6	γ - CoV_2O_6	Diagramme de phases $\text{CoO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ Stabilité thermique des phases α et γ
[25] Mocala - 1987	α et γ	$\text{CoV}_2\text{O}_6\text{-B}$	$\text{CoV}_2\text{O}_6\text{-N}$	Structures cristallines des composés de type MV_2O_6
[24] + JCPDS n° 04-009-0487 Müller-Buschbaum - 1991	γ	/	γ - CoV_2O_6	Synthèse et structure de monocristaux de γ CoV_2O_6
JCPDS n° 01-051-0130 Velikodnyi - 1999	γ	/	β - CoV_2O_6	Diffractogramme de γ CoV_2O_6
[36] Baudrin – 1999	α , γ et une phase inconnue β ainsi que des phases hydratées	α - CoV_2O_6	γ - CoV_2O_6	Synthèse par coprécipitation de phases hydratées. DRX en fonction de la température et propriétés électrochimiques avec le Li
[43] Laruelle - 2001	α	CoV_2O_6		Propriétés électrochimiques avec le Li
[44] Kurzawa - 2001	α	CoV_2O_6	/	Diagramme de phases $\text{CoV}_2\text{O}_6\text{-CoMoO}_4\text{-CoO}$
[27] Belaïche - 2001	α	CoV_2O_6	/	Magnétisme : $\chi(T)$ et détermination de la T_N
[37] Xu - 2008	α	CoV_2O_6	/	Propriétés catalytiques
[2] He - 2009	α	CoV_2O_6	/	Magnétisme sur monocristaux : $M(H)$ et $\chi(T)$ // a, b avec détermination de la T_N et observation des plateaux d'aimantation.
[20, 40] Kimber – 2010/11	γ	/	CoV_2O_6	Magnétisme : $\chi(T)$, $M(H)$ et ZFC-FC avec détermination de la T_N et observation des plateaux. Diffraction des neutrons.
[39] Lenertz - 2011	α et γ	α - CoV_2O_6	γ - CoV_2O_6	Magnétisme : $\chi(T)$, $M(H)$ et ZFC-FC avec détermination de la T_N et observation des plateaux.

[34] Singh - 2012	α	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	/	Mesures magnétoélectriques sur monocristal
[31] Yao - 2012	α	Monoclinic CoV_2O_6	/	Simulations de Wang-Landau
[28, 29] Markkula - 2012	α	Monoclinic CoV_2O_6	/	Diffraction de neutrons et structures magnétiques
[32] Kim - 2012	α	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	/	Calculs <i>ab initio</i>
[45] Lenertz - 2012	α	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	/	Diffraction de neutrons, structures magnétiques et calculs <i>ab initio</i>
[33] Saúl - 2013	α	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	/	Calculs <i>ab initio</i>
[41] Lenertz - 2013	γ	/	$\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$	Couches minces et mesures magnétiques
[35] Nandi - 2013	α	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	/	Chaleur spécifique et dilatométrie
[30] Hollmann - 2013	α et γ	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$	$\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$	XMCD

Tableau 2 : Nomenclature de α et γ CoV_2O_6 ainsi que les principales études rapportées dans la littérature.

Chapitre II : Synthèses et propriétés structurales et magnétiques des matériaux massifs α et γ CoV_2O_6

1. Introduction

Comme il a été montré précédemment, CoV_2O_6 présente deux phases polymorphes α et γ CoV_2O_6 présentant toutes deux des structures composées de feuillets magnétiques et non magnétiques. Elles présentent également chacune plusieurs plateaux d'aimantation, dont un plateau à un tiers de l'aimantation à saturation. Ce sont ces propriétés magnétiques particulières qui ont attiré notre attention et motivé le choix de ce matériau.

Nous nous focalisons dans un premier temps sur l'étude du matériau massif pour deux raisons simples. La première est que la synthèse du matériau en poudre est plus simple à réaliser. D'autre part la quantité de matière disponible rend l'utilisation de certaines techniques d'analyses plus aisée, surtout quand le matériau présente des propriétés complexes, comme dans le cas présent. La synthèse et l'étude de monocristaux sont également abordées.

Les structures cristallographiques des deux phases sont principalement étudiées par diffraction des rayons X et des neutrons. Bien qu'elles soient déjà connues [21, 24], comme énoncé au chapitre précédent (page 28), une plus grande précision est nécessaire pour la compréhension des propriétés magnétiques comme cela sera montré par la suite. Ces propriétés magnétiques sont étudiées par magnétométrie SQUID ainsi que par diffraction de neutrons pour résoudre et expliquer les différents ordres magnétiques. Enfin, les propriétés magnétiques de la phase α sont également appuyées par des calculs *ab initio*.

Une première partie de ce chapitre traite exclusivement de α CoV_2O_6 puis la seconde se concentre sur la phase γ .

2. Phase monoclinique α CoV_2O_6

2.1. Synthèses du matériau en poudre

Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour synthétiser des poudres de α CoV_2O_6 . La plupart des auteurs utilisent la réaction à l'état solide (ou voie céramique) [2, 21], alors qu'une petite minorité exploite la voie citrate [40] ou la coprécipitation [36, 43]. Pour le composé isostructural α MnV_2O_6 des nano-bâtonnets ont été obtenus par synthèse hydrothermale [46]. Cela suggère qu'une approche similaire serait également possible pour synthétiser CoV_2O_6 . Nous avons choisi la synthèse par voie céramique car c'est une méthode facile à mettre en œuvre, offrant des échantillons de bonne qualité et en quantité suffisante pour nous permettre, par la suite, d'obtenir des cibles pour un dépôt en couche mince.

2.1.1. Diagramme de phases $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$ et analyses thermique différentielle et thermogravimétrique

Afin de trouver les conditions de synthèse appropriées nous avons étudié le diagramme de phase du système binaire $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$ reporté par Brisi [19] (*cf.* Figure 6) et avons procédé à des analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) pour disposer de températures précises (*cf.* Figure 7). Les analyses ATD-ATG ont été réalisées sur le SDT Q600 de TA instruments à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sur un mélange 1:1 de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et V_2O_5 .

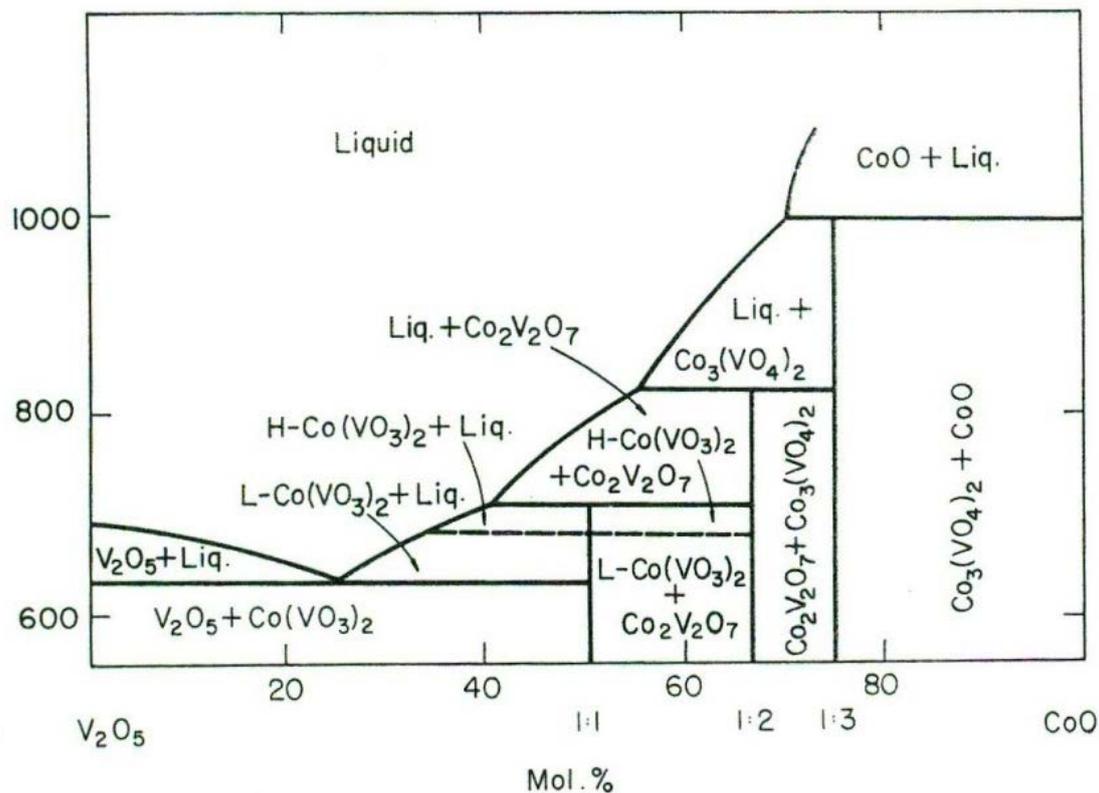


Figure 6 : Diagramme de phase du système $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$ par C. Brisi [19] mettant en évidence deux phases de CoV_2O_6 en fonction de la température de synthèse.

L'étude du diagramme de phase au ratio 1:1 ($\text{CoO}:\text{V}_2\text{O}_5$) et les mesures d'ATD/ATG nous permettent d'observer la déshydratation de l'oxalate de cobalt vers $150\text{ }^\circ\text{C}$ et sa décomposition thermique (perte de la partie organique avec dégagement de CO_2) à $267\text{ }^\circ\text{C}$. On constate que jusqu'à environ $662\text{ }^\circ\text{C}$ on conserve la phase basse température γ CoV_2O_6 . Au-delà se forme la phase haute température α CoV_2O_6 . À partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$ on a formation de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ainsi que d'une phase liquide. Au-delà de $890\text{ }^\circ\text{C}$ le mélange est totalement fondu. On remarque que l'on n'observe pas la transformation $\text{CoO} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CoV}_2\text{O}_6$ sur la courbe d'ATD car c'est une réaction trop lente vis-à-vis de la vitesse de montée en température ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

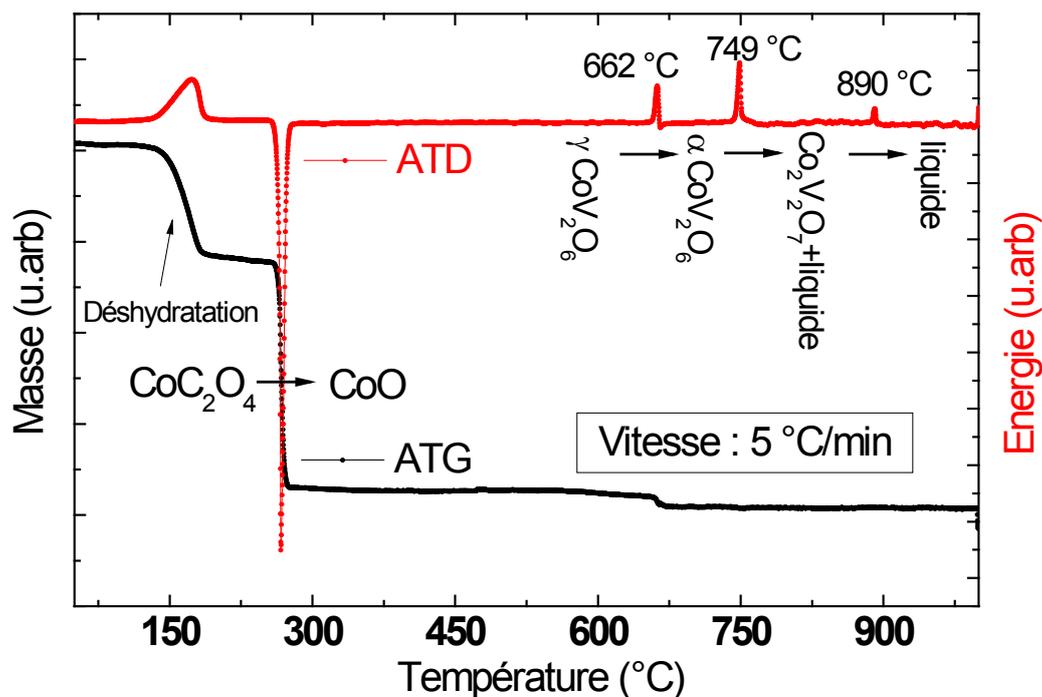


Figure 7 : Analyses thermiques différentielles ATD (rouge) et thermogravimétriques ATG (noir) réalisées à 5 °C/min sous air mettant en évidence les transitions de phase dans le mélange $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$.

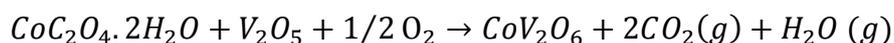
2.1.2. Protocole de synthèse

2.1.2.1. Préparation

La synthèse de CoV_2O_6 est réalisée à partir de l'oxalate de cobalt CoC_2O_4 (CoOx) dihydraté qui est obtenu par la co-précipitation de l'acétate de cobalt avec l'acide oxalique tous deux préalablement dissous dans l'eau distillée :



Cette synthèse préliminaire permet d'obtenir un composé de départ (ou précurseur) pur. L'oxalate de cobalt dihydraté est ensuite broyé en quantité stœchiométrique avec le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) dans un mortier en agate. De l'éthanol est ajouté pour faciliter le mélange. Le tout est broyé jusqu'à évaporation de l'éthanol. Le mélange résultant est ensuite placé dans une nacelle en platine et mis dans un four pour le traitement thermique. L'équation de la réaction chimique est la suivante :



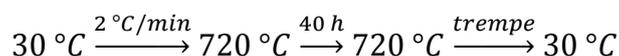
Cette partie de la synthèse est commune à la synthèse de α et γ CoV_2O_6 . Le traitement thermique fera ensuite la différence.

2.1.2.2. Synthèse de α CoV_2O_6

Pour obtenir la phase α CoV_2O_6 (« haute température ») il est nécessaire de chauffer l'échantillon entre 662 °C et 750 °C. Après différents essais il s'est avéré que la meilleure température se situe aux alentours de 720 °C, une température assez élevée pour synthétiser correctement la phase α mais suffisamment faible pour éviter l'obtention de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Il a été observé qu'en chauffant durant 40 h à 730 °C on décompose en partie le CoV_2O_6 en V_2O_5 + $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Il est possible que la température de transition mesurée par ATD (750 °C) soit en réalité plus basse car la décomposition est lente à plus basse température.

Quoi qu'il en soit, la synthèse est un processus long pour obtenir une réaction complète et sans phase parasite. Le schéma thermique est le suivant :



Les réactifs sont chauffés à 2 °C/min jusqu'à 720 °C puis maintenus à cette température pendant 40 h. L'échantillon est ensuite trempé par un simple retrait du four. Cette étape de traitement thermique est répétée deux à trois fois dans les mêmes conditions avec des broyages intermédiaires pour obtenir un produit pur. Sans ces recuits, il reste des traces de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. L'importance d'effectuer plusieurs recuits a déjà été évoquée pour la synthèse de composés similaires tels que α CuV_2O_6 [47] et α HgV_2O_6 [48]. En effet, des mesures par DRX montrent souvent après un seul recuit des traces de $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (M = Cu, Co, Hg, etc.).

Il faut noter qu'il est également possible de synthétiser α CoV_2O_6 en procédant à un traitement thermique rapide à 720 °C sur γ CoV_2O_6 .

Le produit obtenu a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) et les éléments ont été quantifiés par analyse dispersive en énergie (EDS). Comme attendu, on observe la présence du cobalt, du vanadium et de l'oxygène avec le rapport Co/V égal à 2,0(1) en bon accord avec un produit pur. Les images MEB en mode composition (*cf.* Figure 8) ne présentent pas de contraste particulier lié à une chimie inhomogène de l'échantillon.

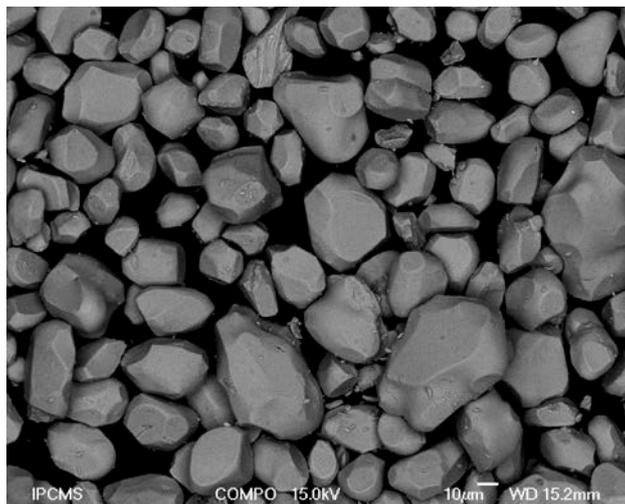


Figure 8 : Image MEB d'une poudre de α CoV_2O_6 en mode composition.

2.2. Synthèse de monocristaux de α CoV_2O_6

Les monocristaux présentent quelques avantages par rapport aux poudres (Annexe B). Ils permettent entre autres des résolutions de structure plus précises, ou encore d'accéder à l'anisotropie des propriétés magnétiques. Pour cette dernière raison nous avons synthétisé des monocristaux de α CoV_2O_6 . La synthèse de ces cristaux étant postérieure à la plupart des analyses et calculs entrepris et présentés dans ce manuscrit, les mesures sur monocristaux viendront principalement appuyer les nouvelles propriétés magnétiques mises en évidence sur poudre.

2.2.1. Schéma thermique

Il existe différentes méthodes de croissance de monocristaux : nous avons choisi la croissance sous flux car c'est l'une des plus simples à mettre en œuvre et elle a déjà été utilisée pour la synthèse de monocristaux de α ou de γ CoV_2O_6 [2, 21, 49]. Le reflux se fait par un excès d'oxyde de vanadium encore liquide lorsque CoV_2O_6 commence à cristalliser. Nous avons broyé dans un mortier en agate du α CoV_2O_6 avec du V_2O_5 au rapport molaire 3:2 et avons scellé le mélange dans une ampoule en quartz.

La méthode de croissance par reflux consiste à faire fondre complètement le mélange puis à le recristalliser lentement sous flux. Ce flux peut être généré par un composé étranger à la réaction qui ne réagit pas et reste liquide à la température de cristallisation du produit

souhaitée. C'est l'excès d'oxyde de vanadium qui joue ce rôle dans notre cas. Cela est possible car au rapport 3:5 de $\text{CoO} + \text{V}_2\text{O}_5$ (cf. Figure 6) on constate qu'en refroidissant, le mélange sous fusion passe directement d'une phase liquide à du CoV_2O_6 solide et de l'oxyde de vanadium liquide sans passer par du $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Utiliser l'oxyde de vanadium en excès présente en plus l'avantage de ne pas polluer le cristal avec d'autres éléments (par substitution ou insertion atomique dans la maille par exemple).

Nous avons choisi d'utiliser des conditions semblables à celles de He et al. [2]. Le schéma thermique est le suivant :

$$30\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 780\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{20\text{ h}} 780\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}} 660\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 30\text{ }^\circ\text{C}$$

Une première étape consiste à amener le mélange à la température de fusion totale et le garder à cette température pendant 20 h. S'ensuit une décroissance lente en température à environ $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à $660\text{ }^\circ\text{C}$ permettant d'amorcer et de propager la cristallisation de α CoV_2O_6 . L'ampoule est ensuite refroidie plus rapidement puis cassée afin d'en extraire le contenu.

Des mesures de DRX sur les cristaux obtenus ont révélé qu'un certain nombre de cristaux supposés monocristallins étaient en fait polycristallins ou maclés. Un monocristal d'environ 2,4 mm de long et 0,5 mm de diamètre a tout de même pu être extrait (cf. Figure 9) sur lequel ont été réalisées les mesures d'aimantation présentées dans la section 2.4.1 de ce chapitre.

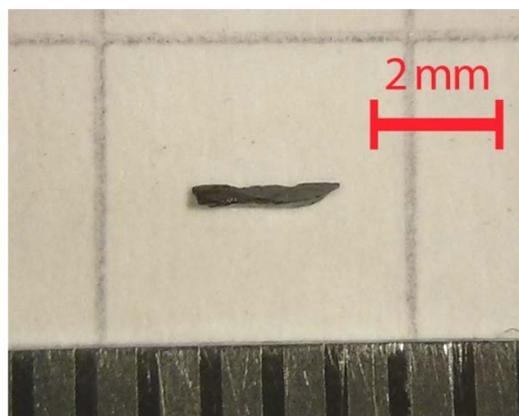


Figure 9 : Monocristal de α CoV_2O_6 de 2,4 mm de long obtenu par croissance par reflux.

2.3. Propriétés structurales

La formation de la phase cristalline souhaitée ainsi que l'éventuelle présence de phases parasites a été vérifiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. L'indexation des pics ainsi que l'analyse de la position et de l'intensité des raies de diffraction permettent d'établir avec précision les paramètres de la structure cristalline. La compréhension des mécanismes de l'aimantation nécessitant une très bonne connaissance de ces paramètres, cette partie présente en détail la structure cristalline de α CoV₂O₆ ainsi que les moyens mis en œuvre pour la déterminer.

2.3.1. Affinements structuraux par mesures de diffraction

Afin de résoudre la structure cristalline nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X au laboratoire. Les résultats ont montré, qu'après les étapes de synthèse précédemment mentionnées, aucune phase parasite n'est identifiée et tous les pics de diffraction peuvent être indexés avec la structure de α CoV₂O₆ rapportée dans la littérature (Fiche JCPDS n° 04-07-5990 [23]). Pour conforter ces résultats, des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées. Étant donné que cette technique nous a permis d'obtenir des données bien plus précises, nous avons affiné la structure cristalline à partir des mesures de diffraction de neutrons.

Cette technique présente les avantages d'être très sensible aux atomes légers tel que l'oxygène et de présenter des facteurs de diffusion atomique constants en fonction de l'angle de diffraction, permettant ainsi d'exploiter les diffractogrammes jusqu'aux grands angles. Par ailleurs, dû au spin non-nul des neutrons ($S = \frac{1}{2}$), la diffraction de neutrons permet également d'étudier la structure magnétique, comme cela sera présenté plus loin dans ce manuscrit (section 2.4.3 de ce chapitre, page 63).

Un échantillon de 10 g de poudre de α CoV₂O₆ a été mesuré par diffraction de neutrons sur l'instrument 3T2 (LLB - Saclay) avec une longueur d'onde $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$, dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium de 8 mm de diamètre. Les pics ont été indexés dans le groupe d'espace C 2/m. Le diffractogramme expérimental (*cf.* Figure 10) a été affiné par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof [50]. Les pics ont été modélisés à l'aide d'une fonction Pseudo-Voigt de type Thompson-Cox-Hastings incluant une correction d'asymétrie à divergence axiale [51]. Le bruit de fond a été modélisé par une interpolation

linéaire entre des points arbitraires. Nous avons également tenu compte de l'orientation préférentielle à l'aide de la fonction de March.

Pour rappel, l'orientation préférentielle est une orientation cristallographique des grains qui n'est plus totalement aléatoire, mais influencée par des facteurs extérieurs tels que la forme des grains (particulièrement forte lorsque les grains ont des formes très anisotropes comme dans les cas des plaquettes ou des aiguilles), la méthode de préparation ou l'application d'un champ magnétique. Les images réalisées au MEB ne montrent pas de formes de grains remarquables qui peuvent présager de l'existence d'une telle orientation préférentielle. Pourtant, toutes les mesures de DRX montrent que ce phénomène est très marqué sur l'ensemble de nos échantillons. Lors des mesures de diffraction de neutrons, bien que la quantité de matière analysée soit beaucoup plus importante (donc une meilleure statistique) que dans le cas de la DRX, le phénomène d'orientation préférentielle est toujours observé bien que moins marqué. Nous avons considéré une orientation préférentielle selon l'axe [201] après observation des données. Angenault avait d'ailleurs émis l'hypothèse d'un plan de clivage préférentiel suivant (201) en étudiant la structure et les liaisons dans le composé isomorphe ZnV₂O₆ [48, p. 682]. Cette hypothèse est vérifiée pour α CoV₂O₆ par affinement du paramètre d'orientation préférentielle qui montre effectivement que cette orientation est selon la direction [201].

Lors de l'affinement des mesures de diffraction de neutrons nous avons fait varier la position ainsi que les paramètres de déplacement atomique anisotrope. Seuls les paramètres concernant l'atome de vanadium ont été maintenus fixes à cause de la très faible longueur de diffusion du ⁵¹V (isotope majoritaire à 99,75%) le rendant quasiment invisible aux neutrons [52, p. 446]. C'est pourquoi nous avons affiné la position de l'atome de vanadium par DRX. La position utilisée pour l'affinement de diffraction de neutrons a été dans un premier temps celle proposée par Mocala *et al.* [23].

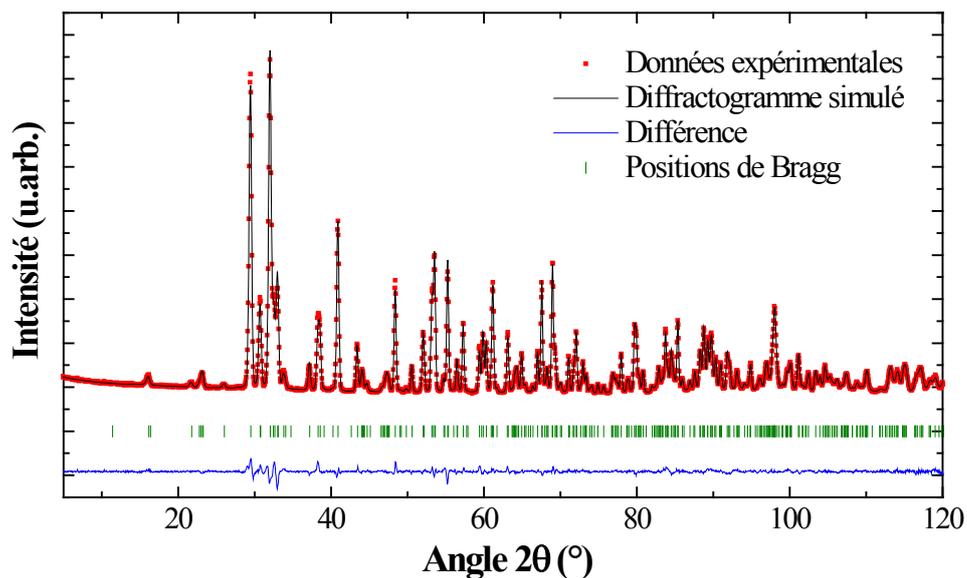


Figure 10 : Diffractogramme de neutrons réalisé sur α CoV_2O_6 à 300 K sur l'instrument 3T2 ($\lambda = 1,225 \text{ \AA}$) et son affinement structural dans le groupe d'espace $C 2/m$.

Les résultats obtenus ont été réutilisés pour l'affinement des mesures par diffraction des rayons X. La précision inhérente à la méthode et à la qualité des données obtenues par diffraction de neutrons a fait que les paramètres des atomes de cobalt et d'oxygène ont été maintenus fixes durant l'affinement des mesures de DRX, tandis que la position de l'atome de vanadium a été affinée. Les mesures de DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D8 Brucker-AXS équipé d'un monochromateur avec une source $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$) et d'un détecteur Sol-X filtré en énergie.

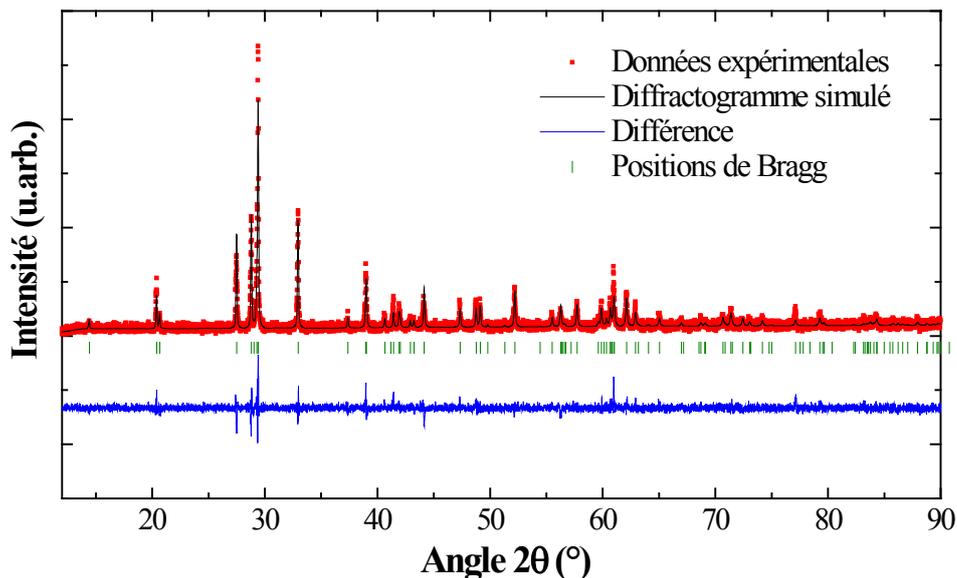


Figure 11 : Diffractogramme de rayons X de α CoV_2O_6 à 300 K ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et son affinement structural dans le groupe d'espace $C 2/m$.

La position de l'atome de vanadium affinée par DRX est ensuite réutilisée pour ré-affiner les mesures de diffraction de neutrons. Cette opération est réalisée jusqu'à la convergence entre la simulation et les différentes mesures.

L'affinement des mesures de diffraction de neutrons à 300 K converge avec un facteur d'accord $R_{Bragg} = 3,06 \%$ (cf. Figure 10) tandis que l'affinement des mesures de DRX converge avec $R_{Bragg} = 19,5 \%$ (cf. Figure 11). La précision de l'affinement des mesures de DRX a été limitée par la qualité des données et par l'orientation préférentielle. Les paramètres de déplacement atomique du vanadium n'ont par conséquent pas été estimés mais la mesure de la position n'en reste pas pour autant moins pertinente. Les paramètres de maille (cf. Tableau 3), la position des atomes et les paramètres de déplacement atomique anisotrope (cf. Tableau 4), permettant d'obtenir le meilleur affinement, sont présentés ci-dessous. Les valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature [2, 34]. Enfin, aucun défaut d'antisite des atomes de cobalt et de vanadium n'a été observé comme cela a pu être le cas pour le composé isostructural α MnV_2O_6 [53].

Température	300 K (DRX - D8)	300 K (Neutron - 3T2)	25 K (Neutron - G4.1)	1,5 K (Neutron - G4.1)
a (Å)	9,254(1)	9,25449(7)	9,2341(8)	9,2387(8)
b (Å)	3,505(1)	3,50444(2)	3,5052(4)	3,5067(4)
c (Å)	6,621(1)	6,62081(5)	6,6026(6)	6,6046(6)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	111,63 (1)	111,6278(5)	112,046(3)	112,075(4)
γ (°)	90	90	90	90

Tableau 3 : Paramètres de mailles de α CoV₂O₆ affinés à partir des mesures de DRX et de diffraction de neutrons à différentes températures.

Atome	site	Positions atomiques			Paramètres de déplacement atomique anisotrope (10^{-4} Å ²)					
		x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co	2c	0,0	0,0	0,5	80(14)	130(13)	57(14)	0,0	74(12)	0,0
V	4i	0,194(3)	0,0	0,155(4)	/	/	/	/	/	/
O1	4i	0,0356(1)	0,0	0,2237(2)	115(6)	101(5)	149(6)	0,0	149(5)	0,0
O2	4i	0,3469(2)	0,0	0,3900(2)	139(6)	103(5)	105(7)	0,0	98(6)	0,0
O3	4i	0,6924(1)	0,0	0,0653(2)	166(6)	11(5)	167(7)	0,0	152(5)	0,0

Tableau 4 : Position des atomes et paramètres de déplacement atomique anisotrope de CoV₂O₆ affinés à partir des mesures de diffraction de neutrons à 300 K. La position de l'atome de vanadium a été affinée à partir des mesures de DRX.

2.3.2. Description de la structure

Ces résultats nous permettent de construire la structure cristalline de α CoV₂O₆. Elle est composée d'octaèdres de CoO₆ formant des chaînes unidimensionnelles selon l'axe b et partageant une arête commune. Ces octaèdres présentent une élongation dans la direction b (directions des chaînes) traduite par un angle Co-O2-Co = 105,5° et une compression selon c avec Co-O1 = 1,975(1) Å contre Co-O2 = 2,200(1) Å (*cf.* Figure 12d). Ces chaînes forment

des « feuillets magnétiques » dans le plan ab . Elles ne sont pas directement reliées entre elles mais le sont par l'intermédiaire des feuillets non magnétiques d'oxyde de vanadium (*cf.* Figure 12b). Ces derniers sont composés d'atomes de vanadium situés au centre de pyramides à base carrée reliées par les arrêtes et formant selon b des chaînes en zigzag. Cet arrangement des atomes de vanadium est exactement le même que celui retrouvé dans le composé de départ V_2O_5 [54]. L'atome de vanadium se trouve en réalité dans un site octaédrique et est donc entouré de six atomes d'oxygènes. Les distances V-O valent entre 1,67 et 2,09 Å pour les cinq atomes plus proches et 2,62 Å pour le sixième, c'est pourquoi nous parlons dans le présent travail plutôt de vanadium au centre d'une pyramide à base carrée. Certains auteurs parlent cependant d'octaèdres de VO_6 dont l'atome de vanadium est décentré par référence à ThTi_2O_6 (première structure brannerite résolue) où le titane est au centre d'un octaèdre presque régulier (Distance Ti-O entre 1,83 et 2,20 Å) [22]. Il faut noter également une répulsion entre les atomes de vanadium entraînant un léger décalage de l'atome du centre de la pyramide vers l'extérieur de la chaîne en zigzag (*cf.* Figure 12b). D'ailleurs, on observe cela dans la structure de V_2O_5 également.

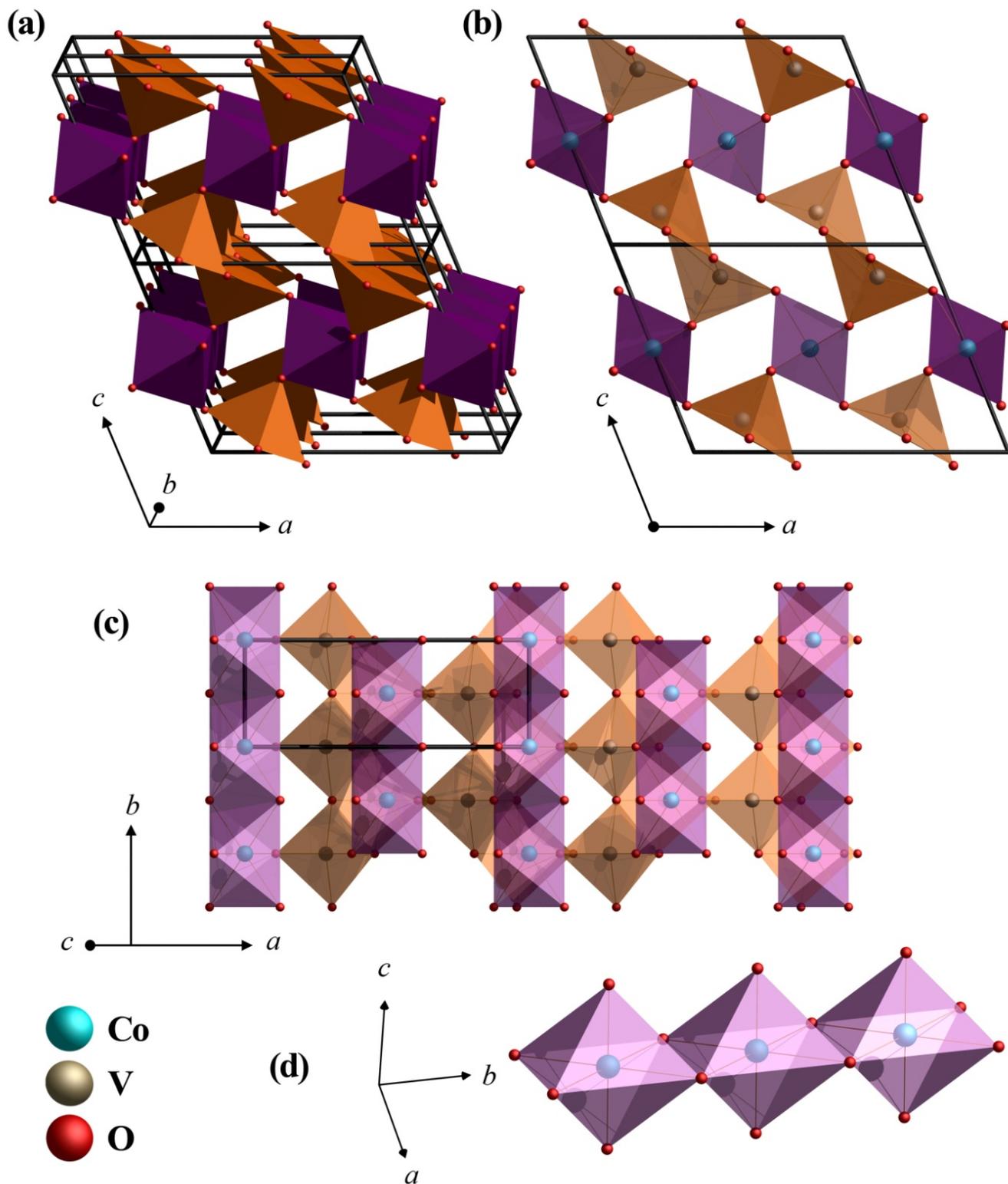


Figure 12 Structure cristalline de α CoV_2O_6 représentée selon une direction quelconque (a), dans le plan ac (b) et dans le plan ab en ne représentant qu'un feuillet d'oxyde de cobalt superposé à un feuillet d'oxyde de vanadium (c). La figure (d) représente une chaîne magnétique composée d'octaèdres de CoO_6 . Les pyramides à base carrée de VO_5 sont représentées en orange, les octaèdres de CoO_6 en violet et la maille cristalline est en traits noirs.

2.4. Propriétés magnétiques de α CoV₂O₆

2.4.1. Propriétés magnétiques des poudres

He *et al.* ont montré que le α CoV₂O₆ monocristallin présente à 5 K différents plateaux d'aimantation en fonction du champ ainsi qu'une très forte anisotropie [2]. En plus ils montrent que le composé est antiferromagnétique avec une température de Néel d'environ 14 K. Nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques du matériau sous forme de poudre afin de déterminer si de tels résultats peuvent être reproduits dans le cas de poudre de α CoV₂O₆. Nous avons ensuite cherché à expliquer ce comportement magnétique atypique. Pour cela, nous avons étudié les propriétés d'aimantation en fonction du champ et de la température à l'aide d'un magnétomètre MPMS SQUID-VSM (Quantum Design). Avant chaque mesure (sauf mention contraire dans texte) la poudre a été alignée sous un champ de 7 T. Cette procédure consiste à mélanger la poudre avec un composé organique diamagnétique (l'eicosane) qui devient liquide au-delà de 40 °C. Le mélange est ensuite porté à 60 °C puis refroidi sous champ (7 T) pour solidifier l'eicosane. Cela permet aux grains de α CoV₂O₆ d'aligner leur axe de facile aimantation dans la direction du champ et de bloquer les moments dans cette configuration lors du refroidissement.

Les mesures d'aimantation en fonction de la température, effectuées suite à un refroidissement sans et sous champ (ZFC-FC, pour *Zero Field Cooling* et *Field Cooling*) ont été réalisées sous un champ magnétique de 0,1 T entre 1,8 et 300 K (*cf.* Figure 13). Les deux courbes présentent un maximum aux alentours de 15 K. L'aimantation diminue et devient négligeable pour des températures inférieures à 6 K montrant un état fondamental antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel d'environ 15 K. Pour des températures supérieures à 15 K, le système devient paramagnétique et l'aimantation diminue progressivement. Les courbes de première aimantation enregistrées entre 5 et 30 K (*cf.* Figure 14b) montrent également le passage progressif à un comportement paramagnétique au fur et à mesure que la température augmente.

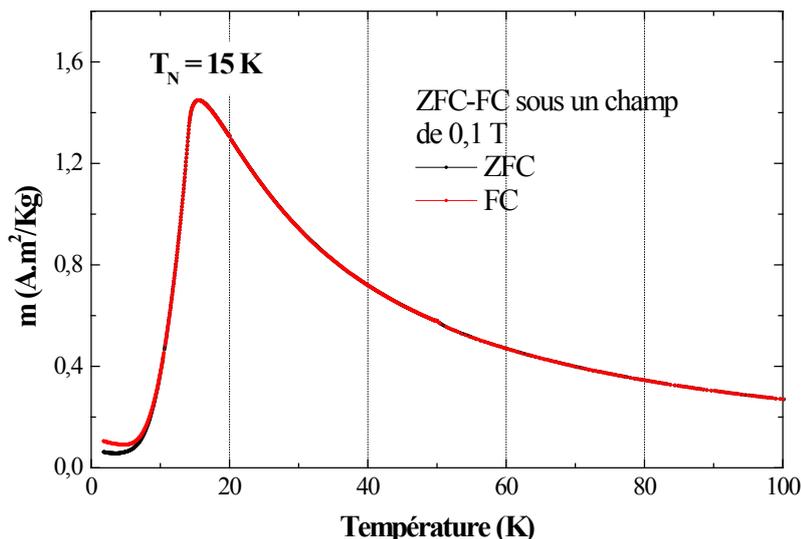


Figure 13 : Mesures d'aimantation à 0,1 T d'une poudre alignée de α CoV_2O_6 en fonction de la température suite à un refroidissement sans et sous champ (ZFC-FC) montrant un ordre antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel d'environ 15 K.

La courbe de première aimantation mesurée à 5 K, montre des plateaux d'aimantation avec des transitions abruptes (*cf.* Figures 14a et c) semblables à celles observées sur des monocristaux selon la direction de facile aimantation par He *et al.* [2] (*cf.* Figure 5 page 30). L'aimantation varie très peu et reste quasiment nulle jusqu'à 1,5 T. Ceci est en accord avec l'état fondamental antiferromagnétique tel qu'il a été montré par les mesures de ZFC-FC. Entre 1,9 et 3,2 T, l'aimantation atteint un plateau à une valeur de $1,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$. Au-delà de 4 T, la saturation est atteinte et on observe un plateau d'aimantation de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$. Il faut noter que cette valeur est grande par rapport aux $3 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ attendus pour un ion Co^{2+} haut spin ($S = 3/2$) en site octaédrique. En effet on considère en général dans cette configuration un moment orbital nul, qui serait dans ce cas égal à $1,5 \mu_B$. Une étude très récente de Hollmann *et al.* [30] vient tout juste de confirmer expérimentalement par des mesures de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) que ce moment magnétique élevé est dû à un fort moment orbital à cause de la compression des octaèdres de CoO_6 . Enfin on constate que la valeur de l'aimantation de $1,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ du plateau entre 1,9 et 3,2 T représente un tiers de l'aimantation à saturation. Ce rapport est souvent observé dans des systèmes triangulaires frustrés où l'aimantation à un tiers de la saturation correspond à deux moments « up » pour un moment « down ». On observe dans la structure cristalline de α CoV_2O_6 des triangles isocèles entre les atomes de cobalt dans le plan ab (*cf.* Figure 12c) et des triangles quelconques (quasi-isocèles) dans les plans (110) (*cf.* Figure 12a).

Lorsque la température augmente, les plateaux d'aimantation disparaissent pour laisser place à un comportement paramagnétique. Par contre, lorsqu'on diminue la température jusqu'à 1,8 K on observe l'apparition de plateaux d'aimantation supplémentaires (*cf.* Figure 14d). On observe clairement le passage entre les différents plateaux sur la dérivée de la courbe d'aimantation (*cf.* Figure 14c) avec des champs de transition de 1,8, 2,2, 2,8 et 3,5 T. L'apparition de tels sauts d'aimantation à très basse température a déjà été observée dans des systèmes unidimensionnels tel que Ca₃Co₂O₆ où ils ont été attribués (1) aux transitions quantiques tunnel de l'aimantation ou (2) aux corrélations magnétiques à grande distance. Dans le cas de α CoV₂O₆, contrairement à Ca₃Co₂O₆, les sauts d'aimantation ne sont pas espacés régulièrement, ce qui suggère que ces plateaux additionnels seraient également dus aux corrélations magnétiques. Cela reste néanmoins à confirmer.

Il est également intéressant de souligner que la position du premier saut d'aimantation dépend de la température (*cf.* Figures 14a et e). Les sauts d'aimantation semblent donc être thermiquement assistés, d'autant plus qu'une forte hystérésis (principalement au niveau du premier saut) est observée au niveau des sauts d'aimantation (*cf.* Figure 14d). Cette hystérésis est faible à 5 K et devient importante à 1,8 K. La courbe d'aimantation repasse cependant par 0 à champ nul (aimantation rémanente nulle).

Les dérivés des courbes de première aimantation, mesurées à différentes températures, nous ont permis d'établir un diagramme de phases des états magnétiques de α CoV₂O₆ (*cf.* Figure 14e). À basse température, la zone à bas champ ($\mu_0 H < 1,5$ T) correspond à l'état antiferromagnétique (AF) tandis que celle à haut champ ($\mu_0 H > 3,5$ T) correspond à l'état où tous les moments sont dans la même direction que le champ (appelée ici phase ferromagnétique (F)). Elles sont séparées par une zone ovale correspondant à l'état « ferrimagnétique » à un tiers de la saturation ($M_S/3$). Au-delà de 13 K, l'échantillon est paramagnétique (P). Il est à noter que parler de phase ou d'état ferri- ou ferromagnétique est ici un abus de langage. En effet, cela implique par définition un champ nul, ce qui n'est pas notre cas. Nous utiliserons tout de même cette appellation pour des raisons de simplicité et de facilité de compréhension, tout comme Markkula *et al.* [29] ou Singh *et al.* [34] par exemple.

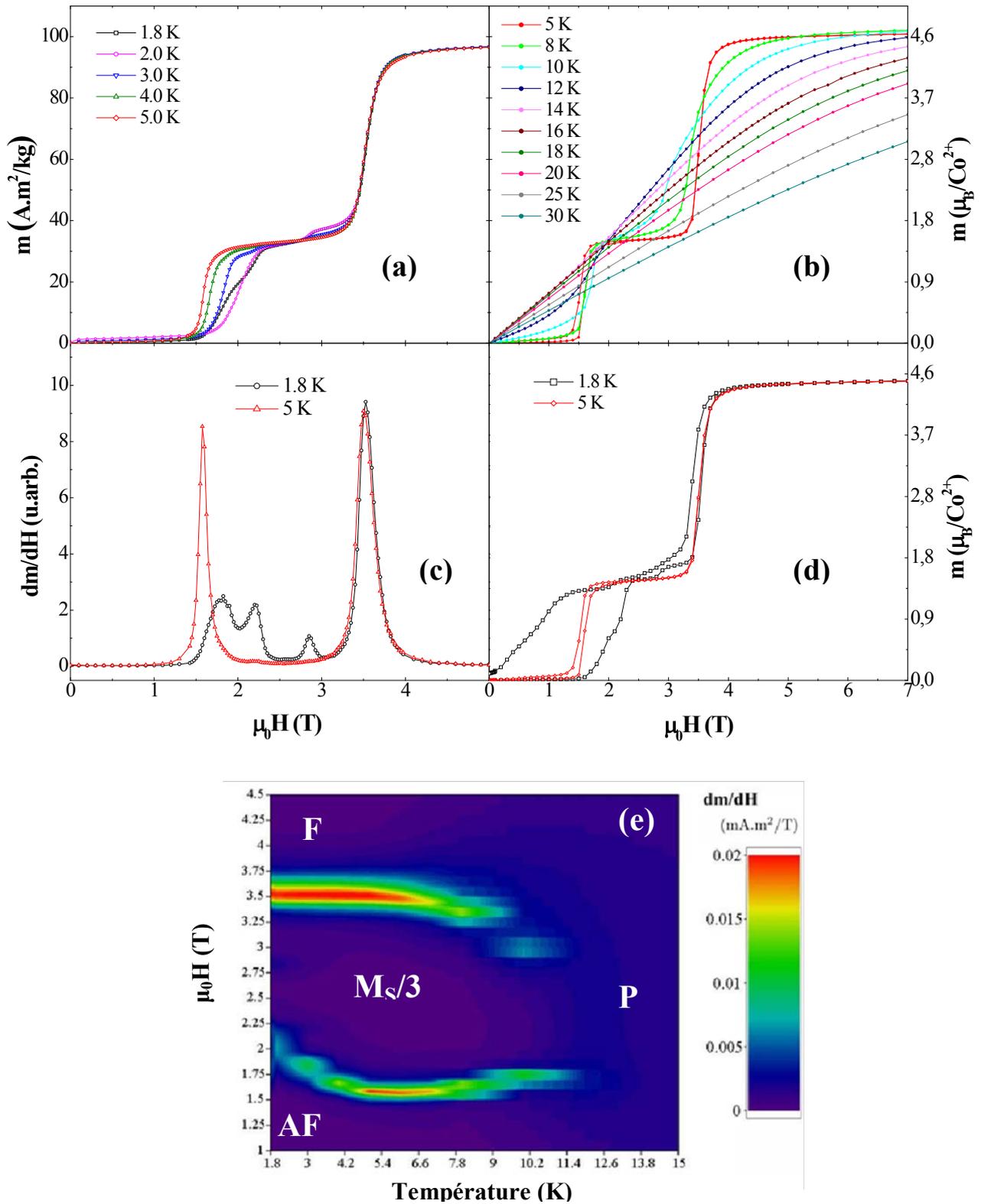


Figure 14 : Courbes de première aimantation de α CoV_2O_6 mesurées à différentes températures inférieures (a) et supérieures (b) à 5 K. Dérivées des courbes de première aimantation à 1,8 et 5 K (c) et l'extrapolation pour toutes les températures entre 1,8 et 15 K montrant une cartographie des états magnétiques (e). Cycles d'hystérésis mesurés à 1,8 et 5 K (d).

Pour résumer, à 5 K on observe trois états magnétiques distincts : un premier antiferromagnétique, un second ferrimagnétique et un dernier ferromagnétique (correspondant à la saturation). À 1,8 K on observe l'apparition de plateaux d'aimantation supplémentaires. Les mesures d'aimantation ne nous permettent pas d'aller plus loin dans la compréhension de ces comportements magnétiques et ne permettent pas non plus de déterminer la structure magnétique correspondant aux différents états. Afin d'avoir plus d'informations en ce sens nous avons réalisé des mesures de diffraction de neutrons avec et sans champ ainsi que des mesures d'aimantation sur monocristal pour essayer d'en apprendre davantage sur ces plateaux d'aimantation supplémentaires à 1,8 K.

2.4.1. Propriétés magnétiques des monocristaux

He *et. al* [2]. ont uniquement réalisé des mesures d'aimantation pour des températures supérieures ou égales à 5 K mais pas pour des températures plus basses. Afin d'avoir une meilleure visibilité de ces plateaux d'aimantation apparaissant pour des températures inférieures à 2 K, nous avons effectué des mesures d'aimantation sur un monocristal de α CoV₂O₆.

Les mesures ont été réalisées uniquement le long de l'axe b et proche de l'axe c pour des raisons de géométrie de l'échantillon. Nos mesures de ZFC (*cf.* Figure 15) sont en accord avec celles rapportées par He *et al.* [2]. Une très forte anisotropie est observée avec un signal bien plus important le long de l'axe c en accord avec un axe de facile aimantation dans cette direction. Le maximum des courbes enregistrées le long des axes b et c se situe aux alentours de 15 K mettant en évidence comme pour les poudres un état fondamental antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel de 15 K. Les autres observations sont également similaires à celles qui ont été décrites page 51 pour les poudres.

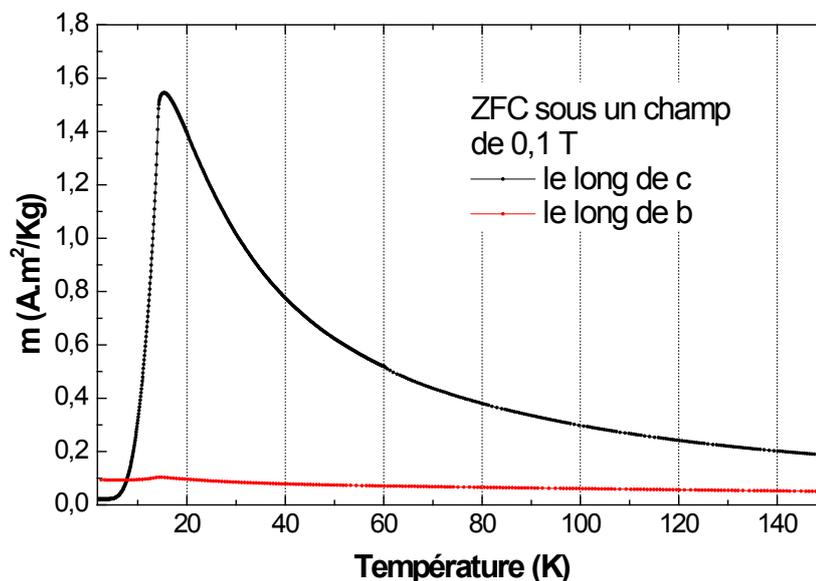


Figure 15 : Mesures d'aimantation à 0,1 T en fonction de la température avec refroidissement sans champ (ZFC), réalisées sur un monocristal de α CoV_2O_6 le long des axes b et c .

Les cycles de première aimantation enregistrés à 5 K le long de l'axe c sont aussi en accord avec les travaux de He *et al.* [2] et semblables aux mesures réalisées sur les poudres. La dérivée (*cf.* Figure 16b en rouge) montre que les transitions entre les états antiferro-ferri- et ferromagnétique se situent, respectivement, à 1,60 et 3,55 T tout comme dans le cas des poudres.

Lorsque la température est abaissée à 1,8 K, les plateaux d'aimantation supplémentaires apparaissent. Ils sont bien mieux définis que pour les poudres et les transitions sont plus nettes. Les transitions entre ces différents plateaux sont observées à 1,8, 2,3, 2,9 et 3,6 T, valeurs très proches de celles observées sur les poudres. Lors de la diminution en champ, ces transitions apparaissent à nouveau mais sont décalées vers des champs plus bas montrant une certaine hystérésis de ces états magnétiques. Comme pour la ZFC, le comportement magnétique est semblable à celui enregistré pour les poudres de α CoV_2O_6 .

La mesure enregistrée à 1,8 K le long de l'axe b , c'est-à-dire le long des chaînes unidimensionnelles (axe de difficile aimantation), ne montre aucun saut d'aimantation ni d'hystérésis. La courbe présente le comportement typique d'un matériau antiferromagnétique, c'est-à-dire une aimantation très faible augmentant lentement en fonction du champ. À 1,8 T, l'aimantation n'est que de $0,21 \mu_B/\text{Co}^{2+}$, en accord avec la valeur observée par He *et al.* à 5 K

le long de l'axe b [2]. Ceci montre que ces états magnétiques supplémentaires n'apparaissent que le long de l'axe de facile aimantation et n'affectent en rien le comportement magnétique le long des axes de difficile aimantation.

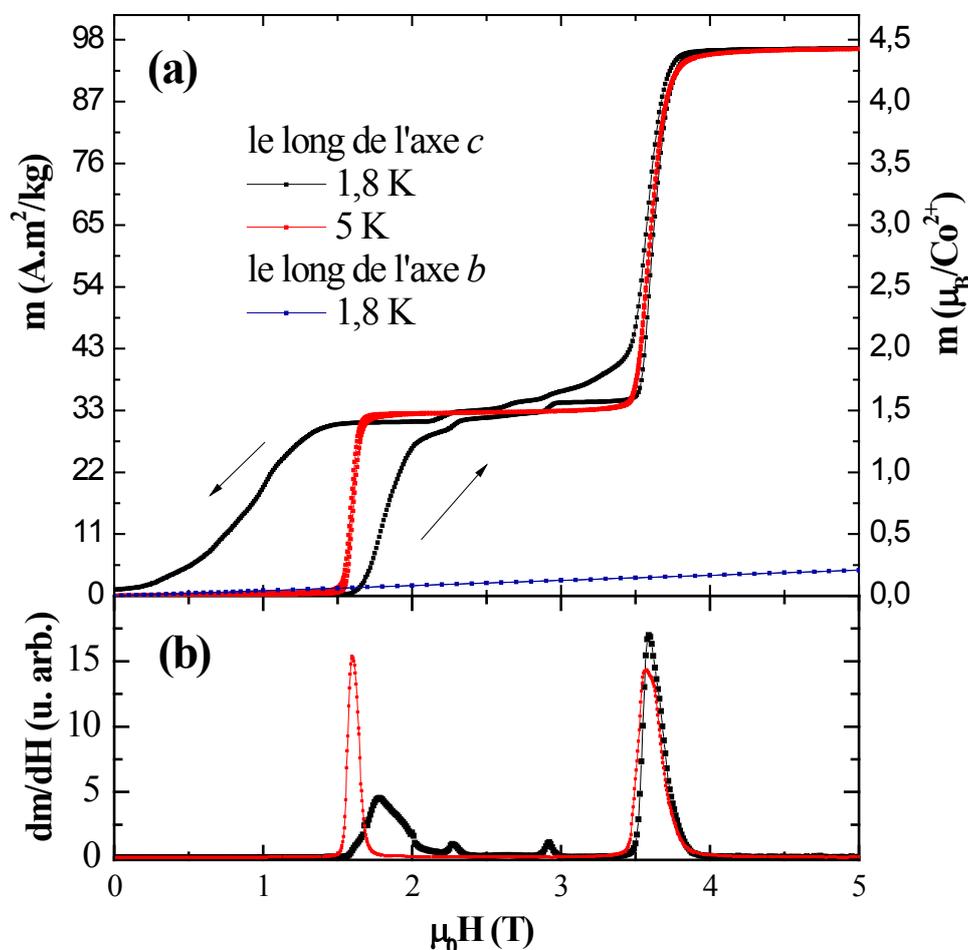


Figure 16: Courbes de première aimantation enregistrées à 1,8 K (noir) et 5 K (rouge) sur un monocristal de α CoV_2O_6 le long de l'axe c et à 1,8 K le long de l'axe b (bleu) (a). Dérivées de la courbe de première aimantation le long de l'axe c à 1,8 K (noir) et 5 K (rouge) (b).

Nous pouvons également, à partir de ces différentes mesures, déterminer la constante d'anisotropie uniaxiale K_u (exprimée en $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ en unités SI) à partir de l'aimantation à saturation et de la pente de la courbe d'aimantation enregistrée à 90° de l'axe de facile aimantation. À cet angle, l'équation reliant la polarisation magnétique J (exprimée en G ou T en unités SI) au champ appliqué H (exprimé en Oe ou $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ en unités SI) est la suivante [55, p. 492] :

$$J = \frac{J_{sat}^2}{2K_u} H \quad \text{Équation 2}$$

Il convient bien sûr de multiplier l'aimantation massique par la densité pour obtenir la polarisation magnétique. À partir de l'aimantation à saturation de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ nous obtenons une polarisation à saturation $J_{sat} = 419 \text{ G} (= 0,526 \text{ T})$. En ajustant la courbe d'aimantation selon l'axe b avec ces données et à l'aide de l'équation 2 nous déterminons la constante d'anisotropie uniaxiale $K_u = 4,5 \cdot 10^8 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3} (= 4,5 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3})$. Cette valeur très élevée est en parfait accord avec la très forte anisotropie observée.

En conclusion, les propriétés magnétiques du α CoV₂O₆ monocristallin le long de l'axe de facile aimantation sont donc semblables en tous points aux propriétés de la poudre alignée sous champ à l'exception de transitions plus abruptes dans le cas du monocristal.

2.4.2. Aimantation d'une poudre « alignée » ou « aléatoire »

Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur des poudres dont les grains doivent être orientés dans l'espace de la manière la plus aléatoire possible. Or les mesures d'aimantation présentées jusqu'à maintenant correspondent à des poudres alignées sous champ. Afin de visualiser l'impact de ces deux configurations sur les propriétés magnétiques telles qu'on peut les observer par des mesures au SQUID, on présente en figure 17 les mesures d'aimantation à 5 K d'une poudre non alignée (orientation des cristallites aléatoire) et de la même poudre une fois alignée dans l'écicosane sous un champ de 7 T. Par rapport à la poudre alignée dont le comportement a été décrit précédemment, on observe pour la poudre non alignée, toujours, une aimantation quasiment nulle jusqu'à 1,6 T. Cependant, entre 1,6 et 3,6 T, on a une augmentation progressive, rapide au départ puis plus lente avant 3,6 T au lieu d'un plateau d'aimantation bien défini avec des transitions abruptes. De plus, l'aimantation pour un champ donné est bien plus faible que pour la poudre alignée. Au-delà de 3,6 T on a une nouvelle augmentation rapide au début et moins rapide pour des champs plus importants. Les plateaux ne sont plus présents mais leurs frontières, correspondant aux transitions entre les états, sont toujours visibles.

α CoV₂O₆ est fortement anisotrope comme l'ont montré les mesures d'aimantation sur monocristaux [2] : l'aimantation selon a et b est négligeable comparée à celle selon c ($0,1$ et $0,2 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ contre $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ respectivement à 5 T) et les différents plateaux d'aimantation sont uniquement observés lorsqu'on applique le champ selon l'axe c . Il est donc possible que

les grains changent d'état magnétique en fonction du champ et de l'orientation de ce dernier par rapport à l'axe de facile aimantation du grain. Plus l'angle entre le champ magnétique et l'axe de facile aimantation est petit et plus la probabilité de changer d'état magnétique est grande.

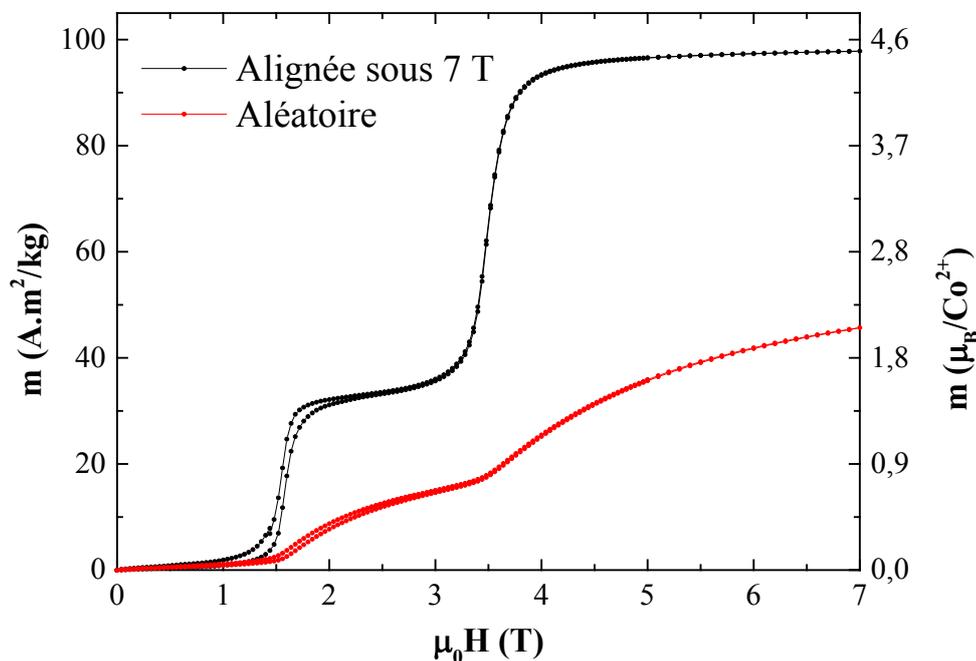


Figure 17 : Courbes d'aimantation de α CoV₂O₆ mesurées à 5 K sur une poudre alignée sous un champ de 7 T (noir) et orientée aléatoirement (rouge).

Pour expliquer cela on peut envisager un modèle simple se basant sur deux hypothèses. (1) Un grain passe de l'état antiferro- à ferrimagnétique si la projection du champ appliqué sur l'axe de facile aimantation se situe entre un champ H_1 et H_2 . Il passe à l'état ferromagnétique si cette projection est supérieure à H_2 . (2) L'anisotropie est telle que, même si un grain passe dans l'état ferri- ou ferromagnétique, son aimantation reste principalement le long de l'axe de facile aimantation. Il suffit ensuite de sommer la contribution sur l'ensemble des directions possibles pour calculer l'aimantation de l'échantillon en fonction du champ. Ces hypothèses se basent sur nos observations ainsi que celles de He *et al.* [2] faites sur des monocristaux de α CoV₂O₆ et seront confortées par la suite par nos mesures de diffraction de neutrons (Chapitre II : 2.4.3.2). Les notations utilisées pour ce modèle sont représentées en figure 18.

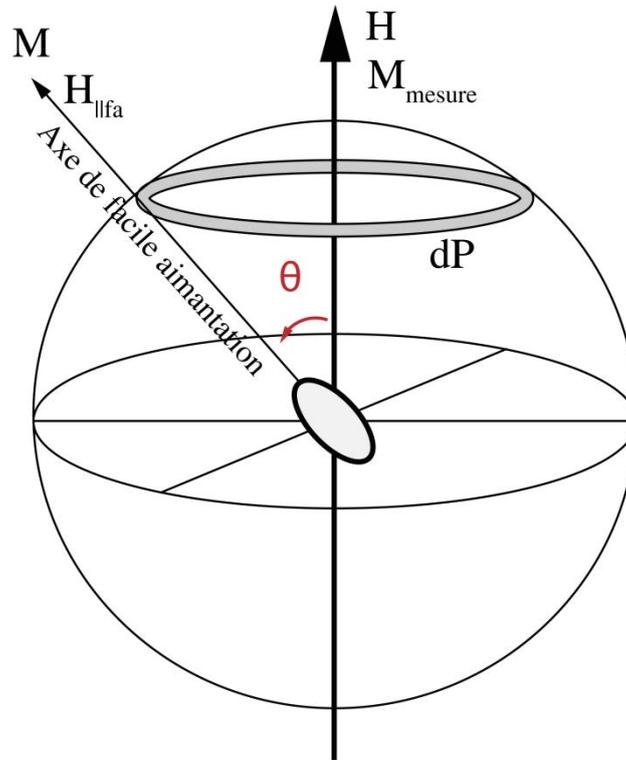


Figure 18 : Schéma présentant les différentes notations considérées pour ce modèle.

La proportion des grains formant un angle θ entre le champ appliqué et leur axe de facile aimantation s'écrit :

$$dP(\theta) = 2\pi r^2 \sin(\theta) d\theta = \frac{2\pi \sin(\theta)}{4\pi} d\theta \quad \text{Équation 3}$$

où le rayon de la sphère r est égal à $1/\sqrt{4\pi}$ afin d'avoir une surface unitaire. Ainsi dP représente bien une fraction des grains. Si on intègre dP sur l'ensemble des orientations, on obtient 1 c'est-à-dire l'ensemble des grains.

La direction d'application du champ magnétique est confondue avec l'axe de mesure de l'aimantation. D'après l'hypothèse (2), l'aimantation d'un grain se trouve majoritairement le long de son axe de facile aimantation. On mesure donc la projection $M_{||H}$ de l'aimantation M d'un grain sur l'axe de mesure (notons que M dépend de l'état magnétique du grain et prend donc les valeurs discrètes 0, $M_{\text{sat}}/3$ ou M_{sat}) :

$$M_{\parallel H}(\theta) = M \cos(\theta) \quad \text{Équation 4}$$

D'après les équations 3 et 4 on peut calculer la contribution de tous les grains formant un angle θ entre leur axe de facile aimantation et l'axe du champ :

$$dM(\theta) = M \frac{\sin(\theta) \cos(\theta)}{2} d\theta \quad \text{Équation 5}$$

D'après l'hypothèse (1), l'état magnétique d'un grain dépendra de la projection du champ sur son axe de facile aimantation qui s'écrit :

$$H_{\parallel f\alpha}(\theta) = H \cos(\theta) \quad \text{Équation 6}$$

Pour simplifier la suite des calculs, nous allons travailler dans la demi-sphère caractérisée par θ compris entre 0 et 90°. Dans cette gamme angulaire $H_{\parallel f\alpha}$ diminue lorsque θ augmente. L'angle critique jusqu'à la projection $H_{\parallel f\alpha}$ est supérieur au champ de changement d'état H_i permettant de passer dans l'état ferri- ou ferromagnétique et prend la forme suivante :

$$\theta_i(H) = \arccos\left(\frac{H_i}{H}\right) \text{ si } H \geq H_i \text{ et } \theta_i(H) = 0 \text{ pour } H < H_i \quad \text{Équation 7}$$

avec $i = 1$ ou 2 . Grâce à l'équation 7 nous pouvons déterminer la contribution à l'aimantation de chaque grain en fonction de l'angle θ . Les grains dont l'angle θ est inférieur à θ_2 sont dans l'état ferromagnétique et contribuent à la saturation M_{sat} de l'échantillon. De plus, on multiplie par un facteur 2 pour considérer les deux demi-sphères :

$$M_{\text{Ferro}}(H) = 2 \times M_{\text{sat}} \int_0^{\theta_2(H)} \frac{\sin(\theta) \cos(\theta)}{2} d\theta \quad \text{Équation 8}$$

Les grains dans l'état ferrimagnétique sont ceux dont l'angle θ est compris entre θ_1 et θ_2 . Ils contribuent de $M_{\text{sat}}/3$ (un tiers de la saturation) :

$$M_{\text{Ferri}}(H) = 2 \times \frac{M_{\text{sat}}}{3} \int_{\theta_2(H)}^{\theta_1(H)} \frac{\sin(\theta) \cos(\theta)}{2} d\theta \quad \text{Équation 9}$$

Enfin, les grains dont l'angle θ est supérieur à θ_1 seront dans l'état antiferromagnétique et ne contribuent pas à l'aimantation globale de l'échantillon. On peut d'après les équations 8 et 9 établir l'équation reliant l'aimantation d'une poudre non orientée au champ magnétique appliqué :

$$M(H) = M_S \left(\frac{1}{3} \cdot \int_{\theta_2(H)}^{\theta_1(H)} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta + \int_0^{\theta_2(H)} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \right)$$

Équation 10

On considère également une constante a multipliant le champ et traduisant l'alignement des moments magnétiques selon l'axe de difficile aimantation (quasi-linéaire pour la gamme de champs que nous avons mesurée).

$$M(H) = M_S \left(\frac{1}{3} \cdot \int_{\theta_2(H)}^{\theta_1(H)} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta + \int_0^{\theta_2(H)} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta \right) + aH$$

Équation 11

Il faut garder à l'esprit que ce terme aH rend ce modèle uniquement valable pour des champs magnétiques raisonnables (dans la gamme de champs étudiée). Pour un champ infini, l'aimantation tend aussi vers l'infini, ce qui n'est pas physique. Pour des champs de plusieurs T, l'hypothèse du coefficient linéaire est tout à fait valable pour les moments magnétiques formant un grand angle θ avec le champ (*cf.* la mesure d'aimantation selon l'axe de difficile aimantation sur le monocristal en figure 16a page 57). Pour un angle θ proche de zéro, l'hypothèse n'est plus correcte car l'aimantation ne doit vaincre qu'une faible énergie d'anisotropie, donc un faible champ appliqué pour s'aligner le long de ce dernier. Cela ne concerne heureusement qu'une partie limitée de l'échantillon et le laisse compatible avec la gamme de champs mesurée.

Si on confronte ce modèle aux données expérimentales en ajustant l'équation 11 par la méthode des moindres carrées, nous obtenons un bon affinement (*cf.* Figure 19). Les valeurs des champs $H_1 = 1,59$ T et $H_2 = 3,45$ T affinées sont en accord avec les valeurs de champ de transition de 1,57 et 3,50 T que l'on observe sur la figure 14c. La valeur de l'aimantation à

saturation affinée de $4,23 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ est également proche de la valeur attendue ($4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) et la différence peut s'expliquer par l'hypothèse du coefficient linéaire traduisant le comportement magnétique selon des directions autres que celle de facile aimantation.

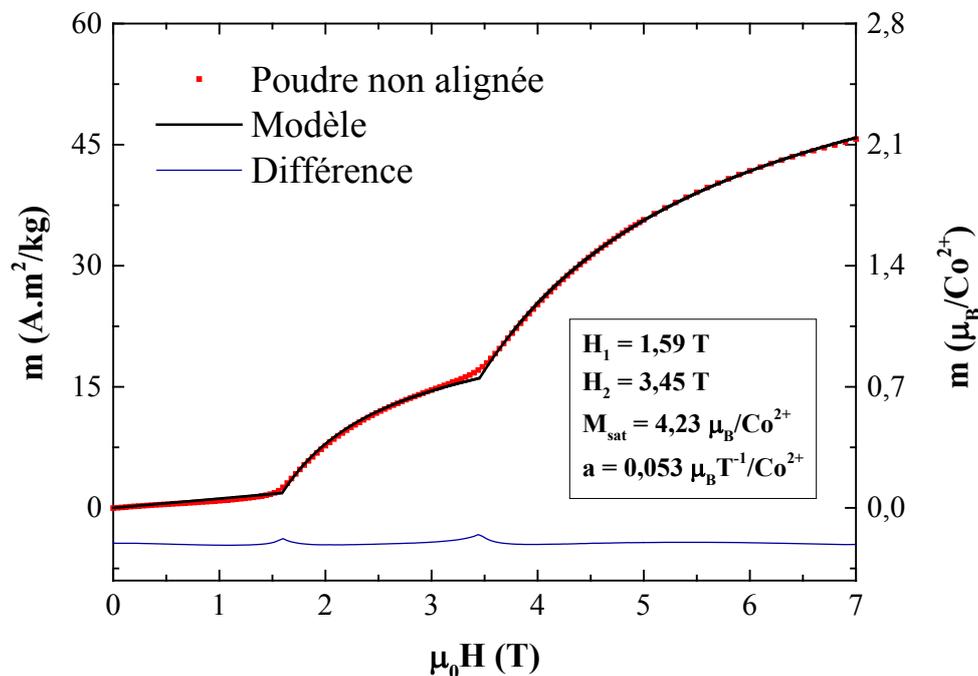


Figure 19 : Courbes d'aimantation de α CoV₂O₆ mesurées à 5 K sur une poudre non alignée confrontée au modèle théorique par la méthode des moindres carrés.

2.4.3. Structures magnétiques des différents états d'aimantation

Afin de comprendre les différents états magnétiques et résoudre les structures magnétiques respectives, des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées. L'instrument G4.1 (LLB – Saclay) a été utilisé pour les mesures sans champ alors que les mesures sous champ ont été réalisées sur l'instrument D2B (ILL – Grenoble) avec des longueurs d'onde de 2,423 et 2,399 Å respectivement. Les échantillons ont été préparés comme pour l'instrument 3T2, c'est-à-dire environ 10 g de poudre placés dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium de 8 mm de diamètre. Pendant les mesures sous champ, la poudre a été maintenue pressée dans le porte échantillon afin de limiter la réorientation des grains sous l'effet du champ magnétique appliqué.

2.4.3.1. Structure antiferromagnétique à l'état fondamental

Les mesures sans champ ont pour but de résoudre la structure magnétique dans l'état fondamental antiferromagnétique. Une première mesure est réalisée au-delà de la température de Néel, à 25 K. Tous les pics de diffraction présents peuvent être indexés avec la structure cristalline de α CoV₂O₆ montrant que l'on n'a pas de changement de phase cristalline à basse température. Lorsque la température diminue de 25 à 1,5 K on observe l'apparition de nouveaux pics aux bas angles à partir de 14 K (cf. Figure 20).

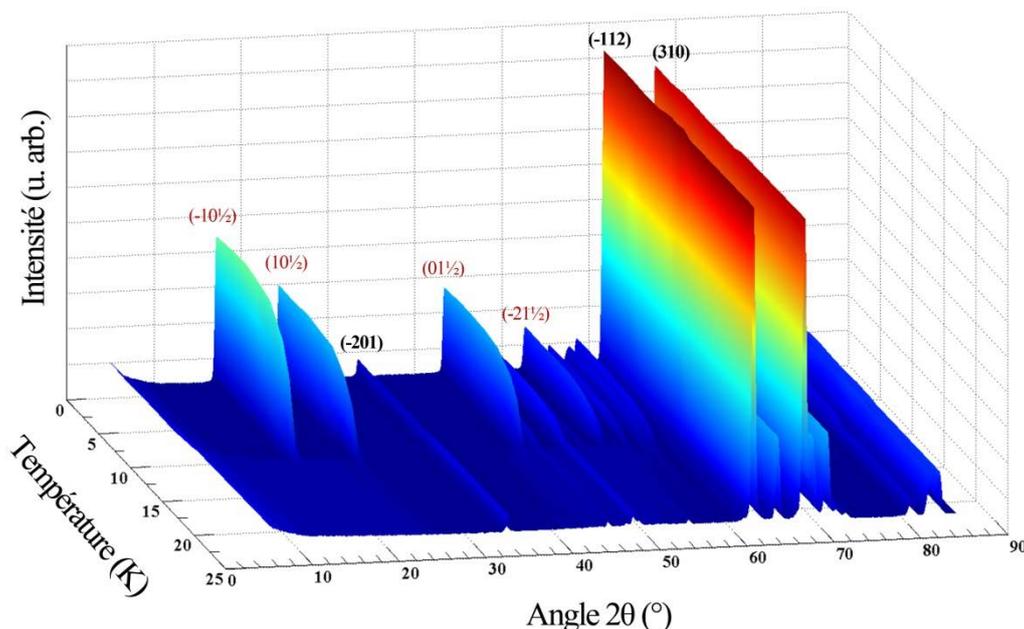


Figure 20 : Diffractogrammes de neutrons de α CoV₂O₆ en fonction de la température. On observe l'apparition de nouveaux pics en dessous de 14 K (les pics les plus intenses sont indexés en rouge).

L'ensemble de ces nouveaux pics correspond à la structure antiferromagnétique et s'indexe avec le vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$ dans le groupe d'espace C 1. Cela correspond à un couplage ferromagnétique le long de l'axe b , antiferromagnétique entre les feuillets (le long de l'axe c) et à des moments magnétiques antiparallèles entre les sites $(0, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du cobalt. L'affinement du diffractogramme à 1,5 K (cf. Figure 21) a été réalisé en fixant la position des atomes aux valeurs précédemment déterminées. L'orientation préférentielle selon le plan (201) a été affinée à partir de la mesure à 25 K. Les autres paramètres sont semblables à ceux utilisés auparavant. Nous avons pris en compte une phase cristalline et une phase magnétique avec comme vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$. Il aurait

également été possible d'utiliser le vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ dans le groupe d'espace $P 1$ car il permet également d'indexer tous les pics magnétiques. Cependant le système se décrit alors avec deux moments magnétiques indépendants situés sur les deux sites de cobalt indépendants dans la maille cristalline. En essayant cette solution, on se rend compte qu'il est nécessaire d'orienter les moments des deux sites de cobalt de façon opposée pour obtenir un affinement correct, ce qui revient à la première solution évoquée.

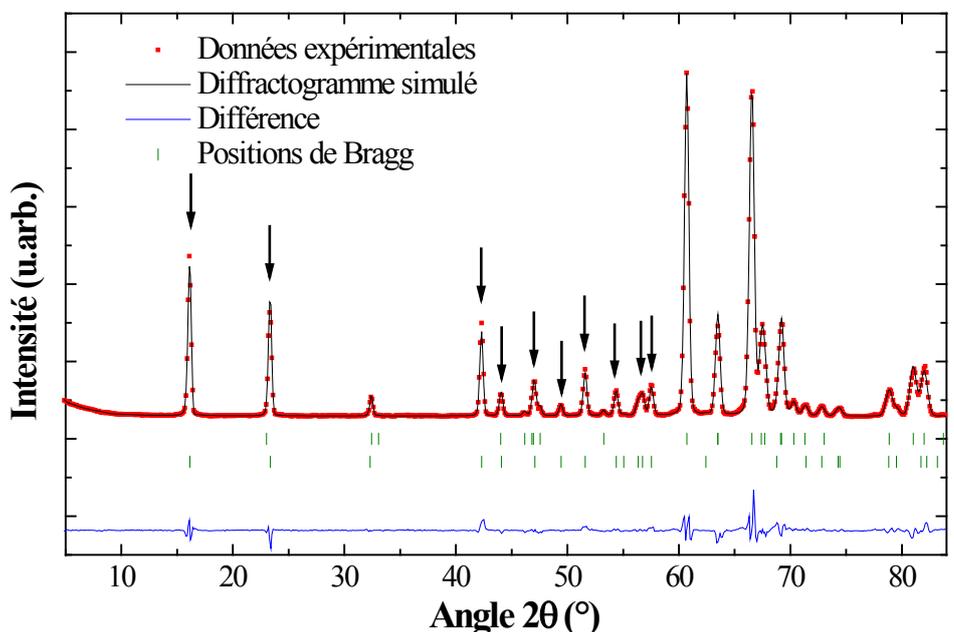


Figure 21 : Diffractogramme de neutrons de α CoV_2O_6 enregistré à 1,5 K et champ nul et son affinement structural ($R_{\text{Bragg}} = 4,20\%$) et magnétique avec le vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$ ($R_{\text{mag}} = 4,78\%$). Les flèches indiquent les pics magnétiques principaux apparaissant en dessous de 14 K.

Les paramètres de maille affinés à 25 et 1,5 K sont reportés dans le tableau 3. Le moment magnétique affiné à 1,5 K est de $4,09(3) \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ et se trouve dans le plan ac à $9,3(4)^\circ$ de l'axe c et à $121,4(4)^\circ$ de l'axe a . Les projections du moment magnétique sur ces deux axes sont respectivement de $3,77(3)$ et $-0,72(3) \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$. La structure magnétique correspondante est présentée en figure 22. On constate que le moment magnétique se trouve exactement selon l'un des axes de l'octaèdre de CoO_6 , plus précisément selon la direction où la distance Co-O est la plus courte ($1,975(1) \text{ \AA}$ contre $2,200(1) \text{ \AA}$ dans les autres directions). Il est à noter que la même solution (même vecteur de propagation) a été déterminée pour les composés isostructuraux MnV_2O_6 [53] et CuV_2O_6 [47], bien que pour ce dernier, une autre structure magnétique soit également possible (signal magnétique trop faible pour différencier

les deux solutions). Cependant, aucune information concernant la direction des moments n'est rapportée, ceci ne permettant pas de pousser la comparaison plus loin.

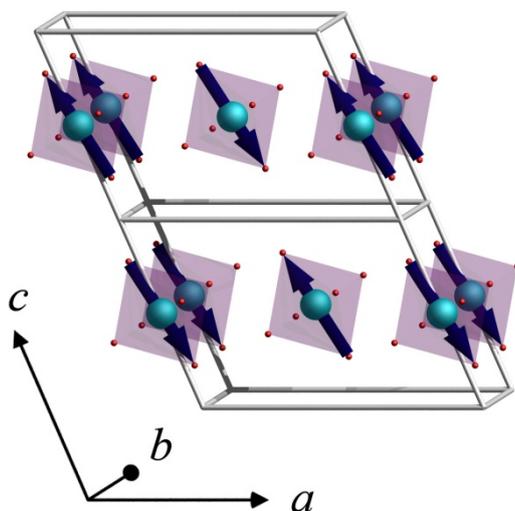


Figure 22 : Structure magnétique dans l'état fondamental antiferromagnétique indexée avec le vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$. Seuls les octaèdres de CoO_6 sont représentés par souci de visibilité. Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques.

2.4.3.2. Structure ferrimagnétique

Les mesures sous champ ont été réalisées sur l'instrument D2B (ILL – Grenoble). Une première mesure a été réalisée au-delà de la température de Néel, à 25 K, afin de déterminer à nouveau l'orientation préférentielle de cet échantillon (toujours selon (201)). Celui-ci a ensuite été soumis à un champ de 5 T à une température de 5 K puis mesuré à nouveau à champ nul à 25 K afin de vérifier si les grains ne subissent pas une trop forte réorientation liée au champ. Le détecteur de l'instrument D2B est bidimensionnel et nous permet de vérifier facilement que l'on est bien face à une orientation préférentielle et non à une texturation de l'échantillon (présence d'une distribution des orientations qui, bien que non-linéaire, reste continue et n'est donc pas discrète). En effet la présence d'une texturation aurait invalidé l'utilisation de la fonction de March pour corriger l'orientation préférentielle et aurait rendu l'exploitation des données beaucoup plus difficile. À la fin des différentes mesures, une dernière mesure à 25 K a été effectuée pour vérifier que les cristallites n'ont pas bougé suite à l'application répétée de forts champs magnétiques. La réorientation des grains a ainsi été ajustée à l'aide d'une seconde orientation préférentielle selon l'axe de facile aimantation. Toutes ces étapes méritent d'être soulignées car elles justifient la pertinence de l'utilisation de

plusieurs orientations préférentielles. Ces dernières ont ensuite été maintenues fixes pour toutes les mesures suivantes sous des champs de 2,5 et 5 T.

Lorsqu'on applique le champ de 2,5 T (milieu du plateau d'aimantation à un tiers de la saturation, *cf.* Figure 17) on observe l'apparition de nouveaux pics de diffraction. Ils peuvent tous être indexés avec le vecteur de propagation $k_{\text{Fi}} = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ dans le groupe d'espace C 1. Cela correspond toujours à une configuration ferromagnétique des moments le long des chaînes (le long de b) mais la configuration entre les chaînes suit un enchaînement de type « up, up, down » selon les axes a et c (*cf.* Figure 24), c'est-à-dire deux moments parallèles et le troisième antiparallèle. Cependant, si on considère correctement le formalisme des vecteurs de propagation et l'équation qui le caractérise (*cf.* Équation 1 page 21) on constate que le moment magnétique prend successivement les valeurs μ , $-\mu/2$ et $-\mu/2$ résultant en un moment total nul incompatible avec le moment magnétique égal à un tiers de l'aimantation à saturation. Si on considère non plus un vecteur de propagation $k_{\text{Fi}} = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$, mais une maille magnétique $(3a, b, 3c)$ et en gardant la même orientation relative des moments on obtient bien un système présentant une aimantation d'un tiers de la saturation compatible avec les précédentes observations.

Suite à l'application du champ de 2,5 T on observe également une diminution de l'intensité des pics correspondant à la structure antiferromagnétique sans pour autant que ces pics ne disparaissent totalement (*cf.* Figure 23). Cela trouve son origine dans la forte anisotropie des grains et correspond à ce qui a été décrit pour l'aimantation d'une poudre non alignée (page 55). Cette observation conforte ainsi le modèle précédemment établi.

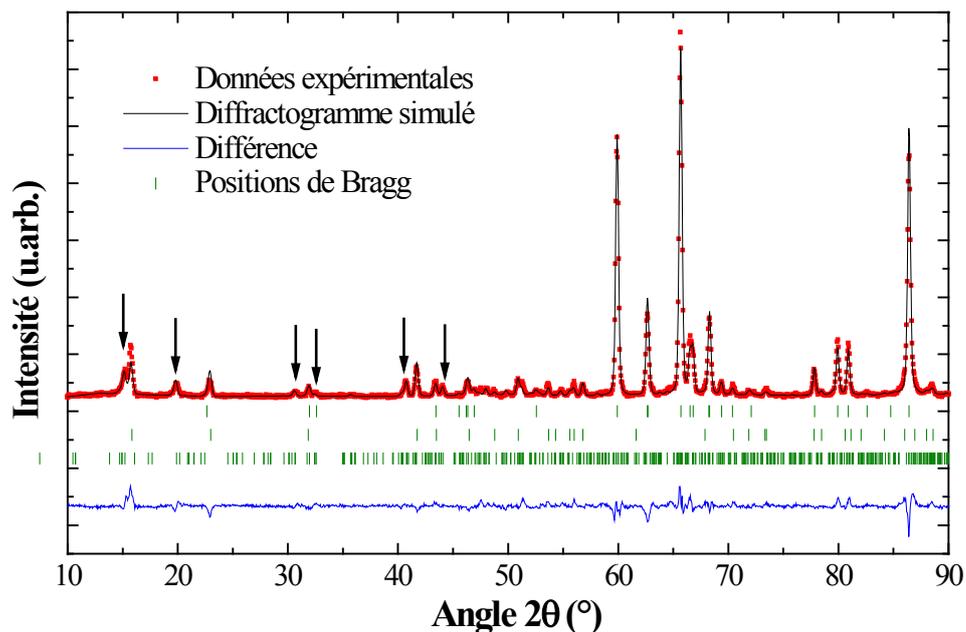


Figure 23 : Diffractogramme de neutrons de α CoV_2O_6 enregistré à 5 K sous un champ de 2,5 T et son affinement structural et magnétique avec le vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$, (phase antiferromagnétique) et avec la maille étendue $(3a, b, 3c)$ (phase ferrimagnétique). Les flèches indiquent les nouveaux pics magnétiques correspondant à cette dernière phase.

Le diffractogramme a été affiné en considérant ces deux phases magnétiques. Nous avons maintenu fixes, durant l'affinement du diffractogramme, la valeur et l'orientation des moments magnétiques après avoir vérifié que la solution trouvée à champ nul est toujours valable. L'affinement est moins bon qu'à champ nul car chacune des deux phases magnétiques possède sa propre orientation préférentielle. En effet, les grains ont tendance à être ou non dans l'état ferrimagnétique en fonction de l'angle entre leur axe de facile aimantation et le champ. Aucune composante pour corriger cette orientation préférentielle supplémentaire n'a été prise en compte pour cet affinement. Pour rappel, on considère déjà une orientation préférentielle liée à l'orientation initiale de l'échantillon et une autre liée à la réorientation des grains due au champ magnétique. Si l'utilisation d'un facteur d'orientation préférentielle est à réaliser avec précaution, l'utilisation d'un second facteur est à considérer avec d'autant plus de précaution. C'est pourquoi l'utilisation d'un troisième facteur doit être réellement justifiée. Dans notre cas cela se justifie mais la façon de considérer l'orientation préférentielle dans le logiciel FullProf (au travers de la formule de March) ne nous permet pas de le faire. Durant l'affinement du diffractogramme nous avons maintenu fixe la valeur et

l'orientation des moments magnétiques. La pertinence de ce choix est confirmée par un affinement tout de même relativement bon.

De plus, nous avons pu affiner la proportion de chaque phase magnétique : 46 % de l'échantillon se trouve dans l'état ferrimagnétique ce qui représente un échantillon dont l'aimantation se trouve à environ 15 % de la saturation. Ceci est en accord avec les mesures d'aimantation réalisées sur la poudre non alignée où l'aimantation est également de 15 % de la valeur à saturation.

Si on ne considère, pour les phases magnétiques, qu'une orientation préférentielle le long de l'axe des octaèdres de CoO_6 , proche de l'axe c , (au lieu des orientations précédemment déterminées) l'affinement n'est pas significativement amélioré. Par contre, en étudiant la tendance du facteur d'orientation préférentielle (de la formule de March) on trouve un facteur inférieur à 1 pour la phase antiferromagnétique et supérieur à 1 pour la phase ferrimagnétique. Au vu de la géométrie de l'instrument cela signifie que les grains dans l'état ferromagnétique ont leur axe de facile aimantation préférentiellement perpendiculaire au champ alors que les grains dans l'état ferrimagnétique ont le leur préférentiellement parallèle au champ. Cela conforte une fois de plus l'hypothèse selon laquelle l'état magnétique d'un grain dépend de son orientation par rapport au champ. La figure 25 présente une illustration de cette situation montrant l'état magnétique du grain en fonction de l'angle entre le champ et l'axe de facile aimantation. Cette illustration est calculée à l'aide du modèle de l'aimantation d'une poudre non alignée.

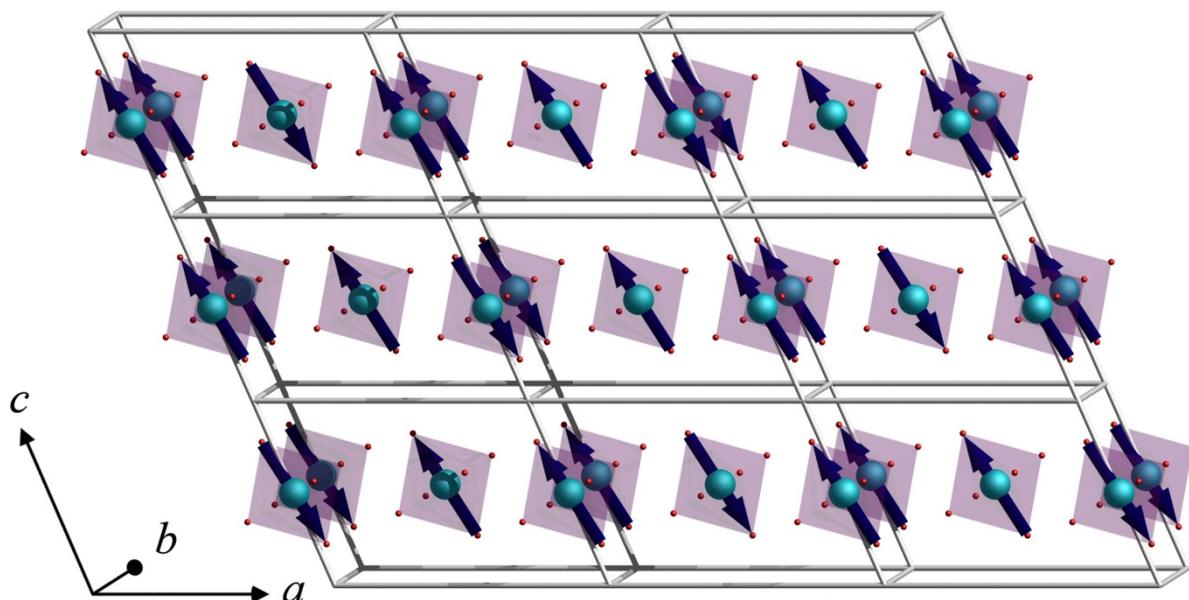


Figure 24 : Maille magnétique dans la configuration ferrimagnétique constituée de plusieurs mailles cristallines (représentées en gris). Seuls les octaèdres de CoO_6 sont représentés par souci de visibilité. Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques.

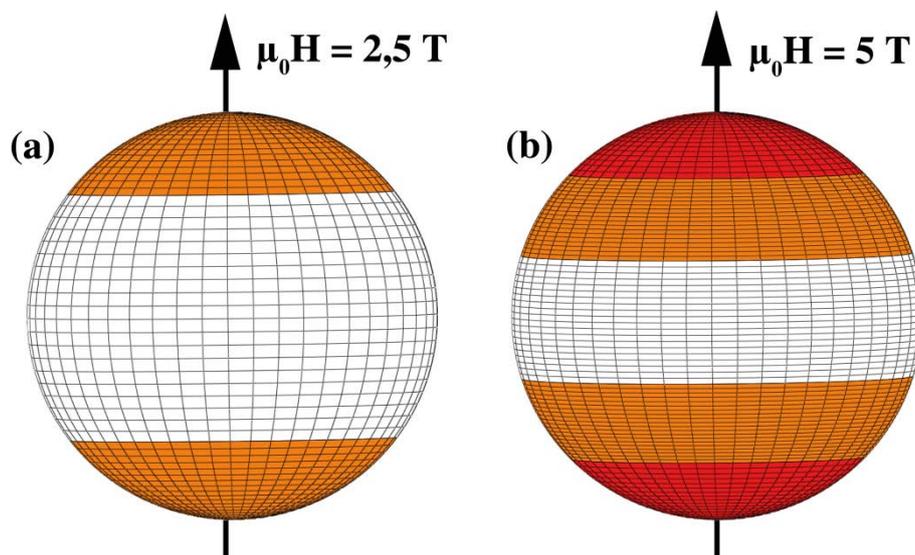


Figure 25 : Etats magnétiques des grains en fonction de l'angle entre leur axe de facile aimantation et l'orientation du champ magnétique pour un champ de 2,5 T (a) et 5 T (b) calculé à partir du modèle de l'aimantation d'une poudre non alignée. Les grains dont l'axe de facile aimantation pointe vers la zone blanche sont dans l'état antiferromagnétique tandis que ceux pointant vers les zones oranges ou rouges sont respectivement dans l'état ferri- ou ferromagnétique.

2.4.3.3. Structure ferromagnétique

Lorsque l'on augmente le champ jusqu'à 5 T, de nouveaux pics apparaissent sur les pics nucléaires (cf. Figure 26). Ceci rend compte d'un vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$ attendu pour une structure magnétique à saturation. Comme pour la mesure sous un champ de 2,5 T, les pics magnétiques des deux phases précédentes sont toujours présents mais ont diminué en intensité. L'affinement du diffractogramme dans les mêmes conditions que précédemment permet d'obtenir la structure magnétique à saturation où tous les moments sont alignés et pointent dans la même direction (cf. Figure 27).

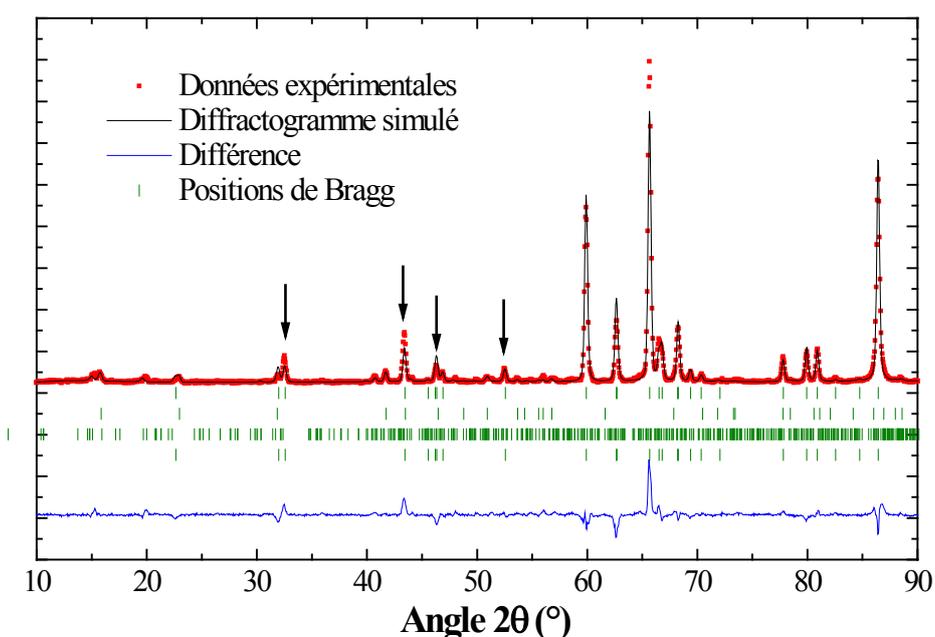


Figure 26 : Diffractogramme de neutrons de α CoV_2O_6 enregistré à 5 K sous un champ de 5 T et son affinement structural et magnétique constitué de trois phases magnétiques. Les flèches indiquent les pics principaux apparaissant lors du passage de 2,5 à 5 T et correspondant à la phase ferromagnétique.

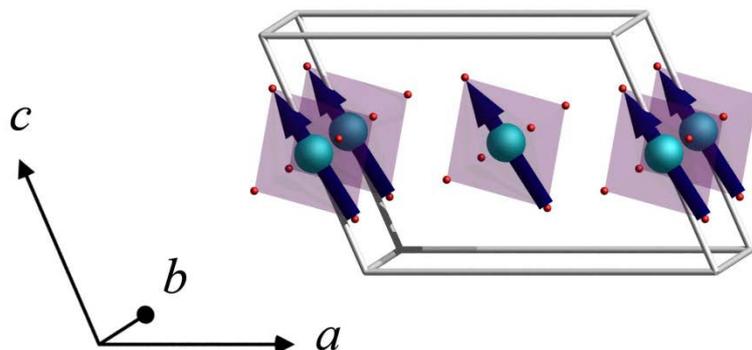


Figure 27 : Maille magnétique dans la configuration ferromagnétique correspondant également à la maille cristalline (représentée en gris). Seul les octaèdres de CoO_6 sont représentés par souci de visibilité. Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques.

Par quantification de chacune de ces trois phases nous déterminons que 20 % de l'échantillon est dans l'état antiferromagnétique, 14 % dans l'état ferrimagnétique et 66% dans l'état ferromagnétique. Cela correspond à un échantillon dont l'aimantation est à 70 % de sa valeur à saturation. Il faut noter que les mesures d'aimantation sur poudre (non alignée) à 5 K montrent à 5 T une aimantation de seulement 40 % de la valeur à saturation. Cette différence peut avoir plusieurs origines. Premièrement, l'échantillon mesuré par diffraction des neutrons ne présente plus une orientation totalement aléatoire des grains. Deuxièmement, nous n'avons pas considéré l'orientation préférentielle propre aux phases magnétiques pour les raisons évoquées précédemment.

Notons qu'une autre équipe a réalisé des mesures de diffractions de neutrons afin de résoudre ces mêmes structures magnétiques sans [28] et sous champ [29]. Ils trouvent les mêmes vecteurs de propagation que ceux précédemment énoncés (ou équivalents). Par contre, le moment magnétique qu'ils affinent se trouve selon une direction différente. Il est bien dans le plan (ac) (contrainte obligatoire liée au groupe d'espace) mais, à champ nul pour la structure antiferromagnétique, le moment magnétique est à-peu-près perpendiculaire à l'axe a (nous le mesurons à $121,4^\circ$ de ce même axe). Pour les mesures sous champ, le moment est à deux autres orientations totalement différentes pour des champs de 2,5 T et 5 T, respectivement. Ceci est en profond désaccord avec une direction de facile aimantation proche de l'axe c ainsi qu'avec nos résultats. Nous avons injecté leurs solutions dans nos affinements mais la courbe simulée est alors très différente de nos courbes expérimentales. C'est pourquoi, les directions des moments magnétiques proposées par Markkula *et al.* [28, 29] nous semblent erronées. La seule raison que nous pouvons avancer pour expliquer cette différence avec nos

résultats est une mauvaise interprétation de la très forte orientation préférentielle que nous avons décrite précédemment.

2.4.3.4. Mesures sous champ à 1,8 K

Nous avons évoqué précédemment que α CoV₂O₆ présente des plateaux d'aimantation supplémentaires lorsque la température est abaissée de 5 à 1,8 K. Nous avons donc également entrepris des mesures de diffraction des neutrons sous champ à 1,8 K de manière à en comprendre l'origine. Les mesures ont été réalisées sous des champs de 2,1, 2,6, 3,2 et 5 T en première aimantation, puis en diminuant le champ à 3,0, 2,4 et 1,7 T. Cependant l'apparition de multiples phases magnétiques dans l'échantillon polycristallin et l'orientation préférentielle de ces phases sont autant de raisons qui compliquent le problème. Si on observe les mesures d'aimantation à 1,8 K (*cf.* Figure 14d) on constate que les sauts entre les différents plateaux sont petits. Il n'y a donc qu'une faible partie des moments magnétiques qui se retourne impliquant alors des mailles magnétiques encore plus grandes que celles de la phase ferrimagnétique, l'intensité des pics magnétiques sera alors plus faible. Ensuite, les phases étant plus nombreuses, l'intensité de chacune est donc encore plus faible. Ainsi nos mesures à ces différents champs ne nous ont pas permis de mettre en lumière de nouveaux pics de diffraction autres que ceux des phases antiferro-, ferri- et ferromagnétique précédemment résolues. Un échantillon sous forme de poudre semble donc ne pas convenir pour ce problème et seules des mesures de diffraction de neutrons sur monocristal le pourraient. Celui que nous avons synthétisé est cependant trop petit pour ce genre de mesures. L'explication de ces plateaux supplémentaires reste donc une question ouverte.

2.4.4. Modèle d'interactions

Afin de comprendre l'origine des plateaux d'aimantation de α CoV₂O₆, Yao a récemment développé un modèle utilisant des simulations de Wang-Landau basé sur des interactions entre les chaînes magnétiques dans des triangles quelconques dans le plan (*ac*) [31]. Les chaînes magnétiques de CoO₆ sont ordonnées ferromagnétiquement le long de l'axe *b* et les interactions J_i en compétition entre les chaînes magnétiques sont toutes considérées positives (interactions antiferromagnétiques). Dans cette situation, les distances entre les chaînes magnétiques sont de $a/2 = 4,948 \text{ \AA}$ le long de J_1 (le long de l'axe *a*), de $d = 6,532 \text{ \AA}$ le long de J_2 (dans la direction [102]) et de $c = 6,621 \text{ \AA}$ le long de J_3 (le long de l'axe *c*). La

distance entre les chaînes est donc plus courte le long de J_2 que de J_3 . Pour cette raison Yao considère l'interaction J_2 plus forte que l'interaction J_3 . Ainsi l'ordre est ferromagnétique le long de J_3 et antiferromagnétique le long de J_2 . L'ordre est également antiferromagnétique le long de J_1 . Cela correspond à une structure magnétique décrite par un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ dans le groupe d'espace $C 1$, incompatible avec nos mesures expérimentales.

Cependant, si on considère les interactions entre les atomes au lieu des interactions entre les chaînes, on obtient les interactions j_1 dans les directions $\langle 210 \rangle$, j_2 dans les directions $\langle 112 \rangle$ et j_3 selon l'axe c . La distance selon j_2 est alors de 6,763 Å et reste inchangée selon j_1 et j_3 . En partant de l'hypothèse que la valeur du couplage est proportionnelle à la distance, le couplage j_2 est alors plus faible que le couplage j_3 et l'ordre est ferromagnétique le long de j_2 et antiferromagnétique le long de j_3 , ce qui correspond à la structure magnétique que nous avons déterminée par diffraction de neutrons. Il est donc nécessaire de prendre en compte le couplage entre les atomes et non entre les chaînes. Nous avons donc réalisé des calculs *ab initio* afin d'estimer la valeur des interactions j_i .

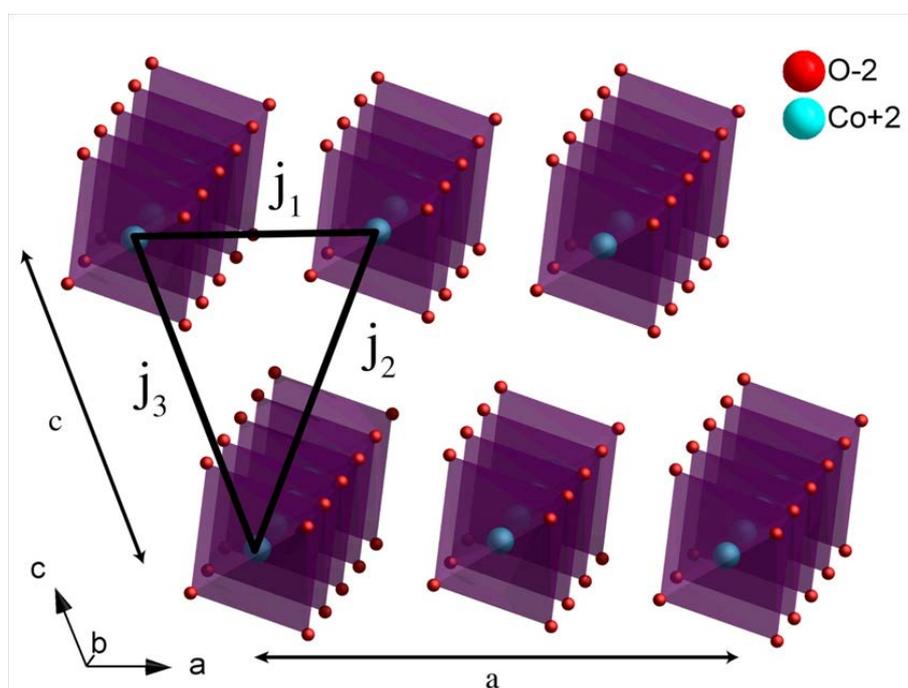


Figure 28 : Structure cristalline de α CoV_2O_6 présentant uniquement les octaèdres de CoO_6 . Les liaisons j_i représentent les différentes interactions entre les atomes de Co conduisant à une frustration magnétique.

2.4.5. Calculs *ab initio*

Afin de déterminer les valeurs des couplages j_i du modèle précédemment exposé, nous avons procédé à des calculs *ab initio*. Nous avons calculé l'énergie totale de différentes configurations en prenant en compte une maille élargie, doublée dans la direction c . Elle contient quatre atomes de cobalt et nous permet de décrire quatre configurations magnétiques différentes. Ces dernières seront identifiées par la nature de leurs interactions le long des axes a et c : F si les moments magnétiques sont de mêmes signes et A s'ils sont de signes opposés. Par exemple, la configuration avec les moments de mêmes signes selon a et alternés le long de c sera noté FA (cf. Figure 29c). Nous avons utilisé les paramètres de maille mesurés à 1,5 K (cf. Tableau 3 page 48) et les positions des atomes précédemment déterminées (cf. Tableau 4 page 48).

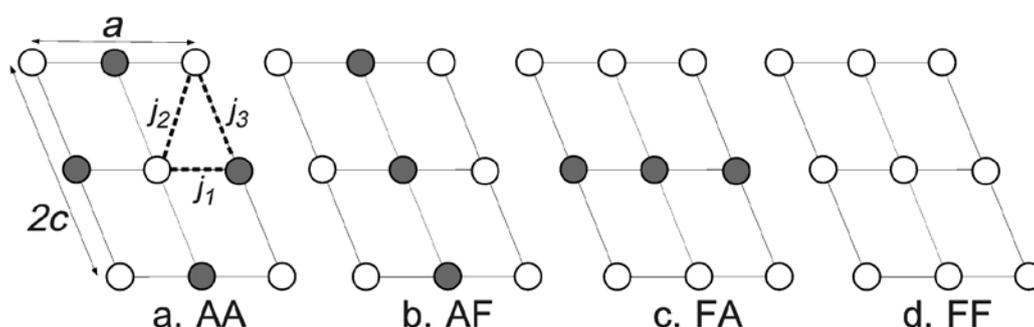


Figure 29 : Représentation schématique des configurations magnétiques considérées dans le plan (ac) : AA où le couplage j_2 est frustré (a), AF où le couplage j_3 est frustré (b), FA où le couplage j_1 est frustré (c) et FF où tous les couplages sont frustrés (d).

Le calcul de la structure de bande est auto-cohérent et utilise la méthode FLAPW (pour *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) en prenant en compte la contribution de Hubbard (GGA + U) ainsi que les états localisés, semi-localisés et de valence. Pour la méthode GGA + U, nous avons utilisé pour l'atome de cobalt la valeur de $U_{Co} = 5$ eV pour le terme de Hubbard (valeur la plus communément utilisée dans la littérature) et $U = 0$ eV pour tous les autres atomes. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte et seul le moment de spin a été considéré. Les calculs ont été effectués pour un nombre croissant de points k (96 et 736 points) jusqu'à ce qu'aucune différence ne soit observée. Au final les densités d'états ont été calculées à l'aide de 736 points k .

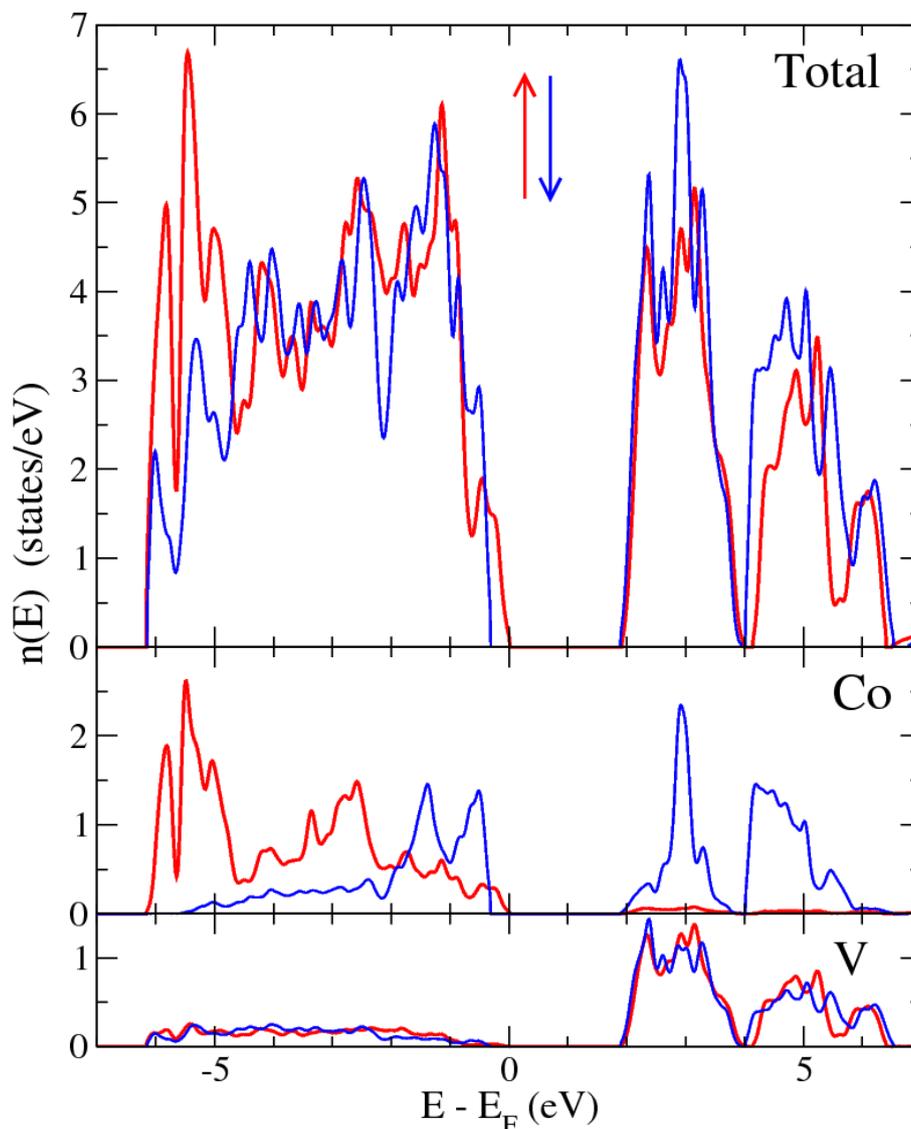


Figure 30 : Densité d'états totale et projetée sur les atomes de cobalt et de vanadium, obtenue pour la configuration magnétique FF (représentative des trois autres). Les densités d'états des spins majoritaires sont représentées en rouge tandis que celles des spins minoritaires sont représentées en bleu.

Puisque les interactions entre les atomes de cobalt sont relativement faibles, les densités d'états calculées pour les différentes configurations magnétiques sont similaires et le moment magnétique de spin porté par les atomes de cobalt est de $3 \mu_B/\text{Co}^{2+}$. La densité d'états calculée pour la configuration FF (cf. Figure 30) montre un faible recouvrement entre les états du cobalt et du vanadium. On observe également un large gap de 1,9 eV au niveau de Fermi mettant en évidence un caractère isolant. L'énergie totale de chaque configuration calculée permet de déterminer l'état fondamental (celui de plus basse énergie). En accord avec la diffraction de neutrons, c'est bien la configuration AA qui est celle de plus basse énergie. Ce résultat est encourageant compte tenu de la large maille considérée et des faibles couplages

calculés. La différence d'énergie totale de chaque configuration par rapport à celle de l'état fondamental est reportée dans le tableau 5.

Configuration	$E_{ES}-E_{ES}(AA)$ (meV/u.f.)	E_{Ising}	$E_{Ising} - E_{Ising}(AA)$
AA	0,00	$-2j_1 + 2j_2 - j_3$	0
AF	0,72	$-2j_1 - 2j_2 + j_3$	$-4j_2 + 2j_3$
FA	1,22	$2j_1 - 2j_2 - j_3$	$4j_1 - 4j_2$
FF	2,35	$2j_1 + 2j_2 + j_3$	$4j_1 + 2j_3$

Tableau 5 : Différence d'énergie totale des différentes configurations par rapport à celle de l'état fondamental obtenue à partir des calculs de structure électronique ($E_{ES}-E_{ES}(AA)$) et à partir du modèle d'Ising ($E_{Ising}-E_{Ising}(AA)$).

Afin de déterminer les différents couplages j_i , nous utilisons l'Hamiltonien d'un système d'Ising comparable à celui utilisé par Yao [31] :

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} j_{ij} S_i S_j - HM \quad \text{Équation 12}$$

Avec H le champ appliqué, M l'aimantation totale et où sont considérées des interactions entre des atomes (i,j) de Cobalt (contrairement à Yao qui considère les interactions entre les chaînes).

En résolvant les équations en fonction de j_i (cf. Tableau 5) nous obtenons les valeurs de couplage $j_1 = 0,356$ meV, $j_2 = 0,051$ meV et $j_3 = 0,463$ meV. Il est surprenant de constater que les valeurs de couplage j_1 et j_3 sont proches et j_2 est environ neuf fois plus faible. Cela souligne que la distance est uniquement indicative de la force du couplage.

L'équation 12 permet également de déterminer les champs critiques H_{ci} pour lesquels un changement d'état est observé. L'énergie $E_{ES}(M_S/3)$ de l'état ferrimagnétique n'a pas été calculée car la maille élargie considérée ne permet pas de construire la configuration $M_S/3$ caractérisée par un enchaînement de type « up up down » des moments magnétiques selon les axes a et c . On peut néanmoins exprimer cette énergie à partir du modèle d'Ising :

$$E_{Ising}\left(\frac{M_S}{3}\right) = -\frac{2j_1 + 2j_2 + j_3}{3} \quad \text{Équation 13}$$

Cela permet d'établir les mêmes expressions pour H_{c1} que Yao [31] avec $J_1 = 2j_1$, $J_2 = 2j_2$ et $J_3 = j_3$:

$$H_{c1} = 3[E_{Ising}(M_S/3) - E_{Ising}(AA)] = 2(2j_1 - 4j_2 + j_3) \quad \text{Équation 14}$$

$$H_{c2} = 3[E_{Ising}(FF) - E_{Ising}(M_S/3)] = 2(2j_1 + 2j_2 + j_3) \quad \text{Équation 15}$$

Le rapport entre H_{c1} et H_{c2} s'exprime alors ainsi :

$$\frac{H_{c2}}{H_{c1}} = \frac{1+r}{1-2r} \quad \text{avec } r = \frac{2j_2}{2j_1 + j_3} \quad \text{Équation 16}$$

Avec les énergies de couplages mesurées, nous obtenons un ratio $H_{c2}/H_{c1} = 1,32$ alors que nous mesurons de manière expérimentale (SQUID) un ratio de 2,13. Cette différence est probablement due à la maille considérée, trop petite pour calculer directement l'énergie totale de l'état ferrimagnétique $M_S/3$.

Afin d'obtenir des informations sur la direction du moment magnétique localisé sur l'atome de cobalt, nous avons analysé l'énergie du système en fonction de l'orientation du moment magnétique. Ce dernier a été repéré par l'angle β_{ac} qu'il forme avec l'axe a dans le plan (ac) . Cela a été calculé dans une seule maille cristalline dans la configuration FF en prenant cette fois-ci le couplage spin-orbite en compte.

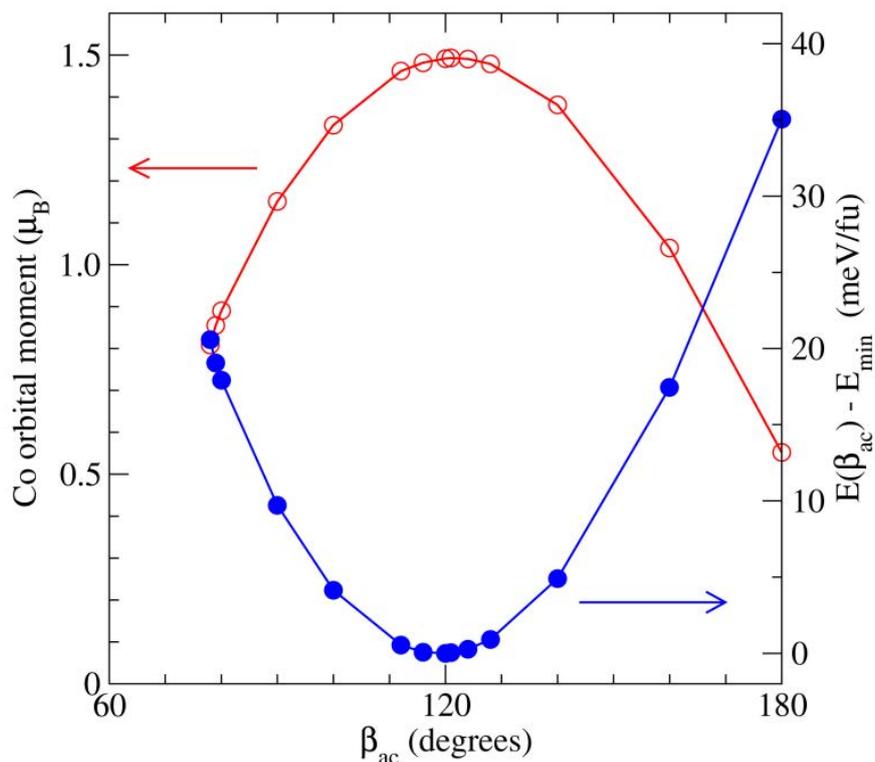


Figure 31 : Moment orbital par atome de cobalt (rouge) et l'énergie par unité de formule (bleu) calculés pour la solution ferromagnétique en fonction de l'angle β_{ac} (angle entre la direction considérée et l'axe a dans le plan (ac)). On observe un maximum pour le moment orbital conjugué avec un minimum d'énergie pour un angle $\beta_{ac} = 120^\circ$.

Un grand moment orbital de $1,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ est obtenu pour un angle $\beta_{ac} = 120^\circ$ correspondant également au minimum d'énergie (*cf.* Figure 31). Notons que pour un moment magnétique placé le long des axes a et c , le moment orbital n'est plus que de $0,19$ et $0,02 \mu_B$ respectivement. Cet angle de 120° est très proche de l'axe des octaèdres entourant les atomes de cobalt ($\beta_{ac} = 121^\circ$) et en accord avec la direction du moment magnétique mesurée par diffraction de neutrons ($\beta_{ac} = 121,4^\circ$). Les calculs *ab initio* prédisent donc un moment magnétique total de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ dans le plan (ac) le long de l'axe des octaèdres de CoO_6 en conformité avec les mesures expérimentales d'aimantation et de diffraction de neutrons.

2.5. Conclusion : expérience et théorie

La synthèse de poudre de α CoV₂O₆ par voie céramique est un succès. La synthèse de monocristaux par croissance sous flux est plus difficile et nombre de cristaux se sont avérés polycristallins ou maclés. La structure obtenue à partir des mesures de diffraction sur poudre est en accord avec les structures résolues par le passé [21, 23]. Elle est de groupe d'espace

C 2/m et est constituée de chaînes magnétiques composées d'octaèdres de CoO₆ et séparées par des feuillets non magnétiques composés d'octaèdres de VO₆. Les propriétés magnétiques de α CoV₂O₆ ont été étudiées de manière expérimentale par des mesures d'aimantation et de diffraction de neutrons. Elles ont aussi été étudiées de manière théorique par des calculs *ab initio*. Les mesures d'aimantation à 5 K ont montré la présence de plateaux d'aimantation correspondant à des états antiferro-, ferri- et ferromagnétique. L'état antiferromagnétique est caractérisé par un vecteur de propagation $k = (1, 0, \frac{1}{2})$, l'état ferrimagnétique correspond (à l'amplitude des moments près) à un vecteur de propagation $k = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ alors que l'état ferromagnétique correspond à une structure magnétique à saturation où tous les moments magnétiques pointent dans la même direction. Le moment magnétique affiné se situe dans le plan (*ac*) à environ 121,4° de l'axe *a*. Des plateaux d'aimantation supplémentaires apparaissent lorsque la température est abaissée à 1,8 K. Cette observation est confirmée par les mesures d'aimantation sur monocristal selon l'axe de facile aimantation. Cependant les problèmes liés aux mesures de diffraction de neutrons sur poudre sous champ (multiples phases magnétiques entre autres) ne nous ont pas permis d'expliquer leur origine.

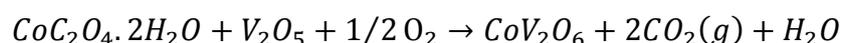
Les calculs *ab initio* visant à calculer les énergies de couplage confortent le modèle expliquant ces transitions entre les états magnétiques par une compétition entre les différents couplages conduisant à des frustrations magnétiques. Ces calculs sont d'ailleurs en très bon accord avec l'expérience car ils convergent vers un moment magnétique total de 4,5 μ_B/Co^{2+} à environ 120° par rapport à l'axe *a* avec un moment orbital de 1,5 μ_B/Co^{2+} .

3. Phase triclinique γ CoV_2O_6

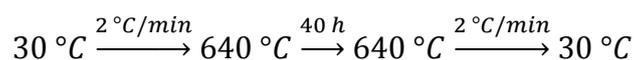
3.1. Synthèses du matériau en poudre

3.1.1. Protocole de synthèse

La synthèse de γ CoV_2O_6 s'effectue comme celle de α CoV_2O_6 (page 40) avec l'équation de réaction :



Comme le montre le diagramme de phases et les mesures d'ATD, pour synthétiser la phase γ , il est nécessaire de se placer à une température de synthèse inférieure à 662°C . Nous avons synthétisé γ CoV_2O_6 à 640°C afin de ne pas être trop proche de la température de synthèse de la phase α et en même temps avoir une température élevée pour que la réaction soit suffisamment rapide.



La synthèse de la phase γ , bien plus que celle de la phase α , nécessite plusieurs traitements thermiques avec des broyages intermédiaires pour obtenir une réaction complète. La réaction est plus lente et demande au minimum deux traitements thermiques. Le broyage intermédiaire est important car un unique traitement thermique deux fois plus long est bien moins efficace que deux traitements plus courts avec un broyage intermédiaire.

Les poudres obtenues sont de couleur noire. Elles ont été observées au MEB et les éléments ont été quantifiés par EDS. Comme attendu, la présence du cobalt, du vanadium et de l'oxygène est observée avec le rapport Co/V toujours égal à 2,0(1) en bon accord avec un produit pur. Les images MEB en mode composition (*cf.* Figure 32) ne présentent pas de contraste particulier lié à une chimie inhomogène de l'échantillon et suggèrent également l'existence d'une phase pure.

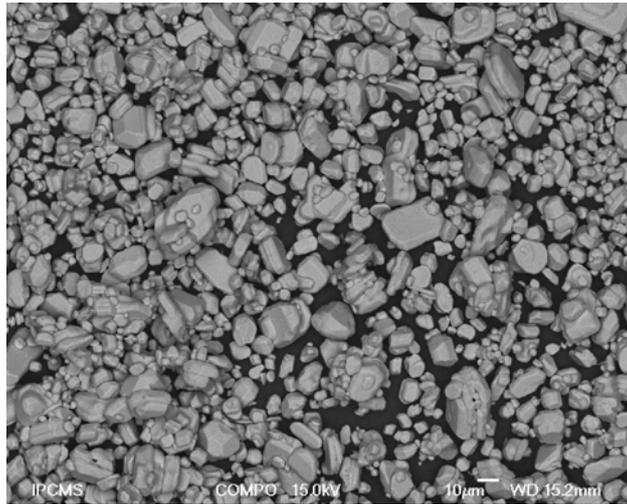


Figure 32 : Image MEB d'une poudre de γ CoV_2O_6 en mode composition.

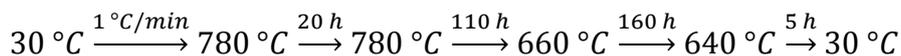
Il est également possible de synthétiser γ CoV_2O_6 à partir d'une poudre de α CoV_2O_6 . C'est un processus lent et, selon Mocała *et al.* [23], un recuit à 660 °C pendant 20 h permet de transformer la phase haute température α CoV_2O_6 en phase basse température γ CoV_2O_6 . Nous avons essayé de reproduire ce résultat et ne sommes parvenus qu'à transformer une partie de l'échantillon de phase α en phase γ . La réaction n'est donc pas complète en 20 h et nous obtenons un mélange des deux phases. Il faudrait probablement chauffer plus longtemps pour obtenir une réaction complète.

3.2. Synthèses de monocristaux

Le matériau poudre offre de nombreux avantages comme une synthèse facile, des mesures plus rapides et surtout plus faciles à mettre en œuvre. Cependant les mesures sur poudre n'apportent pas d'information sur l'anisotropie et aucune étude des propriétés magnétiques n'a été réalisée sur des monocristaux de γ CoV_2O_6 . Enfin la structure magnétique fondamentale de γ CoV_2O_6 étant plus complexe que celle de la phase α , la synthèse de monocristaux s'est imposée d'elle-même comme nous le verrons par la suite.

3.2.1. Schéma thermique

Le schéma thermique a été choisi sur la base de ce qui avait déjà été décrit par Müller-Buschbaum *et al.* [49] et He *et al.* [2] et est semblable à celui présenté pour la synthèse de monocristaux de α CoV_2O_6 :



Une première étape amène le mélange à température de fusion totale et reste à cette température 20 h. S'en suit une décroissance lente en température à environ 1 °C/h permettant d'amorcer et de propager la cristallisation de α CoV_2O_6 . La décroissance thermique est alors encore ralentie (1 °C toutes les 8 h) afin d'opérer le changement de phases et pour éviter une destruction des cristaux. L'ampoule est ensuite refroidie plus rapidement puis cassée afin d'en extraire le contenu.

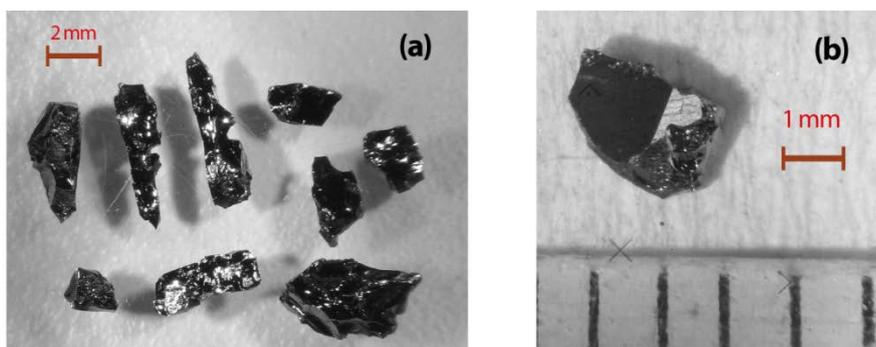


Figure 33 : Sélection des plus gros monocristaux de γ CoV_2O_6 obtenus (a). Le plus gros (b) pèse 11 mg ($\sim 2,6\text{ mm}^3$), permettant des mesures de diffraction de neutrons sur monocristal. Il a été poli de façon à simplifier son orientation.

Un certain nombre de cristaux, dont certains dépassent le gramme, ont pu être obtenus par cette méthode (cf. Figure 33a). Bien que leur caractère monocristallin ait pu être confirmé par DRX aucun cristal ne présente de facettes bien définies. Cela est probablement dû au groupe d'espace peu symétrique $P-1$ dans lequel s'indexe la maille cristalline de la phase γ [24]. Pour cette raison, certains cristaux ont été polis (cf. Figure 33b) de manière à pouvoir orienter aisément les échantillons lors des mesures magnétiques selon différents axes cristallins. Enfin nous pouvons souligner que le succès de cette synthèse est étonnant en comparaison à celui de la synthèse de monocristaux de phase α .

3.2.2. Changement de phase γ vers α par recuit

Comme il a été souligné plus haut, la synthèse de monocristaux de phase γ a été faite en passant par la phase α . Cette transformation a été un succès, bien que cela ne fût le cas pour la transformation inverse. Pour cela nous avons recuit des cristaux de γ CoV_2O_6 à 740 °C

sous air. Différentes vitesses de chauffage ont été testées, suivies d'un palier d'une semaine à 740 °C puis d'une trempe par retrait du four.

Quelle que soit la vitesse de recuit, seul l'échantillon chauffé à 0,6 °C/min a opéré une transformation complète de la phase γ vers la phase α . Pour une vitesse de 1 °C/min, la transformation n'est pas complète et nous observons par des mesures magnétiques de ZFC/FC la signature des deux phases α et γ CoV_2O_6 (pics à 7 et 15 K sur les courbes). De plus, dans tous les cas les échantillons se sont fissurés, empêchant l'obtention de monocristaux de taille comparable à ceux obtenus pour la phase γ . Dans ces conditions, soit la vitesse de chauffage est encore trop élevée, soit c'est la trempe qui est en cause. Il est à noter qu'une trempe d'un cristal de phase γ chauffé à 640 °C (donc pas de changement de phase) ne provoque pas de fissures. Certains cristaux ont aussi été recuits à 720 et 700 °C et aucun changement de phase cristalline n'a été observé. Tout cela souligne que contrairement au matériau poudre, la transformation d'un cristal de γ CoV_2O_6 en α CoV_2O_6 est bien plus délicate pour les monocristaux.

3.3. Propriétés structurales

La structure cristalline de γ CoV_2O_6 a été affinée à la fois à l'aide des mesures de DRX sur monocristaux et des mesures de diffraction de neutrons sur poudre. Les mesures sur monocristaux permettent une précision bien meilleure que les mesures sur poudre car on peut aisément mesurer l'intensité et la position de chaque réflexion. Les mesures sur poudre sont sujettes aux problèmes de recouvrement des pics (particulièrement pour un composé triclinique) et de faible signal. En revanche les mesures sur poudre sont bien plus faciles à mettre en œuvre et les mesures de diffraction de neutrons offrent l'avantage d'avoir une forte sensibilité à la position des atomes d'oxygène (grande longueur de diffusion).

3.3.1. Affinement des données de diffraction des rayons X

Les mesures de DRX sur monocristaux ont été réalisées sur un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel CCD Bruker Kappa APEX II DUO $\text{I}\mu\text{S}$ équipé d'un monochromateur et d'une source au molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,071073$ nm). Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du logiciel APEX2. La structure cristalline a été affinée à partir de celle proposée par Müller-Bushbaum et Kobel [24] à l'aide du logiciel SHELXL-97.

Des paramètres de déplacement atomique anisotrope ont été considérés pour chaque atome. Les paramètres de maille sont reportés dans le tableau 6 et les positions des atomes ainsi que les paramètres de déplacement atomique anisotrope dans le tableau 7.

Température	300 K (Neutron - 3T2)	173 K (Monocristal)	15 K (Neutron - G4.1)	1,7 K (Neutron - G4.1)
a (Å)	7,1795(2)	7,1750(3)	7,1714(3)	7,1721(3)
b (Å)	8,8980(2)	8,8862(3)	8,8742(3)	8,8729(3)
c (Å)	4,812(1)	4,8079(2)	4,8078(2)	4,8078(2)
α (°)	90,26(1)	90,310(2)	90,258(9)	90,256(7)
β (°)	93,95(1)	93,824(2)	93,941(4)	93,948(3)
γ (°)	102,16(1)	102,185(2)	102,162(8)	102,172(7)

Tableau 6 : Paramètres de mailles de γ CoV₂O₆ affinés à partir des mesures de DRX et de diffraction de neutrons à différentes températures.

Atome	site	Positions atomiques			Paramètres de déplacement atomique anisotrope (10^{-4} \AA^2)					
		X	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co1	1c	0	0,5	0	28(2)	28(2)	35(2)	8(2)	4(2)	4(2)
Co2	2i	0,01922(5)	0,16845(4)	0,01978(6)	32(2)	26(2)	33(2)	7(1)	3(1)	1(1)
V1	2i	0,71201(6)	0,96942(5)	0,45834(8)	22(2)	26(2)	26(2)	7(1)	3(1)	3(1)
V2	2i	0,71156(6)	0,60683(5)	0,45421(8)	22(2)	27(2)	25(2)	5(1)	2(1)	-2(1)
V3	2i	0,58018(6)	0,26280(5)	0,11976(8)	21(2)	19(2)	23(2)	(1)	1(1)	1(1)
O1	2i	0,1657(2)	0,4897(2)	0,3488(4)	58(8)	52(8)	52(8)	16(6)	-11(6)	4(6)
O2	2i	0,8452(2)	0,6391(2)	0,1686(4)	37(7)	46(8)	47(7)	9(6)	12(6)	7(6)
O3	2i	0,1793(2)	0,6990(2)	0,8899(4)	37(8)	41(8)	63(8)	10(6)	13(6)	10(6)
O4	2i	0,1549(2)	0,0189(2)	0,8275(4)	37(7)	48(8)	45(7)	15(6)	11(6)	6(6)
O5	2i	0,1658(3)	0,8924(2)	0,3421(4)	59(8)	46(8)	60(8)	18(6)	-7(6)	1(6)
O6	2i	0,7867(2)	0,79934(19)	0,6364(3)	35(7)	43(8)	34(7)	12(6)	-17(6)	8(6)
O7	2i	0,4769(2)	0,91458(19)	0,7025(4)	17(7)	47(8)	47(7)	8(6)	7(5)	13(6)
O8	2i	0,4751(2)	0,5781(2)	0,7031(4)	24(7)	48(8)	48(7)	3(6)	12(6)	-10(6)
O9	2i	0,5244(2)	0,7539(2)	0,2048(3)	47(8)	63(8)	40(7)	15(6)	-1(6)	-6(6)

Tableau 7 : Position des atomes et paramètres de déplacement atomique anisotrope de γ CoV₂O₆ affinés à partir des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal à 173 K.

3.3.2. Affinement des données de diffraction de neutrons

Tout comme pour α CoV₂O₆, une poudre de γ CoV₂O₆ a été mesurée par diffraction de neutrons à 300 K sur l'instrument 3T2 (Saclay). Les données ont été affinées de la même manière que pour α CoV₂O₆ à la différence qu'aucune orientation préférentielle n'a été observée. La complexité de la structure et les très nombreux recouvrements de pics ne permettent pas d'obtenir des mesures de diffraction de neutrons sur poudre une meilleure précision que par DRX sur monocristal, même quand il s'agit de déterminer la position des atomes d'oxygène. Cependant les résultats convergent vers la même solution dans les deux cas et sont en accord avec ce qui a déjà été rapporté par Müller-Bushbaum et Kobel [24]. En

injectant directement les paramètres obtenus par DRX sur monocristal en tant que paramètre fixe dans l'affinement, on obtient un très bon résultat avec un facteur d'accord $R_{\text{Bragg}} = 3,45\%$ (cf. Figure 34).

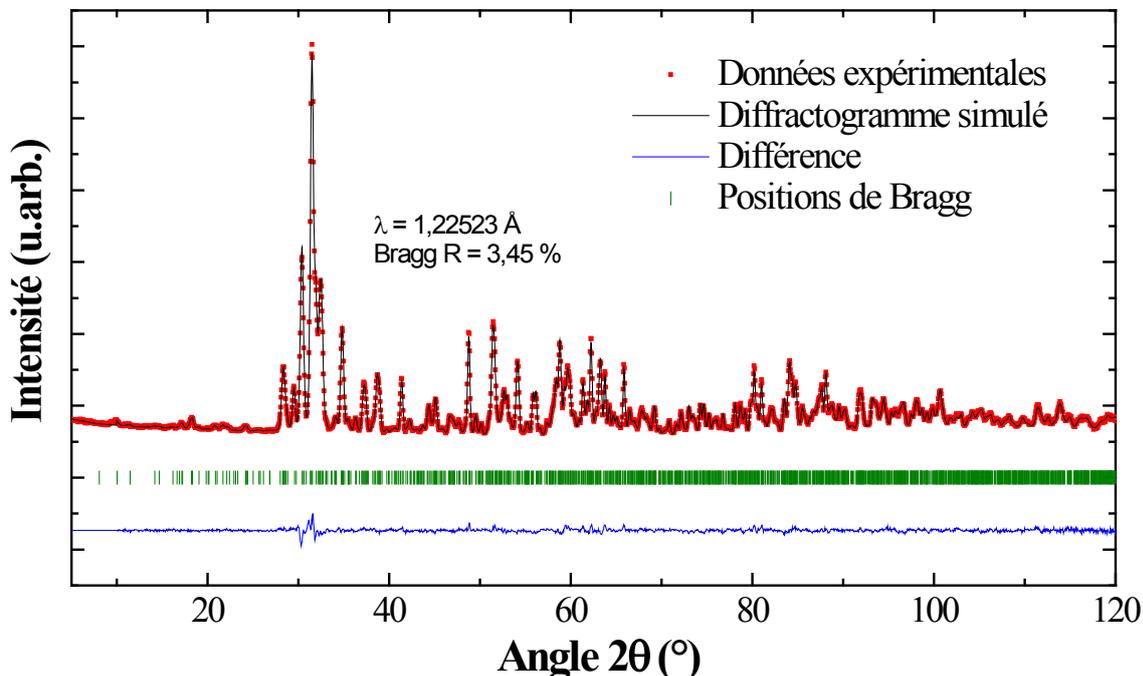


Figure 34 : Diffractogramme de neutrons de γ CoV_2O_6 à 300 K sur 3T2 ($\lambda = 1,225 \text{ \AA}$) et son affinement structural dans le groupe d'espace $P-1$ en utilisant les positions et les facteurs rapportés dans le tableau 7.

3.3.3. Structure cristalline de γ CoV_2O_6

La structure cristalline décrite ci-dessous, est celle obtenue à partir de nos mesures de DRX sur monocristaux (cf. tableau 6 et 7). La maille cristalline de γ CoV_2O_6 est plus complexe et moins symétrique que celle de α CoV_2O_6 . Les atomes de cobalt se trouvent à-peu-près au centre d'octaèdres partageant une arête et formant des chaînes le long de l'axe b (cf. Figure 35a). Contrairement à la phase α les chaînes ne sont pas totalement linéaires et des angles de $170,3(2)^\circ$, 180° et $189.7(2)^\circ$ se forment successivement entre les atomes de cobalt (cf. Figure 35e). Ces chaînes forment des feuillets magnétiques dans le plan bc mais sont reliées entre elles par l'intermédiaire de feuillets non-magnétiques d'oxyde de vanadium. Ces derniers se composent de chaînes en zigzag d'octaèdres de VO_6 (cf. Figure 35b) reliées entre elles par des tétraèdres de VO_4 (cf. Figure 35c). Contrairement à la phase α , les atomes de cobalt ne forment pas de triangles dans le plan des feuillets bc , mais en forment dans le plan

ab. Enfin, tout comme dans la phase α , les atomes de vanadium sont décalés du centre des octaèdres vers l'extérieur des chaînes en zigzag de façon à s'éloigner les uns des autres.

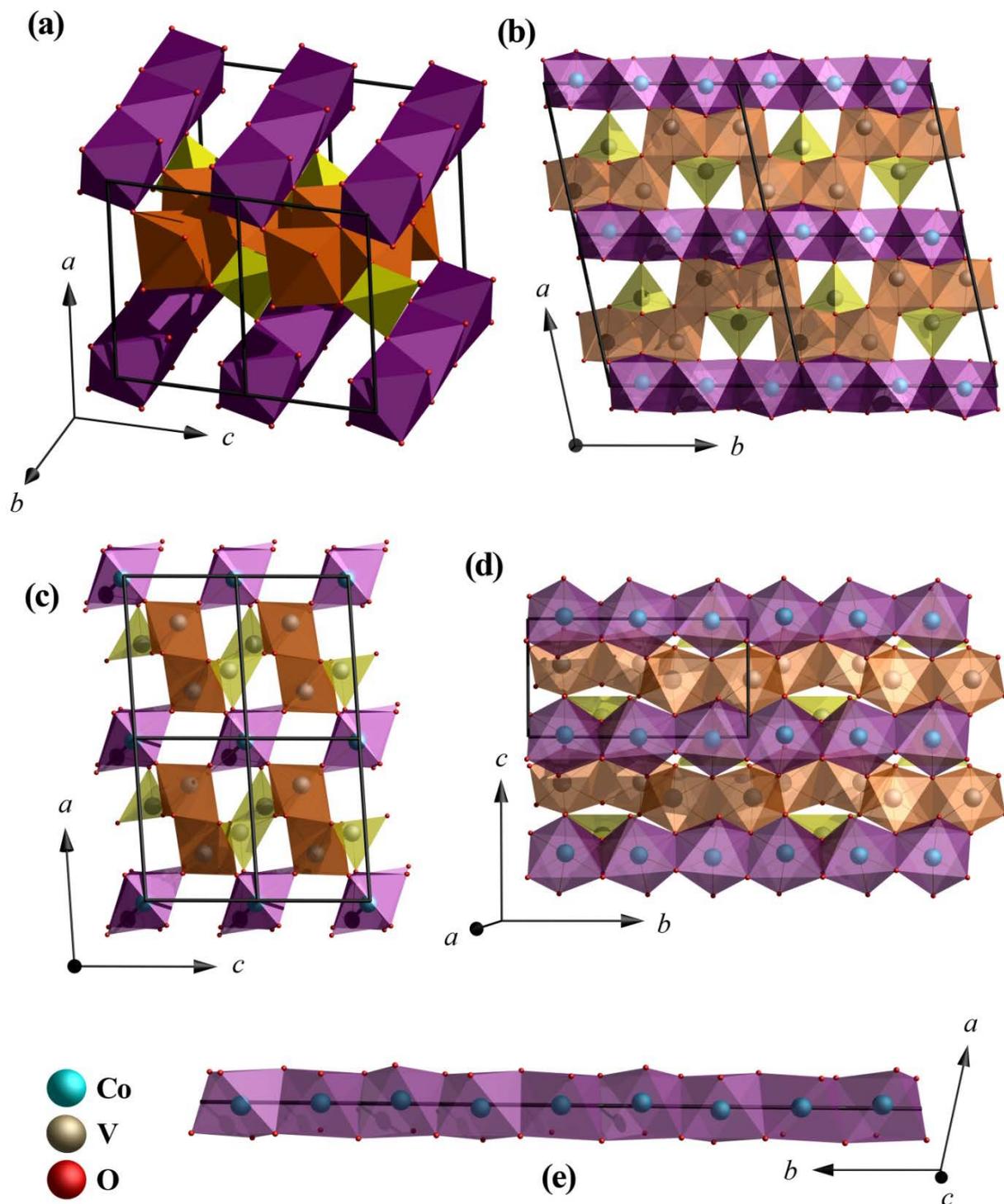


Figure 35 : Structure cristalline de γ CoV_2O_6 représentée selon une direction quelconque (a), dans le plan ab (b), dans le plan ac (c) et dans le plan bc . (d). La figure (e) représente une chaîne magnétique composée d'octaèdres de CoO_6 . Les octaèdres de VO_6 et les tétraèdres de VO_4 sont représentés en orange et jaune respectivement tandis que les octaèdres de CoO_6 en violet et la maille cristalline en traits noirs.

3.4. Propriétés d'aimantation de γ CoV_2O_6

Tout comme la phase α , la phase γ présente des plateaux d'aimantation. L'étude des propriétés d'aimantation des poudres est présentée dans un premier temps, suivie par l'étude des propriétés magnétiques sur monocristal par magnétométrie SQUID. Elles sont ensuite complétées par des mesures de diffraction de neutrons.

3.4.1. Plateaux d'aimantation mesurés sur poudre

Les poudres de γ CoV_2O_6 ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles de la phase α , c'est-à-dire qu'elles ont été alignées dans l'écicosane sous un champ de 7 T. Les deux mesures de ZFC-FC se superposent et présentent un maximum aux alentours de 7 K (*cf.* Figure 36). L'aimantation diminue et devient négligeable pour des températures inférieures à 4 K mettant en évidence un état fondamental antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel d'environ 7 K. Pour des températures supérieures à 7 K le système est paramagnétique et l'aimantation diminue progressivement. Les courbes de première aimantation isothermes entre 5 et 30 K (*cf.* Figure 37b) montrent également le passage progressif à un comportement paramagnétique au fur et à mesure que la température augmente. γ et α CoV_2O_6 présentent donc chacun un état fondamental antiferromagnétique. Cependant la phase γ est caractérisée par une température de Néel plus basse que celle de la phase α (15 K) suggérant des interactions plus faibles entre les atomes magnétiques. La distance entre les chaînes magnétiques est plus grande pour la phase γ que pour la α mais comme cela a été montré dans le cas de α CoV_2O_6 , c'est la distance entre les atomes magnétiques qui est à prendre en compte. Elle est entre les atomes d'une même chaîne plus courte pour la phase γ que pour la phase α (2,980 contre 3,504 Å) tout comme le second plus proche voisin (4,808 contre 4,948 Å). Par contre la distance entre les feuillets et entre les atomes magnétiques de deux feuillets différents est plus grande pour la phase γ (environ 6,6 contre 7,2 Å pour la phase α).

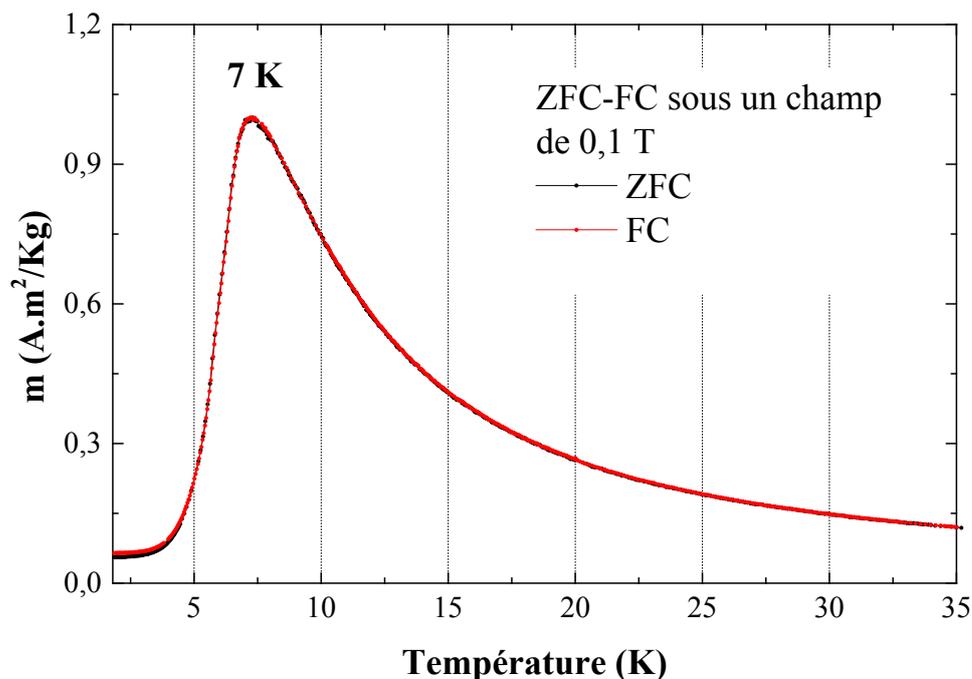


Figure 36 : Mesures d'aimantation à 0,1 T sur une poudre alignée de γ CoV_2O_6 en fonction de la température suite à un refroidissement sans et sous champ (ZFC-FC). Les courbes montrent un ordre antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel d'environ 7 K.

Tout comme pour la phase α , les courbes d'aimantation isotherme de γ CoV_2O_6 présentent plusieurs plateaux d'aimantation. Cette dernière est négligeable jusqu'à 0,3 T en accord avec un état fondamental antiferromagnétique. Au-delà de 0,9 T la saturation semble quasiment atteinte mais l'aimantation continue d'augmenter et atteint $2,8 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ à 7 T. Elle semble tendre vers les $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ attendus pour un atome de Co^{2+} en environnement octaédrique. Kimber *et al.* ont pu réaliser des mesures jusqu'à 9 T sur le même type d'échantillon et ont atteint une aimantation de $2,9 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ sans qu'il y ait de saturation totale [40]. Entre ces deux états on en observe un troisième présentant environ un tiers de l'aimantation mesurée à 1 T (après le dernier saut d'aimantation). Cet état à $M_{\text{S}}/3$ est nettement moins bien marqué que ceux de la phase α à 5 K mais la transition entre ces trois états s'observe aisément sur la dérivée de la courbe de première aimantation (*cf.* Figure 37c). Ces différents éléments appuient tout comme la température de Néel plus basse, l'hypothèse des interactions magnétiques plus faibles.

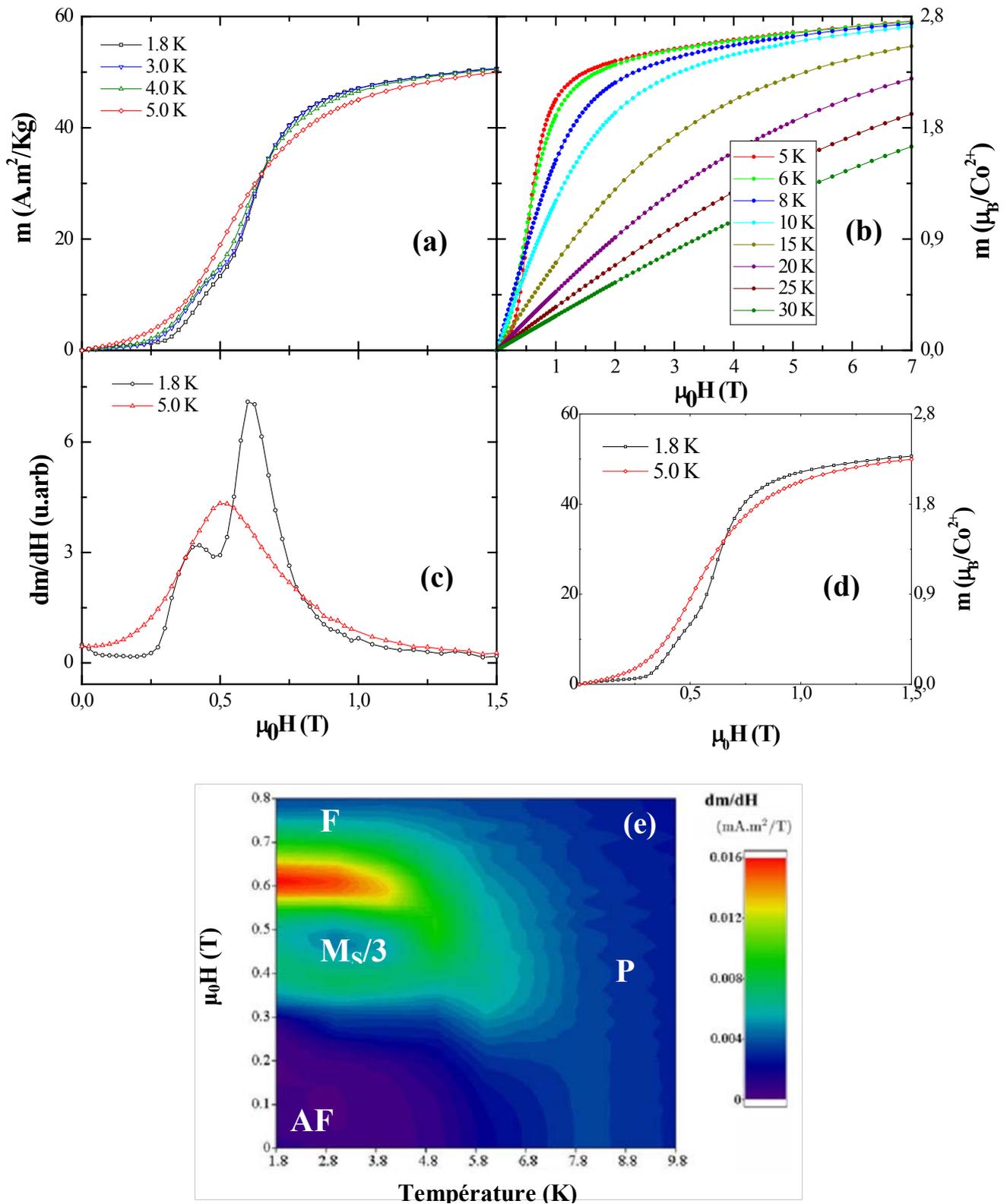


Figure 37 : Courbes de première aimantation de γ CoV_2O_6 mesurées à différentes températures inférieures (a) et supérieures (b) à 5 K. Dérivées des courbes de première aimantation à 1,8 et 5 K (c) et l'extrapolation pour toutes les températures entre 1,8 et 10 K montrant une cartographie des états magnétiques (e). Cycle d'hystérésis mesuré à 1,8 et 5 K (d).

Enfin, nous avons réalisé le diagramme de phases des états magnétiques de γ CoV₂O₆ en calculant la dérivée de l'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température (*cf.* Figure 37e). La zone à bas champ ($\mu_0 H < 0,35$ T) correspond à la phase antiferromagnétique (AF) tandis que celle à haut champ ($\mu_0 H > 0,7$ T) correspond à la phase ferromagnétique (F). Du fait des transitions moins abruptes l'état ferrimagnétique à un tiers de la saturation ($M_S/3$) est moins marqué. Au-delà de 7 K l'échantillon est paramagnétique (P).

3.4.2. Anisotropie magnétique et plateau d'aimantation sur monocristal

L'obtention et la connaissance de l'orientation de monocristaux de γ CoV₂O₆ ont permis la mesure de l'anisotropie de γ CoV₂O₆. Les mesures de ZFC le long des axes b et c (champ parallèle et perpendiculaire aux chaînes magnétiques, respectivement) montrent une forte différence entre les deux aimantations, avec un signal environ dix fois plus important le long des chaînes, dénotant ainsi une forte anisotropie magnétique (*cf.* Figure 38). En dehors de cela on obtient les mêmes résultats que pour les mesures sur poudre avec des courbes de ZFC-FC se superposant et présentant un maximum aux alentours de 7 K.

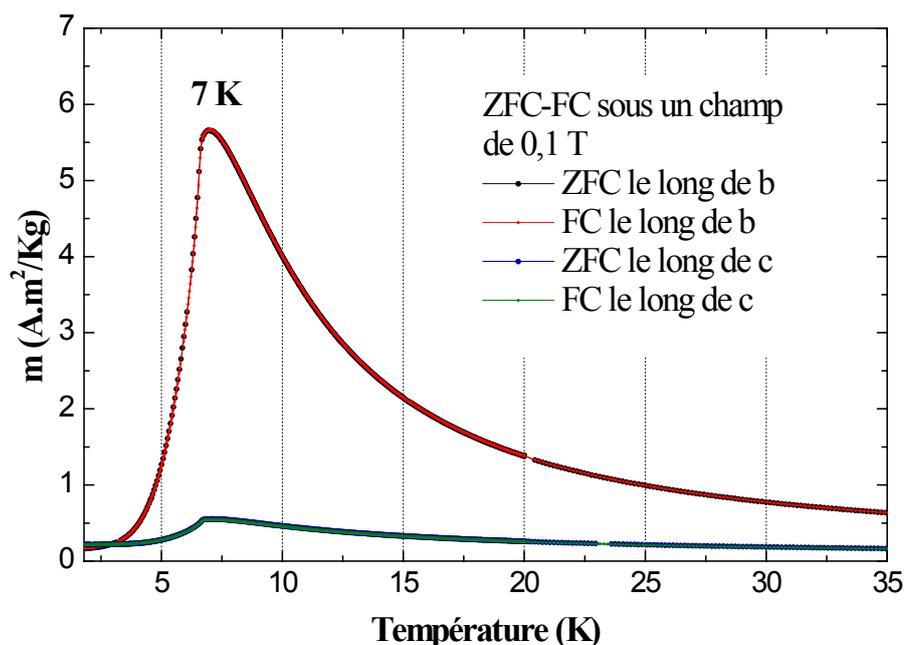


Figure 38 : Mesures d'aimantation à 0,1 T sur un monocristal de γ CoV₂O₆ en fonction de la température après refroidissement sans et sous champ. Les courbes montrent un ordre antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel d'environ 7 K. Les mesures ont été réalisées le long et perpendiculairement aux chaînes magnétiques (respectivement le long des axes b et c).

Les mesures d'aimantation en fonction du champ sur un monocristal le long de ces deux directions montrent clairement une très forte anisotropie soulignée par les mesures de ZFC-FC (*cf.* Figure 39). Selon l'axe b on observe différents plateaux d'aimantation tandis que le long de c l'aimantation est négligeable. Il est intéressant de souligner que contrairement à la phase α où la direction de facile aimantation est perpendiculaire aux chaînes, elle est ici parallèle comme c'est généralement le cas pour des oxydes unidimensionnels [56]. Le long de l'axe b le plateau d'aimantation est bien mieux défini que sur les poudres et les changements d'état sont plus abrupts. Les transitions de l'état antiferromagnétique vers l'état ferrimagnétique puis vers la saturation s'effectuent respectivement à 0,45 et 0,6 T sur la courbe de première aimantation. Une hystérésis apparaît lors de la diminution du champ, principalement entre les états antiferromagnétique et ferrimagnétique. La transition vers l'état antiferromagnétique s'effectue alors à 0,35 T. Enfin, tout comme pour les poudres, l'aimantation à saturation n'est pas totalement atteinte à 0,8 T ($2,9 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) et continue d'augmenter jusqu'à $3,1 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ à 7 T bien que la pente soit plus faible que dans le cas des poudres. L'aimantation à saturation n'est pas atteinte à 7 T et cette inconnue nous empêche de calculer la constante d'anisotropie. Il est intéressant de souligner que contrairement à la phase α où les monocristaux présentaient le même type d'hystérésis que les poudres pour les mesures de cycles d'aimantation, la phase γ présente une hystérésis différente entre la poudre et le monocristal. Sur le monocristal le retour à l'état fondamental (antiferromagnétique) lors de la diminution du champ est abrupt et se produit à 0,35 T, alors qu'il est plus progressif dans le cas des poudres.

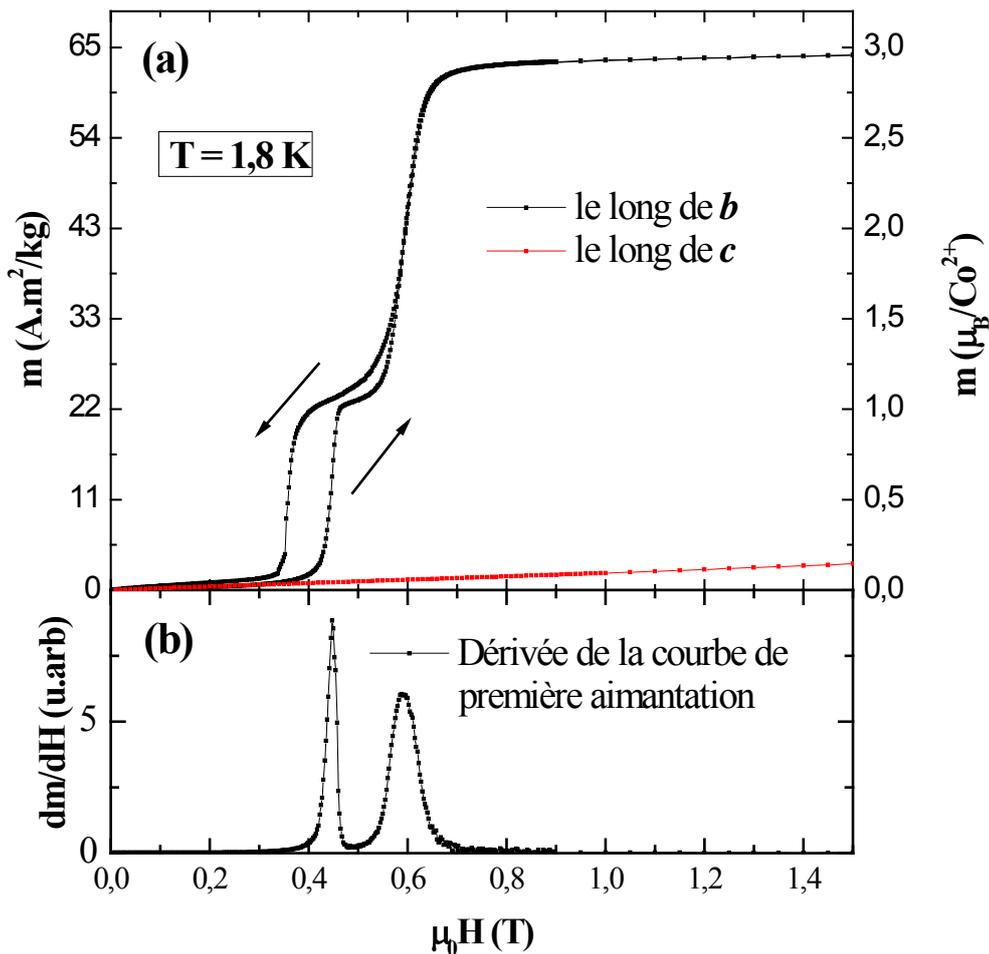


Figure 39 : Courbes de première aimantation enregistrées à 1,8 K sur un monocristal de γ CoV₂O₆ le long de l'axe b (noir) et c (rouge) mettant en évidence un axe de facile aimantation le long des chaînes magnétiques (a) et la dérivée de la courbe de première aimantation selon l'axe b (b).

3.4.3. Poudre non alignée

Des mesures de diffraction de neutrons sur poudre de γ CoV₂O₆ ont été réalisées pour comprendre la structure magnétique. Nous avons donc réalisé des mesures d'aimantation sur une poudre non alignée. À nouveau une aimantation plus faible et des plateaux encore moins bien définis sont observés en comparaison avec la poudre alignée. Puisque γ CoV₂O₆ présente tout comme α CoV₂O₆ une forte anisotropie magnétique accompagnée de plateaux d'aimantation le long de l'axe de facile aimantation, il est pertinent d'envisager un comportement similaire dans le cas des poudres non alignées. Nous pouvons également mettre à l'épreuve le modèle régissant le comportement d'une poudre non alignée. En affinant les

données expérimentales à l'aide de l'équation 11, des champs de transition de 0,34 et 0,65 T sont déterminés en accord avec ce qui est observé sur la poudre alignée. Cela nous permet également d'estimer une aimantation à saturation de $3,27 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ vers laquelle tendent les mesures d'aimantation sur poudre alignée et sur monocristal (*cf.* Figures 37d et 39a). Il est à présent possible, avec la connaissance de l'aimantation à saturation, de calculer la constante d'anisotropie magnétique uniaxiale. En ajustant la courbe d'aimantation enregistrée sur le monocristal le long de l'axe c (*cf.* Figure 39a) avec l'équation 2 (page 58), nous trouvons $K_u = 1,0 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$ ($= 1,0 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$). L'anisotropie de γ CoV_2O_6 est donc élevée, bien que cinq fois moins importante que dans le cas de la phase α ($K_u = 4,5 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$).

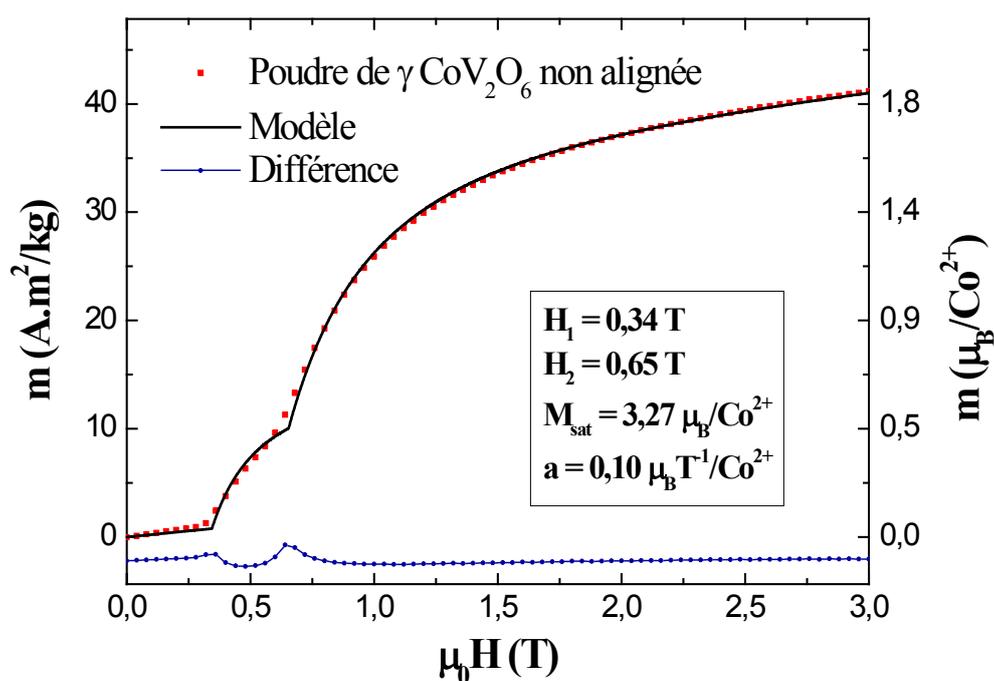


Figure 40 : Courbes d'aimantation de γ CoV_2O_6 mesurées à 1,8 K sur une poudre non alignée confrontée à notre modèle théorique.

3.5. Structures magnétiques des différents états d'aimantation

Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur les instruments G4.1 (LLB - Saclay) et D2B (ILL - Grenoble) pour des mesures à champ nul et sous champ respectivement. La méthodologie précédemment exposée a été utilisée pour la phase γ .

3.5.1. Structure magnétique dans l'état fondamental

Une mesure a été réalisée au-delà de la température de Néel, à 15 K. Tous les pics présents s'indexent avec la structure cristalline confirmant l'absence de changement structural à basse température. Lorsque l'on diminue la température, de nouveaux pics apparaissent aux bas angles. La quasi-totalité des pics s'indexe avec le vecteur de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$. Il reste cependant deux faibles pics à $d = 16,4$ et $5,45 \text{ \AA}$ (cf. Figure 41). Kimber *et al.* ont également observé ces pics et les ont attribués à une structure magnétique incommensurable sans pour autant pouvoir proposer ni second vecteur de propagation, ni structure magnétique [40]. Avant de proposer l'existence d'une telle solution, il faudrait s'assurer que d'autres solutions plus simples n'existent pas pour expliquer ces pics.

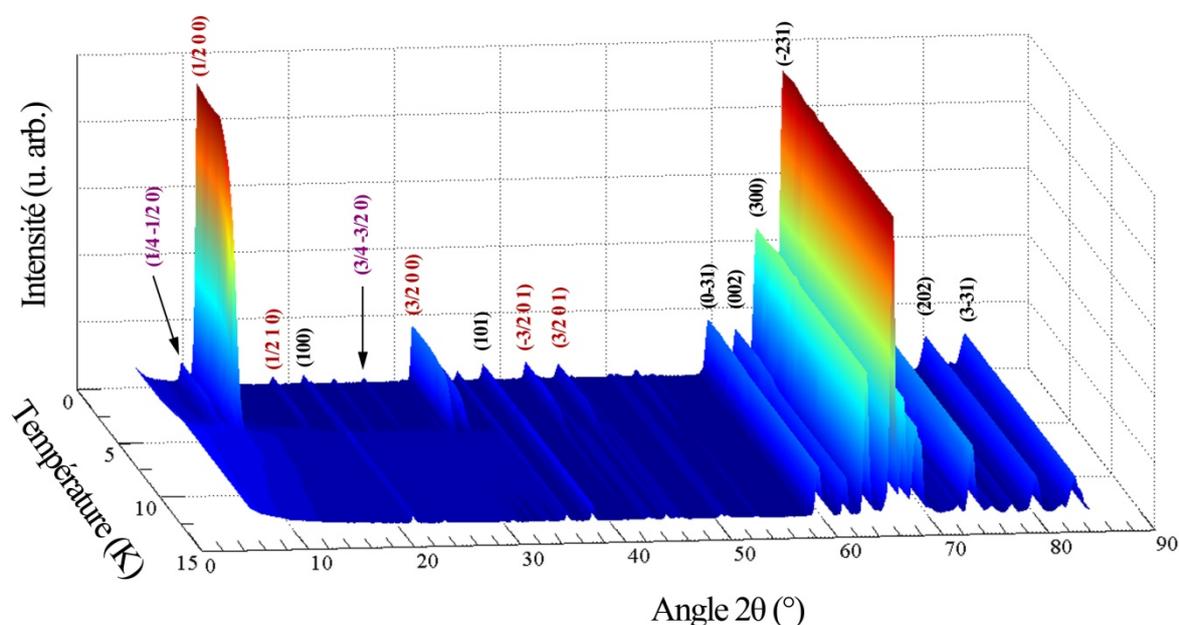


Figure 41 : Diffractogrammes de neutrons de γ CoV_2O_6 en fonction de la température. De nouveaux pics sont observés en dessous de 6 K. Les plus intenses pics sont indexés en rouge avec le vecteur de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$. Des pics correspondant au second vecteur de propagation $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$ sont indexés en violet.

Plusieurs hypothèses sont possibles. Celle d'une phase parasite est écartée car des pics nucléaires supplémentaires auraient été observés, or, tous les pics nucléaires s'indexent déjà parfaitement avec la phase γ . De plus, tous les pics magnétiques apparaissent exactement à la même température. Cela appuie l'hypothèse d'une structure magnétique régie par deux vecteurs de propagation.

Nous avons pu indexer les pics restants avec le vecteur de propagation $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. En affinant les pics magnétiques avec la méthode de Le Bail (*profile matching* dans le logiciel FullProf), donc sans modèle de structure magnétique, nous obtenons un très bon résultat avec un facteur d'accord $R_{\text{mag}} = 0,944 \%$ (cf. Figure 42).

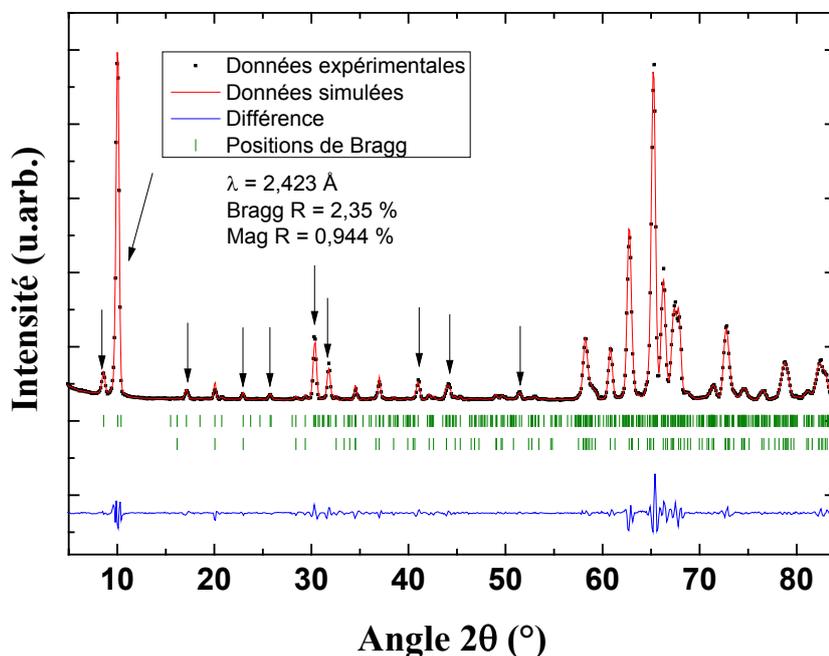


Figure 42 : Diffractogramme de neutrons de γ CoV_2O_6 enregistré à 1,7 K à champ nul et son affinement structural (méthode de Rietveld) et magnétique (méthode de Le Bail) avec les vecteurs de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. Les flèches présentent les pics magnétiques apparaissant en dessous de 7 K.

La structure magnétique n'est pas aisée à déterminer à cause du fait que (1) ce système est régi par plusieurs vecteurs de propagation, (2) la symétrie de la maille cristalline est très faible et (3) il y a trois atomes magnétiques par maille sur deux sites cristallographiques distincts. Toutes ces considérations augmentent le nombre de paramètres à affiner. Par exemple là où la phase γ nécessite douze paramètres à affiner, la phase α n'en nécessite que deux.

Il a été montré précédemment que la direction de facile aimantation se situe le long des chaînes magnétiques. Pour cette raison nous pouvons supposer que les moments magnétiques pointent principalement dans cette direction et que le couplage au sein des chaînes sera ferromagnétique. Cette hypothèse est aisément confirmée car dans le cas contraire le pic magnétique principal $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ présenterait une très faible amplitude. Ensuite l'intensité élevée des nombreux pics appartenant au vecteur de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$

amène à penser que la structure magnétique est principalement régie par ce dernier. Cela conduit à des chaînes magnétiques couplées ferromagnétiquement entre elles dans le plan (bc) (plan des feuillets magnétiques) et antiferromagnétiquement entre les feuillets. Le deuxième vecteur de propagation $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$ modulerait cette structure. Cette modulation pourrait tenir son origine des atomes de cobalt qui ne sont pas tout à fait alignés le long des chaînes magnétiques et se trouvent sur deux sites cristallographiques différents. Il est également envisageable de prendre comme hypothèse simplificatrice, pour réduire le nombre de paramètres à affiner, des moments magnétiques équivalents et pointant dans la même direction sur les deux sites de cobalt. Cela entraîne cependant une quasi annulation du pic $(\frac{1}{2}, 1, 0)$ (vecteur k_1) invalidant par la même occasion cette hypothèse.

Nous ne sommes pas parvenus à un affinement convergeant vers une solution acceptable, notamment à cause de la très faible amplitude des pics correspondant au vecteur de propagation $k_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. Quelques informations importantes sur la structure magnétique se dégagent néanmoins de ces résultats. L'ordre est ferromagnétique à l'intérieur des chaînes ainsi qu'entre les chaînes d'un même feuillet et est antiferromagnétique entre ces feuillets (*cf.* Figure 43a). Les moments magnétiques sont dirigés à-peu-près le long de l'axe b et sont modulés par le second vecteur de propagation. Il semble également que les moments ne soient pas équivalents entre les différents sites des atomes de cobalt.

Comme énoncé auparavant, nous avons obtenu un monocristal de 11 mg, suffisamment gros pour réaliser des mesures de diffraction de neutrons et les premiers essais ont montré la faisabilité de ces mesures. Nous espérons par de prochaines mesures résoudre entièrement cette structure magnétique. En effet, cela permettra (1) de déterminer le second vecteur de propagation sans ambiguïté (position exacte de chaque pic dans le réseau réciproque) et (2) de mesurer des intensités précises pour les différents pics magnétiques (contrairement aux mesures sur poudre où de nombreux pics se recouvrent mutuellement).

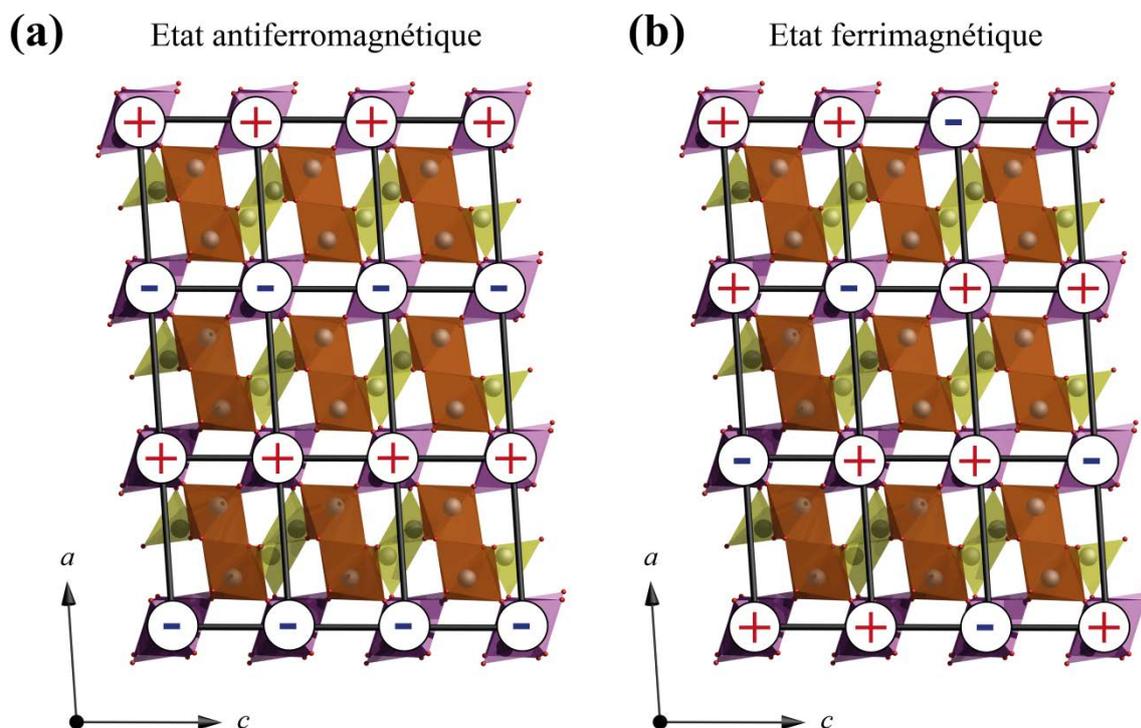


Figure 43 : Ordre magnétique entre les chaînes dans les états antiferromagnétique (a) et ferrimagnétique (b) de γ CoV_2O_6 . Les octaèdres de CoO_6 et de VO_6 ainsi que les tétraèdres de VO_4 sont représentés respectivement en violet, orange et jaune.

3.5.2. État ferrimagnétique induit par champ

Les mesures de diffraction de neutrons sur poudre sous champ ont été réalisées sur l'instrument D2B (ILL - Grenoble) avec la longueur d'onde $\lambda = 2.3996 \text{ \AA}$. Comme pour la phase α l'échantillon a été pressé dans le porte échantillon pour limiter la réorientation des grains. Des mesures à 15 K, au-delà de la température de Néel, avant et après application d'un champ magnétique de 5 T à 1,9 K ont été réalisées afin d'estimer la réorientation des grains. La même mesure effectuée après toutes les autres montre que les grains ne bougent plus après une première application d'un champ de 5 T. Le plateau d'aimantation à $M_S/3$ étant moins bien défini sur les poudres de γ CoV_2O_6 nous avons réalisé une succession de mesures à des champs de 0,20, 0,45, 0,52, 0,63, 1,0 3,5 et 5 T (cf. Figure 44).

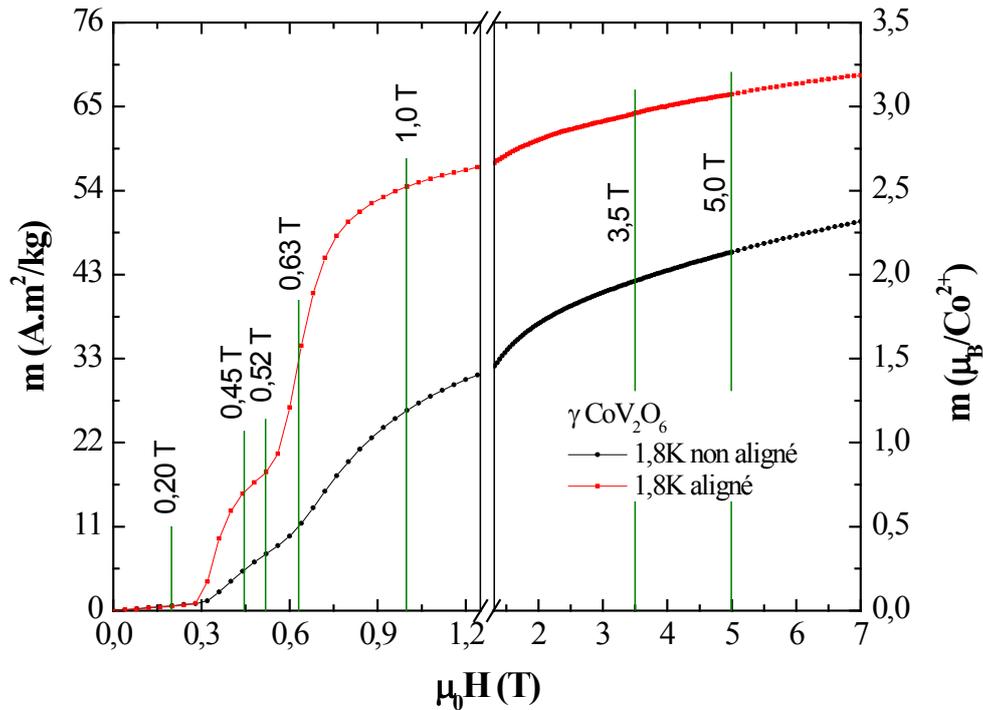


Figure 44 : Courbes de première aimantation de γ CoV_2O_6 enregistrées à 1,8 K sur une poudre alignée sous un champ de 7 T (noir) et orientée aléatoirement (rouge). Les valeurs des champs auxquels les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sont indiquées.

Comme attendu, aucun changement notable n'est observé à un champ de 0,2 T en accord avec les courbes d'aimantation. Dès 0,45 T de nouveaux pics apparaissent (cf. Figure 45). Comme pour la phase α , et en accord avec le modèle de la poudre non alignée, les pics de l'état fondamental sont toujours présents mais ont diminué en intensité. Les mesures sont présentées pour un champ de 0,52 T car les pics correspondant à la phase ferrimagnétique y sont plus intenses (cf. Figure 45). Ils peuvent tous être indexés avec le vecteur de propagation $\mathbf{k}_{\text{Fi}} = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$ dans le groupe d'espace P 1. La structure magnétique de l'état ferrimagnétique semble donc « plus simple » que celle de l'état fondamental car elle ne serait régie que par un seul vecteur de propagation. Il est aussi imaginable que le deuxième vecteur de propagation $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$ lié à l'état fondamental le soit également avec l'état ferrimagnétique. La présence des multiples phases magnétiques sous champ nous empêche cependant de répondre à cette question. La structure magnétique de l'état fondamental n'étant pas totalement résolue et à cause des problèmes d'orientation préférentielle liés aux multiples phases magnétiques déjà évoqués pour la phase α , nous ne sommes pas en mesure d'affiner la structure ferrimagnétique de manière pertinente à partir de ces mesures. L'utilisation du vecteur de propagation $\mathbf{k}_{\text{Fi}} = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$ pose d'ailleurs le même problème que celui de la

phase ferrimagnétique de α CoV₂O₆ et conduit à des moments magnétiques prenant successivement des valeurs d'aimantation μ , $-\mu/2$ et $-\mu/2$. Le vecteur de propagation décrit donc l'ordre entre les moments et non l'amplitude et il conviendrait pour une résolution de la structure correcte de considérer une maille magnétique élargie (3a, b, 3c). L'ordre magnétique décrit par le vecteur de propagation $k_{Fi} = (1/3, 0, -1/3)$ est donc de type « up, up, down » ($\uparrow\uparrow\downarrow$) le long de l'axe a et de l'axe c (cf. Figure 43b). Cette solution est cohérente avec les mesures d'aimantation et un plateau à un tiers de la saturation à condition que les moments magnétiques soient ordonnés de façon parallèle à l'intérieur des chaînes. Cette hypothèse est la plus probable car la faible distance intra-chaîne entre les atomes de cobalt et le caractère unidimensionnel de ces chaînes favorisent un fort couplage ferromagnétique.

Il est à noter que les chaînes ne forment pas de triangles quasi-isocèles entre elles dans le plan ac (ce qui aurait pu expliquer une frustration magnétique). L'explication semble plus compliquée que pour α CoV₂O₆. Les calculs *ab initio* ne sont malheureusement pas particulièrement adaptés à ce problème car les différences d'énergie entre les états possibles sont très faibles, en dessous de la barre d'erreur des énergies calculées pour chaque état. De plus la taille de la maille magnétique est beaucoup trop grande pour que les temps de calcul soient raisonnables.

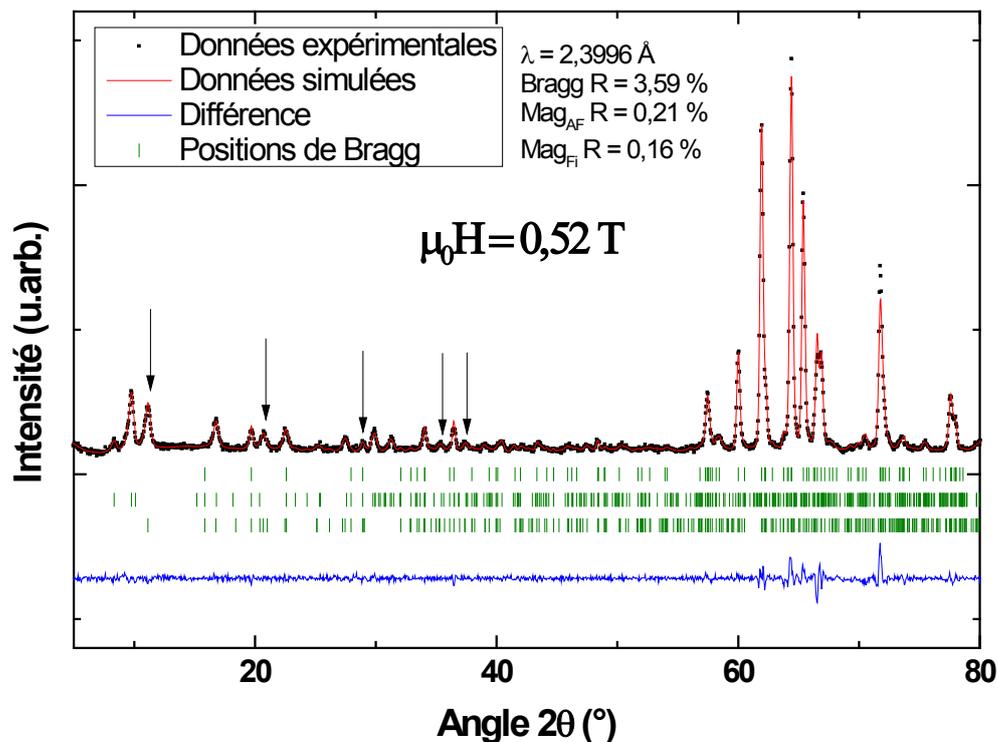


Figure 45 : Diffractogramme de neutrons de γ CoV_2O_6 enregistré à 1,9 K sous un champ de 0,52 T et son affinement structural (méthode de Rietveld) et magnétique (méthode de Le Bail) avec les vecteurs de propagation $k_1 = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $k_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$ pour la phase antiferromagnétique et $k_{Fi} = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$ pour la phase ferrimagnétique. Les flèches présentent les pics magnétiques principaux apparaissant lors du passage de 0,2 à 0,45 T et correspondant à l'état ferrimagnétique.

3.5.3. État ferromagnétique induit par champ

Lorsqu'un champ de 1 T est appliqué, une nouvelle série de pics apparaît à la même position que les pics nucléaires (cf. Figure 46). Ils peuvent tous être indexés avec le vecteur de propagation $k_F = (0, 0, 0)$ correspondant à la structure ferromagnétique où tous les moments magnétiques pointent a priori dans la même direction.

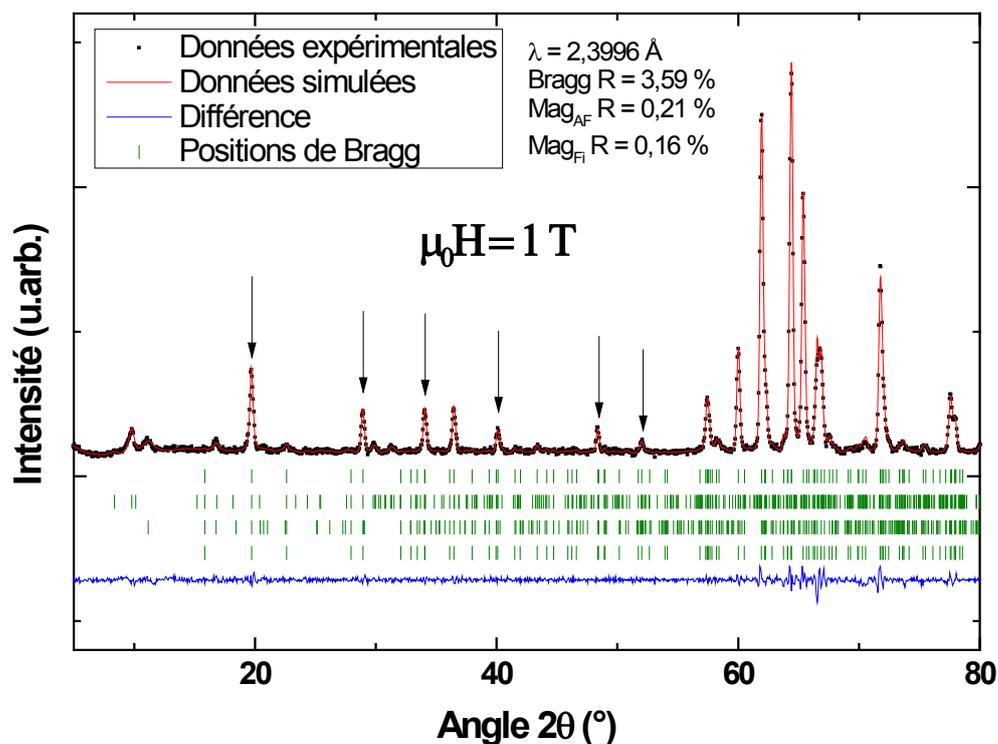


Figure 46 : Diffractogramme de neutrons de γ CoV₂O₆ enregistré à 1,9 K sous un champ de 1 T et son affinement structural (méthode de Rietveld) et magnétique (méthode de Le Bail) constitué de trois phases magnétiques. Les flèches présentent les pics magnétiques principaux apparaissant lors du passage de 0,63 à 1,0 T et correspondant à l'état ferromagnétique.

Puisque γ CoV₂O₆ passe à l'état ferromagnétique dès 1 T, à 5 T quasiment tout l'échantillon est dans cet état magnétique comme en témoigne la figure 47. En effet les pics correspondant à l'état antiferro- et ferrimagnétique ont quasiment disparu à 5 T. Cela permet de réaliser dans certaines limites un affinement de la structure ferromagnétique. La phase ferromagnétique est toujours sujette à de l'orientation préférentielle ne permettant pas de déterminer avec exactitude l'orientation et l'amplitude des moments magnétiques. En testant différentes solutions avec tous les moments magnétiques alignés le long des axes (a , b ou c), il apparaît que la seule solution correcte est celle le long de l'axe b (cf. Figure 47). L'affinement est relativement bon et le facteur d'accord est de $R_{\text{mag}} = 7,95 \%$. Ce résultat est en accord avec la direction de facile aimantation mesurée sur un monocristal de γ CoV₂O₆ et avec les observations de la structure antiferromagnétique.

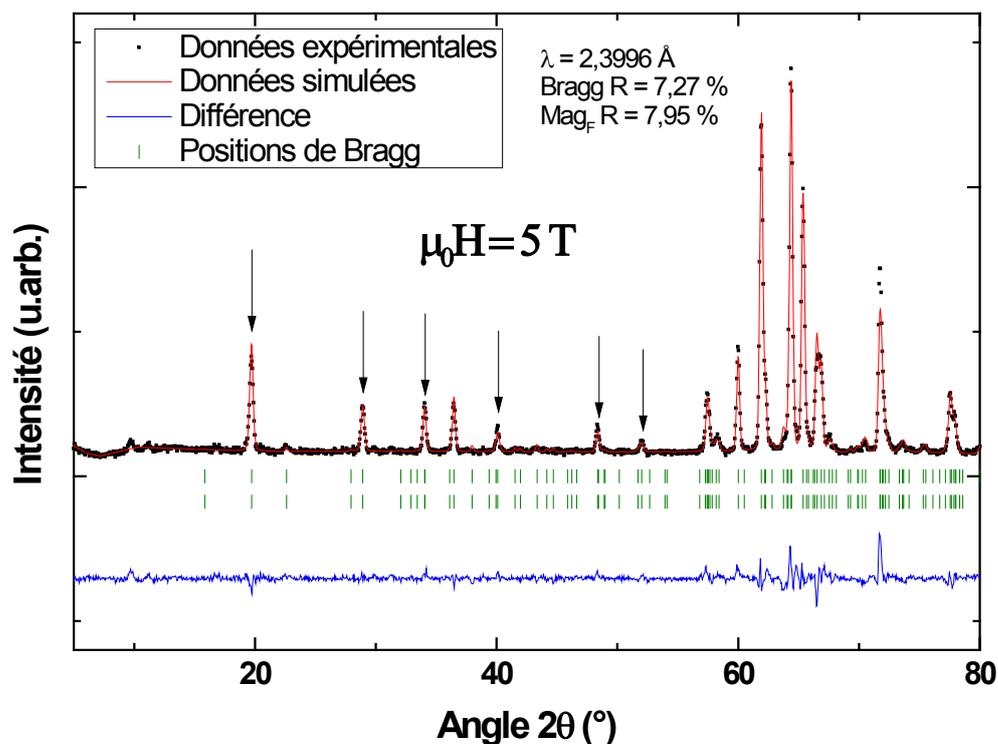


Figure 47 : Diffractogramme de neutrons de γ CoV_2O_6 enregistré à 1,9 K sous un champ de 5 T et son affinement structural et magnétique (méthode de Rietveld) en ne considérant que la phase ferromagnétique. Les flèches présentent les pics magnétiques principaux apparaissant lors du passage de 0,63 à 1,0 T et correspondant à l'état ferromagnétique.

3.6. Bilan des propriétés magnétiques de γ CoV_2O_6

Une étude des propriétés magnétiques et structurales de γ CoV_2O_6 a été réalisée principalement par des mesures de diffraction de neutrons et des rayons X ainsi que par magnétométrie SQUID. L'étude cristallographique révèle une structure moins symétrique que celle de la phase α et est en accord avec les précédents travaux de Müller-Buschbaum et Kobel [24]. Le groupe d'espace triclinique est P -1 et tout comme pour la phase α , la phase γ est composée d'octaèdres de CoO_6 formant des chaînes le long de l'axe b qui forment à leur tour des feuillets magnétiques dans le plan (bc) . Ces feuillets sont séparés par des feuillets non-magnétiques composés d'oxyde de vanadium. Des plateaux d'aimantation sont observés à la fois sur les poudres alignées et sur les monocristaux selon la direction de facile aimantation. Une très forte anisotropie est d'ailleurs observée sur les monocristaux avec une direction de facile aimantation le long des chaînes magnétiques. Bien que la saturation ne soit pas atteinte à 7 T, le modèle décrivant l'aimantation d'une poudre non alignée nous permet de

déterminer une valeur de l'aimantation à saturation de $3,2 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ et donc aussi de la constante d'anisotropie uniaxiale $K_u = 1,0 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$. Les plateaux d'aimantation observés selon la direction de facile aimantation correspondent à trois états magnétiques distincts antiferro-, ferri- et ferromagnétique. Les transitions abruptes entre ces états sont observées à 0,34 et 0,65 T sur monocristal. L'état fondamental antiferromagnétique est caractérisé par deux vecteurs de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. Les états ferri- et ferromagnétique semblent n'être régis que par un vecteur de propagation, à savoir $k_{Fi} = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$ et $k_F = (0,0, 0)$ respectivement. Les structures magnétiques ne sont pas totalement résolues et nous espérons y parvenir à l'aide de prochaines mesures de diffraction de neutrons sur monocristal.

**Chapitre III : Couches minces de γ CoV_2O_6 : vers
des mesures de transport dépendant du spin**

1. Introduction

Nous avons choisi de déposer CoV_2O_6 sous forme de couches minces à cause de sa structure présentant une alternance de feuillets magnétiques et non magnétiques et des différents états magnétiques accessibles. Les couches recherchées doivent donc être correctement cristallisées, présenter une faible rugosité de surface et subir le moins de contraintes possibles en provenance du substrat. Le choix de la technique de dépôt s'est porté sur l'ablation laser car : (1) les cibles du matériau à déposer peuvent être facilement obtenues (synthèse, décrite page 40, et frittage), (2) l'ablation laser permet un transfert stœchiométrique des éléments de la cible vers le substrat et (3) il est possible de déposer des couches minces de bonne qualité de matériaux complexes. Par exemple, l'oxyde de basse dimensionnalité $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [57], déjà étudié et déposé au sein du laboratoire, ou encore le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [58].

Durant cette thèse nous avons réussi à déposer γ CoV_2O_6 , de façon épitaxiale, sur des substrats de TiO_2 orientés (100) avec la relation d'épitaxie $[010] \text{TiO}_2 (100) \parallel [00\pm 1] \gamma \text{CoV}_2\text{O}_6 (100)$. Des essais ont également été réalisés afin d'obtenir la phase α mais ils ont tous mené soit à un film non homogène et de structure très différente de ce que nous souhaitions, soit à un film de phase γ . C'est pourquoi ce chapitre traite exclusivement de cette dernière phase.

La technique de dépôt est présentée dans un premier temps. Les différents paramètres que nous avons optimisés au cours de cette étude sont exposés et discutés dans un second temps. Les propriétés cristallographiques et magnétiques de dépôt de γ CoV_2O_6 sur des substrats de TiO_2 (100) sont ensuite traitées de manière approfondie. Quant à la dernière partie, elle aborde le dépôt sur des électrodes métalliques, ici en platine.

2. Dépôt par ablation laser

2.1. Principe

L'ablation laser est une technique de dépôt en couches minces par voie physique. Un faisceau laser pulsé de haute énergie vaporise le matériau à déposer à la surface d'une cible. Il se forme, dans la zone d'impact du laser, un plasma nommé « plume ». Le plasma, composé des différentes espèces chimiques composant la cible, se condense dans un second temps sur le substrat placé en face de la cible. Le bâti peut être placé sous une atmosphère réactive pouvant interagir, aussi bien avec le plasma, qu'avec le film déposé. La vitesse de dépôt dépend principalement de l'énergie apportée par le laser par rapport à celle nécessaire à la vaporisation du matériau, de la pression au sein du bâti et de la distance cible-substrat. Une augmentation de ces deux derniers paramètres entraîne une augmentation de la probabilité de collision entre les atomes évaporés et les molécules de gaz, ce qui diminue le taux de dépôt et augmente le risque que les atomes s'agrègent et se déposent sous forme de gouttelettes, conduisant à un dépôt inhomogène.

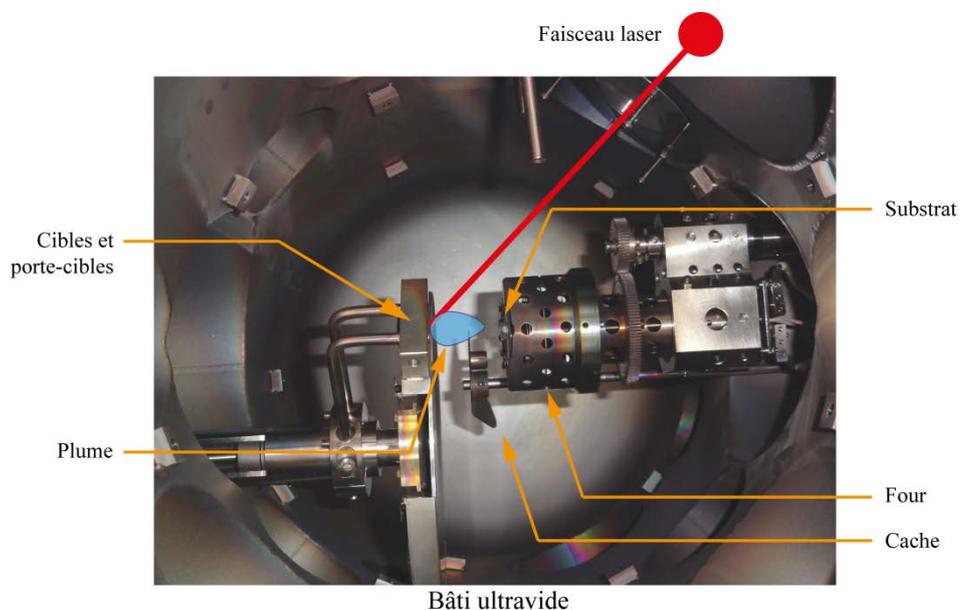


Figure 48 : Image de fonctionnement de l'ablation laser montrant l'intérieur de la chambre PLD de l'IPCMS utilisée pour le dépôt de nos couches minces.

2.2. Dispositif expérimental

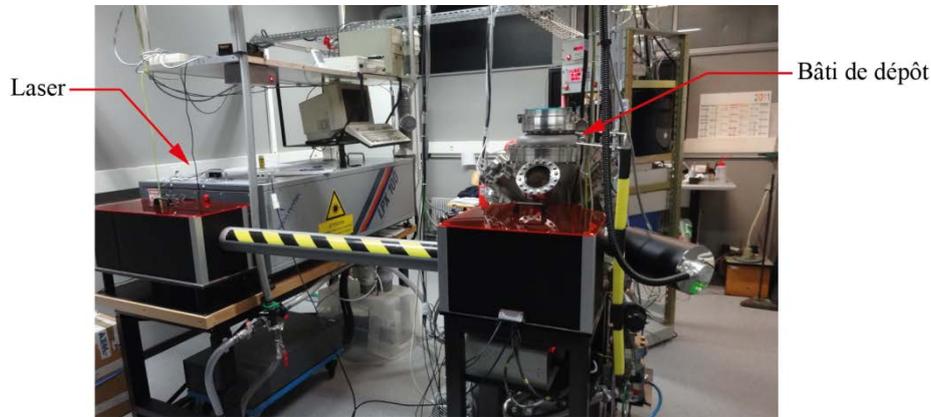


Figure 49 : Ensemble du dispositif de dépôt par ablation laser de l'IPCMS.

L'installation de dépôt par ablation laser de l'IPCMS est constituée de deux principaux éléments : le système laser et l'enceinte de dépôt.

Le laser est un laser excimère KrF Lambda Physics LPX 100. C'est un laser pulsé émettant un faisceau à une longueur d'onde de 248 nm et à une fréquence fixée à 10 Hz. La fluence a été fixée à environ $1,5 \text{ J/cm}^2$. L'ordinateur contrôlant le laser permet une synchronisation avec un système de miroirs déplaçant le faisceau sur la surface de la cible. Celle-ci subit ainsi une usure homogène sur une surface d'environ $1,0 \times 1,2 \text{ cm}^2$. Cela permet également de réaliser des couches dopées si l'on dépose à partir de deux cibles placées côte à côte.

L'enceinte de dépôt est constituée d'un bâti sous vide permettant de descendre jusqu'à 10^{-8} mbar (10^{-7} mbar au cours du dépôt). On y retrouve les équipements suivants :

- Un porte-cible rotatif à six positions offrant la possibilité de construire des multicouches complexes sans devoir remettre le bâti à l'air entre chaque dépôt.
- Un porte-substrat rotatif (pour un dépôt plus homogène) équipé d'un four permettant de chauffer l'échantillon avant, pendant ou après le dépôt jusqu'à environ $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est placé à une distance de 5 cm de la cible.

- Plusieurs lignes de gaz permettant de travailler sous atmosphère réactive à différentes pressions comprises entre 10^{-6} et 1 mbar. Le choix entre plusieurs gaz est également possible.
- Plusieurs jauges permettant un contrôle de la pression dans les gammes précédemment citées.

Les dépôts ont été analysés par DRX à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 et d'un diffractomètre Rigaku Smartlab. Le Siemens D5000 est équipé d'un monochromateur avant et d'une source au cuivre (0,9 kW) de longueur d'onde 1,54056 Å permettant des mesures de type θ - 2θ et ω - 2θ . Le Rigaku Smartlab est équipé d'une source au Cu (9 kW) monochromatée par une succession de deux monocristaux de Ge orientés (220). Il possède cinq axes de rotation ω , 2θ , ϕ , χ et $2\theta\chi$ permettant d'accéder au demi-réseau réciproque, délimité par le plan de la couche. La description des différentes mesures possibles se trouve en annexe (Annexe C). L'état de surface a été observé à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) Dimension 3100 de marque Digital Instrument et du MEB déjà utilisé pour l'analyse des poudres. Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2100F décrit plus en détail page 129.

3. Optimisation du dépôt

γ CoV₂O₆ présente une structure cristalline très peu symétrique. Le dépôt épitaxié de couches minces, présentant une structure monoclinique, a été très peu étudié et ceux de structure triclinique encore moins. Les seuls travaux rapportés pour un composé présentant une structure similaire à celle de α ou de γ CoV₂O₆ concernent des dépôts par la méthode sol-gel de la brannerite CeTi₂O₆ sur des substrats de silicium [59]. Ces dépôts ne sont par ailleurs, ni épitaxiés, ni monophasés. C'est pourquoi, dans un premier temps, tous les paramètres permettant d'obtenir CoV₂O₆ ont dû être déterminés et optimisés. Nous avons ainsi fait varier la nature de la cible, le substrat, la pression et la température. L'énergie (1,5 J/cm²) et la fréquence (10 Hz) de tir du laser, ainsi que la distance cible-substrat (5 cm) ont été maintenues fixes. Chaque dépôt a été réalisé en effectuant 6.10⁴ tirs laser sur la cible. Pour les dépôts à 0,1 mbar cela correspond à des couches d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

3.1. Préparation et caractérisation des cibles

Des cibles de γ CoV₂O₆ d'environ 3 g et de 25 mm de diamètre ont été réalisées. Pour cela, une poudre de γ CoV₂O₆ est pastillée sous une pression de 100 bars. Un alcool polyvinylique de marque Rhodoviol, dilué à 30 % dans l'eau, est ajouté en tant que liant. Il facilite le pastillage et se décompose sous l'effet du traitement thermique. Les pastilles sont frittées à 640 °C pendant une semaine avec une montée et une descente en température de 2 °C/min. Les cibles ainsi obtenues sont denses (de l'ordre de 80 % par rapport à la densité théorique du matériau massif) et solides malgré la température relativement peu élevée.

Nous avons également réalisé des cibles de α CoV₂O₆. Elles sont réalisées dans les mêmes conditions à la différence que la poudre de départ se compose de α CoV₂O₆, que le frittage s'effectue à 720 °C et que la descente en température suit l'inertie thermique du four après l'arrêt du chauffage. Les cibles ainsi synthétisées sont extrêmement friables et une seule d'entre elles était suffisamment solide pour être manipulée et placée dans le bâti. Quelques dépôts ont pu être réalisés. Cependant, la qualité de la cible a causé sa dégradation prématurée sous l'effet du faisceau laser et toutes les couches minces obtenues présentent un très grand

nombre de gouttelettes. De plus, en utilisant une cible de phase α et en appliquant les conditions décrites par la suite, nous obtenons dans le meilleur des cas un film de phase γ .

3.2. Choix du substrat

3.2.1. Substrats de TiO_2

Un soin tout particulier a été apporté au choix du substrat. Un certain nombre a été passé en revue afin de prévoir la meilleure épitaxie possible avec $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$. Les substrats ont été évalués principalement en fonction du désaccord de paramètre de maille qui est donné par la relation suivante :

$$\Delta = \frac{d_{\text{couche}} - d_{\text{substrat}}}{d_{\text{substrat}}} \quad \text{Équation 17}$$

où d est une distance interatomique de la couche ou du substrat. Pour obtenir une couche épitaxiée il faut que le désaccord de paramètre de maille soit le plus faible possible. Il faut aussi garder en mémoire que les angles β et γ sont très différents de 90° dans le cas de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$. Notre choix s'est porté sur TiO_2 (fiche JCPDS n° 04-004-4337). Sa structure rutile a pour groupe d'espace $P 4_2/mnm$ avec $a = 4,582(2) \text{ \AA}$ et $c = 2,953(1) \text{ \AA}$. Nous avons choisi TiO_2 orienté (100) pour son très faible désaccord de paramètre de maille entre l'axe c de TiO_2 et l'axe b de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ ($\Delta = 0,24 \%$), bien que relativement élevé entre les axes b et c de TiO_2 et $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ respectivement ($\Delta = 4,8 \%$). Comme le plan (100) de TiO_2 n'adopte pas une symétrie hexagonale mais rectangulaire, la forme hexagonale entre les atomes d'oxygène du plan dense est déformée comme en témoignent les angles de $64,4^\circ$ et $57,8^\circ$ (*cf.* Figure 50a). Ainsi l'existence de variants à $57,8^\circ$ de la configuration décrite ci-dessus est peu probable à cause de la plus mauvaise concordance entre les distances interatomiques de TiO_2 et de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ ($\Delta = -3,5$ et $8,8 \%$). TiO_2 devrait donc permettre un dépôt de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ avec uniquement deux variants. Cette hypothèse est vérifiée par la suite par des mesures de DRX et de microscopie électronique en transmission.

Un dépôt à une pression de 0,1 mbar et à une température de 600°C sur TiO_2 (100) permet, en effet, d'obtenir un film au moins texturé de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$. On observe, hormis les pics

(h00) du substrat, des pics appartenant à une unique famille de plans et correspondant aux pics (h00) de γ CoV_2O_6 (cf. Figure 50b).

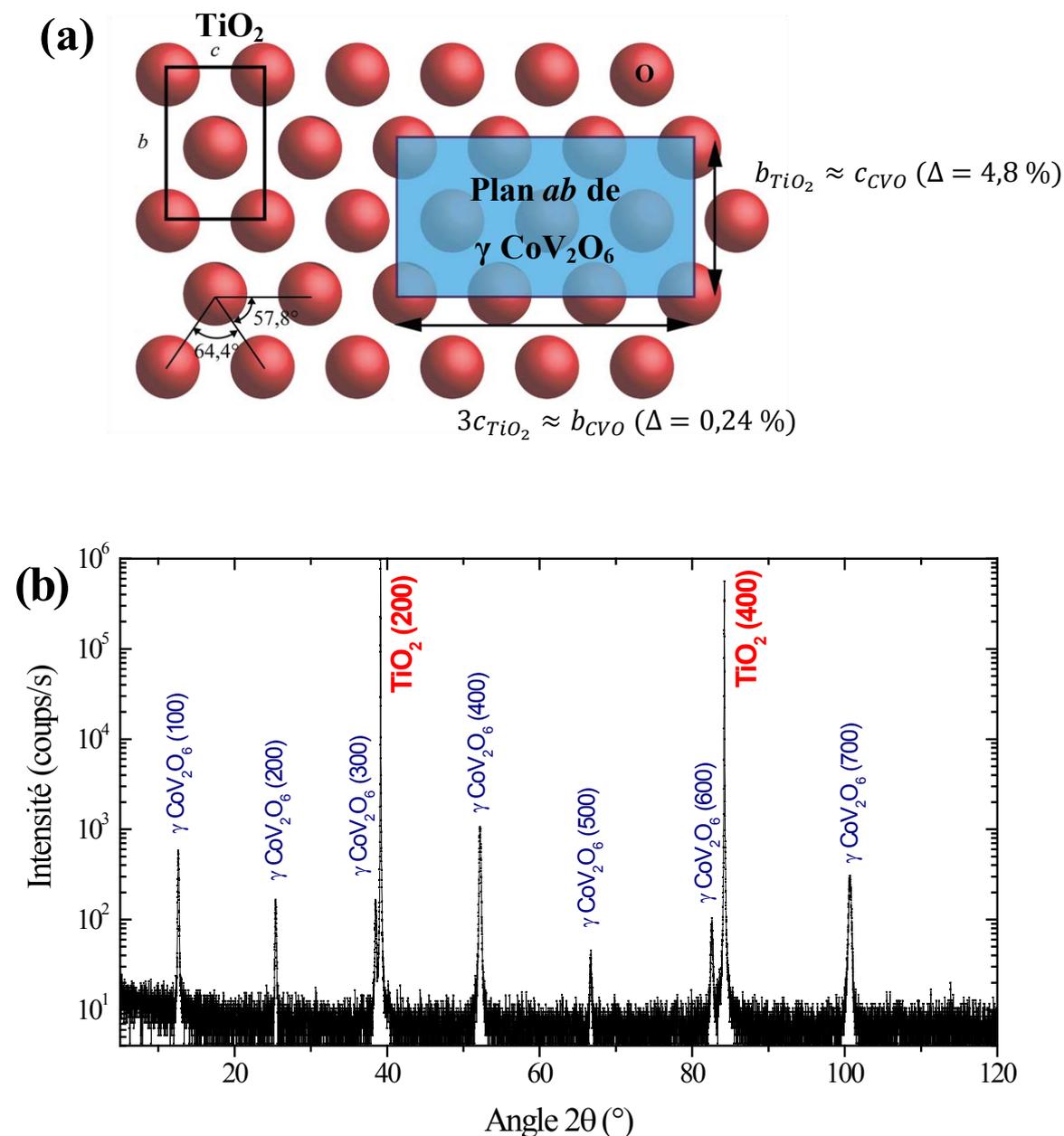


Figure 50 : (a) Schéma du désaccord de paramètre de maille entre TiO_2 (100) et γ CoV_2O_6 (100). (b) Diffractogramme de rayons X d'un film déposé à 600°C sous $0,1$ mbar d' O_2 mettant en évidence une croissance orientée (100) de γ CoV_2O_6 sur TiO_2 (100).

3.2.2. Substrats d' Al_2O_3

Des substrats d' Al_2O_3 orientés (001) (fiche JCPDS n° 04-004-2852) devraient également permettre de déposer γ CoV_2O_6 . Ce cristal hexagonal fait partie du groupe d'espace

R-3c et présente des paramètres de maille $a = 4,7602 \text{ \AA}$ et $c = 12,993 \text{ \AA}$. La concordance des paramètres de maille, un peu moins bonne qu'avec TiO_2 , est $\Delta = 1,1$ et $7,9 \%$ (cf. Figure 51a). De plus, l'axe C_3 (symétrie de rotation d'ordre trois) le long de $[001]$ de Al_2O_3 laisse prévoir l'existence d'au moins trois variants de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ (probablement six au total). Un essai dans les mêmes conditions que celui évoqué précédemment montre qu'en plus des pics (h00) de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$, de nombreux autres pics sont observés aux alentours de 39° et 82° (cf. Figure 51c). Tous les pics aux alentours de 82° sont des harmoniques des pics situés vers 39° . Ils peuvent tous être indexés avec la phase $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ et pour certains d'entre eux, même avec $\alpha \text{ CoV}_2\text{O}_6$. Étant donné le nombre de réflexions indépendantes de α ou de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$, il est aisé de trouver une indexation pour chaque pic sans pour autant qu'elles soient pertinentes. Ces pics pourraient aussi, par exemple, correspondre à du $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et du V_2O_5 . Il est donc facile de faire une erreur d'indexation et il peut aussi bien s'agir de CoV_2O_6 (α ou γ) que d'une autre phase.

Bien que les pics (h00) de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ semblent représenter l'orientation et la phase majoritaire, la présence de ces nombreux pics supplémentaires met en évidence la moins bonne épitaxie de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ sur Al_2O_3 (001) que sur TiO_2 (100). De plus, les observations au MEB (cf. Figure 51b) révèlent un mauvais état de surface avec un dépôt non homogène sûrement lié au désaccord des paramètres de maille.

Pour ces raisons et étant donné les bons résultats obtenus, ce sont les substrats de TiO_2 orientés (100) qui ont été retenus pour la suite de nos travaux.

Enfin, l'hypothèse de six variants de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$, émise plus tôt, a été vérifiée par des ϕ scans afin de rechercher d'autres nœuds du réseau réciproque qui ne se trouvent pas sur l'axe normal à la surface de l'échantillon. Ces mesures ne seront pas décrites dans ce manuscrit étant donné que le substrat d' Al_2O_3 (001) n'a pas été retenu.

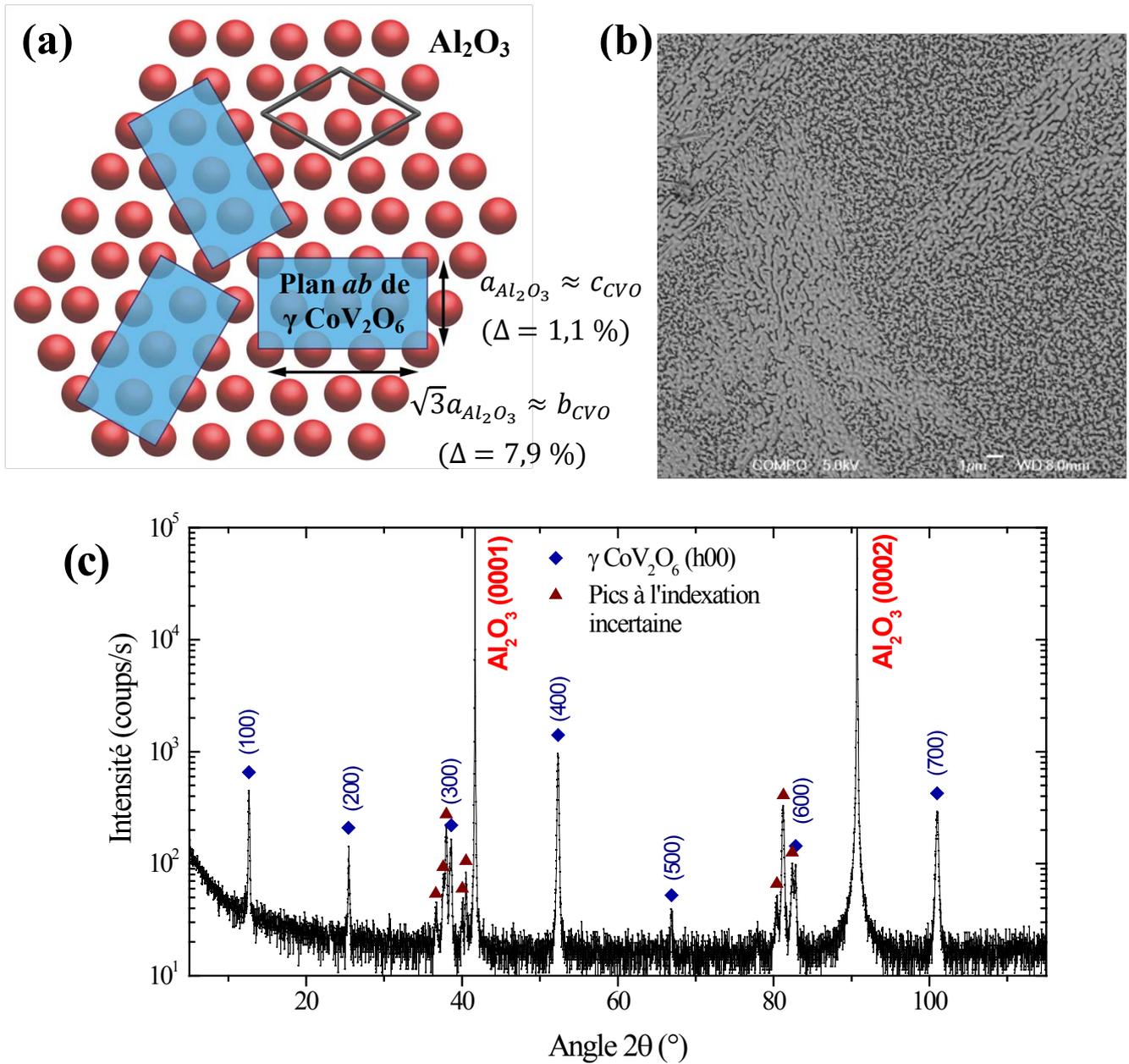


Figure 51 : (a) Schéma du désaccord de paramètre de maille entre Al_2O_3 (001) et γCoV_2O_6 (100) ainsi que des différents variants possibles. La maille cristalline de Al_2O_3 est représentée en noir. (b) Image MEB et (c) diffractogramme de rayons X d'un film déposé à 600 °C sous 0,1 mbar d' O_2 . Le diffractogramme met en évidence, entre autres, la croissance orientée (100) de γCoV_2O_6 sur Al_2O_3 (001).

3.3. Optimisation de la pression et du gaz

La technique d'ablation laser requiert l'utilisation de basses pressions. La limite haute est généralement de 1 mbar. Au-delà, la vitesse de dépôt devient trop faible, le taux de gouttelettes (*splashing* en anglais) augmente, et la résistance chauffant le substrat est mise en danger dans le cas d'atmosphères fortement oxydantes.

Le domaine d'existence de γ CoV₂O₆, pour différentes pressions de dépôt, a été étudié en réalisant des couches minces à 600 °C entre 0,01 et 0,5 mbar d'O₂ (*cf.* Figure 52). Les dépôts réalisés à des pressions de 0,1 mbar ou plus, présentent les pics (h00) caractéristiques de γ CoV₂O₆. L'intensité plus faible des pics de diffraction pour le dépôt réalisé à 0,5 mbar par rapport à celui réalisé à 0,1 mbar est due à la plus faible épaisseur déposée. Lorsque la pression, pendant le dépôt, est abaissée à 0,05 mbar, les pics précédemment observés ont complètement disparu et laissent place à une nouvelle série de pics appartenant à une même famille de plans (notés B_i en figure 52). Pour des dépôts réalisés sous 0,01 mbar d'O₂, un nouveau changement se produit et les pics précédemment décrits sont remplacés par une troisième famille de plans (notés C_i en Figure 52). Aux alentours de 10⁻⁴ et jusqu'à 10⁻⁷ mbar (sans oxygène, limite basse de notre installation) un nouveau changement de phase s'opère (non représenté ici). Hormis les pics identifiés pour des pressions supérieures ou égales à 0,1 mbar d'O₂, les familles de plans non indexées ne semblent pas correspondre à α ou γ CoV₂O₆. L'explication la plus probable est liée à la réduction de l'atome de V⁵⁺ aux faibles pressions [60], entraînant par la même occasion la formation d'autres phases non présentes dans le diagramme de phases CoO - V₂O₅ [19]. Quatre phases différentes ont été observées en fonction de la pression. Il est probable qu'elles correspondent à des structures où les atomes de vanadium prendraient successivement un de ses quatre degrés d'oxydations stables, d'où le changement de phase. Les études structurales et magnétiques des phases autres que CoV₂O₆ sont en cours mais sortent du cadre de ce manuscrit.

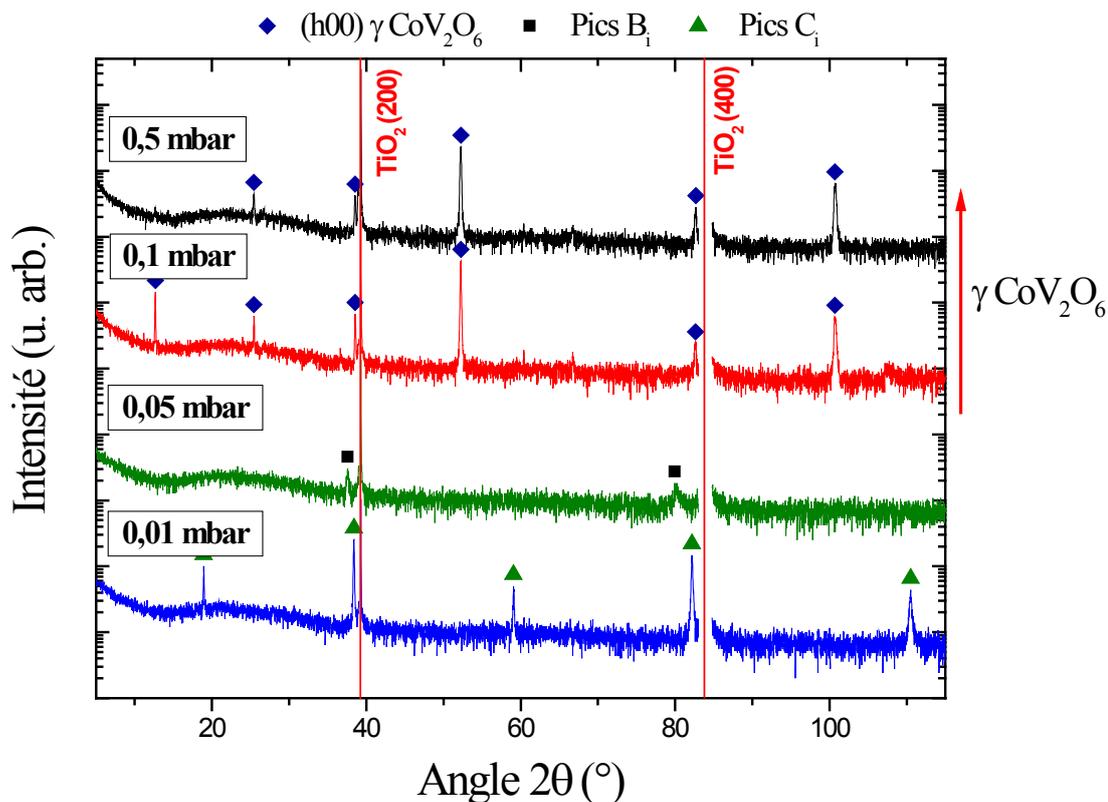


Figure 52 : Diffractogrammes de rayons X de films déposés à 600 °C sous différentes pressions comprises entre 0,01 et 0,5 mbar d'O₂. Différentes phases sont mises en évidence en fonction de la pression.

Nous avons également testé un second gaz : un mélange au ratio 4:1 d'azote et d'oxygène (N₂/O₂), composition semblable à celle de l'air ambiant. Des dépôts ont été réalisés à des pressions de 0,1 et 0,5 mbar (*cf.* Figure 53). C'est bien la phase γ CoV₂O₆ qui est obtenue à 0,5 mbar comme pour le dépôt sous oxygène pur. En revanche à 0,1 mbar, les pics (h00) de γ CoV₂O₆ ne sont plus présents et deux pics appartenant à une même famille de plans apparaissent. Ce sont les mêmes que ceux apparaissant à 0,05 mbar d'O₂ pur. La pression partielle en O₂ est de 0,1 et 0,02 mbar pour des pressions de 0,5 et 0,1 mbar de N₂/O₂, respectivement. Cela montre que c'est la pression partielle en O₂ (et donc le pouvoir oxydant) qui est importante et non la pression totale.

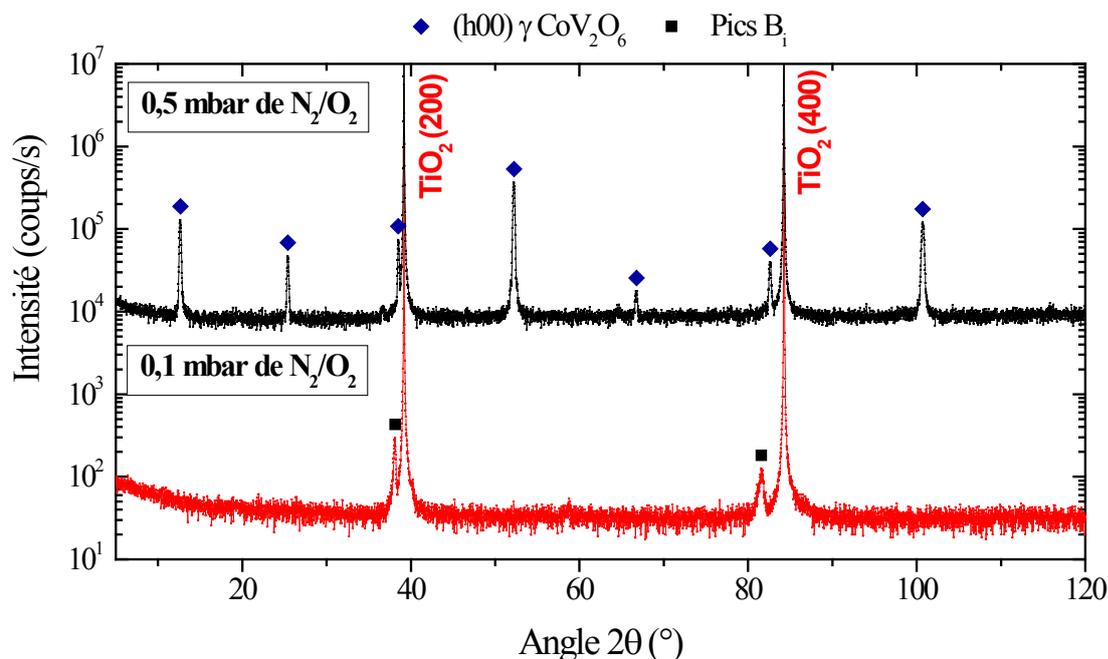


Figure 53 : Diffractogramme de rayons X d'un film déposé à 600 °C sous 0,1 et 0,5 mbar de N_2/O_2 au ratio 4:1. Différentes phases sont mises en évidence en fonction de la pression.

La surface des dépôts présentant la phase souhaitée a été analysée par AFM et MEB. Les dépôts réalisés à 0,5 mbar (O_2 et N_2/O_2) présentent des résultats tout à fait similaires. Ils ont une rugosité supérieure aux couches déposées à 0,1 mbar avec des rugosités rms de 6,7 et 2,3 nm, respectivement, pour les dépôts à 0,5 et 0,1 mbar (*cf.* Figures 54b et d). Cette plus forte rugosité à 0,5 mbar trouve son origine dans la formation de deux morphologies de surface de la couche (*cf.* Figures 54c et d). Une première est composée d'îlots peu rugueux (rugosité rms d'environ 0,7 nm) séparés par une seconde composée de petits cristaux.

Ces différentes observations montrent qu'une pression partielle d' O_2 supérieure ou égale à 0,1 mbar est nécessaire pour obtenir γ CoV_2O_6 , mais qu'à une pression totale de 0,5 mbar l'état de surface n'est plus homogène. La gamme en pression est donc très serrée et le dépôt doit s'effectuer à 0,1 mbar d' O_2 pur.

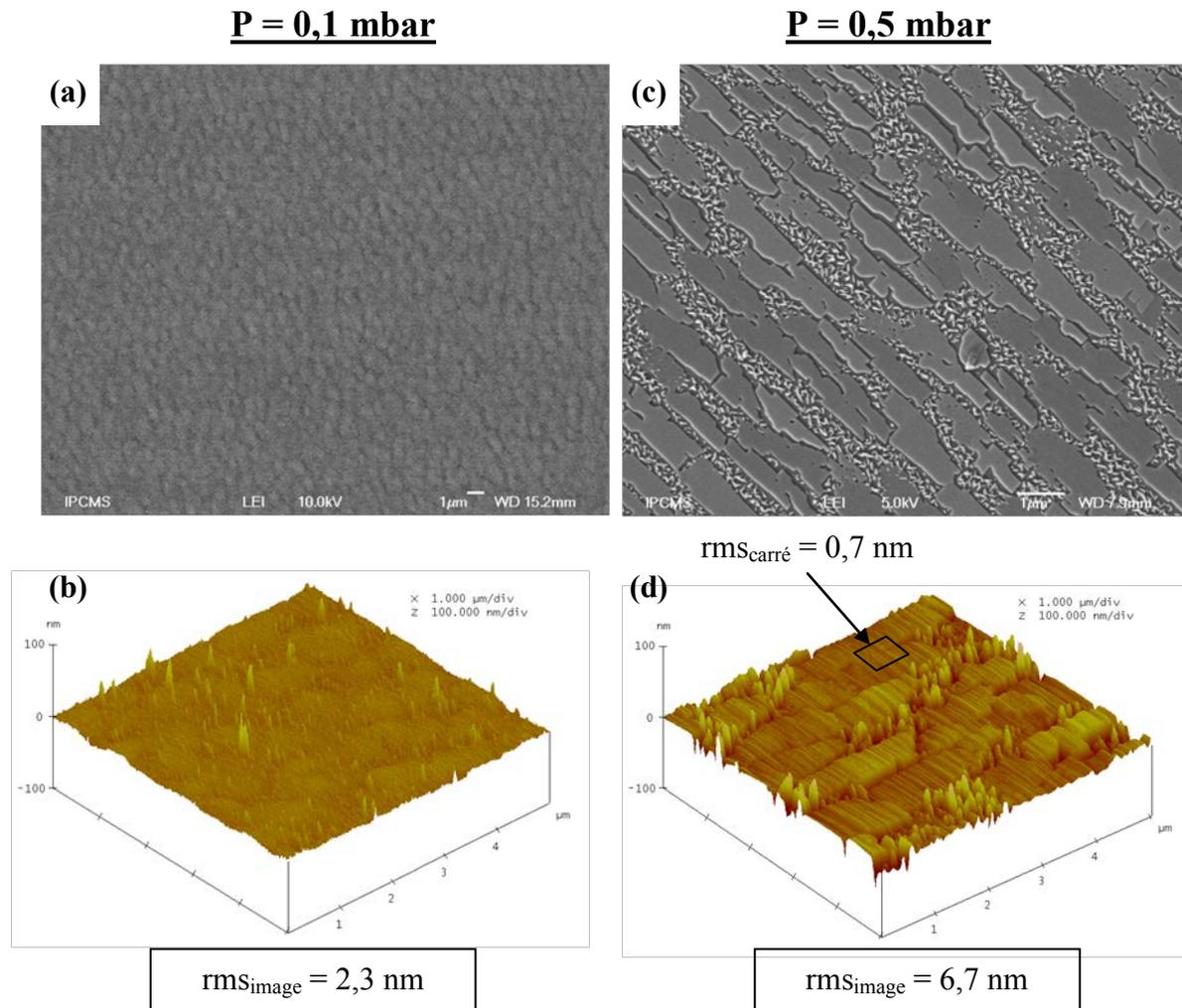


Figure 54 : Images MEB et AFM d'un dépôt à 0,1 (a et b) et 0,5 mbar d'O₂ (c et d). Les images à 0,5 mbar sont également représentatives d'un dépôt à 0,5 mbar d'N₂/O₂.

3.4. Optimisation de la température

D'après le diagramme de phase CoO - V₂O₅ [19] et la synthèse des poudres de CoV₂O₆ (décrite en page 38) il est évident que ce composé doit être sensible à la température de dépôt. Afin de trouver la température optimale, une série d'échantillons a été réalisée à des températures comprises entre la température ambiante et 800 °C (cf. Figure 55).

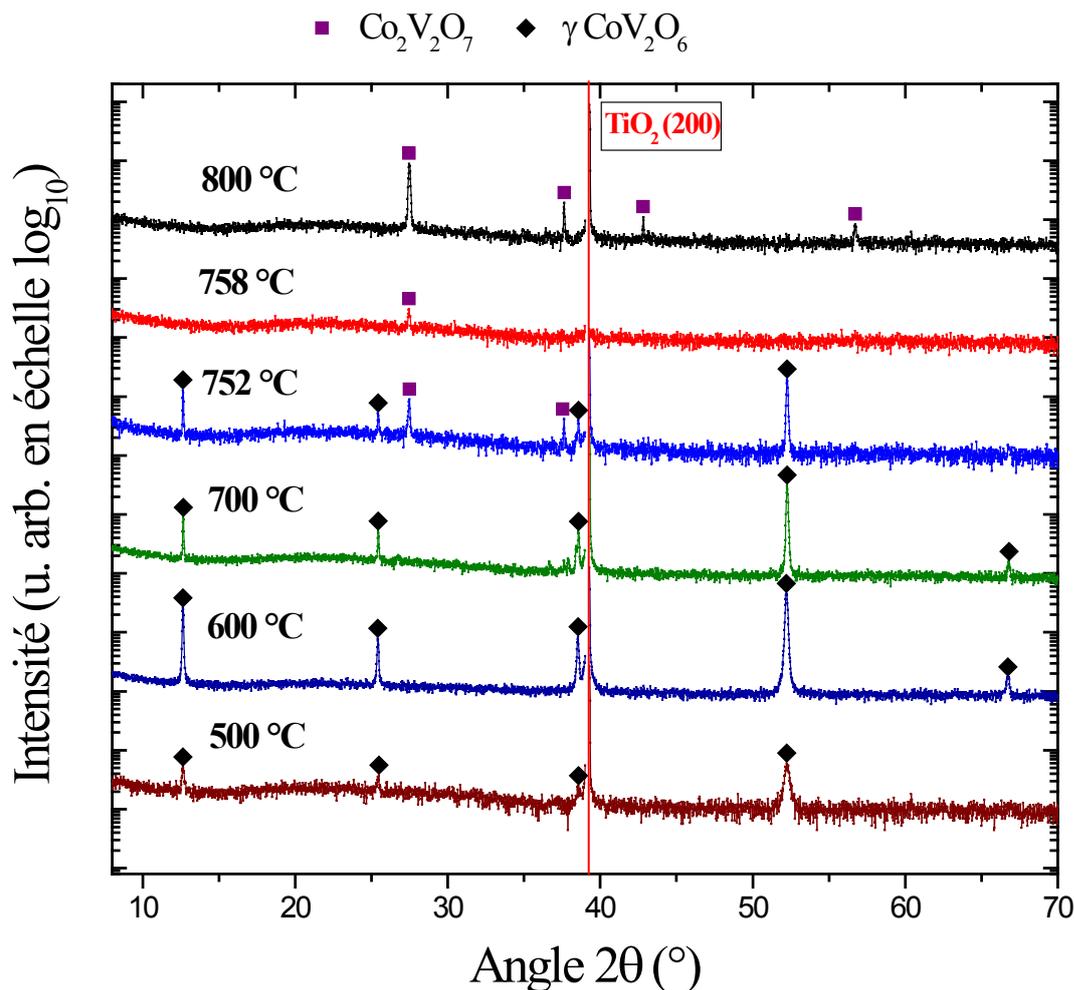


Figure 55 : Diffractogramme de rayons X de films déposés sur TiO_2 sous une pression de 0,1 mbar d' O_2 à différentes températures.

Les pics correspondant aux plans (h00) de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ sont présents de 500 jusqu'à 700 °C. Pour des températures inférieures à 500 °C (non représentées) le dépôt n'est pas cristallisé car aucun pic n'est observé sur le diffractogramme en dehors de ceux du substrat. A 500 °C, les pics sont larges et de très faibles intensités, signe d'un dépôt peu cristallisé, alors qu'à 600 et 700 °C ils sont intenses et fins. À 752 °C de nouveaux pics sont apparus alors que les pics (h00) de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ sont toujours présents. Les pics de la phase γ disparaissent dès 758 °C. En revanche, les nouveaux pics apparaissant à 752 °C, appartenant à différentes familles de plans, sont toujours présents à 800 °C. Il est difficile par ces seules mesures de se prononcer sur l'indexation des pics supplémentaires présents à partir de 752° car ils peuvent tous être indexés aussi bien avec la structure de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ qu'avec celle de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Néanmoins, ce changement brusque aux alentours de 752 °C laisserait plutôt penser à une

transition vers la phase $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, transition décrite dans le diagramme de phase pour le matériau massif (*cf.* Figure 6, page 39). Cela signifierait également que l'épitaxie est telle que la phase γ persiste jusqu'à 752°C et on forme directement du $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sans passer par la phase α . De récentes mesures d'aimantation (non présentés ici) tendent à confirmer cette hypothèse. En effet, elles présentent une signature magnétique semblable à celles rapporté par He *et al.* sur un monocristal de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [61].

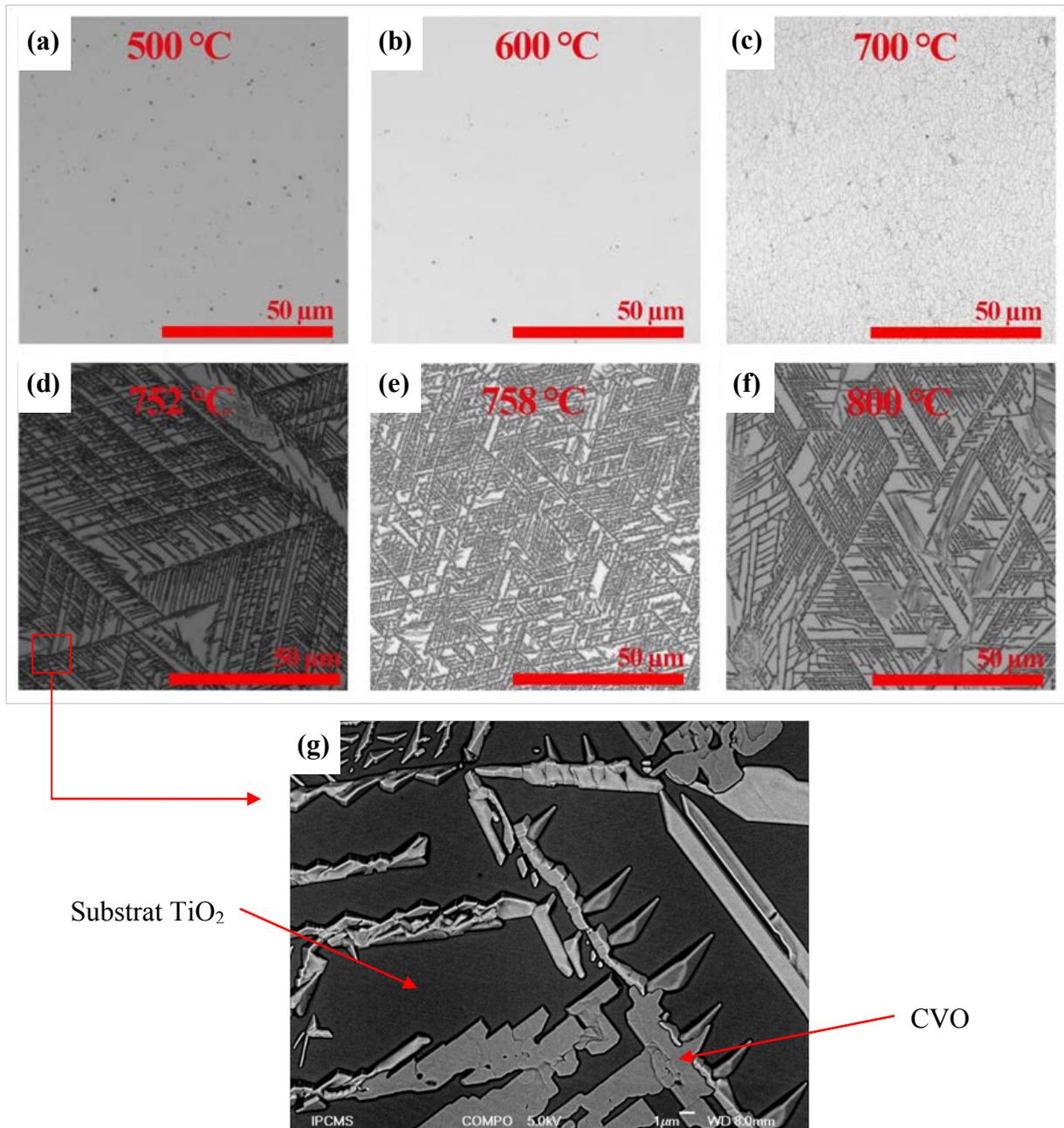


Figure 56 : (a-f) Images prises au microscope optique de films déposés entre 500 et 800 °C. Une dégradation du film est observée à partir de 700 °C. (g) Image MEB en mode composition présentant la morphologie des couches apparaissant à partir de 750 °C.

Ces dépôts ont tous été observés au microscope optique (*cf.* Figures 56a à f). Pour les températures inférieures ou égales à 600 °C les dépôts sont homogènes et rien n'est observé hormis quelques gouttelettes. Les mesures AFM et MEB témoignent également d'un très bon état de surface avec une rugosité rms d'environ 2,3 nm (*cf.* Figure 54b). Par contre à 700 °C, une dégradation du film est observée. La morphologie de surface n'est plus homogène (*cf.* Figure 55c) et se dégrade encore plus pour des températures plus élevées. Des motifs avec une symétrie triangulaire peuvent être observés (*cf.* Figures 56d à f). Des analyses chimiques par EDS ainsi que des images MEB en mode composition montrent que, à haute température, le film démouille et forme des lignes orientées à 60° les unes des autres, laissant le substrat nu par endroit.

Nous pouvons conclure de cette étude en température, que l'optimum se situe à 600 °C. Pour des températures plus basses, le dépôt ne cristallise plus correctement et pour des températures plus élevées, l'état de surface se dégrade considérablement.

4. Dépôts optimisés sur substrat de TiO₂ (100)

Nous venons de montrer que les conditions optimales pour déposer γ CoV₂O₆ sur TiO₂ (100) sont une température de 600 °C et une pression de 0,1 mbar d'O₂ pour une fluence du laser de 1,5 J/cm², une fréquence de tir de 10 Hz et une distance cible-substrat d'environ 5 cm. Une caractérisation cristallographique plus poussée a été entreprise sur ces dépôts pour déterminer la relation d'épitaxie entre le film et le substrat et relier par la suite les propriétés structurales aux propriétés magnétiques.

4.1. Détermination de l'épitaxie

Le diffractogramme présenté en figure 50b, pour un échantillon déposé dans les conditions optimales (600 °C, 0,1 mbar d'O₂), montre des pics appartenant à la famille de plans (h00) de γ CoV₂O₆. Ces pics sont fins et intenses, signe d'une bonne cristallisation du dépôt. Cela n'apporte pas pour autant la preuve formelle que cette indexation est la bonne. En effet, la présente indexation se base sur une unique famille de plans ne permettant pas la même fiabilité que pour une mesure sur poudre où l'indexation se base sur une multitude de plans différents. De plus, il n'est pas possible de déterminer si le dépôt est effectivement épitaxié ou seulement texturé. Afin de répondre à ce problème, nous avons cherché d'autres nœuds du réseau réciproque, appartenant à des familles de plans différentes, par des mesures de DRX. En se basant sur les paramètres de maille déterminés pour une poudre de γ CoV₂O₆ à 300 K (*cf.* Tableau 6), nous avons recherché des pics hors du plan. Des ϕ scans des pics correspondant aux plans {310} du substrat et {20 $\bar{1}$ } du film ont été réalisés (ϕ est l'axe de rotation normal à la surface de la couche, voir annexe D). Pour rappel, TiO₂ appartient au groupe d'espace P 4₂/mnm ce qui implique une multiplicité du plan (301) égale à 4. Pour cette raison, une mesure de ϕ scan est supposée montrer les deux réflexions du TiO₂, (310) et (3 $\bar{1}$ 0), appartenant au demi-espace réciproque accessible. Ces deux pics sont effectivement observés en figure 57. En revanche γ CoV₂O₆ est de groupe d'espace P -1, impliquant une multiplicité égale à 2 du plan (20 $\bar{1}$). Un seul pic est attendu, alors que la figure 57 montre la présence de deux pics avec une périodicité de 180° lors d'une rotation complète autour de la normale au film. Ceci suggère l'existence de deux variants.

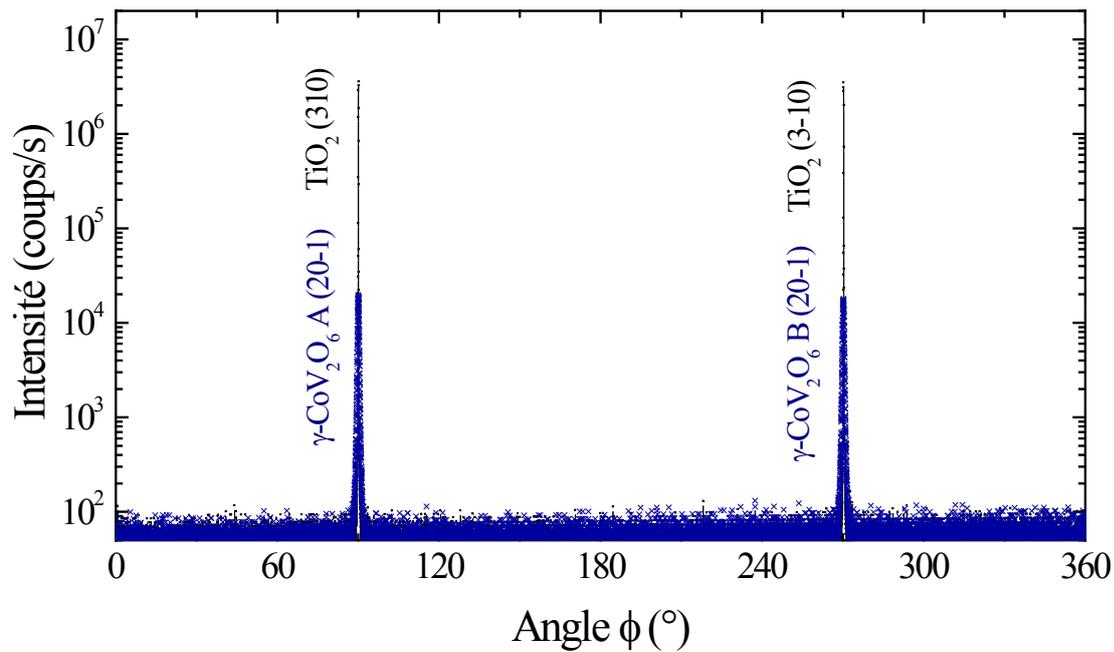


Figure 57 : ϕ scan de γ CoV_2O_6 $\{20\bar{1}\}$ (bleu) et de TiO_2 $\{310\}$ (noir) montrant une périodicité de 180° pour γ CoV_2O_6 (multivariant) et TiO_2 (monocristallin).

D'autres pics, non représentés ici, ont été mesurés de la même manière, confirmant l'hypothèse des deux variants de phase γ partageant leur plan (100) et orientés à 180° l'un par rapport à l'autre. Les deux variants partagent (1) leur plan (100) avec le plan (100) du TiO_2 et (2) leurs axes b_{CVO} et c_{CVO} avec les axes c_{TiO_2} et b_{TiO_2} de TiO_2 , respectivement. La relation d'épitaxie peut alors être décrite ainsi : $[010] \text{TiO}_2 (100) \parallel [00\pm 1] \gamma \text{CoV}_2\text{O}_6 (100)$. Ceci est en total accord avec les hypothèses émises lors du choix du substrat, notamment la présence de deux, et non de six variants.

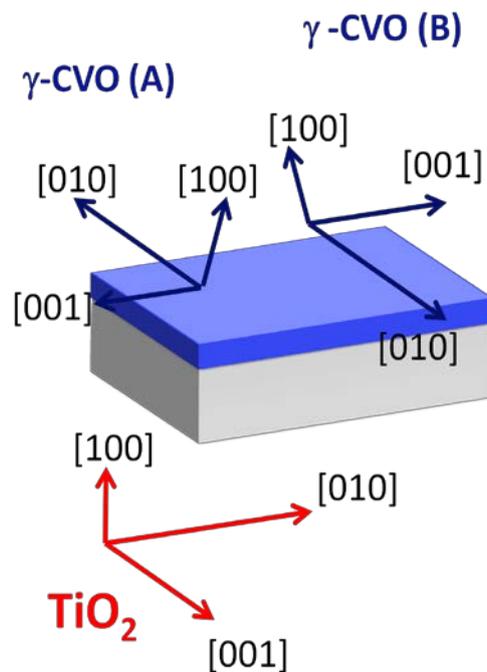


Figure 58 : Schéma de l'orientation des deux variants de γ CoV_2O_6 par rapport au substrat TiO_2 (100).

La mesure de *rocking curve* (mesure en basculement [62, p. 350]) permet d'estimer la désorientation entre le substrat et le film déposé et renseigne sur la qualité de l'épitaxie. La mesure de *rocking curve* de γ CoV_2O_6 (400) présente une largeur à mi-hauteur inférieure ou égale à $0,3^\circ$ confirmant la bonne épitaxie du film sur le substrat. Une *rocking curve* a été réalisée dans le plan (010) de TiO_2 (RC_b) afin de juger de la qualité de l'épitaxie entre les axes b et c de γ CoV_2O_6 et TiO_2 respectivement. Une autre a été réalisée à 90° de la première dans le plan (001) de TiO_2 (RC_c) permettant de juger de la qualité de l'épitaxie entre les axes c et b de γ CoV_2O_6 et TiO_2 respectivement (*cf.* Figure 59). Un pic plus fin est observé pour la mesure RC_b que pour la mesure RC_c ($0,18^\circ$ contre $0,30^\circ$ respectivement). Cela signifie que l'épitaxie est la meilleure entre les axes b de γ CoV_2O_6 et c du TiO_2 en accord avec le très faible désaccord de maille entre ces deux axes ($\Delta = 0,24\%$).

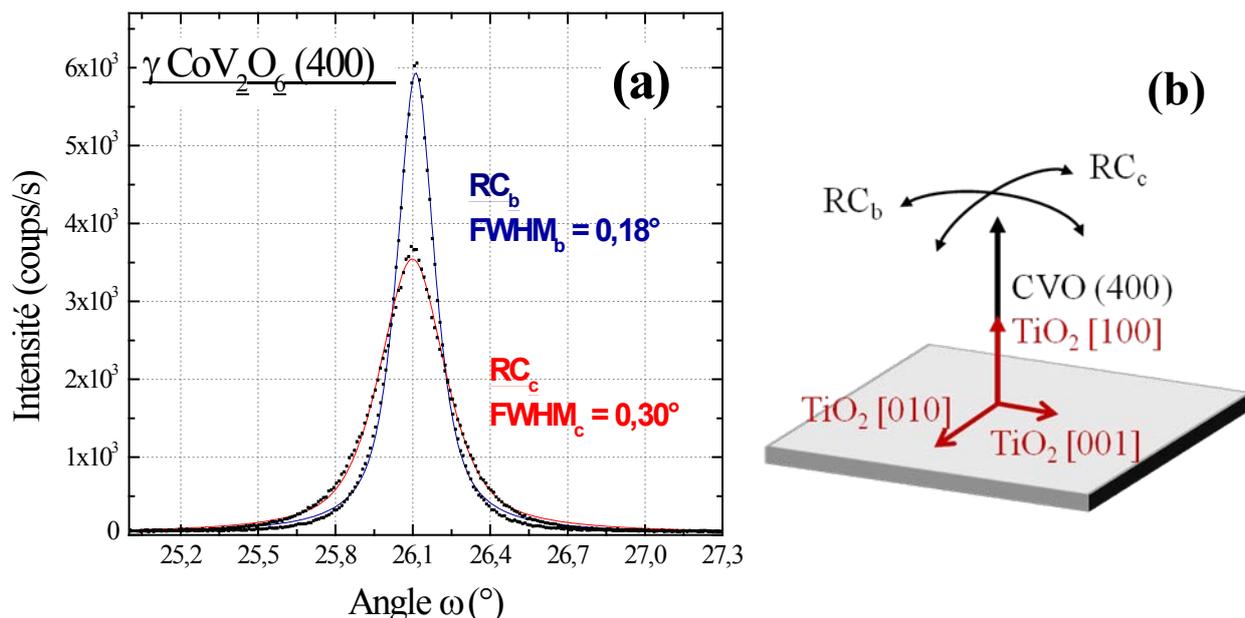


Figure 59 : (a) Rocking curves de γ CoV₂O₆ (400) dans les plans ab (RC_c) et ac (RC_b) de TiO₂. Les affinements de RC_b et RC_c sont respectivement représentés en bleu et en rouge. (b) Schéma de la mesure.

4.2. Estimation des paramètres de maille

Afin d'estimer les paramètres de maille du film, nous avons mesuré les distances interréticulaires précises de six plans non colinéaires dont les indices sont connus. Les paramètres de maille sont calculés en résolvant le système de six équations du type $d_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l)$ où f est la fonction reliant la distance interréticulaire aux paramètres de maille et aux indices de Miller hkl [63, p. 102]. L'expression exacte de la fonction f est rapportée en annexe (Annexe D, page XI). Nous avons ainsi calculé les paramètres de maille $a = 7,17(2)$ Å, $b = 8,84(4)$ Å, $c = 4,81(2)$ Å, $\alpha = 90,3(3)^\circ$, $\beta = 93,7(2)^\circ$ et $\gamma = 101,7(5)^\circ$ en accord avec ceux précédemment déterminés pour le matériau massif dans cette étude (cf. Tableau 6, page 85) et dans la littérature [24]. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la précision de cette méthode est directement liée à la précision avec laquelle la position des pics de diffraction est mesurée et qu'aucun facteur d'accord ne peut être calculé. La précision sera principalement limitée par la largeur des raies liée à l'échantillon lui-même ainsi qu'à la résolution instrumentale. Pour obtenir des paramètres plus précis, il serait nécessaire de mesurer plus de pics de diffraction qu'il n'y a d'inconnus afin de pouvoir affiner les données et moyenniser l'erreur. Pour aller plus loin, il est également possible de tirer avantage du

caractère épitaxié de nos films en mesurant la position exacte des nœuds du réseau réciproque (et pas seulement l'angle 2θ) et d'appliquer la méthode proposée par Busing et Levy [64] par exemple. En effet, chaque nœud du réseau mesuré apporterait trois informations au lieu d'une seule, augmentant de fait la précision pour un même nombre de nœuds mesurés.

4.3. Étude par microscopie électronique en transmission

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) permettent d'obtenir des informations sur la qualité cristalline au niveau local. Ceci peut se faire soit en imagerie haute résolution, soit en réalisant des clichés de diffraction électronique. Ces mesures devraient nous aider à mettre facilement en lumière les différents variants existants et leurs orientations respectives. Toutes les observations qui suivent sont effectuées en section transverse. Les échantillons ont été amincis par polissage mécanique jusqu'à une trentaine de nanomètres. Une zone suffisamment mince pour les observations a ensuite été obtenue par bombardement ionique. Les observations ont été réalisées avec un microscope JEOL 2100F, fonctionnant à 200 KV, équipé d'un canon à effet de champ (pointe type Schottky), d'un correcteur d'aberration de sphéricité au niveau de la sonde, d'un détecteur de perte d'énergie des électrons de chez GATAN (GIF TRIDIEM) et d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX JEOL), permettant l'analyse élémentaire couplée à la zone observée. La résolution point à point est de 2,2 Å.

L'observation au MET d'un échantillon (déposé dans les conditions optimisées) à faible grandissement (*cf.* Figure 60a), suivant l'orientation [001] du TiO₂, met en évidence une couche continue, homogène et présentant une faible rugosité. Une observation en haute résolution permet de distinguer des plans atomiques (encart en figure 60a). Pour connaître l'orientation de ces plans, une transformée de Fourier (FFT) a été réalisée sur cette image à l'aide de logiciel DigitalMicrograph (*cf.* Figure 60b). La FFT a été indexée avec les plans (h0k) selon la direction $[0\bar{1}0]$ de γ CoV₂O₆. Cette observation en haute résolution a donc été réalisée le long de l'axe *b* de CoV₂O₆ et on distingue clairement des plans atomiques (100) et (001). Cela témoigne de la bonne cristallinité de la couche, comme l'ont déjà montré les mesures de DRX. Enfin, une analyse EDS sur le film confirme la stœchiométrie de CoV₂O₆ avec un rapport V/Co égal à 2,0(1).

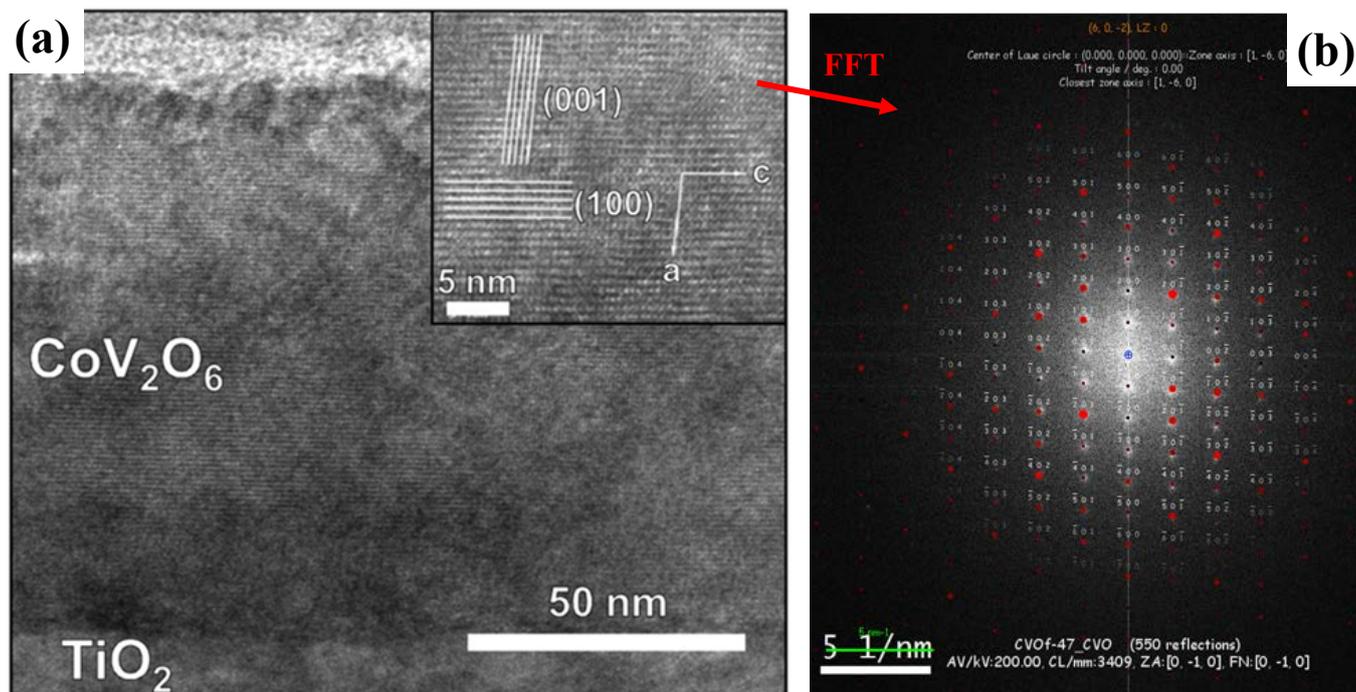


Figure 60 : (a) Observation par MET en vue transverse et champ clair d'un film de γ CoV_2O_6 de 100 nm d'épaisseur. L'encart présente une image haute résolution mesurée selon la direction $[001]$ du TiO_2 . (b) Transformée de Fourier de cette image en haute résolution. Les points rouges correspondent à une simulation d'un cliché de diffraction selon la direction $[0-10]$ de γ CoV_2O_6 .

Pour obtenir des informations plus précises et confirmer la relation d'épitaxie déterminée par DRX, des clichés de diffraction ont été réalisés sur cette même couche. Nous avons obtenus des clichés en alignant le faisceau d'électrons selon les axes b et c de γ CoV_2O_6 (cf. Figure 62). Afin de comprendre et d'indexer ces clichés de diffraction et compte tenu de la complexité de la maille (triclinique) nous avons préalablement réalisé un travail de simulation à l'aide du logiciel JEMS. Ce logiciel permet, entre autre, de simuler des clichés de diffractions selon les différents axes de zone, de prendre en compte la double diffraction, de superposer la simulation au cliché expérimental, en tenant compte des paramètres du microscope, etc. Une partie des résultats de ces simulations est présentée en figure 61. Nous avons simulé les clichés théoriques selon les directions $[0\bar{1}0]$, $[010]$, $[001]$ et $[00\bar{1}]$ de γ CoV_2O_6 (cf. Figures 61a, b e et f) et selon les directions $[001]$ et $[010]$ du TiO_2 (cf. Figures 61c et g). À partir de la relation d'épitaxie déterminée par DRX, nous avons superposé les différents simulations pour visualiser les clichés théoriques selon les axes $[001]$ et $[010]$ du TiO_2 , c'est-à-dire selon les directions b et c de γ CoV_2O_6 , respectivement (cf. Figures 61d et h).

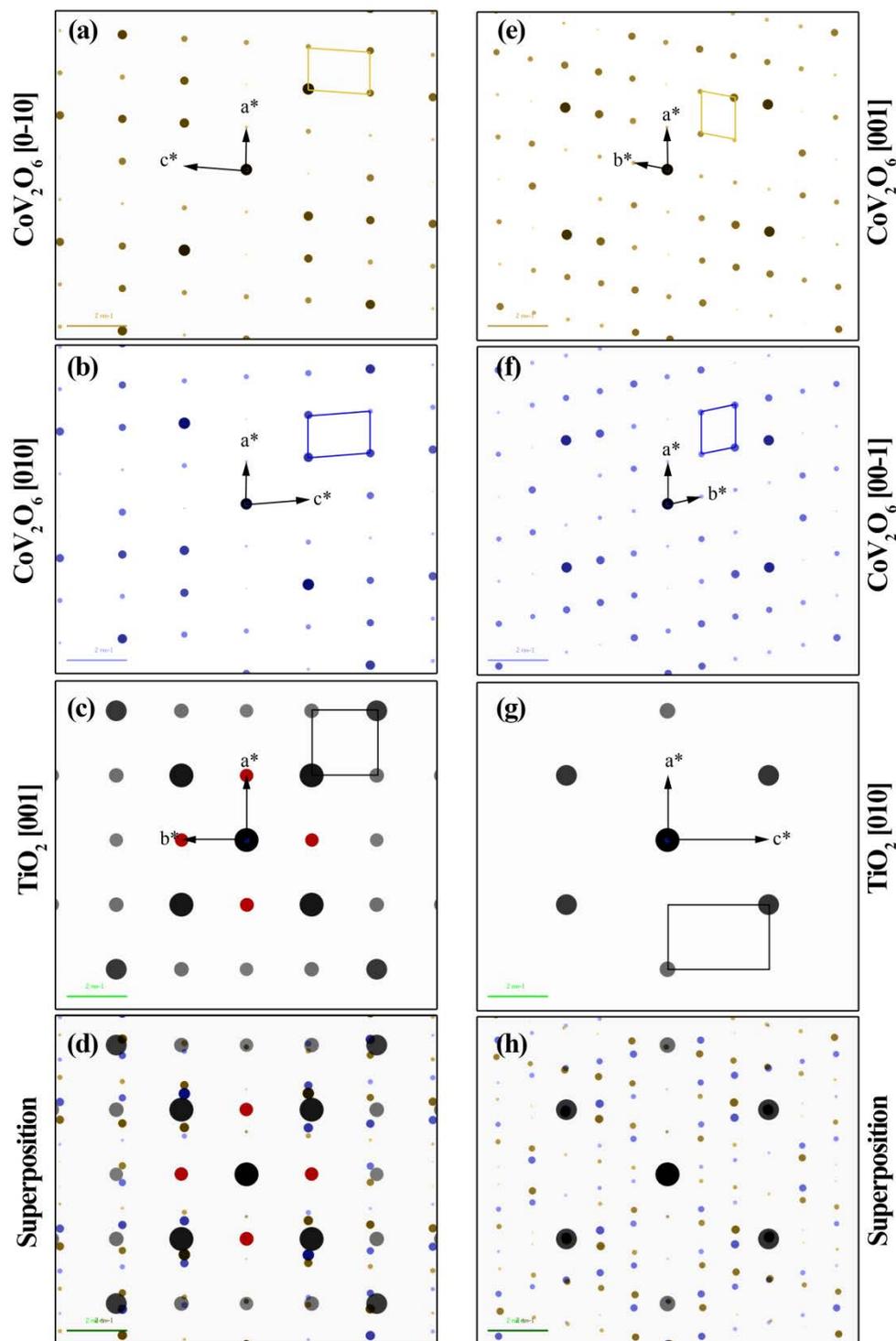


Figure 61 : Simulations de clichés de diffraction par le logiciel JEMS du TiO₂ et des différents variants de γ CoV₂O₆. Les points en rouge sont les taches résultant d'une double diffraction. Les tracés représentent les mailles élémentaires dans le réseau réciproque.

Des taches intenses sont observées sur les clichés expérimentaux (cf. Figures 62a et b). Elles correspondent au substrat et on peut aisément les comparer aux simulations pour le

TiO₂ (cf. Figures 61d et h). On constate également sur la figure 62a la présence de taches intenses aux emplacements des plans {100} du TiO₂ qui devraient normalement être éteintes à cause des symétries du groupe d'espace $P 4_2/mnm$ (condition de réflexion des plan (h00) : $h = 2n$ [65, p. 469]). Il s'agit là du phénomène de double diffraction en accord avec les simulations (cf. Figure 61c en rouge). Les taches moins intenses correspondent à la couche. Les simulations se superposent parfaitement aux clichés expérimentaux et il est ainsi possible d'indexer toutes ces taches à l'aide des deux variants de γ CoV₂O₆.

Les clichés de diffraction en figures 62a et b ont donc été respectivement réalisés le long des axes b et c de γ CoV₂O₆ et confirment la relation d'épitaxie déterminée précédemment par DRX, à savoir $[010] \text{TiO}_2 (100) \parallel [00\pm 1] \gamma \text{CoV}_2\text{O}_6 (100)$.

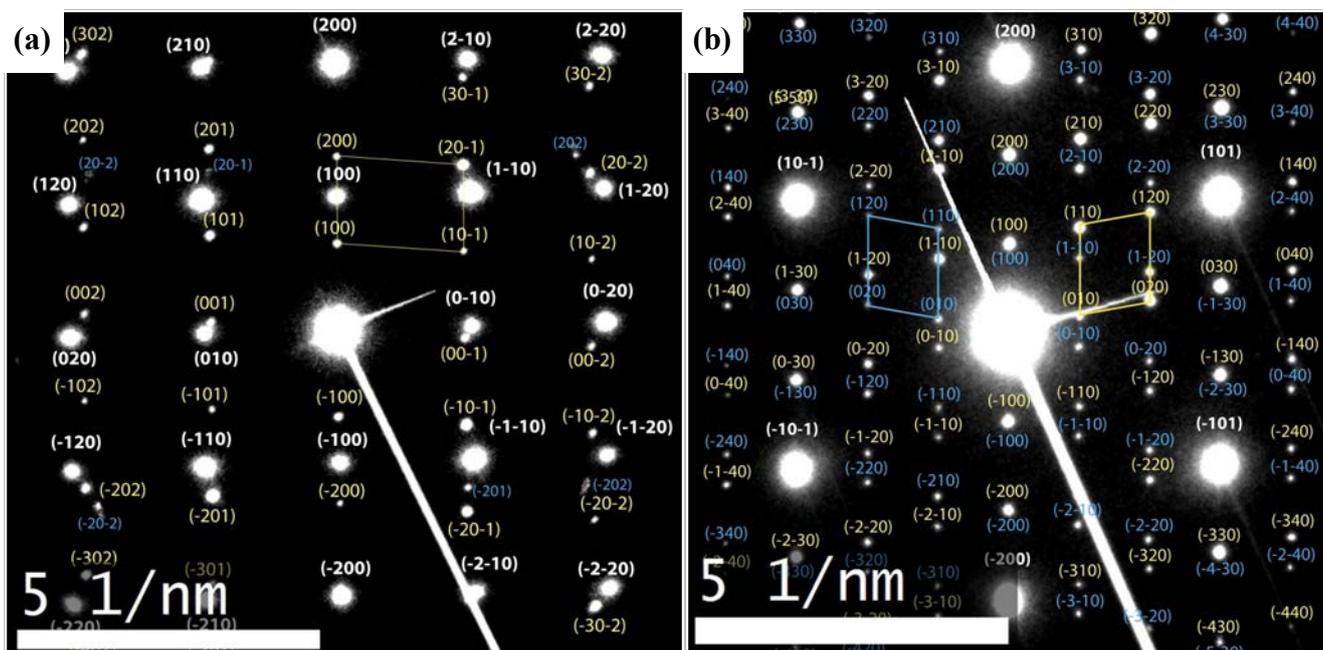


Figure 62 : Clichés de diffraction mesurés le long des axes b (a) et c (b) de γ CoV₂O₆. Les taches correspondant au substrat de TiO₂ sont indexées en blanc, tandis que les deux variants de γ CoV₂O₆ sont indexés en jaune et bleu. Les tracés représentent la maille élémentaire des deux variants dans le réseau réciproque.

4.4. Propriétés magnétiques

Dans le chapitre précédent (Chapitre II : 3.4.2 page 92), les mesures d'aimantation sur monocristaux ont montré que l'axe de facile aimantation, pour γ CoV₂O₆, était situé le long des chaînes magnétiques, c'est-à-dire le long de l'axe b qui se trouve dans le plan des

feuilletés. Dans le cas des couches minces, ces feuilletés et donc l'axe de facile aimantation, sont parallèles à la surface de l'échantillon. Nous avons montré également que ces couches présentent uniquement deux variants orientés à 180° l'un par rapport à l'autre de telle sorte que les axes b des deux variants sont confondus. Les mesures d'aimantation sur les couches minces ont été réalisées le long des chaînes magnétiques (axe b) et dans les directions perpendiculaires à celles-ci (*cf.* Figure 63). En d'autres termes, le champ a été appliqué dans le plan du film (axe c) et perpendiculairement au film (perpendiculaire au plan (100)).

Seules les mesures dans le plan du film sont présentées ci-dessous car selon l'autre direction le signal est bien trop faible pour obtenir une mesure « propre ». En effet, lors des mesures d'aimantation, l'ensemble du film et du substrat est mesuré et nous observons une contribution non négligeable de la part du substrat. Pour une raison encore inconnue (impuretés, lacunes en oxygène, géométrie de mesure, *etc.*) ce dernier présente une forte contribution paramagnétique qui varie entre les mesures perpendiculaires et parallèles au plan du film. Comme nous l'avons montré pour le matériau massif, l'aimantation n'atteint pas encore la saturation à 7 T (*cf.* Figures 37b et 39a pages 91 et 94 respectivement). Par conséquent nous ne pouvons pas corriger correctement les courbes enregistrées sur les couches minces. Il est à noter que le problème aurait été le même si la contribution avait été diamagnétique comme c'est supposé être le cas. Pour cette raison, seules les mesures dans le plan du film sont comparées ci-dessous. Soulignons quand même qu'aucun saut d'aimantation n'est observé selon la direction perpendiculaire au plan du film (perpendiculaire au plan (100) de γ CoV₂O₆). Cela vient étayer la très forte anisotropie uniaxiale de γ CoV₂O₆ et le caractère de difficile aimantation de la direction perpendiculaire aux chaînes magnétiques.

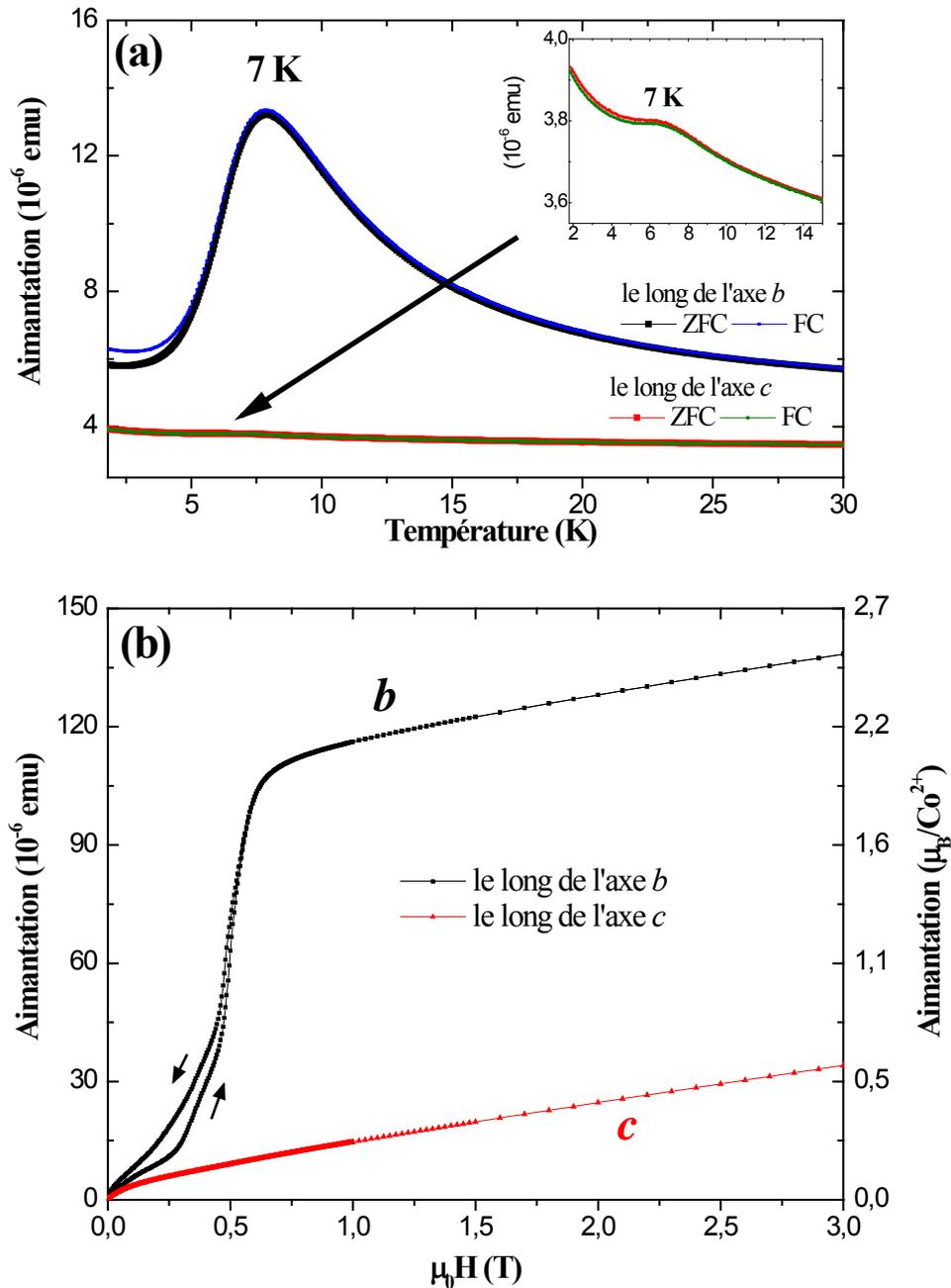


Figure 63 : (a) Mesures d'aimantation à 0,1 T d'une couche mince d'environ 100 nm de γ CoV₂O₆ en fonction de la température (ZFC-FC), le long des axes *b* et *c*. Un ordre antiferromagnétique, caractérisé par une température de Néel d'environ 7 K, est observé selon les différents axes. (b) Courbes de première aimantation enregistrées à 1,8 K le long des axes *b* (noir) et *c* (rouge) de cette même couche mince. L'aimantation par atome de cobalt a été estimée à partir de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon. La direction de facile aimantation est mise en évidence le long de l'axe *b*.

Les mesures d'aimantation enregistrées en fonction de la température (ZFC-FC, cf. Figure 63a) présentent toutes un maximum pour une température d'environ 7 K. L'aimantation diminue pour des températures plus basses, signe d'un état fondamental

antiferromagnétique caractérisé par une température de Néel de 7 K, identique à celle enregistrée pour le matériau massif. Au-delà de 7 K le comportement est celui d'un matériau paramagnétique. L'aimantation bien plus faible le long de l'axe c que de l'axe b témoigne une fois de plus de la forte anisotropie magnétique et de l'axe de facile aimantation le long de l'axe b . Cela est également observé sur les courbes d'aimantation enregistrées en fonction du champ (*cf.* Figure 63b). Selon l'axe c , l'aimantation est faible et quasiment linéaire en fonction du champ alors que le long de l'axe b des transitions magnétiques et une bien plus forte aimantation sont observées. Pour un champ appliqué le long de l'axe de facile aimantation, des transitions à environ 0,3 et 0,5 T sont observées. Les plateaux d'aimantation ne sont pas aussi marqués que pour le monocristal et le comportement magnétique est plus proche de celui de la poudre alignée de γ CoV₂O₆ décrit en page 89. Nous avons aussi estimé l'aimantation rapporté en μ_B/Co^{2+} en approximant la masse à partir de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon ainsi que de la densité théorique de γ CoV₂O₆. Après le second saut d'aimantation, à 1 T (la composante lié au substrat est alors normalement encore faible), l'aimantation est de $2,3 \mu_B/\text{Co}^{2+}$, valeur comparable à ce qui est observé pour les mesures sur poudre ($2,2 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ à 1 T). Cette valeur est néanmoins à considérer avec précaution car elle est entachée d'erreurs dues (1) à l'approximation de la masse de l'échantillon, (2) à la contribution paramagnétique liée au substrat et (3) au faible signal magnétique de l'échantillon. Pour ces mêmes raisons, nous n'avons pas calculé de constante d'anisotropie comme nous l'avons fait pour les monocristaux.

Nous avons également réalisé une série de mesures de cycles d'aimantation à différentes températures (*cf.* Figure 64) comme pour le matériau massif (*cf.* Figures 37a et b page 91). Les comportements magnétiques sont similaires avec la disparition du phénomène d'hystérésis et l'effacement du plateau intermédiaire lorsque la température passe de 1,8 K à 5 K. Pour des températures supérieures ou égales à 7 K, le comportement est celui d'un matériau paramagnétique en accord avec la température de Néel (7 K) déterminée à partir des courbes de ZFC/FC.

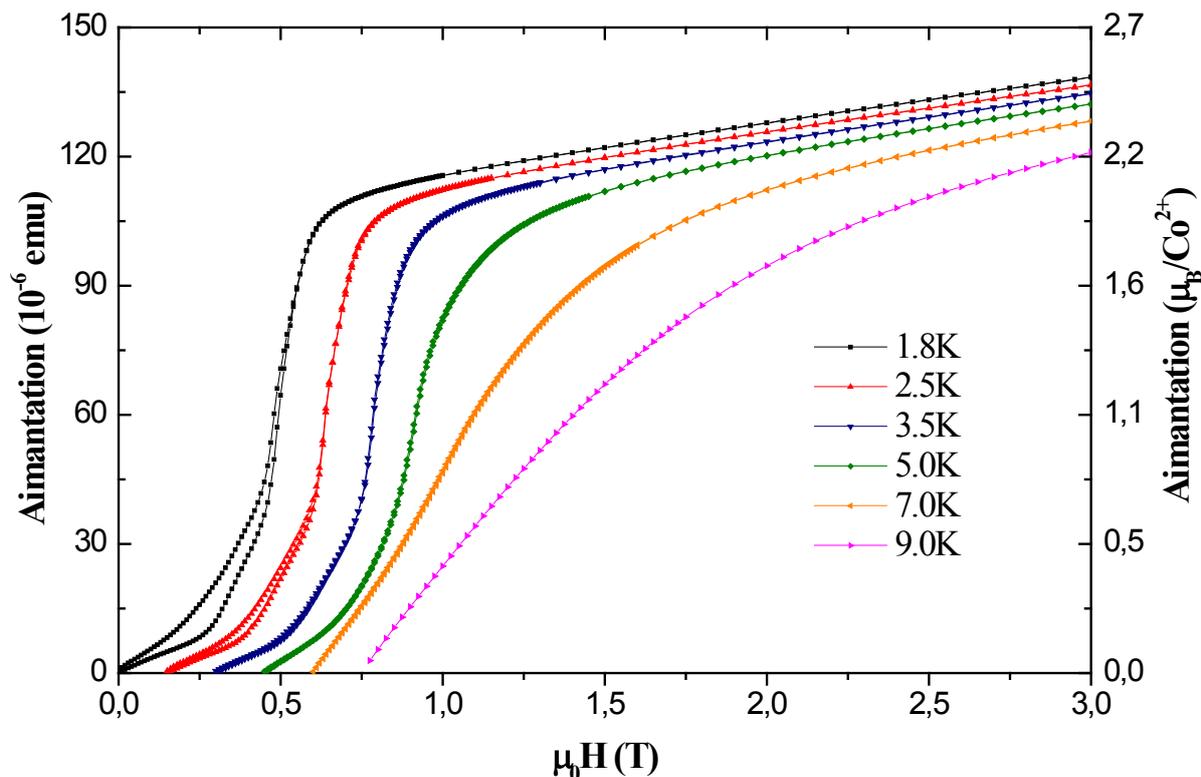


Figure 64 : Cycles d'hystérésis enregistrés à différentes températures le long de l'axe b de la couche déjà présentée en figure 63. L'aimantation par atome de cobalt a été estimée à partir de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon. Chaque courbe a été décalée de 0,15T par soucis de visibilité.

Afin de comprendre si les propriétés magnétiques des couches minces sont liées à l'épaisseur de l'échantillon, nous avons réalisé une série d'échantillons dans ce sens. Ils permettent de mettre en évidence une possible variation des propriétés magnétiques due à des corrélations à longue distance comme cela a déjà pu être observée pour le $Ca_3Co_2O_6$ [14].

4.5. Étude en épaisseur

Des couches de différentes épaisseurs ont été déposées en modifiant le nombre de tirs du laser sur la cible. Le but est d'étudier l'évolution des propriétés magnétiques des couches en fonction de leur épaisseur.

4.5.1. Propriétés cristallographiques

Les épaisseurs ont été mesurées par réflectométrie X et varient entre 16 et 220 nm. Une couche d'environ 400 nm a été déposée mais son épaisseur élevée ne peut pas être mesurée par réflectométrie X. Elle a donc été estimée en fonction du nombre de tirs du laser. La rugosité a été mesurée par AFM et ne montre pas de variations significatives entre les différents dépôts. La rugosité rms pour toutes ces couches est d'environ 2 nm, comme ce fut le cas des couches d'environ 100 nm analysées précédemment (*cf.* Figure 54b). La réflectométrie X permet également de remonter à la rugosité et présente des résultats similaires.

La taille des cristallites (t) dans la direction normale à la surface a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic (400) (β en radian) de γ CoV₂O₆ en mode θ -2 θ et à l'aide de la formule de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Équation 18}$$

Les résultats sont rapportés en figure 65. La taille des cristallites suit l'épaisseur du film pour les très faibles épaisseurs (≤ 30 nm). À partir de 100 nm, la taille des cristallites reste quasiment constante (entre 40 et 45 nm). Cette limitation dans la taille des cristallites est vraisemblablement liée aux deux variants possibles et aux contraintes dues au substrat. Il est intéressant de noter que la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* suit la même tendance que la taille des cristallites avec une augmentation jusqu'à des épaisseurs de 100 nm puis reste quasiment constante pour des couches plus épaisses. On observe ceci sur la mesure RC_c (désorientation dans le plan ab de TiO₂, *cf.* Figure 59) alors qu'elle ne varie quasiment pas dans le plan ac de TiO₂ à cause de la très bonne concordance des paramètres de maille entre les axes c de TiO₂ et b de γ CoV₂O₆. Nous avons également mesuré les micro-contraintes par la méthode de Williamson et Hall [66] à l'aide de la formule suivante:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{t} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \text{Équation 19}$$

où ε représente les micro-contraintes, β la largeur à mi-hauteur et t la taille moyenne des cristallites. Quelque soit l'épaisseur, même pour les moins épais, les micros contraintes sont très faibles, de l'ordre de 0,05(5) %, c'est-à-dire, de l'ordre de l'erreur de mesure. Ceci est en

parfait accord avec le très faible désaccord de paramètre de maille entre le TiO₂ et γ CoV₂O₆ ainsi qu'avec les paramètres de maille calculées précédemment qui sont très proches de ceux du matériau massif. Comme les micros contraintes sont quasiment nulles, les tailles moyennes des cristallites mesurées par cette méthode sont donc, à l'erreur de mesure près, les mêmes que celles obtenus avec la formule de Scherrer.

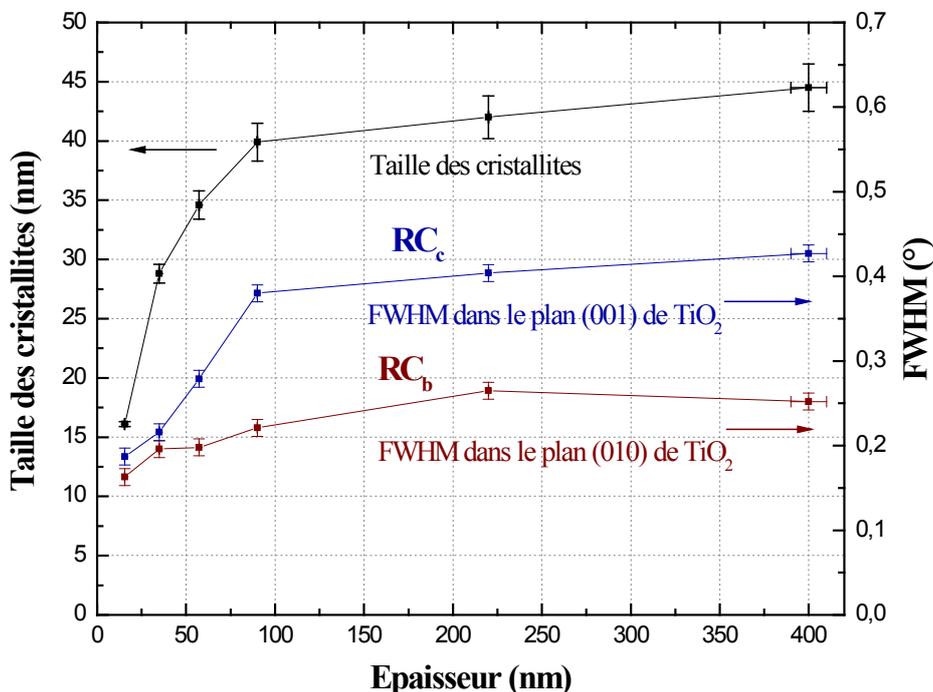


Figure 65 : Taille des cristallites représentée en noir et largeur à mi-hauteur de RC_c et RC_b (cf. Figure 59b) représentée en bleu et rouge respectivement.

4.5.2. Propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur

Ces différents dépôts ont été caractérisés magnétiquement le long de l'axe de facile aimantation. Quelle que soit l'épaisseur, la température de Néel est toujours aux alentours de 7 K, même pour la couche de 16 nm. Une légère tendance à la diminution de la température de Néel est tout de même observée pour les couches les plus fines (encart en Figure 66). Il n'y a donc pas de variations aussi notables comme dans le cas du Ca₃Co₂O₆ [14] par exemple. Bien que l'épaisseur et la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire à la couche diminuent, la taille des cristallites dans le plan reste probablement assez grande. L'interaction caractérisée par cette température de Néel de 7 K traduirait donc principalement l'interaction

antiferromagnétique entre les chaînes au sein du plan (100). Cela est cohérent si on garde à l'esprit les plus courtes distances entre les atomes de cobalt de différentes chaînes dans et entre les feuillets magnétiques (respectivement de 4,81 et 7,17 Å). L'interaction la plus forte (plus courte distance) a donc logiquement la plus grande influence.

Les mesures d'aimantation enregistrées en fonction du champ et présentées en figure 66 ont été rapportées à une aimantation massique (ou par atome) afin de pouvoir les comparer avec toutes les données déjà présentées précédemment. Elles ont également été corrigées d'une composante linéaire en fonction du champ (de type $A \times H$, avec A positif). Cette contribution est présente sur l'ensemble de nos couches et est indépendante de l'épaisseur du film mais pas de la surface de l'échantillon mesuré. Cela confirme encore une fois la présence d'une contribution paramagnétique liée au substrat.

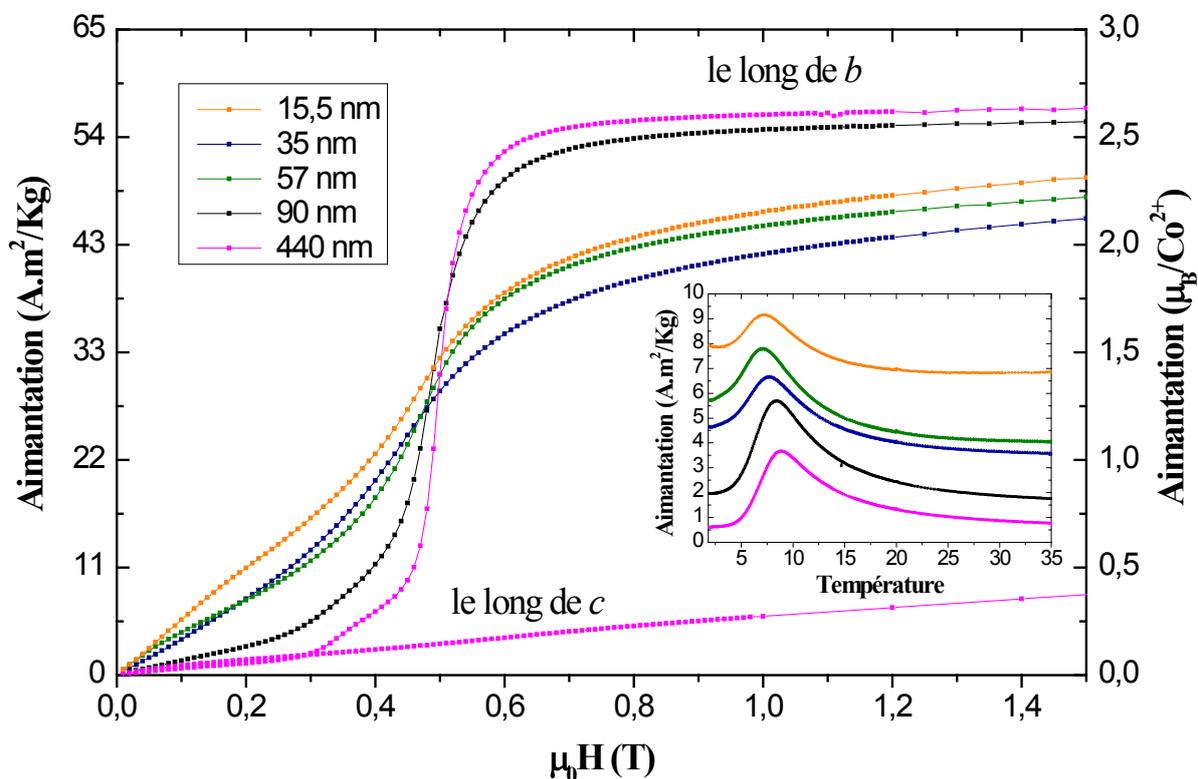


Figure 66 : Courbes de première aimantation enregistrées à 1,8 K le long de l'axe b pour des couches de différentes épaisseurs. L'aimantation par gramme (gauche) ou atome de cobalt (droite) a été estimée à partir de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon. L'encart présente les mesures d'aimantation à 0,1 T en fonction de la température (ZFC) de ces mêmes couches.

A l'aide des mesures d'aimantation ci-dessus, nous constatons que même la couche la plus épaisse (environ 400 nm) ne s'approche pas du comportement magnétique d'un

monocristal de γ CoV₂O₆ (*cf.* Figure 39a). Ceci est probablement lié à la taille des cristallites (~45 nm), petite devant l'épaisseur de ce film (400 nm) et encore bien inférieure à celle des poudres (quelques μ m) que nous avons mesurées lors de l'étude du matériau massif. Bien que la dépendance en température de l'état fondamental antiferromagnétique ne change quasiment pas avec l'épaisseur (la température de Néel ne variant presque pas, voir l'encart en figure 66), celle en fonction du champ varie considérablement. La figure 66 montre qu'au fur et à mesure que l'épaisseur du film diminue, la susceptibilité augmente progressivement (pente plus élevée entre 0 et 0,5 T). L'état magnétique intermédiaire (à un tiers de la saturation sur les monocristaux) est ici caractérisé par un changement de pente aux alentours de 0,3 T pour les couches les plus épaisses et disparaît rapidement pour les couches inférieures à 90 nm. Cependant, quelle que soit l'épaisseur, l'état ferromagnétique est quasiment atteint pour un champ de 0,6 T. L'état ferromagnétique n'est donc pas affecté par le changement d'épaisseur. Il est néanmoins important de remarquer que l'aimantation à 0,6 T diminue (on est de plus en plus en dessous des 3 μ_B /Co) au fur et à mesure que la susceptibilité (pente) initiale augmente. Puisque l'intensité de l'interaction AF ne change pas (T_N similaire pour toutes les couches), cela suggère qu'une partie des ions de Co ne vont plus avoir un comportement coopératif, mais donner une signature paramagnétique. Ce comportement est encore plus plausible si on tient compte du fait que la taille des cristallites diminue et qu'en conséquence, une fraction plus grande des atomes de Co va se trouver dans des joints de grains, c'est-à-dire dans des endroits cristallographiquement et magnétiquement désordonnés.

La différence de propriétés magnétiques entre les échantillons mesurant entre 90 et 400 nm d'épaisseur est faible. Ces échantillons correspondent également à des tailles de cristallites d'environ 40 à 45 nm (*cf.* Figure 65). Les plus grandes différences sont observées pour les couches présentant une épaisseur inférieure à 90 nm, correspondant aux plus grandes variations de taille de cristallites. Il apparaît que le facteur important pour de futures études des propriétés magnétiques de couches minces de γ CoV₂O₆ est la taille des cristallites et non l'épaisseur du film étant donné que la taille des cristallites augmente bien moins rapidement que l'épaisseur pour des films d'épaisseurs supérieures ou égales à 60 nm. Ceci explique également les changements de comportement magnétique entre le matériau massif et les couches minces. Il faut encore remarquer au sujet de l'état intermédiaire ferrimagnétique que, sachant que le vecteur de propagation de cet état est $k = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$, un cristallite de 40 nm dans la direction perpendiculaire au plan (100) ne comptera que 19 répétitions de la maille magnétique selon cette direction. Ce chiffre est très faible et peut expliquer « l'effacement »

du plateau d'aimantation à un tiers de la saturation. Une longueur de corrélation suffisamment importante semble alors nécessaire pour obtenir un état bien défini de la configuration ferrimagnétique.

En conclusion, la petite taille des cristallites a pour effet de quasiment supprimer l'état ferrimagnétique dans les couches minces. De plus, l'état antiferromagnétique tend à disparaître au profit d'une phase paramagnétique, nocive pour des vanes de spin, pour les couches les plus fines. En revanche, l'état ferromagnétique est peu affecté et est constamment atteint pour un champ supérieur à 0,6 T. Il est donc nécessaire de déposer des couches d'au moins 90 nm d'épaisseur (ou des cristallites supérieurs à 40 nm) pour qu'au moins deux états magnétiques (antiferro- et ferromagnétique) soient disponibles pour des champs raisonnablement élevés (0 et 0,6 T). Cela permettrait de réaliser des vanes de spin « naturelles » à partir de ce matériau.

Les couches minces présentées jusqu'à présent sont cependant très résistives. Des mesures de résistivité dans le plan à température ambiante à l'aide d'un simple multimètre se sont soldées par un échec car cette résistivité s'est avérée bien trop élevée. C'est pourquoi des mesures en configuration « courant perpendiculaire aux couches » (et donc aux feuillets magnétiques) sont nécessaires. Pour ce faire, la couche de CoV₂O₆ doit être déposée entre deux électrodes conductrices.

5. Utilisation d'électrodes conductrices

La présence de différents états magnétiques est encourageante et le dépôt d'électrodes conductrices de platine a été entrepris afin de compléter l'architecture pour des mesures de transport dans une configuration « courant perpendiculaire aux couches » (*cf.* Figure 67). Il est nécessaire, pour cela, de déposer des électrodes conductrices de part et d'autre du film. L'électrode supérieure peut être simplement déposée par dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'un film d'or par exemple. Son épitaxie sur le CoV_2O_6 et ses propriétés cristallines ne sont pas importantes dans un premier temps. L'électrode inférieure demande par contre plus d'attention. Il faut qu'elle présente une bonne qualité cristalline et des paramètres de maille autorisant la croissance épitaxiale de γ CoV_2O_6 , de préférence, avec des feuillettes parallèles à la surface des couches. Il faut également que sa rugosité soit faible et qu'il n'y ait pas d'interdiffusion ou de forte réactivité chimique avec la couche de CoV_2O_6 .

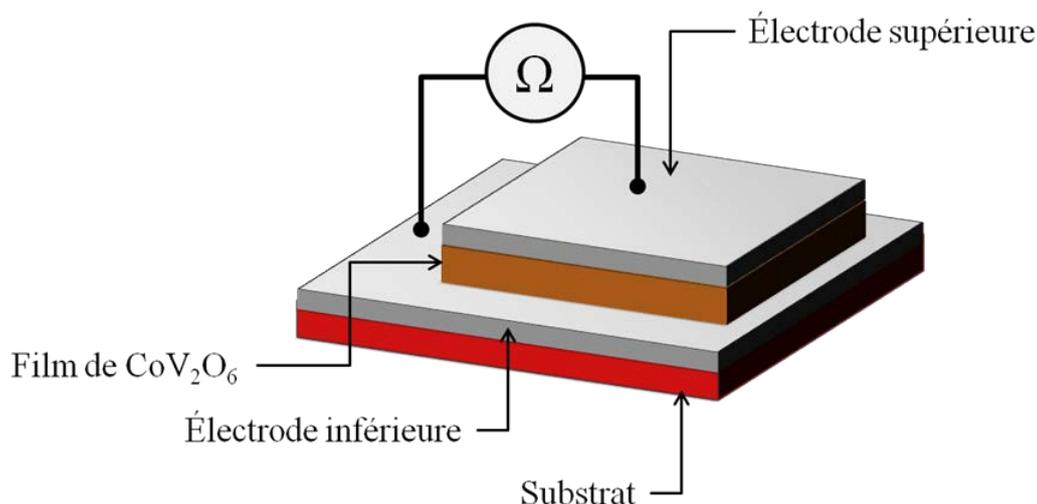


Figure 67 : Schéma d'une configuration « courant perpendiculaire aux couches ». L'architecture est composée de la couche de CoV_2O_6 , insérée entre deux électrodes.

5.1. Choix de l'électrode inférieure

Le platine est un matériau couramment utilisé comme électrode pour des oxydes complexes tels que $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [67], $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,2}\text{Li}_{0,1})_{0,5}\text{TiO}_3$ [68] ou encore GaFeO_3 [69]. Il présente l'avantage de résister à l'oxydation à haute température contrairement à d'autres

matériaux tels que le titane, par exemple, qui devient très rapidement isolant à haute température sous oxygène en s'oxydant sous forme de TiO_2 .

Le platine présente une structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et de paramètre de maille $a = 3,924 \text{ \AA}$ (fiche PDF 04-001-0489). Son plan (111) permet, du moins en théorie, une bonne épitaxie avec le plan bc de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ car les désaccords des paramètres de maille sont d'environ $\Delta = 0,14$ et $6,9 \%$ (cf. Figure 68). Contrairement aux dépôts de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ sur TiO_2 (100) où l'épitaxie est la meilleure selon l'axe b de CoV_2O_6 , elle est meilleure le long de l'axe c avec le Pt (111). Une autre différence importante vient de l'existence d'un axe de symétrie C_3 selon la direction [111] du Pt. Cela a pour conséquence de permettre la croissance d'au moins trois, voir six variants différents de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ tout comme pour la croissance sur Al_2O_3 (cf. Figure 51a, page 117).

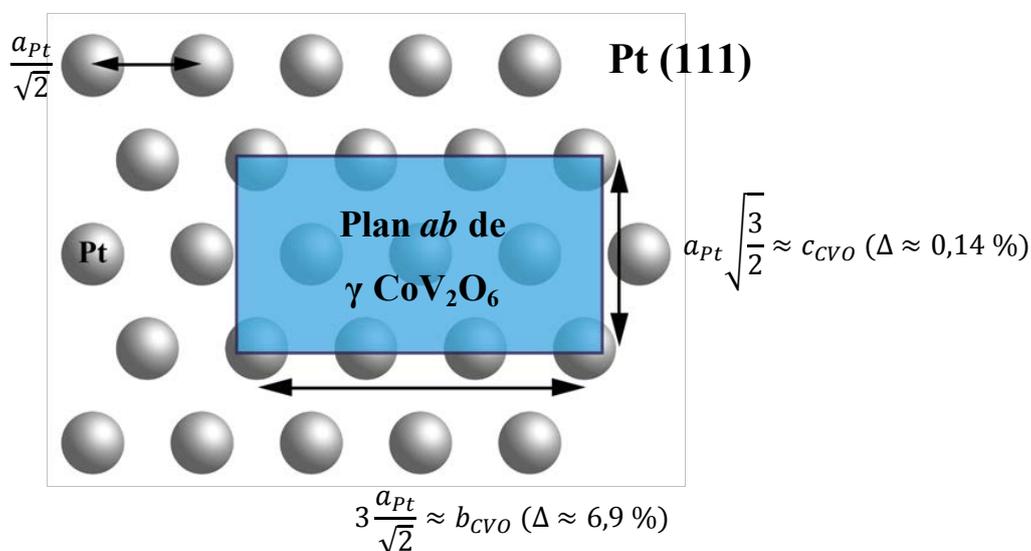


Figure 68 : Schéma montrant l'épitaxie la plus probable du $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ sur Pt, où le plan (100) du $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ est empilé sur un plan (111) du Pt.

De nombreux composés ne nécessitant qu'un dépôt texturé ont été réalisés sur des substrats composés de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) [68]. Ces substrats peuvent être achetés auprès de certains fournisseurs. Cependant, à cause de la couche amorphe de SiO₂, la couche de platine est uniquement texturée (plan (111) parallèle à la surface). Cette configuration n'est pas compatible avec notre système car la direction de facile aimantation, se trouvant selon l'axe b , serait alors répartie selon toutes les directions du plan, aboutissant à une situation comparable à celle d'une poudre non alignée (page 94).

Trassin *et al.* se sont intéressés à l'obtention de films monocristallins de Pt orientés (111) afin de limiter le nombre de variants du film à déposer par-dessus [70]. Ils ont déposé, par ablation laser pulsé, 24 nm de Pt (111) sur des substrats monocristallins de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) orientés (111) en intercalant une couche d'adhésion de 2 nm de titane. Cette couche tampon permet d'obtenir une couche de platine monocristalline avec un très bon état de surface (rugosité rms de 0,3 nm) et une très faible désorientation (*rocking curve* présentant une largeur à mi-hauteur de $0,3^\circ$). C'est pourquoi nous avons choisi cette méthode, développée au laboratoire et qui a fait ses preuves, pour obtenir l'électrode conductrice de Pt.

5.2. Architecture γ CoV₂O₆ (100) / Pt (111) / Ti / YSZ (111)

Toutes les couches (Ti, Pt, CVO) ont été déposées à la suite par ablation laser dans le même « *run* », c'est-à-dire sans faire d'entrée d'air entre les dépôts. La couche d'accroche de 2 nm de titane a été déposée à partir d'une cible métallique polie avant chaque dépôt. Ce dernier s'effectue sous vide, à 10^{-7} mbar, à une température de 750 °C. L'électrode de platine d'une vingtaine de nm est ensuite déposée sous vide à 10^{-7} mbar et 775 °C. Le CoV₂O₆ est déposé dans les conditions précédemment optimisées, à savoir sous 0,1 mbar d'O₂ à 600 °C. Tous les autres paramètres sont restés identiques aux valeurs citées au début de ce chapitre.

Le diffractogramme en mode θ - 2θ de la couche obtenue est présenté en figure 69. Les pics les plus intenses correspondent aux pics du substrat YSZ (111). Une autre série de pics correspond au Pt (111). En accord avec les résultats de Trassin *et al.*, les qualités cristalline et de surface sont telles que des franges de Kiessig peuvent être observées autour des pics du platine [70]. Les pics restants correspondent à l'ensemble des pics de la famille (h00) de γ CoV₂O₆. Aucun pic de la couche d'accroche de titane n'est observé à cause de son épaisseur trop faible. Aucun autre pic n'est d'ailleurs observé, signe d'un dépôt au minimum texturé de γ CoV₂O₆ sur le Pt (111).

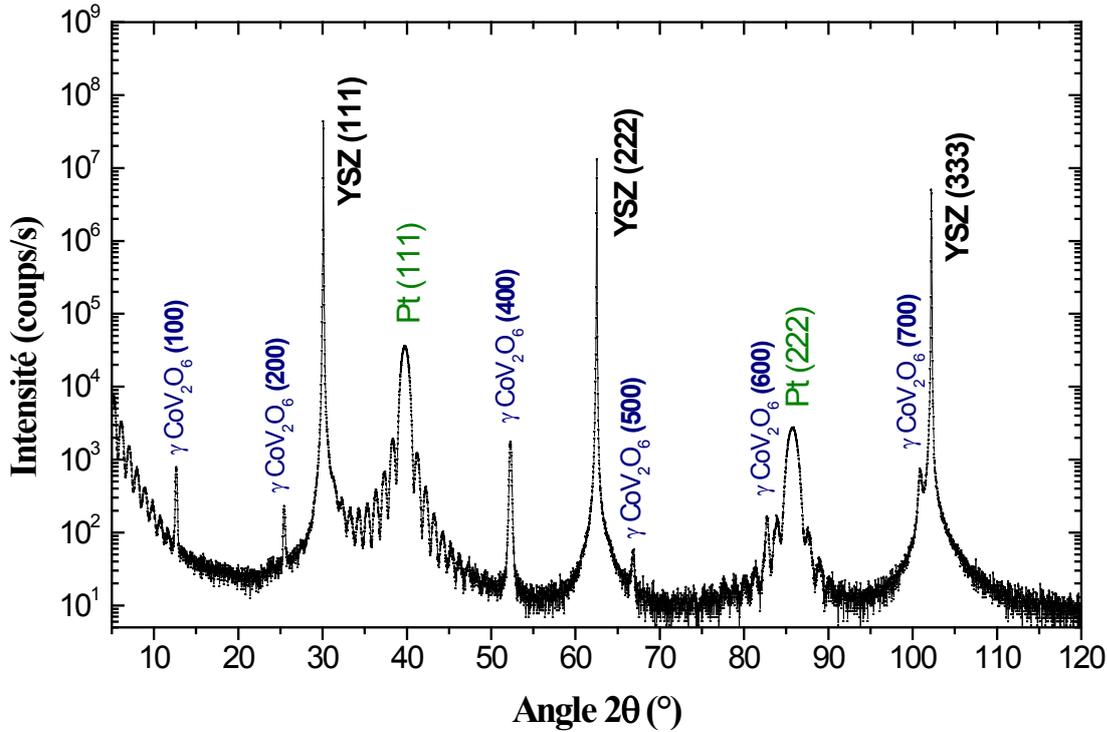


Figure 69 : Diffractogramme de rayons X d'un film de CoV_2O_6 déposé à 600 °C sous 0,1 mbar d' O_2 mettant en évidence une croissance orientée (100) de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ sur Pt (111) / Ti / YSZ (111).

Un ϕ scan des pics $\{220\}$ du Pt (F m-3m) montre, comme attendu, une périodicité de 120° confirmant le caractère monocristallin du dépôt de platine (*cf.* Figure 70 en bleu) tel qu'il est décrit par Trassin *et al.* [70]. Le ϕ scan des pics $\{220\}$ du substrat (YSZ, de groupe d'espace F m-3m) montre également une périodicité de 120° (*cf.* Figure 70 en rouge), mais ils sont décalés de 60° par rapport à ceux du platine. Le ϕ scan du plan (20-1) de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ qui ne devrait apparaître qu'une fois par rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface est observé six fois sur la mesure ci-dessous. Cela signifie que six variants orientés à 60° les uns des autres sont présents, en accord avec la géométrie des plans (111) du Pt décrite précédemment. Cela nous permet de déduire la relation d'épitaxie entre $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ et le Pt $\{11\bar{2}\}$ Pt (111) \parallel $[00\pm 1] \gamma \text{CoV}_2\text{O}_6(100)$. Cette relation d'épitaxie a été vérifiée en mesurant de la même manière d'autres pics appartenant au Pt et $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$.

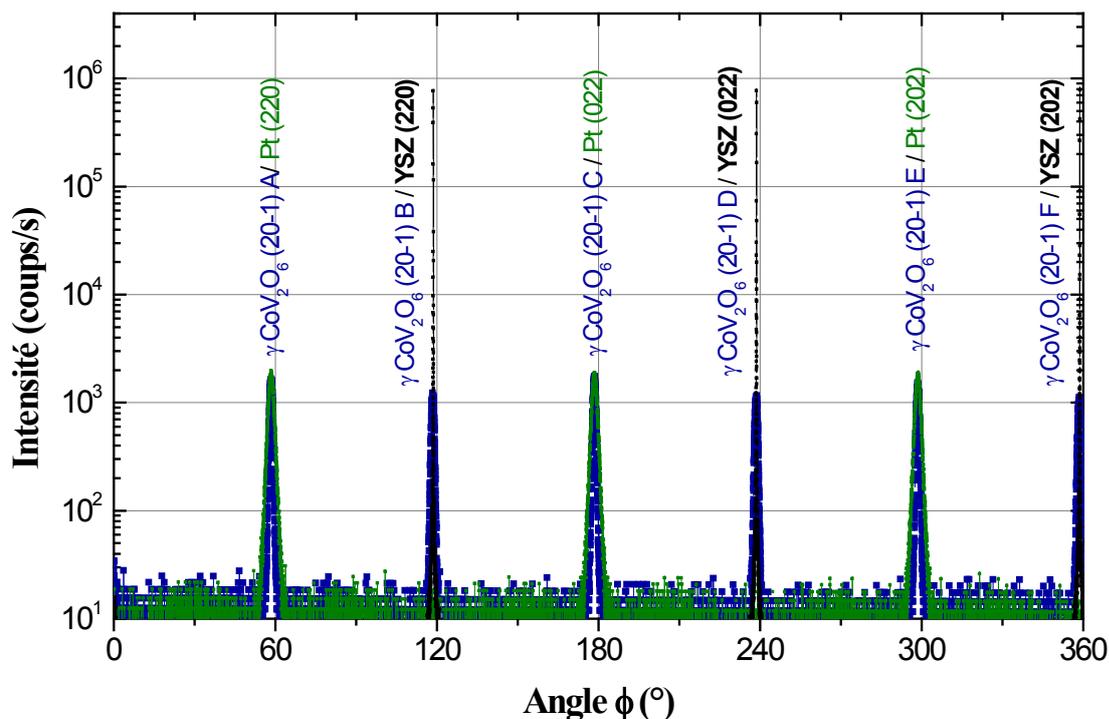


Figure 70 : ϕ scan de γ CoV_2O_6 $\{20\bar{1}\}$ (bleu), Pt $\{220\}$ (vert) et YSZ $\{220\}$ (noir) montrant une périodicité de 60° pour γ CoV_2O_6 (multivariant) et de 120° pour Pt et YSZ (monocristallin).

La qualité cristalline du dépôt a été évaluée également par les mesures de *rocking curves* sur les pics (111) du Pt et (400) de γ CoV_2O_6 (cf. Figure 71). Les résultats pour le Pt présentent une largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* de $0,35^\circ$. Cela témoigne d'un dépôt avec une très faible désorientation. Pour le pic (400) du CoV_2O_6 , la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* vaut $0,56^\circ$. La désorientation est donc légèrement plus importante que pour un dépôt seul sur substrat de TiO_2 ($0,18$ à $0,30^\circ$) mais reste tout à fait raisonnable. Il ne faut d'ailleurs pas oublier que la désorientation de la couche supérieure est dépendante de la qualité de la couche inférieure. De plus, la désorientation n'a pas été spécifiquement mesurée en fonction des axes cristallographiques car avec six variants espacés de 60° , différentes directions apparaissent confondues.

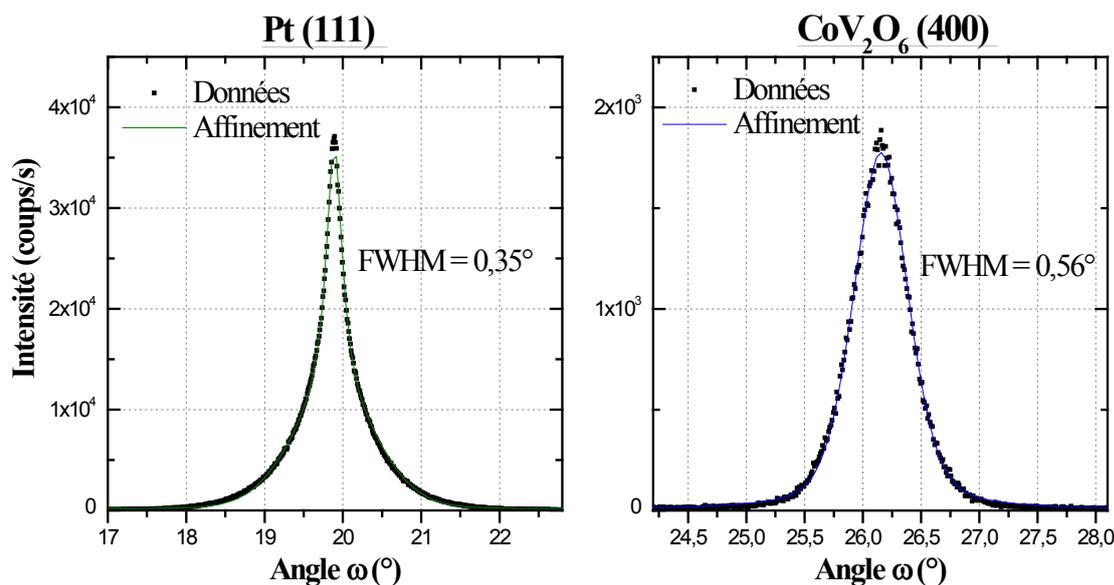


Figure 71 : Rocking curves de Pt (111) (à gauche en vert) et γ CoV_2O_6 (400) (à droite en bleu) pour un dépôt de CVO/Pt/YSZ (111).

5.3. Architecture γ CoV_2O_6 (100) / Pt (111) / TiO_2 (100)

5.3.1. Films de platine sur substrats de TiO_2 (100)

Comme γ CoV_2O_6 croît très bien sur TiO_2 ainsi que sur Pt nous avons envisagé de déposer l'électrode de Pt sur un substrat de TiO_2 orienté (100).

Les électrodes de Pt déposées dans les mêmes conditions que précédemment (c'est-à-dire à 775 °C à 10^{-7} mbar) sur des substrats de TiO_2 (100) ont permis d'obtenir des films de très grande qualité. La rugosité de surface pour un dépôt de Pt seul de 24 nm d'épaisseur est de 0,2 nm rms. Les mesures de DRX (cf. Figure 72) montrent deux pics très intenses en dehors de ceux du substrat et s'indexant avec les plans (111) du Pt. Des franges de Kiessig sont observées, témoignant de la très bonne qualité du dépôt comme pour les dépôts sur substrats d'YSZ (111). Des ϕ scans des pics correspondant aux plans {110} du substrat TiO_2 et {220} du film de platine ont été réalisés pour déterminer la relation d'épitaxie et le nombre de variants du dépôt (cf. Figure 73). Comme précédemment, les pics correspondant à TiO_2 {110} présentent une périodicité de 180° en accord avec un substrat monocristallin. En revanche, pour les pics correspondant à Pt {220}, une périodicité de 60° est observée. Il a été évoqué, page 145, que pour le dépôt sur YSZ (111), seuls trois pics espacés de 120° sont

attendus pour un dépôt monocristallin de Pt (111). Les substrats de TiO_2 (100) permettent donc la croissance de deux variants du Pt à 180° l'un de l'autre avec la relation d'épitaxie $[0\pm 10] \text{TiO}_2(100) \parallel [-211] \text{Pt}(111)$.

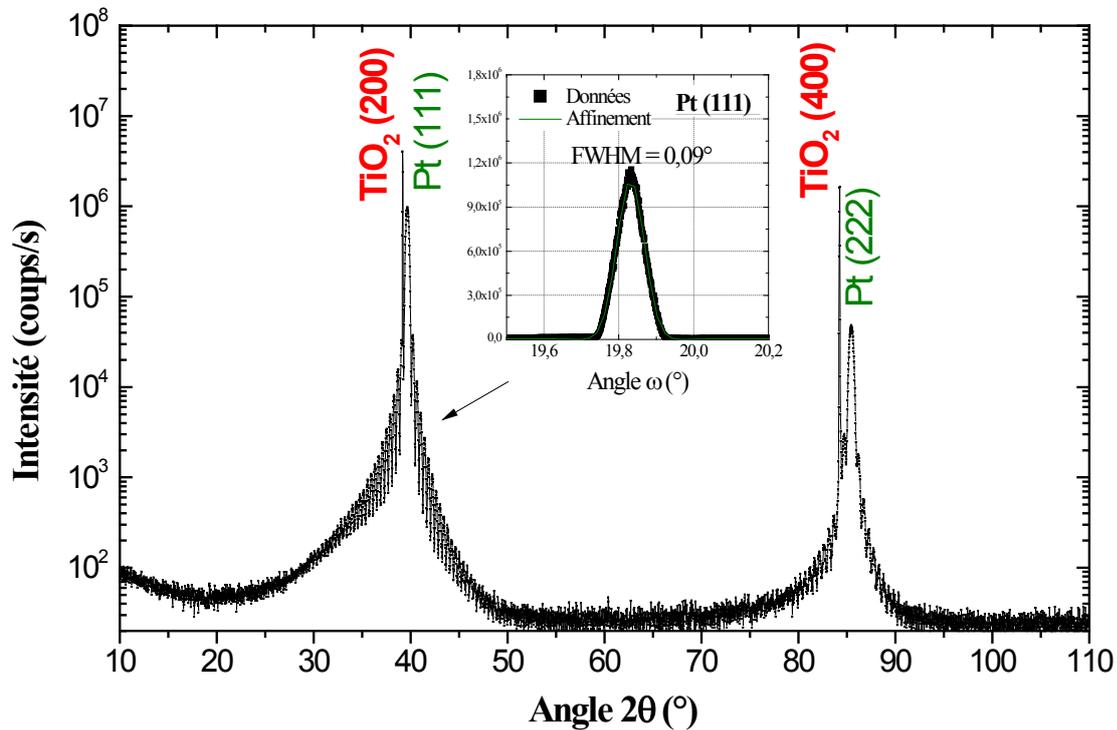


Figure 72 : Diffractogramme de rayons X d'un film de Pt de 24 nm d'épaisseur déposé à 775°C sous vide mettant en évidence la croissance orientée de Pt (111) sur $\text{TiO}_2(100)$. L'encart présente la rocking curve de Pt (111) .

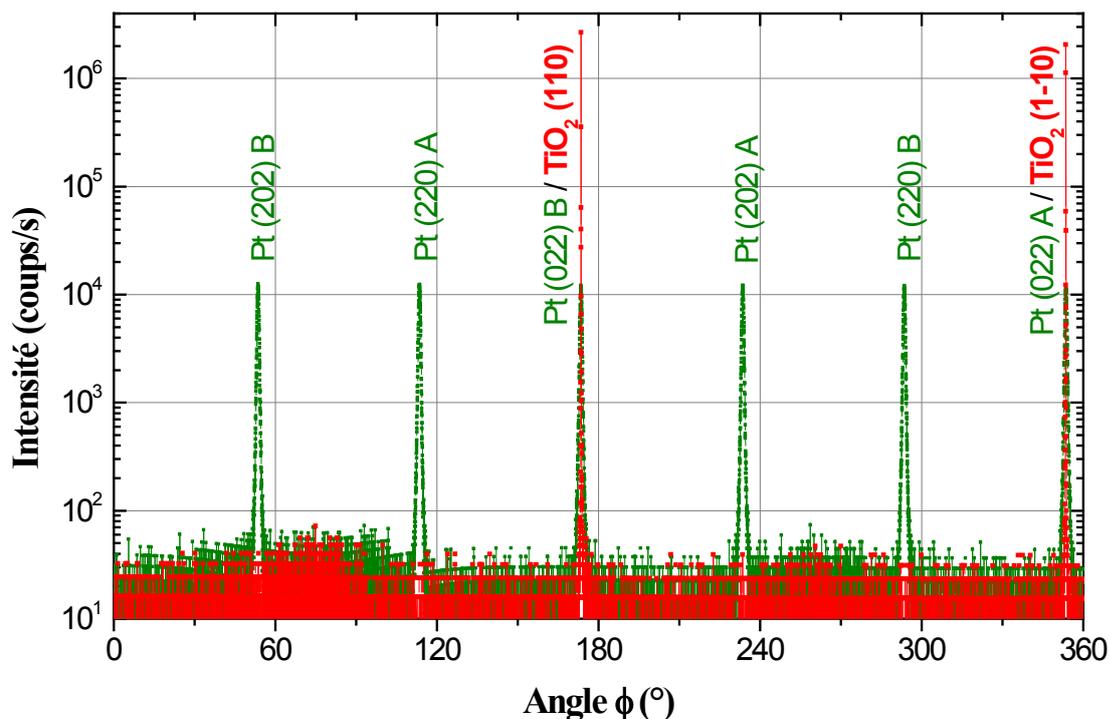


Figure 73 : ϕ scan de Pt $\{220\}$ (vert) et TiO₂ $\{220\}$ (rouge) montrant une périodicité de 60° pour le Pt (multivariant) et de 180° pour le TiO₂ (monocrystallin).

Afin d'évaluer la désorientation entre le substrat et le film de platine, la *rocking curve* du pic (111) du Pt a été mesurée et une largeur à mi-hauteur de 0,09° a été observée (encart en figure 72). La désorientation du film de platine est donc plus faible avec des substrats de TiO₂ qu'avec ceux d'YSZ (0,34°). Cela s'explique peut-être par la couche tampon de titane nécessaire pour un dépôt sur YSZ.

En conclusion, le dépôt de Pt sur TiO₂ (100) a l'inconvénient, par rapport au dépôt sur YSZ (111), d'autoriser la croissance de deux variants du platine, mais présente l'avantage d'une plus faible désorientation entre le film et le substrat. Comme la croissance de γ CoV₂O₆ sur du Pt (111) monocristallin présente déjà six variants orientés à 60° les uns des autres, l'existence de deux variants du platine orientés à 180° l'un de l'autre ne devrait pas introduire de variants supplémentaires. C'est pourquoi, une électrode de platine déposée sur TiO₂ (100) pourrait s'avérer plus avantageuse pour la qualité cristalline du film de γ CoV₂O₆ déposé.

5.3.2. Films de γ CoV_2O_6 déposés sur Pt / TiO_2

Le film de γ CoV_2O_6 a été déposé dans des conditions optimales précédemment déterminées sur un empilement Pt / TiO_2 (100). Le diffractogramme de ce dépôt est présenté en figure 74. Les pics (100) du substrat ainsi que les pics (111) du Pt sont clairement visibles et conformes à ce qui vient d'être exposé ci-dessus. Les pics restants correspondent tous à la famille de plans (100) de γ CoV_2O_6 . Ces résultats sont semblables à ceux décrits pour le dépôt sur Pt (111) / YSZ (111). Les ϕ scans réalisés pour les pics {110} du TiO_2 et {220} du Pt correspondent à la description faite ci-dessus. Le ϕ scan réalisé pour les pics {20-1} de γ CoV_2O_6 présente une périodicité de 60° tout comme pour le dépôt sur Pt (111) monocristallin. Ceci confirme que l'introduction d'un second variant du Pt n'entraîne pas l'apparition de nouveaux variants de γ CoV_2O_6 .

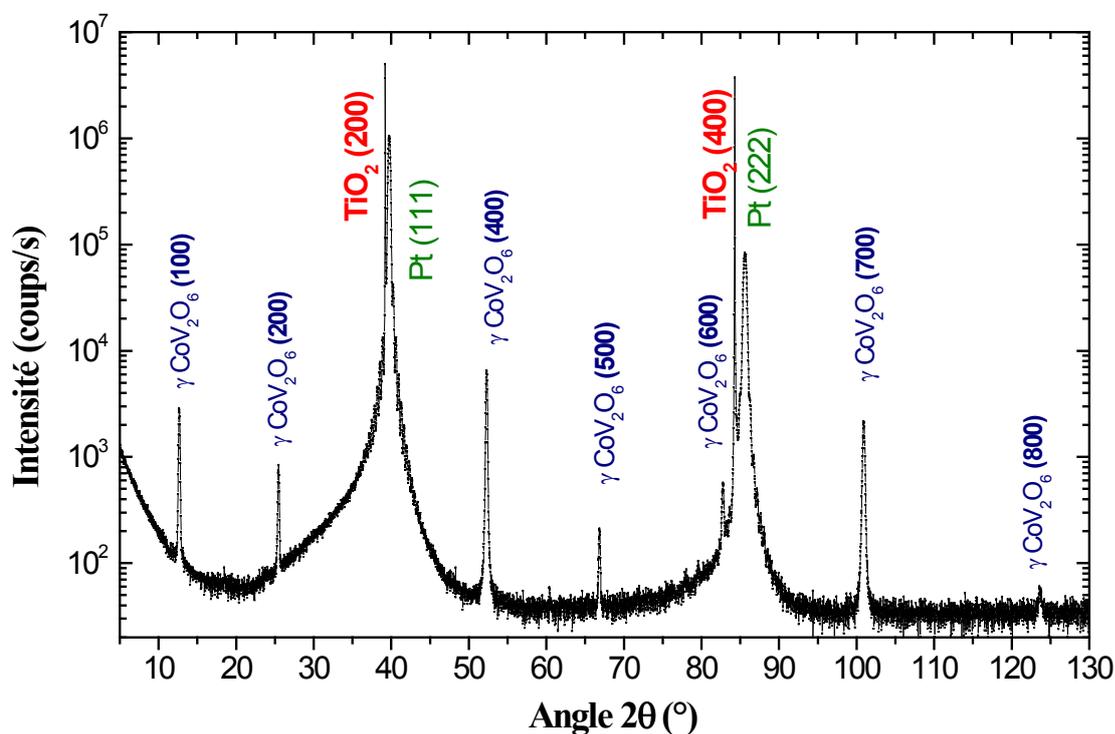


Figure 74 : Diffractogramme de rayons X d'un film de γ CoV_2O_6 déposé à 600°C sous $0,1$ mbar d' O_2 mettant en évidence une croissance orientée (100) de γ CoV_2O_6 sur Pt (111) / TiO_2 (100).

La mesure de *rocking curve* du pic (111) du platine (*cf.* Figure 76) confirme la faible désorientation du platine ($0,12^\circ$). La désorientation mesurée sur le pic (400) de γ CoV_2O_6 est

de $0,18^\circ$ alors qu'elle était, pour un dépôt sur substrat d'YSZ, de $0,56^\circ$. Il est évident que la qualité de la couche inférieure influence celles des couches supérieures.

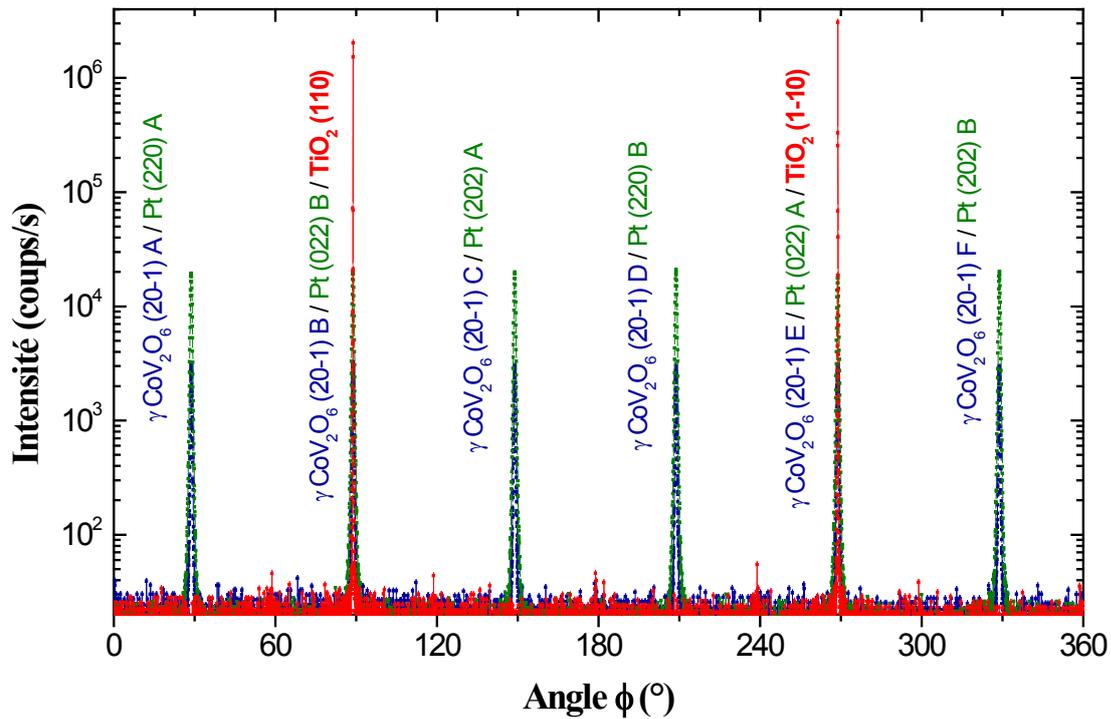


Figure 75 : ϕ scan de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ $\{20\bar{1}\}$ (bleu), Pt $\{220\}$ (vert) et TiO_2 $\{110\}$ (rouge) montrant une périodicité de 60° pour $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ et Pt (multivariant) et de 120° pour TiO_2 (monocristallin).

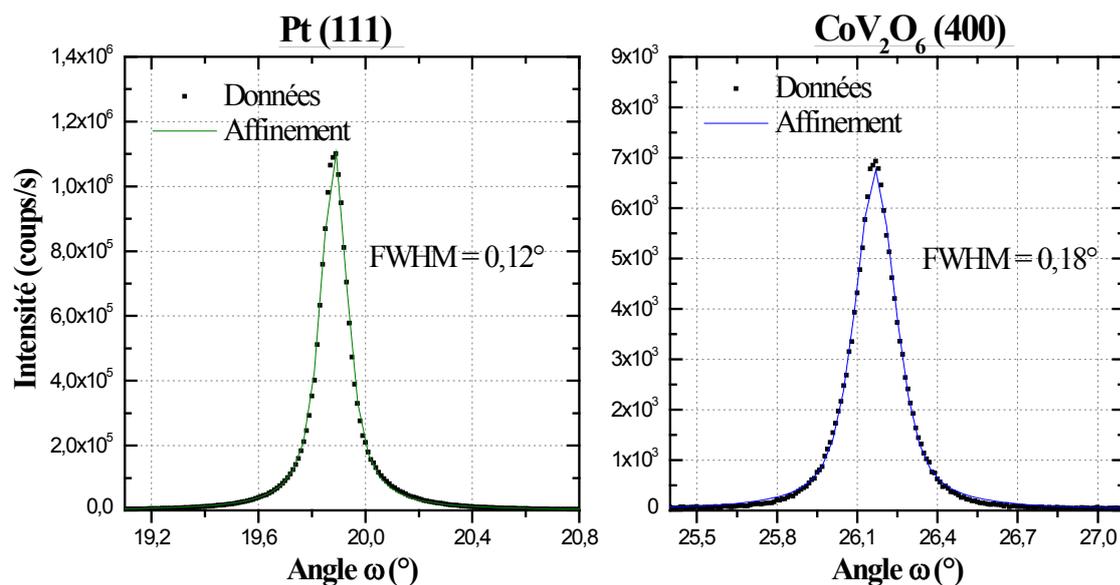


Figure 76 : Rocking curves de Pt (111) (à gauche en vert) et γ CoV_2O_6 (400) (à droite en bleu) pour un dépôt de CVO/Pt/ TiO_2 (100).

5.4. État de surface

La mesure des propriétés de transport nécessite des films homogènes et plats. C'est pourquoi la morphologie du film de CoV_2O_6 déposé sur du Pt a été observée par des mesures MEB et AFM. Les mesures présentées ci-dessous ont été réalisées sur un dépôt du type γ CoV_2O_6 (~100 nm) / Pt (~20 nm) / TiO_2 et sont également représentatives des observations réalisées sur substrats d'YSZ.

Le premier constat est l'inhomogénéité du film (cf. Figure 77) avec une rugosité globale (à grande échelle) de 13 nm rms. Des îlots homogènes de quelques μm de diamètres sont mis en évidence aussi bien par MEB que par AFM. La rugosité rms d'un îlot mesurée par AFM est faible et de l'ordre de 3 nm. Les îlots sont connectés entre eux par des zones très rugueuses faisant penser à un démouillage du film sur le platine. Cela pourrait également être un moyen de relâcher les contraintes, si petites soient-elles. Les six variants (au lieu de deux) de structure triclinique ont sûrement aussi plus de mal à s'agencer entre eux. Les points blancs, observés au MEB en mode composition, mettent en évidence des éléments plus lourds. La densité électronique du platine étant plus élevée que la densité électronique moyenne de CoV_2O_6 , ces points blancs mettent clairement en évidence la présence de porosités dans ces zones rugueuses qui peuvent aller sur toute l'épaisseur de la couche de CoV_2O_6 .

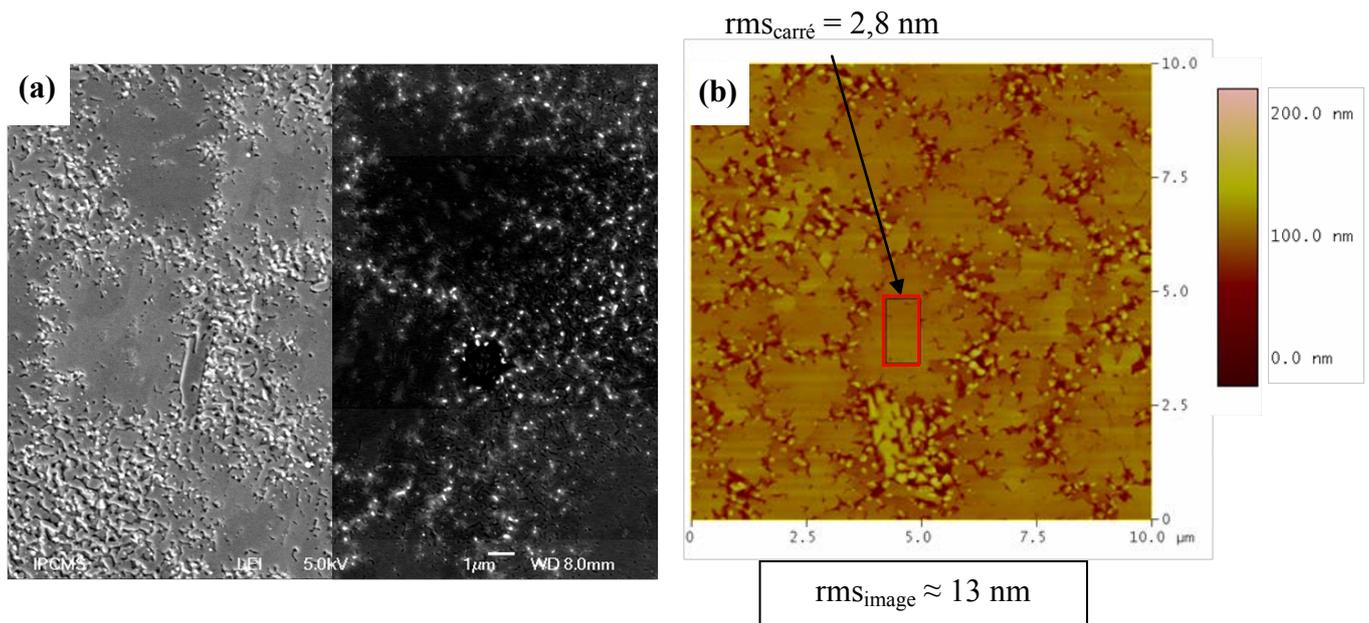


Figure 77 : (a) Images MEB en mode LEI (contraste topologique) à gauche et en mode composition (contraste chimique) à droite. (b) Mesure AFM du même dépôt de γ CoV_2O_6 sur Pt/TiO_2 . Un dépôt inhomogène constitué d'îlots est mis en évidence.

La présence de telles porosités est rédhibitoire pour des mesures de transport car l'électrode supérieure déposée sur le CoV_2O_6 risque très fortement de rentrer par endroit en contact direct avec l'électrode inférieure au travers de ces porosités, générant des courts-circuits. A l'heure actuelle, nous n'avons pas encore trouvé de conditions permettant un dépôt homogène autorisant des mesures de transport dans des couches minces de γ CoV_2O_6 . Plusieurs pistes sont envisagées pour améliorer le dépôt, telles qu'une fine couche d'accroche ou un changement plus radical pour une électrode autre qu'en platine. Les très bons dépôts obtenus pour des couches, uniquement de γ CoV_2O_6 , sur TiO_2 (100) nous permettent néanmoins d'être confiant quant à la faisabilité de cette architecture.

6. Propriétés magnétiques d'un film à six variants

Malgré l'état de surface des dépôts sur platine, des mesures d'aimantation ont été réalisées pour étudier l'influence de six variants orientés à 60° les uns des autres (au lieu des deux à 180° pour des couches déposées directement sur le substrat de TiO_2). Les mesures ont été réalisées sur un échantillon de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6 / \text{Pt} (111) / \text{TiO}_2(100)$ car la plus faible désorientation a été observée dans cette configuration.

Par commodité les mesures d'aimantation sont repérées par rapport aux axes du substrat TiO_2 . Elles ont été réalisées le long des directions $[010]$ et $[001]$ (cf. Figure 78) et sont rapportées en figure 79. Des comportements différents sont observés selon les deux directions avec, dans les deux cas, de multiples sauts d'aimantation sur la courbe de première aimantation. Ces comportements, dépendant de la direction d'une part, ainsi que des sauts d'aimantation déjà présentés d'autre part, peuvent être expliqués par la présence des six variants de $\gamma \text{CoV}_2\text{O}_6$ orientés à 60° les uns des autres (cf. Figure 78).

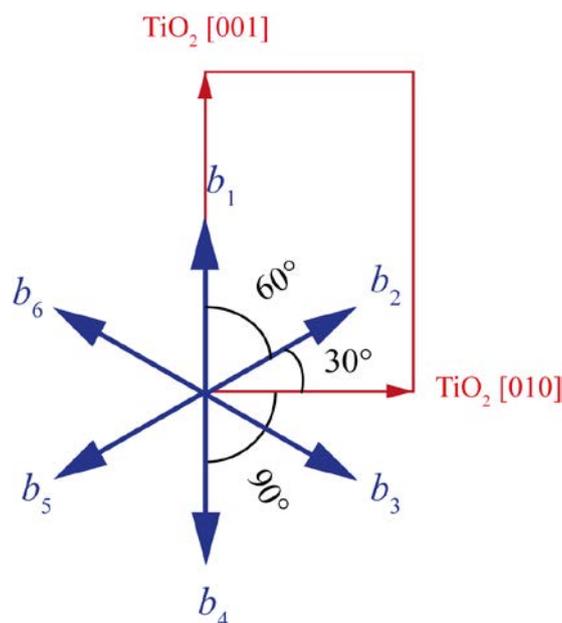


Figure 78 : Schéma de la direction de facile aimantation b_i des différents variants par rapport au substrat.

Lors des mesures le long de l'axe $[001]$ de TiO_2 (cf. Figure 78), deux des six directions de facile aimantation se trouvent parallèles au champ appliqué. Ces deux variants se

comportent donc comme il a été précédemment décrit pour γ CoV₂O₆ soumis à un champ magnétique le long de son axe de facile aimantation, à savoir, des sauts d'aimantation pour les champs critiques H_1 et H_2 . Les axes de facile aimantation des quatre variants restants forment un angle de 60° avec le champ appliqué. En faisant les mêmes approximations que pour le modèle développé pour une poudre « aléatoire » (page 58), l'équation 6 définit que, pour un angle de 60° avec le champ magnétique, un champ double est nécessaire pour changer d'état magnétique. Ces quatre variants présenteraient alors des sauts d'aimantation pour des champs de $2H_1$ et $2H_2$. Enfin, le second changement d'état magnétique s'effectue sur le matériau massif pour un champ environ deux fois plus grand que celui nécessaire pour le premier changement d'état, d'où $2H_1 \approx H_2$. Trois sauts d'aimantation devraient donc être observés pour des champs de H_1 , $2H_1 \approx H_2$ et $4H_1 \approx 2H_2$. En comparant cela aux données expérimentales (*cf.* Figure 79 en noir), et plus particulièrement à la dérivée de la courbe de première aimantation où trois sauts d'aimantation sont observés pour des champs d'environ 0,3, 0,6 et 1,2 T, il s'avère que les mesures sont en parfait accord avec le modèle présenté plus haut.

Pour les mesures le long de l'axe [010] du TiO₂ (*cf.* Figure 78), aucun variant n'a son axe de facile aimantation parallèle au champ appliqué. En revanche deux variants ont leur axe facile perpendiculaire au champ. Ils présentent donc le comportement de γ CoV₂O₆ soumis à un champ magnétique le long de son axe de difficile aimantation, à savoir, aucun saut d'aimantation. Les quatre variants restants forment un angle de 30° entre le champ appliqué et leur direction de facile aimantation. Toujours d'après l'équation 6, ils devraient présenter des changements d'états magnétiques pour des champs de $2/\sqrt{3} H_1 \approx 1,16H_1$ et $1,16H_2$. Encore une fois, ceci est proche de ce qui est observé pour les mesures expérimentales (*cf.* Figure 79 en rouge).

A cause de l'état de surface du film, l'épaisseur n'a pu être mesurée et donc l'aimantation massique non plus. Les observations sont donc qualitatives. Nous observons sur la courbe de première aimantation que l'aimantation maximum atteinte suivant la direction [010] de TiO₂ est plus faible que suivant [001]. En s'appuyant sur l'équation 4 (page 61) et en considérant une aimantation nulle selon l'axe de difficile aimantation et des moments magnétiques toujours le long de l'axe de facile aimantation (cas le plus proche de la réalité pour la gamme de champ mesurée), l'échantillon atteint une aimantation de $2/3 M_{sat}$ et de $M_{sat}/\sqrt{3}$ le long des axes [001] et [010] de TiO₂ respectivement. M_{sat} est l'aimantation à

saturation du matériau (non atteinte dans la gamme de champ étudiée). Ceci explique bien la différence observée.

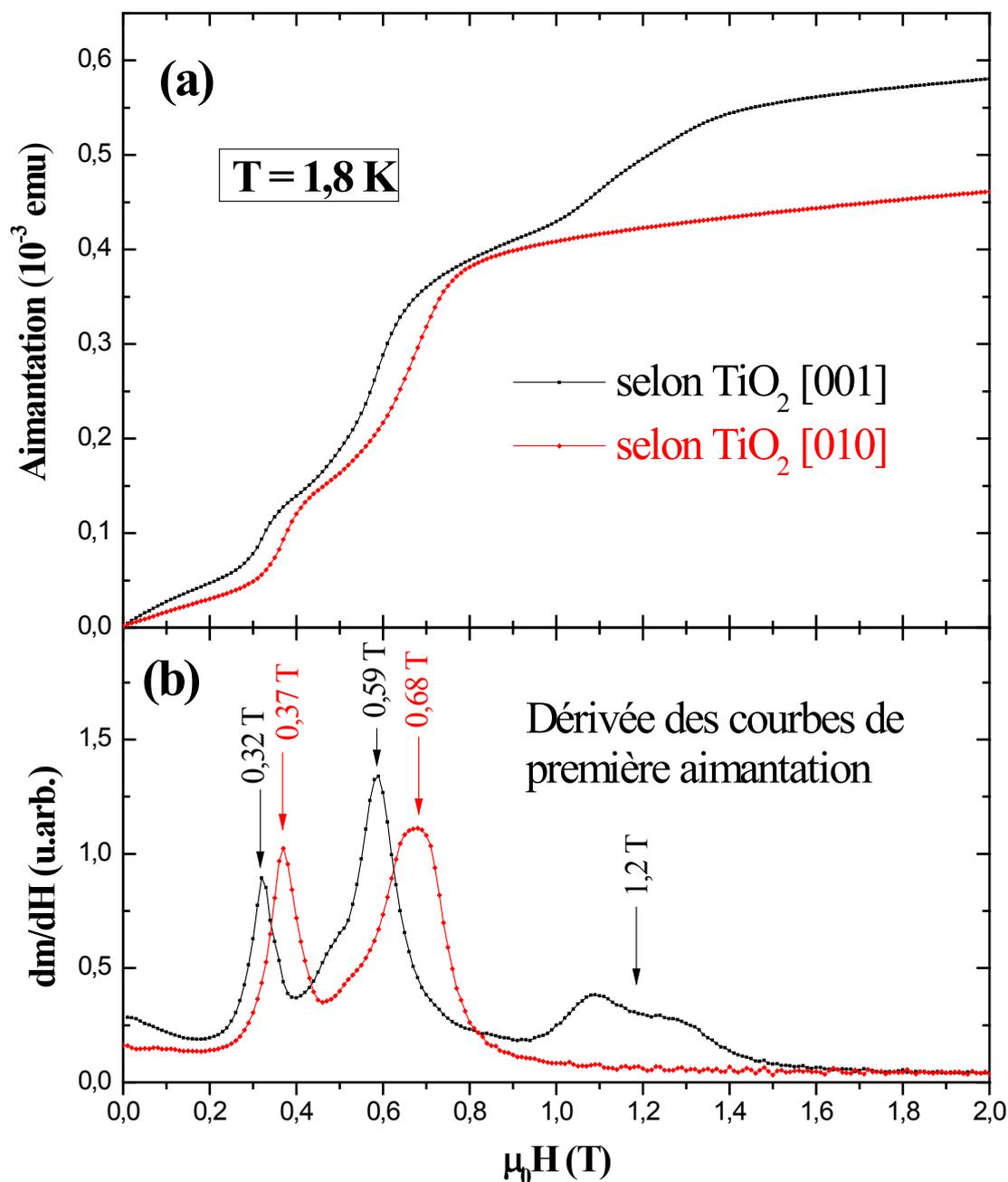


Figure 79 : (a) Courbes de première aimantation enregistrées à 1,8 K sur une couche de γ CoV₂O₆ / Pt / TiO₂ le long des axes [001] (noir) et [010] (rouge) de TiO₂. (b) Dérivées des différentes courbes de première aimantation.

Il est intéressant de noter qu'il est possible de créer de nouveaux sauts d'aimantation en multipliant les variants. Ces sauts d'aimantation sont donc créés « artificiellement » par une architecture simple, composée d'une seule couche mince. Contrairement aux vannes de

spin classiques où plusieurs couches magnétiques sont nécessaires pour obtenir plusieurs plateaux d'aimantation [9]. Ces plateaux d'aimantation supplémentaires par rapport au matériau massif sont ici créés grâce à la très forte anisotropie du matériau et aux plateaux d'aimantation déjà existants, dus aux frustrations magnétiques.

7. Conclusions pour le dépôt de couches minces

Ces résultats sont encourageants et montrent qu'il est possible de déposer, en ne présentant que deux variants, des films de γ CoV_2O_6 de très bonne qualité cristalline sur TiO_2 (100). Les conditions optimales de dépôt sont de 600 °C pour une pression de 0,1 mbar d' O_2 . Pour une température inférieure, le film cristallise moins bien. Pour une température supérieure, une dégradation de l'état de surface est observée. Nous notons que la phase γ est présente jusqu'à 750 °C. Au-delà, du $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ est déposé sans former, à aucun moment, la phase α du CoV_2O_6 . Pour une pression partielle en O_2 inférieure à 0,1 mbar, une autre phase apparaît alors que pour une pression totale plus élevée, une dégradation de l'état de surface est observée.

Quelle que soit l'épaisseur des films, les courbes d'aimantation en fonction de la température montrent une température de Néel d'environ 7 K. Cependant, la taille des cristallites est limitée à environ 40 à 45 nm, modifiant de fait les propriétés magnétiques et allant jusqu'à estomper le plateau à un tiers de la saturation. L'état antiferromagnétique est toujours présent, bien qu'il tend à disparaître au profit d'une phase paramagnétique pour les couches les plus fines. En revanche, l'état ferromagnétique est peu affecté et est constamment atteint pour un champ supérieur à 0,6 T. Il est donc nécessaire de déposer des couches d'au moins 90 nm d'épaisseur (ou des cristallites supérieur à 40 nm) pour qu'au moins deux états magnétiques (antiferro- et ferromagnétique) soient disponibles pour des champs raisonnablement élevés (Jusqu'à 0,6 T).

Nous avons également montré qu'un dépôt sur une électrode conductrice de platine est possible du point de vue cristallin. Malheureusement, l'état de surface de ces dépôts ne permet pas de compléter l'architecture pour la réalisation de mesures de transport sans risquer de créer des courts-circuits. Les résultats obtenus pour des films de γ CoV_2O_6 démontrent la faisabilité d'un dépôt peu rugueux. Des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de trouver les conditions permettant le dépôt homogène sur une électrode conductrice. Plusieurs pistes sont envisagées telles qu'une fine couche d'accroche ou un changement plus radical pour une électrode autre qu'en Pt.

Conclusions et perspectives

1. Conclusions générales

Ces travaux avaient deux principales ambitions. Le premier objectif a été de mieux comprendre les propriétés magnétiques de α ainsi que de γ CoV_2O_6 qui avaient été, jusque-là, très peu étudiées. Le second objectif consistait à synthétiser ce matériau sous forme de couches minces dans le but d'observer des propriétés de transport.

1.1. Phase α

Des poudres de α CoV_2O_6 ont été aisément obtenues par voie céramique. Des monocristaux ont également été synthétisés par une croissance sous flux. Les analyses structurales effectuées par DRX et par diffraction de neutrons sur les poudres sont en accord avec les différents travaux rapportés dans la littérature [21, 23]. Les propriétés magnétiques de α CoV_2O_6 ont été étudiées à la fois sur les poudres et sur les monocristaux. Nous avons montré, qu'à condition d'aligner préalablement la poudre sous un champ magnétique, il est possible de reproduire les mêmes résultats que ceux obtenus sur des monocristaux selon la direction de facile aimantation. Nous avons d'ailleurs développé un modèle simple permettant d'expliquer les courbes d'aimantation pour une poudre non orientée : les grains sont dans des états magnétiques différents en fonction de leur orientation et du champ magnétique appliqué. Les mesures le long de l'axe de facile aimantation en fonction du champ à 5 K montrent trois plateaux d'aimantation correspondant à des états antiferro-, ferri-, et ferromagnétique. L'existence de ces différents plateaux a été attribuée à une compétition d'interactions entre les atomes magnétiques entraînant de la frustration magnétique. L'état antiferromagnétique est caractérisé par une température de Néel de 15 K et un vecteur de propagation $k_{\text{AF}} = (1, 0, \frac{1}{2})$. L'état ferrimagnétique correspond (à l'amplitude des moments près) à un vecteur de propagation $k_{\text{Fi}} = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ alors que l'état ferromagnétique correspond à une structure magnétique à saturation où tous les moments magnétiques pointent dans la même direction. Le moment magnétique affiné par diffraction de neutrons est perpendiculaire aux chaînes magnétiques et se situe dans le plan (ac) à environ $121,4^\circ$ de l'axe a , selon la direction de compression des octaèdres de CoO_6 . Des plateaux d'aimantation supplémentaires ont également été mis en évidence lorsque la température est abaissée à 1,8 K, aussi bien sur

poudre que sur monocristaux, bien que les transitions entre ces plateaux soient plus marquées dans le second cas. Les mesures d'aimantation réalisées sur les monocristaux montrent conformément aux travaux de He *et al.* [2] une très forte anisotropie magnétique. En effet, l'aimantation est très faible lorsque le champ est appliqué le long de l'axe de difficile aimantation et nous avons été en mesure de déterminer la constante d'anisotropie uniaxiale $K_u = 4,5 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$. Il est aussi important de noter que l'aimantation à saturation est de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ et est attribuée à un très fort et inhabituel moment orbital de $1,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$.

Ces résultats expérimentaux ont été appuyés par des calculs *ab initio* visant à déterminer les énergies de couplage. Ils confortent le modèle expliquant ces transitions entre les états magnétiques par une compétition entre les différents couplages conduisant à des frustrations magnétiques. Ces calculs sont d'ailleurs en très bon accord avec l'expérience car ils convergent vers un moment magnétique total de $4,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ à environ 120° par rapport à l'axe a avec un moment orbital de $1,5 \mu_B/\text{Co}^{2+}$.

1.2. Phase γ

Des poudres et des monocristaux de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ ont également été synthétisés avec succès. Les analyses structurales par DRX et par diffraction de neutrons réalisées sur ces échantillons montrent une structure moins symétrique que pour la phase α . Ceci est en accord avec la structure déjà déterminée par Müller-Buschbaum et Kobel [24]. Les mesures d'aimantation sur les monocristaux mettent en évidence une très forte anisotropie magnétique. Contrairement à la phase α , la phase γ a son axe de facile aimantation le long des chaînes magnétiques. Le long de cet axe, des plateaux d'aimantation correspondant à trois états magnétiques distincts antiferro-, ferri- et ferromagnétique, séparés par des sauts d'aimantation abrupts, peuvent être mis en évidence à 1,8 K. Le même comportement est observé sur une poudre alignée à la différence que les sauts d'aimantation sont bien moins abrupts que dans le cas d'un monocristal. L'état fondamental antiferromagnétique, caractérisé par une température de Néel de 7 K, est plus complexe que celui de la phase α car il est régi par deux vecteurs de propagation $k_{AF1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $k_{AF2} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. Les états ferri- et ferromagnétique semblent n'être décrits que par un seul vecteur de propagation, à savoir $k_{F1} = (\frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3})$ et $k_F = (0, 0, 0)$, respectivement. Ces sauts d'aimantation sont probablement liés à une compétition entre les différents couplages conduisant à des frustrations magnétiques comme pour la phase α . Cependant, la connaissance pour l'instant incomplète des différentes

structures magnétiques et les trop faibles différences d'énergie entre les configurations magnétiques possibles pour être déterminés par calcul *ab initio*, ne nous permettent pas de confirmer cette hypothèse. De plus, la saturation n'est pas totalement atteinte dans la gamme de champ mesurée, que ce soit sur un monocristal ou sur une poudre. Le modèle décrivant l'aimantation d'une poudre non alignée nous permet néanmoins de déterminer une valeur de l'aimantation à saturation de $3,2 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ et donc aussi à la constante d'anisotropie uniaxiale $K_u = 1,0 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Ces deux phases polymorphes présentent donc un certain nombre de similitudes comme par exemple les plateaux d'aimantation (dont un est situé à un tiers de l'aimantation à saturation) et la forte anisotropie uniaxiale. Par contre, la phase α présente un très fort moment orbital là où celui de la phase γ est faible, vraisemblablement à cause de distorsions différentes présentes au niveau des octaèdres CoO_6 . De plus, l'axe de facile aimantation de $\alpha \text{ CoV}_2\text{O}_6$ est perpendiculaire aux chaînes magnétiques alors que celui de la phase γ est situé le long des chaînes magnétiques.

1.3. Couches minces

Des couches minces de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ de très bonne qualité cristalline ont pu être déposées sur des substrats de $\text{TiO}_2(100)$ avec la relation d'épitaxie $[010] \text{ TiO}_2(100) \parallel [00\pm 1] \gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6(100)$. Ces dépôts ne présentent que deux variants orientés à 180° l'un de l'autre, laissant ainsi l'axe de facile aimantation commun aux deux variants. Les conditions optimales de dépôt sont de 600°C pour une pression de $0,1 \text{ mbar}$ d' O_2 . Pour une température inférieure, le film cristallise moins bien. Pour une température supérieure, une dégradation de l'état de surface est observée. Nous notons que la phase γ est présente jusqu'à 750°C . Au-delà de cette température, du $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ est déposé sans former à aucun moment la phase α du CoV_2O_6 à cause des contraintes induites par le substrat. Pour une pression partielle en O_2 plus faible que $0,1 \text{ mbar}$, une autre phase apparaît, alors que pour une pression totale plus élevée, une dégradation de l'état de surface est observée.

Quelle que soit l'épaisseur des dépôts entre 15 et 400 nm , la température de Néel ne varie que très peu. En revanche, la taille limitée des cristallites modifie les propriétés magnétiques estompant le plateau à un tiers de la saturation. Ceci est plus précisément lié à la faible taille des cristallites (45 nm pour un film de 400 nm d'épaisseur). Le plateau d'aimantation de l'état ferromagnétique est toujours atteint pour des champs supérieurs à

0,6 T. L'état antiferromagnétique tend à disparaître au profit d'un comportement paramagnétique pour des films inférieurs à 90 nm d'épaisseur (taille des cristallites inférieure à 40 nm). Les films doivent donc faire au moins une centaine de nanomètres d'épaisseur afin de présenter deux états magnétiques, antiferro- et ferromagnétique, distincts.

Le caractère particulièrement résistif de ces dépôts nous oblige à considérer une architecture « courant perpendiculaire au film » afin de réaliser des mesures de transport. Un film mono- ou bivariant de Pt (111) a été choisi comme électrode inférieure. Nous avons montré qu'un dépôt sur une telle électrode est possible du point de vue cristallin. La très bonne concordance des paramètres de maille permet un dépôt épitaxié décrit par la relation $\{11\bar{2}\} \text{ Pt (111)} \parallel [00\pm 1] \gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6 (100)$. Malheureusement, l'état de surface inhomogène ne permet pas de compléter l'architecture pour la réalisation de mesures de transport sans risquer de créer des courts-circuits.

En revanche, le dépôt sur Pt (111), présentant six variants de $\gamma \text{ CoV}_2\text{O}_6$ orientés à 60° les uns des autres, entraîne une répartition de l'axe de facile aimantation selon trois directions discrètes. Cela, combiné à la forte anisotropie uniaxiale, a pour effet de générer des plateaux d'aimantation supplémentaires sur la courbe d'aimantation.

2. Perspectives

Ces travaux ne sont pas une finalité en soi et comme cela a été souligné à plusieurs reprises, des zones d'ombre subsistent et de nouvelles interrogations apparaissent au vu des découvertes. De nouvelles propriétés ont été mises en lumière, telles que les plateaux d'aimantation supplémentaires apparaissant à 1,8 K pour le α CoV_2O_6 (*cf.* Figure 16 page 57). La très forte anisotropie uniaxiale, autant pour α que pour γ CoV_2O_6 , limite la compréhension des propriétés par des mesures de diffraction de neutrons sur poudre sous champ magnétique. Ceci montre la nécessité de réaliser de futures analyses sur des monocristaux. Un monocristal suffisamment grand serait nécessaire pour effectuer des mesures de diffraction de neutrons afin de comprendre le comportement de la structure magnétique dans le cas des plateaux d'aimantation supplémentaires de α CoV_2O_6 . Ceci est également vrai pour la phase γ où des mesures de diffraction de neutrons sur monocristal serviraient à confirmer le second vecteur de propagation à l'état fondamental. Cela permettrait aussi de savoir si ce second vecteur de propagation existe toujours dans l'état ferrimagnétique.

Le dépôt en couches minces épitaxiées de γ CoV_2O_6 pourrait être une alternative aux monocristaux en terme d'analyses complémentaires (plus faciles à manipuler, orienter, *etc.*). Les différences observées, liées à la taille moyenne des cristallites, sont cependant un frein et il serait intéressant et nécessaire de chercher à augmenter cette taille afin de retrouver les sauts d'aimantation très abrupts du matériau massif. Le premier objectif serait tout d'abord de déposer un film homogène et épitaxié sur une électrode conductrice. Les dépôts peu rugueux obtenus pour des films de γ CoV_2O_6 sur TiO_2 (100) démontrent la faisabilité de cet objectif. Les pistes envisagées consistent à déposer une couche d'accroche ou à changer d'électrode conductrice. Enfin, il est nécessaire de trouver un autre substrat permettant une meilleure épitaxie avec la phase α qu'avec la phase γ , avec le moins de variants possibles, afin de réussir à déposer également α CoV_2O_6 sous forme de couches minces.

Annexes

A. Structures des composés de la famille MV₂O₆

Nous avons étudié, durant cette thèse, le α et le γ CoV₂O₆ faisant partie de la famille des composés MV₂O₆. Comme il a été expliqué page 29, ces composés peuvent adopter plusieurs structures : brannerite, pseudo-brannerite, colombite et structure NiV₂O₆. À titre indicatif, les différentes structures et paramètres de maille de chacun de ces composés sont présentés dans le tableau suivant :

Composé MV ₂ O ₆	Groupe d'espace	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Structure	Rayon ionique M ²⁺ [71]
α CoV ₂ O ₆ [45]	C 2/m / C m / C 2	9,254(1)	3,354(1)	6,621(1)	90,00	111,63(1)	90,00	Brannerite	0,745
α MnV ₂ O ₆ [25]	C 2/m / C m / C 2	9.310(3)	3.535(2)	6.753(2)	90,00	112.58(1)	90,00	Brannerite	0,830
ZnV ₂ O ₆ [48]	C 2	9,242(8)	3,526(3)	6,574(6)	90,00	111,20(15)	90,00	Brannerite	0,740
α MgV ₂ O ₆ [25]	C 2/m / C m / C 2	9.284(1)	3.491(1)	6.731(1)	90,00	111.74(1)	90,00	Brannerite	0,720
β CdV ₂ O ₆ [48]	C 2/m / C m / C 2	9,365	3,568	6,956	90,00	112,6	90,0	Brannerite	0,95
α HgV ₂ O ₆ [48]	C 2/m / C m / C 2	9,580(5)	3,644(3)	6,655(6)	90,00	107,13(15)	90,00	Brannerite	1,02
α CuV ₂ O ₆ [72]	C -1	9.168(5)	3.543(3)	6.478(7)	92.25(8)	110.34(7)	91.88(6)	Brannerite triclinique	0,730
CaV ₂ O ₆ [73]	C 2/m / C m / C 2	10.060	3.673	7.038	90,00	104.8	90,00	Pseudo-brannerite	0,100
β MgV ₂ O ₆ [25] (560 °C)	C 2/m / C m / C 2	9.695(3)	3.574(2)	6.854(2)	90,00	102.29(1)	90,00	Pseudo-brannerite	0,72

Annexes A - Structures des composés de la famille MV₂O₆

Composé MV ₂ O ₆	Groupe d'espace	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Structure	Rayon ionique M ²⁺ [71]
β MnV ₂ O ₆ [25] (600 °C)	C 2/m / C m / C 2	9,783(3)	3,598(1)	6,908(2)	90,00	102,73(1)	90,00	Pseudo- brannerite	0,830
α CdV ₂ O ₆ [25] (250 °C)	C 2/m / C m / C 2	9,837(4)	3,618(1)	7,020(4)	90,0	103,58(2)	90,00	Pseudo- brannerite	0,95
β CuV ₂ O [74] (250 °C)	C 2/m / C m / C 2	9,27(1)	3,548(4)	6,525(6)	90,00	108,8(1)	90,00	Brannerite	0,73
γ CoV ₂ O ₆	P -1	7,180(1)	8,898(1)	4,812(1)	90,27(1)	93,68(1)	102,20(1)	Structure NiV ₂ O ₆	0,745
NiV ₂ O ₆ [49]	P -1	7,128(5)	8,820(5)	4,793(3)	90,24(6)	94,10(6)	102,15(6)	Structure NiV ₂ O ₆	0,69
β HgV ₂ O ₆ [48]	P bca	14,43(1)	5,894(5)	4,925(5)	90,00	90,00	90,00	Colombite	1,02
PbV ₂ O ₆ [75]	P nma	9,77(1)	3,684(4)	12,71(2)	90,00	90,00	90,00		0,119

B. Avantages offerts par les monocristaux

Bien que la résolution de structure sur poudre ait considérablement progressé ces dernières décennies, historiquement la résolution de structure s'est d'abord faite sur des monocristaux car elle présente de nombreux avantages :

- Ils sont par définition monophasés, évitant les problèmes de phases parasites.
- Les raies mesurées ne se recouvrent pas et on mesure ainsi l'intensité avec une très bonne précision. Cette intensité est également bien plus importante que pour les poudres autorisant des volumes de matière mesurés plus petits.
- On peut mesurer un grand nombre de raies améliorant la statistique et ainsi la précision des paramètres affinés.
- La détermination du groupe d'espace se fait sans ambiguïté dans la plupart des cas car chaque pic peut être localisé précisément dans un espace réciproque en trois dimensions contrairement aux mesures sur poudres où ces trois dimensions sont compressées sur une seule (perte d'information).
- Pas de problèmes d'orientation préférentielle.
- D'un point de vue plus général les monocristaux permettent de déterminer l'anisotropie des propriétés physiques du matériau.

En contrepartie, la synthèse de monocristaux est moins aisée et souvent plus laborieuse. Les mesures peuvent aussi être moins évidentes à mettre en place. Certaines expériences telles que la diffraction de neutrons réclame la synthèse de gros cristaux, supérieurs à 1 mm³, ce qui est d'autant plus difficile.

C. Diffraction des rayons X sur couches minces : description du diffractomètre texture Smartlab Rigaku

Le diffractomètre Smartlab Rigaku dont dispose l'IPCMS est un diffractomètre texture, adapté à l'étude des couches minces. Il est équipé d'une source au Cu (9 kW) monochromatée par une succession de deux monocristaux de Ge orientés (220). Un dispositif nous permet de sélectionner en fonction du besoin, soit un faisceau de rayons X parallèles, adapté à la mesure d'objets texturés ou épitaxiés, soit un faisceau divergent pour une configuration Bragg-Brentano adapté à l'étude des poudres. Les mesures sur poudre sont semblables à ce qu'on retrouve sur la plupart des diffractomètres fonctionnant dans cette géométrie.

Cette partie présente la géométrie de ce diffractomètre dans un premier temps, puis détaille certains types de mesures évoquées dans ce manuscrit lors de l'étude des dépôts en couches minces (θ - 2θ , *rocking curve*, ϕ scan, etc.) dans un second temps. Enfin il sera expliqué, dans un cas plus général, comment atteindre un nœud du réseau réciproque.

C.1. Géométrie

Le diffractomètre possède cinq axes de rotation (ω , 2θ , χ , ϕ et $2\theta\chi$). Le cinquième axe, $2\theta\chi$, décrit la rotation du détecteur autour de l'axe ϕ (pour $\chi = 0$). Il est réservé aux mesures en géométrie « *in plane* ». Les quatre autres axes sont représentés en figure 80 et sont typiques d'un instrument à quatre cercles.

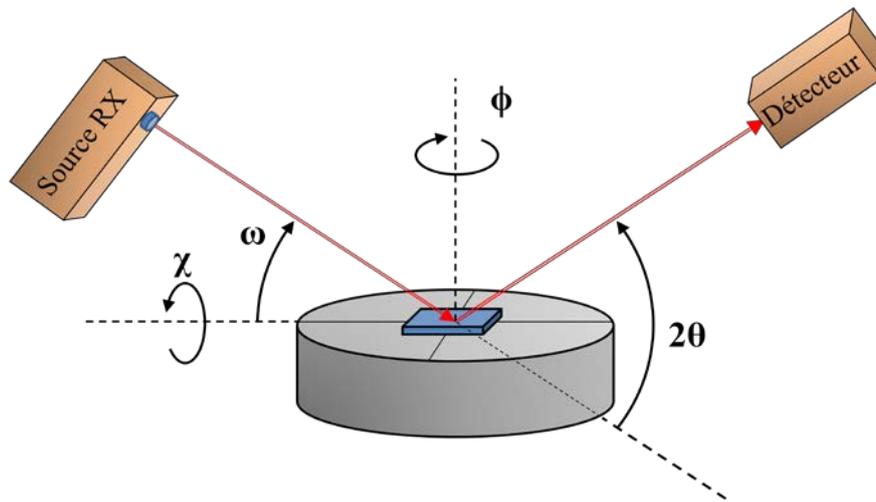


Figure 80 : Schéma du diffractomètre texture Smartlab Rigaku et des différents axes de rotation dont il dispose.

L'axe ω permet de choisir l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon en faisant tourner la source de rayons X autour de l'échantillon. L'axe 2θ permet le choix de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté en déplaçant le détecteur d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident. L'angle $\theta = 2\theta/2$ est aussi appelé angle de Bragg car il est directement lié à la distance interréticulaire des plans mesurés. L'axe 2θ est à la fois fixé sur l'axe ω et confondu avec ce dernier. Cela signifie que lorsqu'on change l'angle ω , l'angle entre la source et le détecteur reste constant (principe de la *rocking curve*). Si l'angle ω est en permanence égale à l'angle de Bragg ($\omega = 2\theta/2 = \theta$) on réalise la mesure des distances interréticulaires des plans parallèles à la surface (mesure en mode θ - 2θ). Cette configuration est classique des montages à deux cercles utilisés pour les mesures sur poudres. Ces deux axes sont normaux au plan de diffraction dans lequel se déplacent la source et le détecteur.

À cela viennent s'ajouter deux autres axes χ et ϕ . L'axe de rotation ϕ est normal à la surface de l'échantillon et permet une rotation à 360° . L'axe χ appartient au plan de diffraction et est perpendiculaire à l'axe ϕ . Il permet de basculer la surface de l'échantillon sur une gamme allant de -5° à 90° (à 0° l'échantillon est à plat alors qu'à 90° il est à l'horizontal). L'axe ϕ est d'ailleurs attaché à l'axe χ et bascule au même titre que la surface de l'échantillon.

Notons finalement que le vecteur de diffusion K (cf. Figure 81) est défini par le vecteur différence entre le vecteur diffusé et le vecteur incident. Il forme la bissectrice de l'angle entre la source, l'échantillon et le détecteur. Il y a diffraction lorsque le vecteur de diffusion intercepte un nœud du réseau réciproque. Pour mesurer un nœud du réseau

réciproque, il convient de ramener les plans correspondant en condition de diffraction. Il est ensuite possible de réaliser les mesures autour de cette position

A l'aide de l'ensemble de ces axes de rotation il est possible de mesurer tous les nœuds appartenant au demi-espace réciproque délimité par le plan du film.

C.2. Mesure « *in plane* »

Cette configuration permet de mesurer les nœuds du réseau réciproque se trouvant dans le plan de la couche, en d'autres termes, les plans perpendiculaires à la surface.

Dans la plupart des cas et à l'exception des composés présentant un groupe d'espace monoclinique ou triclinique, cette configuration permet de mesurer directement et indépendamment les paramètres de maille des axes cristallographiques se trouvant dans le plan du film. Dans les cas de films monocliniques ou tricliniques (comme pour CoV_2O_6), à cause des angles différents de 90° , le problème est plus compliqué et peu de nœuds du réseau réciproque, si ce n'est aucun, se trouvent dans le plan du film. De plus les paramètres de maille ne peuvent plus être calculés indépendamment. Il est alors plus intéressant de réaliser exclusivement des mesures hors du plan.

C.3. Mesure en mode θ - 2θ

Une mesure en mode θ - 2θ permet de mesurer l'ensemble des plans parallèles à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire les nœuds du réseau se trouvant le long de la normale à l'échantillon. Pour une poudre, cette mesure permet de déterminer l'ensemble des distances interréticulaires étant donné que les grains sont orientés aléatoirement et que tous les plans sont représentés. Par contre, la mesure d'une couche mince épitaxiée présente un nombre très limité de pics, en général, une famille de plans appartenant au film et une autre appartenant au substrat.

Cette mesure s'effectue en changeant l'angle 2θ et en fixant la valeur de l'angle $\omega = \theta$. De cette façon la source et le détecteur se déplacent de façon symétrique par rapport à la normale à l'échantillon (*cf.* Figure 81). En d'autres mots, la longueur du vecteur de diffusion varie tandis que sa direction est maintenue fixe.

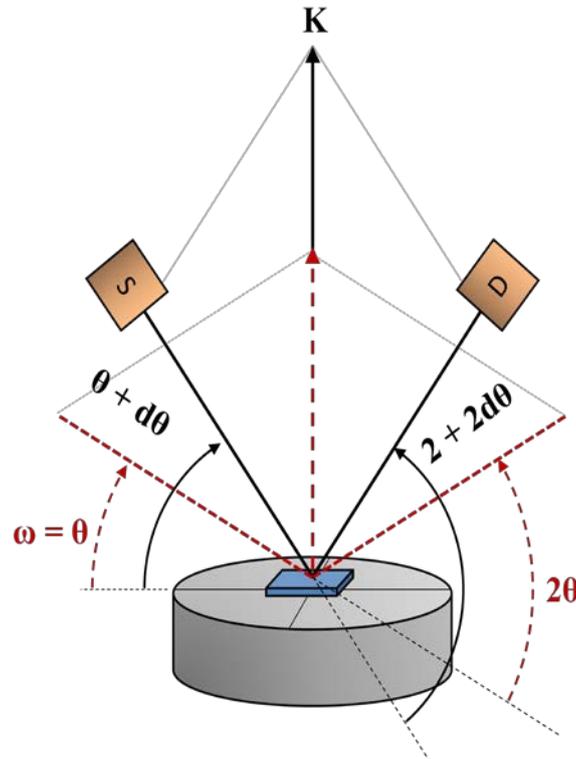


Figure 81 : Schéma d'une mesure en mode θ - 2θ . Les axes se déplacent de façon symétrique par rapport à la normale à la surface du film. Le vecteur de diffusion reste normal à la surface, seule sa longueur varie.

C.4. Mesure de rocking curve

La mesure de *rocking curve* permet de mesurer la distribution angulaire des plans présentant une même distance interréticulaire. La largeur à mi-hauteur du pic mesuré nous renseigne sur la désorientation du film. Plus petite est cette largeur à mi-hauteur, plus faible est la désorientation.

Cette mesure consiste en une variation de l'angle d'incidence ω tout en gardant 2θ fixe. C'est donc une variation de la direction du vecteur de diffusion dans le plan de diffraction tout en gardant sa longueur fixe. Certains diffractomètres maintiennent la source fixe par souci de simplicité technique et font tourner l'échantillon à la place. La mesure de *rocking curve* est alors réalisée par un basculement de l'échantillon, d'où aussi la dénomination « mesure en basculement ».

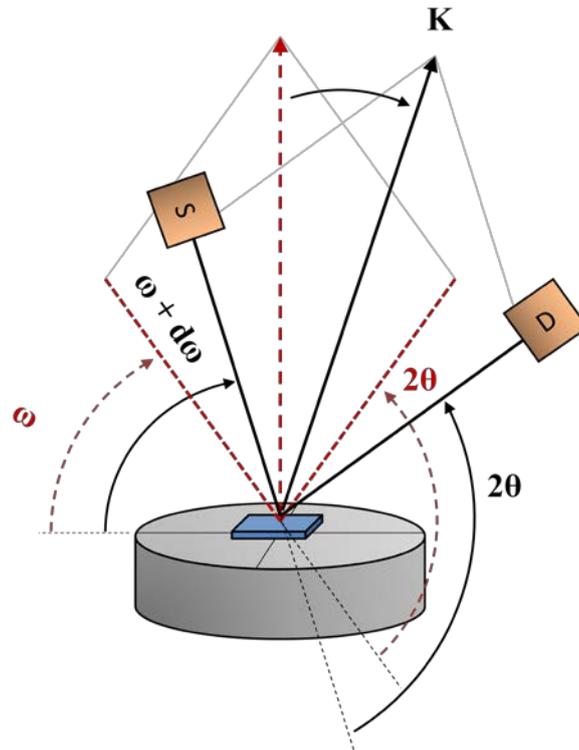


Figure 82 : Schéma d'une mesure de rocking curve. Rotation de l'axe ω tandis que 2θ est fixe. La longueur du vecteur de diffusion est constante, tandis que son orientation change.

C.5. Figure de pôle

La figure de pôle est une mesure de l'orientation des plans présentant une même distance interréticulaire dans l'ensemble du demi-espace réciproque accessible. Cette mesure peut être particulièrement utile pour démontrer une croissance texturée (présence d'un anneau sur la figure de pôle) ou pour rechercher l'orientation de plans dont on ne connaît que la distance interréticulaire par exemple.

Elle s'effectue en fixant l'angle de Bragg et en réalisant une succession de ϕ scans « symétriques » tout en incrémentant l'angle χ entre chacune des mesures. Il est ainsi possible de déterminer l'orientation spatiale de l'ensemble des plans présentant une même distance interréticulaire.

C.6. ϕ scan

Il n'est pas toujours nécessaire de réaliser une figure de pôle pour déterminer une épitaxie si on a une idée de l'angle entre le plan à mesurer et la surface de l'échantillon. Un ϕ scan est une mesure de l'ensemble des plans décrits par une même distance interréticulaire et un même angle entre le plan et la surface de l'échantillon. En réalisant ce type de mesures à la fois sur des plans du film et des plans du substrat, il est possible de déterminer l'épitaxie (à condition de pouvoir indexer les plans mesurés) comme dans le Chapitre III : 4.1 par exemple (cf. Figure 57).

Cette mesure consiste, une fois que le vecteur de diffusion intercepte un nœud du réseau réciproque, à faire tourner l'échantillon autour de l'axe ϕ (cf. Figure 83).

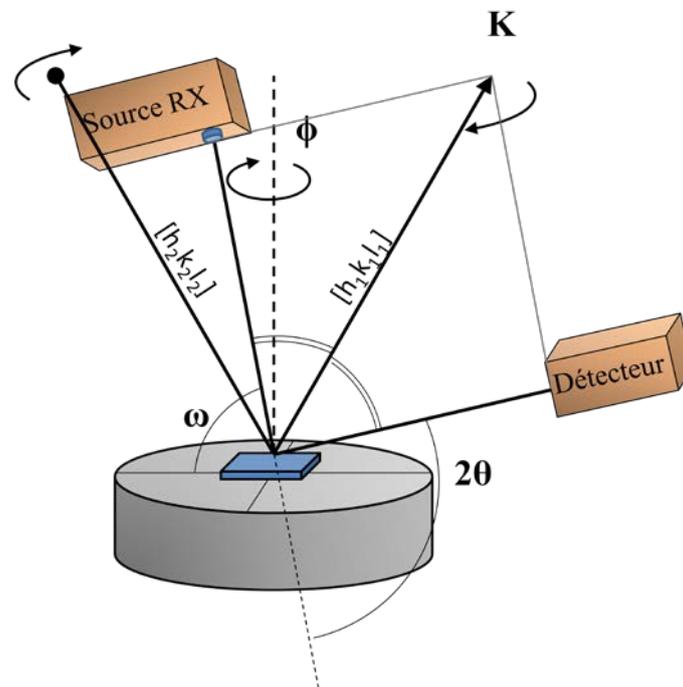


Figure 83 : Schéma d'un ϕ scan asymétrique. Par une rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon, les plans $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$ viennent successivement se placer en condition de diffraction. Le nombre de plans se plaçant de la sorte en condition de diffraction (nombres de pics) dépend de nombreux paramètres tels que le groupe d'espace, l'orientation et le nombre de variants du cristal observé.

C.7. Cas général pour atteindre un nœud dans le réseau réciproque

Lorsqu'on a une idée de la position d'un nœud dans le réseau réciproque, il faut pouvoir amener les plans correspondant en condition de diffraction pour réaliser une mesure (comme dans le cas du ϕ scan par exemple). Au minimum trois axes de rotation sont nécessaires pour cela. Nous décrivons ci-dessous comment y parvenir avec la contrainte $\chi = 0$, obligeant à réaliser des mesures « asymétriques » ($\omega \neq \theta$), ou en relâchant χ , permettant ainsi des mesures « symétriques » ($\omega = \theta$).

Pour des mesures hors du plan « asymétriques », les plans sont ramenés en condition de diffraction en fixant l'angle $\chi = 0^\circ$ et en n'utilisant que les angles ω , 2θ et ϕ . Le nœud est ramené dans le plan de diffraction par rotation de l'échantillon autour de l'axe ϕ . L'angle de Bragg est fixé à la valeur correspondant à la distance interréticulaire des plans en question. Enfin l'angle ω est ajusté de façon à ce que le vecteur de diffusion intercepte le nœud. L'angle ω est alors différent de θ , c'est pourquoi cette configuration est qualifiée d'asymétrique. Elle présente l'avantage (sur notre montage) de laisser l'échantillon à l'horizontale et il n'est donc pas nécessaire de le fixer (limite la contamination). En revanche, une partie du demi espace réciproque défini par le plan du film n'est pas accessible car pour des valeurs de ω trop élevées ou de 2θ trop faibles, le détecteur passe sous l'échantillon empêchant la mesure.

La solution pour accéder à la totalité du demi-espace réciproque consiste à réaliser des mesures hors du plan « symétrique », donc en fixant $\omega = \theta$. L'échantillon est pour cela tourné autour de l'axe ϕ jusqu'à ce que la normale aux plans (hkl) mesurés soit perpendiculaire à l'axe χ . Elle est alors ramenée dans le plan de diffusion par rotation de l'échantillon autour de l'axe χ .

D. Calculs de cristallographie : détermination des paramètres de maille

Dans le Chapitre III : 4.2, page 128, nous calculons les paramètres de maille de la couche mince en mesurant la distance interréticulaire de six réflexions indépendantes. Dans la plupart des cas, ce calcul est simple mais se complique si le système cristallin est peu contraint car les paramètres de maille ne peuvent plus forcément se calculer indépendamment. Le système triclinique (aucune contrainte sur les paramètres de maille) est donc le plus complexe. Les équations suivantes représentent le cas général et peuvent s'appliquer à n'importe lequel des sept systèmes cristallins.

Les distances interréticulaires ont été calculées à partir de la mesure des différents angles de Bragg. Rappelons, dans un premier temps, la loi de Bragg reliant la distance interréticulaire d à l'angle de diffraction (2θ) et à la longueur d'onde (λ) :

$$2d \sin \frac{2\theta}{2} = n\lambda \quad \text{Équation 20}$$

La distance interréticulaire d_{hkl} , dans le cas général où $a \neq b \neq c$ et α, β et $\gamma \neq 90^\circ$ est reliée à ces paramètres et aux indices de Miller du plan correspondant à travers l'équation suivante [63, p. 102] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l)} = \frac{1}{V^2} (h, k, l) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \text{Équation 21}$$

avec

$$\begin{aligned} S_{11} &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha & S_{12} &= S_{21} = abc^2 (\cos \alpha \sin \beta - \cos \gamma) \\ S_{22} &= a^2 c^2 \sin^2 \beta & S_{23} &= S_{32} = a^2 bc (\cos \beta \sin \gamma - \cos \alpha) \\ S_{33} &= a^2 b^2 \sin^2 \gamma & S_{13} &= S_{31} = ab^2 c (\cos \gamma \sin \alpha - \cos \beta) \end{aligned}$$

où V est le volume de la maille. Ce dernier peut être calculé dans le cas général par l'expression suivante [52, p. 2].

$$V = \sqrt{\det \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}} \quad \text{Équation 22}$$

Il est à noter que l'équation 21 peut être retrouvée sous différentes formes équivalentes dans la littérature. Nous avons choisi celle-ci car elle semble être l'une des plus intuitives. Elle nous donne une expression de $d_{hkl}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l)$. L'équation 20 donne une expression de $d_{hkl}(\theta, \lambda)$. Les angles de Bragg θ sont mesurés expérimentalement, la longueur d'onde est connue ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ pour notre diffractomètre) et les indices de Miller hkl sont supposés connus pour les réflexions mesurées. Il reste donc six inconnues dans l'équation suivante.

$$d_{hkl}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l) = d_{hkl}(\theta, \lambda) \quad \text{Équation 23}$$

Il reste à mesurer six réflexions indépendantes d'indexations connues et de les injecter dans l'équation 23 pour obtenir un système de six équations avec six inconnues. Il suffit ensuite de résoudre ce système afin de déterminer les paramètres de maille. À noter que des logiciels mathématiques tels que MATLAB ou Mathcad, permettent de résoudre facilement ce type de système d'équations. Mathématiquement, pour appliquer cette méthode pour des systèmes plus symétriques, il suffit de réduire le nombre d'équations au nombre d'inconnues, de traiter, selon les cas, les angles comme des constantes égales à 90° ou de restreindre les paramètres de maille avec des contraintes comme $a = b$ par exemple. La précision de cette méthode est discutée en page 128.

E. Publications

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à plusieurs publications dans des revues internationales à comité de lecture. Toutes celles parues à la publication de ce manuscrit sont rapportées dans les pages suivantes.

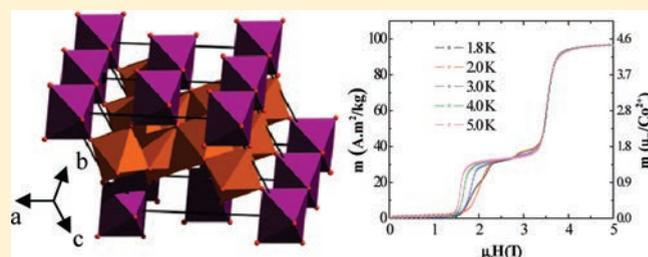
- Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV_2O_6
- Magnetic structure of ground and field-induced ordered states of low-dimensional α - CoV_2O_6 : Experiment and theory
- Epitaxial growth of γ - CoV_2O_6 thin films: structure, morphology and magnetic properties

Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV_2O_6

M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis,* and A. Dinia

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS and University of Strasbourg (UDS-ECPM), 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France

ABSTRACT: In this work, we analyze the magnetic properties of the low-dimensional CoV_2O_6 powders showing monoclinic (α) and triclinic (γ) crystalline structures. The two phases are constituted of parallel 1D Co chains organized in planes that are separated by vanadium oxide thin layers. Both α and γ phases are antiferromagnetic in the ground state with Néel temperatures of 15 and 7 K, respectively. The magnetization curves recorded at 5 (α phase) and 1.8 K (γ phase) show a stepped variation with sharp field-induced magnetic transitions and a magnetization plateau at one-third of the saturation magnetization. In α - CoV_2O_6 , additional steps are evidenced when the temperature decreased from 5 to 1.8 K. This is accompanied by an increasing hysteresis corresponding to the magnetic field transitions. From the magnetization curves recorded at different temperatures, a magnetic phase diagram could be determined. The estimated Co moment is large and reaches in the α and γ phases 4.5 and 3 μ_B , respectively, suggesting the existence of an orbital contribution in α - CoV_2O_6 .



I. INTRODUCTION

Low-dimensional magnetic oxides attract an increasing interest from the scientific community because of their peculiar magnetic properties related to their crystalline structure.^{1–3} Their structure is usually composed of linear magnetic chains⁴ or planes.⁵ Consequently, such compounds exhibit unusually strong magnetic anisotropies and stepped magnetization variations corresponding to magnetic field-induced transitions. These compounds are a perfect playground to investigate the properties of quasi-1D magnets in inorganic materials with transitions at relatively low magnetic field. Moreover, strong correlation between electronic and magnetic properties could offer the possibility to investigate new spin-dependent transport phenomena such as two-stage magnetoresistance observed in metallic compounds.⁶ With respect to classic multilayered systems where magnetoresistance is strongly related to the interdiffusion at the interfaces,^{7,8} such oxides integrate naturally both the magnetic and nonmagnetic subsystems, thus avoiding any interdiffusion related phenomena. In the case of insulating materials, these systems could be used for spin filtering as insulating barriers leading to a nearly fully spin polarized current that could be efficiently injected in semiconductors.⁹

Among these oxides, CoV_2O_6 was first studied to describe its crystalline structure.^{10–13} According to the $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$ phase diagram,^{10,11} the cobalt vanadium oxide CoV_2O_6 presents two allotropic phases depending on whether the synthesis is carried out below or above 680 °C. The high-temperature phase presents a brannerite-like monoclinic structure with the $C2/m$ space group, often called α phase (Figure 1a). The lattice parameters of α - CoV_2O_6 are $a = 9.251$ Å, $b = 3.504$ Å, $c = 6.618$ Å, and $\beta = 111.64^\circ$.¹¹ The low-temperature phase, also called γ phase, presents a triclinic structure with the P-1 space group (Figure 1b) and the lattice parameters $a = 7.164$ Å, $b = 8.872$ Å, $c = 4.806$ Å,

$\alpha = 90.29^\circ$, $\beta = 93.66^\circ$, and $\gamma = 102.05^\circ$.¹³ Both phases are constituted of edge-connected CoO_6 octahedra forming 1D chains along the b axis. The intrachain Co–Co distance is 3.504 and 2.976 Å in the α and γ phases, respectively. For both phases, the chains form magnetic bidimensional layers separated by a nonmagnetic vanadium oxide layer. This layer is composed of zigzag chains of edge-connected VO_6 octahedra parallel to the Co chains (i.e., the b direction). In the α phase, the vanadium chains are directly connected to one another, and the zigzag is in the ab plane. In the γ phase, the zigzag occurs perpendicular to the bc plane, and the chains are connected through VO_4 tetrahedra. The distance between the Co chains is 4.626 Å for the α phase and 4.806 Å for the γ one.

Further studies focused on the electrochemical,¹⁴ catalytic,¹⁵ and magnetic properties of CoV_2O_6 . An antiferromagnetic ordering was evidenced by recording the variation of the magnetic susceptibility with temperature.¹⁶ More recent studies showed that the magnetization curves recorded at 5 K on α - CoV_2O_6 present a plateau corresponding to one-third of the saturation magnetization ($M_S/3$) and a strong anisotropy.¹⁷ Similar results were also obtained in γ - CoV_2O_6 , but the magnetization plateau at $M_S/3$ is less defined.¹⁸ Moreover, the magnetization field-induced transition was observed at lower field (~ 0.3 T) with respect to that observed in the α phase (1.5 T). However, to our knowledge, there is no uniform picture of the magnetic properties of the two CoV_2O_6 phases, and several studies are far from being complete. For example, the α - CoV_2O_6 phase was never studied below 5 K, although, as it will be shown in the present Article, additional plateaus appear when the temperature

Received: June 8, 2011

Revised: July 25, 2011

Published: July 26, 2011

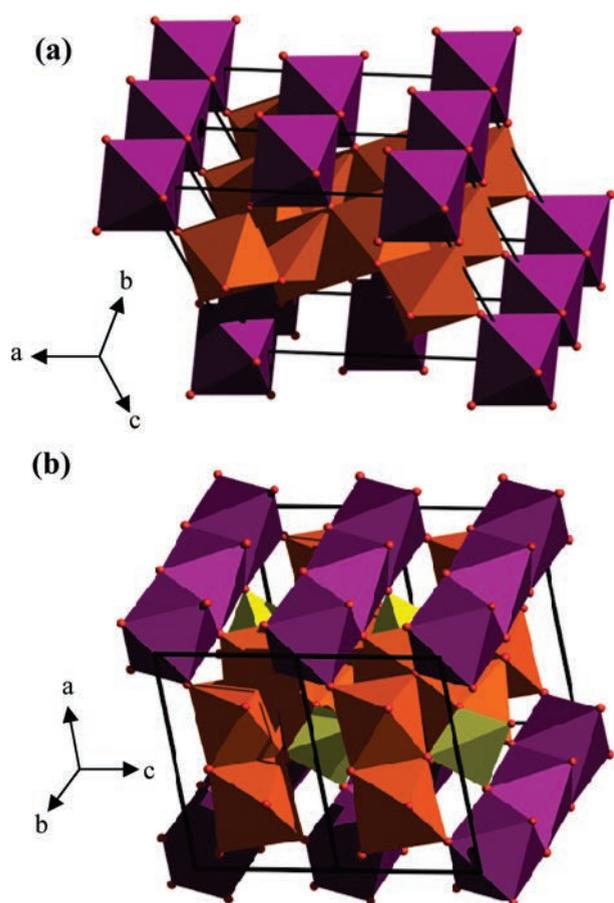


Figure 1. Double unit cell of (a) α - CoV_2O_6 and (b) γ - CoV_2O_6 . In violet, brown, and dark yellow are represented the CoO_6 octahedra, VO_6 octahedra, and VO_4 tetrahedra, respectively.

is decreased below 5 K. Therefore, the aim of our work is to give a consistent picture of the temperature- and field-dependent magnetic properties for the two phases of CoV_2O_6 .

To clarify the nomenclature used to describe the two different allotropic phases called here α and γ CoV_2O_6 , we summarize in Table 1 the different reported studies and analysis techniques used to characterize these samples. It appears clearly from this Table that the phase denomination is not systematically reported, and the same phase can have different names. (See, for instance, ref 19, which calls the γ phase β - CoV_2O_6 , or refs 15–18, which speak of CoV_2O_6 without naming exactly the allotropic studied phase.) Here we choose to call the high- and low-temperature phases α and γ , respectively, because these are the original and most widespread nomenclatures used to call these phases.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

CoV_2O_6 was prepared by solid-state reaction from vanadium oxide (V_2O_5) and hydrated cobalt oxalate ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A stoichiometric mixture was ground in an agate mortar. To obtain the α - CoV_2O_6 phase, the mixture was heated in air at 720°C during 40 h in a platinum crucible. The resulting powder was quenched by removing the crucible from the furnace. For the γ - CoV_2O_6 phase, the mixture was heated in air at 620°C during 45 h and then cooled to room temperature at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. This resulting powder was ground, pressed into pellets, and heated again at 620°C during 45 h. Note that the γ phase is stable up to $\sim 660^\circ\text{C}$ and that the α phase can be easily frozen by quenching the sample down to room temperature. It is therefore possible to transform the γ phase into the α phase by heating it for several hours at 720°C . In reverse order, it is possible to obtain from the α phase the γ phase by heating the sample for 20 h at 660°C .¹¹

Table 1. Synthesis of the Different Studies Carried out on CoV_2O_6 Showing the Nomenclature Used for the α and γ Phases and the Analyzes Performed in Each Case

reference	studied phase	denomination of:		characterization
		α -phase	γ -phase	
10	α and γ	H-Co(VO_3) ₂	L-Co(VO_3) ₂	CoO- V_2O_5 phase diagram
11	α and γ	α - CoV_2O_6	γ - CoV_2O_6	CoO- V_2O_5 - MoO_3 phase diagram thermal stability of α - and γ - CoV_2O_6 structure of α - CoV_2O_6
12	α	α - CoV_2O_6	/	structure of α - CoV_2O_6
13	γ	/	γ - CoV_2O_6	synthesis of γ - CoV_2O_6 single crystals structure of γ - CoV_2O_6
14	α and γ	α - CoV_2O_6	γ - CoV_2O_6	electrochemical properties vs Li XRD at different temperatures
15	α	CoV_2O_6	/	catalytic properties XPS spectroscopy
16	α	CoV_2O_6	/	magnetic properties (M vs T)
17	α	CoV_2O_6	/	synthesis of α - CoV_2O_6 single crystals magnetic properties (M vs H, M vs T)
18	γ	/	CoV_2O_6	magnetic properties (M vs H, M vs T)
19	γ	/	β - CoV_2O_6	structure of γ - CoV_2O_6

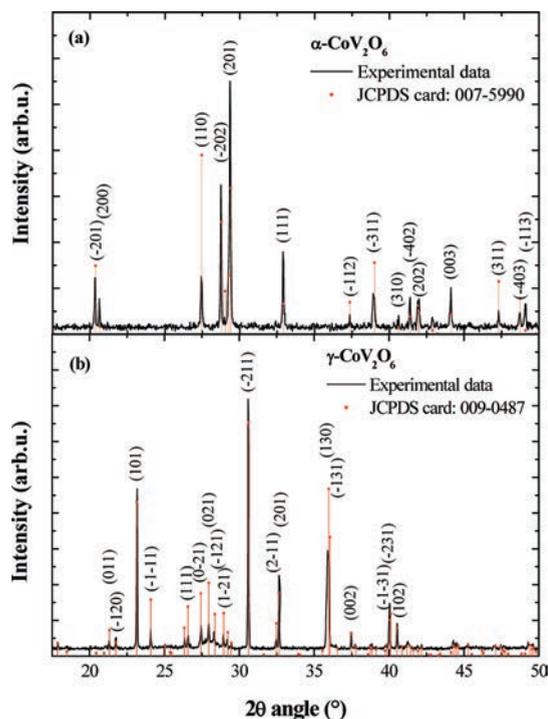


Figure 2. X-ray diffraction patterns for (a) α - CoV_2O_6 and (b) γ - CoV_2O_6 powders synthesized by solid-state reaction. In red are given the patterns as reported in the ICDD database.²⁰

The phase purity was checked using a D8 Brücker-AXS X-ray diffractometer equipped with a monochromatic $\text{Cu K}\alpha_1$ source (1.54056 Å) and an energy filtered detection. All diffractograms were recorded in standard Bragg–Brentano configuration. The magnetic properties were analyzed using a MPMS SQUID-VSM (Quantum Design) magnetometer in a temperature and field range of 1.8–300 K and 0–7 T, respectively. The temperature dependence variation of the magnetization was carried out under a magnetic field of 0.1 T after the sample was cooled in a field of 0.1 T (FC: field cooling) or in zero field (ZFC: zero field cooling). Previous to any magnetic measurement, all powders were magnetically “aligned” in a polymeric gel that freezes the particle orientation below ~ 30 °C. The alignment was performed in a field of 7 T.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the XRD diffractograms recorded for the α and γ CoV_2O_6 phases. Both samples show the expected lines²⁰ with no traces of spurious phases in the detection limit of the XRD technique. This let us think that the magnetization measurements that will be presented in the following should not suffer from pollution with other magnetic phases. Moreover, as the powders were aligned in large magnetic fields (7 T), the magnetic moment determined from the magnetization data should be similar to the one measured in single-crystal samples.¹⁷

A. α - CoV_2O_6 . The magnetic properties of α - CoV_2O_6 were first checked using temperature-dependent magnetization variations. The ZFC and FC curves recorded in constant field of 0.1 T (Figure 3) are perfectly superimposed and show a maximum at ~ 15 K. Below this temperature, the magnetization decreases to become negligible for temperatures < 6 K. This variation shows an antiferromagnetic character for α - CoV_2O_6 . Above 15 K,

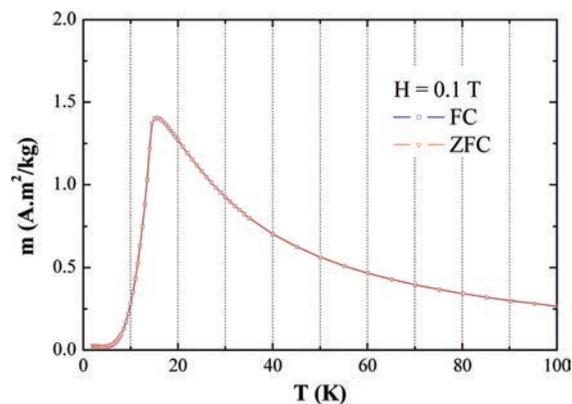


Figure 3. ZFC/FC temperature-dependent magnetization curves recorded at constant field of 0.1 T showing the antiferromagnetic order in α - CoV_2O_6 . The Néel temperature is of ~ 15 K, which corresponds to the antiferromagnetic–paramagnetic transition.

which corresponds to the Néel temperature of the system, α - CoV_2O_6 becomes paramagnetic, and the magnetization decreases progressively.

To get further details on the magnetic properties of α - CoV_2O_6 , we report the first magnetization curves recorded at different temperatures in Figure 4a,b. The magnetization curve at 5 K shows a stepped variation of the magnetization (Figure 4a). Up to 1.5 T, the sample presents almost no magnetic signal, in agreement with the antiferromagnetic behavior evidenced by the m – T variation. At 1.5 T, the onset of the first field-induced magnetization transition is observed. Between 1.9 and 3.2 T, a stable magnetic moment with a value of $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom is reached. By further increasing the field, a second magnetization step is observed. The saturation moment of $\sim 4.5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom is reached for 4 T. Therefore, the intermediate magnetization value appears to be 1/3 of the saturation magnetization. This is similar to what was observed in magnetically frustrated oxides with triangular structures such as $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.²¹ It is important to note that the magnetic moment of $4.5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom is much larger than the expected value for a high spin Co^{2+} ion ($3\mu_{\text{B}}$). This suggests that the magnetic moment has not only a pure spin origin but also an orbital component. It is also interesting to point out that the antiferromagnetic ground state, accompanied by two plateaus in the magnetization curve at 5 K is in agreement with what was previously reported in α - CoV_2O_6 single crystals.¹⁷ According to this study, the easy magnetization axis lies along the c axis of the monoclinic structure, that is, perpendicular to the chains. This is somehow peculiar because the anisotropy measurements in compounds presenting Ising-like chains along the c axis and frustrations in the ab plane^{4,6,22} indicate that the easy magnetization axis is parallel to the chains. Surprisingly, this easy magnetization axis is perpendicular to the Co chain direction. This behavior is, however, not well understood and is believed to originate from the competition between the antiferromagnetic interaction between the chains and the ferromagnetic interaction between Co ions usually existing inside the Ising magnetic chains.¹⁷ Indeed, in the ab plane of the α - CoV_2O_6 phase (Figure 1a), two adjacent chains (aligned along the b axis) are shifted one another by half of the in-chain distance between the Co ions. This means that in the ab plane, isosceles triangles are formed between the Co ions of two adjacent chains, and the magnetic frustration appears in the same way because this is observed in triangular lattice-based compounds.²³

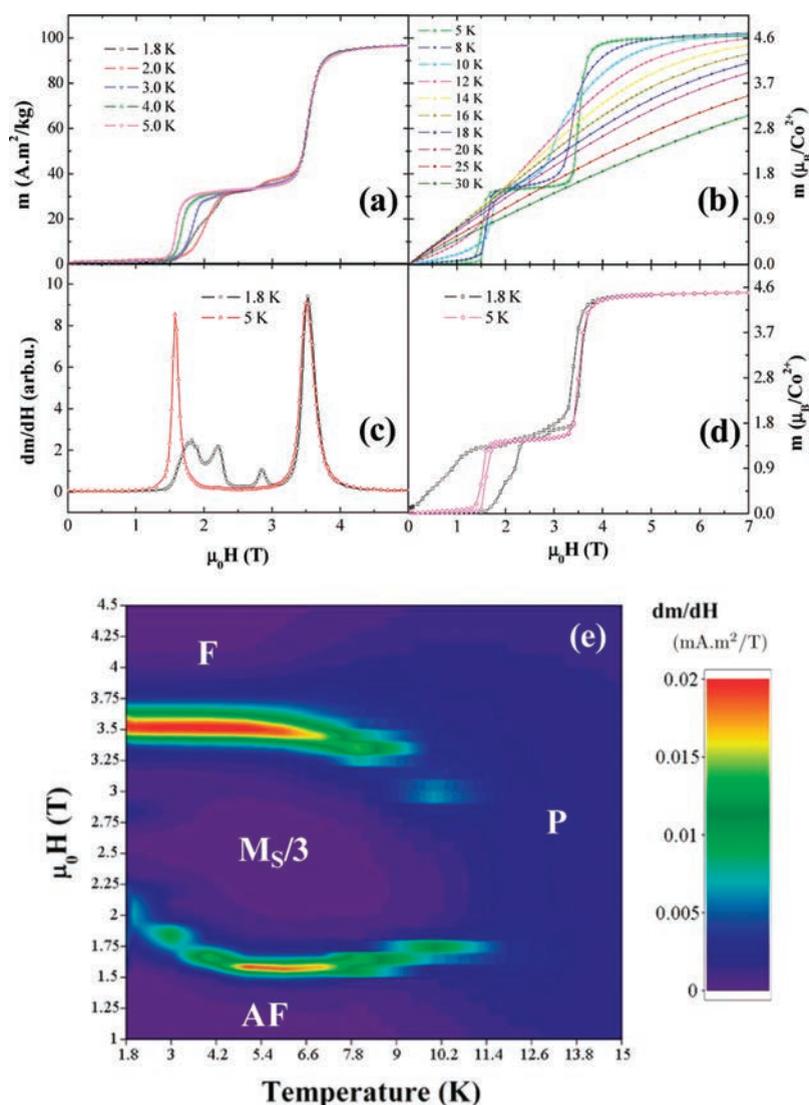


Figure 4. First magnetization curves of α - CoV_2O_6 recorded while increasing the field from zero to saturation for temperatures below (a) and above (b) 5 K. Derivate of the first magnetization curve recorded at 1.8 and 5 K (c) and extrapolated for all temperatures between 1.8 and 15 K (e). (d) Magnetization hysteresis loop recorded at 1.8 and 5 K.

Note also that a change of the easy magnetization axis can be obtained by vacancies that induce distortions in the original crystalline structure.²⁴

For temperatures larger than 5 K, the magnetization plateaus disappear progressively. At 14 K and above, the magnetization curve corresponds to a paramagnetic behavior, in agreement with the Néel temperature evidenced by the $m-T$ measurements. As for temperatures below 5 K, the magnetization curves show additional plateaus with respect to those observed at 5 K. This is clearly evidenced by the derivate of the magnetization curve at 1.8 K reported in Figure 4c, where field-induced transitions appear at 1.8, 2.2, 2.8, and 3.5 T. These plateaus, reported here for the first time in CoV_2O_6 , were observed in other 1D magnetic systems such as $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. They were attributed to a quantum tunneling effect of the magnetization (QTM)²¹ or to combined effects of the magnetic correlations and frustrations.^{25,26} Although in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ the magnetization steps are separated by fixed field intervals of 1.2 T, in our case these steps do not appear at regular field values. This observation may suggest that

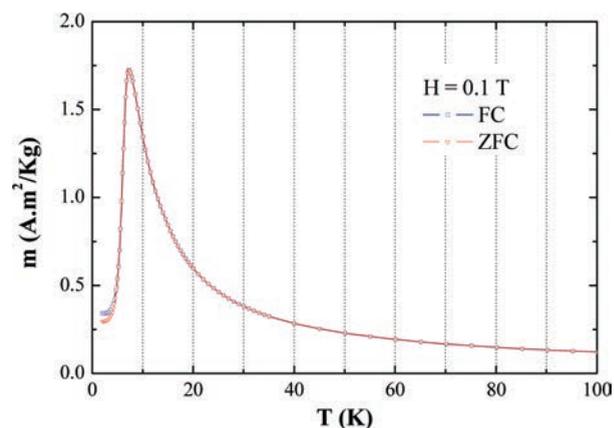


Figure 5. ZFC/FC temperature-dependent magnetization curves recorded at constant field of 0.1 T showing the antiferromagnetic order in γ - CoV_2O_6 . The Néel temperature is ~ 7 K, which corresponds to the antiferromagnetic-paramagnetic transition.

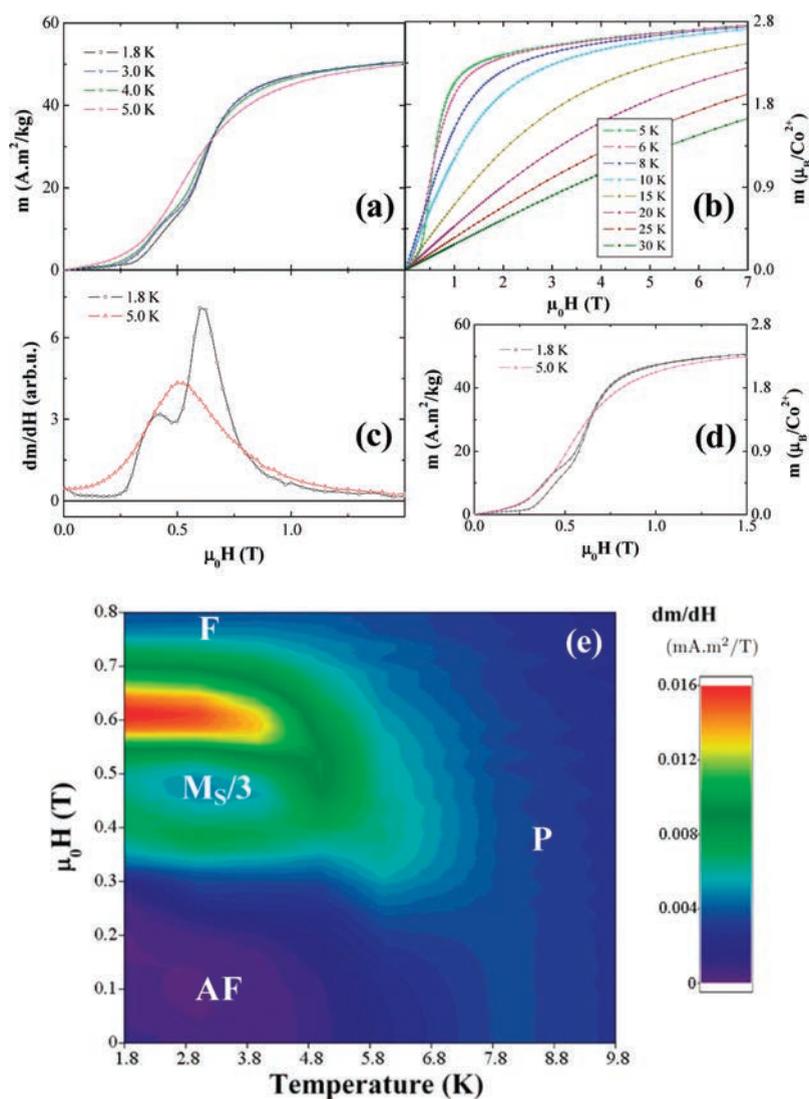


Figure 6. First magnetization curves of γ - CoV_2O_6 recorded while increasing the field from zero to saturation for temperatures below (a) and above (b) 5 K. Derivate of the first magnetization curve recorded at 1.8 and 5 K (c) and extrapolated for all temperatures between 1.8 and 10 K (e). (d) Magnetization hysteresis loop recorded at 1.8 and 5 K.

the origin of the steps may not be due to QTM but to the magnetic frustrations existing in the system. It is interesting to point out that the position of the magnetization steps depends on the temperature. (See Figure 4e.) Indeed, the field window between the two main field-induced magnetization transitions decreases while we move away from 5 K either by increasing or decreasing the temperature. This suggests that the magnetization reversal processes are thermally assisted. The thermally assisted character of the magnetization reversal can also be evidenced by the presence of a strong hysteresis in the magnetization loop. Whereas at 5 K, this hysteresis is small (and completely absent at higher temperatures), at 1.8 K, the hysteresis is particularly large, especially in the case of the first field-induced magnetization transition (~ 1.6 T) (Figure 4d). Finally, it is noteworthy to mention that the map of the magnetization derivate as a function of field and temperature (Figure 4e) constitutes also a magnetic phase diagram for α - CoV_2O_6 . In this diagram, the lower ($\mu_0H < 1.5$ T) and the upper ($\mu_0H > 3.5$ T) regions correspond to the antiferromagnetic (AF) and ferromagnetic (F) phases, respectively, and are separated

by the circular-like zone corresponding to the 1/3 of the saturation magnetization ($M_S/3$). For temperatures > 13 K, the sample appears to be mostly paramagnetic (P).

B. γ - CoV_2O_6 . The ZFC and FC curves recorded for γ - CoV_2O_6 are shown in Figure 5. The magnetic behavior is similar to the one observed for α - CoV_2O_6 ; that is, the main magnetic interactions are antiferromagnetic. The Néel temperature is, however, lower in this case, with a value of ~ 7 K, which suggests a weaker interaction between the magnetic moments. This is also consistent with the higher magnetization value corresponding to the antiferromagnetic–paramagnetic transition in γ - CoV_2O_6 (Figure 5) than in α - CoV_2O_6 (Figure 3). It is interesting to point out that the larger distance between chains in γ - CoV_2O_6 (4.806 Å) than in α - CoV_2O_6 (4.626 Å) is in agreement with the lower Néel temperature in γ - CoV_2O_6 . However, the distance between the Co ions inside the chains is shorter in the γ phase (3.504 Å in α - CoV_2O_6 and 2.976 Å in γ - CoV_2O_6). This suggests that the chains are antiferromagnetically coupled, whereas the Co moments inside a chain are ferromagnetically coupled.

The lower antiferromagnetic interaction between the magnetic moments inside γ - CoV_2O_6 is also well-visible in the magnetization curves recorded at different temperatures (Figure 6a,b). Although the magnetization curve shows two steps as this was observed in α - CoV_2O_6 (Figure 4a,c), the fields at which these magnetic transitions occur are only of 0.42 and 0.61 T (Figure 6c). Another important feature of the magnetization curve recorded at 1.8 K is the small positive slope in the low ($\mu_0 H < 0.25$ T, Figure 6a) and high ($\mu_0 H > 3$ T, Figure 6b) magnetic field regimes. The slope in the low-field regime may suggest a lower anisotropy, which should lead to a low saturation field. However, saturation is not reached even for fields as large as 7 T. To explain the large saturation field, one should rather look into the details of the crystalline structure of γ - CoV_2O_6 . With respect to the α phase in which the Co ions are perfectly aligned inside the chains, in γ - CoV_2O_6 , a canting angle exists between the directions of two adjacent Co–Co bonds. This is due to the fact that although Co is always in octahedral coordination, it belongs to two crystallographically independent sites that alternate in the sequence 122122.²⁷ This chain distortion also leads to two types of magnetic interactions inside a chain. Along with this distortion, it is therefore possible that the local anisotropy has slightly different orientations with respect to the average anisotropy axis. Under these conditions, the small slope of the magnetization in the high-field regime corresponds to the progressive rotation of the magnetic moments from the local anisotropy axis to the average anisotropy axis, that is, the field direction in our case. Note also that the existence of the canting angle may also explain the much smaller hysteresis in the magnetization curve at 1.8 K in the γ phase (Figure 6d). Indeed, the existence of an angle between different local easy magnetization axes can trigger the rotation of the magnetic moments toward the antiferromagnetic configuration while decreasing the magnetic field.

Another important observation is that the magnetization of γ - CoV_2O_6 at 7 T leads to a magnetic moment of $2.8 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom. Given the small slope of the magnetization curve in the high field regime and that Kimber et al.¹⁸ obtained $2.9 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom at 9 T, it is reasonable to assume that the saturation magnetization is $\sim 3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom, which is the value expected for high-spin Co^{2+} ion. With respect to α - CoV_2O_6 , it appears therefore that in γ - CoV_2O_6 the orbital magnetic moment, if it exists, is very small, which is consistent with the octahedral environment of the Co ions. An intriguing question that remains open is why Co in CoO_6 octahedra presents in α - CoV_2O_6 an orbital moment of $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ atom whereas in γ - CoV_2O_6 the orbital moment is very small. One may think at the canting angle in the γ phase, although precise calculations should be carried out.

The magnetic phase diagram of γ - CoV_2O_6 obtained from the derivative of the magnetization curves at different temperatures (Figure 6e) is similar to the one of α - CoV_2O_6 (Figure 4e). The only differences are related to the lower ordering temperature (~ 6 K), above which the sample becomes paramagnetic and to the less visible first magnetization step at ~ 0.45 T. The plateau at $1/3$ of the saturation magnetization between 0.45 and 0.6 T is also much less evidenced.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we have studied the magnetic properties of monoclinic (α) and triclinic (γ) CoV_2O_6 with an emphasize on the magnetic differences between the two phases and the relation between magnetism and crystalline structure. Both phases are

antiferromagnetic in the ground state with ordering temperatures of 15 and 7 K, respectively. Although both phases are composed of chains of Co situated in octahedral sites, the magnetic moment of Co in the two phases is different mainly due to the spin orbit coupling. The orbital component of the Co magnetic moment is $1.5 \mu_{\text{B}}$ in the α phase, whereas it is negligible in γ - CoV_2O_6 . This is probably related to distortions of the chains in the γ phase. Through temperature- and field-dependent magnetic measurements, the magnetic phase diagrams have been determined.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: colis@ipcms.u-strasbg.fr.

■ ACKNOWLEDGMENT

We acknowledge the support of the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the reference ANR-09-BLAN-0187-03.

■ REFERENCES

- (1) Schiffer, P. *Nature* **2002**, *420*, 35.
- (2) Kodama, K.; Takigawa, M.; Horvatic, M.; Berthier, C.; Kageyama, H.; Ueda, Y.; Miyahara, S.; Becca, F.; Mila, F. *Science* **2002**, *298*, 395.
- (3) Coldea, R.; Tennant, D. A.; Wheeler, E. M.; Wawrzynska, E.; Prabhakaran, D.; Telling, M.; Habicht, K.; Smeibidl, P.; Kiefer, K. *Science* **2010**, *327*, 177.
- (4) Moubah, R.; Colis, S.; Ulhaq-Bouillet, C.; Drillon, M.; Dinia, A. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5543.
- (5) Moubah, R.; Colis, S.; Ulhaq-Bouillet, C.; Schmerber, G.; Viart, N.; Drillon, M.; Dinia, A.; Muller, D.; Grob, J. J. *Eur. Phys. J. B* **2008**, *66*, 315.
- (6) Ishiwata, S.; Terasaki, I.; Ishii, F.; Nagaosa, N.; Mukuda, H.; Kitaoka, Y.; Saito, T.; Takano, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 217201.
- (7) Colis, S.; Gieres, G.; Bär, L.; Wecker, J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 948.
- (8) Fix, T.; Barla, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Colis, S.; Kappler, J. P.; Dinia, A. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 276.
- (9) Filip, A. T.; LeClair, P.; Smits, C. J. P.; Kohlhepp, J. T.; Swagten, H. J. M.; Koopmans, B.; de Jonge, W. J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1815.
- (10) Brisi, C. *Ann. Chim. (Rome, Italy)* **1957**, *47*, 815.
- (11) Mocała, K.; Ziółkowski, J.; Dziembaj, L. *J. Solid State Chem.* **1985**, *56*, 84.
- (12) Jasper-Tönnies, B.; Muller-Buschbaum, H. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *508*, 7.
- (13) Muller-Buschbaum, H.; Kobel, M. *J. Alloys Compd.* **1991**, *176*, 39.
- (14) Baudrin, E.; Laruelle, S.; Denis, S.; Touboul, M.; Tarascon, J. M. *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 139.
- (15) Xu, A.; Lin, Q.; Ji, M.; Zhaorigetu, B. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *93*, 273.
- (16) Belaïche, M.; Bakhache, M.; Drillon, M.; Derory, A.; Vilminot, S. *Physica B* **2001**, *305*, 270.
- (17) He, Z.; Yamaura, J. I.; Ueda, Y.; Cheng, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7554.
- (18) Kimber, S. A. J.; Argyriou, D. N.; Atfield, J. P. 2008, arXiv:0804.2966v1.
- (19) International Center for Diffraction Database (ICDD), card number 051-0130 for β CoV_2O_6 .
- (20) International Center for Diffraction Database (ICDD), card number 007-5990 and 009-0487 for α and γ CoV_2O_6 , respectively.
- (21) Maignan, A.; Hardy, V.; Hébert, S.; Drillon, M.; Lees, M. R.; Petrenko, O.; Paul, D.; Mc, K.; Khomskii, D. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1231.

- (22) Kobayashi, S.; Mitsuda, S.; Ishikawa, M.; Miyatani, K.; Kohn, K. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3331.
- (23) Kimber, S. A. J.; Attfield, J. P. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 064406.
- (24) Mentré, O.; Kabbour, H.; Ehora, G.; Tricot, G.; Daviero-Minaud, S.; Whangbo, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4865.
- (25) Moubah, R.; Colis, S.; Ulhaq-Bouillet, C.; Drillon, M.; Dinia, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 276002.
- (26) Soto, R.; Martinez, G.; Baibich, M. N.; Florez, J. M.; Vargas, P. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 184422.
- (27) Kimber, S. A. J.; Mutka, H.; Chatterji, T.; Hofmann, T.; Henry, P. F.; Bordallo, H. N.; Argyriou, D. N.; Attfield, J. P. 2010, arXiv:1008.3927v1.

Magnetic structure of ground and field-induced ordered states of low-dimensional α -CoV₂O₆: Experiment and theory

M. Lenertz, J. Alaria,* D. Stoeffler, S. Colis,† and A. Dinia

*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS and Université de Strasbourg (UDS-ECPM),
23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France*

O. Mentré

*Université Lille Nord de France, UMR 8181 CNRS, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS USTL),
F-59655 Villeneuve d'Ascq, France*

G. André and F. Porcher

CEA, Centre de Saclay, DSM/IRAMIS, Laboratoire Léon Brillouin (LLB), F-91191 Gif-sur-Yvette, France

E. Suard

Institut Max von Laue-Paul Langevin (ILL), 6 rue Jules Horowitz, BP 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

(Received 19 September 2012; published 28 December 2012)

In this work, we investigate the magnetic properties of the monoclinic α -CoV₂O₆ by powder neutron diffraction measurements and *ab initio* calculations. An emphasis has been pointed towards the magnetic structure and the interaction between the Co ions leading to magnetic frustrations in this compound. Neutron diffraction experiments were carried out both in the ground state (zero magnetic field) and under applied external field of 2.5 and 5 T corresponding to the ferrimagnetic and ferromagnetic states, respectively. The antiferromagnetic ground state below 14 K corresponds to $k = (1, 0, \frac{1}{2})$ magnetic propagation vector in *C*1 space group. The magnetic structure can be described by ferromagnetic interactions along the chains (*b* axis) and antiferromagnetic coupling between the chains (along *a* and *c* axes). The ferrimagnetic structure implies a ninefold unit cell (3*a*, *b*, 3*c*) in which ferromagnetic chains follow an “up-up-down” sequence along the *a* and *c* axes. In the ferromagnetic state, the spin orientations remain unchanged while every chain lies ferromagnetically ordered. In all cases, the magnetic moments lie in the *ac* plane, along the CoO₆ octahedra axis, at an angle of 9.3° with respect to the *c* axis. The magnetic structure of α -CoV₂O₆ resolved for all the ordered states is successfully related to a theoretical model. *Ab initio* calculations allowed us to (i) confirm the ground-state magnetic structure, (ii) calculate the interactions between the Co ions, (iii) explain the frustration leading to the stepped variation of the magnetization curves, (iv) calculate the orbital magnetic moment (1.5 μ_B) on Co atoms, and (v) confirm the direction of the magnetic moments near the *c* direction.

DOI: [10.1103/PhysRevB.86.214428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214428)

PACS number(s): 75.47.Lx, 75.30.-m, 61.05.fm

I. INTRODUCTION

Low-dimensional magnetic oxides are a subject of increasing attention from the scientific community due to their peculiar properties such as the strong anisotropy or the step magnetization reversal.^{1–3} An additional interest for this system is the presence of different magnetic configurations that are related to different resistive states¹ in the same manner as this is usually observed in magnetic tunnel junction systems.⁴ Therefore, such materials can be also used as model systems for the study of magnetoresistive properties as no roughness or diffusion usually observed in magnetic tunnel junctions at the magnetic/nonmagnetic interfaces is allowed. The existence of the magnetization plateaux is often explained on the basis of triangular frustrated Ising-type spin system.² However, in the case of nontriangular (or hexagonal) systems, the origin of the magnetization steps is much less trivial.

CoV₂O₆ is a one-dimensional magnetic oxide that exhibits two allotropic phases: a triclinic phase called γ -CoV₂O₆,⁵ and a monoclinic one called α -CoV₂O₆.^{3,6,7} Both phases in polycrystalline form have been recently studied in our group, but no strong proof of the magnetic ordering could be obtained.⁸ The presence of magnetization plateaux is

evidenced in both phases, thus suggesting the existence of magnetic frustrations. However, the relative orientation of the magnetic moments was a subject of intense investigation. The existence of the magnetization steps in the *MH* curves along with the temperature dependence variation of the magnetization only suggests the existence of antiferromagnetic (AF) interactions (assumed between the chains) and ferromagnetic (F) interactions (assumed inside the chains) (see, e.g., Refs. 3 and 8). More recently, neutron diffraction studies were carried out on the γ - and α -CoV₂O₆ phases. In γ -CoV₂O₆, these measurements showed the existence of a $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ magnetic propagation vector which suggests that the interactions are AF and F along the *a* and *c* axes, respectively, but were unable to show unambiguously the ferromagnetic order inside the chains (i.e., along the *b* axis).⁹ This is mainly due to the fact that along the chains, the γ phase contains two independent Co sites which are not perfectly aligned but show angles different of 180°. In contrast, for α -CoV₂O₆, both the ground¹⁰ and field-induced¹¹ states magnetic structures were determined by neutron diffraction on polycrystalline samples. It is shown unambiguously that the magnetic moments lie in the *ac* plane and are coupled within the chains of edge-sharing

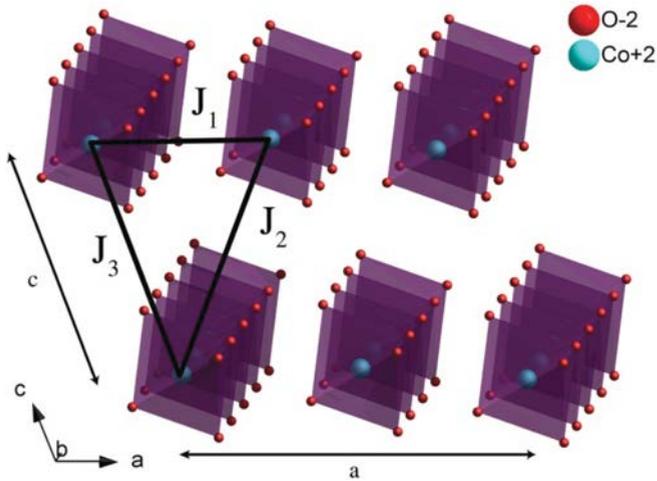


FIG. 1. (Color online) Crystalline structure of α - CoV_2O_6 . Only the Co chains constituted of CoO_6 octahedra have been represented for visibility reasons. The VO_6 octahedra (not represented) are located in the ab plane (Ref. 8). The J_i couplings represent the magnetic interactions between chains as reported by Yao (Ref. 12).

Co^{2+} octahedra running parallel to the b axis. According to the refinements of the neutron diffraction data, the magnetic moments in the ground state are nearly perpendicular to the a axis and quite far from the c axis.¹⁰ Moreover, this orientation changes in the field-induced (ferrimagnetic and ferromagnetic) structures.¹¹ This observation is, however, peculiar if we keep in mind that the easy magnetization axis is along (or very close to) the c direction as clearly evidenced in α - CoV_2O_6 single crystals.³

From the theoretical point of view, two main models aiming to describe the magnetic interactions and therefore the frustrations leading to the magnetization plateaux in α - CoV_2O_6 are reported. The model of Yao¹² shows, using Wang-Landau simulations, that although the crystalline structure of α - CoV_2O_6 is not constituted of regular triangles, the magnetization steps can be explained in terms of frustrations between the chains in the ac plane (Fig. 1). Because it considers the interactions between chains and not between individual atoms, this model is in disagreement with the magnetic structure expected for this compound suggested by the neutron diffraction data.¹¹ The more recent model of Kim *et al.*¹³ shows, using *ab initio* calculations, that the magnetization plateaux can be also obtained if we consider the interactions between individual Co ions and not between chains. The model estimates also the ratio between the different considered interactions, nevertheless, without giving absolute values of these interactions.

In this paper, we will focus on this same monoclinic α - CoV_2O_6 phase which exhibits a brannerite structure. As briefly mentioned, this structure contains edge-sharing CoO_6 octahedra forming one-dimensional chains along the b axis. In the ab plane, the chains form magnetic planes and in the c direction the CoO_6 chains are separated by nonmagnetic VO_6 -based layers. At 5 K, α - CoV_2O_6 exhibits a steplike magnetization curve with a step at $\frac{1}{3}$ of saturation magnetization. With respect to the γ phase, the Co ions are perfectly aligned

inside the chains and the magnetization plateaux are much better defined.⁸

In this context, our paper aims to shed a coherent light on the magnetic properties of α - CoV_2O_6 and clarify some existing discrepancies between the experimental and/or theoretical results. The magnetic structure of α - CoV_2O_6 in the ground state and upon an increasing external field is reported with an emphasis on the angle existing between the magnetic moments and the c axis (i.e., easy magnetization axis). We also propose a model based on *ab initio* calculations that considers interactions between individual atoms to support the magnetic structure refined from neutron diffraction data. The calculations give an estimation of the magnetic interactions which are compared to those given by the model of Yao¹² and to the switching fields experimentally estimated from low-temperature magnetization measurements.^{3,8} Preliminary results taking into account the spin-orbit coupling suggest that the magnetic moments are oriented along the CoO_6 octahedra axis, close to the c axis, in agreement with our neutron diffraction data and the anisotropy results reported in literature on single crystals.³ Moreover, our calculations also show that the orbital magnetic moment per Co atom is $1.5 \mu_B$, in good agreement with the experimental results. Finally, this paper gives a unified picture of the α - CoV_2O_6 magnetic properties using both neutron diffraction measurements and theoretical calculations.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The polycrystalline α - CoV_2O_6 powder was prepared by solid-state reaction from vanadium oxide and hydrated cobalt oxalate. Both compounds were ground together in agate mortar and then heated during 40 h at 720 °C in a platinum crucible. The resulting powder was ground in order to obtain a fine powder. Stoichiometry was checked by energy dispersive x-ray spectrometry (EDS) analysis and showed a good agreement between the measured and the nominal values. The magnetic properties were analyzed using a MPMS SQUID-VSM (Quantum Design) magnetometer. The measurements were carried out in two configurations. In one case, the polycrystalline powder was magnetically “aligned” in a polymeric gel that freezes the particle orientation below about 35 °C. The alignment was performed in a field of 7 T. The purpose of this measurement is to allow a direct comparison with the magnetization curves reported in literature on α - CoV_2O_6 single crystals. In the second case, the powder (random crystallite orientation) was measured directly, without any previous magnetic alignment treatment. The aim of this measurement is to give an image of the magnetization status of the powder at 2.5 and 5 T in the same conditions (random crystallite orientation) as those obtained during the field-dependent neutron diffraction measurements.

Zero-field neutron diffraction measurements were performed at the LLB facility at Saclay (France) using the 3T2 high-resolution powder diffractometer with a 0.1225-nm wavelength and the G4.1 two-axis diffractometer equipped with a cryostat and using a 0.2423-nm wavelength. Using the 3T2 instrument, the accurate nuclear structure was refined while the G4.1 instrument was used to determine the magnetic structure in the ground state at 1.5 K and the evolution of

this structure as a function of temperature. Neutron diffraction under magnetic field was carried out at the ILL facility at Grenoble (France) using the D2B diffractometer (0.2399-nm wavelength) equipped with a cryomagnet delivering a magnetic field up to 5 T which enables the determination of both the ferrimagnetic and ferromagnetic states. For all measurements, the sample was placed in a 8-mm diameter vanadium can. For the measurements under magnetic field, the sample was pressed in order to limit the powder reorientation under high magnetic fields. Because of the weak V atoms scattering length for neutrons, the atomic position of V has been refined using x-ray diffraction (XRD) data. The XRD measurements were carried out on a D8 Brücker-AXS diffractometer (Cu $K\alpha_1$ wavelength $\lambda = 0.154\,056$ nm) and equipped with a front monochromator. The diffracted beam was energy filtered in order to eliminate the fluorescence background.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows field-dependent magnetic properties. For the magnetically “aligned” sample, the antiferromagnetic ground state is well distinguished in the MH curve recorded at 5 K as for fields smaller than $H_{c1} = 1.5$ T, the magnetization is negligible. This is in agreement with the temperature-dependent magnetic measurements (not shown here) which indicated an antiferromagnetic state with a Néel temperature of 14 K.^{7,8} Above H_{c1} , the magnetization increases and reaches a value corresponding to $\frac{1}{3}$ of the saturation magnetization which has been correlated to possible magnetic frustrations. By further increasing the field, a second magnetization step is observed around $H_{c2} = 3.5$ T. Complete saturation is reached above 4.5 T. The magnetic moment is about $4.6 \mu_B/\text{Co}$, much larger than the expected value of $3 \mu_B/\text{Co}$ (high spin Co^{2+} in octahedral environment), and suggests the existence of a strong spin-orbit coupling in this compound. The existence of the magnetization plateaux and of the strong anisotropy as reported in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ single crystals^{3,7} is also compatible with the existence of ferromagnetic correlation inside the chains. It is interesting to point out that in the magnetically random

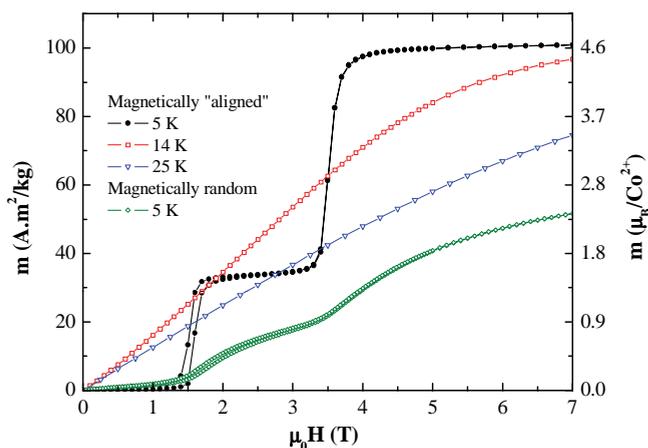


FIG. 2. (Color online) Magnetization curves for the magnetically “aligned” sample recorded at 5, 14, and 25 K. At 5 K, the magnetization plateaux are well evidenced. A magnetization curve at 5 K for a magnetically random sample is also given for comparison.

samples, no well-defined plateaux can be observed in the MH curve typical of the uniaxial behavior of the grains toward the magnetic field. While the antiferromagnetic ground state is still present, the magnetization transitions at 1.5 and 3.5 T are very smooth and, consequently, the magnetization values for magnetization plateau and saturation are not reached anymore. At 7 T, the magnetization is only about $2.35 \mu_B/\text{Co}$ ion, i.e. about 50% of the expected value. This is due to the extremely strong magnetic anisotropy³ and to the random orientation of the easy magnetization axis (i.e., the c axis) of the particles.

Figure 3 shows some of the neutron diffraction patterns fitted using the Rietveld method using the FULLPROF software. The Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convoluted with axial divergence asymmetry profile function was used for modeling the diffraction peaks. The background was modeled by linear interpolation between particular points. Anisotropic atomic displacement parameters were considered. The March’s function was also used for correction of the preferred orientations along the b crystallographic axis. This preferred orientation strongly affects our x-ray diffraction data and remain present in the neutron diffraction patterns probably due to the sample pressing. It is striking that these corrections appear necessary for a good matching between experimental and calculated patterns. Under a magnetic field, a second set of preferred orientations along the c axis was also considered to reproduce the sample reorientation along with a magnetic field. In details, in order to correct these effects with comparable importance in the several collected patterns, primary neutron diffraction data were collected at 25 K before and after applying a field of 5 T to model each elementary contribution to the preferred orientations. Note that after applying once the 5-T magnetic field, the orientation of the crystallites in the field did not show further changes upon changing the field. Table I shows the reliability factor (R) for the neutron diffraction measurements. Tables II and III show the cell parameters of $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ at different temperatures (1.5, 25, and 300 K) and the atoms positions refined at 300 K. No Co/V site disorder similar to the Mn/V one reported for the isostructural MnV_2O_6 compound¹⁴ could be observed. Note that the position of the V ion could not be refined from the neutron diffraction data. From the x-ray diffraction data, the V position was refined while keeping fixed the position of the other atoms at the values calculated from the neutron diffraction data.

The neutron diffraction measurements recorded at different temperatures (Fig. 3 and Table II) did not show evidence of phase transition upon cooling, consistent with results given in Ref. 10. Below 14 K, significant magnetic satellites appear that can be indexed either with a $k = (1, 0, \frac{1}{2})$ propagation vector using a C-centered lattice or with a $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ using a primitive lattice. The key point behind these two equivalent solutions is the spin reversal following the C-centering translation inside the elementary cell. After final refinement, the magnetic structure shows Co atoms ferromagnetically coupled along the chains (i.e., the b direction) and antiferromagnetically coupled between adjacent chains [along a and c ; see Fig. 4(a)], in agreement with the antiferromagnetic ground state reported by Markkula *et al.*¹⁰ The refined magnetic moment on Co atoms is $4.09(3) \mu_B$ and lies in the ac plane, near the c direction, along

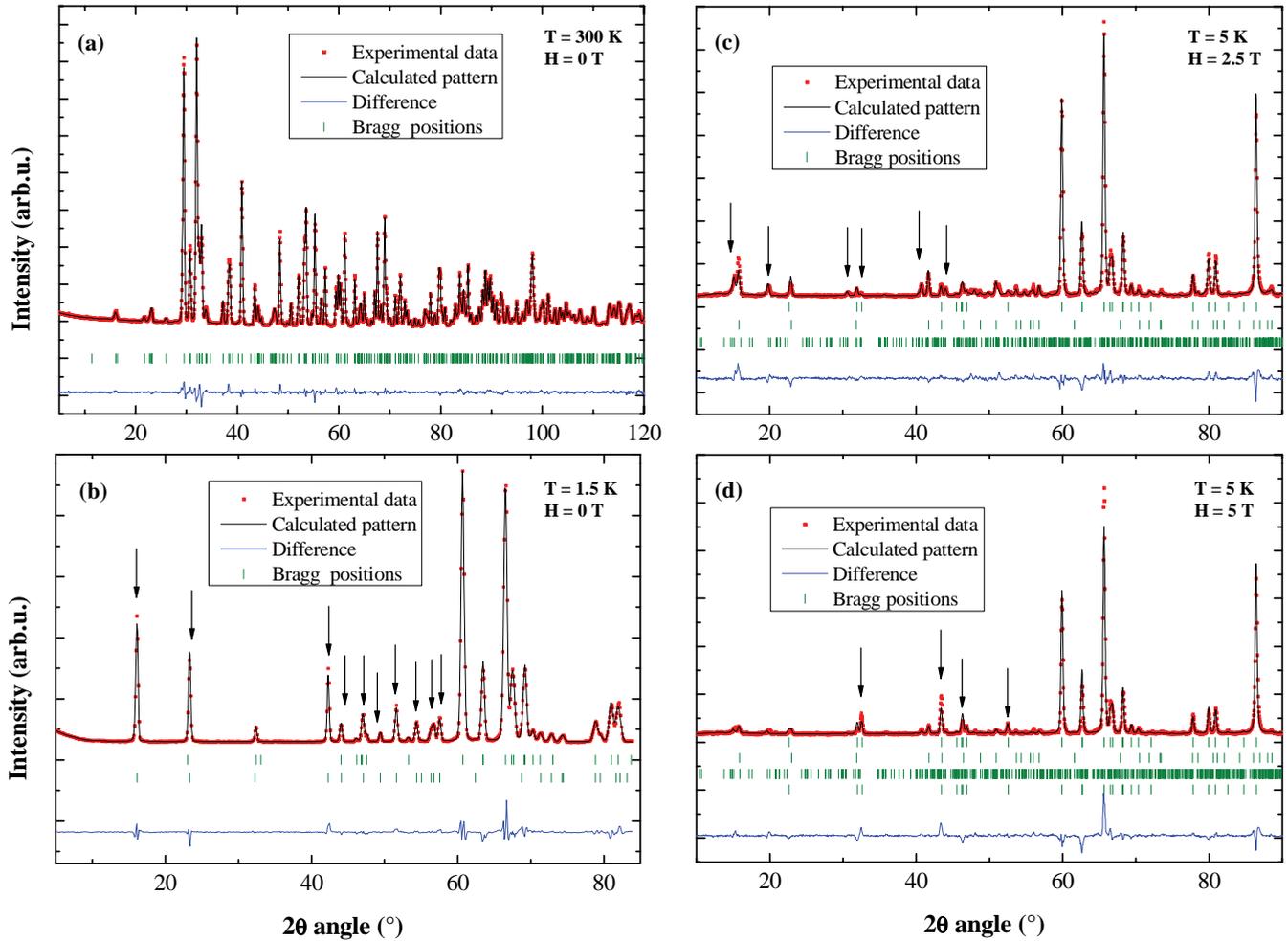


FIG. 3. (Color online) Zero-field neutron diffraction patterns for α - CoV_2O_6 at (a) room temperature (3T2: $\lambda = 0.1225$ nm) and (b) 1.5 K (G4.1: $\lambda = 0.2423$ nm). Neutron diffraction patterns recorded at (c) 5 K and 2.5 T corresponding to the ferrimagnetic state, and (d) 5 K and 5 T corresponding to the ferromagnetic state (D2B: $\lambda = 0.2399$ nm). Red: experimental data, black: the calculated pattern, blue: the difference, and green: the Bragg positions. The arrows in (b), (c), and (d) show the main antiferromagnetic, ferrimagnetic, and ferromagnetic peaks, respectively.

one of O-Co-O directions of the CoO_6 octahedron (Fig. 4), and which is also the easy magnetization axis. The angles between the magnetic moment and the a and c axes are of $121.4(4)^\circ$ and $9.3(4)^\circ$, respectively. The projections of the magnetic moment along the a and c axes are of $-0.72(3) \mu_B$ and $3.77(3) \mu_B$. Along the c direction, the Co-O length is shorter

[$1.975(1) \text{ \AA}$] than along the other directions [$2.200(1) \text{ \AA}$]. It is interesting to point out that the same ground-state structure was also found for the isostructural MnV_2O_6 compound,¹⁴ although this compound shows no magnetization plateaux in the MH curves. Note also that comparing to neutron diffraction patterns recorded on γ - CoV_2O_6 powders,⁹ in our case all

TABLE I. Reliability factors (R) of the neutron diffraction data recorded on α - CoV_2O_6 and shown in Fig. 3. The ratio of the antiferromagnetic, ferrimagnetic, and ferromagnetic phases in the sample is also reported.

Field /Temp./Instrument T/K	Antiferromagnetic state		Ferrimagnetic state		Ferromagnetic state		Nuclear Bragg R (%)
	Ratio	Mag. R (%)	Ratio	Mag. R (%)	Ratio	Mag. R (%)	
0/300/3T2							3.06
0/25/G4.1 ^a							3.72
0/1.5/G4.1	1	4.78	0		0		4.20
0/5/D2B ^a	1	13.5	0		0		7.58
2.5/5/D2B	0.54	21.1	0.46	23.6	0		7.88
5/5/D2B	0.20	23.3	0.14	37.2	0.66	26.4	13.7

^aPattern not presented here.

TABLE II. α -CoV₂O₆ lattice parameters refined from the neutron diffraction patterns recorded at different temperatures.

Temperature	300 K (3T2)	25 K (G4.1) ^a	1.5 K (G4.1)
a (Å)	9.25449(7)	9.2341(8)	9.250(2)
b (Å)	3.50444(2)	3.5052(4)	3.5101(8)
c (Å)	6.62081(5)	6.6026(6)	6.613(2)
α (deg.)	90	90	90
β (deg.)	111.6278(5)	112.046(3)	112.067(3)
γ (deg.)	90	90	90

^aPattern not presented here.

peaks (even the small-angle ones) could be refined. For γ -CoV₂O₆, these reflexions were attributed to long-wavelength modulations of the magnetic structure⁹ as the ones observed in Ca₃Co₂O₆.^{15,16} Our results suggest that no such phenomena occur in α -CoV₂O₆.

For the neutron diffraction measurements under magnetic field, because of the preferred orientations, the values of the magnetic moments and their directions were kept fixed to the previously determined values (measurements without field). When applying a magnetic field of 2.5 T, new magnetic peaks are observed [Fig. 3(c)]. These peaks can be indexed using a propagation vector $k = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ in the *C1* space group and correspond to an “up-up-down” configuration of the Co magnetic moments of the chains along the *a* and *c* directions [see Fig. 4(b)]. This propagation vector generates an antiferromagnetic structure with nonequivalent moments on Co atoms along the *a* direction, i.e., M_{up} , $M/2_{\text{down}}$, $M/2_{\text{down}}$, inconsistent with the ferrimagnetic state. It is why a ninefold unit cell ($3a$, b , $3c$) was used with no propagation vector in the *P1* space group in which elementary magnetic moments were manually placed and strained together according to the sequence of spin orientations obtained using the antiferromagnetic $k = (\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ vector. This configuration is in agreement with previous results^{7,10,12} and with the $\frac{1}{3}$ of the saturation plateau observed by SQUID measurement on the magnetically “aligned” powder. Note that although at 2.5 T an oriented sample should be in a ferrimagnetic state, a significant amount of antiferromagnetic [$k = (1, 0, \frac{1}{2})$] powder is still observed in the neutron diffraction pattern. The amount of each magnetic phase was quantified and shown in Table I. 46% of the sample was found to be in ferrimagnetic state suggesting that the sample magnetization is only about 15% of the saturation value. This is in agreement with the *MH* measurement carried out on the magnetically random

TABLE III. Refined atomic coordinates in α -CoV₂O₆ as calculated from the neutron diffraction data recorded at 300 K. The coordinate of V was fixed to the value obtained from the refinement of the XRD data.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Co	0.0	0.0	0.0
V	0.194(3)	0.0	0.155(4)
O1	0.0356(1)	0.0	0.2237(2)
O2	0.3469(2)	0.0	0.3900(2)
O3	0.6924(1)	0.0	0.0653(2)

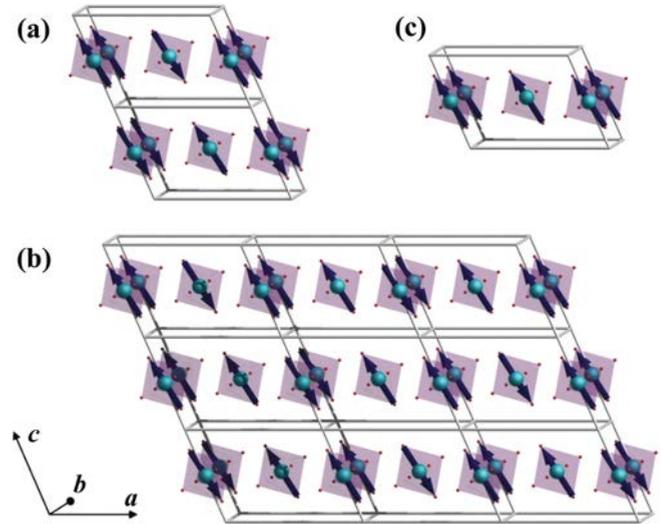


FIG. 4. (Color online) Magnetic structure of α -CoV₂O₆ (a) in the antiferromagnetic ground state [propagation vector $k = (1, 0, \frac{1}{2})$], (b) in the ferrimagnetic state [ninefold unit cell ($3a$, b , $3c$)], and (c) in the ferromagnetic state. The propagation vectors are considered in the *C1* space group. The interaction between the Co atoms is ferromagnetic and the moments are always (almost) parallel along the *c* axis. Co atoms are in blue and O1 and O2 are in red. O3 and V atoms are not shown for visibility reasons. The blue arrows indicate the direction of the magnetic moments.

sample (Fig. 2) which shows a smaller magnetization than that of the “aligned” sample, i.e., about 15% of the saturation value at $H = 2.5$ T. Raising the magnetic field up to 5 T, further new contributions grow up on the nuclear Bragg peaks [Fig. 3(d)], typical of a ferromagnetic structure. As in the case of the pattern recorded at 2.5 T, the fit of the pattern recorded at 5 T requires the concomitant presence of the three antiferromagnetic, ferrimagnetic, and ferromagnetic states defined above. Note that when progressively increasing the field, the intensities of the lines corresponding to the ground antiferromagnetic state decrease, leading to 20%, 14%, and 66% for the antiferromagnetic, ferrimagnetic, and ferromagnetic fractions, respectively. This corresponds to about 70% of the saturation magnetization. As in the case of the SQUID *MH* curves on the magnetically random samples, the sample magnetization is only at 40% of saturation. This difference can be attributed to an overestimation of the amount of the ferromagnetic phase due to preferred orientation of the magnetic phases at larger fields. Moreover, the presence of multiple magnetic phases can be explained by the strong anisotropy of α -CoV₂O₆. The distribution of the easy magnetization axes induces a different probability to switch different crystallites from one magnetic state to another. As a consequence, each magnetic phase has its own preferred orientation and therefore it is difficult to accurately determine the proportion of each magnetic phase using neutron powder diffraction. For this purpose, measurement on single crystals is necessary.

In order to have information on the position of the V atom, x-ray diffraction patterns of α -CoV₂O₆ were recorded and reported in Fig. 5. All peaks correspond to the α phase and

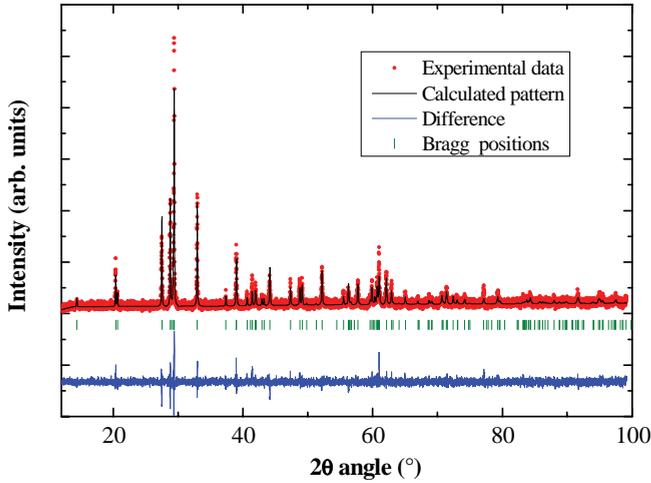


FIG. 5. (Color online) X-ray diffraction pattern for α - CoV_2O_6 at room temperature ($\lambda = 0.154\,056$ nm). Red: experimental data, black: the calculated pattern, blue: the difference, and green: the Bragg positions.

can be indexed using the $C2/m$ (12) space group.^{7,17} As in the case of neutron diffraction, no traces of spurious phases could be detected. The pattern could be refined using the Rietveld method. The values of the lattice parameters (similar to those obtained by neutron diffraction) match the values previously reported in literature. By keeping fixed the atomic positions of Co and O, the refinement allowed obtaining information on the position of the V ion, otherwise invisible to neutron due to its low scattering length. This position $[0.194(3), 0, 0.155(4)]$ is reported in Table III.

In order to understand the origin of the plateaux in the MH curve in α - CoV_2O_6 , Yao¹² developed a model using Wang-Landau simulation and based on irregular triangle interactions. The structure is assumed to be composed of CoO_6 chains ferromagnetically ordered along the b direction. In Yao's model, only positive interactions J_i between the chains are considered. The interactions into competition are consequently only considered in the irregular triangles in the ac plane (Fig. 1). In such case, the distances between the chains are equal to $c = 6.621$ Å along J_3 and $d = 6.532$ Å along J_2 . For this reason Yao takes J_2 larger than J_3 so that the arrangement is antiferromagnetic along the J_2 coupling and ferromagnetic along the J_3 one (J_1 is the strongest interaction and corresponds to the shortest distance of 4.948 Å). This configuration corresponds to a $k = (1,0,0)$ propagation vector in the $C1$ space group (antiferromagnetic relation between the two Co atoms of the unit cell). However, if we consider the interaction between the atoms j_1 , j_2 , and j_3 instead of the interactions between chains (J_i), the Co-Co distance corresponding to j_2 becomes 6.763 Å while that along j_3 does not change. If we keep the assumption that the coupling values are proportional to the Co-Co distances, j_2 coupling becomes weaker with respect to j_3 . Therefore, the Co atoms are antiferromagnetically organized along c and ferromagnetically organized in the direction of the j_2 coupling. This situation corresponds to the one calculated from the neutron diffraction data.

To determine the j_i couplings within the model considering the interaction between atoms, we have calculated the total

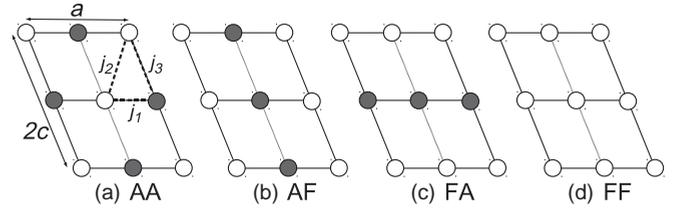


FIG. 6. Schematic representation of the (ac) plane magnetic orderings considered: (a) AA where the j_2 coupling is frustrated, (b) AF where the j_3 coupling is frustrated, (c) FA where the j_1 coupling is frustrated, and (d) FF where all couplings are frustrated.

energy of various magnetic configurations into a supercell using a first-principles density functional theory method. For the considered systems, the band structure is self-consistently calculated using the full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method in the FLEUR implementation¹⁸ using the generalized gradient approximation (GGA) with the Hubbard contribution (GGA + U) and taking core, semicore, and valence states into account. This well-established method has been successfully used in the past for investigating such kinds of oxides.^{19–21} For the GGA + U method, we set U_{Co} equal to 5 eV, which is the usual value found in the literature and we set $U = 0$ for all other atoms. The present calculations do not include the spin-orbit coupling and only spin magnetic moments are considered. We have nevertheless checked that, when the same quantization axis is used, the total-energy differences between various magnetic solutions into the two formula unit (f.u.) cells are not changed when taking the spin-orbit coupling into account.²² All calculations are carried out for a set of increasing \mathbf{k} points (96 and 736) until no variation into the main results is reached. Finally, the densities of states (DOS) are calculated using also 736 \mathbf{k} points. The used supercell is built by doubling the $C2/m$ unit cell (containing two formula units) into the c direction. This supercell contains four Co atoms into the ac plane and allows us to consider four different magnetic orders which are identified by the nature of the magnetic arrangement into the a and c directions: A for alternating (positive and negative) successive magnetic moments and F when all moments have the same sign (see Fig. 6).

Because the magnetic interactions between the Co atoms are weak, the atom projected densities of states are very similar and the magnitude of the Co magnetic moment is $2.70 \mu_B$ for all various magnetic configurations considered here (justifying *a posteriori* the use of an Ising model). For the FF solution, the total spin magnetic moment is equal to $3 \mu_B$ per Co atom. Figure 7 displays the densities of states obtained for this FF configuration. Whatever the magnetic configuration is, these DOS confirm (i) the weak overlap between the Co and the V states and (ii) the insulating character of the system with a band gap around 1.9 eV. A very satisfactory point is that the ground state corresponds to the AA configuration in agreement with experiment: this result is not trivial because the cell is large and the interactions are weak. The AF and FA solutions have similar energies and, as expected, the FF solution is the less stable.

In order to determine the j_i couplings, we use the equivalent expression for the Ising Hamiltonian as that of Yao¹²:

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} j_{ij} S_i S_j - HM \quad (1)$$

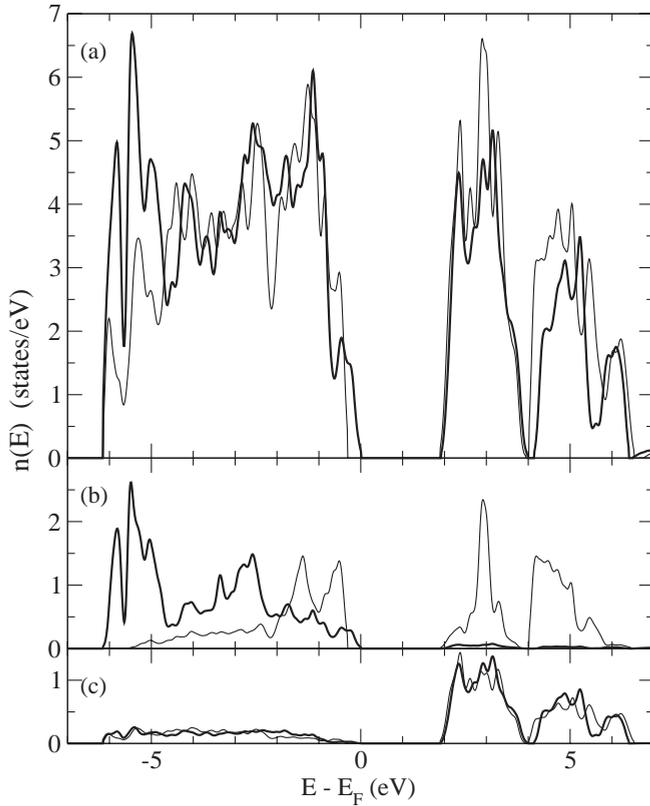


FIG. 7. Total and atom projected densities of states (DOS) obtained for the FF magnetic configuration: (a) total DOS, (b) Co projected DOS, and (c) V projected DOS. The majority (and minority) spin DOS was represented using a thick (thin) line.

(with H the applied field and M the total magnetization) where we consider pairs (i, j) of Co atoms and not chains. For $H = 0$, the total energies calculated using the *ab initio* method can be written as a function of the j_i couplings introduced previously (Table IV).

By solving the equations in j_i we get $j_1 = 0.356$ meV, $j_2 = 0.051$ meV, and $j_3 = 0.463$ meV. Surprisingly, j_1 and j_3 are comparable and j_2 is seven to nine times smaller. This confirms that the distance gives only an indication of the strength of the couplings. The two critical magnetic fields where the plateaux occur can be determined assuming that the calculated couplings give the energy of the $M_S/3$ state where the magnetic moments are ordered up/up/down along the three couplings [$E_{\text{Ising}}(M_S/3) = -(2j_1 + 2j_2 + j_3)/3$]; with the small supercell used in this work for the electronic-

TABLE IV. Total-energy differences relative to the ground state obtained from the electronic-structure calculations $E_{\text{ES}} - E_{\text{ES}}(AA)$ and with the Ising model $E_{\text{Ising}} - E_{\text{Ising}}(AA)$ for the four considered configurations.

Order	$E_{\text{ES}} - E_{\text{ES}}(AA)$ (meV/f.u.)	E_{Ising}	$E_{\text{Ising}} - E_{\text{Ising}}(AA)$
AA	0.00	$-2j_1 + 2j_2 - j_3$	0
AF	0.72	$-2j_1 - 2j_2 + j_3$	$-4j_2 + 2j_3$
FA	1.22	$2j_1 - 2j_2 - j_3$	$4j_1 - 4j_2$
FF	2.35	$2j_1 + 2j_2 + j_3$	$4j_1 + 2j_3$

structure calculations, it is not possible to build the $M_S/3$ configuration in order to get $E_{\text{ES}}(M_S/3)$. We get the same expressions as Yao¹² where $J_1 = 2j_1$, $J_2 = 2j_2$, and $J_3 = j_3$:

$$H_{c1} = 3[E_{\text{Ising}}(M_S/3) - E_{\text{Ising}}(AA)] = 2(2j_1 - 4j_2 + j_3), \quad (2)$$

$$H_{c2} = 3[E_{\text{Ising}}(FF) - E_{\text{Ising}}(M_S/3)]/2 = 2(2j_1 + 2j_2 + j_3), \quad (3)$$

and

$$H_{c2}/H_{c1} = (1+r)/(1-2r) \quad (4)$$

with $r = 2j_2/(2j_1 + j_3)$. Using the couplings obtained previously, we get $r = 0.087$ and $H_{c2}/H_{c1} = 1.32$. Within this model, this ratio is significantly smaller with respect to the experimental value of $H_{c2}/H_{c1} = 2.13$ corresponding to a value of 0.21 for r . This discrepancy finds probably its origin into the too small used supercell which does not allow us to determine explicitly the energy of the $M_S/3$ configuration, this energy being essential for an accurate description of the plateau.

In a very recent paper, Kim *et al.*¹³ have done a similar investigation: they have found that $J_2^{\text{eff}}/J_1^{\text{eff}} = J_3/J_1 = j_3/(2j_1) = 0.21$ and $J_2^{\text{eff}}/J_3^{\text{eff}} = J_3/J_2 = j_3/(2j_2) = 1$, whereas we get $j_3/(2j_1) = 0.65$ and $j_3/(2j_2) = 4.5$.²³ Because they do not give too much detail on the determination of the coupling values and because the absolute values of J_i are not reported, it is difficult to analyze the origin of this discrepancy.

In order to have information on the orientation of the Co magnetic moments with respect to the axes of the α - CoV_2O_6 crystalline structure, we have analyzed, for the FF case into the smallest cell, the angular dependence of the magnetic moment into the ac plane by varying the angle β_{ac} of the quantization axis relative to the a direction. This is done by taking the spin-orbit coupling into account into the FLEUR

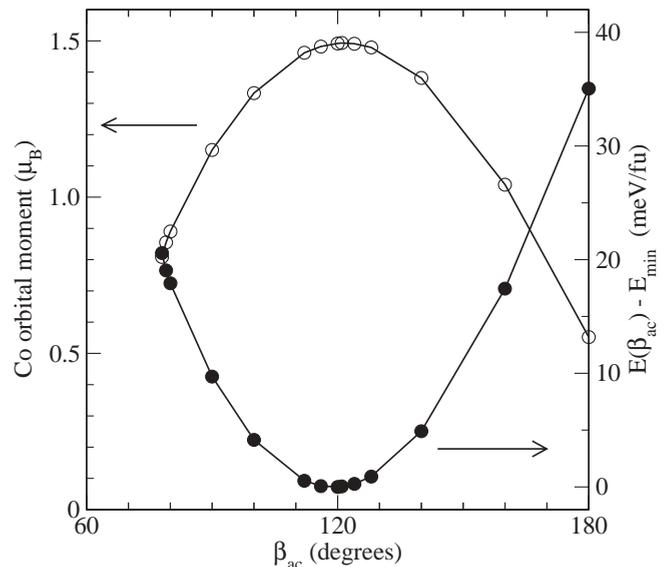


FIG. 8. Orbital moment on the Co atoms (open symbol) and total energy per formula unit (filled symbol) obtained for the ferromagnetic solution as a function of the β_{ac} angle of the quantization axis relative to the a direction.

calculations in a self-consistent way. A large orbital moment on the Co atoms is obtained reaching a value of $1.5 \mu_B$ for $\beta_{ac} = 120^\circ$ corresponding to the energy minimum (Fig. 8) (the Co orbital moment being equal to 0.19 and $0.02 \mu_B$ when the quantization axis is, respectively, set along the a and b directions). This direction is very close to the direction of the axis of the octahedron surrounding the Co atoms which is equal to 121° and agrees well with the value found by neutron diffraction (121.4°). These results lead us to the conclusion that the *ab initio* investigation predicts a total magnetic moment of $4.5 \mu_B$ per Co atom directed along its CoO_6 octahedron axis in very good agreement with our neutron diffraction results.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we characterized the magnetic structure of $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$, in its ground and field-induced ordered states, and successfully correlated it to *ab initio* calculations. The neutron diffraction measurements indicated that in the ground state the order is ferromagnetic inside the chains along the b axis and antiferromagnetic between the chains (along the a and c axes). The antiferromagnetic interaction is characterized by a Néel temperature of about 14 K. The different distances between Co atoms in the ac plane lead to triangular frustrations responsible for the magnetization plateaux observed in the MH curves. The field-induced ferrimagnetic and ferromagnetic ordered states could be also characterized by neutron diffraction. The ferrimagnetic state is described by the $(\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ propagation vector in the $C1$ space group and corresponds to an

up-up-down configuration of the Co magnetic moments of the chains along the a and c directions. For all structures, the magnetic moments lie in the ac plane, along the axis of the CoO_6 octahedra, at an angle of 9.3° with respect to the c direction. The magnetic order and the interactions between the Co ions are in good agreement with the theoretical model. The magnetic configuration is confirmed by the Ising model on a triangular lattice with frustrated antiferromagnetic couplings between neighbor pairs of sites. The explicit determination of the total energy for various magnetic orders has allowed determining the interactions between the Co ions and has shown only a qualitative agreement with the data derived from magnetization measurements. The orientation of the magnetic moments was found close to the c direction, in agreement with the neutron diffraction data, and was evidenced by introducing the spin-orbit coupling in the model. This allowed us as well to estimate the orbital magnetic moment per Co atom to $1.5 \mu_B$, very close to the experimental value. Finally, a complete picture of the magnetic properties of $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ using both neutron diffraction measurements and theoretical calculations could be obtained.

ACKNOWLEDGMENT

This work was carried out under the framework of the MAD-BLAST project supported by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the reference ANR-09-BLAN-0187-03.

*Present address: Stephenson Institute for Renewable Energy & Department of Physics, University of Liverpool, UK.

†colis@ipcms.u-strasbg.fr

¹S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217201 (2007).

²R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, *J. Mater. Chem.* **18**, 5543 (2008).

³Z. He, J. I. Yamaura, Y. Ueda, and W. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7554 (2009).

⁴S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nat. Mater.* **3**, 868 (2004).

⁵H. Muller-Buschbaum and M. Kobel, *J. Alloys Compd.* **176**, 39 (1991).

⁶B. Jasper-Tönnies and H. K. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 7 (1984).

⁷K. Singh, A. Maignan, D. Pelloquin, O. Perez, and Ch. Simon, *J. Mater. Chem.* **22**, 6436 (2012).

⁸M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, and A. Dinia, *J. Phys. Chem. C* **115**, 17190 (2011).

⁹S. A. J. Kimber, H. Mutka, T. Chatterji, T. Hofmann, P. F. Henry, H. N. Bordallo, D. N. Argyriou, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **84**, 104425 (2011).

¹⁰M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, and J. P. Attfield, *J. Solid State Chem.* **192**, 390 (2012).

¹¹M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **86**, 134401 (2012).

¹²X. Yao, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2278 (2012).

¹³B. Kim, B. H. Kim, K. Kim, H. C. Choi, S. Y. Park, Y. H. Jeong, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **85**, 220407(R) (2012).

¹⁴S. A. J. Kimber and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **75**, 064406 (2007).

¹⁵S. Agrestini, L. C. Chapon, A. Daoud-Aladine, J. Schefer, A. Gukasov, C. Mazzoli, M. R. Lees, and O. A. Petrenko, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097207 (2008).

¹⁶R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 276002 (2011).

¹⁷K. Mocała, J. Ziólkowski, and L. Dziembaj, *J. Solid State Chem.* **56**, 84 (1985).

¹⁸FLEUR is an implementation of the full potential linearized augmented plane wave method freely available at <http://www.flapw.de> funded by the European Research Network Ψ_k and managed by S. Bluegel.

¹⁹W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1746 (1997).

²⁰H. Wu, M. W. Haverkort, Z. Hu, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 186401 (2005).

²¹D. Stoeffler and S. Colis, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6415 (2005).

²²The total-energy difference between the AF and the FF configurations can be determined into a unit cell containing only two f.u. which allows us to perform accurately the calculation taking the spin-orbit coupling into account: it has confirmed that, for a given quantization axis, the FF - AF total-energy difference does not change (within the error bar of the calculation) when the spin-orbit coupling is introduced.

²³Please keep in mind that J_j^{eff} , J_j , and j_j are the notations used for the couplings by Kim *et al.* (Ref. 13), Yao (Ref. 12), and calculated in our work, respectively.

Epitaxial growth of γ -CoV₂O₆ thin films: Structure, morphology, and magnetic properties

M. Lenertz, S. Colis,^{a)} C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS and Université de Strasbourg (UDS-ECPM), 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France

(Received 25 March 2013; accepted 3 May 2013; published online 29 May 2013)

We report on the epitaxial growth of 100 nm thick triclinic γ -CoV₂O₆ thin films deposited by pulsed laser deposition on TiO₂(100) substrate. The layers were grown in narrow experimental conditions, at 600 °C and 0.1 millibar oxygen pressure. X-ray diffraction and transmission electron microscopy evidenced the presence of two variants and the following epitaxial relation between the layers and the substrate: $[001]\text{TiO}_2(100) \parallel [0\pm 10]\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6(100)$. Besides the magnetization steps expected in γ -CoV₂O₆, low temperature magnetic measurements performed along different crystalline axes show the existence of a strong anisotropy compatible with that expected from a one dimensional system, with the easy magnetization axis lying along the *b* direction (i.e., the Co chains). © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4808205>]

Low-dimensional compounds are of increasing interest because of their peculiar magnetic properties such as the field-induced magnetic plateaus or the strong anisotropy.^{1–6} CoV₂O₆ is one of the most interesting oxides presenting such features. It exists in two allotropic phases generally called α and γ -CoV₂O₆. Both are composed of edge sharing CoO₆ octahedra forming one dimensional chains. These chains form magnetic planes separated by V oxide non-magnetic planes. The monoclinic α -CoV₂O₆ was intensively investigated in the last few years especially for its well defined field induced plateaus^{7,8} and a lot of efforts were recently carried out in order to solve the magnetic structure in the ground and field induced states^{9–11} and understand the magnetic interactions leading to the magnetization plateaus.^{12–14} The ground state is characterized by an antiferromagnetic (AF) interaction between the Co atoms of different chains while the interaction inside the chains is ferromagnetic.

The triclinic γ -CoV₂O₆ seems to show the same kind of magnetic behavior with magnetic plateaus at 1/3 of the saturation magnetization.¹⁵ Its magnetic structure was also investigated by neutrons powder diffraction by Kimber *et al.*¹⁶ who showed the existence of a $k = (1/2, 0, 0)$ propagation vector. However, some magnetic peaks could not be indexed, which was attributed to the existence of a long-wavelength modulation of the magnetic structure. Nevertheless, the crystalline structure has been correctly described and agreed well with the early work of Müller-Buschbaum and Kobel.¹⁷ In this triclinic phase (Fig. 1), the Co chains composed by edge sharing CoO₆ octahedra are aligned along the *b* direction. The *bc* magnetic planes are separated by non-magnetic planes constituted of VO₄ tetrahedra and VO₆ octahedra. The space group is P-1 and the bulk cell parameters are $a = 7.164 \text{ \AA}$, $b = 8.872 \text{ \AA}$, $c = 4.806 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.29^\circ$, $\beta = 93.66^\circ$, and $\gamma = 102.05^\circ$.¹⁷

It is important to note that although γ -CoV₂O₆ single crystals could be obtained,¹⁷ there are no reports on the magnetic anisotropy (while such study exists nevertheless for the α phase⁷). Moreover, while there are many reports on the thin

film growth of other low dimensional magnetic oxides,^{18,19} there are no reports on the thin film growth of CoV₂O₆ (neither α nor γ phases). This is probably due to its particular crystalline structure, the difficulty to find an appropriate substrate, the possibility to exhibit different allotropic phases, and the rather low decomposition temperature ($\sim 750^\circ\text{C}$).

In this context, the aim of our work is to show that epitaxial γ -CoV₂O₆ thin films can be obtained and that a strong magnetic anisotropy is present in this material. Contrary to the α phase where the easy magnetization axis is perpendicular to the Co chains,^{7,9} this axis lies along the chain direction in γ -CoV₂O₆.

γ -CoV₂O₆ thin films were deposited by pulsed laser deposition using a KrF excimer laser from a sintered target. The target (polycrystalline γ -CoV₂O₆) was prepared by solid state chemistry as described in Ref. 15. We remind here that the target powder was obtained from a V₂O₅ + CoC₂O₄ mixture, ground, and heated successively several times at 640 °C. The powder was then pressed into target form under 100 bars and heated for one week at 640 °C. The layers were deposited at 600 °C under 0.1 millibar of pure O₂ atmosphere on TiO₂(100) substrates. The laser frequency and energy density were kept at 10 Hz and 1.5 J/cm², respectively. All layers are about 100 nm thick. The choice of the TiO₂(100) substrate was motivated by the small lattice mismatch (0.15% and 4.5%) with respect to the *b* and *c* lattice parameters of the γ -CoV₂O₆ phase.

The crystalline structure of the films was investigated by X-ray diffraction using a Rigaku Smartlab (9 kW) diffractometer equipped with a Cu α_1 source ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and a Ge(220) 2-bounce front monochromator. Further details were obtained by transmission electronic microscopy (TEM) using a JEOL 2100 F microscope Cs corrected at the probe level, with a point to point resolution of 2.2 Å. The composition of the layers was checked using an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyzer coupled to the TEM microscope and showed for all samples a ratio V/Co = 2. The surface morphology was checked by atomic force microscopy (AFM) using a Nanoscope Dimension 3100

^{a)}Electronic mail: colis@ipcms.u-strasbg.fr

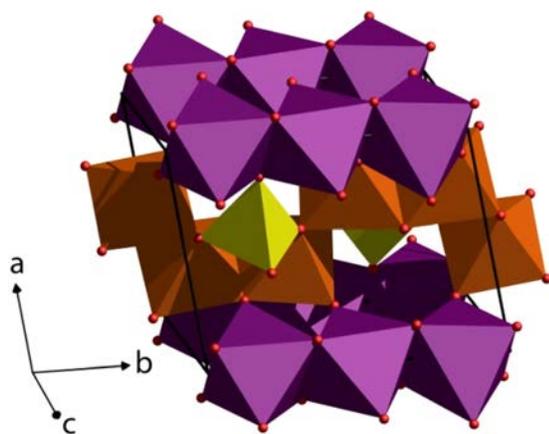


FIG. 1. Crystalline structure of γ -CoV₂O₆. In violet, orange, and yellow are represented the CoO₆ octahedra, the VO₆ octahedra, and the VO₄ tetrahedra, respectively.

instrument and scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6700F microscope. The magnetic measurements were carried out on a Quantum Design SQUID-VSM magnetometer down to 1.8 K and maximum applied field of 7 T. The magnetization curves were recorded parallel to the sample surface along the [010] and [001]TiO₂ directions (i.e., *c* and *b* directions of γ -CoV₂O₆, respectively). Magnetization measurements performed with the applied field perpendicular to the substrate were unsuccessful because of the very weak magnetic signal originating from the low thickness and strong anisotropy.

The X-ray diffraction pattern recorded in symmetric $\theta - 2\theta$ mode of a γ -CoV₂O₆ film (Fig. 2) shows only the *h*00 peaks of TiO₂ and γ -CoV₂O₆. This result indicates that the *bc* plane, and, therefore, the Co chains of γ -CoV₂O₆ are parallel to the sample surface. The absence of other orientations along with the small width of the peaks suggest that γ -CoV₂O₆ is epitaxially grown on the TiO₂(100) substrate. In order to check if the film is indeed epitaxially grown on the substrate or if it is just textured, ϕ scans were carried out.²⁰ For γ -CoV₂O₆ and TiO₂, the {2,0,-1} and {3,1,0} plane families were analyzed, respectively. If we keep in mind that the TiO₂ space group is P42/mnm (i.e., rectangular lattice in the (100) plane which is parallel to the sample surface), two reflections separated by 180° corresponding to TiO₂(310) and (3-10) are expected. This is indeed what is observed in Fig. 3. As for γ -CoV₂O₆, due to its P-1 space group, only one peak should be observed upon a complete rotation of the

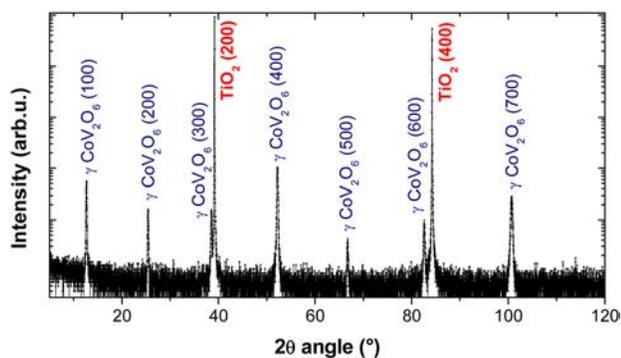


FIG. 2. X-ray diffraction pattern recorded in $\theta - 2\theta$ mode on a γ -CoV₂O₆ film.

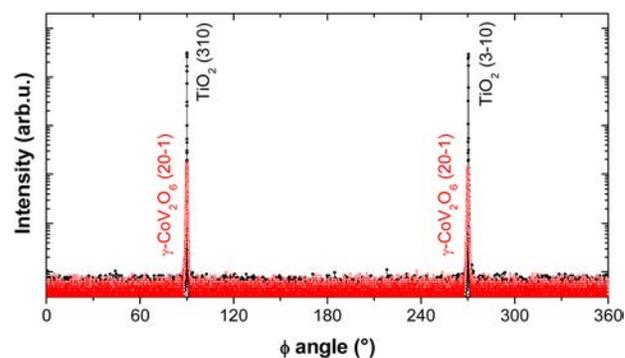


FIG. 3. ϕ scans of the γ -CoV₂O₆ {2,0,-1} and TiO₂ {3,1,0} planes showing 180° periodicities for the multivariant γ -CoV₂O₆ and monovariant TiO₂, respectively.

samples around the axis normal to the sample surface. However, in our case, two reflections are observed suggesting the presence of two variants (see Fig. 3). This observation was confirmed by analyzing additional out-of-plane peaks of TiO₂ and γ -CoV₂O₆ (not shown here). According to the $\theta - 2\theta$ and ϕ scans, the *b* and *c* directions in γ -CoV₂O₆ are parallel to the *c* and *b* directions in TiO₂, respectively. The layer is, therefore, epitaxially grown on the substrate according to the relation [001]TiO₂(100) || [0±10] γ -CoV₂O₆(100). This is compatible with the similar parameters of the substrate ($3 \times c = 3 \times 2.953 \text{ \AA}$) and the layer ($b = 8.872 \text{ \AA}$) giving a lattice mismatch of 0.15%.

In order to have precise values of the lattice parameters, six interplanar distances of independent X-ray out-of-plane reflections were measured. We solved a six equation system of the type $d_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l)$, where f is the function relating the interplanar distance, the associate *hkl* indices, and the cell parameters.²¹ For given *hkl* indices, the cell parameters were estimated at $a = 7.17 \text{ \AA}$, $b = 8.84 \text{ \AA}$, $c = 4.81 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.3^\circ$, $\beta = 93.7^\circ$, and $\gamma = 101.7^\circ$, in good agreement with the values reported in the bulk.¹⁷

Further details on the crystalline structure were observed by TEM. Fig. 4 shows a low magnification cross section

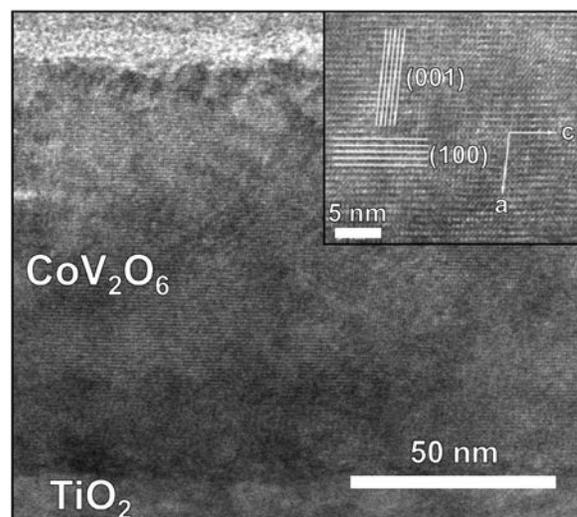


FIG. 4. Cross section bright field TEM image of a 100 nm thick γ -CoV₂O₆ film: low magnification (main image) and high resolution (inset). The high resolution image was recorded along the [001]TiO₂ azimuth.

image of a 100 nm thick γ -CoV₂O₆ film. This image shows that the layers are continuous, homogeneous, with a limited roughness. A closer look allows visualizing the atomic planes inside the layer. When observed along the b direction, the (100) and (001) planes are well visible, in agreement with the very good crystalline quality shown by the XRD measurements.

The selected area electron diffraction (SAED) recorded on the cross section along the γ -CoV₂O₆ b and c directions are shown in Figs. 5(a) and 5(b). The pattern shows intense spots corresponding to the TiO₂ substrate and less intense spots corresponding to γ -CoV₂O₆. The two variants of CoV₂O₆ are clearly observed in Fig. 5(b). The epitaxial relation can be easily evidenced from Fig. 5(a), in agreement with that deduced from the XRD data.

Atomic force microscopy and scanning electron microscopy (not shown here) indicated that the film surface is flat, homogeneous, with a roughness of about 2.2 nm rms. It is important to note that the structural and morphological

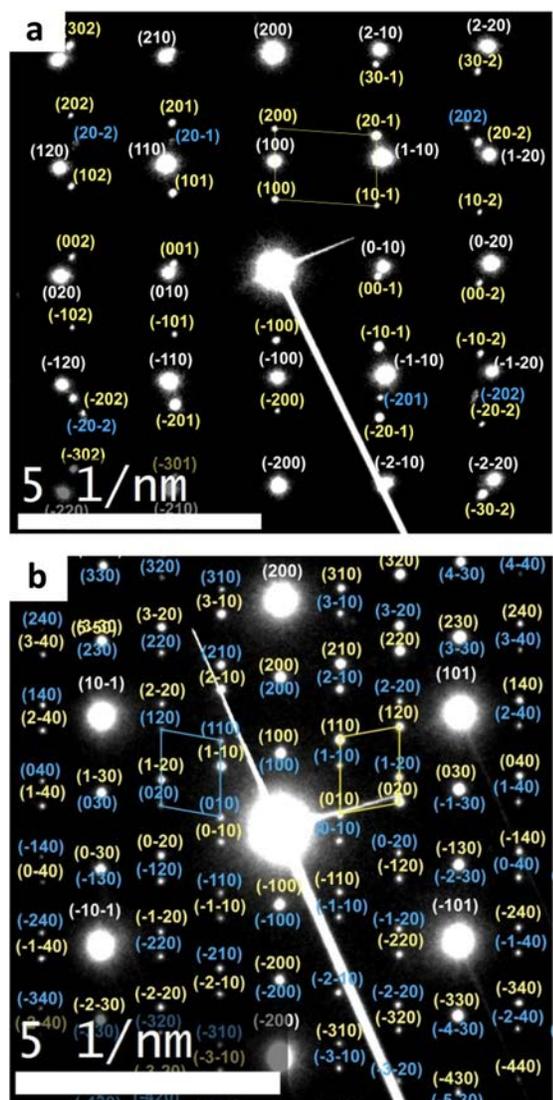


FIG. 5. Selected area electron diffraction patterns of γ -CoV₂O₆ recorded along the γ -CoV₂O₆ b (a) and c (b) azimuths. The TiO₂ pattern is indexed in white. The two variants of γ -CoV₂O₆ are indexed in yellow and blue. The unit cell in the reciprocal space is also represented for each variant.

quality of these layers are strongly dependent on the deposition conditions. Thus, if the deposition temperature is raised to 680 °C or above, the layer decomposes, spurious phases are observed, and no continuous layers are observed anymore. On the other hand, if the deposition temperature is too low (below about 500 °C), a poorly crystallized (even amorphous at 200 °C) film is obtained. These films can be further crystallized by annealing at 600 °C and the expected ($h00$) orientation is obtained. Note also that by using an α -CoV₂O₆ target, a γ -CoV₂O₆ film is obtained, although the deposition temperature is below the transition temperature between the α and γ phases (about 680 °C) and although the transition from the α to γ phase is carried out very slowly for the bulk material. This underlines the importance of the substrate nature on the stability of the γ phase of the film. Indeed, for other complex oxides, it was already shown that strains from the substrate can lead to different phases with respect to the one of the target.^{22,23}

Magnetic measurements recorded at 1.8 K show that along b axis the magnetization behavior is similar to that observed in oriented powder samples.¹⁵ A small magnetization pseudo plateau is observed around 0.4–0.5 T applied field (Fig. 6). The magnetization corresponding to this plateau is about 1/3 of the magnetization at 0.7 T. Over 0.7 T, the magnetization continues to increase slowly towards the value of $3 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ ion observed in polycrystalline samples.¹⁵ This continuous magnetization increase can be also due to a possible misalignment of the b axis of our sample with the field direction during its mounting in the SQUID setup or to the existence of structural defects. The variations of the magnetization at 0.1 T with temperature recorded after a zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) procedure (H parallel to the b direction) are shown in the inset of Fig. 6. As observed, the two curves are superimposed and show a maximum at 7 K. This behavior indicates the presence of antiferromagnetic interactions characterized by a Néel temperature T_N of 7 K. This is in agreement with the magnetization curves recorded between 1.8 and 9 K (see supplementary material²⁴), which show a progressive disappearance of the magnetization plateau. Since the α angle of the γ -CoV₂O₆ lattice is close to 90° and since the bc plane is parallel to the substrate (see XRD

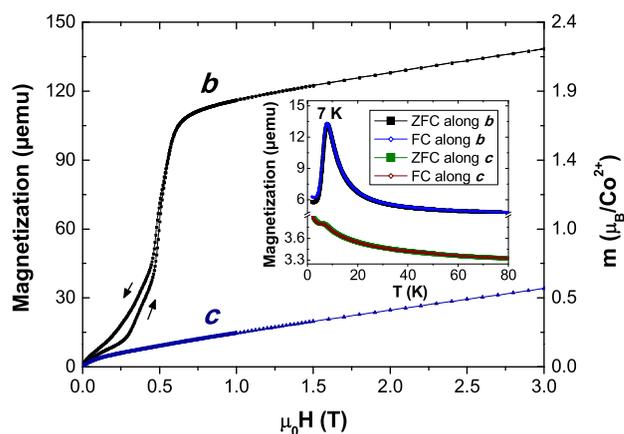


FIG. 6. Magnetization curve at 1.8 K of γ -CoV₂O₆ recorded along the b (black) and c (blue) directions. The inset shows the field cooling and zero field cooling variation of the magnetization with temperature under 0.1 T constant magnetic field.

and TEM data), the magnetic properties along the c direction can be easily measured by rotating the sample by 90° on the SQUID probe. This provides information on the magnetic anisotropy, which is expected to be large in such one-dimensional compounds. The magnetization curve measured along the c direction of γ -CoV₂O₆ shows a very weak signal slowly increasing with the magnetic field. At 3 T, this signal is four times weaker along the c direction than along b , confirming, therefore, the strong magnetic anisotropy. The slow increase of the magnetization showing no magnetization steps is related to the antiferromagnetic coupled moments which rotate slowly towards the field direction. The same conclusion can be also drawn from the ZFC/FC measurements. Although the curves are again superimposed with a maximum at 7 K, the magnetic signal is much smaller along with the peak characterizing the AF order. It is interesting to point out that contrary to the monoclinic α -CoV₂O₆ in which the easy magnetization axis and the magnetic moments lie perpendicular to the Co chains,⁹ in the γ phase the easy axis lies along the chain axis. Such behavior was also reported for other one dimensional structures as the ones of Ca₃Co₂O₆.²⁵ Along the a direction, the magnetic measurements could not be performed. This is first due to the β and γ angles very different from 90° and, second, due to the existence of two variants, i.e., of two different a axes. Nevertheless, when the field is applied perpendicular to the sample surface, the magnetization curve (not reported here) shows a variation typical for a hard magnetization axis (such as the c axis).

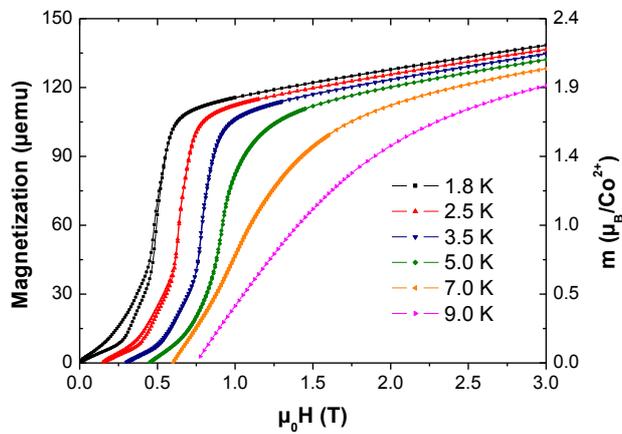
In conclusion, we have obtained epitaxial layers of γ -CoV₂O₆ on TiO₂(100) substrates. The layers are constituted of two crystalline variants which have in common the bc plane. The b and c axes of γ -CoV₂O₆ are parallel to the c and b axes of the TiO₂ substrate, respectively. The magnetic measurements have shown that the easy magnetization axis lies in the film plane along its b axis (i.e., the chain direction). The magnetic measurements along the c axis allowed to evidence the existence of a large anisotropy in γ -CoV₂O₆, compatible to the one expected from one dimensional systems. Finally, the possibility to obtain thin films of γ -CoV₂O₆ allows the investigation of spin dependent transport properties in this material and their correlation to *ab initio* calculations.

This work was carried out under the framework of the MAD-BLAST project supported by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the Reference No.

ANR-09-BLAN-0187-03. M.L. acknowledge as well the French Ministry of Education and Research for financial support.

- ¹S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217201 (2007).
- ²S. Ishiwata, D. Wang, T. Saito, and M. Takano, *Chem. Mater.* **17**, 2789 (2005).
- ³R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, *J. Mater. Chem.* **18**, 5543 (2008).
- ⁴A. Maignan, C. Michel, A. C. Masset, C. Martin, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **15**, 657 (2000).
- ⁵R. Moubah, A. Bouaine, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, G. Versini, S. Barre, J. L. Loison, M. Drillon, S. Colis, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 172517 (2007).
- ⁶G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. E. DeLong, and P. Schlottmann, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D718 (2010).
- ⁷Z. He, J. I. Yamaura, Y. Ueda, and W. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7554 (2009).
- ⁸K. Singh, A. Maignan, D. Pelloquin, O. Perez, and Ch. Simon, *J. Mater. Chem.* **22**, 6436 (2012).
- ⁹M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, A. Dinia, O. Mentré, G. André, F. Porcher, and E. Suard, *Phys. Rev. B* **86**, 214428 (2012).
- ¹⁰M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, and J. P. Attfield, *J. Solid State Chem.* **192**, 390 (2012).
- ¹¹M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **86**, 134401 (2012).
- ¹²A. Saúl, D. Vodenicarevic, and G. Radtke, *Phys. Rev. B* **87**, 024403 (2013).
- ¹³B. Kim, B. H. Kim, K. Kim, H. C. Choi, S. Y. Park, Y. H. Jeong, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **85**, 220407(R) (2012).
- ¹⁴X. Yao, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2278 (2012).
- ¹⁵M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, and A. Dinia, *J. Phys. Chem. C* **115**, 17190 (2011).
- ¹⁶S. A. J. Kimber, H. Mutka, T. Chatterji, T. Hofmann, P. F. Henry, H. N. Bordallo, D. N. Argyriou, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **84**, 104425 (2011).
- ¹⁷H. Müller-Buschbaum and M. Kobel, *J. Alloys Compd.* **176**, 39 (1991).
- ¹⁸R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 276002 (2011).
- ¹⁹Y. F. Hu, W. D. Si, E. Sutter, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082103 (2005).
- ²⁰R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller, and J. J. Grob, *Eur. Phys. J. B* **66**, 315 (2008).
- ²¹M. J. Buerger, *X-ray Crystallography* (John Wiley & Sons, New York, 1949), p. 124.
- ²²T. Sun, J. Ma, Q. Y. Yan, Y. Z. Huang, J. L. Wang, and H. H. Hng, *J. Cryst. Growth* **311**, 4123 (2009).
- ²³R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041902 (2010).
- ²⁴See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4808205> for low-temperature magnetization curves of γ -CoV₂O₆ recorded along the b (easy magnetization axis) direction. The field origin for each curve ($\mu_0 H = 0$ T) is shifted by 0.15 T for visibility reasons.
- ²⁵H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3996 (1997).

Epitaxial growth of γ -CoV₂O₆ thin films: structure, morphology and magnetic properties



Low temperature magnetization curves of γ -CoV₂O₆ recorded along the b (easy magnetization axis) direction. The field origin for each curve ($\mu_0 H = 0$ T) is shifted by 0.15 T for visibility reasons.

Références

- [1] S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, et M. Takano, « Two-staged magnetoresistance driven by the Ising-like spin sublattice in $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 21, p. 217201, 2007.
- [2] Z. He, J.-I. Yamaura, Y. Ueda, et W. Cheng, « CoV_2O_6 single crystals grown in a closed crucible: unusual magnetic behaviors with large anisotropy and 1/3 magnetization plateau », *J Am Chem Soc*, vol. 131, n° 22, p. 7554-7555, 2009.
- [3] « Crystal - Online Dictionary of Crystallography ». [En ligne]. Disponible sur: <http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>. [Consulté le: 02-mai-2013].
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, et J. W. Cahn, « Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, n° 20, p. 1951-1953, 1984.
- [5] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3^{ème} édition. Oxford University Press, USA, 2009.
- [6] H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, et B. C. Hauback, « Crystal Structure and Possible Charge Ordering in One-Dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 124, n° 1, p. 190-194, 1996.
- [7] H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura, et T. Goto, « Field-Induced Magnetic Transitions in the One-Dimensional Compound $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 66, n° 6, p. 1607-1610, 1997.
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 21, p. 2472-2475, 1988.
- [9] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, et W. Zinn, « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 7, p. 4828-4830, 1989.
- [10] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, et A. Dinia, « Magnetization plateaus in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films », *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n° 45, p. 5543-5546, 2008.
- [11] L. P. Regnault, P. Burlet, et J. Rossat-Mignod, « Magnetic ordering in a planar X - Y model: $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ », *Phys. BC*, vol. 86-88, Part 2, p. 660-662, 1977.
- [12] C. Brisi et P. Rolando, « The calcium oxide-cobalt(II) oxide-oxygen system. », *Ann. Chim. Rome Italy*, vol. 58, n° 6, p. 676-83, 1968.
- [13] V. Hardy, M. R. Lees, O. A. Petrenko, D. M. Paul, D. Flahaut, S. Hébert, et A. Maignan, « Temperature and time dependence of the field-driven magnetization steps in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 6, p. 064424, 2004.
- [14] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, et A. Dinia, « Effect of the nanometric scale thickness on the magnetization steps in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 27, p. 276002, 2011.

- [15] R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, J. Petersen, et A. Dinia, « Optical and electronic properties of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films: Influence of the oxygen pressure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 14, p. 141907-141907-3, 2009.
- [16] S. Ishiwata, D. Wang, T. Saito, et M. Takano, « High-Pressure Synthesis and Structure of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$: Pillared Kagomé Lattice System with a $1/3$ Magnetization Plateau », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 11, p. 2789-2791, 2005.
- [17] T. Saito, A. Williams, J. P. Attfield, T. Wuernisha, T. Kamiyama, S. Ishiwata, Y. Takeda, Y. Shimakawa, et M. Takano, « Neutron diffraction study of a layered cobalt oxide $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, n° 2, Part 2, p. 1584-1586, 2007.
- [18] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, et K. Ando, « Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions », *Nat. Mater.*, vol. 3, n° 12, p. 868-871, 2004.
- [19] C. Brisi, « The systems nickel oxide-vanadic anhydride and cobaltous oxide-vanadic anhydride », *Ann. Chim. Rome Italy*, vol. 47, p. 806-816, 1957.
- [20] S. A. J. Kimber, H. Mutka, T. Chatterji, T. Hoffman, P.F. Henry, H. N. Bordallo, D. N. Argyriou, et J. P. Attfield, « Metamagnetism and soliton excitations in the modulated ferromagnetic Ising chain CoV_2O_6 », *arXiv:1008.3927*, 2010.
- [21] B. Jasper-Tönnies et H. Müller-Buschbaum, « Synthese und Strukturuntersuchung von CoV_2O_6 », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 508, n° 1, p. 7-11, 1984.
- [22] R. Ruh et A. D. Wadsley, « The crystal structure of ThTi_2O_6 (brannerite) », *Acta Crystallogr.*, vol. 21, n° 6, p. 974-978, 1966.
- [23] K. Mocała, J. Ziółkowski, et L. Dziembaj, « Defect structures in the brannerite-type vanadates: VI. Preparation and study of $\text{Co}_{1-x}\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_{2x}\text{O}_6$ and phase diagram of the ternary $\text{CoO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ system », *J. Solid State Chem.*, vol. 56, n° 1, p. 84-93, 1985.
- [24] H. Müller-Buschbaum et M. Kobel, « Zur Kristallchemie von Oxovanadaten: $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ und MnV_2O_6 », *J. Alloys Compd.*, vol. 176, n° 1, p. 39-46, 1991.
- [25] K. Mocała et J. Ziółkowski, « Polymorphism of the bivalent metal vanadates MeV_2O_6 (Me = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) », *J. Solid State Chem.*, vol. 69, n° 2, p. 299-311, 1987.
- [26] P. Garnier et D. Weigel, « Dilatation thermique anormale et caractere en couches des metavanadates MV_2O_6 (M = Ca, Cd, Zn, Mg, Pb) », *J. Solid State Chem.*, vol. 47, n° 1, p. 16-23, 1983.
- [27] M. Belaïche, M. Bakhache, M. Drillon, A. Derrory, et S. Vilminot, « Magnetic properties of MV_2O_6 compounds (M=Cu, Co, Ni) », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 305, n° 3-4, p. 270-273, 2001.
- [28] M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, et J. Paul Attfield, « Neutron diffraction study of monoclinic brannerite-type CoV_2O_6 », *J. Solid State Chem.*, vol. 192, n° 0, p. 390, 2012.

- [29] M. Markkula, A. M. Arévalo-López, et J. P. Attfield, « Field-induced spin orders in monoclinic CoV_2O_6 », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 13, p. 134401, 2012.
- [30] N. Hollmann, S. Agrestini, Z. Hu, Z. He, M. Schmidt, C.-Y. Kuo, M. Rotter, A. A. Nugroho, V. Sessi, A. Tanaka, N. B. Brookes, et L. H. Tjeng, « Spectroscopic evidence for giant orbital moment and magnetic anisotropy induced by local distortions in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ », arXiv e-print 1307.6690, 2013.
- [31] X. Yao, « 1/3 Magnetization Plateau Induced by Magnetic Field in Monoclinic CoV_2O_6 », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 9, p. 2278-2282, 2012.
- [32] B. Kim, B. H. Kim, K. Kim, H. C. Choi, S.-Y. Park, Y. H. Jeong, et B. I. Min, « Unusual magnetic properties induced by local structure in a quasi-one-dimensional Ising chain system: $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 22, p. 220407, 2012.
- [33] A. Saúl, D. Vodenicarevic, et G. Radtke, « Theoretical study of the magnetic order in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 2, p. 024403, 2013.
- [34] K. Singh, A. Maignan, D. Pelloquin, O. Perez, et C. Simon, « Magnetodielectric coupling and magnetization plateaus in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ crystals », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 13, p. 6436-6440, 2012.
- [35] M. Nandi, N. Khan, D. Bhoi, A. Midya, et P. Mandal, « Field-induced spin-structural transition and giant magnetostriction in Ising chain $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ », arXiv e-print 1305.5027, 2013.
- [36] E. Baudrin, S. Laruelle, S. Denis, M. Touboul, et J.-M. Tarascon, « Synthesis and electrochemical properties of cobalt vanadates vs. lithium », *Solid State Ionics*, vol. 123, n° 1-4, p. 139-153, 1999.
- [37] A. Xu, Q. Lin, M. Jia, et B. Zhaorigetu, « Studies on the oxidative dehydrogenation of propane to propene over Co-V-O catalysts », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 93, n° 2, p. 273-280, 2008.
- [38] Y. Tang, J. Zhou, J. Liu, L. Liu, et S. Liang, « Facile Synthesis of Cobalt Vanadium Oxides and Their Applications in Lithium Batteries », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 1138-1145, 2013.
- [39] M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, et A. Dinia, « Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV_2O_6 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 34, p. 17190-17196, 2011.
- [40] S. A. J. Kimber, H. Mutka, T. Chatterji, T. Hofmann, P. F. Henry, H. N. Bordallo, D. N. Argyriou, et J. P. Attfield, « Metamagnetism and soliton excitations in the modulated ferromagnetic Ising chain CoV_2O_6 », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 10, p. 104425, 2011.
- [41] M. Lenertz, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, et A. Dinia, « Epitaxial growth of $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ thin films: Structure, morphology, and magnetic properties », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 21, p. 212407-212407-4, 2013.

- [42] G. M. Clark et A. N. Pick, « Dta study of the reactions of V_2O_5 with metal (II) oxides », *J. Therm. Anal.*, vol. 7, n° 2, p. 289-300, 1975.
- [43] S. Laruelle, P. Poizot, E. Baudrin, V. Briois, M. Touboul, et J.-M. Tarascon, « X-ray absorption study of cobalt vanadates during cycling usable as negative electrode in lithium battery », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 251-253, 2001.
- [44] M. Kurzawa et M. Bosacka, « Phase Relations in The Subsolidus Area of The CoV_2O_6 – $CoMoO_4$ – CoO Subsystem Included by The Ternary CoO – V_2O_5 – MoO_3 System », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 65, n° 2, p. 451-455, 2001.
- [45] M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, A. Dinia, O. Mentré, G. André, F. Porcher, et E. Suard, « Magnetic structure of ground and field-induced ordered states of low-dimensional α - CoV_2O_6 : Experiment and theory », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 21, p. 214428, 2012.
- [46] Y. Liu, Y. Zhang, J. Du, W. Yu, et Y. Qian, « Synthesis and characterization of single-crystal MnV_2O_6 nanobelts », *J. Cryst. Growth*, vol. 291, n° 2, p. 320-324, 2006.
- [47] J. Kikuchi, K. Ishiguchi, K. Motoya, M. Itoh, K. Inari, N. Eguchi, et J. Akimitsu, « NMR and neutron scattering studies of quasi one-dimensional magnet CuV_2O_6 », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 69, n° 8, p. 2660-2668, 2000.
- [48] Jacques Angenault, « Contribution a l'étude chimique et cristallographique des systèmes formés par l'hémipentaoxyde de vanadium V_2O_5 et un oxyde MO ($M=Zn-Cd-Hg$) », *Rev. Chim. Minéral*, vol. 7, n° 1, p. 651-699, 1970.
- [49] H. Müller-Buschbaum et M. Kobel, « Ein neuer Strukturtyp der Oxovanadate MV_2O_6 : NiV_2O_6 », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 596, n° 1, p. 23-28, 1991.
- [50] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, n° 1-2, p. 55-69, 1993.
- [51] L. W. Finger, D. E. Cox, et A. P. Jephcoat, « A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, n° 6, p. 892-900, 1994.
- [52] E. Prince, *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, 3^{ème} édition. Kluwer Academic, 2004.
- [53] S. A. J. Kimber et J. P. Attfield, « Disrupted antiferromagnetism in the brannerite MnV_2O_6 », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 6, p. 064406, 2007.
- [54] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, et W. H. Barnes, « The crystal structure of vanadium pentoxide », *Z. Für Krist.*, vol. 115, n° 1-2, p. 110-131, 1961.
- [55] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, 2nd édition. Oxford University Press, 2009.
- [56] S. Aasland, H. Fjellvåg, et B. Hauback, « Magnetic properties of the one-dimensional $Ca_3Co_2O_6$ », *Solid State Commun.*, vol. 101, n° 3, p. 187-192, 1997.

- [57] R. Moubah, A. Bouaine, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, G. Versini, S. Barre, J. L. Loison, M. Drillon, S. Colis, et A. Dinia, « Epitaxial growth of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films prepared by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 17, p. 172517-172517-3, 2007.
- [58] D. K. Fork, D. B. Fenner, R. W. Barton, J. M. Phillips, G. A. N. Connell, J. B. Boyce, et T. H. Geballe, « High critical currents in strained epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on Si », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 11, p. 1161-1163, 1990.
- [59] T. Kidchob, L. Malfatti, D. Marongiu, S. Enzo, et P. Innocenzi, « Formation of cerium titanate, CeTi_2O_6 , in sol-gel films studied by XRD and FAR infrared spectroscopy », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 52, n° 3, p. 356-361, 2009.
- [60] R. Mittelstädt et K. Schwerdtfeger, « The dependence of the oxidation state of vanadium on the oxygen pressure in melts of VO_x , $\text{Na}_2\text{O-VO}_x$, and $\text{CaO-SiO}_2\text{-VO}_x$ », *Met. Trans. B*, vol. 21, n° 1, p. 111-120, 1990.
- [61] Z. He, J.-I. Yamaura, Y. Ueda, et W. Cheng, « Magnetic properties of $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ single crystals grown by flux method », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 9, p. 2526-2529, 2009.
- [62] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd édition. Dunod, 1956.
- [63] M. J. Buerger, *X-ray crystallography: an introduction to the investigation of crystals by their diffraction of monochromatic X-radiation*. J. Wiley & Sons, inc., 1942.
- [64] W. R. Busing et H. A. Levy, « Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers », *Acta Crystallogr.*, vol. 22, n° 4, p. 457-464, 1967.
- [65] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry*, 5^{ème} édition. Wiley, 2005.
- [66] G. K. Williamson et W. H. Hall, « X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram », *Acta Met.*, vol. 1, n° 1, p. 22-31, 1953.
- [67] J.-R. Duclère, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, E. Cattan, C. Soyer, et D. Rémiens, « Epitaxial growth and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9(115)$ thin films grown by pulsed-laser deposition on epitaxial Pt(111) electrode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 26, p. 5500-5502, 2003.
- [68] D. Y. Wang, D. M. Lin, K. S. Wong, K. W. Kwok, J. Y. Dai, et H. L. W. Chan, « Piezoresponse and ferroelectric properties of lead-free $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})_{0.5}]\text{TiO}_3$ thin films by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 22, p. 222909-222909-3, 2008.
- [69] M. Trassin, N. Viart, G. Versini, S. Barre, G. Pourroy, J. Lee, W. Jo, K. Dumesnil, C. Dufour, et S. Robert, « Room temperature ferrimagnetic thin films of the magnetoelectric $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 46, p. 8876-8880, 2009.

- [70] M. Trassin, N. Viart, C. Ulhaq-Bouillet, G. Versini, S. Barre, C. Leuvre, et G. Pourroy, « Ultraflat monocristalline Pt (111) electrodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 10, p. 106101-106101-3, 2009.
- [71] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect.*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976.
- [72] C. Calvo et D. Manolescu, « Refinement of the structure of CuV_2O_6 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 29, n° 8, p. 1743-1745, 1973.
- [73] G. Perez, B. Frit, J. C. Bouloux, et J. Galy, « Crystalline structure of calcium metavanadate, CaV_2O_6 . », *Comptes Rendus Hebd. Séances L'Académie Sci. Série C Sci. Chim.*, vol. 270, n° 10, p. 952-3, 1970.
- [74] D. Mercurio, J. Galy, et B. Frit, « Polymorphism of copper(II) metavanadate. », *Comptes Rendus Seances Acad. Sci. Ser. C Sci. Chim.*, vol. 282, n° 1, p. 27-30, 1976.
- [75] B. D. Jordan et C. Calvo, « Crystal Structure of Lead meta Vanadate, PbV_2O_6 », *Can. J. Chem.*, vol. 52, n° 15, p. 2701-2704, 1974.

Propriétés structurales et magnétiques de cobaltites de type CoV_2O_6 à structure unidimensionnelle avec un intérêt potentiel pour la spintronique

Le but de ce travail de thèse est de réaliser des vannes de spin « naturelles » constituées d'un matériau unique. Le matériau en question doit contenir une alternance de feuillets magnétiques et non magnétiques et présenter différents états magnétiques. Ce système modèle ne présenterait alors ni d'interdiffusion ni de rugosité aux interfaces magnétiques/non-magnétiques et pourrait constituer un système modèle pour les études des phénomènes de transport dépendant de spin.

Le CoV_2O_6 est un oxyde polymorphe de basse dimensionnalité. Les deux phases (α et γ) présentent chacune plusieurs plateaux d'aimantation induits par un champ magnétique. Le premier objectif est de comprendre la structure cristalline et magnétique de ce composé, ce qui a été réalisé par des mesures d'aimantation, de diffraction des rayons X et de neutrons sur des poudres et monocristaux. Les résultats de la phase α sont appuyés par des calculs *ab initio*. Le second objectif est de déposer ce matériau en couche mince afin d'analyser ses propriétés de transport. Des films épitaxiés de γ CoV_2O_6 ont été obtenus sur $\text{TiO}_2(100)$ et $\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ par ablation laser. Le dépôt sur l'électrode de Pt montre la présence de six variants entraînant l'observation de plateaux d'aimantation supplémentaires.

Mots clés : CoV_2O_6 ; couches minces épitaxiées ; ablation laser ; oxydes magnétiques ; basse dimensionnalité ; diffraction des neutrons ; anisotropie magnétique.

The purpose of this work is to synthesize “natural” spin valves within one unique material. The material needs a crystalline structure formed by stacking magnetic and non-magnetic sheets as well as different magnetic states. Such model system could be used for the study of spin dependent transport properties as no-roughness or diffusion at the magnetic/non-magnetic interfaces is allowed.

The polymorph low-dimensional oxide CoV_2O_6 is such a material. Both phases (α and γ) exhibit field induced magnetization plateaus. This study's first aim is to understand crystalline and magnetic structures. Investigations were performed on powders and single crystals using magnetization measurements as well as X-ray and neutron diffraction measurements. The magnetic properties of α CoV_2O_6 were supported by *ab initio* calculations. The second aim is to grow CoV_2O_6 thin films in order to analyze further the transport properties. Epitaxial γ CoV_2O_6 thin films were obtained by pulsed laser ablation on both $\text{TiO}_2(100)$ and $\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ substrates. Films grown on Pt electrode exhibit six variants which allows observing additional magnetization plateaus.

Keywords: CoV_2O_6 ; epitaxial thin films; pulsed laser deposition; low-dimensional magnetic oxide; neutron diffraction; magnetic anisotropy.