



HAL
open science

Effets de basse dimensionnalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB O

Marlon Luiz Hneda

► **To cite this version:**

Marlon Luiz Hneda. Effets de basse dimensionnalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB O . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brésil), 2016. Français. NNT : 2016GREAY100 . tel-03128787

HAL Id: tel-03128787

<https://theses.hal.science/tel-03128787>

Submitted on 2 Feb 2021

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

*préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la
Communauté Université Grenoble Alpes (France) et
l'Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brésil)*

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée par

Marlon Luiz HNEDA

Thèse codirigée par :

Olivier ISNARD et **João Batista Marimon da CUNHA**

préparée au sein des l'Institut Néel du CNRS et l'Instituto de
Física da UFRGS

dans l'École Doctorale de Physique de Grenoble

Effets de basse dimensionnalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB_2O_6

Thèse soutenue publiquement le **23 mai 2016**,
devant le jury composé de :

M. Pierre BONVILLE

Chercheur, CEA-Saclay, Gif-sur-Yvette, France, Président.

M. Alberto P. GUIMARÃES

Chercheur, CBPF, Rio de Janeiro, Brésil, Rapporteur.

M. Olivier MENTRÉ

Directeur de Recherche, UCCS, Lille, France, Rapporteur.

M. Mario N. BAIBICH

Professeur, UFRGS, Porto Alegre, Brésil, Examineur.

M. Olivier ISNARD

Professeur, UGA, Grenoble, France, Co-Directeur de thèse.

M. João Batista da CUNHA

Professeur, UFRGS, Porto Alegre, Brésil, Co-Directeur de thèse.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

*Efeitos de baixa dimensionalidade e de frustração
magnética em compostos do tipo AB_2O_6 **

Marlon Luiz Hneda

Tese realizada no âmbito de cotutela entre a UFRGS e a Université Grenoble Alpes, França, sob orientação dos Profs. Drs. João Batista M. da Cunha e Olivier Isnard e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Grenoble - França
Maio - 2016**

**Effets de basse dimensionalité et de la frustration magnétique dans les composés du type AB_2O_6 .*
Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq e pela Région Rhone-Alpes - MIRA (França).

*Je dédie cette thèse
à ma mère Valdiva ;
et à mes amies
Farinela, Poux et Iankoski.*

*« Le savant n'étudie pas la nature parce que cela est utile ;
il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle.
Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue,
la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue ... »*

Henri Poincaré ; Science et méthode

Remerciements

*« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent
du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers
par qui nos âmes sont fleuries »*

Marcel Proust

Avant de rentrer dans le sujet et de parler de mélanges, chaînes en zig-zag ferromagnétiques et antiferromagnétiques ou même des octaèdres, voilà l'habituelle page de remerciements, celle qui est une partie *deveras* importante. Quelques lignes pour rendre un petit hommage aux personnes qui ont participé à leur manière à l'aboutissement de ce travail. Et quatre ans de thèse, ça en fait des personnes à remercier ...

Cette thèse franco-brésilienne a été préparée en régime de co-tutelle entre l'Université Grenoble Alpes (Université Joseph Fourier) et Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué en partie au sein de département MCMF de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble et en partie au sein de l'Institut de Physique de l'UFRGS à Porto Alegre. Je voudrais remercier les directions de ces départements de m'avoir accueilli et pour les excellentes conditions offertes pour développer cette thèse ;

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Dr. João Batista Marimon da Cunha, Professeur à l'UFRGS et Dr. Olivier Isnard, Professeur à l'UGA. Merci d'avoir voulu m'encadrer, de m'avoir fait confiance, d'être compréhensibles, de m'avoir guidé et conseillé pendant toute la durée de la thèse. Qu'ils soient aussi remerciés pour leur patience et gentillesse, leur disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'ils m'ont prodigués pour que j'arrive à mener cette thèse à son terme. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude ;

Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie le Dr. Pierre Bonville du CEA-Saclay pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse et président du jury, ainsi que Dr. Olivier Mentré de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille pour avoir accepté d'être rapporteur. Également mes remerciements vont aux Dr. Alberto Guimarães du CBPF et Dr. Mario Baibich pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur et qui, avec Dr. Paulo Pureur de l'UFRGS, ont évalué la première partie de ce travail à Porto Alegre. Je remercie aussi le Dr. Sérgio Teixeira de l'UFRGS et Dr. Andrea Paesano Jr. de l'UEM pour avoir accepté d'être suppléant du jury ;

Je remercie également Monsieur Dr. Miguel A. Gusmão, Professeur à l'UFRGS, qui a contribué efficacement à ma formation pendant la période des études à l'UFRGS et qui m'a guidé dans quelques analyses ;

Je remercie aussi Monsieur Dr. José Flávio M. Borges, Professeur à l'UEPG, pour m'avoir guidé et conseillé au début de mon chemin dans la physique et aussi au début de mon doctorat ;

Je remercie les autres enseignants de l'UFRGS et de l'UGA (l'École Doctorale de Physique), qui ont contribué à ma formation au début de mon doctorat ;

Merci à tout le personnel de la salle M204 de l'UFRGS. J'ai apprécié toutes nos super discussions pendant le temps où nous partagions le bureau ;

Je remercie aussi Dr. Céline Darie, Dr. Céline Goujon et Murielle Legendre pour toutes les discussions et leur disponibilité à m'aider ;

Je souhaite remercier les personnes que j'ai rencontrées à l'Institut Néel, particulièrement : Yves Deschanel, Pierre Lachkar, Olivier Leynaud, Eric Eyraud et également les personnes de l'UFRGS : Julio et Otelo, qui m'ont aidé à bien mener mes expériences ;

Je remercie aussi Monsieur Dr. Juan Rodríguez-Carvajal, chercheur à Institut Laue-Langevin, pour les discussions et l'aide fournie sur la résolution d'une structure magnétique ;

Merci aussi à Muriel Boyer, Laurent Joubert et Louise Infuso pour leur gentillesse et aide ;

Je remercie aussi tous les membres de la ligne D1B de l'Institut Laue-Langevin pour leur sympathie et leur aide, particulièrement à Vivian Nassif ;

Je remercie aussi tout le personnel de la ligne PSICHÉ du synchrotron SOLEIL, en particulier Jean-Paul Itié ;

Je remercie aussi Monsieur Dr. Pierre Bordet, chercheur à Institut Néel, pour son aide ;

Un grand merci à Mlle. Gaëlla Frajer, pour sa disponibilité et sa gentillesse, son aide, ses enseignements sur tout (les particularités de la langue française). À toi et aussi à ta mère pour la lecture et la correction de ma thèse. Vraiment un grand merci ;

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler avec mes collègues : Léopold, Cristina, Jiří, Justin, Răzvan, Arthur, Juliette, *Ευαγγελία* et Stefan. Je vous remercie pour votre convivialité, aide, soutien, pour les discussions et enseignements. Un grand merci aux autres amis de l'Institut Néel, spécialement à Xueying qui a toujours intégré les nouveaux arrivants, merci pour les soirées, les « restos », etc ...

Je n'oublierai pas Patricia, pour ta convivialité et ton aide. Le premier visage familial dans la foule quand je suis arrivé à Grenoble. Merci pour toutes les discussions pendant les pauses cafés. Je te remercie énormément pour tout cela ;

Un grand remerciement à mes amis : Beck, Cabral, João, Chico et Nati. Vous m'avez beaucoup aidé à dépasser les difficultés que j'ai rencontrées au début. Merci pour les bons moments, certains inoubliables, (...) inoubliables. D'autres amis : Guilherme, Julinha, Fernanda, Cris, Wellington, Jéssica, Talita, Fatima, Twigy, Wander et Camila, qui même de loin, m'ont soutenu. Soyez assurés de ma sincère gratitude ;

Je remercie aussi mes amis Shridevi, Alexandre et Cécilia pour les bons moments et la convivialité. Tous les repas et les journées ski c'était simplement formidable ;

Un grand merci à Giselle, Gabriel, Guilherme et Samuel, pour la lecture et la correction des résumés en portugais. Merci pour toutes nos discussions sur n'importe quoi, parfois avec un *chimarrão-lavado*, profitable quand même. Encore, pour les journées ski et snowboard, c'était simplement formidable et inoubliable ! Je vous remercie énormément pour tout cela ;

Je n'oublierai pas le personnel du Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo de l'UFRGS : Farinela, Moisés, Luciano, Paola, Paula, Águeda, Jorge et Saulo. Je vous remercie pour votre convivialité pendant la période où j'étais à Porto Alegre. Eh oui, je fais toujours parti de votre groupe !

Un remerciement spécial à Ramon, pour sa convivialité et d'avoir accepté de partager son espace pendant le temps où j'étais à Porto Alegre. Je te remercie énormément pour tout ça ;

Un grand merci à Fabiano, pour ta convivialité et ton aide. Merci pour toutes les discussions et enseignements ;

Je tiens à remercier ma famille (frères, sœurs, oncles, tantes, cousines et cousins, nièce, neveux, etc.), notamment mes parents. Vous m'avez constamment encouragé et soutenu, de près ou de loin, au long de ces années d'étude, même sans très bien comprendre ce que je faisais si loin de chez vous ;

Merci à Sylvie Juliers du CUEF (Centre Universitaire d'Etudes Françaises) pour son excellente bonne humeur et tous les enseignements reçus pendant les « cours de français pour scientifiques non-francophones », cela n'aurait pas pu être meilleur ;

Ma profonde gratitude va à Mlle. Armelle-Juliette-Paule-France Poux, pour tous les bons et mauvais moments que nous avons vécus ensemble. Moments parfois ensoleillés et chauds, parfois pluvieux et froids, profitables quand même. Merci pour tout ce que tu m'a appris lors de notre collocation « chez nous » et encore après. Tu m'as énormément aidé aussi avec les difficultés de la rédaction et correction de ma thèse. Poux, tu es irremplaçable et unique, j'tqm !

J'adresse mes remerciements au CNPq, pour la bourse de doctorat. Également, je voudrais remercier la région Rhône-Alpes et son programme d'accueil MIRA pour la bourse de mobilité internationale. Je les remercie pour leur soutien financier indispensable à la réalisation de mes travaux qui ont été initiés par une collaboration franco brésilienne CAPES-COFECUB ;

Je remercie aussi le CNRS pour sa collaboration qui m'a permis de suivre le cours HERCULES et aussi à Propesq de l'UFRGS qui m'ont permis de participer à des conférences, indispensables pour ma formation ;

Pour terminer, que tous ceux qui d'une façon ou d'une autre m'ont aidé durant ce travail, qu'ils trouvent ici ma reconnaissance.

Resumo

Esta tese compreende um estudo sobre os compostos AB_2O_6 que chamaram a atenção nos últimos anos graças às suas propriedades de magnetismo de baixa dimensionalidade. Para melhor entender as propriedades magnéticas e os parâmetros que as influenciam, nos apoiamos no conhecimento da estrutura cristalina. Todas as amostras foram estudadas por difração de raios X (pressão ambiente e sob altas pressões) e de nêutrons (em baixa e em alta temperatura). Também fizemos outras caracterizações como medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e espectroscopia Mössbauer. A série $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ foi produzida a fim de variar as distâncias entre as cadeias magnéticas e, com isso, a natureza das interações de troca. Estes compostos são interessantes por apresentarem baixa anisotropia, um acoplamento dos momentos magnéticos nas cadeias em zig-zag ao longo do eixo c , conferindo-lhe o caráter unidimensional, e ainda um acoplamento antiferromagnético mais fraco entre as cadeias. É feita uma comparação com o modelo teórico de cadeia de Heisenberg clássica e são obtidas as constantes de troca intra e intercadeias, J e J' , e sua dependência em relação à δ . Em seguida, foi feito um estudo das séries $Mn_x A_{1-x} Nb_2 O_6$ com $A = Fe, Co$ e Ni , com o objetivo de verificar como a natureza e a diferença dos raios atômicos podem influenciar o comportamento estrutural e magnético destes compostos. Para aqueles que não apresentaram ordem magnética à 1,5 K, foi feito um estudo das correlações de curta distância utilizando o modelo de Bertaut. Graças a síntese AP e AT conseguimos estabilizar o MnV_2O_6 em simetria ortorrômbica e determinar suas propriedades físicas. Fizemos então uma comparação com o polimorfo monoclinico MnV_2O_6 e também com o composto ortorrômbico $MnNb_2O_6$. Os comportamentos magnéticos macroscópicos dos compostos isoestruturais são muito similares, porém no caso da fase $MnNb_2O_6$, os momentos magnéticos formam cadeias do tipo $+ - + -$ e na fase MnV_2O_6 , as cadeias são do tipo $+ + - -$, estrutura inédita, até então não observada nestes compostos.

Palavras-chave : Magnetismo, AB_2O_6 , materiais magnéticos, difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer, estruturas cristalográfica e magnética, condições extremas.

Résumé

Cette thèse comprend une étude sur les composés AB_2O_6 qui ont attiré un large intérêt ces dernières années grâce à leurs propriétés de magnétisme de basse dimensionalité. Pour mieux étudier les propriétés magnétiques et les paramètres qui les influencent nous nous sommes appuyé sur une bonne connaissance de la structure cristalline. Tous les échantillons ont été étudié par diffraction de rayons X (pression ambiante ou sous hautes pressions) et neutronique (basse et/ou haute température). Nous avons également effectué d'autres caractérisations, telles que mesures de susceptibilité, de chaleur spécifique et spectroscopie Mössbauer. Nous avons produit la série $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ afin de faire varier les distances interchaînes magnétiques et donc la nature des interactions d'échanges. Ces composés sont intéressants pour présenter une faible anisotropie et un couplage des moments magnétiques dans les chaînes en zig-zag le long de l'axe c , ce qui leur confère un caractère unidimensionnel et un couplage antiferromagnétique entre les chaînes. Nous avons fait une comparaison avec le modèle théorique de la chaîne d'Heisenberg classique et obtenu des constantes d'échange intra et interchaînes, J et J' , et sa dépendance par rapport à la teneur δ . Ensuite, nous avons fait une étude des séries $Mn_x A_{1-x} Nb_2 O_6$ avec $A = Fe, Co$ et Ni . Notre but a été de vérifier comment la nature et la différence de rayons atomiques peuvent influencer sur le comportement structural et magnétique de ces composés. Pour ceux qui n'ont pas présenté de mise en ordre magnétique à 1,5 K nous avons fait une étude des corrélations à courtes distances en utilisant le modèle de Bertaut. La mise en œuvre de synthèse HP et HT nous a permis de stabiliser une phase MnV_2O_6 en symétrie orthorhombique et de mettre en jour ses propriétés physiques. Nous avons ensuite comparé avec le MnV_2O_6 monoclinique et également avec le $MnNb_2O_6$ orthorhombique. Les comportements magnétiques des composés isostructuraux sont très similaires mais dans le cas de $MnNb_2O_6$, les moments magnétiques forment des chaînes du type $+ - + -$ et dans la phase MnV_2O_6 nous observons des chaînes du type $+ + - -$, structure inédite dans ces composés.

Mots-clés : Magnétisme, AB_2O_6 , matériaux magnétiques, diffraction neutronique, spectroscopie Mössbauer, structures cristallographique et magnétique, conditions extrêmes.

Abstract

This thesis comprises a study of the compounds of AB_2O_6 type that have attracted wide interest in recent years due to their low-dimensional magnetism properties. To better understand their magnetic properties and the parameters that influence it, we have relied on a good knowledge of the crystal structure. All samples were studied by X-ray diffraction (ambient pressure or under high pressure) and neutron diffraction (low and/or high temperature). We also performed other characterizations, such as magnetic susceptibility, specific heat and Mössbauer spectroscopy measurements. We have produced the $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ serie in order to vary the distances between magnetic interchains and thus the nature of the exchange interactions. These compounds are interesting due to the presence of low anisotropy and a coupling of magnetic moments in zigzag chains along the c -axis, which gives them a one-dimensional character, and an antiferromagnetic coupling between chains. We made a comparison with the theoretical model of the classical Heisenberg chain and obtained the exchange constants intra- and inter-chain, J and J' , and its dependency on the content δ . Then we made a study of $Mn_x A_{1-x} Nb_2 O_6$ series with $A = Fe, Co$ and Ni . Our aim was to check how the nature and the difference in atomic radii can influence the structural and magnetic properties of these compounds. For those which showed no magnetic ordering at 1.5 K we made a study of correlations at short distances using Bertaut's model. Thanks to the use of HP and HT synthesis we managed to stabilize MnV_2O_6 in orthorhombic symmetry and determine its physical properties. We then performed a comparison with the monoclinic MnV_2O_6 and with the orthorhombic $MnNb_2O_6$ compound as well. Macroscopic magnetic behaviour of isostructural compounds are very similar but in the case of $MnNb_2O_6$, the magnetic moments form + - + - type chains while the MnV_2O_6 presents chains of + + - - type, a structure never observed before in this family of compounds.

Keywords : Magnetism, AB_2O_6 , magnetic materials, neutron diffraction, Mössbauer spectroscopy, cristallographic and magnetic structures, extreme conditions.

Liste des abréviations et acronymes

DRX - Diffraction de rayons X ;

DN - Diffraction neutronique ;

GE - Groupe d'espace ;

OCD - ordre à courte distance ;

BNS - (notation de) Belov-Neronova-Smirnova ;

OG - (notation de) Opechowski-Guccione ;

CNRS - Centre National de la Recherche Scientifique ;

ILL - Institut Laue-Langevin ;

IN - Institut Néel ;

UGA - Université Grenoble Alpes ;

UJF - Université Joseph Fourier ;

UEPG - Université d'État de Ponta Grossa ;

UFRGS - Université Fédérale du Rio Grande do Sul ;

IF-UFRGS - Insitut de Physique de l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul ;

PPMS - Physical Property Measurements System ;

PSICHÉ - Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Énergie ;

ESRF - European Synchrotron Radiation Facility (Installation européenne de rayonnement synchrotron) ;

SOLEIL - Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE ;

Propesq - Pró-Reitoria de Pesquisa (UFRGS) ;

MIRA - Mobilité internationale Rhône-Alpes ;

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico ;

Liste des symboles

a, b, c	paramètres cristallographiques de la cellule unitaire ;
α, β, γ	angles entre les axes a, b et c dans la cellule unitaire ;
T	Température ;
t	temps ;
P	pression ;
T_N	Température de Néel ;
T_C	température critique ;
θ_{CW}	Température de Curie-Weiss ;
C	Constante de Curie ;
k	vecteur de propagation ;
λ	longueur d'onde (rayons X ou neutrons) ;
χ	susceptibilité magnétique ;
χ_{max}	maximum de la susceptibilité magnétique ;
H	champ appliqué ;
d_{hkl}	distance interplanaire de la famille hkl ;
d_i	distance interatomique ;
K_1	conductance thermique 1 ;
C_p	chaleur spécifique à pression constante ;
M_y	fonction à minimiser au cours de l'affinement ;
ω_i	paramètre statistique (poids) ;
y_{ca}	intensité (calculée) du pic de diffraction ;
y_{ob}	intensité (observée) du pic de diffraction ;
s	facteur d'échelle ;
L_{hkl}	contient le facteur de Lorentz, de la polarisation et de la multiplicité ;
F_{hkl}	facteur de structure ;
$2\theta_{hkl}$	position centrale du pic de Bragg ;
A_{hkl}	facteur d'asymétrie ;
T_{hkl}	facteur de transmission ;
P_{hkl}	décrit l'orientation préférentielle de l'échantillon ;
Ω	fonction qui décrit le profil de réflexion ;
$y_{bkg}(2\theta_i)$	contribution de base - bruit de fond ;
U_i, V_i, W_i	paramètres de la largeur de raie à mi-hauteur du pic de diffraction ;
Asy_i	paramètres d'asymétrie des pics de diffraction ;
G_i	paramètres d'orientation préférentielles ;
x_i, y_i, z_i	positions atomiques ;
B_i	facteurs de température isotropes du site i .

R_p	facteur du profil ;
R_{wp}	facteur du profil pondérée ;
R_B	facteur du Bragg ;
R_e	facteur attendu ;
χ^2	facteur de qualité ;
g	facteur de Landé ;
μ_B	magnéton de Bohr ;
μ	moment magnétique ;
m_x, m_y, m_z	composantes x , y et z du moment magnétique ;
μ_{eff}	moment magnétique effectif ;
Γ	coefficients lorentziens d'élargissement ;
C_p	chaleur spécifique à pression constante ;
C_m	contribution magnétique de la chaleur spécifique ;
K	conductivité thermique ;
k_B	Constante de Boltzmann ;
ξ	longueur de cohérence magnétique ;
H	Hamiltonien ;
S_i	sont les opérateurs de <i>spin</i> ;
J, J'	constantes d'échange intra et interchaîne ;
S	<i>spin</i> ;
f	l'indice de frustration ;
δ_{nom}	concentration nominale ;
δ_{est}	concentration estimée ;
Δa	variation du paramètre a ;
ϕ	l'angle azimutal ;
θ	l'angle polaire ;
IS	déplacement isomérique - <i>isomer shift</i> ;
B_{hyp}	champ hyperfin ;
QS	séparation quadrupolaire - <i>quadrupole splitting</i> ;
u.a.	unité arbitraire ;

Table des figures

2.1	Structure de K_2NiF_4 , groupe d'espace $I4/mmm$ [58]. Les flèches représentent les orientations des moments magnétiques de Ni.	16
2.2	Susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon $Fe_{0,52}Co_{0,48}Ta_2O_6$ [11]. La flèche bleue (\downarrow) indique le point d'inflexion caractérisant la $T_N \sim 5,9$ K. C'est indiqué aussi le maximum large (\leftrightarrow) et la décroissance lente dans la région paramagnétique (\downarrow).	17
2.3	(a) Structure cristalline des composés $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$, soulignant les octaèdres de O dans le Fe/Co et Nb. (b) Représentation schématique de la structure magnétique avec le vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$, qui est la phase dominante ordonnée dans ces composés [71].	20
2.4	Mesures de susceptibilité magnétique d'un monocristal de $MnNb_2O_6$. Le champ étant appliqué parallèlement aux axes a et b , nous remarquons l'élargissement de la courbe autour de la susceptibilité maximale [36].	22
2.5	Diffractogramme neutronique de $FeNb_2O_6$ à 1,3 K. La première ligne de graduations appartient aux réflexions magnétiques pour le vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$, la seconde à celle du vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et la troisième aux réflexions nucléaires [35].	23
2.6	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 30 K (a) et 5 K (b) de MnV_2O_6 monoclinique [13]. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $C2/m$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique avec vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.	24

2.7	Susceptibilité et l'inverse de la susceptibilité de MnV_2O_6 en fonction de la température d'après les références (a) [13] et (b) [50].	25
2.8	La structure cristalline et magnétique de MnV_2O_6 projeté selon en [010]. Les octaèdres sombres sont MnO_6 et les autres VO_6 . Les symboles + et - représentent respectivement les <i>spins up</i> et <i>down</i> . Les flèches représentent les interactions magnétiques [13].	25
2.9	Transformation brannerite-pseudobrannerite supposée en haute température. La figure (a) montre le plan <i>ac</i> la structure brannerite et la (b) la structure pseudobrannerite. Les flèches indiquent un schéma du mouvement des ions de O lors de la transformation de phase [48].	26
3.1	Traitement commun des échantillons de $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	35
3.2	Capsule de quartz utilisée dans la préparation des échantillons sous vide à 1100 °C : série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	36
3.3	Série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (bleu) et $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (jaune).	36
3.4	Schéma du traitement thermique utilisé dans la préparation des échantillons à haute pression.	37
3.5	Schéma montrant l'assemblage de la cellule de pression Belt.	37
3.6	Capsule d'or utilisée dans la préparation des échantillons à haute pression.	38
3.7	Schéma montrant l'assemblage de la cellule de pression Conac.	38
3.8	Schéma d'un cristal diffracteur avec des rayons X incidents et diffractés. [79].	40
3.9	Schéma d'un diffractomètre (θ , 2θ) à rayons X, S est la source et D le détecteur.	42
3.10	(a) Principe de chargement d'une cellule à enclumes de diamant et (b) Schéma de principe d'une expérience de diffraction de rayons X en cellule à enclumes de diamant [81].	44
3.11	Schéma du diffractomètre de la ligne D1B de l'ILL. Adapté de [84, 85].	47
3.12	Schéma du magnétomètre à extraction BS2.	51
3.13	Schéma du système de mesure de la chaleur spécifique. Adapté de [93].	52
3.14	Schéma du système de mesure Mössbauer [95].	55

4.1	Diagramme de rayons X de l'échantillon MnNb_2O_6 avec l'affinement Rietveld pour la symétrie $Pbcn$. La série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	63
4.2	Diagrammes de rayons X et affinement Rietveld des échantillons avec substitution partielle de Mn par V. Cette substitution préserve la symétrie $Pbcn$. Les pics de Bragg et la différence entre les intensités observées et calculées sont montrés en bas de chaque diagramme.	64
4.3	Diagrammes de rayons X et affinement Rietveld de l'échantillon $\text{MnNb}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_6$. Nous pouvons observer l'existence de deux phases ; une orthorhombique avec GE $Pbcn$ (première série de traits verticaux), et une autre monoclinique avec GE $C2/m$ (deuxième série de traits verticaux). La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.	66
4.4	Evolution des paramètres a, b, c et volume de maille des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ en fonction du δ la teneur corrigée de la phase orthorhombique. Le tracé est un guide visuel.	66
4.5	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique ($\lambda = 2,52$ Å) collectés à 280 K (à gauche) et à 1,4 K (à droite) pour l'échantillon MnNb_2O_6 . La première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique avec vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.	67
4.6	Évolution thermique des paramètres a, b, c et volume de maille de l'échantillon MnNb_2O_6 . Les données ont été obtenues à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique. Le tracé est un guide visuel.	68
4.7	Chaînes antiferromagnétiques en zig-zag formées par des octaèdres d'oxygène autour du Mn le long de l'axe c pour la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	68
4.8	Moment magnétique de Mn obtenu à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes neutroniques de l'échantillon $\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$ à différentes températures. La ligne est un guide pour les yeux.	70

4.9	Susceptibilité en fonction de la température des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ sous un champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5$ T.	71
4.10	Inverse de la susceptibilité en fonction de la température, sous un champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5$ T, des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	72
4.11	Analyse comparative des données de susceptibilité en fonction de la température pour $\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$ et résultat exact pour une chaîne d'Heisenberg classique AF. Les données expérimentales ont été rééchelonnées par la constante de Curie-Weiss θ_{CW} et la courbe théorique par la constante d'échange $J^* = 4S^2 J$	73
4.12	Mesures d'aimantation isotherme des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	75
4.13	Courbe de $C_p(T)$ des échantillons MnNb_2O_6 et ZnNb_2O_6 à champ nul. Dans la figure (a) nous montrons toute la gamme de température et dans la figure (b) nous mettons l'accent sur la région de la transition magnétique.	76
4.14	Courbes de $C_m(T)$ pour les composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ à champ nul, vue détaillée de la région près de la température de Néel.	77
4.15	Contribution magnétique à la C_p donnée par $\partial(T\chi)/\partial T$ versus T des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. Nous pouvons voir un pic à T_N	78
4.16	Courbes de chaleur spécifique de l'échantillon MnNb_2O_6 à champ non nul. Nous pouvons voir l'évolution du pic lié à l'ordre magnétique.	78
5.1	Diffractogramme de rayons X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540562$ Å et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544390$ Å) d'échantillon $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg correspondent au groupe d'espace $Pbcn$, comme indiqué.	87
5.2	Évolution des paramètres a , b , c et du volume de la maille, en fonction du x , des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	88
5.3	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52$ Å) pour $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » avec vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	90

5.4	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K pour $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au GE $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » avec vecteur de propagation $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	91
5.5	Signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température (différence entre le diffractogramme obtenu à 20 et 1,5 K) et ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne présentent pas d'état magnétiquement ordonné à 1,5 K.	93
5.6	Schéma des distances interatomiques entre les cations occupant les sites A dans le réseau orthorhombique $Pbcn$. Dans la figure du haut, sont indiqués les cations magnétiques des plans différents dans la même maille. Dans la maille à gauche est souligné une chaîne en zig-zag (à l'intérieur du cercle). Cette chaîne s'étend parallèlement à la direction c . La figure ci-dessus montre deux chaînes formées par les octaèdres en zig-zag appartenant au même plan. La configuration antiferromagnétique des moments magnétiques est celle qui a été observée expérimentalement pour l'échantillon MnNb_2O_6	94
5.7	Susceptibilité et dérivée du produit χT (normalisé) en fonction de la température des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sous champ $\mu_0 H = 0,5$ T.	97
5.8	Valeurs expérimentales du moment magnétique effectif et comparaison en tenant compte seulement la contribution du <i>spin</i> $\mathbf{J} = \mathbf{S}$, des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	98
5.9	Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	99
5.10	Mesures d'aimantation isothermes réalisées à 2 K des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	100
5.11	Comparaison du comportement de $C_p(T)$ des échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et ZnNb_2O_6 (non magnétique) à basse température. L' <i>insert</i> montre une courbe équivalente obtenue sur ZnNb_2O_6 pour la gamme de températures 1,8-300 K.	101
5.12	Spectres Mössbauer obtenus à 90 K (a) et 300 K (b) des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	102

5.13	Évolution des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS en fonction de la température de l'échantillon $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	103
5.14	Évolution des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS en fonction de la composition x des échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	104
5.15	Évolution thermique des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	104
5.16	Diffractogramme de rayons X ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,540562 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1,544390 \text{ \AA}$) de l'échantillon $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ sont indiqués. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	105
5.17	Évolution des paramètres a , b , c et du volume de la maille, en fonction du x , des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	106
5.18	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 20 et 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag ». La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	108
5.19	Signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température (différence entre le diffractogramme obtenu à 20 et 1,5 K) et ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne présentent pas d'état magnétiquement ordonné à 1,5 K.	110
5.20	Susceptibilité en fonction de la température des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sous champ $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ CoNb_2O_6 , sous champ $\mu_0 H = 5 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ (50 Oe/Gauss). Cette dernière mesure a été faite par P.W.C. Sarvezuk pendant son travail de doctorat [37].	112
5.21	Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	114
5.22	Courbe de $C_p(T)$ des échantillons $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ à champ nul.	115

5.23	Diffraction de rayons X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$) de l'échantillon $\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg qui correspondent au groupe d'espace $Pbcn$ sont indiqués. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	116
5.24	Évolution du volume et des paramètres a, b, c de la maille, en fonction du x , des composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	117
5.25	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 26 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique correspondant au vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	119
5.26	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique correspondant au vecteur de propagation $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ et la troisième correspond au $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$. L'insert dans la figure (b) met l'accent sur le domaine angulaire où les pics sont liés à la structure magnétique. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	120
5.27	Chaînes ferromagnétiques en zig-zag formées par des octaèdres de (Mn/Ni) le long de l'axe c pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Il est intéressant de remarquer que les composés avec Ni, Co et Fe dans le site A présentent des chaînes ferromagnétiques le long de l'axe c , contrairement au cas de Mn occupant le site A , qui forme des chaînes antiferromagnétiques (voir la figure 4.7).	120
5.28	Schéma des configurations antiferromagnétiques des moments magnétiques des échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pour différents vecteurs de propagation. (a) $k = (0, 0, 0)$ pour le composé $\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et (b) $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et (c) $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ pour le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	122

5.29	Signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température par différence entre les diffractogrammes obtenus à 20 et 1,5 K. La ligne continue correspond à un ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne présentent pas un état magnétiquement ordonné.	124
5.30	Susceptibilité magnétique et dérivée du produit χT en fonction de la température des composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.	125
5.31	Mesures d'aimantation isothermes des composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$	129
5.32	Comparaison des mesures d'aimantation isothermes à 2 K des composés ANb_2O_6 où $A = Mn, Fe, Co$ et Ni	130
5.33	Courbe de $C_p(T)$ des échantillons $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ à champ nul, ainsi que du composé isostructural $ZnNb_2O_6$	131
6.1	Diagramme de rayons X de l'échantillon MnV_2O_6 . La série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction correspondant au groupe d'espace $C2/m$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.	141
6.2	Structure cristalline de MnV_2O_6 monoclinique. Nous soulignons les octaèdres de Mn (a) et les octaèdres de V (b). La figure (c) montre les couches infinies parallèles aux plans (100) ; la figure (d) montre les chaînes du type rutile le long de l'axe b	143
6.3	Pression-dépendance des paramètres de maille de MnV_2O_6 monoclinique ($\lambda = 0,373840$ Å - ligne de lumière PSICHÉ / Synchrotron SOLEIL).	144
6.4	Diffractogrammes neutroniques ($\lambda = 2,523$ Å) de l'échantillon MnV_2O_6 en fonction de la température. Il est possible d'observer la transition structurale brannerite-pseudobrannerite à 540 °C. La température la plus haute a été 650 °C, comme indiqué.	145
6.5	Diffractogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique à (a) 490 et (b) 650 °C. Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon le groupe spatial $C2/m$. La différence entre les intensités observées et calculées est également montré en bas de chaque figure.	145

6.6	Diffractionogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique enregistrés à 650 °C avec les affinements de Le Bail pour les groupes d'espace : $C2$ (a), Cm (b) et $P2/m$ (c). Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon les groupes spatiaux $C2$, Cm et $P2/m$, comme indiqué.	146
6.7	Mesures de susceptibilité magnétique (χ) et l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) du composé MnV_2O_6 monoclinique, enregistrée sous champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5$ T.	147
6.8	Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées du composé MnV_2O_6 monoclinique.	148
6.9	Diffractionogramme de rayons X de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. La série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$	150
6.10	Diffractionogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique à (a) 20 et (b) 1,5 K. Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon le groupe spatial $Pbcn$ et à la contribution magnétique « mag » selon groupe spatial P_a2_1/c et $k = (0, 0, 1/2)$. La différence entre les intensités observées et calculées est également montré en bas de chaque figure.	152
6.11	Graphique des sous-groupes d'ordre maximal obtenus avec le vecteur de propagation $k = (0, 0, 1/2)$ issus de $Pbcn1'$. Ils sont également montrés les groupes d'espace moins symétriques [131].	153
6.12	Chaînes en zig-zag formées par des octaèdres de Mn le long de l'axe c de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. Le vecteur de propagation correspondant est $k = (0, 0, 1/2)$. Les flèches indiquent les moments magnétiques et leur orientation. Veuillez comparer avec les figures 4.7 et 5.27 qui caractérisent respectivement les composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ et $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ayant la même structure cristalline.	155

6.13	Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 1,5 K pour l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » réfèrent au groupe d'espace magnétique $P_a2_1/c - \text{II}$ avec $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas. Quelques coefficients de qualité d'affinement : $R_{wp} = 4,0$; $R_p = 2,7$ et $R_M = 31,4$	156
6.14	Evolution thermique du moment magnétique de Mn obtenu à partir des diagrammes neutroniques de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. Le tracé est un guide visuel.	158
6.15	Susceptibilité magnétique de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.	159
6.16	Susceptibilité magnétique (a) des polymorphes MnV_2O_6 et (b) des composés MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 isostructuraux $Pbcn$, sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.	160
6.17	Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées de MnV_2O_6 orthorhombique et monoclinique et pour la phase MnNb_2O_6 orthorhombique.	161
6.18	Mesure de chaleur spécifique en fonction de la température de MnV_2O_6 orthorhombique. L'insert souligne la région en température autour du maximum de C_p	162
6.19	Comparaison entre les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons MnV_2O_6 et MnNb_2O_6	163
6.20	Contribution magnétique de la C_p donnée par $\partial(T\chi)/\partial T$ des composés orthorhombiques MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 . Nous pouvons observer un pic à T_N	163

Liste des tableaux

2.1	Exemples de paramètres de mailles et symétries cristallines de composés AB_2O_6 .	18
2.2	Configuration électronique des électrons $3d^n$, <i>spin</i> et moments magnétiques effectifs des ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} .	19
2.3	Sites cristallographiques des atomes dans la structure columbite ANb_2O_6 [8, 31].	20
2.4	Positions atomiques de $MnNb_2O_6$ obtenues par affinement Rietveld et diffraction neutronique.	21
2.5	Positions atomiques et coordonnées cristallographiques pour la structure brannerite MnV_2O_6 obtenues par DRX et affinement de Rietveld [75].	24
3.1	Spécifications expérimentales des presses Belt et Conac de l'Institut Néel du CNRS.	39
3.2	Spécifications expérimentales des diffractomètres Siemens IF-UFRGS, Cubix Philips du CNRS et Transmission Siemens du CNRS.	43
3.3	Propriétés des neutrons [30, 82].	45
4.1	Paramètres structuraux obtenus à partir de l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X (λ K_α -Cu), à température ambiante, des échantillons de la famille $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$. <i>nom.</i> = nominal et <i>est.</i> = estimé.	65
4.2	Paramètres obtenus par l'affinement Rietveld de la diffraction neutronique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) des échantillons $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$.	69
4.3	Température de Néel, température de Curie-Weiss, constante de Curie, moment magnétique effectif et l'indice de frustration des composés $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ obtenus à partir de mesures de la susceptibilité <i>dc</i> .	72

4.4	Paramètres d'échange pour les trois compositions indiquées, obtenus à partir de la limite de Curie-Weiss de la susceptibilité et des comparaisons avec le résultat exact pour une chaîne d'Heisenberg classique.	74
5.1	Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement de Rietveld pour les composés $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$. . .	89
5.2	Paramètres structuraux obtenus à partir de la diffraction neutronique à la température indiquée et de l'affinement Rietveld pour les composés $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Fe} = 0,7 \text{ \AA}^2$, $B_O = 0,8 \text{ \AA}^2$	92
5.3	Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé obtenu à basse température est d'origine magnétique.	96
5.4	Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$	97
5.5	Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement Rietveld pour les composés $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,4 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Co} = 0,5 \text{ \AA}^2$, $B_O = 0,7 \text{ \AA}^2$	107
5.6	Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction neutronique à la température indiquée à partir de l'affinement Rietveld pour le composé $Mn_{0,8}Co_{0,2}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Co} = 0,7 \text{ \AA}^2$, $B_O = 0,8 \text{ \AA}^2$	109
5.7	Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé obtenu à basse température est d'origine magnétique.	111
5.8	Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$	113
5.9	Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement Rietveld pour les composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,4 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Ni} = 0,5 \text{ \AA}^2$ et $B_O = 0,7 \text{ \AA}^2$	118

5.10	Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction neutronique à la température indiquée à partir l'affinement Rietveld pour les composés $Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$ et $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Ni} = 0,7 \text{ \AA}^2$ et $B_O = 0,8 \text{ \AA}^2$	123
5.11	Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé est d'origine magnétique obtenu à basse température.	125
5.12	Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et température d'ordre des échantillons de la série $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$	126
5.13	Température de Néel et de Curie-Weiss et l'indice de frustration f pour divers échantillons AB_2O_6	127
6.1	Positions atomiques de MnV_2O_6 monoclinique $C2/m$ obtenues par affinement Rietveld et diffraction de rayons X à température ambiante.	142
6.2	Résumé des paramètres utilisés pour les synthèses des échantillons MnV_2O_6 sous hautes pressions et températures.	149
6.3	Positions atomiques de MnV_2O_6 orthorhombique $Pbcn$ obtenues par affinement Rietveld et diffraction de rayons X à température ambiante.	151
6.4	Opérateurs de symétrie des cosets représentatifs du groupe BNS (14.80) : P_a2_1/c - I en représentation OG (14.6.91) : $P_{2a}2_1/c$ non-standard lié à la base du groupe paramagnétique $Pbcn1'$. Le premier bloc correspond à des opérateurs strictement nécessaires pour décrire la structure magnétique aucun n'a d'inversion temporelle associée (symbole +1), le deuxième bloc est caractérisé par l'anti-translation $(0, 0, 1)'$, la translation associée à l'inversion du temps (symbole -1), qui joue le même rôle que le vecteur de propagation $k = (0, 0, 1/2)$. Les symboles (u, v, w) peuvent être interprétés comme des composantes des moments magnétiques en référence au moment magnétique du premier atome.	154
6.5	Positions atomiques et composantes du moment magnétique pour les descriptions magnétiques P_a2_1/c	154

6.6	Structure cristalline et magnétique de MnV_2O_6 orthorhombique obtenues par affinement Rietveld et diffraction neutronique aux températures indiquées, selon la description P_a2_1/c - I.	157
6.7	Résumé des paramètres obtenus à partir des mesures magnétiques sur l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique.	159

Table des matières

Resumo	IX
Résumé	XI
Abstract	XIII
Liste des abréviations et acronymes	XV
Liste des symboles	XVII
Liste des figures	XIX
Liste des tableaux	XXIX
1 Introduction	5
2 Etat de l'art	13
2.1 Modèle des systèmes magnétiques	15
2.2 Magnétisme en basse dimensionalité	16
2.3 Les composés AB_2O_6	18
2.4 Composés du type ANb_2O_6	19
2.5 Propriétés cristallographiques et magnétiques de MnV_2O_6	23
3 Méthodes expérimentales et techniques d'analyses	33
3.1 Préparation des échantillons	35
3.1.1 Préparation des échantillons à pression ambiante	35
3.1.2 Préparation des échantillons sous haute pression	36
3.2 Diffraction de rayons X (DRX)	39

3.2.1	Production de rayons X	39
3.2.2	Diffraction de rayons X et loi de Bragg	40
3.2.3	Diffraction de rayons X - technique de mesure	42
3.2.4	Diffraction de rayons X sous hautes pressions	43
3.3	Diffraction neutronique (DN)	44
3.3.1	Diffraction neutronique - technique de mesure	45
3.3.2	Diffusion nucléaire	45
3.3.3	Diffusion magnétique	46
3.4	Affinements	47
3.4.1	Méthode des moindres carrés	48
3.4.2	Affinement des paramètres	49
3.4.3	Facteurs de la qualité d'ajustement	49
3.5	Mesures magnétiques	50
3.6	Chaleur spécifique (CS)	52
3.7	Spectroscopie Mössbauer (SM)	54
3.7.1	Interactions hyperfines	54
4	Étude des propriétés physiques de la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	61
4.1	Résultats expérimentaux des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$	63
4.1.1	Diffraction de rayons X	63
4.1.2	Diffraction neutronique	66
4.1.3	Mesures magnétiques et comparaison avec le modèle de Heisenberg	70
4.1.4	Mesures de chaleur spécifique	76
4.2	Conclusion partielle	78
5	Étude des séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni	85
5.1	Composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	87
5.1.1	Diffraction de rayons X	87
5.1.2	Diffraction neutronique	89
5.1.3	Mesures magnétiques	96
5.1.4	Mesures de chaleur spécifique	100

5.1.5	Mesures de spectroscopie Mössbauer	101
5.2	Composés $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$	105
5.2.1	Diffraction des rayons X	105
5.2.2	Diffraction neutronique	108
5.2.3	Mesures magnétiques	112
5.2.4	Mesures de chaleur spécifique	115
5.3	Composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$	116
5.3.1	Diffraction des rayons X	116
5.3.2	Diffraction neutronique	118
5.3.3	Mesures magnétiques	125
5.3.4	Mesures de chaleur spécifique	130
5.4	Conclusion partielle	131
6	Étude des propriétés physiques des polymorphes MnV_2O_6	139
6.1	Étude expérimentale du composé MnV_2O_6 monoclinique	141
6.1.1	Diffraction de rayons X à pression ambiante	141
6.1.2	Diffraction de rayons X sous hautes pressions	143
6.1.3	Diffraction neutronique	144
6.1.4	Mesures magnétiques	147
6.2	Étude sur le composé MnV_2O_6 obtenu par synthèse haute pression	149
6.2.1	Diffraction de rayons X sur la phase orthorhombique	150
6.2.2	Diffraction neutronique	151
6.2.3	Mesures magnétiques	158
6.3	Conclusion partielle	163
	Conclusions et perspectives générales	171
	Références	175
	Annexe I : Résumé des conditions des synthèses haute pression effectuées	185
	Annexe II : Participation à des événements scientifiques et publications	189

Capítulo 1

Introdução

Ao longo das últimas décadas, o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade magnética tem atraído interesse de pesquisa tanto experimental quanto teórica [1–3]. O composto K_2NiF_4 , de estrutura tetragonal de corpo centrado, apresenta as propriedades consideradas assinatura do magnetismo 2D (clássico para aplicação do modelo de Heisenberg 2D). O fenômeno da baixa dimensionalidade é observado experimentalmente pelas medidas de susceptibilidade magnética, onde há um máximo alargado, um decaimento suave na região paramagnética e um ponto de inflexão em baixa temperatura, caracterizando a temperatura de Néel T_N para o ordenamento antiferromagnético [4, 5]. Este máximo alargado é indício de correlações de curto alcance e o ponto de inflexão é associado ao estabelecimento de ordem em longa distância. Este ponto geralmente coincide com o pico observado nas medidas de calor específico. A diferença entre o máximo da susceptibilidade e o ponto de inflexão é pequeno para os sistemas tridimensionais e grande nos bidimensionais [6].

Estudos sobre os compostos do tipo AB_2O_6 , no qual A é um elemento magnético e B não-magnético, são realizados desde 1970 [7–9]. O interesse surgiu por causa de propriedades físicas interessantes como a fotoluminescência [10], magnéticas [11–13] e dielétricas [14, 15]. As propriedades cristalográficas e magnéticas variam de acordo com os átomos ocupantes dos sítios A e B . O objetivo inicial foi estabelecer um paralelo com o composto K_2NiF_4 , no qual a sub-rede de Ni tem a mesma simetria que aquela do sítio A dos compostos trirutilo [6]. Nesses compostos, o plano que contem os átomos magnéticos são separados por dois planos que contém os átomos B não-magnéticos. Abaixo da T_N o sistema se ordena com estruturas magnéticas bastante distintas e bem definidas conforme os elementos dos sítios A e B .

O interesse pelos óxidos que apresentam o magnetismo de baixa dimensionalidade é

devido à forte dependência das suas propriedades magnéticas em relação às estruturas cristalinas [3, 16, 17]. As estruturas magnéticas podem ser constituídas por cadeias lineares [18] ou planos [19]. Existem estudos na literatura propondo aplicações da fase MnV_2O_6 como ânodo de baterias de Li [20–23]. O sistema $A^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$, conhecido com columbita, é bastante interessante em razão da simplicidade no processo de preparação, além de uma temperatura de síntese relativamente baixa [15, 24–26].

Inicialmente, o grupo de espectroscopia Mössbauer do IF-UFRGS desenvolveu um estudo com amostras naturais de $AB_2\text{O}_6$ [27]. Em seguida começaram a sintetizar amostras e efetuar substituições no sítio A , de modo a avaliar a competição magnética anisotrópica dos compostos FeTa_2O_6 e CoTa_2O_6 [28]. Ressaltamos que de maneira independente uma equipe de cristalografia, em Grenoble, estava interessada nas estruturas dos compostos $AB_2\text{O}_6$ [29].

Éder Kinast, em colaboração franco-brasileira, estudou o sistema $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ e observou comportamentos magnéticos interessantes, com fases magnéticas diferentes [4]. Kinast demonstrou que para $x \sim 0,46$ existe um ponto de bicriticalidade, no qual coexistem duas fases magnéticas, que apresentam um ponto crítico (T_N) comum [11].

Dando continuidade ao estudo sobre o sistema $ATa_2\text{O}_6$, Samuel R. Oliveira Neto, também em colaboração, realizou sua tese de doutorado [6] sobre os sistemas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ e $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ e observou novos pontos de bicriticalidade.

Paulo Sarvezuk, em seu trabalho de doutorado em cotutela franco-brasileira [30], estudou os sistemas ortorrômbicos de Nb, do tipo $A_xA'_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A e $A' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) com comportamento quasi-unidimensional. Ele manteve a estrutura cristalina ortorrômbica e verificou a dependência das propriedades físicas em relação aos teores de Fe/Co/Ni. Em termos de estruturas magnéticas, os dois tipos de ordem mensurável e incomensurável foram observadas, além de frustração magnética.

Edgar Santos, também em cotutela, considerou tanto experimentalmente quanto teoricamente o sistema $AB_2\text{O}_6$ [31] e ressaltou a importância do acoplamento entre os planos, apresentando pela primeira vez um modelo tridimensional para descrever o comportamento da família $A_xA'_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$.

Neste trabalho, também uma cotutela franco-brasileira, damos continuidade à investigação dos compostos $AB_2\text{O}_6$. O nosso interesse é estudar como a natureza e a diferença dos raios atômicos podem influenciar os comportamentos tanto estrutural quanto magnético destes

compostos. O composto CoNb_2O_6 é o mais estudado da família ANb_2O_6 [1–3, 32] e ele pode ser representado como cadeias de Ising fracamente acopladas em uma rede triangular. Esta rede está no plano perpendicular à direção da cadeia. Este material apresenta tanto a criticalidade quântica [1, 2, 32] quanto a frustração geométrica [3]. Contrariamente, o MnNb_2O_6 é o menos estudado, entretanto ele é interessante por apresentar baixa anisotropia. A ordem magnética destes compostos é caracterizada pelo acoplamento dos momentos magnéticos nas cadeias em zig-zag ao longo do eixo c , conferindo o caráter unidimensional e um acoplamento antiferromagnético entre as cadeias. Com isso, o sistema se situa na classe de quasi-unidimensional. Para melhor compreender as propriedades magnéticas e os parâmetros que as influenciam analisamos primeiramente as estruturas cristalinas por meio de difração de raios X e nêutrons. Ainda, estando interessados nas relações entre as estruturas e as propriedades magnéticas, fizemos, num primeiro momento, substituições no sítio não-magnético B das estruturas AB_2O_6 , depois, diretamente no sítio A , substituindo Fe, Co e Ni ao Mn. Finalmente, por meio de condições extremas de síntese produzimos de uma nova fase do sistema MnV_2O_6 .

Este trabalho é composto como segue: o capítulo 2 apresenta a revisão da literatura discutindo o "estado da arte". São inicialmente discutidas as propriedades dos compostos AB_2O_6 e, em seguida, a discussão é limitada à sub-classe ANb_2O_6 ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni) e finalmente ao composto MnV_2O_6 que apresenta polimorfismo.

O capítulo 3 trata dos métodos de preparação das amostras bem como uma breve descrição das técnicas utilizadas nas caracterizações: difração de raios X e nêutrons, magnetização, calor específico e espectroscopia Mössbauer.

Em seguida, no capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da série na qual foi feita substituição no sítio não-magnético: $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

No capítulo 5 são apresentados os resultados das séries com substituição parcial no sítio magnético A , com $A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni . Em outras palavras, os resultados dos compostos derivados de substituições em uma mesma estrutura cristalina. A primeira série analisada foi a $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, em seguida a $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e finalmente a $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

O capítulo 6 apresenta uma comparação entre as propriedades da fase MnV_2O_6 sob duas formas cristalinas: monoclinica e ortorrômbica. A fase ortorrômbica foi sintetizada em condições de altas pressões e altas temperaturas.

Finalmente são apresentadas as conclusões e perspectivas deste estudo.

Chapitre 1

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'étude des systèmes de basse dimensionalité magnétiques a suscité un intérêt de recherche considérable à la fois expérimental et théorique [1–3]. Le composé K_2NiF_4 , de structure quadratique de corps centré, présente des propriétés considérées comme la signature du magnétisme 2D (classique pour l'application du modèle Heisenberg 2D). Le phénomène de basse dimensionalité est observé expérimentalement par des mesures de susceptibilité magnétique, où il y a un maximum étendu, une décroissance douce dans la région paramagnétique et un point d'inflexion subtil à basse température, caractérisant la température de Néel T_N d'état antiferromagnétique ordonné [4, 5]. Ce maximum élargi est l'indice de corrélations de courte distance et le point d'inflexion de la courbe est associé à la mise en ordre à longue distance, qui coïncide généralement avec le pic observé dans les mesures de chaleur spécifique. La différence entre le maximum de la susceptibilité et le point d'inflexion est petite pour les systèmes tridimensionnels et grande dans les bidimensionnels [6].

Des études sur des composés de type AB_2O_6 , où A est un élément magnétique et B non-magnétique, sont réalisées depuis les années 1970 [7–9]. Ils ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés physiques intéressantes photoluminescence [10], magnétique [11–13] et diélectrique [14, 15]. Les propriétés cristallographiques et magnétiques varient avec les atomes qui occupent les sites A et B . L'objectif initial était d'établir un parallèle avec le composé K_2NiF_4 , où le sous-réseau de Ni a la même symétrie que celle du site A dans les composés trirutile [6]. Dans ces derniers composés, le plan contenant les atomes magnétiques sont séparés par deux plans contenant les atomes B non-magnétiques. En dessous de la température de Néel (T_N) le système s'ordonne dans des structures magnétiques différentes.

L'intérêt pour les oxydes qui présentent un magnétisme de basse dimensionalité a aug-

menté ces derniers temps en raison de leurs propriétés magnétiques particulières liées à leurs structures cristallines [3, 16, 17]. Ces structures peuvent être constituées de chaînes linéaires magnétiques [18] ou plans [19]. Il y a des études dans la littérature ayant proposé des applications de la phase MnV_2O_6 comme anode des batteries de Li [20–23]. Nous notons que le système $A^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$, connu sous le nom de columbite, a beaucoup d'intérêt en raison de la simplicité du processus de préparation, en plus de la température de synthèse relativement faible [15, 24–26].

Initialement, le groupe à l'IF-UFRGS a développé des études avec des échantillons naturels de $AB_2\text{O}_6$ [27]. Ensuite, ils ont commencé à synthétiser des échantillons et effectuer des substitutions sur le site A , de manière à déterminer la compétition d'anisotropie magnétique des composés FeTa_2O_6 et CoTa_2O_6 [28]. Signalons que de manière indépendante une équipe de cristallographie grenoblois s'était intéressé à la structure de ces composés $AB_2\text{O}_6$ [29].

Éder Kinast, en collaboration franco-brésilienne, a étudié le système $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ et a mis en évidence des comportements magnétiques intéressants, avec différentes phases magnétiques [4]. Kinast a démontré que pour $x \sim 0,46$ il existe un point de bicriticité, pour lequel coexistent deux phases magnétiques, lesquelles présentent un point critique (T_N) commun [11].

Poursuivant les recherches sur le système $ATa_2\text{O}_6$, Samuel R. Oliveira Neto, consacra sa thèse de doctorat [6] à étudier les systèmes $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ et $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ et a observé des nouveaux points bicritiques dans les mélanges.

Paulo Sarvezuk dans son travail doctorat en cotutelle [30] a étudié des systèmes du type $A_xA'_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A et $A' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) avec un comportement quasi-unidimensionnel. Il a gardé la structure cristalline orthorhombique et a vérifié la dépendance des propriétés physiques par rapport aux teneurs Fe/Co/Ni. En termes de structures magnétiques, les deux types d'ordre commensurables et incommensurables ont été observés ainsi que de la frustration magnétique.

Edgar Santos a considéré à la fois expérimentalement et théoriquement le système $AB_2\text{O}_6$ [31] et a souligné l'importance du couplage entre les plans, présentant pour la première fois un modèle en trois dimensions pour décrire le comportement de la famille $A_xA'_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$.

Dans ce travail nous continuons l'investigation des composés $AB_2\text{O}_6$. Notre but est d'étudier comment la nature et la différence de rayons atomiques peuvent influencer sur le comportement structural et magnétique de ces composés. CoNb_2O_6 est le composé le plus étudié à ce jour [1–3, 32], c'est un matériau qui peut être représenté comme une collection de chaînes d'Ising faiblement couplées qui sont dans un réseau triangulaire dans le plan perpendiculaire

à la direction de la chaîne. Ce matériau présente à la fois la criticité quantique [1, 2, 32] et la frustration géométrique [3]. En revanche, le MnNb_2O_6 est le moins étudié, il est cependant très intéressant et connu pour présenter une faible anisotropie. L'ordre magnétique de ces composés est caractérisé par un couplage des moments magnétiques dans les chaînes en zig-zag le long de l'axe c , ce qui leur confère un caractère unidimensionnel et un couplage antiferromagnétique entre les chaînes. Grâce à cela, le système se situe dans la classe de quasi-unidimensionnel. Pour mieux étudier les propriétés magnétiques et les paramètres qui les influencent nous avons choisi de nous appuyer sur une bonne connaissance de la structure cristalline. Tous les échantillons feront ainsi l'objet d'étude par diffraction de rayons X et neutronique. En outre, nous nous intéressons aux relations entre la structure et les propriétés magnétiques, pour cela nous avons choisi dans un premier temps de modifier la structure en jouant sur la substitution sur le site B (non magnétique) des structures $AB_2\text{O}_6$, puis directement sur le site A en substituant Fe, Co et Ni au Mn, enfin nous avons mis en œuvre des méthodes de synthèse en conditions extrêmes inhabituelles et étudié les propriétés physiques d'une nouvelle phase pour le système MnV_2O_6 .

Ce travail est composé comme suit : le chapitre 2 donne une présentation succincte de la littérature montrant « l'état de l'art ». Les propriétés des composés $AB_2\text{O}_6$ seront d'abord discutées puis la discussion est limitée à la sous-classe $ANb_2\text{O}_6$ ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni) et ensuite au composé MnV_2O_6 qui présente le polymorphisme.

Le chapitre 3 présente la méthode de préparation des échantillons ainsi qu'une brève description des techniques utilisées pour les caractériser : notamment diffraction de rayons X et neutronique, aimantation, chaleur spécifique et spectroscopie Mössbauer.

Ensuite, dans le chapitre 4 sont présentés et discutés les résultats de la série dans laquelle nous avons fait une substitution dans le site non magnétique : $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

Dans le chapitre 5 sont présentés les résultats pour les séries avec substitution partielle dans le site magnétique $A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni . Autrement dit, les résultats des composés dérivés par substitution avec la structure de même symétrie cristalline. La première série analysée est la $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, puis la $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et enfin la $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Le chapitre 6 présente une comparaison des propriétés de la phase MnV_2O_6 sous deux formes cristallines : monoclinique et orthorhombique, cette dernière étant synthétisée sous haute pression et haute température.

Et pour finir, nous présentons les conclusions et perspectives de cette étude.

Resumo do Capítulo 2:

Revisão da literatura - Estado da arte

Neste capítulo apresentamos uma revisão da literatura, o estado da arte. Aqui são discutidas algumas propriedades dos compostos do tipo AB_2O_6 , com ênfase nos ANb_2O_6 com $A = Mn, Fe, Co$ e Ni e ainda o MnV_2O_6 .

Existem estudos sobre a família AB_2O_6 desde 1970 [7–9]. Estes compostos possuem temperaturas de síntese bastante variadas, entre 650 °C [13] e 1570 °C [33]. Além do comportamento magnético bastante interessante [11–13], é observada fotoluminescência [10] e ainda propriedades dielétricas [14, 15].

Nos compostos do tipo ANb_2O_6 , conhecidos como columbita, tanto o elemento ocupante do sítio A como o Nb estão octaédricamente coordenados ao oxigênio. Possuem estrutura cristalina ortorrômbica com grupo de espaço $Pbcn$. Essa pode ser compreendida como um empilhamento dos diferentes planos de A e Nb ao longo da direção a , seguindo a seguinte configuração: $A-Nb-Nb-A-Nb-Nb-A- \dots$. Ainda, os octaedros $A-O_6$ formam cadeias em zig-zag ao longo do eixo c , o que lhe confere propriedades magnéticas deveras interessantes como o magnetismo de baixa dimensionalidade.

No composto $MnNb_2O_6$, o Mn possui estado caracterizado por ${}^6S_{5/2}$, ou seja, *spin* $S = 5/2$ sem contribuição orbital ($L = 0$). Esta configuração confere, então, ao Mn fraca anisotropia, e os momentos magnéticos se acoplam antiferromagneticamente, formando cadeias do tipo Heisenberg [34]. Contrariamente, quando o sítio A é ocupado pelo Fe, Co ou Ni , ou seja, $FeNb_2O_6, CoNb_2O_6$ e $NiNb_2O_6$, o sistema apresenta forte anisotropia e os momentos magnéticos se acoplam ferromagneticamente, formando cadeias de Ising ao longo do eixo c [3, 12, 35].

Em temperaturas abaixo de T_N os materiais apresentam configurações também distintas. Por exemplo, o $MnNb_2O_6$ possui $T_N = 4,4$ K [7, 8, 36] e ordem magnética caracterizada

por um vetor de propagação comensurável $k = (0, 0, 0)$, enquanto que para $A = \text{Fe}$, Co ou Ni , o estado ordenado é caracterizado pelos vetores de propagação comensuráveis $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ [35, 37]. O FeNb_2O_6 possui T_N de $5,5^1$ K [38, 39] e o CoNb_2O_6 e NiNb_2O_6 , de 2,95 [12, 40, 41] e 5,7 K [35, 42], respectivamente. O CoNb_2O_6 , considerado o padrão para aplicação do modelo de Ising unidimensional [1–3], é o composto mais estudado [40, 43–45] entre os niobatos e é bastante interessante por apresentar um estado magnético caracterizado por um vetor de propagação incomensurável (IC) na faixa $2,95 \text{ K} > T > 1,9 \text{ K}$ e comensurável para $T < 1,9 \text{ K}$ [32, 37, 40, 46]. Kobayashi *et al.* [46] realizaram um estudo do CoNb_2O_6 sob pressão, com difração de nêutrons na fase IC e encontraram um vetor de propagação do tipo $(0, q, 0)$ que varia com a pressão de $q = 0,378$ a $0,411$ a 400 MPa. Este composto apresenta frustração magnética, devido à rede triangular no plano perpendicular à direção das cadeias [47], e ainda a criticalidade quântica [1, 2].

Alguns compostos da família AB_2O_6 apresentam a propriedade bastante interessante do polimorfismo [48, 49]. Quando sintetizado à pressão ambiente, o MnV_2O_6 possui estrutura cristalina monoclinica com grupo de espaço $C2/m$ [13, 50], chamada branerita [29, 48]. Similarmente aos niobatos, tanto o Mn quanto o V estão octaedricamente coordenados ao oxigênio. Os octaedros de VO_6 são ligados por três arestas e formam camadas infinitas paralelas à direção [001]. No interior das camadas, as cadeias $(\text{VO}_6)_n$ podem ser distinguidas ao logo da direção [010]. Os octaédros de MnO_6 , ligados por arestas opostas, formam cadeias infinitas ao longo do eixo b . Uma vez que um dos átomos de O se encontra a uma distância relativamente grande do V, a sua coordenação é, às vezes, dita 5+1 [29, 48].

Em temperaturas acima de $540 \text{ }^\circ\text{C}$ [48, 51], o MnV_2O_6 possui uma transição estrutural. De acordo com Mocała *et al.* [48], a estrutura de alta temperatura é desconhecida. Neste mesmo trabalho, sugerem que esta transição é do tipo branerita-pseudobranerita, assim chamada devido à grande semelhança entre as duas fases. Esta transformação seria caracterizada por uma rotação das cadeias de $(\text{VO}_6)_n$ fazendo com que um dos átomos de oxigênio se afaste ainda mais do V, mudando a coordenação do V de 5+1 a 5, ou seja, de octaédrica a piramidal: VO_5 . Deste modo, as cadeias $(\text{VO}_6)_n$ pertencentes às camadas infinitas [001] na estrutura branerita, se transformam em cadeias $(\text{VO}_5)_n$ isoladas na estrutura pseudobranerita. Tal transformação aumenta o volume

¹ $T_N = 5,5 \text{ K}$ é definida como o máximo da susceptibilidade. Neste trabalho nós utilizamos a definição de T_N como o ponto de inflexão, ligeiramente abaixo do máximo.

da cela unitária de aproximadamente 12% [48].

Interessante que mesmo pertencente ao sistema AB_2O_6 , e possuindo estrutura com cadeias, o MnV_2O_6 monoclinico não apresenta magnetismo de baixa dimensionalidade [13], passando diretamente do estado desordenado ao ordenado 3D em uma temperatura em torno de $T_N = 18$ K [13, 50].

Quando submetido a altas pressões e altas temperaturas, o MnV_2O_6 sofre uma transição fase do tipo branerita-columbita [29]. A fase columbita possui estrutura ortorrômbica com grupo de espaço $Pbcn$ [29], semelhante ao $MnNb_2O_6$. Nesta transformação estrutural, as cadeias lineares do tipo α - PbO_2 se transformam em cadeias do tipo rutilo e os planos infinitos de VO_6 são conservados. A coordenação do Mn muda de 5+1 para 6, devido à uma mudança do empacotamento dos átomos de oxigênio de cubico a hexagonal compacto [29]. Com isso, a estrutura se torna mais compacta, o que é geralmente observado nos casos de modificação sob altas pressões [48]. A densidade da fase columbita é $\sim 8\%$ mais alta que a da branerita [29].

Em suma, o composto MnV_2O_6 é bastante interessante por apresentar polimorfismo. Ressaltamos aqui que nenhum estudo foi reportado sobre as propriedades magnéticas da fase MnV_2O_6 com estrutura ortorrômbica. Tal estudo, apresentado neste trabalho, nos permitirá uma comparação direta com os niobatos ANb_2O_6 .

Chapitre 2

Etat de l'art

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement quelques caractéristiques des composés magnétiques de basse dimensionalité, puis nous décrirons certaines propriétés des composés de la famille de formule chimique générale AB_2O_6 qui font l'objet de cette étude. Nous présenterons ainsi leurs caractéristiques structurales et magnétiques rapportés dans la littérature, résultats obtenus pour l'essentiel par diffraction de rayons X et de neutrons et par mesures d'aimantation.

Tout d'abord, nous donnerons une vision générale des propriétés des systèmes qui présentent le magnétisme en basse dimensionalité et sa dépendance par rapport au système cristallin. Après, nous restreindrons la discussion aux composés du type ANb_2O_6 qui possèdent une structure cristalline orthorhombique : $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $CoNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$ et $ZnNb_2O_6$. En effet, ces composés sont les « extrêmes » des séries que nous étudierons.

Le dernier composé abordé sera le MnV_2O_6 . Cette phase présente l'originalité d'un polymorphisme. Nous discuterons quelques propriétés trouvées dans la littérature. Pour une synthèse à pression ambiante, cette phase présente une structure cristalline monoclinique. Nous verrons plus loin que nous chercherons à produire (sous haute pression) une phase MnV_2O_6 orthorhombique de plus haute symétrie.

2.1 Modèle des systèmes magnétiques

Une façon intéressante d'étudier le comportement magnétique de la matière est une approche considérant les modèles microscopiques d'interaction magnétique. Cette méthode alternative, avec une comparaison directe aux données expérimentales, peut-être très utile pour la compréhension des phénomènes.

Les propriétés des systèmes magnétiques sont décrites pour les types d'interaction des moments magnétiques. Les interactions peuvent-être représenté par le Hamiltonian général :

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i>j} [a S_i^z S_j^z + b (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)], \quad (2.1)$$

où J est la constante d'échange entre les premiers voisins, S_i sont les opérateurs de *spin* dans les systèmes quantiques et vecteurs classiques dans modèles classiques¹. Selon les valeurs de a et b , nous pouvons séparer les différentes configurations [5, 52] :

- Modèle de Heisenberg : dans ce modèle, $a = b = 1$, les interactions entre les moments magnétiques sont isotropiques.

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i>j} [S_i^z S_j^z + S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y]. \quad (2.2)$$

- Modèle d'Ising : dans ce cas, $a = 1$ et $b = 0$, caractérisé par une grand anisotropie. Les moments magnétiques peuvent s'orienter dans deux directions, *up* ou *down*.

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i>j} S_i^z S_j^z. \quad (2.3)$$

- Modèle XY (Modèle de Heisenberg planaire) : dans ce modèle, $a = 0$ et $b = 1$, cette configuration est similaire au cas du modèle de Heisenberg (c'est-à-dire que les interactions entre les moments magnétiques sont isotropiques), sauf qu'ils sont limités au plan xy .

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i>j} [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y]. \quad (2.4)$$

¹Cela peut-être fait avec la substitution $J \rightsquigarrow J'/S^2$ dans le limite $S \rightarrow \infty$ [5].

2.2 Magnétisme en basse dimensionalité

La propriété de basse dimensionnalité (2D et 1D), présente dans certains matériaux magnétiques, a largement attiré l'attention des scientifiques [11, 53–55]. Ce type d'étude provient des travaux d'Ising et de son fameux « modèle d'Ising » établi en 1920 [56]. Dans sa thèse de doctorat, Ising a constaté qu'un système magnétique unidimensionnel ne peut pas présenter une transition de phase à un état ordonné à une température différente de zéro. Cela a suscité depuis de nombreux travaux et recherches à très basses températures et c'est encore un sujet dynamique actuellement. Signalons que un système d'Ising 2D ferromagnétique présente un ordre FM.

Expérimentalement, le K_2NiF_4 a été parmi les premiers échantillons à présenter un caractère bidimensionnel [53], avec une température de Néel $T_N = 97,1$ K. Ce composé (figure 2.1) a une structure cristalline tétragonale composée de deux couches de K disposées entre les plans NiF_2 . Le moment magnétique des ions Ni dans le centre de la cellule unitaire est orienté antiferromagnétiquement avec les moments des couches au-dessus et en-dessous, et ferromagnétiquement avec les ions dans le même plan. À son tour, pour les seconds voisins (les secondes couches), l'interaction de superéchange est de l'ordre de 10^6 fois plus faible que les interactions avec les ions du même plan [30]. L'interaction est plutôt faible mais non nulle. La figure 2.1 montre aussi que le Ni est entouré par six F qui sont dans le coin d'un octaèdre. Cette même configuration est observée dans les composés tétragonaux du type AB_2O_6 et suggère qu'ils peuvent aussi présenter le phénomène de magnétisme en basse dimensionalité [57].

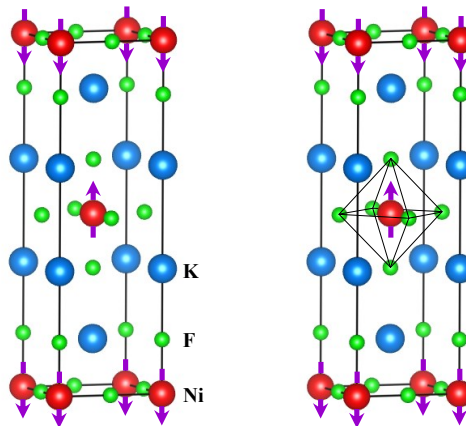


FIGURE 2.1 – Structure de K_2NiF_4 , groupe d'espace $I4/mmm$ [58]. Les flèches représentent les orientations des moments magnétiques de Ni.

Dans les systèmes tétragonaux du type AB_2O_6 ($A^{2+}B_2^{5+}O_6^{2-}$), où A est un atome magnétique et B non-magnétique avec les plans en séquence : $[A-B-B-A-B-B-A]...$, nous pouvons observer le comportement de basse dimensionalité dû à la présence de deux plans B entre les plans A . La figure 2.2 présente la courbe de susceptibilité pour le système $Fe_{0,52}Co_{0,48}Ta_2O_6$ [11], qui est caractéristique du comportement de basse dimensionalité. Dans ce cas, le site magnétique A est occupé par Fe et Co, dans des proportions différentes.

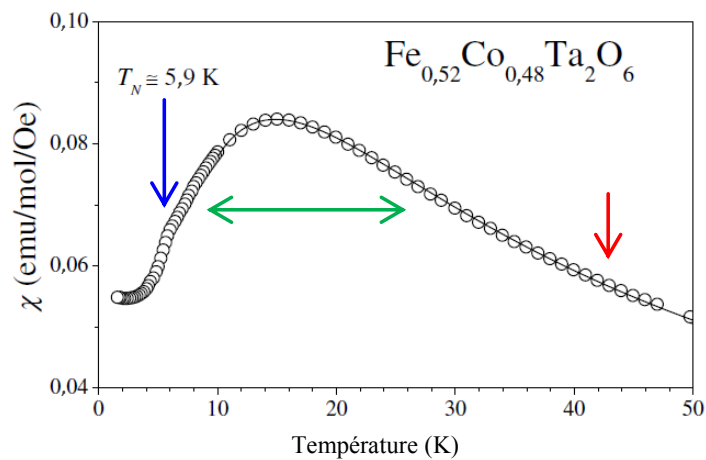


FIGURE 2.2 – Susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon $Fe_{0,52}Co_{0,48}Ta_2O_6$ [11]. La flèche bleue (\downarrow) indique le point d'inflexion caractérisant la $T_N \sim 5,9$ K. C'est indiqué aussi le maximum large (\leftrightarrow) et la décroissance lente dans la région paramagnétique (\downarrow).

Comme nous pouvons le voir dans la figure 2.2, la courbe de susceptibilité magnétique des matériaux de basse dimensionalité présente trois caractéristiques : une susceptibilité magnétique s'étend autour d'un large maximum (représenté par \leftrightarrow dans la figure) ; cette largeur est associée aux corrélations à courte distance [54, 59], suivi par une décroissance lente dans la région paramagnétique (indiqué par \downarrow). À des températures légèrement inférieures à ce maximum, il y a un point d'inflexion caractérisant la température de Néel (\downarrow). Le composé s'ordonne à cette température liée à des corrélations à longue distance [6], la caractéristique de la mise en ordre magnétique.

Les corrélations à courte distance observées au-dessus de la T_N sont dues aux couplages des moments magnétiques le long des chaînes (1D) ou dans les plans (2D). En dessous de T_N se mettent en place des corrélations à longue distance, où sont observées le couplage entre différentes chaînes ou entre les plans (3D).

2.3 Les composés AB_2O_6

L'élément A de la formule chimique générale AB_2O_6 est un métal de transition avec un moment magnétique non nul. À titre d'exemple nous pouvons citer les atomes de Fe, Co, Cr, Ni, Cu et Mn. Pour le site B , il peut être occupé par Ta, V, Sb et Nb. Diverses combinaisons peuvent être établies conduisant à des structures cristallines différentes et très variées allant de tétraogonales (symétrie la plus élevée des composés AB_2O_6) à des structures tricliniques [49,60]. Le tableau 2.1 donne quelques exemples des différentes combinaisons AB_2O_6 et des groupes d'espaces retenus.

TABLEAU 2.1 – Exemples de paramètres de mailles et symétries cristallines de composés AB_2O_6 .

formule	GE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	réf.
MnV_2O_6	$C2/m$	9,318	3,536	6,765	.	112,39	.	[50]
ZnV_2O_6	$C2/m$	9,265	3,524	6,589	.	111,37	.	[61]
MgV_2O_6	$C2/m$	9,279	3,502	6,731	.	111,77	.	[62]
$\alpha\text{-}CoV_2O_6$	$C2/m$	9,251	3,504	6,618	.	111,64	.	[63]
$\gamma\text{-}CoV_2O_6$	$P\bar{1}$	7,164	8,872	4,806	90,29	93,66	102,05	[55]
CuV_2O_6	$C1$	9,168	3,543	6,478	92,25	110,34	91,88	[64]
$CoNb_2O_6$	$Pbcn$	14,133	5,701	5,038	.	.	.	[12]
$MnNb_2O_6$	$Pbcn$	14,420	5,756	5,078	.	.	.	[8]
$CuNb_2O_6$	$P2_1/c$	4,999	4,156	5,754	.	91,71	.	[65]
$CuNb_2O_6$	$Pbcn$	14,019	5,623	5,107	.	.	.	[66]
$EuNb_2O_6$	$P2_1/c$	7,705	5,578	11,003	.	90,35	.	[67]
$CuSb_2O_6$	$P2_1/n$	4,634	4,637	9,293	.	91,12	.	[68]
$NiSb_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,629	.	9,198	.	.	.	[4]
$NiTa_2O_6$	$P4_2/mnm$	4,715	.	9,116	.	.	.	[4]
$MnSb_2O_6$	$P312$	8,805	.	4,722	.	.	.	[69]

Les systèmes à structure tétraogonale présentent généralement un magnétisme à caractère bidimensionnel tandis que ceux avec une symétrie inférieure, ont plutôt un caractère magnétique unidimensionnel. Le type d'ordre magnétique, s'installant en-dessous de T_N diffère aussi selon la nature des atomes A et B . Signalons que l'ensemble de ces composés présente des températures d'ordre particulièrement basses (< 20 K).

Le tableau 2.2 présente la configuration électronique des électrons $3d^n$, $spin$ et moments magnétiques effectifs des ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} . Les moments magnétiques ont été calculés avec $2[(L + S)(L + S + 1)]^{1/2}$, nous avons supposé (pour compa-

raison) l'annulation du moment angulaire \mathbf{L} , donc $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \rightsquigarrow \mathbf{J} = \mathbf{S}$. Signalons que le couplage LS peut jouer un rôle important, par exemple, pour le Co^{2+} le moment observé est fréquemment de 4,3 à 5,4 μ_B .

TABLEAU 2.2 – Configuration électronique des électrons $3d^n$, *spin* et moments magnétiques effectifs des ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} .

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Configuration	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
<i>Spin S</i>	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L'état fondamental $^{2S+1}L_J$	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^2D_{5/2}$	1S_0
Moment magnétique (μ_B)	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73	0

Ci-dessous, nous allons discuter brièvement des systèmes ANb_2O_6 à chaîne unidimensionnelle, qui sont l'intérêt principal de ce travail.

2.4 Composés du type ANb_2O_6

Lorsque l'élément non-magnétique (B) est le Nb, le système possède une structure orthorhombique, aussi connue comme columbite² [12, 71, 72]. Lorsque le cation A est Fe, Ni ou Co, cette structure présente des chaînes ferromagnétiques le long de l'axe c , avec des couplages antiferromagnétiques faibles entre les chaînes. Ainsi, le système possède un caractère quasi-unidimensionnel [71]. Notons que la topologie triangulaire de ces chaînes et leur couplage AF conduisent à l'existence de frustration magnétique. C'est-à-dire que les couplages AF interchaînes ne peuvent être satisfaits simultanément.

La famille du type ANb_2O_6 avec le groupe d'espace $Pbcn$ a cinq sites cristallographiques non-équivalents (tableau 2.3). Cette structure peut être considérée comme des octaèdres de O empilés, entourant un cation A ou Nb, légèrement inclinés afin de former des chaînes en zig-zag le long de l'axe c [35, 73] (figure 2.3a). Pour chaque octaèdre O- A , il y a deux O-Nb. En-dessous de T_N un état ordonné antiferromagnétique s'établit. La figure 2.3b montre une configuration schématique dominante des composés du type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

²Le CuNb_2O_6 et le CoV_2O_6 présentent un polymorphisme avec des structures différentes [55, 65, 66, 70], quelques exemples sont montrés dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.3 – Sites cristallographiques des atomes dans la structure columbite ANb_2O_6 [8, 31].

Site	Position de Wyckoff
<i>A</i>	4c
<i>B</i>	8d
O1	8d
O2	8d
O3	8d

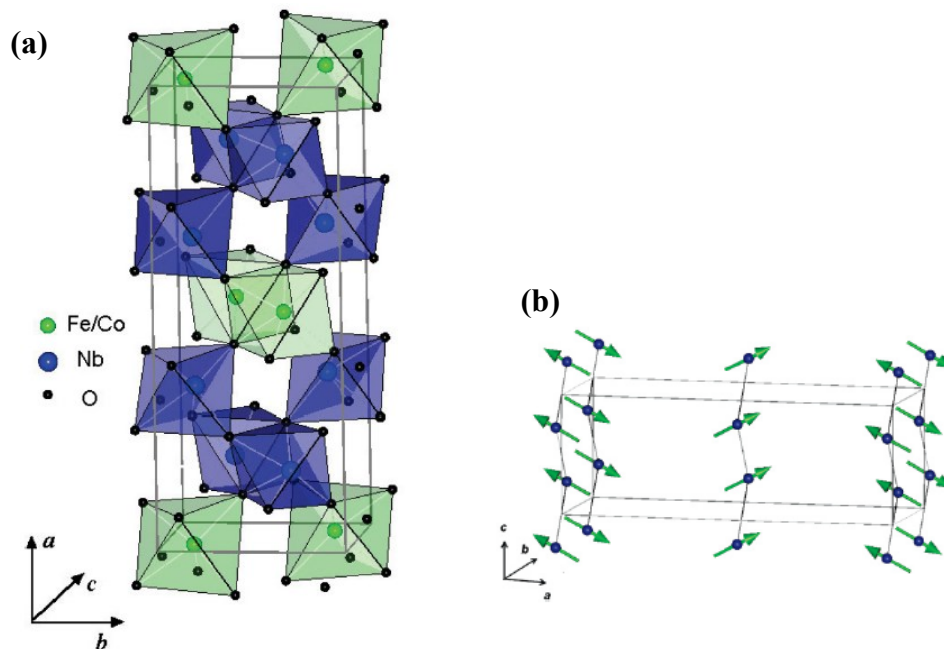


FIGURE 2.3 – (a) Structure cristalline des composés $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$, soulignant les octaèdres de O dans le Fe/Co et Nb. (b) Représentation schématique de la structure magnétique avec le vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$, qui est la phase dominante ordonnée dans ces composés [71].

Lorsque $A = Mn$, nous observons une structure cristalline similaire à celle pour Fe et Co. Dans le tableau 2.4, les paramètres cristallographiques de ce système sont indiqués.

TABLEAU 2.4 – Positions atomiques de MnNb_2O_6 obtenues par affinement Rietveld et diffraction neutronique.

Element	xyz	position atomique [8]	position atomique [9]
Mn	x	0	0
	y	0,1809	0,2011
	z	0,25	0,25
Nb	x	0,1623	0,1602
	y	0,3182	0,3158
	z	0,7590	0,7480
O(1)	x	0,0994	0,0975
	y	0,4012	0,3975
	z	0,4414	0,4241
O(2)	x	0,0815	0,0875
	y	0,1157	0,1229
	z	0,9026	0,8916
O(3)	x	0,2574	0,2464
	y	0,1236	0,1203
	z	0,5896	0,5973

Pour le MnNb_2O_6 , la température T_N de l'ordre antiferromagnétique vaut environ $T_N = 4,40$ K [7, 8, 36]. La figure 2.4 montre la courbe de susceptibilité d'un monocristal MnNb_2O_6 , avec un champ appliqué parallèlement aux axes a et b . Les T_N de FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 et NiNb_2O_6 sont respectivement $5,5^3$ K [38, 39], $2,95$ [12, 40, 41] et $5,7$ K [35, 42].

Il a été montré que si le site A est occupé par Fe, Co ou Ni, les phases magnétiques caractérisées par les vecteurs de propagations $(0, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sont observées [35, 37]. A titre d'exemple, la figure 2.5 présente un diffractogramme neutronique de FeNb_2O_6 à $1,3$ K. La première ligne de graduations appartient aux réflexions magnétiques pour le vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$, la seconde à celle du vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et la troisième à des réflexions nucléaires [35].

Le système CoNb_2O_6 est le composé le plus étudié [40, 43–45] de la famille AB_2O_6 . Ce matériau présente deux caractéristiques relativement intéressantes [1, 47] : un réseau triangulaire perpendiculaire à la direction des chaînes permettant d'étudier la frustration géométrique, et la criticalité quantique, obtenue à partir de l'application d'un champ transverse, ayant pour objectif

³ $T_N = 5,5$ K est définie dans la littérature como le maximum de la susceptibilité. Dans ce travail, nous utilisons la T_N comme le point d'inflexion qui est légèrement en-dessous du maximum.

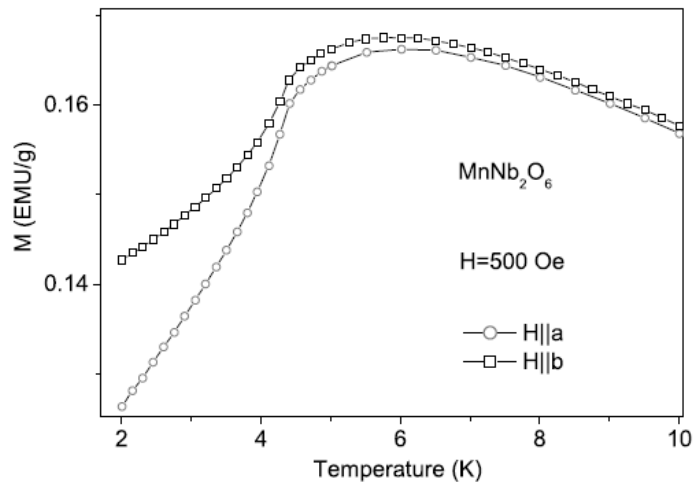


FIGURE 2.4 – Mesures de susceptibilité magnétique d'un monocristal de MnNb_2O_6 . Le champ étant appliqué parallèlement aux axes a et b , nous remarquons l'élargissement de la courbe autour de la susceptibilité maximale [36].

de détruire l'état ordonné⁴. Le CoNb_2O_6 présente des transitions de phases magnétiques successives de la phase incommensurable (IC) ($2,95 \text{ K} > T > 1,9 \text{ K}$) à la phase antiferromagnétique (AF) ($T < 1,9 \text{ K}$) [32, 37, 40, 46, 74]. Kobayashi *et al.* [46] ont réalisé une étude sous pression de l'échantillon CoNb_2O_6 et fait une DN dans le régime IC. Ils ont trouvé que le vecteur de propagation incommensurable du type $(0, q, 0)$ varie avec la pression de $q = 0,378$ à $0,411$ à 400 MPa . Il y a un changement significatif d'interaction d'échange sur le réseau isocèle triangulaire géométriquement frustré du CoNb_2O_6 quand il est soumis à une pression uni-axiale. À $T = 1,9 \text{ K}$ le système présente un état magnétique ordonné caractérisé par un vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$.

Dans sa thèse [30], Sarvezuk a étudié les solutions solides $(\text{Fe}, \text{Co}), (\text{Fe}, \text{Ni}), (\text{Co}, \text{Ni})\text{Nb}_2\text{O}_6$. Il a montré que dans ce cas les structures magnétiques ordonnées mettent aussi en jeu les vecteurs $(0, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Signalons le comportement singulier du système (Fe, Ni) , pour lequel pour des compositions intermédiaires, aucune mise en ordre magnétique n'a été observé même à $0,4 \text{ K}$ [33].

⁴cet état ordonné est détruit avec un champ transverse (appliqué selon b) d'intensité $5,5 \text{ T}$ [3, 32].

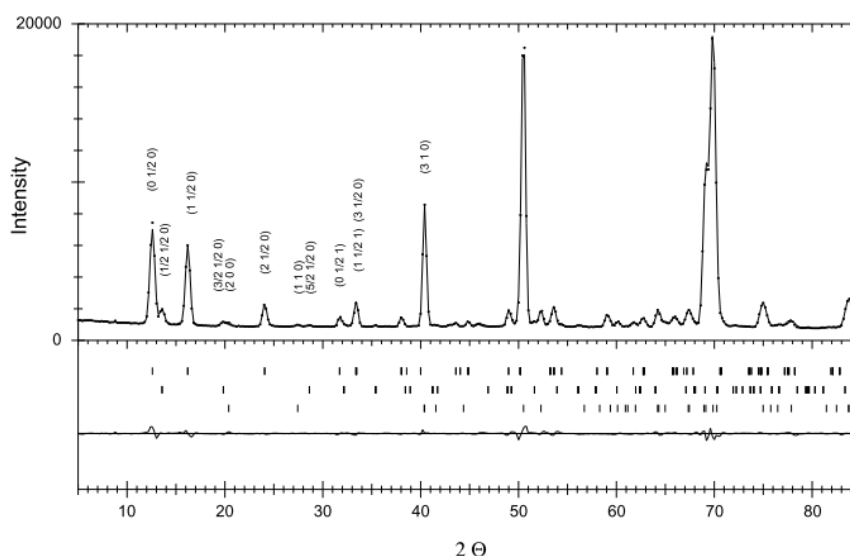


FIGURE 2.5 – Diffractogramme neutronique de FeNb_2O_6 à 1,3 K. La première ligne de graduations appartient aux réflexions magnétiques pour le vecteur de propagation $(0, \frac{1}{2}, 0)$, la seconde à celle du vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et la troisième aux réflexions nucléaires [35].

2.5 Propriétés cristallographiques et magnétiques de MnV_2O_6

Quand le site B est occupé par V il peut apparaître différentes structures cristallines (tableau 2.1). Quand l'élément magnétique occupant le site A est Mn, la structure est monoclinique du type branerite⁵ avec un groupe d'espace $C2/m$ [48]. Le tableau 2.5 donne les positions atomiques et les coordonnées cristallographiques des atomes dans la structure MnV_2O_6 , obtenues par affinement Rietveld et diffraction des rayons X (DRX) [75].

La figure 2.6 montre la diffraction neutronique avec affinement de Rietveld de l'échantillon MnV_2O_6 [13]. Les mesures ont été effectuées à 30 K et 5 K. Le système a une transition magnétique vers un état antiferromagnétiquement ordonné à T_N . Cette transition peut donc être vu sur la figure 2.7 a présentant une courbe de susceptibilité ainsi que l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Le système n'a pas de transition structurale à basse température. La structure cristalline est identique à celle observée à température ambiante (groupe d'espace monoclinique $C2/m$). Chuan-Cang *et al.* [50] ont trouvé $T_N = 17$ K (figure 2.6 b).

⁵pour les échantillons produits à pression ambiante.

TABLEAU 2.5 – Positions atomiques et coordonnées cristallographiques pour la structure brannerite MnV_2O_6 obtenues par DRX et affinement de Rietveld [75].

Élément / paramètre	pos. de Wyckoff	Position atomique		
		x	y	z
Mn	2a	0	0	0
V	4i	0,3094(2)	$\frac{1}{2}$	0,3524(3)
O(1)	4i	0,1570(9)	$\frac{1}{2}$	0,1159(1)
O(2)	4i	0,4656(1)	$\frac{1}{2}$	0,2884(1)
O(3)	4i	0,1939(9)	$\frac{1}{2}$	0,5640(1)
a (Å)	9,289(11)			
b (Å)	3,535(2)			
c (Å)	6,763(7)			
β (°)	112,64(3)			

Dans les diffractogrammes neutroniques réalisés à 5 K (figure 2.6 b) il est possible d'observer des pics liés à la structure magnétique. L'ajustement a été fait pour un vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. Dans cette configuration, les atomes de Mn en $(0, 0, 0)$ portaient des *spins* couplés antiparallèlement aux atomes en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et sont alignés selon l'axe b .

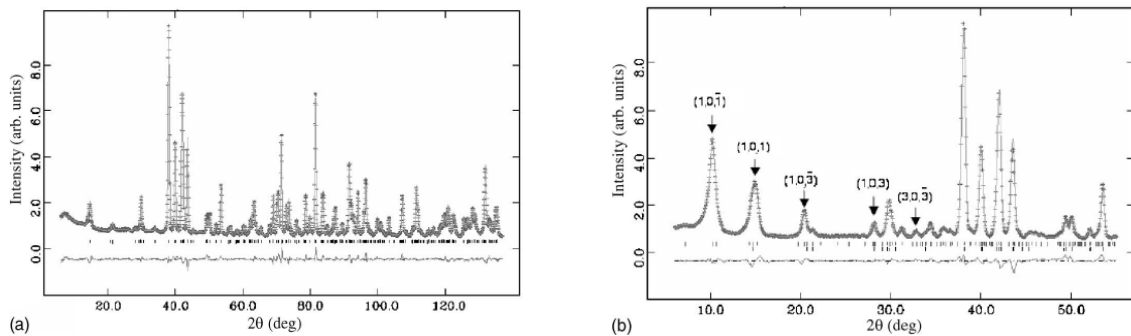


FIGURE 2.6 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 30 K (a) et 5 K (b) de MnV_2O_6 monoclinique [13]. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $C2/m$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique avec vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Un ajustement du type de Curie-Weiss fait de 300 à 50 K donne un moment magnétique effectif de Mn de $5,96 \mu_B$ [13]. Chuan-Cang *et al.* [50] ont observé une valeur de $5,98 \mu_B$. Ces résultats sont cohérents avec ceux attendus ($5,92 \mu_B$ pour Mn^{2+} , tableau 2.2). Un autre

paramètre obtenu est la température de Curie-Weiss (θ_{CW}). Les auteurs ont obtenu une valeur de 5,8 K [13] et 5,5 K [50]), ces valeurs positives suggèrent des interactions ferromagnétiques dominantes pour des températures supérieures à T_N .

La figure 2.8 schématise la structure cristalline et magnétique de MnV_2O_6 projetée en [010], les octaèdres foncés étant MnO_6 et les claires, VO_6 . Les symboles + et - représentent les *spins up* et *down*. Les interactions magnétiques sont représentées par des flèches [13].

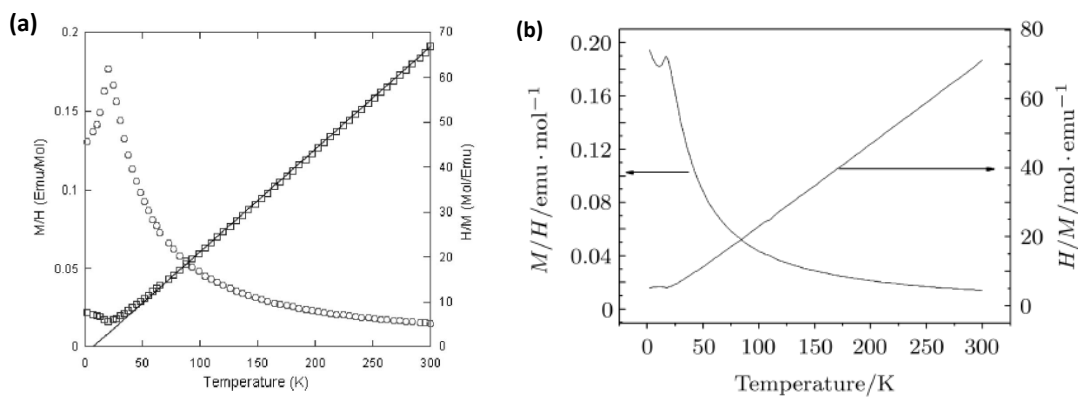


FIGURE 2.7 – Susceptibilité et l'inverse de la susceptibilité de MnV_2O_6 en fonction de la température d'après les références (a) [13] et (b) [50].

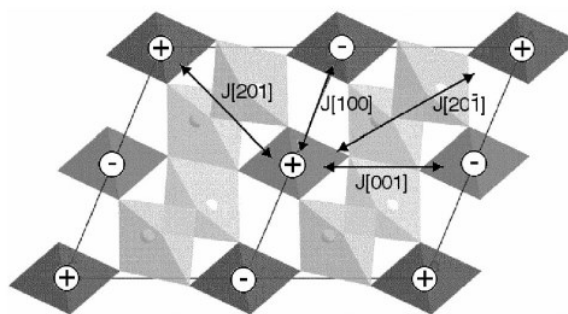


FIGURE 2.8 – La structure cristalline et magnétique de MnV_2O_6 projeté selon en [010]. Les octaèdres sombres sont MnO_6 et les autres VO_6 . Les symboles + et - représentent respectivement les *spins up* et *down*. Les flèches représentent les interactions magnétiques [13].

À haute température (540 °C), MnV_2O_6 présente une phase qui est connue comme pseudobrannerite⁶ [48, 51]. Dans la brannerite Mn et V sont octaédriquement coordonnés à l'oxygène. Les octaèdres VO_6 , reliés par trois arrêtes, forment des couches parallèles à [001]. A l'intérieur des couches, des chaînes en zig-zag $(\text{VO}_6)_n$ peuvent être distinguées le long de la direction [010]. Les octaèdres MnO_6 , reliés par des arrêtes opposées, forment des rangées infinies le long de l'axe b . Notons que comme l'une des liaisons V-O est beaucoup plus longue que les autres, la coordination de V est souvent étiquetée comme 5+1 [29, 48].

Mocała *et al.* [48] disent que la structure de haute température n'est pas connue et suggèrent que la transformation brannerite-pseudobrannerite peut être décrite comme une « rotation » des chaînes $(\text{VO}_6)_n$ autour de l'axe b , de sorte que l'un des atomes d'oxygène O(2), se déplace loin de V et la coordination de ce dernier devient trigonal VO_5 . De cette façon, les chaînes $(\text{VO}_6)_n$ appartenant aux couches infinies [001] dans la configuration brannerite, deviennent des chaînes $(\text{VO}_5)_n$ isolées dans la configuration pseudobrannerite. Cette transformation est schématisé dans la figure 2.9. La transformation de brannerite à pseudobrannerite est suivie par une augmentation du volume de la cellule unitaire d'environ 12% [48].

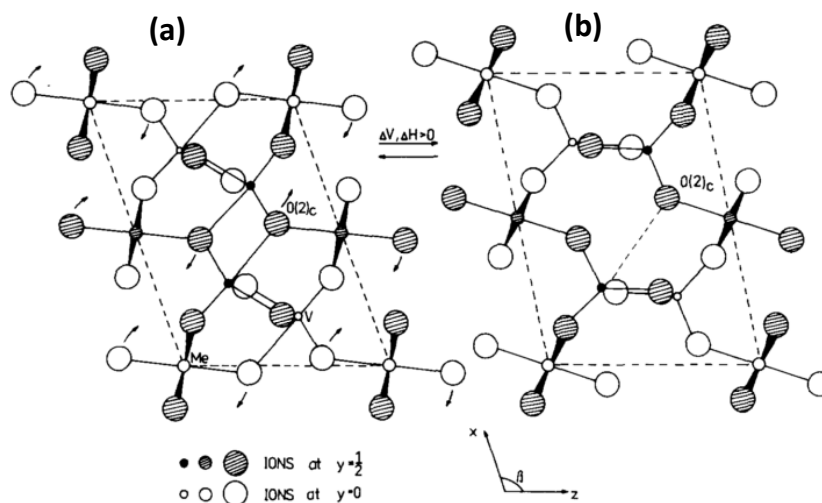


FIGURE 2.9 – Transformation brannerite-pseudobrannerite supposée en haute température. La figure (a) montre le plan ac la structure brannerite et la (b) la structure pseudobrannerite. Les flèches indiquent un schéma du mouvement des ions de O lors de la transformation de phase [48].

⁶soi-disant en raison de la forte analogie avec le brannerite.

La transition de la structure de type brannerite à la structure de type columbite entraîne une augmentation de la coordination de V de 5+1 à 6, due à un changement de l'arrangement des atomes d'oxygène de cubique à hexagonal compacte [29]. Il en résulte que la structure devient plus compacte (ce qui est généralement le cas des modifications à haute pression [48]). La densité des columbites est $\sim 8\%$ plus élevée par rapport aux brannerites [29].

Le composé MnV_2O_6 a retenu notre attention pour la présence de plusieurs variétés polymorphiques. Signalons aussi qu'aucune étude n'a été réalisée sur les propriétés magnétiques de la forme à haute pression. Or celle-ci possède la structure colombite et présente donc un intérêt en terme de comparaison avec les niobates.

Resumo do Capítulo 3:

Métodos experimentais e técnicas de análise

Neste capítulo apresentaremos a metodologia empregada na preparação das amostras, bem como na caracterização delas. As amostras foram produzidas em reação de estado sólido em diferentes condições: ar, vácuo e sob altas pressões.

A série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ foi produzida a partir de uma mistura dos óxidos de vanádio e nióbio (V_2O_5 , Nb_2O_5) e acetato de manganês ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Os pós foram estequiometricamente misturados, macerados e prensados sob a forma de pastilhas, logo então submetidos aos tratamentos térmicos como se segue: $400\text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h}$, $650\text{ }^\circ\text{C} / 16\text{h} + 725\text{ }^\circ\text{C} / 48\text{h}$ e outro de $725\text{ }^\circ\text{C} / 48\text{h}$. Em seguida, o MnNb_2O_6 foi submetido a $1100\text{ }^\circ\text{C} / 36\text{h}$. As amostras com δ diferente de zero receberam um tratamento térmico em temperatura mais baixa, $725\text{ }^\circ\text{C} / 48\text{h}$, isso foi feito a fim de evitar a evaporação do vanádio.

As séries $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ foram preparadas a partir de uma mistura do Nb_2O_5 e dos acetatos de Mn, Co e Ni. Depois de misturados e macerados, foram preparadas pastilhas, levadas ao forno e submetidas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 12h. Logo em seguida, o material foi remacerado e novamente transformado em pastilhas e mais uma vez levado ao forno à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48h.

Uma vez que existe a oxidação do Fe para tratamento em ar, a série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ foi produzida em vácuo com auxílio de uma cápsula de quartzo. Os precursores foram MnO, Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e Fe metálico, que foram previamente pesados, misturados e prensados. Foram feitas pastilhas que, posteriormente, foram colocadas dentro de uma cápsula de quartzo dentro da qual foi feito vácuo. Esta cápsula foi, então, selada e em seguida levada ao forno a $1100\text{ }^\circ\text{C}$

durante 24h.

O composto não-magnético ZnNb_2O_6 foi preparado em atmosfera de ar, a partir dos óxidos ZnO e Nb_2O_5 , temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h, para obtenção da contribuição de rede ao calor específico do sistema ANb_2O_6 .

A amostra MnV_2O_6 monoclinica foi preparada a partir de óxido de vanádio V_2O_5 e acetato de Mn. Uma vez misturados na estequiometria desejada, o pó foi prensado na forma de pastilha e levado ao forno. Os tratamentos térmicos foram os seguintes: $400\text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h}$, $650\text{ }^\circ\text{C} / 16\text{h} + 725\text{ }^\circ\text{C} / 48\text{h}$ e ainda $725\text{ }^\circ\text{C} / 48\text{h}$, a temperatura máxima de $725\text{ }^\circ\text{C}$ foi mantida a fim de evitar a evaporação do V.

Em seguida, a amostra MnV_2O_6 monoclinica foi utilizada como precursora da fase ortorrômbica. O material foi submetido a um tratamento sob altas pressões e altas temperaturas (AP-AT): $6,7\text{ GPa}$ durante 1h a $680\text{ }^\circ\text{C}$. Para tal processo, utilizamos uma prensa do tipo Belt, onde o material a ser submetido ao tratamento AP-AT é colocado dentro de uma cápsula de ouro (ou platina) de volume de aproximadamente $0,04\text{ cm}^3$ (ou $0,8\text{ cm}^3$, para o caso da prensa Conac). A pressão é transferida ao material por meio de pirofilita. A montagem pirofilita + cápsula, por sua vez, é submetida a altas pressões com auxílio de dois pistões de carbureto de tungstênio. Os pistões têm também a função de transmitir a corrente elétrica, de aproximadamente 150 A , que aquece via efeito Joule um forno de grafite colocado em torno da cápsula de ouro, que é isolada eletricamente do forno por meio de pirofilita recozida.

A pureza das amostras foi verificada por difração de raios X à temperatura ambiente juntamente com refinamento Rietveld. Usamos um equipamento do tipo D5000 da Siemens do instituto de física da UFRGS ou o Cubix da Philips, o Transmissão D5000T ou o Reflexão D500R do Instituto Néel. As medidas foram realizadas na geometria Bragg-Brentano, de 10° a 90° , com radiação do Cu: $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, $1,540562$ e $1,544390\text{ \AA}$, respectivamente.

Para caracterização da fase MnV_2O_6 monoclinica, realizamos também medidas de difração de raios X sob pressão na linha PSICHÉ no síncrotron SOLEIL. Para tal, foi utilizada uma *cellule à enclumes de diamant* permitindo uma pressão hidrostática de $20,8\text{ GPa}$. Utilizamos radiação síncrotron de comprimento de onda $\lambda = 0,37384\text{ \AA}$.

Medidas de difração de nêutrons foram realizadas com intuito de determinar as estruturas magnéticas, uma vez que o nêutron possui momento magnético não nulo. As medidas foram feitas na linha D1B do Instituto Laue-Langevin. Utilizamos o feixe de nêutrons com

comprimento de onda de $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Este equipamento permite medidas com precisão de $0,1^\circ$ em um domínio angular de 128° . Importante salientar que utilizamos porta amostras de vanádio por possuir comprimento de difusão quase nulo e apresentar somente um pico que pode ser excluído do difratograma.

O estado de ordem magnética foi verificado por meio de medidas de susceptibilidade magnética e calor específico. As medidas de susceptibilidade foram realizadas em amostras em pó com um magnetômetro de extração, operando na faixa de temperaturas de 1,8 a 300 K. Nas medidas de calor específico, foi utilizado um equipamento PPMS (Quantum Design), operando na faixa de 0,4 a 400 K e 0 a 9 T. Para tal, foram produzidas pastilhas de aproximadamente 5 mg. O método empregado nas medidas de calor específico foi o da relaxação da temperatura, que é ajustada durante o aquecimento e resfriamento da amostra.

Para a série com Fe, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer, em diferentes temperaturas, no IF-UFRGS.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales et techniques d'analyses

Nous allons présenter dans ce chapitre les différentes techniques utilisées au cours de cette étude. Nous allons commencer par les méthodes d'élaboration des échantillons et ensuite, nous décrirons les méthodes de caractérisation des propriétés physiques.

Nous avons élaboré les échantillons de différentes manières. Une série a été préparée par réaction à l'état solide à pression ambiante, une seconde synthétisée sous vide et aussi, un échantillon sous haute pression.

Comme techniques de caractérisations structurales, nous avons utilisé tant la diffraction des rayons X (pression ambiante et sous hautes pressions) que neutronique. Nous avons aussi utilisé des techniques de mesures d'aimantation, de chaleur spécifique et de spectroscopie Mössbauer. Afin de déterminer les propriétés physiques des composés obtenus.

3.1 Préparation des échantillons

3.1.1 Préparation des échantillons à pression ambiante

Les échantillons MnNb_2O_6 , MnV_2O_6 et $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ ont été préparés à partir des oxydes Nb_2O_5 , V_2O_5 et acétate de Mn - $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ très purs¹. Les poudres ont été préalablement pesées et mélangées avec la stœchiométrie désirée et, par la suite, mélangées dans un mortier d'agate avec de l'éthanol pour homogénéiser le mélange. Après séchage, le mélange a été pressé sous forme de pastilles ($P \sim 100 \text{ MPa}$).

Les pastilles ont ensuite été soumises à trois traitements thermiques successifs (à l'air) décrits dans la figure 3.1, entrecoupés de broyage, mélange et pastillage. Cette démarche avait pour but d'éviter la perte de V_2O_5 ($690 \text{ }^\circ\text{C}$) pour un traitement à trop haute température.

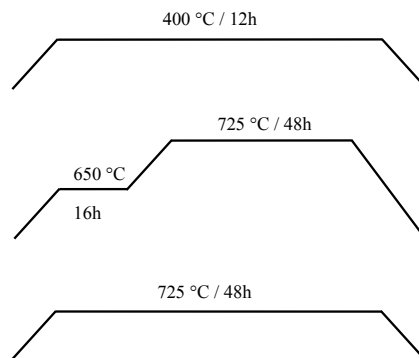


FIGURE 3.1 – Traitement commun des échantillons de $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

Dans l'étape suivante, l'échantillon MnNb_2O_6 a été soumis à un autre traitement thermique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 36h suivi d'un refroidissement ultra rapide (trempe²). Les échantillons $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ ont été soumis à un traitement à $725 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48h suivi par une trempe.

Les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ont été préparés sous vide. Les précurseurs étaient MnO , Fe_2O_3 , Fe métallique et Nb_2O_5 de haute pureté. Après mélange à la stœchiométrie souhaitée, les pastilles ont été introduites dans une capsule de quartz comme le montre la figure 3.2, après que le vide secondaire soit fait, la capsule a été scellée et mise au four pendant 24h à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

¹pureté d'environ 99,9 % pour les oxydes et 99,0 % pour les acetates.

²directement trempé dans N_2 liquide.

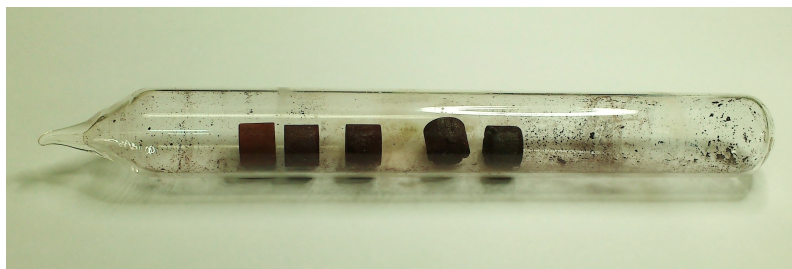


FIGURE 3.2 – Capsule de quartz utilisée dans la préparation des échantillons sous vide à 1100 °C : série $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$.

Les échantillons $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ et $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ (figure 3.3) ont été produits à partir des acétates de Mn, Ni et Co, en même temps que l'oxyde de Nb (Nb_2O_5). Les précurseurs ont été mélangés et mis au four à 400 °C pendant 12h, puis ils ont été mélangés, broyés et repastillés et ont de nouveau été mis dans le four à 1100 °C / 48h.

Le $ZnNb_2O_6$ a été préparé sous air à partir des oxydes ZnO et Nb_2O_5 , 850 °C / 24h.



FIGURE 3.3 – Série $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ (bleu) et $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ (jaune).

3.1.2 Préparation des échantillons sous haute pression

Dans la procédure que nous avons décrite auparavant, la haute température a joué un rôle très important. C'est à cause de cela que les atomes diffusent et forment la nouvelle phase. La synthèse sous hautes pressions et hautes températures permet une optimisation du temps nécessaire pour former la phase attendue. Cette procédure permet aussi l'obtention de nouveaux matériaux. Il est possible de soumettre un matériau, de structure connue, à un traitement thermique à haute pression et hautes températures et d'obtenir un matériau avec structure plus dense. La figure 3.4 montre un schéma de la procédure de mise sous pression et température.

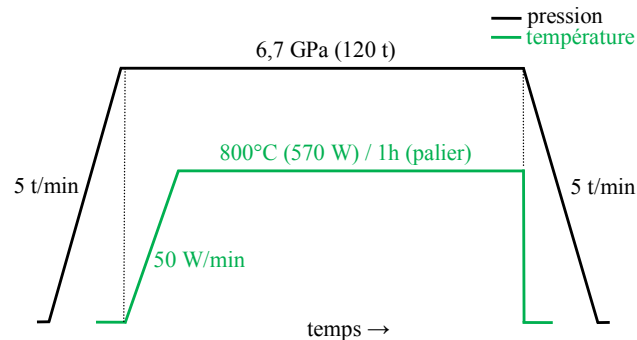


FIGURE 3.4 – Schéma du traitement thermique utilisé dans la préparation des échantillons à haute pression.

Nous avons utilisé deux presses. La première est du type Belt (figure 3.5), où les conditions sont testées (avec de faibles quantités de matière $\sim 0,04 \text{ cm}^3$) et après la même procédure est réalisée avec la Conac (figure 3.7) avec laquelle il est possible d'obtenir une grande quantité de matière ($\sim 0,8 \text{ cm}^3$). La poudre est mise dans une capsule en or (figure 3.6) ou en platine et ensuite soumise à hautes pressions et températures.

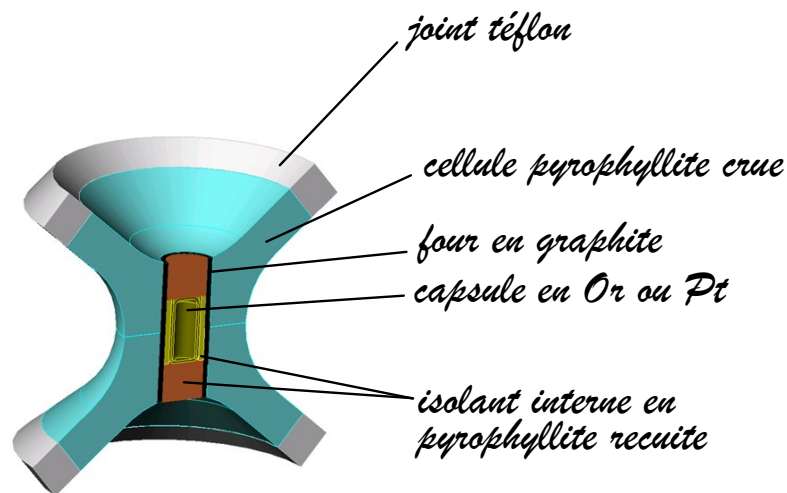


FIGURE 3.5 – Schéma montrant l'assemblage de la cellule de pression Belt.

La presse Belt consiste en deux pistons côniques de carbure de tungstène de chaque côté d'une chambre de forme spéciale (belt toroïdal¹). La pression est transmise à l'échantillon par la pyrophyllite. La pyrophyllite est également un bon isolant thermique et électrique.

¹un flux d'eau passe à travers la belt pour la refroidir.

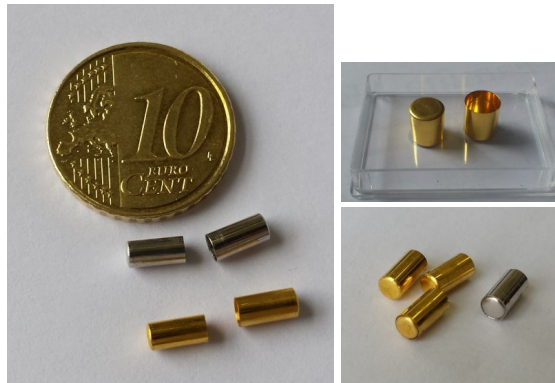


FIGURE 3.6 – Capsule d'or utilisée dans la préparation des échantillons à haute pression.

L'échantillon est chauffé par effet Joule à travers le tube de graphite. Le courant pénètre dans ce tube par l'intermédiaire des pistons de carbure de tungstène [76].

Dans la presse Conac, schématisée dans la figure 3.7, la pression est générée par compression du joint de calcite qui se comprime et s'extrude. Deux enclumes toroïdales appuient directement sur la cellule haute pression de forme ovoïdale. La cellule est constituée d'un corps en carbonate de calcium qui contient en son centre le système de chauffage constitué d'une amenée de courant en acier, d'un disque de molybdène et d'un four tubulaire en carbone [77]. Le tableau 3.1 présente les caractéristiques des différentes presses utilisées dans ce travail.

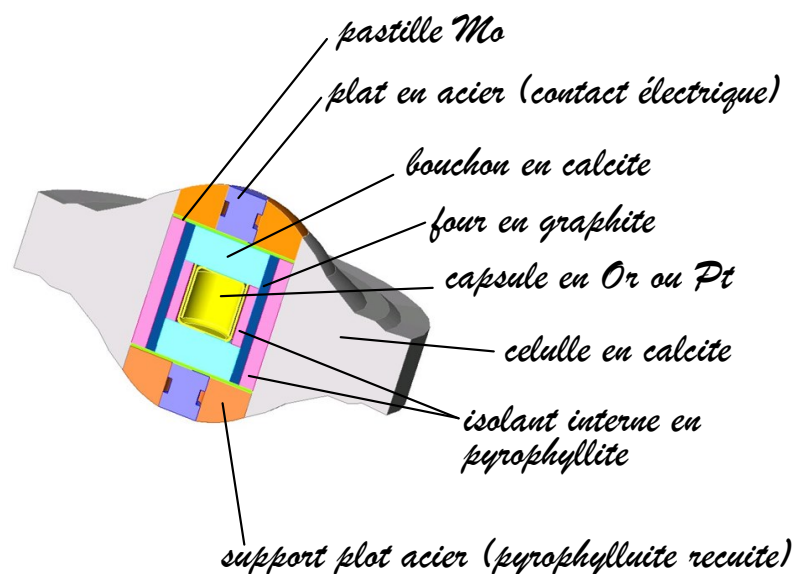


FIGURE 3.7 – Schéma montrant l'assemblage de la cellule de pression Conac.

TABLEAU 3.1 – Spécifications expérimentales des presses Belt et Conac de l'Institut Néel du CNRS.

	Belt	Conac
Pression max. (GPa)	8	6
Force max. (T)	180	1500
Volume capsule (cm ³)	0,04	0,80
Température max. (°C)	1500	1500

Pour ces synthèses hautes pressions nous avons réalisé des synthèses dans lesquelles nous sommes partis d'un mélange d'oxydes ou d'une phase déjà définie (structure monoclinique, par exemple).

Les échantillons ont ensuite été réduits en poudre pour effectuer des mesures de diffraction de rayons X, de neutrons et d'aimantation.

3.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est un outil puissant par rapport à l'étude des arrangements atomiques et moléculaires. Cette technique est largement utilisée dans la science des matériaux, la cristallographie et la géologie, car elle fournit des informations telles que les distances inter-atomiques, structures cristallines, entre autres.

3.2.1 Production de rayons X

Les rayons X sont produits au cours de la décélération des particules chargées électriquement. De telles particules sont habituellement des électrons. Cette décélération est produite en faisant entrer en collision ces électrons avec une cible [78]. Ce type de radiation reçoit le nom de rayonnement de freinage ou « *bremstrahlung*² » ou rayonnement blanc. Des électrons sont émis par un filament chauffé ensuite accélérés en raison d'une différence de potentiel V (de l'ordre de quelques keV [78]). Quand ils entrent en collision avec l'anode (cible), des électrons sont rapidement freinés et les rayons X sont produits. Les rayons X caractéristiques sont produits à partir de l'élément spécifique utilisé comme cible. Ils viennent du remplissage des

²rayonnement de freinage en allemand [78]

couches internes (K et L) d'où les électrons ont été enlevés par des collisions avec des électrons du faisceau incident. Cette radiation caractéristique est utilisée pour la diffraction de rayons X.

Nous utilisons des filtres (ou des monochromateurs) pour sélectionner uniquement la bande de radiation intéressante (faisceau monochromatique), par exemple, des lignes $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du Cu présentent des valeurs respectives de 1,540562 et 1,544390 Å.

3.2.2 Diffraction de rayons X et loi de Bragg

La diffraction se produit lorsque l'onde rencontre une série d'obstacles régulièrement espacés qui

- sont capables de disperser l'onde et,
- ont des espacements comparables en grandeur à la longueur d'onde.

En plus, la diffraction est un résultat précis des relations de phase entre deux ou plusieurs ondes qui sont dispersées par des obstacles [79].

L'élément diffracteur peut être le cristal lui-même, car la longueur d'onde (λ) des rayons X est de l'ordre des distances atomiques dans les solides.

La figure 3.8 montre la disposition d'un cristal avec les rayons X incidents sur les plans atomiques parallèles.

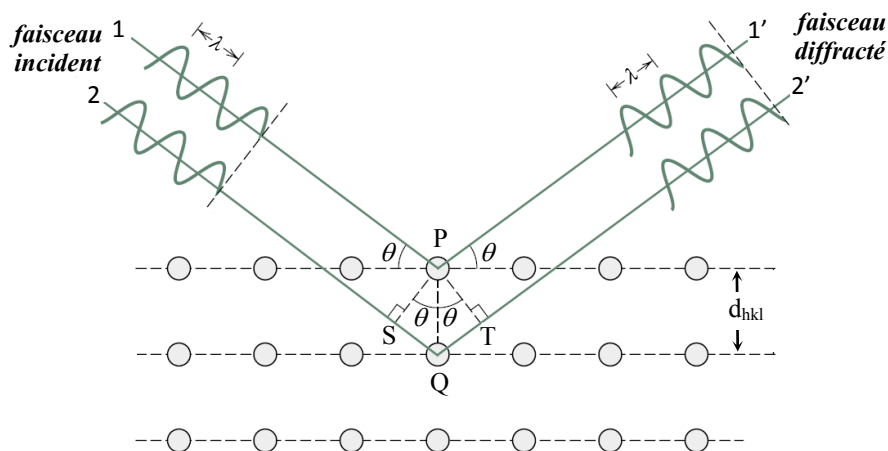


FIGURE 3.8 – Schéma d'un cristal diffracteur avec des rayons X incidents et diffractés. [79].

Les rayons 1 et 2 sont respectivement diffusés par les atomes P et Q , il y a une différence de chemin optique entre eux. Cette différence est égale à $\overline{SQ} + \overline{QT} = 2d \sin \theta$. Chaque fois que cette valeur est égale à un multiple entier de λ , une interférence constructive des rayons 1 et 2 se produit à un angle θ entre le faisceau et les plans [79].

Autrement dit, lorsque la condition :

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

est remplie, il y aura une interférence constructive. L'équation 3.1 est connue comme la **Loi de Bragg**. Elle relie la longueur d'onde des rayons X (λ) à l'espacement interatomique (d) et l'angle (θ) entre le faisceau diffracté et les plans. De sorte un graphique de l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle peut être construit. À chaque fois que la condition de Bragg est satisfaite un pic est observé (pics de Bragg).

L'intensité du pic de Bragg peut être décrit par [78] :

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} L p_{hkl} A |F_{hkl}|^2, \quad (3.2)$$

où :

m_{hkl} est la multiplicité que corrige la superposition en relation aux réflexions des régimes différents. Ce facteur dépend de la symétrie du cristal ;

L est le facteur de Lorentz qui est dû au fait que le faisceau incident ne soit pas monochromatique ou parallèle ;

p_{hkl} est le facteur de polarisation qui est à l'origine du fait que le faisceau incident de rayons X sur l'échantillon n'a pas été polarisé. Il existe une diminution de l'intensité de l'onde diffractée (en passant à travers l'échantillon) en fonction de l'angle de Bragg à corriger ;

A est le facteur d'absorption qui s'explique en raison de la perte d'intensité de faisceau en traversant le matériau. Cette quantité dépend du coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon en question, et également l'angle de Bragg ;

F_{hkl} est le facteur de structure, qui est une combinaison du facteur de diffusion atomique avec les positions atomiques (avec la multiplicité du site respectif) ;

Il y a d'autres facteurs comme l'orientation préférentielle, l'asymétrie, le facteur de température, etc.

3.2.3 Diffraction de rayons X - technique de mesure

Une technique de diffraction habituelle consiste à exposer un échantillon réduit en poudre de grains cristallins disposés aléatoirement à un faisceau monochromatique. Le diffractomètre est le dispositif qui mesure l'angle sous lequel la diffraction se produit. Grâce à cela, nous obtenons un graphique de l'intensité du faisceau diffracté *versus* l'angle. Nous pouvons alors déterminer les distances interatomiques (en utilisant la loi de Bragg) et le type de structure cristalline de l'échantillon. La figure 3.9 montre la disposition d'un diffractomètre de rayons X en géométrie Bragg-Brentano (θ , 2θ). Dans le tableau 3.2 sont présentées quelques caractéristiques des diffractomètres de rayons X utilisés dans ce travail.

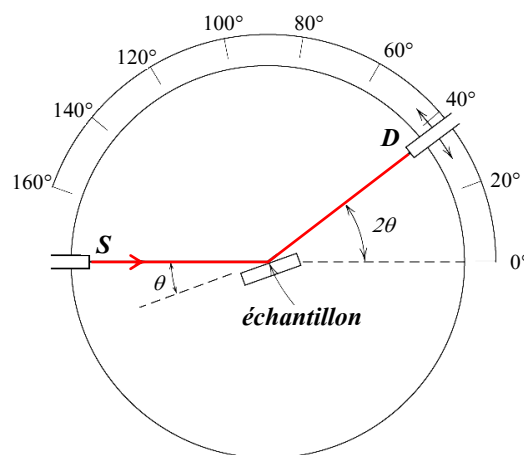


FIGURE 3.9 – Schéma d'un diffractomètre (θ , 2θ) à rayons X, S est la source et D le détecteur.

TABLEAU 3.2 – Spécifications expérimentales des diffractomètres Siemens IF-UFRGS, Cubix Philips du CNRS et Transmission Siemens du CNRS.

Description de l'appareil discriminateur détecteur fente divergente / d'analyse cible Radiation - $IK_{\alpha 2}/IK_{\alpha 1}$	Goniomètre D500 / Siemens - UFRGS faisceau diffracté incurvé avec cristal monochromateur de graphite scintillateur (NaI) $1^\circ / 0,15^\circ$ Cuivre $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2} / 1,540562$ et $1,544390 \text{ \AA} - 0,5$
Description de l'appareil discriminateur détecteur fente divergente / d'analyse cible Radiation - $IK_{\alpha 2}/IK_{\alpha 1}$	Cubix / Philips - CNRS faisceau diffracté incurvé avec cristal monochromateur de graphite scintillateur - PW3011 $0,5^\circ / 0,25 \text{ mm}$ Cuivre $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2} / 1,540562$ et $1,544390 \text{ \AA} - 0,5$
Description de l'appareil discriminateur détecteur fente divergente / d'analyse cible	Transmission D5000T / Siemens - CNRS faisceau diffracté incurvé avec cristal monochromateur avant de Ge ELPHYSE - linéaire $- / 8^\circ$ Cuivre - $K_{\alpha 1} / 1,540562 \text{ \AA}$
Description de l'appareil discriminateur détecteur fente divergente / d'analyse cible Radiation - $IK_{\alpha 2}/IK_{\alpha 1}$	Reflexion D5000R / Siemens - CNRS monochromateur arrière de Ge scintillateur $1 \text{ mm} / 0,2 \text{ mm}$ Cobalt $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2} / 1,788965$ et $1,79285 \text{ \AA} - 0,5$

3.2.4 Diffraction de rayons X sous hautes pressions

Nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayons X sous hautes pressions à température ambiante au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSICHÉ (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Énergie). Cette ligne de lumière bénéficie d'un faisceau intense issu d'un wiggler multipole, d'un monochromateur à double cristal de Si et de deux miroirs de focalisation en géométrie « KB ». Nous avons utilisé une cellule à enclumes de diamant et une longueur d'onde de $\lambda = 0,373840 \text{ \AA}$. La pression a été mesurée *in situ* à partir de la fluorescence³ des rubis (Al_2O_3 dopés par des ions de Cr^{3+}) placés à côté de l'échantillon dans la

³Il est également possible de déterminer la température du système, pour des $T < 100 \text{ K}$ l'équation $T = A/\ln(\eta \frac{I_1}{I_2})$ est valable ($A = 41,86$ et $\eta = 0,625$; I_1 et I_2 sont les intensités des deux raies du rubis) [80].

cellule hautes pressions.

La figure 3.10 montre un schéma du système de mesures. Le joint en acier avec un trou est positionné sur la tablette de l'un des diamants. L'échantillon et les rubis sont placés dans le trou. Ensuite, le reste du trou est rempli avec un milieu (solide, liquide, gaz rares) permettant la transmission de la pression, dans notre cas un mélange d'éthanol et méthanol, puis le second diamant est mis en place. L'augmentation de la pression dans la cellule, jusqu'à 20,8 GPa (dans notre cas), est induite par la réduction du volume du trou. Enfin, la cellule est mise en place pour effectuer les mesures. Les diagrammes ont été enregistrés sur un détecteur (plaque images MARE Research), placé à 55 cm de l'échantillon, qui permet d'avoir un domaine angulaire s'étendant de 1° jusqu'à 26° .

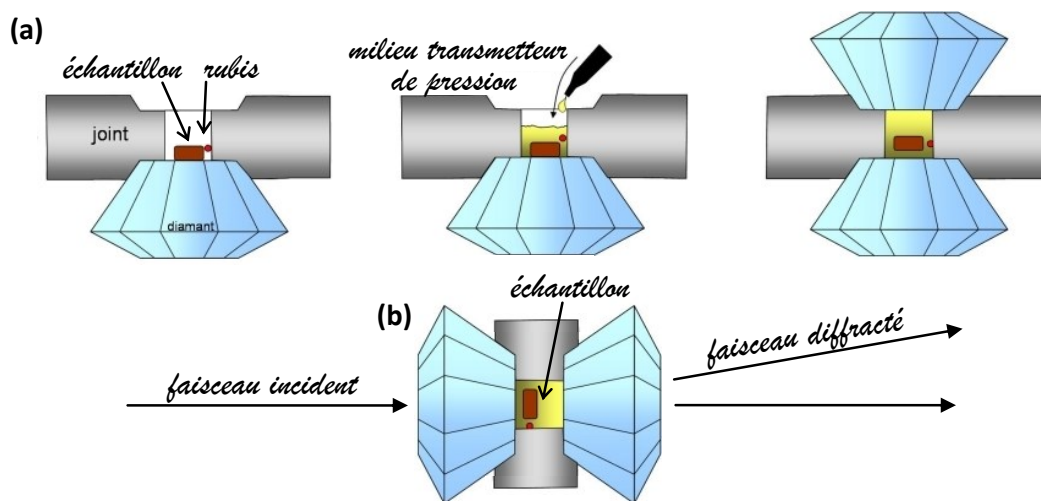


FIGURE 3.10 – (a) Principe de chargement d'une cellule à enclumes de diamant et (b) Schéma de principe d'une expérience de diffraction de rayons X en cellule à enclumes de diamant [81].

3.3 Diffraction neutronique (DN)

La technique de diffraction neutronique est largement utilisée dans l'étude de la matière condensée, pour fournir des informations sur la structure cristalline mais aussi magnétique. Les mesures ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL), sur la ligne D1B qui est gérée par l'Institut Néel du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Grenoble.

Les neutrons sont produits dans un réacteur nucléaire par la fission de noyaux ^{235}U . Ces neutrons ont une énergie très élevée et souffrent d'un ralentissement lors du passage dans un modérateur (via collisions).

De même que pour les rayons X, les neutrons interagissent et sont dispersés par les atomes qui forment la structure en question. Si ces atomes possèdent un moment magnétique, il interagira avec le moment magnétique du neutron, il est donc possible d'identifier à la fois la structure cristalline et la structure magnétique du matériau. Dans le tableau 3.3 sont présentés quelques propriétés des neutrons.

TABLEAU 3.3 – Propriétés des neutrons [30, 82].

durée de vie (τ)	866 ± 1 s
demi vie ($\tau_{1/2}$)	614 s
masse	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
charge	0
<i>spin</i>	1/2
μ_n	$1,042 \cdot 10^{-3} \mu_B$

3.3.1 Diffraction neutronique - technique de mesure

3.3.2 Diffusion nucléaire

L'intensité des pics de diffraction est donnée par l'expression suivante [4, 83] :

$$I_{hkl} = \frac{s m_{hkl} V (F_{A_{hkl}}/V_c)^2}{\sin \theta \sin 2\theta}, \quad (3.3)$$

où :

s est le facteur d'échelle ;

m_{hkl} est la multiplicité ;

V est le volume de l'échantillon soumis au faisceau ;

V_c est le volume de la cellule cristallographique ;

$F_{A_{hkl}}$ est le facteur de structure cristallographique qui représente l'arrangement dans le réseau, donné par :

$$F_{A_{hkl}} = \sum_j \langle b_j \rangle e^{-B_j} e^{i\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j}, \quad (3.4)$$

où : $\langle b_j \rangle$ est le facteur de diffusion cohérent de j -ième atome, e^{-B_j} est le facteur de Debye-Waller, qui caractérise le déplacement des atomes autour de la position de l'équilibre et les

\vec{Q}_{hkl} et \vec{r}_j sont, respectivement, le vecteur dans l'espace réciproque et la position de l'atome diffractant j .

3.3.3 Diffusion magnétique

En dessous de la température d'ordre, il y aura aussi la diffusion liée à la structure magnétique. Le facteur de structure magnétique est donné par :

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(q)}{2} \sum_j M_j^\perp e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j}, \quad (3.5)$$

où : M_j^\perp est la projection de M_j (moment magnétique de j -ième atome) sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} , $r_0 = e^2/m_0c^2$ est le rayon classique d'électron, $\gamma = 1,913$ est la valeur du moment magnétique du neutron en magnéton nucléaire et $f_j(q)$ est le facteur de forme magnétique.

Les diffusions nucléaire et magnétique étant indépendantes, l'intensité diffractée sera la somme des deux contributions :

$$I(Q) \propto |F_A|^2 + |F_M|^2. \quad (3.6)$$

La figure 3.11 montre le schéma du montage expérimental utilisé pour la DN. Tout d'abord, un faisceau monochromatique suit un guide de neutrons puis est séparé du guide par un monochromateur en graphite pyrolytic. La réflexion de Bragg sur le monochromateur se fait à un angle de 44° , comme le montre cette figure. La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un jeu de fentes horizontales et verticales et, de nouveau, dispersé (diffracté). Le détecteur⁴ consiste en un mélange de $^3\text{He}/\text{Xe}$ dans 1280 cellules qui couvrent un angle de diffusion de 128° , avec une définition $0,1^\circ$ [84]. Le porte-échantillon est constitué de vanadium pour avoir une faible (ou quasiment nulle) longueur de diffusion cohérente, par conséquent, nous n'observons quasiment pas de diffraction due au porte échantillon, seulement un faible pic à $2\theta \sim 72,5^\circ$ que nous pourrions exclure du diffractogramme.

⁴selon la réaction : $^3\text{He} + n \rightarrow ^3\text{H} + p + 0,8 \text{ MeV}$ [82].

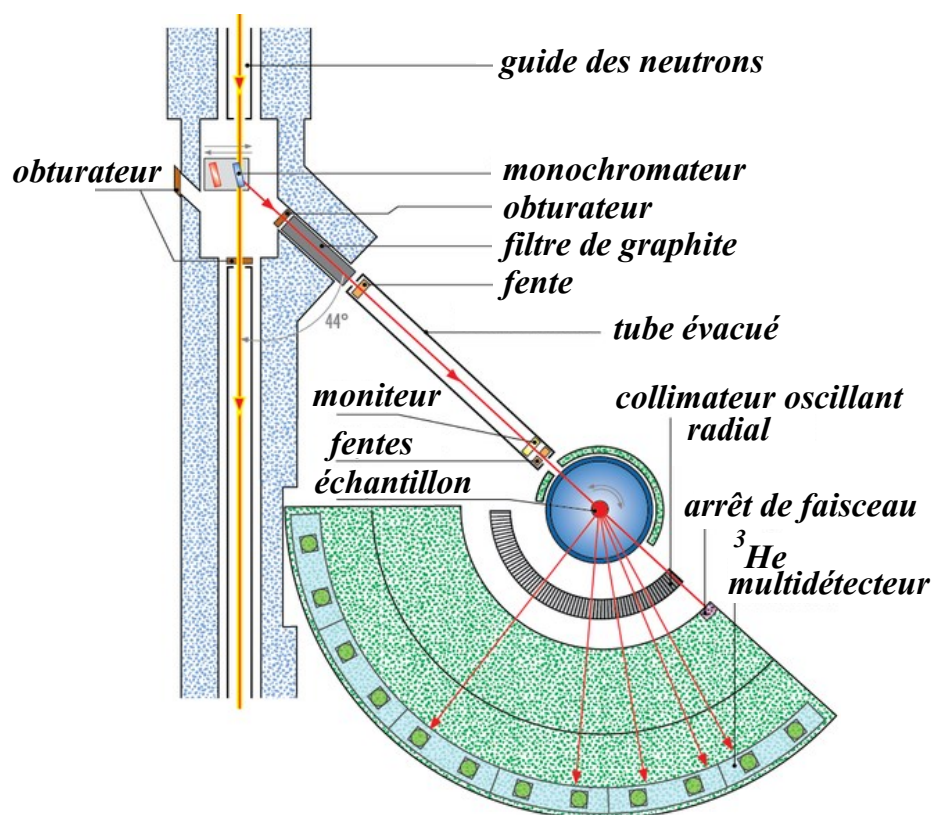


FIGURE 3.11 – Schéma du diffractomètre de la ligne D1B de l'ILL. Adapté de [84, 85].

3.4 Affinements

Tous les affinements réalisés dans ce travail ont été effectués en utilisant le logiciel *WinPLOTR* qui fait parti de la suite *FullProf* [86, 87].

Le logiciel met en œuvre la méthode d'affinement de profil de Le Bail et celle de Rietveld. Ces deux affinements prennent en compte les paramètres instrumentaux. La méthode de Le Bail [88, 89] consiste en un affinement de profil sur la base de la symétrie cristalline et des paramètres de maille. Cet ajustement aux données expérimentales est réalisé à l'aide de la méthode des moindres carrés. Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer les paramètres de maille du matériau, la symétrie, l'identification d'éventuelles impuretés et aussi d'estimer la taille des cristallites. La méthode de Rietveld [89, 90], est similaire à celle de Le Bail mais elle prend également en compte un modèle structural (positions atomiques, les facteurs de vibrations thermiques et les moments magnétiques, avec leurs orientations spatiales). Elle permet

ainsi l'affinement complet de la structure cristalline et/ou magnétique.

Il y a quelques restrictions pour une bonne analyse, comme le domaine angulaire exploré (10 à $\sim 120^\circ$) et le pas angulaire (à partir de $\sim 0,01$ et $0,02^\circ$). Certaines fonctionnalités de préparation des échantillons sont importantes pour l'affinement, comme la pulvérisation fine pour la poudre pour la DRX visant à éliminer une orientation préférentielle des cristallites. Pour la DRX une petite quantité d'échantillon est nécessaire, au contraire, pour la DN la quantité d'échantillon nécessaire est supérieure, d'environ 2 g.

3.4.1 Méthode des moindres carrés

Par la méthode des moindres carrés, nous cherchons à minimiser la fonction :

$$M_y = \sum_i \omega_i (y_{ca} - y_{ob})^2, \quad (3.7)$$

où : i correspond au point mesuré, ω_i est le poids statistique donné par : $\omega_i = 1/\sigma_i^2(ob)$, dans ce cas : $\sigma_i^2(ob) = y_{ob}$, y_{ca} est l'intensité calculée, et y_{ob} est l'intensité observée dans $2\theta_i$.

L'intensité est calculée en additionnant la ligne de base (*background*) avec la réflexion de la contribution de Bragg [4] :

$$y_{ca}(2\theta_i) = s \sum_{hkl} [L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl} A_{hkl} T_{hkl} P_{hkl})] + y_{bkg}(2\theta_i), \quad (3.8)$$

où :

s est le facteur d'échelle ;

L_{hkl} contient le facteur de Lorentz, de la polarisation et la multiplicité ;

F_{hkl} est le facteur de structure ;

$2\theta_{hkl}$ est la position du pic de Bragg ;

A_{hkl} est le facteur d'assymétrie ;

T_{hkl} est le facteur de transmission ;

P_{hkl} décrit l'orientation préférentielle dans l'échantillon ;

Ω est une fonction qui décrit le profil de réflexion et dépend de la différence entre les positions ($2\theta_i - 2\theta_{hkl}$) et de la largeur de ligne à mi-hauteur H_{hkl} ;

$y_{bkg}(2\theta_i)$ est la contribution de base au i -ème point.

3.4.2 Affinement des paramètres

Les paramètres utilisés dans l'affinement peuvent être divisés en deux groupes [89], dont le premier est relatif au profil des pics :

- U_1, V_1, W_1, U_2, V_2 et W_2 - paramètres de largeur de ligne à demi-hauteur, qui définissent l'évolution angulaire de la largeur des pics de Bragg ;
- *zero-shift* - zéro de décalage angulaire 2θ ;
- Asy_1, Asy_2, Asy_3 et Asy_4 - paramètres d'asymétrie ;
- G_1 et G_2 - paramètres d'orientation préférentielle.

Ce premier groupe de paramètres peut avoir une contribution d'origine instrumentale et une autre liée à la microstructure du matériau.

Le deuxième groupe réunit les paramètres structuraux liés aux propriétés physiques du matériau analysé :

- s - facteur d'échelle ;
- x_i, y_i, z_i - positions atomiques ;
- a, b, c et α, β, γ - paramètres du réseau cristallins ;
- B_i - facteurs de température isotropes du site i .

3.4.3 Facteurs de la qualité d'ajustement

Aussi connu comme facteurs R , les facteurs de la qualité d'ajustement serviront à indiquer la qualité de l'affinement. Ces facteurs concernent les différences entre les valeurs observées et calculées. Il existe deux types de mesures de facteurs de qualité : ceux qui considèrent et ceux qui ne considèrent pas la correction de la ligne de base. Nous allons travailler avec ceux qui prennent en compte une telle correction. Ces paramètres (en %) sont donnés par [91] :

- Facteur du profil R_p :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{ob}(2\theta_i) - y_{ca}(2\theta_i)|}{\sum_i y_{ob}(2\theta_i)} \quad (3.9)$$

- Facteur du profil pondéré R_{wp} :

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w(2\theta_i) |y_{ob}(2\theta_i) - y_{ca}(2\theta_i)|^2}{\sum_i |y_{ob}(2\theta_i)|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

- Facteur de Bragg R_B :

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{ob} - I_{hkl}^{ca}|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{ob}|}, \quad (3.11)$$

où I_{hkl}^{ob} et I_{hkl}^{ca} sont les intensités intégrées observées et calculées correspondant à hkl -ième réflexion.

- Facteur attendu R_e :

$$R_e = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w(2\theta_i) y_{ob}^2(2\theta_i)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

où $(N - P + C)$ est le nombre de degrés de liberté, N est le nombre de ponts du diffractogramme, P est le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de liens entre les paramètres.

- Facteur de qualité d'ajustement χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (3.13)$$

Ces coefficients sont importants, mais sont essentiellement numériques. Toute analyse visuelle est également nécessaire lors de l'affinement pour vérifier que le modèle proposé correspond à ce qui est observé expérimentalement.

3.5 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre à extraction BS2 appartenant à l'Institut Néel et construit par P. Lethuillier. La mesure de l'aimantation dans un magnétomètre à extraction consiste à déplacer le matériau magnétique dans la région entre les bobines de détection. Ce procédé provoque une force électromotrice ($\varepsilon = -\partial\phi/\partial t$) induite dans la bobine. La figure 3.12 montre un schéma du magnétomètre utilisé.

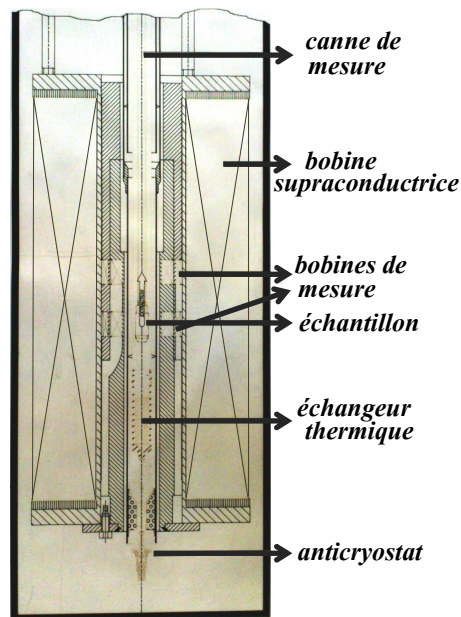


FIGURE 3.12 – Schéma du magnétomètre à extraction BS2.

L'aimantation du matériau est proportionnelle à l'intégrale de la tension induite ($\int V(t)dt$) dans les bobines lors de l'extraction. Il utilise une configuration avec deux bobines en série et opposition pour éliminer les contributions de la variation de flux du champ appliqué. Le champ magnétique appliqué est produit par une bobine supraconductrice de Nb-Ti. Avec ce type de bobine, il est possible de créer des champs (équivalent à induction magnétique) de l'ordre de 11 T.

Les mesures ont été effectuées avec des échantillons en poudre, placés dans un porte-échantillon en plastique $\sim 0,5 \text{ cm}^3$, fixés à une barre qui est déplacée par un bras mécanique avec un mouvement cyclique uniforme afin de faire varier l'écoulement du champ magnétique entre les bobines. Dans ce système, il est possible d'opérer dans une gamme de température comprise entre 1,8 et 300 K. La sensibilité est de l'ordre 10^{-4} emu, idéale pour des matériaux qui présentent une forte aimantation.

3.6 Chaleur spécifique (CS)

La chaleur spécifique, à pression constante, d'un matériau est définie par :

$$C_p(T) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (3.14)$$

en d'autres termes, C_p est le ratio de la variation de chaleur dQ pour une variation de température dT .

Dans les mesures de chaleur spécifique, l'énergie sous forme de chaleur est ajoutée et retirée et la variation de température est surveillée. Ces mesures sont utilisées pour déterminer la température d'ordre des échantillons. Dans ce travail, nous avons utilisé un PPMS⁵ (Quantum Design), avec lequel il est possible de travailler dans la gamme de température de 0,4 à 400 K et avec un champ magnétique ($\mu_0 H$) appliqué jusqu'à 9 T. Avec cet équipement, nous pouvons mesurer la capacité calorifique de la matière à pression constante ($p \sim 0,01$ mTorr [92]).

Le dispositif mesure la capacité thermique en obtenant le temps de relaxation thermique de l'échantillon par rapport à un réservoir de chaleur (T_0). La figure 3.13 présente un schéma du système de mesure de chaleur spécifique.

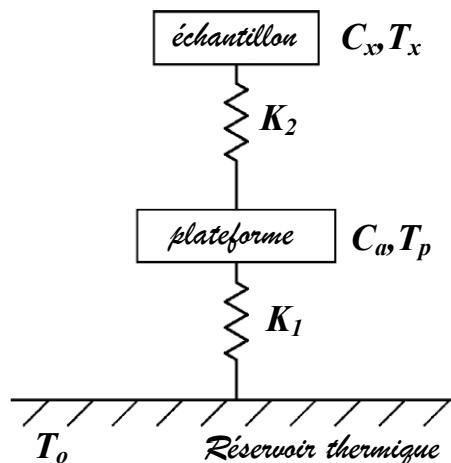


FIGURE 3.13 – Schéma du système de mesure de la chaleur spécifique. Adapté de [93].

Pour obtenir la capacité calorifique de l'échantillon C_x (inconnue), nous le fixons avec de la graisse de contact thermique (Apiezon-N) sur une plate-forme (saphir). À ce système est

⁵Physical Properties Measurement System.

attribué la conductance thermique K_2 . La plate-forme (qui a un dispositif de chauffage résistif et un capteur de température) d'une capacité thermique C_a , connue par calibration⁶, est connectée par des fils à un réservoir à température constante T_0 . Entre la plate-forme et le réservoir est définie la conductance thermique K_1 .

En supposant que le système est en équilibre thermique, l'appareil de chauffage dissipe une certaine puissance P pendant un intervalle de temps fini. Une partie est transférée vers le réservoir thermique et l'autre est absorbée par la plate-forme. Par l'utilisation de la conservation de l'énergie : $P = K\Delta T$, la dérivée temporelle de l'équation 3.14, qui est la définition de la capacité thermique, nous obtenons [94] :

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0), \quad (3.15)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p), \quad (3.16)$$

où : T_x , T_p et T_0 sont respectivement les températures de l'échantillon, la plate-forme et le réservoir thermique. Pour le cas dans lequel le couplage entre l'échantillon et la plate-forme est forte ($K_2 \gg K_1$), nous pouvons considérer $T_p \simeq T_x$. En ajoutant les deux équations ci-dessus, nous avons :

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0). \quad (3.17)$$

Lorsqu'une puissance P est appliquée pendant une longue période de temps, le système atteint une température maximale $T_0 + \Delta T_{max}$, où $\Delta T_{max} = P/K_1$. La puissance dissipée dans la résistance est transférée au réservoir thermique. Sachant P et ΔT_{max} , nous pouvons déterminer K_1 . Quand P est désactivée, le système (plate-forme et échantillon) atteint la température T_0 , selon l'expression :

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T_{max} e^{-t/\tau}. \quad (3.18)$$

Cette équation est la solution de l'équation 3.17 pour $P = 0$ et $\tau = (C_a + C_x)/K_1$.

Cela permet de déterminer C_x qui est la chaleur spécifique de l'échantillon en question, étant donné que C_a peut être déterminée à partir de la calibration réalisée au préalable.

⁶Effectué par une mesure de calibration sans échantillon, dont il est obtenu la chaleur spécifique de la configuration de la plate-forme + graisse où l'échantillon sera monté.

Pour les mesures de chaleur spécifique, des pastilles avec une masse d'environ 5 mg ont été préparées (pressage à 1,5 tonnes).

3.7 Spectroscopie Mössbauer (SM)

La spectroscopie Mössbauer est tout simplement l'émission ou l'absorption résonnante sans recul de rayonnement γ , au cours de transitions nucléaires [95]. Cette technique est effectivement utile pour étudier l'environnement où se trouve le noyau atomique dans un solide, dans le cas présent, les noyaux du Fe. Elle a été développée depuis 1958, l'année où R. Mössbauer a découvert l'effet qui porte son nom. La résolution en énergie peut atteindre à 10^{-11} [96]. Elle permet d'étudier avec une grande précision la structure hyperfine des niveaux d'énergie du noyau et l'effet des environnements chimique, électrique et magnétique. Il est aussi possible d'étudier l'état d'oxydation des atomes en question.

Dans ce travail a été utilisé la géométrie de transmission qui est montrée dans la figure 3.14(a). La source émet des photons γ qui traversent l'échantillon (absorbant), et sont détectés par le compteur⁷, s'ils ne sont pas absorbés auparavant par l'échantillon (les γ seront absorbés si leur énergie correspond aux niveaux nucléaires des noyaux). Un spectre Mössbauer reflète généralement la nature et l'intensité des interactions hyperfines [97].

La source émet un rayonnement γ sur une longueur d'onde ou une énergie E_0 , résultant d'une transition de désintégration (dans nos cas, $E_0 = 14,4$ keV - l'isotope du fer). Pour obtenir un spectre autour de E_0 , nous utilisons l'effet Doppler (figure 3.14(b)), en déplaçant la source par rapport à l'échantillon à une vitesse variable v . Par conséquent :

$$E_{emis} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right), \quad (3.19)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Tout cela permet de déplacer le spectre d'émission de façon à réaliser un véritable « balayage » de la résonance [98].

3.7.1 Interactions hyperfines

Les interactions hyperfines résultent du fait que le noyau est soumis à des champs électriques (gradients) et magnétiques créés par son environnement. Cette configuration conduit à

⁷Les γ absorbés par l'échantillon seront réémis à quelque direction dans l'angle solide de 4π .

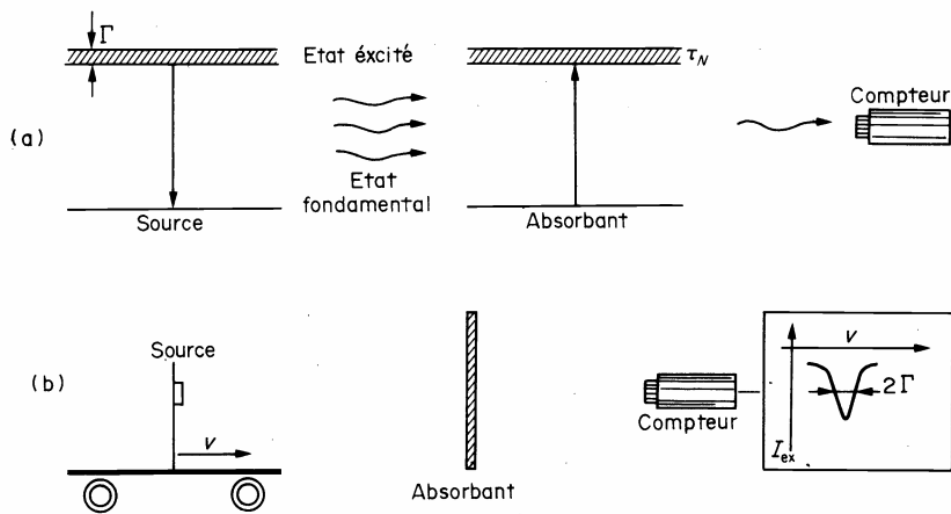


FIGURE 3.14 – Schéma du système de mesure Mössbauer [95].

des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire. La résonance se produira à une énergie légèrement différente, obtenu par l'effet Doppler lié au déplacement de la source. Les interactions conduisent au déplacement isomérique (IS), la séparation quadrupolaire (QS) et l'interaction magnétique ou champ hyperfin (B_{hyp}) :

Déplacement isomérique - *isomer shift* (IS)

Le déplacement isomérique reflète l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, etc. Il est déterminé par le fait que les électrons des orbitales s sont les seuls à avoir une densité de probabilité non nulle au centre de l'atome (une courte fraction de temps) [97], mais aussi par l'extension spatiale du noyau [98], laquelle est différente quand le noyau est excité (dans la source) ou dans son état fondamental (dans l'absorbant).

Le spectre est encore un pic unique, mais son centre a une vitesse différente de zéro ; cette distance est appelée déplacement isomérique. Étant sensible à l'environnement électrique du noyau, le déplacement isomérique est une information quantitative sur la nature des liaisons.

Séparation quadrupolaire - *quadrupole splitting* (QS)

La séparation quadrupolaire désigne l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et un gradient de champ électrique. Ce couplage produit un terme d'énergie supplémentaire qui peut lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergies nucléaires [98]. Ceci

sera révélé par la présence d'un doublet dans le spectre Mössbauer (le couplage quadrupolaire est mesuré comme la séparation entre ces deux pics).

Ce phénomène n'est possible que si le noyau possède un moment quadrupolaire non nul (pour les états de spin nucléaire $S = 0; 1/2$, la séparation quadrupolaire ne peut pas être observée puisque ses états n'ont pas de moments quadrupolaires observables [97]). En d'autres termes si la densité de charges est non sphérique (directement liée à la forme du noyau). Le gradient de champ électrique qui provoque la séparation quadrupolaire provient de la densité de charge électronique au voisinage de l'atome, soit celle des électrons de valence de l'atome concerné, soit celle des électrons des atomes environnants.

Champ hyperfin (B_{hyp})

Cette interaction est appelée interaction magnétique hyperfine ou effet Zeeman nucléaire. Cet effet désigne la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau sous l'effet d'un champ magnétique [96].

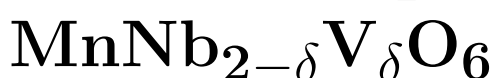
Un noyau de spin S produira $2S + 1$ sous-niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique. La différence d'énergie entre les niveaux est typiquement de l'ordre de 10^{-7} eV. Une règle de sélection (de transition dipolaire magnétique) indique qu'une transition entre le niveau fondamental et l'état excité ne peut se produire que si $\Delta m_S = 0$ ou ± 1 . Dans le cas du ^{57}Fe , pour les transitions entre les états des spins nucléaires $1/2$ et $3/2$, le nombre de transitions possible est ainsi égal à 6 et le spectre Mössbauer peut donc comporter six pics, d'intensités relatives bien déterminées. La position de ces pics permet le calcul du champ magnétique interne H_{eff} .

Le champ magnétique peut être issu d'un champ magnétique externe (appliqué par l'expérimentateur), mais peut aussi être un champ interne (matériaux qui possèdent un ordre ferro ou antiferromagnétique), voire une combinaison de deux types de champs.

Les trois interactions peuvent se produire, naturellement, ensemble dans un spectre.

Resumo do Capítulo 4:

Resultados experimentais da série



Este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades estruturais e magnéticas da série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_{\delta}\text{O}_6$ ($\delta = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$). Em outras palavras, analisar os efeitos induzidos pela substituição no sítio não magnético B : Nb pelo V. O objetivo foi verificar como uma mudança das distâncias interatômicas influencia as propriedades físicas.

Medidas de difração de raios X, realizadas à temperatura ambiente, juntamente com refinamento Rietveld, mostram que para δ na faixa entre 0-0,2 apenas uma fase com estrutura cristalina ortorrômbica com grupo de espaço $Pbcn$ é observada. A substituição levou a ligeiras variações dos parâmetros de rede. Entre $\delta = 0$ e 0,2 ocorre uma contração anisotrópica: $\Delta a/a = -0,00247$, $\Delta b/b = -0,00162$ e $\Delta c/c = -0,00336$. Ou seja, uma variação maior na direção c .

Para quantidades maiores de V, $\delta = 0,3$ e $0,4$, foram observadas duas fases, a ortorrômbica e uma pequena quantidade da monoclinica MnV_2O_6 com grupo espacial $C2/m$. A $\text{MnNb}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_6$ apresentou 97 % da fase $Pbcn$ e 3 % da $C2/m$ e a $\text{MnNb}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_6$, 95 % e 5 %, para $Pbcn$ e $C2/m$, respectivamente. A partir destes resultados, estimamos os valores reais de δ como sendo 0,29 e 0,37. Este aumento rápido da quantidade MnV_2O_6 indica que o limite de solubilidade é próximo de $\sim 0,4$ átomos de V por fórmula. Devido ao fato de serem polifásicas, não dedicamos a mesma atenção a estas amostras.

Os resultados de difração de nêutrons ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) para $\delta = 0, 0,1$ e $0,2$, além de confirmar o grupo espacial $Pbcn$, nos permitiram o estudo das estruturas magnéticas. Para a amostra MnNb_2O_6 foi feita DN na faixa de 280 a 1,5 K, com isso foi possível uma análise da evolução dos parâmetros a , b e c em relação à temperatura. Abaixo da temperatura de ordem, em torno de

4,5 K, as amostras apresentaram uma estrutura magnética semelhante, caracterizada pelo vetor de propagação comensurável $k = (0, 0, 0)$. Nesta configuração, os momentos magnéticos, de aproximadamente $4,3 \mu_B$, estão acoplados ferromagneticamente nas cadeias de octaedros ao longo do eixo c , inclinados de aproximadamente $\theta = 71^\circ$ em relação ao mesmo eixo. Contrariamente ao ângulo polar θ , que não varia significativamente com a quantidade de V, o ângulo azimutal apresenta certa dependência: para $\delta = 0$, temos $\phi = 10,4^\circ$ e para $\delta = 0,1$ e $0,2$, temos ϕ igual a $4,0^\circ$ e $1,6^\circ$, respectivamente.

Em razão do grande valor de *spin*, $S = 5/2$ do Mn^{2+} e da contribuição angular nula ($L = 0$), é esperada fraca anisotropia magnetocristalina para os compostos $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$, o que leva essencialmente a cadeias do tipo Heisenberg. Este resultado é contrário aos apresentado pelos compostos isoestruturais FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 e NiNb_2O_6 , que apresentam cadeias antiferromagnéticas do tipo Ising.

Nas medidas de susceptibilidade, realizadas com campo aplicado de 0,5 T, observamos as características do magnetismo de baixa dimensionalidade que são: um aumento suave da susceptibilidade à medida que a temperatura diminui, um máximo (χ_{max}) alargado, seguido de um ponto de inflexão (que caracteriza a T_N). As temperaturas de Néel são de 4,0, 4,64 e 4,68 K e os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}) são $6,18$, $6,11$ e $6,12 \mu_B$ para $\delta = 0$, $0,1$ e $0,2$, respectivamente.

A susceptibilidade magnética em função da temperatura apresenta um comportamento do tipo Curie-Weiss, com temperaturas θ_{CW} de, respectivamente, $-24,5$, -25 e $-25,5$ K para $\delta = 0$, $0,1$ e $0,2$. O valor esperado do momento magnético para o Mn^{2+} , que se encontra no estado ${}^6S_{5/2}$, é de aproximadamente $\mu = 5,92 \mu_B$ ($g = 2$; $L = 0$). Estas temperaturas negativas são indício de correlações antiferromagnéticas dominantes no estado paramagnético. Elas estão, provavelmente, associadas à existência das interações antiferromagnéticas intracadeias. O índice de frustração f , definido como a razão entre o módulo da θ_{CW} e T_N possui valores entre 5,4 e 5,6, para δ na faixa 0 - 0,2. Estes resultados revelam que estes compostos apresentam frustração magnética, uma vez que o valor de f é de aproximadamente 5 [99].

Levando em conta a presença das cadeias de *spin* fracamente interagentes, a julgar pelos baixos valores de T_N em relação à θ_{CW} , e ainda um alto valor de *spin*, $S = 5/2$, fizemos uma comparação com a cadeia de Heisenberg clássica. Este modelo foi desenvolvido por Fisher [100] em 1964, e corresponde ao limite $S \rightarrow \infty$ [5], onde os *spins* são substituídos por

vetores clássicos unitários com constantes de troca J , ao longo da cadeia, renormalizados por $J^* = 4S^2J$. Importante ressaltar aqui que o sistema $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ apresenta o comportamento físico da cadeia clássica, mas os desvios em baixas temperaturas refletem eventuais interações intercadeias e, ainda, a natureza quântica dos *spins*. Esta análise nos permitiu estimar as constantes de troca no MnNb_2O_6 como sendo de aproximadamente $J/k_B = -1,09$ K intra e $J'/k_B = -0,365$ K intercadeias. Observamos uma evolução sistemática das interações com a quantidade de V, para $\delta = 0,1$ e $0,2$, as constantes intracadeias são $-1,07$ e $-1,05$ K, enquanto as interações intercadeias são $-0,358$ e $-0,350$ K, respectivamente.

As medidas de magnetização isotérmica foram realizadas em temperaturas acima e abaixo de T_N . Para $T > T_N$ o comportamento é típico de um material paramagnético, não apresentando saturação mesmo em 10 T. Para $T < T_N$, não são observadas transições abruptas, o que é coerente com a ausência de anisotropia magnética, ao contrário dos sistemas ANb_2O_6 , que apresentam cadeias ferromagnéticas e transições *spin-flip* pronunciadas [33, 37].

Foram realizadas medidas de calor específico (C_p) no intervalo 1,8 - 300 K para a série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$, bem como para o composto isoestrutural ZnNb_2O_6 . Estas curvas mostram a transição entre o estado magneticamente desordenado a ordenado por meio de um pico em T_N , salvo a amostra com Zn que não possui momento magnético, tendo somente a contribuição associada à estrutura cristalina. As temperaturas de ordenamento são 4,4, 4,64 e 4,68 K para $\delta = 0$, 0,1 e 0,2, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com as medidas de susceptibilidade magnética, e com a literatura [7, 8, 36], para o caso da amostra pura de Mn.

Medidas de C_p da amostra MnNb_2O_6 , sob diferentes campos aplicados, mostram um deslocamento do máximo do pico para temperaturas mais baixas. Isso ocorre pois é necessária uma temperatura mais baixa para vencer o efeito do campo magnético externo. Este campo aplicado força os momentos magnéticos a se inclinarem na mesma direção e, com isso, somente em uma temperatura mais baixa o sistema adquire a ordem antiferromagnética.

Chapitre 4

Étude des propriétés physiques de la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ ($\delta = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$), soit les effets induits par la substitution du V au Nb. Nous souhaitons ainsi modifier les distances interatomiques et étudier l'effet induit sur les propriétés physiques. Les extrêmes de la série présentent des structures cristallines différentes ; orthorhombique pour le MnNb_2O_6 ($\delta = 0$) [7, 8] et monoclinique pour le MnV_2O_6 ($\delta = 2$) [13, 48].

Nous allons présenter les résultats obtenus par diffraction de rayons X et neutrons, chaleur spécifique, aimantation et une comparaison avec la chaîne de Heisenberg classique (*spin infini*).

4.1 Résultats expérimentaux des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$

Cinq échantillons ont été élaborés selon le protocole décrit au chapitre 3 correspondant à des compositions nominales de $\delta = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$.

4.1.1 Diffraction de rayons X

Les mesures de DRX dans le domaine de 10 à 80° ont été réalisées à température ambiante à l'IF-UFRGS. La figure 4.1 présente le diffractogramme de rayons X de MnNb_2O_6 avec l'affinement Rietveld. Les données expérimentales sont présentées sous forme de petits cercles et la ligne continue (rouge) montre l'intensité calculée à partir du modèle théorique. Les pics de Bragg calculés sont représentés par des barres verticales. La ligne bleue montre la différence entre les intensités observées et calculées.

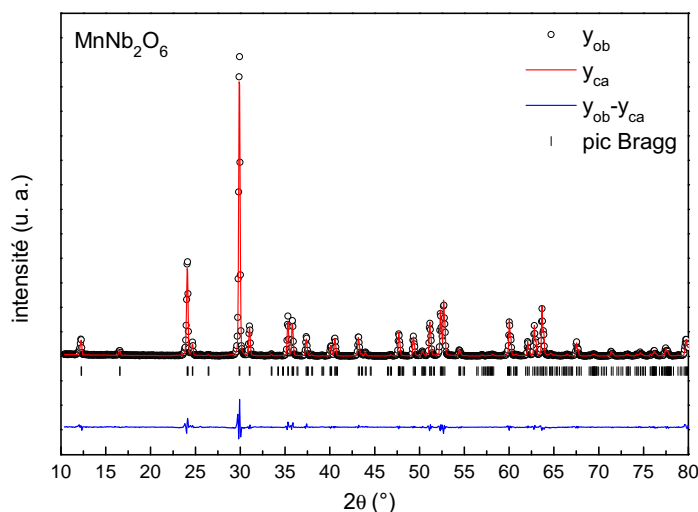


FIGURE 4.1 – Diagramme de rayons X de l'échantillon MnNb_2O_6 avec l'affinement Rietveld pour la symétrie $Pbcn$. La série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaire correspondant au groupe d'espace $Pbcn$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

Le composé MnNb_2O_6 présente une structure cristalline dont le groupe d'espace $Pbcn$, cette même structure a été aussi observée dans les échantillons où nous avons fait un remplacement partiel de V par Nb (fig. 4.2), pour $\delta = 0 ; 0,1$ et $0,2$ une phase unique orthorhombique est observée. Cette substitution $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ conduit à de légères modifications des paramètres de maille, qui sont présentées dans le tableau 4.1. De $\delta = 0$ à $0,2$ une contraction anisotrope

a été observée dans les paramètres de maille : $\Delta a/a = -0,00247$, $\Delta b/b = -0,00162$ et $\Delta c/c = -0,00336$. Elle est donc plus forte selon l'axe c .

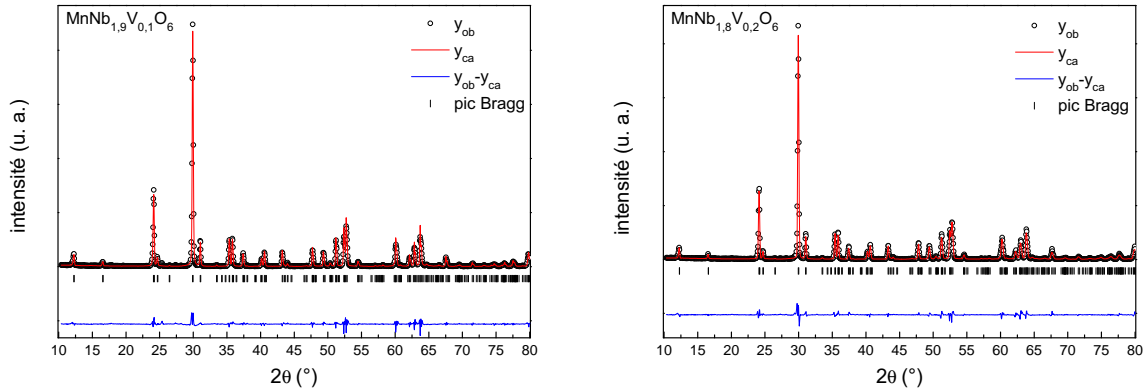


FIGURE 4.2 – Diagrammes de rayons X et affinement Rietveld des échantillons avec substitution partielle de Mn par V. Cette substitution préserve la symétrie $Pbcn$. Les pics de Bragg et la différence entre les intensités observées et calculées sont montrés en bas de chaque diagramme.

Les échantillons avec des quantités relativement importantes de vanadium ($\delta = 0,3$ et $0,4$) ont présenté deux phases ; une orthorhombique avec GE $Pbcn$ et aussi une petite quantité de la phase monoclinique, GE $C2/m$ MnV_2O_6 . Les paramètres obtenus (positions atomiques et paramètres de maille) à partir de l'affinement Rietveld sont présentés dans le tableau 4.1 pour la phase orthorhombique.

Pour le composé $\text{MnNb}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_6$ nous avons observé 97 % de la phase $Pbcn$ et 3 % de la $C2/m$. L'affinement qui a été fait pour l'échantillon $\text{MnNb}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_6$ est montré dans la figure 4.3, la proportion des phases a été 95 % de la $Pbcn$ et 5 % de la $C2/m$. Dans cette même figure sont montrées les positions des pics pour chaque phase. Les traits de la barre supérieure sont liés à $Pbcn$ tandis que ceux de la barre inférieure indiquent les pics liés à la phase avec GE $C2/m$. Tanaka *et al.* [101] ont produit des solutions solides du type $\text{Mn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$, pour x dans la gamme 0-1, tous les échantillons ont présenté une structure columbite $Pbcn$, dos Santos *et al.* [102] et Scharf *et al.* [103] confirment le groupe d'espace pour ce genre de substitution.

L'effet de la substitution de V à Nb peut être vu sur la figure 4.4 où sont présentées les valeurs de paramètres de maille en fonction de la quantité de V. Nous observons une décroissance continue des paramètres de maille. Si l'on tient compte de la présence de la phase MnV_2O_6 en impureté pour les fortes concentration $\delta_{nom} = 0,3$ et $0,4$ il est possible de recalculer la teneur réelle en vanadium des phases orthorhombiques. Nous avons obtenu respectivement

TABLEAU 4.1 – Paramètres structuraux obtenus à partir de l’affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X ($\lambda \text{K}_\alpha\text{-Cu}$), à température ambiante, des échantillons de la famille $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. *nom.* = nominal et *est.* = estimé.

δ_{nom} (δ_{est}) \Rightarrow		0,0	0,1	0,2	0,3 (0,29)	0,4 (0,37)
Mn	<i>x</i>	0	0	0	0	0
	<i>y</i>	0,180(3)	0,176(4)	0,178(3)	0,174(4)	0,174(4)
	<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb/V	<i>x</i>	0,1626(3)	0,1630(4)	0,1630(4)	0,1629(6)	0,1630(6)
	<i>y</i>	0,3188(9)	0,3182(1)	0,318(1)	0,318(1)	0,317(1)
	<i>z</i>	0,760(2)	0,758(2)	0,757(2)	0,754(3)	0,754(3)
O(1)	<i>x</i>	0,102(2)	0,098(2)	0,098(2)	0,100(3)	0,100(3)
	<i>y</i>	0,412(5)	0,411(6)	0,414(6)	0,417(8)	0,417(8)
	<i>z</i>	0,445(7)	0,462(9)	0,454(9)	0,46(1)	0,47(1)
O(2)	<i>x</i>	0,083(2)	0,085(2)	0,083(2)	0,088(3)	0,089(3)
	<i>y</i>	0,127(6)	0,137(7)	0,133(7)	0,145(9)	0,145(9)
	<i>z</i>	0,888(7)	0,890(8)	0,886(8)	0,880(9)	0,884(9)
O(3)	<i>x</i>	0,253(3)	0,254(3)	0,252(3)	0,249(4)	0,251(4)
	<i>y</i>	0,127(6)	0,129(8)	0,130(6)	0,122(8)	0,123(9)
	<i>z</i>	0,586(6)	0,598(9)	0,589(8)	0,59(1)	0,59(1)
<i>a</i> (Å)		14,431(1)	14,423(2)	14,409(2)	14,403(2)	14,395(2)
<i>b</i> (Å)		5,7638(4)	5,7607(6)	5,7573(6)	5,7550(7)	5,7545(7)
<i>c</i> (Å)		5,0820(4)	5,0774(5)	5,0681(6)	5,0676(6)	5,0649(6)
vol. (Å ³)		422,73(5)	421,89(7)	420,45(5)	420,08(8)	419,58(8)
R_{wp} (%)		15,2	18,4	17,2	23,0	25,7
R_B (%)		4,8	5,8	6,2	7,0	6,7

$\delta = 0,29$ et $0,37$. L’augmentation rapide de la quantité d’impureté MnV_2O_6 indique cependant que la limite de solubilité est proche de $\sim 0,4$ atomes de vanadium par formule $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. Les paramètres de maille obtenus dans ce travail, à la fois par DRX (tableau 4.1) et DN (tableau 4.2), sont conformes à la littérature [7, 8]. Cela indique que la solution solide V/Nb s’étend au moins jusqu’à $\delta = 0,37$; en revanche les échantillons étant polyphasés nous ne leur consacrerons pas la même attention.

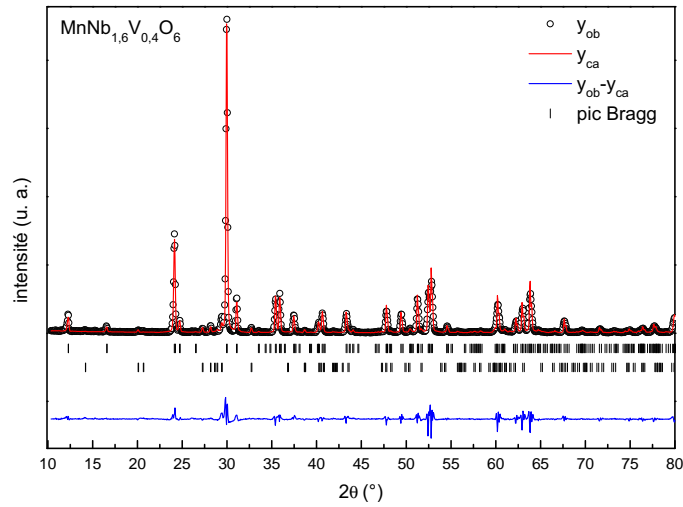


FIGURE 4.3 – Diagrammes de rayons X et affinement Rietveld de l'échantillon $\text{MnNb}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_6$. Nous pouvons observer l'existence de deux phases ; une orthorhombique avec GE $Pbcn$ (première série de traits verticaux), et une autre monoclinique avec GE $C2/m$ (deuxième série de traits verticaux). La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

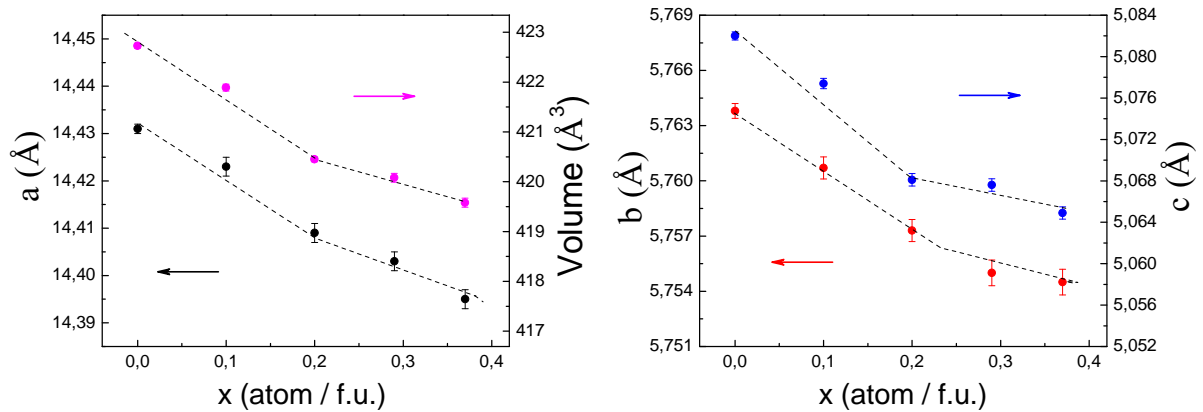


FIGURE 4.4 – Evolution des paramètres a , b , c et volume de maille des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ en fonction du δ la teneur corrigée de la phase orthorhombique. Le tracé est un guide visuel.

4.1.2 Diffraction neutronique

La figure 4.5 montre le résultat d'affinement Rietveld de DN ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) effectué à 280 et 1,4 K pour l'échantillon MnNb_2O_6 . À 280 K, le système ne présente pas un état magnétiquement ordonné, de sorte que seuls les pics liés à l'interaction des neutrons avec la structure cristalline sont observés. Cette analyse a confirmé les résultats obtenus par DRX, comme les

paramètres de maille et les positions atomiques. Les positions de Bragg correspondent au GE $Pbcn$.

Pour des températures inférieures à T_N le système est magnétiquement ordonné, ce qui donne lieu à des pics liés à l'interaction des neutrons avec la structure magnétique. La figure 4.5 montre le diagramme de diffraction neutronique obtenu à 1,5 K pour l'échantillon MnNb_2O_6 . Les positions de Bragg indiquées correspondent à la structure cristalline $Pbcn$. Les positions des pics de la phase magnétique sont aussi indiquées dans la figure comme « mag ». La structure magnétique est commensurable avec le réseau à cette température et présente un vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$.

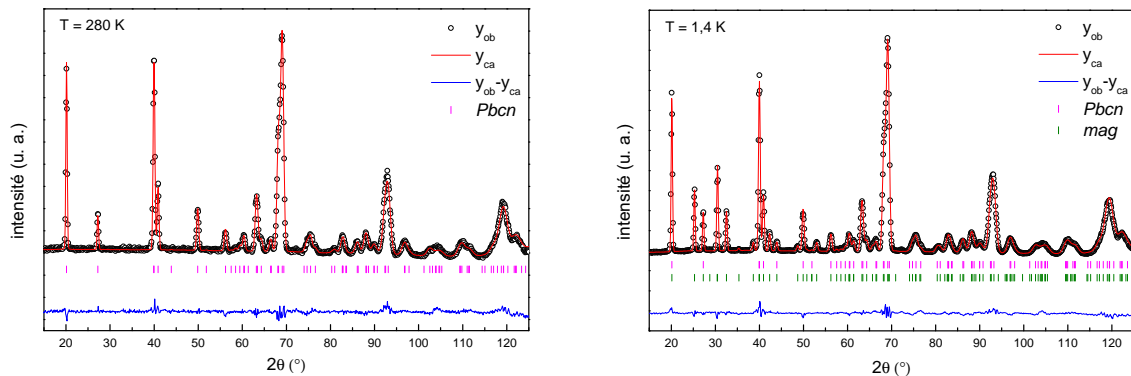


FIGURE 4.5 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) collectés à 280 K (à gauche) et à 1,4 K (à droite) pour l'échantillon MnNb_2O_6 . La première série de traits verticaux représente les positions des pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique avec vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas de chaque diagramme.

Pour le MnNb_2O_6 , des mesures de DN à différentes températures ont également été réalisées, afin d'observer la dépendance des paramètres de maille avec la température. Nous pouvons clairement voir la réduction des paramètres a , b et c quand la température est abaissée (figure 4.6).

Contrairement à d'autres cations divalents (Fe, Co, Ni) [12, 33, 37, 71] qui sont caractérisés par une grande anisotropie, les cations Mn^{2+} ne forment pas de chaînes du type Ising dans les chaînes d'octaèdres en zig-zag. La figure 4.7 montre la configuration magnétique pour MnNb_2O_6 obtenue par ND. Les moments magnétiques du Mn sont inclinés par rapport à l'axe c ($\theta \sim 71^\circ$), ils sont couplés de manière antiferromagnétique à la position suivante le long de la

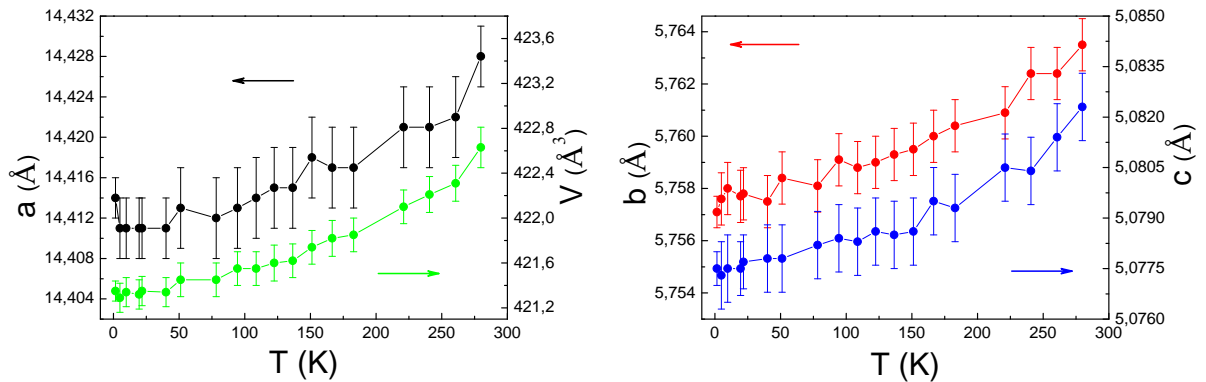


FIGURE 4.6 – Évolution thermique des paramètres a , b , c et volume de maille de l'échantillon MnNb_2O_6 . Les données ont été obtenues à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique. Le tracé est un guide visuel.

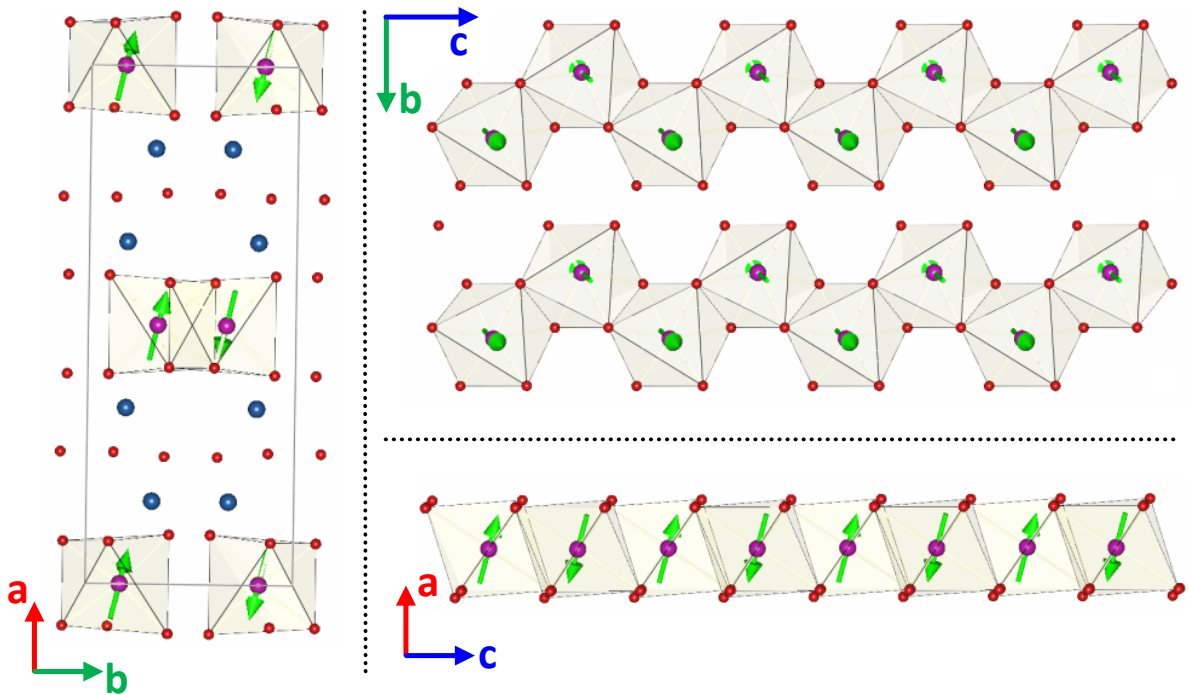


FIGURE 4.7 – Chaînes antiferromagnétiques en zig-zag formées par des octaèdres d'oxygène autour du Mn le long de l'axe c pour la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

chaîne en zig-zag. Ce couplage antiferromagnétique le long de la chaîne est en contraste avec ce qui a été observé auparavant pour les cations divalent Fe, Ni ou Co. Le tableau 4.2 montre que l'angle polaire θ ne change pas de manière significative lorsque δ augmente, en revanche, ϕ , l'angle azimutal, présente une variation et pour $\delta = 0,2$, il est presque de zéro degré. En raison de $spin S = 5/2$ du cation de Mn^{2+} et de la valeur zéro du moment orbital, il est attendu

TABLEAU 4.2 – Paramètres obtenus par l’affinement Rietveld de la diffraction neutronique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) des échantillons $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

<i>Temp.</i> \Rightarrow	MnNb_2O_6		$\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$		$\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$		
	280 K	1,5 K	200 K	1,5 K	9,7 K	1,5 K	
Mn	<i>x</i>	0	0	0	0	0	
	<i>y</i>	0,186(4)	0,165(3)	0,179(6)	0,179(3)	0,184(4)	0,182(3)
	<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb/V	<i>x</i>	0,1605(5)	0,1600(4)	0,1597(7)	0,1600(6)	0,1602(6)	0,1603(6)
	<i>y</i>	0,316(2)	0,315(1)	0,311(2)	0,31(2)	0,312(2)	0,312(1)
	<i>z</i>	0,763(3)	0,763(2)	0,760(4)	0,761(3)	0,758(3)	0,758(3)
O(1)	<i>x</i>	0,0945(7)	0,0954(6)	0,0947(9)	0,0951(8)	0,0956(7)	0,0964(7)
	<i>y</i>	0,394(2)	0,400(2)	0,399(3)	0,398(3)	0,396(3)	0,397(3)
	<i>z</i>	0,434(2)	0,438(2)	0,439(3)	0,437(3)	0,439(3)	0,439(3)
O(2)	<i>x</i>	0,0803(7)	0,0817(6)	0,0829(9)	0,0819(8)	0,0833(7)	0,0830(7)
	<i>y</i>	0,107(2)	0,109(2)	0,106(3)	0,109(3)	0,112(2)	0,113(2)
	<i>z</i>	0,907(3)	0,902(2)	0,900(3)	0,903(3)	0,899(3)	0,900(3)
O(3)	<i>x</i>	0,2577(9)	0,2541(7)	0,2532(1)	0,2532(1)	0,2541(9)	0,2529(9)
	<i>y</i>	0,128(2)	0,128(2)	0,125(3)	0,125(2)	0,128(2)	0,127(2)
	<i>z</i>	0,586(3)	0,585(2)	0,581(4)	0,582(3)	0,582(3)	0,585(3)
<i>a</i> (Å)	14,428(2)	14,414(2)	14,386(4)	14,391(3)	14,362(3)	14,371(3)	
<i>b</i> (Å)	5,7635(1)	5,7571(6)	5,749(1)	5,7504(9)	5,7431(9)	5,7452(9)	
<i>c</i> (Å)	5,0823(1)	5,0775(5)	5,068(1)	5,0690(8)	5,0574(8)	5,0594(7)	
vol. (Å ³)	422,6(2)	421,35(9)	419,2(2)	419,4(1)	417,1(1)	417,7(1)	
μ (μ_B)	-	4,13(6)	-	4,30(9)	-	4,28(8)	
θ (°)	-	71,3	-	70,4	-	71,6	
ϕ (°)	-	10,4	-	4,0	-	1,6	
m_x (μ_B)	-	3,91(3)	-	4,04(9)	-	4,06(8)	
m_y (μ_B)	-	0,6(2)	-	0,28(1)	-	0,11(2)	
m_z (μ_B)	-	1,1(1)	-	1,4(1)	-	1,3(1)	
R_{wp} (%)	5,3	4,5	9,2	7,9	7,8	7,9	
R_B (%)	7,2	6,4	10,5	8,2	8,0	7,3	
R_M (%)	-	9,4	-	11,2	-	9,3	

une faible anisotropie magnétocristalline pour les cations Mn^{2+} conduisant essentiellement à des chaînes du type Heisenberg. Il est intéressant de remarquer que le composé présente des plans ferromagnétiques parallèles au plan *ab*. Dans ces plans ferromagnétiques, les moments magnétiques sont écartés, c’est-à-dire qu’ils ne restent pas dans le plan mais forment des plans ferromagnétiques, un plan pointe vers une direction et le plan suivant (selon *c*) vers la direction

opposée.

La dépendance en température du moment magnétique du Mn de l'échantillon avec $x = 0,1$, $\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$, est montré dans la figure 4.8. Le moment magnétique observé à 1,5 K ($4,3 \mu_B$) est plus faible que le moment magnétique attendu de $5 \mu_B$ en raison de la covalence qui est typique dans les oxydes isolants [13, 34]. Une mesure de diffraction neutronique effectuée à 5,5 K ne présente aucun pic lié à la structure magnétique et il est représenté comme un point rouge dans le diagramme (figure 4.8). Cela atteste que la température d'ordre est inférieure à 5,5 K pour le $\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$.

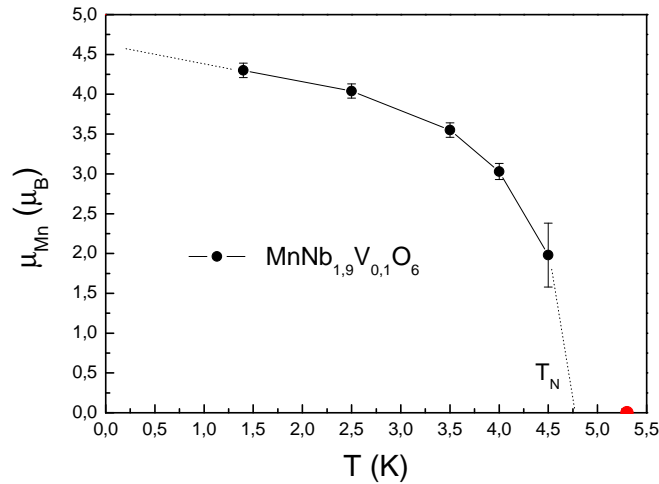


FIGURE 4.8 – Moment magnétique de Mn obtenu à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes neutroniques de l'échantillon $\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$ à différentes températures. La ligne est un guide pour les yeux.

4.1.3 Mesures magnétiques et comparaison avec le modèle de Heisenberg

Susceptibilité magnétique

Des mesures de susceptibilité magnétique sont montrées sur la figure 4.9, sous un champ appliqué d'induction magnétique équivalent à 0,5 T. Nous pouvons observer pour le MnNb_2O_6 que la courbe est assez large autour du maximum. C'est le signe de corrélations de courtes distances.

C'est la caractéristique du magnétisme de basse dimensionalité, résultat conforme à l'existence de chaînes AF de Mn comme observé par diffraction de neutrons. Nous pouvons

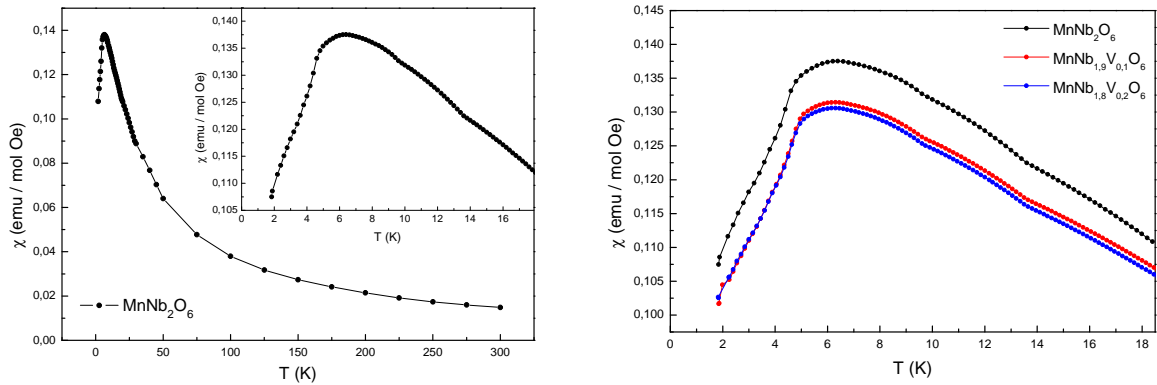


FIGURE 4.9 – Susceptibilité en fonction de la température des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ sous un champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$.

également voir un point d'inflexion dans la courbe $\chi(T)$ à une température légèrement inférieure au maximum, ce point définit la T_N . Ce comportement est similaire à ce qui a été observé dans d'autres composés ANb_2O_6 [12, 33, 37, 41, 43, 71].

L'effet du dopage avec V dans la structure MnNb_2O_6 est montré dans la figure 4.9, où la région autour de la susceptibilité maximale est mise en évidence. Il se produit une diminution de la susceptibilité lorsque la teneur en V augmente.

La susceptibilité paramagnétique présente un comportement de type Curie-Weiss. À $T > T_N$ l'inverse de la susceptibilité, montré dans la figure 4.10, est ajusté par :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_{CW}}{C}, \quad (4.1)$$

où, C est la constante de Curie, et θ_{CW} est la température de Curie-Weiss.

Les paramètres obtenus grâce à l'ajustement en utilisant l'équation 4.1 sont présentés dans le tableau 4.3. Nous présentons, aussi, l'indice de frustration f , qui sera défini et comparé avec d'autres composés dans la page 126, et la valeur du moment magnétique effectif (μ_{eff}) pour l'ion Mn^{2+} , donnée par l'équation 4.2 [50] :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3Ck_B}{N}} \sim 2,83\sqrt{C}. \quad (4.2)$$

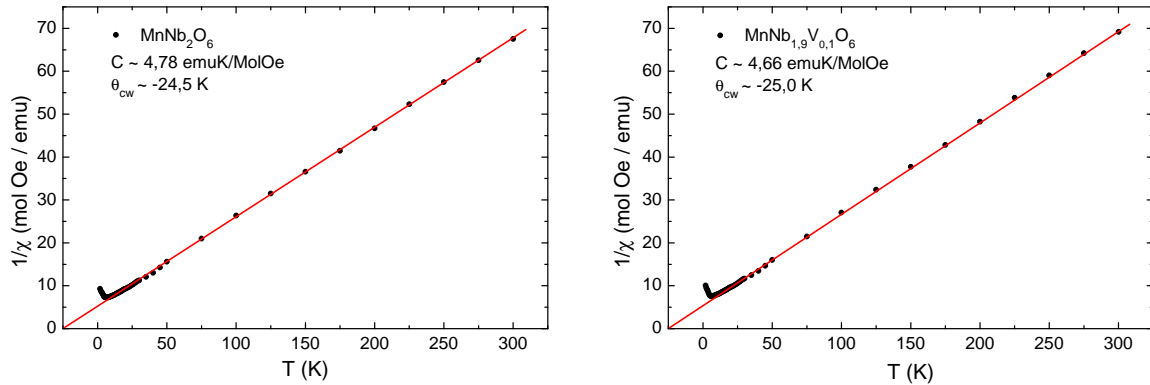


FIGURE 4.10 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température, sous un champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5$ T, des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

TABLEAU 4.3 – Température de Néel, température de Curie-Weiss, constante de Curie, moment magnétique effectif et l'indice de frustration des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ obtenus à partir de mesures de la susceptibilité dc .

échantillon	T_N (K)	θ_{CW} (K)	C (emuK/molOe)	μ_{eff} (μ_B)	$f = \theta_{CW} /T_N$
MnNb_2O_6	4,40	-24,5	4,78	6,18	5,6
$\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$	4,64	-25,0	4,66	6,11	5,4
$\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$	4,68	-25,5	4,68	6,12	5,4

La valence des cations Mn est égale à 2+, et ils sont dans l'état ${}^6S_{5/2}$. Nous pouvons calculer le moment magnétique de cet atome (libre) selon l'expression donnée par [8, 104] :

$$\mu = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}, \quad (4.3)$$

avec $g = 2$ (facteur de Landé) et $S = 5/2$ ($L = 0$). La valeur obtenue $\mu = 5,92 \mu_B$, est très proche de celles qui sont obtenues par des mesures de susceptibilité, comme c'est montré dans le tableau 4.3. Cela confirme l'état divalent de Mn dans le composé étudié. Il montre également que les effets orbitaux sont essentiellement absents, et que le comportement de type Ising, comme observé pour Co et Fe [33, 71], ne doit pas être attendu. Néanmoins, la valeur légèrement plus élevée du moment magnétique effectif du Mn peut indiquer que la contribution angulaire n'est pas strictement zéro. Ces résultats sont en accord avec une étude réalisée par García-Alvarado *et al.* [73] qui ont trouvé $\theta_{CW} = -20,5$ K et $C = 4,37$ (emuK/molOe). Pour MnNb_2O_6 une valeur négative de θ_{CW} est l'indication de corrélations antiferromagnétiques dominantes, alors qu'une

température positive est liée à l'interaction ferromagnétique. La valeur négative obtenue pour θ_{CW} indique probablement l'existence de fortes interactions AF intrachaînes.

Tenant compte de la présence des chaînes de *spin*, interagissant faiblement à en juger par les faibles valeurs de T_N par rapport à θ_{CW} , et la valeur de spin élevée ($S = 5/2$), on peut envisager une analyse à partir de la chaîne de Heisenberg classique. Une expression exacte de la susceptibilité d'une telle chaîne est obtenue par Fisher [100]. Elle correspond à la limite infinie $S \rightarrow \infty$ [5], dans laquelle les *spins* sont remplacés par des vecteurs classiques de la longueur de l'unité et d'interaction d'échange J , le long de la chaîne, est rééchelonnée pour $J^* = 4S^2 J$.

Dans la figure 4.11 est montrée la susceptibilité de la chaîne classique AF en fonction de $T/|J^*|$. La même figure comprend les données expérimentales pour $\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$ en fonction de $T/|\theta_{CW}|$. Il est clair que la physique de la chaîne classique joue un rôle important dans ce système, bien que les écarts observés dans la figure reflètent les interactions entre les chaînes et éventuellement la nature quantique des *spins*.

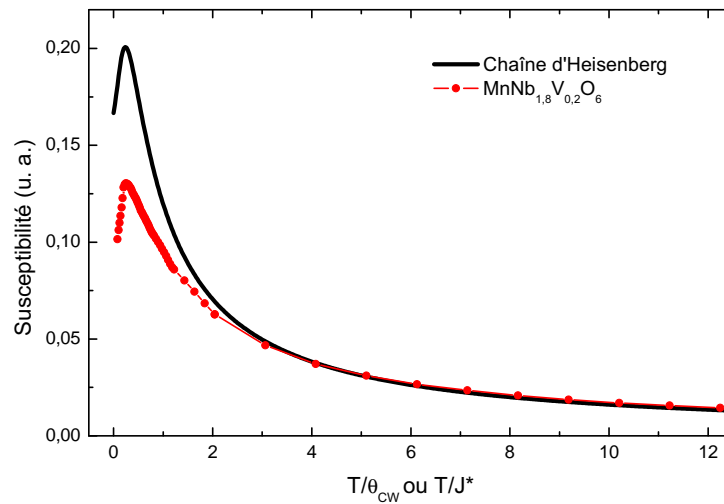


FIGURE 4.11 – Analyse comparative des données de susceptibilité en fonction de la température pour $\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$ et résultat exact pour une chaîne d'Heisenberg classique AF. Les données expérimentales ont été rééchelonnées par la constante de Curie-Weiss θ_{CW} et la courbe théorique par la constante d'échange $J^* = 4S^2 J$.

La référence [100] montre que le maximum de la susceptibilité est situé à $T/|J^*| = 0,2382$. En supposant que le maximum expérimental coïncide avec celui de la chaîne classique, nous relierons directement J^* à θ_{CW} avec les courbes dans la figure 4.11, ce qui nous permet de déterminer la constante d'échange intra-chaîne J à partir de sa relation avec J^* et à partir des

valeurs obtenues de θ_{CW} (tableau 4.3).

D'autre part, pour cette structure ANb_2O_6 nous avons la relation exacte :

$$\theta_{CW} = \frac{2}{3}(2J + 6J')S(S + 1), \quad (4.4)$$

où J' est l'interaction d'échange moyenne entre un *spin* donné et ceux plus proches de lui dans les six chaînes voisines. De cela, nous pouvons estimer les valeurs de ces constantes d'échange, qui sont dans le tableau 4.4 pour les trois échantillons étudiés ici.

TABLEAU 4.4 – Paramètres d'échange pour les trois compositions indiquées, obtenus à partir de la limite de Curie-Weiss de la susceptibilité et des comparaisons avec le résultat exact pour une chaîne d'Heisenberg classique.

échantillon	J/k_B (K)	J'/k_B (K)
MnNb_2O_6	-1,09	-0,365
$\text{MnNb}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_6$	-1,07	-0,358
$\text{MnNb}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_6$	-1,05	-0,350

Malgré de faibles différences, il y a une réduction constante des interactions J et J' lorsque l'on substitue V à Nb. Ceci est plus visible dans le couplage interchaîne J' , ce qui peut être compris par l'emplacement des plans de (Nb, V) qui séparent les chaînes le long de la direction a . Il est à noter que le signe négatif de la constante d'échange entre les chaînes J' confirme l'hypothèse d'un couplage antiferromagnétique conduisant à la frustration sur le réseau pseudo triangulaire de chaînes de Mn. La valeur moyenne de J' est un ordre de grandeur plus faible que les interactions intrachaînes. Il est notable que le paramètre de l'interaction intrachaîne J est plus sensible à la substitution V/Nb ce qui peut être relié à la plus grande variation du paramètre de maille c le long duquel s'étendent les chaînes en zig-zag.

Aimantation

Des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre d'extraction BS2 à l'Institut Néel. Dans ces analyses, la température reste fixe et nous faisons varier le champ appliqué de zéro à 10 T. La figure 4.12 montre les mesures d'aimantation des échantillons $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ à différentes températures, même en-dessous de la T_N .

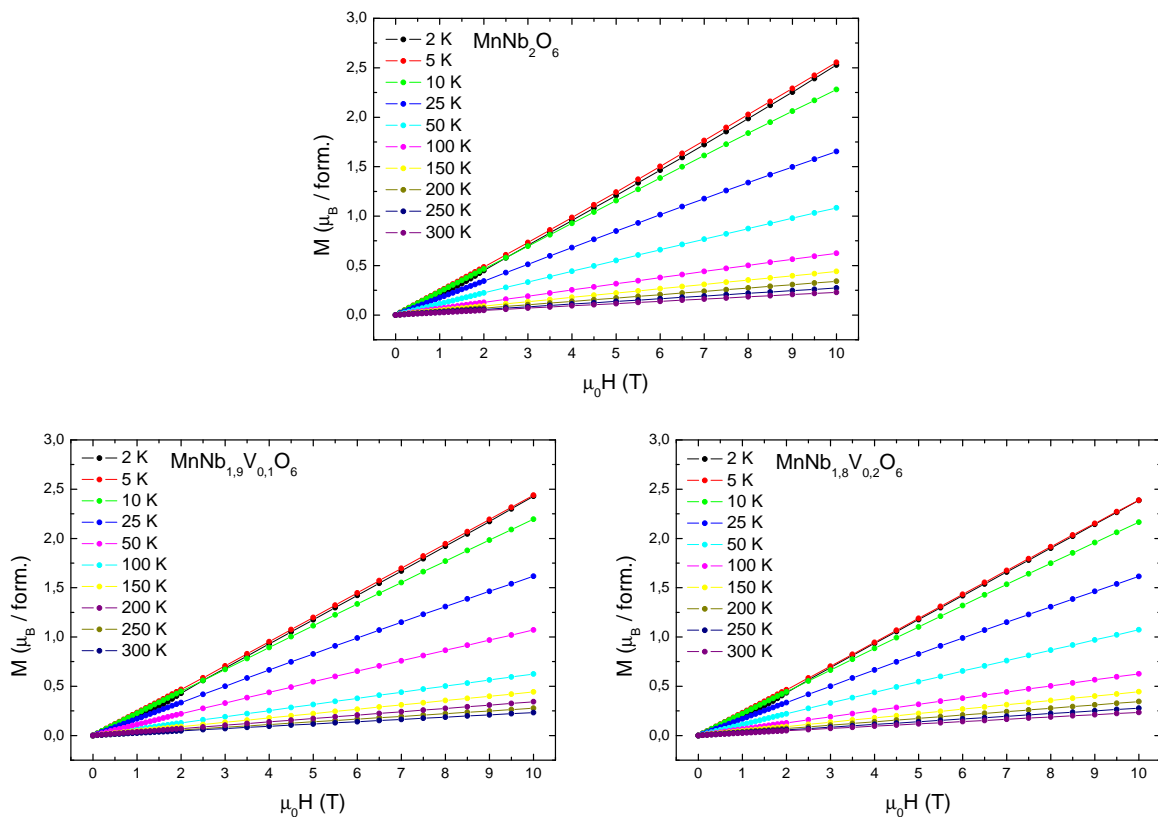


FIGURE 4.12 – Mesures d'aimantation isotherme des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$.

Les mesures effectuées à des températures au-dessus de T_N montrent le comportement d'un matériau paramagnétique, où l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué. Nous pouvons observer qu'il n'y a aucune transition brusque (à des températures inférieures à T_N) jusqu'à 10 T, ce qui est cohérent avec l'absence d'anisotropie magnétique. En revanche, d'autres systèmes ANb_2O_6 , qui présentent des chaînes ferromagnétiques, montrent des transitions *spin-flip* prononcées [33, 37].

4.1.4 Mesures de chaleur spécifique

L'occurrence d'une transition magnétique à basse température pour le $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ a été vérifiée aussi par des mesures de chaleur spécifique jusqu'à 1,8 K. À titre de comparaison, des mesures correspondantes ont été effectuées dans le composé non-magnétique isostructural ZnNb_2O_6 , comme montré dans la figure 4.13.

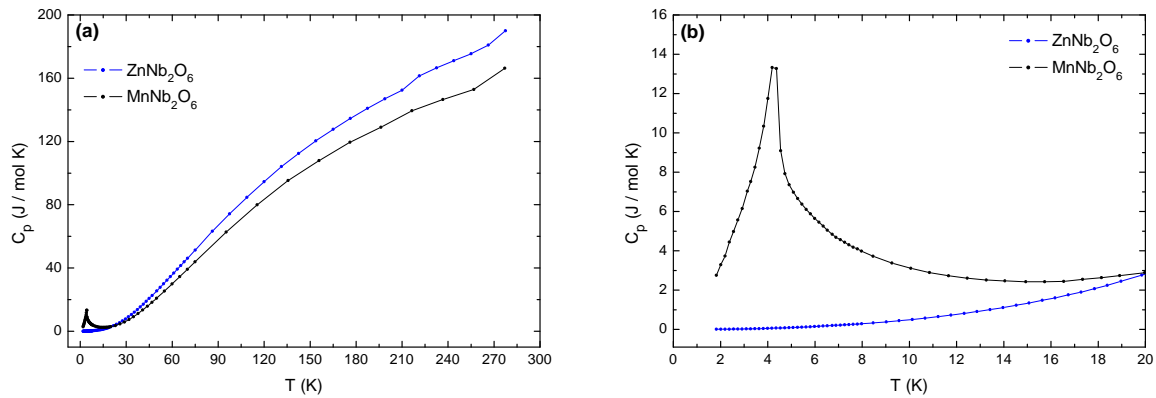


FIGURE 4.13 – Courbe de $C_p(T)$ des échantillons MnNb_2O_6 et ZnNb_2O_6 à champ nul. Dans la figure (a) nous montrons toute la gamme de température et dans la figure (b) nous mettons l'accent sur la région de la transition magnétique.

Dans la figure 4.14 sont montrées les courbes de C_p pour la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. Il est important de rappeler que les échantillons avec $x = 0,3$ et $0,4$ présentent une petite quantité de la phase monoclinique MnV_2O_6 . Nous pouvons observer des pics liés à des températures d'ordre, données par le maximum du pic de C_p . Les courbes montrent l'effet de l'addition de V dans la structure, il y a une décroissance du pic au cours de l'augmentation de la teneur en V. Il y a aussi une tendance du maximum à se déplacer vers des températures plus élevées. Les températures de Néel déduites de la chaleur spécifique sont respectivement 4,40, 4,64 et 4,68 K pour $x = 0, 0,1$ et $0,2$. Ces valeurs sont conformes à celles obtenues par des mesures magnétiques. Des valeurs similaires sont décrites dans la littérature [7,8,36] pour le MnNb_2O_6 seul. Par exemple, Holmes *et al.* [7], Nielsen *et al.* [8] et Prabhakaran *et al.* [36] ont trouvé pour le MnNb_2O_6 une T_N égale à 4,40 K.

Une expression déduite par Fisher [105] fournit une approximation de la contribution du comportement magnétique de la chaleur spécifique C_m (équation 4.5) pour des systèmes de basse dimensionalité. Un pic sera observé à T_N . Cette analyse est intéressante car nous pouvons

comparer la température d'ordre obtenue à partir de différentes analyses.

$$C_m = A \frac{\partial(T\chi)}{\partial T}. \quad (4.5)$$

La figure 4.15 montre les courbes de $\partial(T\chi)/\partial T$ vs. T pour la série $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. Le même effet du V sur la structure observé dans les mesures C_p est aussi observé dans les mesures la susceptibilité magnétique.

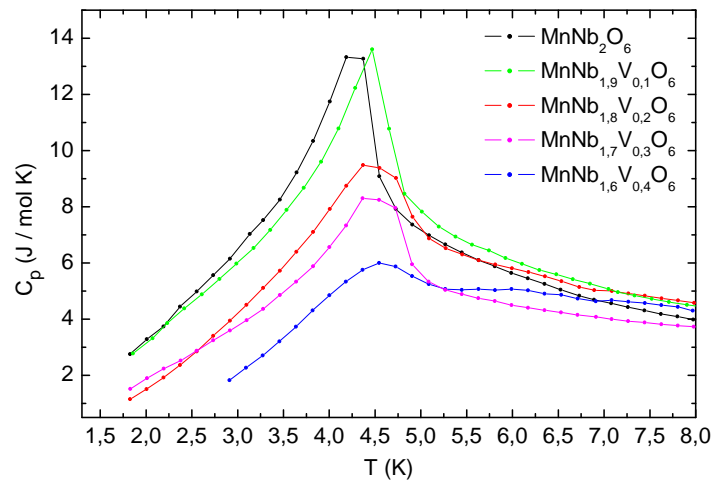


FIGURE 4.14 – Courbes de $C_m(T)$ pour les composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ à champ nul, vue détaillée de la région près de la température de Néel.

Les T_N issues de la figure 4.15 sont respectivement 4,40 ; 4,64 et 4,68 K pour $x = 0,0$; 0,1 et 0,2. Les T_N obtenues à partir de l'analyse de C_p sont en accord avec celles obtenues par l'analyse $\partial(T\chi)/\partial T$.

L'effet de l'application de champs magnétiques sur MnNb_2O_6 sur les courbes de C_p est montré dans la figure 4.16. Lorsque l'intensité du champ appliqué est augmentée, le pic associé à l'ordre magnétique tend à se déplacer à des températures plus basses. Cela est dû au fait qu'il faut « vaincre » l'effet du champ magnétique extérieure. Le champ appliqué force les moments magnétiques à s'incliner dans la même direction. Il faut une température plus basse pour que le système acquiert de l'ordre AF. Il y a des effets de compétitions entre un champ moléculaire local favorisant l'antiferromagnétisme et un champ externe appliqué tendant à favoriser un alignement ferromagnétique.

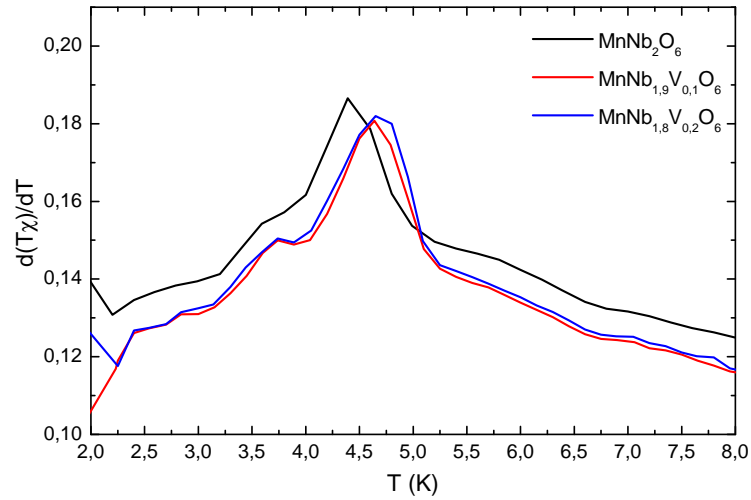


FIGURE 4.15 – Contribution magnétique à la C_p donnée par $\partial(T\chi)/\partial T$ versus T des composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$. Nous pouvons voir un pic à T_N .

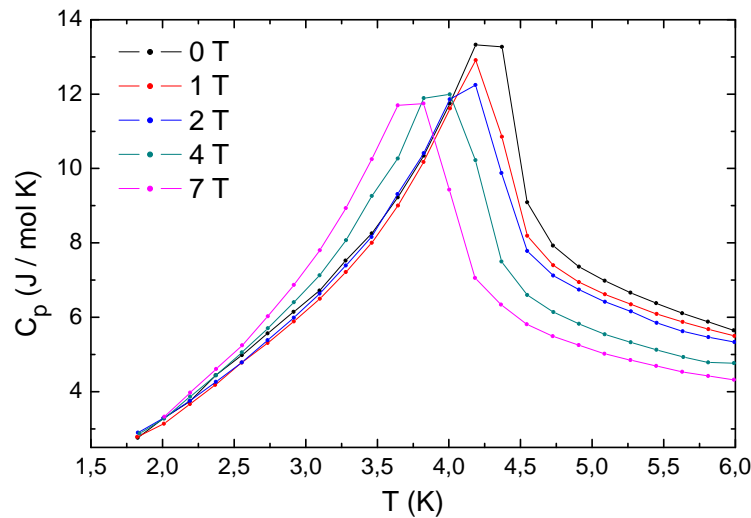


FIGURE 4.16 – Courbes de chaleur spécifique de l'échantillon MnNb_2O_6 à champ non nul. Nous pouvons voir l'évolution du pic lié à l'ordre magnétique.

4.2 Conclusion partielle

Dans ce chapitre nous avons étudié les effets de la substitution dans le site non magnétique B dans le MnNb_2O_6 . La solution solide est limitée dans la structure orthorhombique. Nous avons observé que la limite de stabilité des phases $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ est entre $\delta = 0,2$ et $0,3$.

Nous reportons des modifications modestes dans la structure cristalline mais cependant

des effets significatifs sur les propriétés magnétiques. L'ajustement de Curie-Weiss a donné une température de Curie-Weiss θ_{CW} négative, ce qui est caractéristique des interactions antiferromagnétiques dominantes dans la région paramagnétique.

La structure magnétique est similaire à celle de MnNb_2O_6 , seule le θ a présenté des modifications sensibles. Par diffraction neutronique nous avons montré que pour $\delta = 0 ; 0,1$ et $0,2$ le $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ présente une structure magnétique commensurable de vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$.

L'affinement de Rietveld des données de diffraction de neutrons montre que les moments magnétiques sont alignés antiferromagnétiquement au sein des chaînes en zig-zag le long de l'axe c . Contrairement à d'autres systèmes de type ANb_2O_6 , qui cristallisent également dans le groupe d'espace $Pbcn$ et présentent des chaînes d'Ising ferromagnétiques, MnNb_2O_6 présente un ordre de type antiferromagnétique.

À 1,5 K, les atomes de Mn possèdent un moment magnétique d'environ $4,3 \mu_B$. Les chaînes Mn ne présentent pas d'anisotropie magnétique significative. Cette caractéristique et le *spin* élevé nous ont permis de modéliser le système. À partir des mesures d'aimantation nous avons comparé nos résultats avec le modèle théorique : chaînes d'Heisenberg classique. Cela nous a permis d'estimer l'évolution des deux valeurs de constantes d'échange intra et interchaîne, J et J' , par rapport à δ . Le composé pur MnNb_2O_6 possède $J/k_B = -1,09$ K comme constante intrachaînes et $J'/k_B = -0,365$ K interchaînes. Pour $\delta = 0,1$ et $0,2$, les constantes intrachaînes sont $-1,07$ et $-1,05$ K, et les interactions interchaînes sont respectivement $-0,358$ et $0,350$ K.

Par l'usage de la technique de chaleur spécifique, nous avons vérifié les mises en ordre magnétiques et nous avons également déterminée les températures d'ordre et comparée celle ci avec les mesures d'aimantation.

Nos résultats ont montré que les effets de la substitution V/Nb sur le site B des composés AB_2O_6 restent modestes, nous allons mettre en œuvre une autre approche au chapitre 5 et étudier l'effet du changement de cation magnétique (site A) sur les propriétés physiques.

Resumo do Capítulo 5:

Resultados experimentais das séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($A = \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni)

Este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades estruturais e magnéticas das séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0-1$), com $A = \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni . Ou seja, foi feita uma substituição parcial no "sítio magnético" A . O objetivo foi verificar como mudanças da natureza atômica e distâncias interatômicas influenciam as propriedades físicas. A motivação consiste no fato que o composto MnNb_2O_6 apresenta anisotropia magnética fraca formando cadeias do tipo Heisenberg, pois o Mn está na configuração $3d^5$ com momento angular nulo, e ainda possui grande valor de *spin* [34]. Contrariamente, FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 e NiNb_2O_6 , com anisotropia forte, apresentam cadeias do tipo Ising [3, 12, 35]. A questão é o que esperar, em termos de ordem magnética, de uma mistura entre os diferentes elementos Mn e Fe, Co e Ni.

As medidas de difração de raios X, realizadas à temperatura ambiente, juntamente com refinamento Rietveld, mostram que para todos os valores de x apenas uma fase com estrutura cristalina ortorrômbica de grupo de espaço $Pbcn$ é observada. Esta substituição levou a ligeiras variações dos parâmetros de rede. Em relação ao MnNb_2O_6 , observamos $\Delta a/a = -0,011$, $\Delta b/b = -0,005$ e $\Delta c/c = -0,006$, para a substituição do Mn pelo Fe; $\Delta a/a = -0,02$, $\Delta b/b = -0,009$ e $\Delta c/c = -0,007$, para a substituição do Mn pelo Co e $\Delta a/a = -0,027$, $\Delta b/b = -0,013$ e $\Delta c/c = -0,011$ para a substituição do Mn pelo Ni. A partir do trabalho de Shannon e Prewitt [106, 107], obtemos o tamanho dos cátions: $\text{Mn}^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$; $\text{Fe}^{2+} - 0,78 \text{ \AA}$; $\text{Co}^{2+} - 0,75 \text{ \AA}$; $\text{Ni}^{2+} - 0,69 \text{ \AA}$. A evolução dos parâmetros está de acordo com estes resultados. Para o caso da substituição Mn-Fe, a redução do volume foi de 2,2 %, seguida de 3,5 % para a Mn-Co e de 5,2 % para Mn-Ni.

Além de confirmar o grupo espacial $Pbcn$, a difração de nêutrons ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) nos permitiu um estudo da estrutura e ordenamento magnético. Para cada série, os resultados serão apresentados separadamente:

Na substituição $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, observamos que as amostras com $x = 0,8$ e $0,2$, ou seja, as ricas em Mn e Fe, apresentam estado ordenado caracterizado respectivamente pelos vetores de propagação $k = (0, 0, 0)$ e $(0, \frac{1}{2}, 0)$. Para a amostra rica em Mn, o estado magnético é semelhante ao da amostra MnNb_2O_6 . Por sua vez, a amostra rica em Fe, apresentou um pico (semelhante ao FeNb_2O_6), em $2\theta = 12,6^\circ$ [9] mais largo ($7,9 \text{ mrad}$) que o estrutural ($4,8 \text{ mrad}$) à $1,5 \text{ K}$. Esta diferença na largura dos picos nos permitiu calcular um comprimento de coerência magnético $\xi = 826 \pm 80 \text{ \AA}$ à $1,5 \text{ K}$. Uma estimativa do momento magnético resultou em $0,9 \mu_B$, também à $1,5 \text{ K}$.

Ainda para a substituição Mn-Fe, as amostras com $x = 0,4; 0,5$ e $0,6$ não apresentaram estado ordenado à $1,5 \text{ K}$. Contudo, observamos a ocorrência de um sinal largo de origem magnética para pequenos valores do vetor de espalhamento Q . Subtraindo dados do difratograma realizado a 20 e $1,5 \text{ K}$, obtemos o sinal relacionado às correlações *spin-spin* de curto alcance. Com uso do modelo de Bertaut [108, 109], fizemos um ajuste de tal sinal. O resultado obtido está de acordo com cadeias antiferromagnéticas para todos os três valores de x , onde a interação com o primeiro vizinho (na cadeia) é negativa e com o segundo (na cadeia vizinha) é negativa também. Com o segundo vizinho, na mesma cadeia, a interação é ferromagnética e assim por diante. Este resultado é esperado para a amostra onde $x = 0,6$, em que a probabilidade de pares Mn-Mn é maior, até mesmo na $x = 0,5$. Entretanto, para $x = 0,4$, na qual a probabilidade de pares Fe-Fe é maior, este resultado de cadeias antiferromagnéticas foi inesperado.

Similarmente à substituição Mn-Fe, na série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, observamos ordem para $x = 0,8$. Todos os demais valores de x ($0,6, 0,4$ e $0,2$) resultaram em amostras sem ordenamento magnético à $1,5 \text{ K}$. Para $x = 0,6$ e $0,4$, os resultados estão de acordo com cadeias ferromagnéticas para a amostra com maior quantidade de Co e antiferromagnéticas para aquela com maior quantidade de Mn. Em ambos os casos, a correlação com a cadeia vizinha é do tipo antiferromagnética. Para $x = 0,2$ (amostra rica em Co), verificamos a ocorrência de um sinal bastante largo na DN à $1,5 \text{ K}$. Este sinal é mais intenso que para os outros valores de x de modo que, para esta amostra, não foi possível fazer um ajuste utilizando o modelo de Bertaut para correlações de curta distância. O fato do sinal ser intenso pode estar ligado com um ordenamento

magnético em uma temperatura ligeiramente abaixo de 1,5 K.

Por sua vez, a substituição $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ resultou em duas amostras magneticamente ordenadas: 0,8 e 0,2 e duas não ordenadas: 0,6 e 0,4. Para $x = 0,8$, o vetor de propagação é mensurável $k = (0, 0, 0)$, semelhante ao composto MnNb_2O_6 . Para $x = 0,2$, obtemos dois vetores de propagação, $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ e $(0, \frac{1}{2}, 0)$, nas seguintes proporções: 75,5 % para $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$ e 24,5 % com $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$. Interessante aqui é que para a fase pura FeNb_2O_6 , existem dados na literatura [35] relatando uma proporção inversa: 21 % para $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$, e 79 % para $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$.

Para $x = 0,6$ e $0,4$, os resultados estão de acordo com cadeias ferromagnéticas para a amostra com maior quantidade de Ni e antiferromagnéticas para Mn. Em ambos os casos, a correlação com a cadeia vizinha é do tipo antiferromagnética.

Foram realizadas medidas de susceptibilidade com campo aplicado de 0,5 T para todas as amostras. Observamos as características do magnetismo de baixa dimensionalidade, ou seja, um aumento suave da susceptibilidade à medida que a temperatura diminui, um máximo (χ_{max}) alargado, seguido de um ponto de inflexão caracterizando a T_N . Para a série $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, as temperaturas de Néel são de 4,4, 2,4 e 4,5 K, para $x = 1, 0,8$ e 0 , respectivamente. Estes valores foram obtidos a partir de curvas $\partial(T\chi)/\partial T$ vs. T . Os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}) estão na faixa 6,2-5,7 μ_B para $0,0 \leq x \leq 1,0$. Para a série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, temos $T_N = 4,4$ K para a amostra pura de Mn e 2,9 K para a pura de Co. Para as demais concentrações, não foi observado um estado ordenado. Os momentos magnéticos efetivos μ_{eff} estão na faixa de 6,2 a 5,7 μ_B . Para a série $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, temos $T_N = 4,4, 2,8, 2,9$ e $5,3$ K para $x = 1, 0,8, 0,2$ e 0 , respectivamente, e μ_{eff} na faixa de 6,2 a 3,2 μ_B .

A susceptibilidade magnética em função da temperatura apresenta comportamento do tipo Curie-Weiss, para todas as amostras. As temperaturas de Curie-Weiss θ_{CW} são negativas para todos compostos com substituição parcial no sítio A , semelhante ao MnNb_2O_6 . Os outros extremos das séries, ou seja, os compostos puros de Fe, Co e Ni, apresentam θ_{CW} positivas, isto está associado com correlações ferromagnéticas dominantes. O valor esperado do momento magnético para o Mn^{2+} , que se encontra no estado ${}^6S_{5/2}$, é de aproximadamente $\mu = 5,92 \mu_B$ ($g = 2; L = 0$). Estas temperaturas negativas são indício de correlações antiferromagnéticas dominantes no estado paramagnético. Em termos de frustração magnética, os índices f das amostras puras (extremos das séries) apresentam valores muito menores que o outro extremo

MnNb_2O_6 ($f = 5,6$). O FeNb_2O_6 possui $f = 2,1$; o CoNb_2O_6 , 1,3 e o NiNb_2O_6 um coeficiente igual a 2,1. Considera-se o sistema como frustrado quando o índice f é da ordem ou maior que 5 [99]. Chamamos a atenção que os compostos com Fe, Co e Ni apresentam θ_{CW} positivas, ou seja, correlações ferromagnéticas, enquanto o MnNb_2O_6 , ao contrário, apresenta θ_{CW} negativa. As amostras com substituição parcial no sítio A apresentam índices f relativamente grandes, salvo a amostra $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ que possui $f = 3,0$. As amostras ricas em Mn possuem f em torno de 7,5.

Medidas de magnetização isotérmica foram realizadas em temperaturas acima e abaixo de T_N . Para $T > T_N$ o comportamento é típico de um material paramagnético. Para as amostras ricas em Mn, não é observada saturação da magnetização, mesmo em 10 T. Em $T < T_N$, não são observadas transições abruptas, o que é coerente com a ausência de anisotropia magnética. Contrariamente, as amostras puras de FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 e NiNb_2O_6 apresentam cadeias ferromagnéticas e possuem transições *spin-flip* pronunciadas [33, 37] cujos campos críticos são de $\mu_0 H = 1$ T para o NiNb_2O_6 , 0,95 T para o FeNb_2O_6 e um valor bem próximo de zero para o CoNb_2O_6 .

Foram realizadas medidas de calor específico (C_p) no intervalo 1,8 - 300 K para todas as três séries, as curvas são comparadas com o composto isoestrutural não-magnético ZnNb_2O_6 . Os resultados são semelhantes aos obtidos por medidas de susceptibilidade magnética: um pico caracterizando o estado magneticamente ordenado e uma banda bastante larga para as demais que não se ordenam, conhecida como anomalia Schottky.

Para a série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ foi feito ainda um estudo por espectroscopia Mössbauer, uma vez que ela contém Fe na fórmula. Esta técnica é bastante sensível ao ambiente do íon ferroso. Na faixa de temperatura estudada, os átomos de ferro se encontram no estado paramagnético. As variações dos parâmetros hiperfinos estão ligadas a uma diminuição na distorção dos octaedros à medida que se aumenta a quantidade de Fe.

Chapitre 5

Étude des séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni

Le but principal de ce chapitre consiste à faire une étude des propriétés physiques des séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni . Autrement dit, nous présentons les résultats des composés dérivés par substitution des éléments magnétiques tout en conservant la structure de même symétrie cristalline, c'est-à-dire orthorhombique de groupe d'espace $Pbcn$. Ce système est très intéressant car il offre l'avantage de présenter des chaînes de *spin* faiblement couplées.

Les chaînes de cations sont du type Heisenberg (faible anisotropie) pour Mn [34] et du type d'Ising (forte anisotropie) pour Fe, Co et Ni [3, 12, 35]. Ainsi la substitution de ces cations au Mn doit nous permettre de faire passer les composés extrêmes de la série $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ d'un comportement Heisenberg à un comportement Ising. En raison des interactions concurrentes entre les ions magnétiques, des structures magnétiques diverses peuvent être obtenues. La substitution magnétique va donc modifier les distances inter-atomiques et devrait influencer les interactions d'échange, qu'elles soient intra ou inter-chaînes.

La première série abordée est la $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, puis la $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et enfin la $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous commençons par décrire les propriétés cristallographiques par diffraction de rayons X et neutrons.

Comme pour le chapitre précédent, nous nous appuyons sur les techniques de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique, et en complément, nous avons mis en œuvre la spectroscopie Mössbauer pour la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

5.1 Composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Nous présentons les résultats de la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les échantillons ont été produits dans la gamme 0 à 1, où $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$ ¹.

5.1.1 Diffraction de rayons X

À partir de l'analyse de DRX, nous observons que tous les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ présentent une seule phase, de groupe d'espace $Pbcn$. La figure 5.1 montre les données de diffraction de rayons X enregistrées à la température ambiante ainsi que l'affinement de Rietveld pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

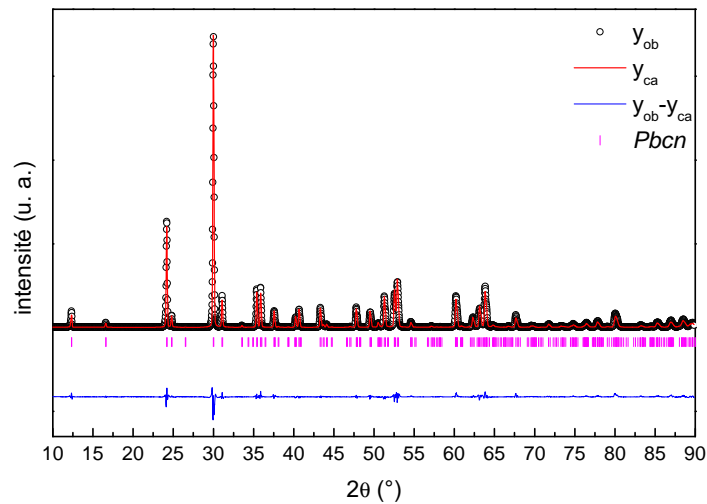


FIGURE 5.1 – Diffractogramme de rayons X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$) d'échantillon $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg correspondent au groupe d'espace $Pbcn$, comme indiqué.

La figure 5.2 montre l'évolution des paramètres de maille des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ en fonction de la concentration. Un rétrécissement anisotrope a été observé dans les paramètres de maille² : $\Delta a/a = -0,011$, $\Delta b/b = -0,005$ et $\Delta c/c = -0,006$. Le rétrécissement est déterminé par rapport au composé MnNb_2O_6 qui correspond à $x = 1$. Nous avons pris ce composé comme référence car il permet une comparaison directe avec d'autres substitutions (Co et Ni) qui sont

¹L'échantillon FeNb_2O_6 a été produit par P.W.C. Sarvezuk durant son travail de doctorat [30].

²pour faire une comparaison entre toutes les substitutions, c'est-à-dire, Mn-Fe, Mn-Co et Mn-Ni, nous avons défini les variations par rapport au MnNb_2O_6 , qui correspond à $x = 1$: $\Delta a/a = [a_{\text{FeNb}_2\text{O}_6} - a_{\text{MnNb}_2\text{O}_6}] / a_{\text{MnNb}_2\text{O}_6}$.

étudiées plus loin. Nous pouvons voir qu'il y a une variation linéaire des paramètres par rapport à x , suite à la loi de Vegard. Ce comportement se vérifie pour chaque paramètre de maille a , b et c , ainsi que le volume de la maille.

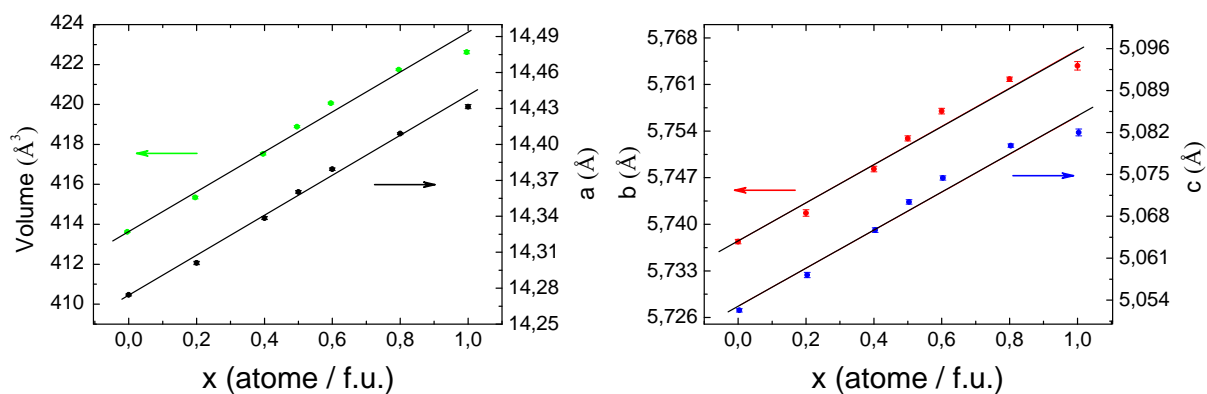


FIGURE 5.2 – Évolution des paramètres a , b , c et du volume de la maille, en fonction du x , des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Le tableau 5.1 rassemble les paramètres structuraux dérivés des analyses de DRX à température ambiante pour les composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: positions atomiques, paramètres de maille et facteurs d'accord de Rietveld. Lors de l'affinement les facteurs de déplacement atomique ont été bloqués à $B = 0,4, 0,5$ et $0,7 \text{ \AA}^2$ pour Nb, Mn/Fe et O, respectivement.

TABLEAU 5.1 – Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement de Rietveld pour les composés $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$.

$x \Rightarrow$		0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
Mn/Fe	x	0	0	0	0	0	0	0
	y	0,16(9)	0,170(1)	0,174(9)	0,174(8)	0,172(9)	0,176(9)	0,18(1)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	x	0,160(2)	0,161(5)	0,161(8)	0,162(1)	0,162(1)	0,1622(8)	0,162(6)
	y	0,319(3)	0,318(7)	0,319(9)	0,319(6)	0,319(2)	0,319(1)	0,318(8)
	z	0,750(6)	0,750(9)	0,754(5)	0,753(4)	0,755(1)	0,756(8)	0,760(1)
O(1)	x	0,108(2)	0,099(1)	0,099(5)	0,097(8)	0,099(2)	0,099(1)	0,102(1)
	y	0,40(1)	0,40(8)	0,40(6)	0,40(5)	0,40(8)	0,40(8)	0,41(2)
	z	0,42(4)	0,42(9)	0,42(6)	0,42(7)	0,44(7)	0,44(3)	0,44(5)
O(2)	x	0,085(1)	0,080(9)	0,082(1)	0,081(3)	0,084(5)	0,083(3)	0,083(6)
	y	0,11(2)	0,12(3)	0,11(6)	0,11(8)	0,12(5)	0,12(2)	0,12(7)
	z	0,91(2)	0,89(9)	0,90(5)	0,90(5)	0,89(2)	0,89(4)	0,88(8)
O(3)	x	0,266(1)	0,25(5)	0,257(1)	0,255(9)	0,254(4)	0,255(2)	0,25(3)
	y	0,12(7)	0,12(2)	0,12(9)	0,12(7)	0,12(6)	0,12(5)	0,12(7)
	z	0,58(5)	0,57(8)	0,58(3)	0,58(6)	0,58(7)	0,58(5)	0,58(6)
a (Å)		14,274(3)	14,301(1)	14,338(4)	14,360(2)	14,379(2)	14,409(1)	14,431(5)
b (Å)		5,737(4)	5,741(6)	5,748(2)	5,752(9)	5,756(9)	5,761(8)	5,763(8)
c (Å)		5,0522(6)	5,058(2)	5,065(7)	5,070(4)	5,074(4)	5,0798(3)	5,082(1)
vol. (Å ³)		413,7(7)	415,3(4)	417,5(2)	418,8(8)	420,0(6)	421,7(4)	423,2(3)
R_{wp} (%)		17,8	18,2	15,5	16,0	19,6	16,5	15,2
R_B (%)		10,1	4,7	4,5	5,7	4,5	3,4	4,8

5.1.2 Diffraction neutronique

Les mesures de diffraction neutronique ($\lambda = 2,52$ Å) ont été effectuées à 1,5 et 20 K. Nous présentons ici les résultats pour les échantillons qui s'ordonnent magnétiquement ($x = 0,8$ et $0,2$) et ensuite pour ceux qui ne s'ordonnent pas à 1,5 K ($x = 0,4$; $0,5$ et $0,6$).

Les échantillons qui s'ordonnent magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,8$ et $0,2$)

Les figures 5.3(a) et 5.3(b) montrent les diffractogrammes de neutrons avec l'affinement Rietveld pour l'échantillon $Mn_{0,8}Fe_{0,2}Nb_2O_6$ à 20 et 1,5 K. Les positions de Bragg observées se sont révélées correspondre au groupe d'espace $Pbcn$. Pour la mesure faite à $T < T_N$, il est possible d'observer des pics de Bragg supplémentaires liés à la structure magnétique. Cette

structure est commensurable avec le réseau à cette température et présente un vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. Lorsque l'échantillon est riche en Mn, la structure magnétique est similaire à celle montrée dans le chapitre précédente (chapitre 4) pour le MnNb_2O_6 , la figure 4.7 montre la configuration des moments magnétiques. Nous remarquons qu'ils possèdent une amplitude de $2,26 \mu_B$ à 1,5 K et forment des chaînes antiferromagnétiques le long de l'axe c .

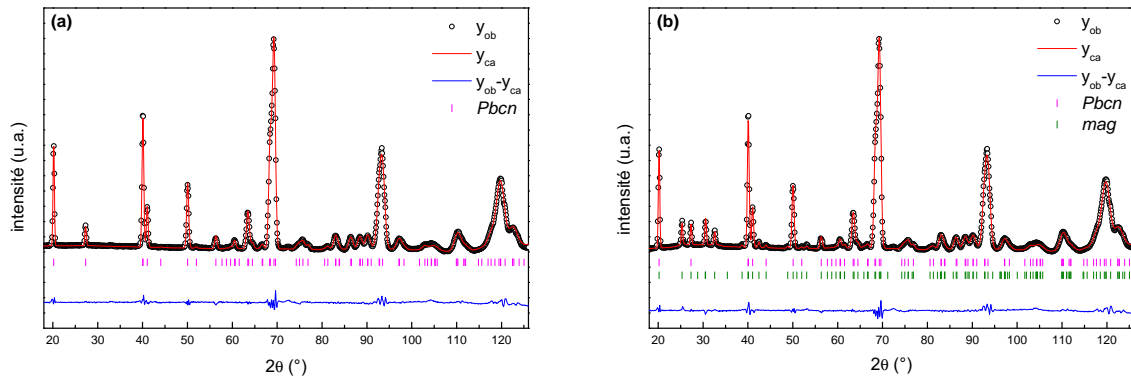


FIGURE 5.3 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » avec vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

La figure 5.4 présente les affinements de Rietveld de l'échantillon $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ à 20 et 1,5 K. La mesure de DN faite à 1,5 K pour $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ montre que le pic magnétique observé est nettement plus large que les pics nucléaires, et donc les coefficients lorentziens d'élargissement « Γ » pour les deux groupes de réflexions varient de façon indépendante. Reprenant la démarche de Kimber *et al.* [13] nous estimons la longueur de corrélation moyenne de l'ordre magnétique à $\xi = \frac{K\lambda}{\Delta\Gamma}$ où K est la constante de Scherrer (0,9). L'excédent d'élargissement lorentzien $\Delta\Gamma$ a été calculé comme la différence entre le Γ des réflexions magnétiques (7,9 $mrad$) et nucléaires (4,8 $mrad$), en supposant que celle-ci soit limitée par la résolution instrumentale. Cela nous permet d'estimer, pour le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, à 1,5 K, une longueur de cohérence magnétique de $\xi = 826 \pm 80 \text{ \AA}$. Le pic magnétique localisé à $2\theta = 12,6^\circ$ (figure 5.4 b), s'indexe dans la phase magnétique avec le vecteur de propagation $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$ [9]. À 1,5 K, nous avons pu estimer le moment magnétique à $0,9 \mu_B/\text{atome moyen}$ ($\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$). Les paramètres de maille obtenus dans ce travail, à la fois de DRX (tableau 5.1) et DN (tableau 5.2),

sont en accord avec la littérature [7, 8, 13].

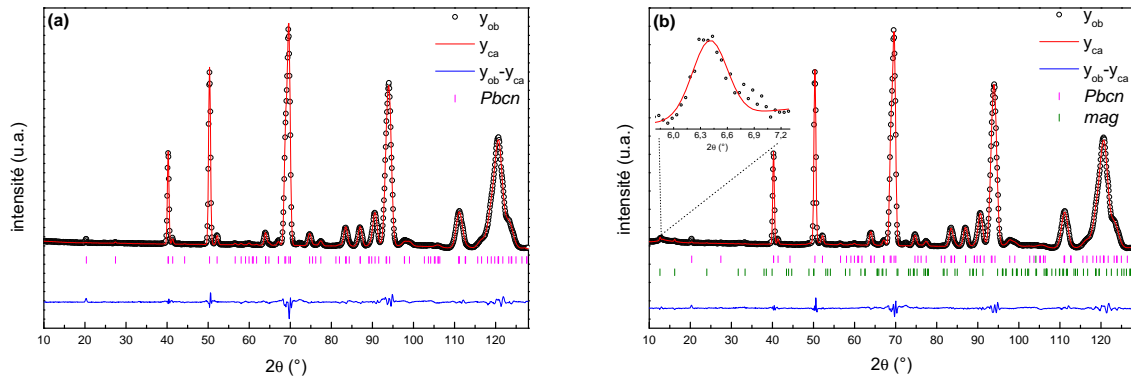


FIGURE 5.4 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K pour $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaire correspondant au GE $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » avec vecteur de propagation $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

Les échantillons qui ne s'ordonnent pas magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,4$; $0,5$ et $0,6$)

Certains échantillons montrent un large signal (bosse) à bas angles, mais aucune réflexion magnétique de Bragg, confirmant qu'à $\sim 1,5$ K l'échantillon n'est pas ordonné magnétiquement. Des résultats similaires ont été obtenus pour les échantillons : $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La présence d'un tel signal large, d'origine magnétique, est indicative de l'ordre à courte distance (OCD). Un tel OCD pourrait résulter de la proximité d'une transition magnétique à une température inférieure mais peut attester d'une corrélation à courte distance sans qu'il y ait nécessairement une mise en ordre.

Pour comprendre le signal diffus observé sur les données expérimentales, nous avons considéré une description de la diffusion magnétique comme résultat des corrélations *spin-spin* à courte distance. L'intensité du signal est décrite par une expression qui fut d'abord proposée par E. F. Bertaut pour les verres de *spin* [108, 109], appliquée aux composés pyrochlores [110–112], et aussi aux systèmes du type ANb_2O_6 [33]. L'intensité du signal magnétique est donnée par :

$$I(q) = N \left[\frac{1}{2} r_0 \gamma_0 f_m(q) \right]^2 \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n c_i \gamma_i \frac{\sin(qR_i)}{qR_i}, \quad (5.1)$$

où, $\frac{1}{2} r_0 \gamma_0$ est la longueur de diffusion par magnéton de Bohr, $f_m(q)$ est le facteur de forme ma-

TABLEAU 5.2 – Paramètres structuraux obtenus à partir de la diffraction neutronique à la température indiquée et de l’affinement Rietveld pour les composés $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Fe} = 0,7 \text{ \AA}^2$, $B_O = 0,8 \text{ \AA}^2$.

$Temp. \Rightarrow$	$MnNb_2O_6$		$Mn_{0,8}Fe_{0,2}Nb_2O_6$		$Mn_{0,2}Fe_{0,8}Nb_2O_6$		
	280 K	1,5 K	20 K	1,5 K	20 K	1,5 K	
Mn/Fe	x	0	0	0	0	0	
	y	0,186(4)	0,165(3)	0,205(9)	0,189(6)	0,164(2)	0,156(2)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	x	0,1605(5)	0,1600(4)	0,1609(4)	0,1610(4)	0,1723(6)	0,1612(5)
	y	0,316(2)	0,315(1)	0,318(1)	0,3198(9)	0,317(1)	0,314(1)
	z	0,763(3)	0,763(2)	0,758(2)	0,757(2)	0,746(2)	0,747(2)
O(1)	x	0,0945(7)	0,0954(6)	0,0969(5)	0,0973(5)	0,0832(6)	0,0958(6)
	y	0,394(2)	0,400(2)	0,400(2)	0,400(2)	0,380(1)	0,399(2)
	z	0,434(2)	0,438(2)	0,431(2)	0,432(2)	0,416(2)	0,422(2)
O(2)	x	0,0803(7)	0,0817(6)	0,0820(5)	0,0820(4)	0,0710(5)	0,0825(4)
	y	0,107(2)	0,109(2)	0,112(2)	0,112(2)	0,109(3)	0,120(2)
	z	0,907(3)	0,902(2)	0,905(2)	0,904(2)	0,893(2)	0,897(2)
O(3)	x	0,2577(9)	0,2541(7)	0,2564(7)	0,2564(6)	0,2602(8)	0,258(1)
	y	0,128(2)	0,128(2)	0,128(2)	0,128(1)	0,115(2)	0,120(3)
	z	0,586(3)	0,585(2)	0,584(2)	0,584(2)	0,565(2)	0,574(3)
a (Å)	14,428(2)	14,414(2)	14,397(2)	14,397(2)	14,296(2)	14,280(6)	
b (Å)	5,7635(1)	5,7571(6)	5,7583(7)	5,7580(5)	5,7374(4)	5,7313(4)	
c (Å)	5,0823(1)	5,0775(5)	5,0761(5)	5,0754(5)	5,0505(2)	5,044(5)	
vol. (Å ³)	422,6(2)	421,35(9)	420,84(7)	420,76(8)	414,27(7)	412,88(6)	
R_{wp} (%)	5,3	4,5	3,9	3,7	3,0	2,6	
R_B (%)	7,2	6,4	4,1	4,1	2,9	1,5	
R_M (%)	-	9,4	-	17,7	-	-	
m_x (μ_B)	-	3,91(3)	-	1,9(3)	-	0,7(1)	
m_y (μ_B)	-	0,6(2)	-	0,29(5)	-	0	
m_z (μ_B)	-	1,1(1)	-	0,99(6)	-	0,35(1)	
μ (μ_B)	-	4,13(6)	-	2,2(1)	-	0,9(1)*	

*Valeur estimée à 1,5 K.

gnétique du cation moyen $(Fe/Mn)^{2+}$ et q est le vecteur de diffusion neutronique ($q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$). La somme est faite sur les couches de coordination autour d’un atome central, c_i et R_i sont respectivement le nombre de voisins et le rayon de l’enveloppe de coordination, connus à partir des données cristallographiques. γ_i est la corrélation de *spin* moyen à chaque distance de liaison. La figure 5.5 montre la différence entre les diffractogrammes obtenus à 20 et 1,5 K, normalisée pour l’intensité du pic à $2\theta \sim 70^\circ$ qui est independant de la proportion Mn/Fe.

Pour les composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, nous avons tenu compte des distances entre cations allant jusqu'à 9 Å. Nous avons ajusté les données soustraites à l'aide de l'équation :

$$I(q) = \sum_{i=1}^n c_i \Gamma_i \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} + B, \quad (5.2)$$

où Γ_i et B sont des paramètres ajustables. Les Γ_i sont proportionnels à la fonction de corrélation *spin-spin* moyenne pour chaque distance considérée, et B est une contribution de bruit de fond, constante. La figure 5.6 présente de manière schématique les distances relatives entre les atomes magnétiques dans le réseau orthorhombique $Pbcn$. Dans la figure du dessus, sont indiqués les cations magnétiques des plans différents dans la même maille. Dans la maille à gauche est soulignée une partie d'une chaîne en zig-zag (à l'intérieur du cercle). Cette chaîne s'étend parallèlement à la direction c . La figure du dessous montre deux chaînes formées par les octaèdres en zig-zag appartenant au même plan.

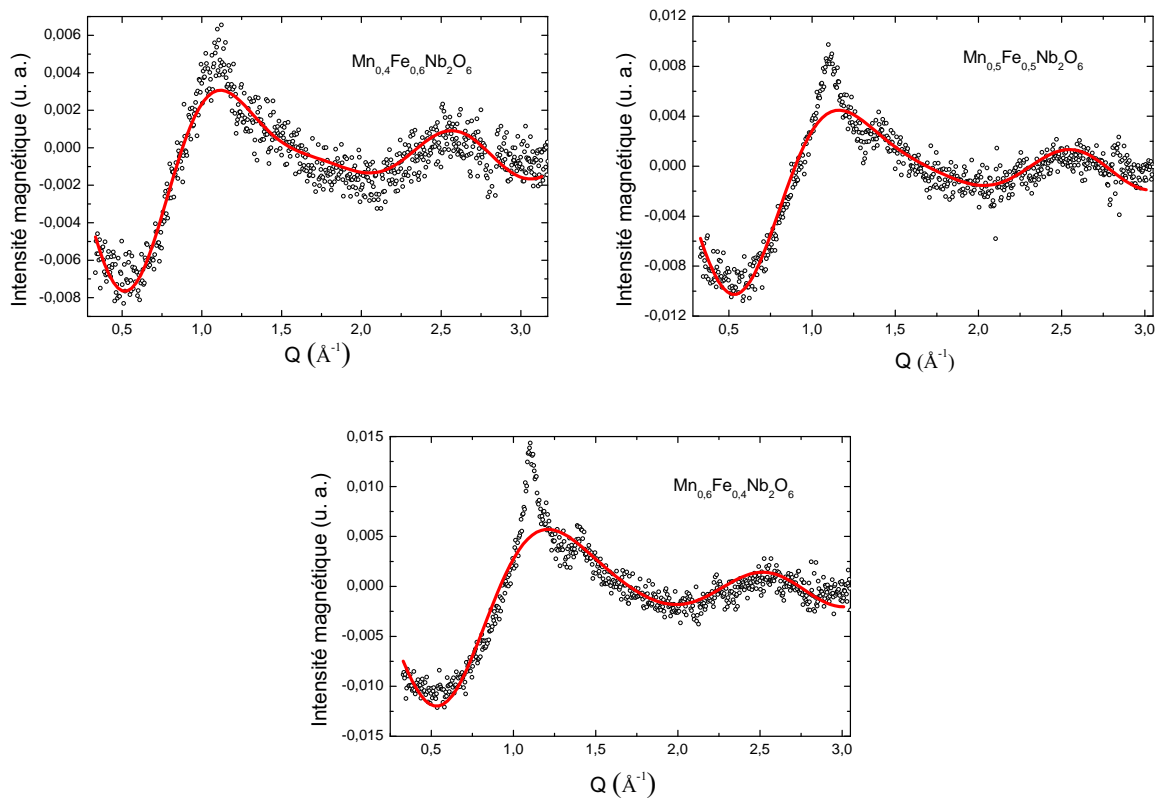


FIGURE 5.5 – Signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température (différence entre le diffractogramme obtenu à 20 et 1,5 K) et ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne présentent pas d'état magnétiquement ordonné à 1,5 K.

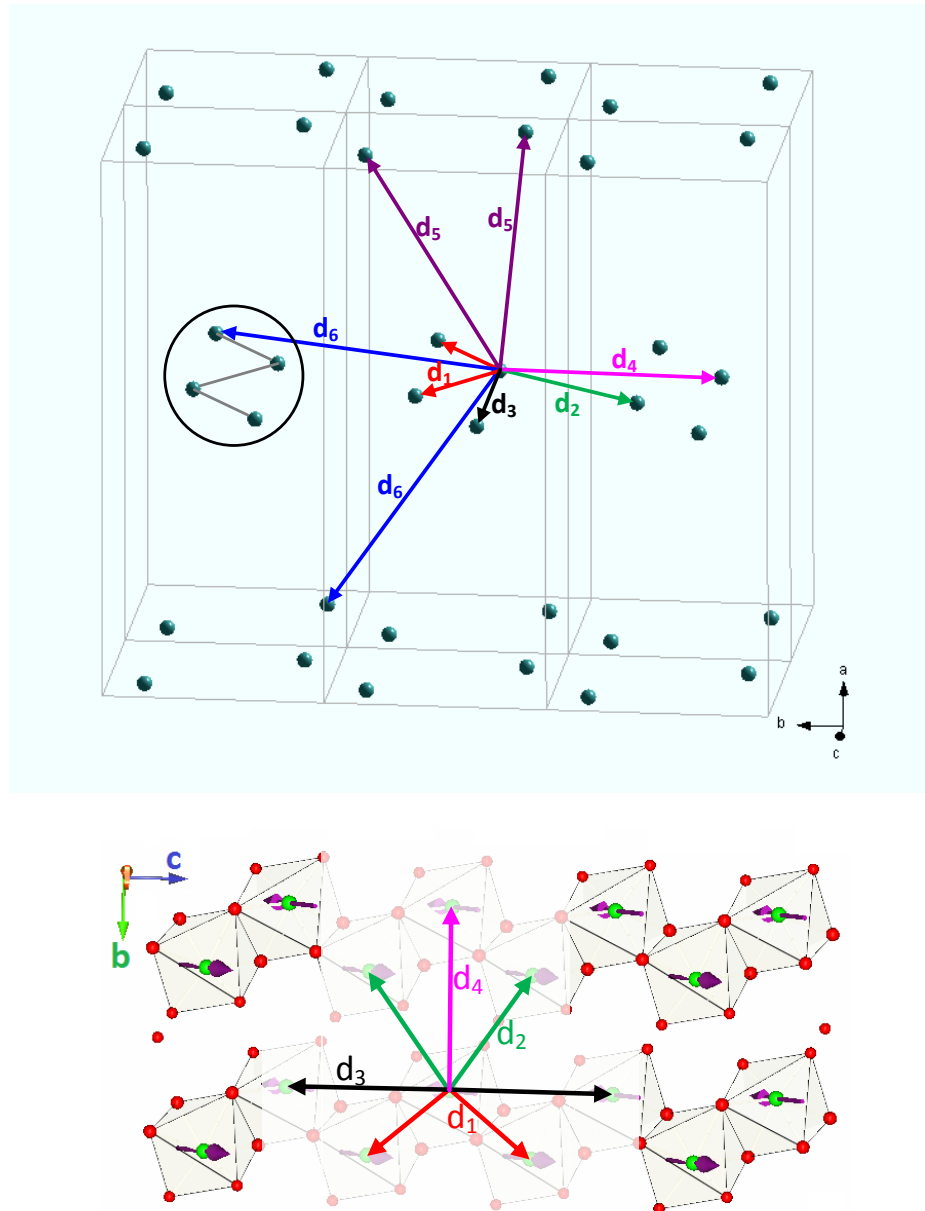


FIGURE 5.6 – Schéma des distances interatomiques entre les cations occupant les sites A dans le réseau orthorhombique $Pbcn$. Dans la figure du haut, sont indiqués les cations magnétiques des plans différents dans la même maille. Dans la maille à gauche est souligné une chaîne en zig-zag (à l'intérieur du cercle). Cette chaîne s'étend parallèlement à la direction c . La figure ci-dessus montre deux chaînes formées par les octaèdres en zig-zag appartenant au même plan. La configuration antiferromagnétique des moments magnétiques est celle qui a été observée expérimentalement pour l'échantillon $MnNb_2O_6$.

L'émergence d'un pic relativement fin à 1,5 K pour $x = 0,5$ et $0,6$ peut être considérée comme une signe d'une possible mise en ordre à très basse température.

La configuration antiferromagnétique des moments magnétiques montrée ci-dessus dans la figure 5.6 est celle correspondant à la structure de l'échantillon MnNb_2O_6 [113]. Cette représentation résume les paramètres de corrélations à courte distance qui sont montrés dans le tableau 5.3. Il faut noter que pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ nous attendons, *a priori*, une corrélation résultante antiferromagnétique pour les premiers voisins (qui sont dans la même chaîne, localisés par « d_1 » dans la figure 5.6), puisque la majorité des atomes sont des Mn (60 %). En effet, nous savons que, dans les chaînes, pour les échantillons riches en Mn (MnNb_2O_6 et $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$), les moments magnétiques se couplent antiferromagnétiquement.

Pour l'échantillon $x = 0,5$ et même celui $x = 0,4$, pour lequel 60 % des atomes sont du Fe, un signe négatif est obtenu pour le coefficient caractéristique des interactions des premiers voisins intrachânes, ce qui indique la nature antiferromagnétique des corrélations. Pour les seconds voisins (interactions interchaînes « d_2 »), nous observons aussi une corrélation antiferromagnétique. Cet atome, localisé à une distance « d_2 », est dans la chaîne voisine et cela montre la tendance d'un couplage antiferromagnétique interchaînes. Ensuite, pour l'atome distant de « d_3 », c'est-à-dire, le second voisin dans la même chaîne en zig-zag, le couplage est ferromagnétique. C'est cela que nous attendons pour une chaîne alternant antiferromagnétique + - + -. Le voisin à « d_4 » possède un signal positif, c'est cohérent avec les chaînes antiferromagnétiques couplées antiferromagnétiquement entre elles. Il est intéressant de noter que la valeur des coefficients présente une augmentation systématique par rapport à la teneur de Fe. Ceci est lié au fait que les échantillons plus riches en Fe présentent des paramètres de maille plus petits, et également, une réduction des distances interatomiques, comme nous pouvons le voir grâce à la figure 5.2. Cela se reflète alors probablement dans l'intensité des corrélations à courtes distances qui s'en trouve renforcée.

Ainsi, pour les trois compositions étudiées, le signe de corrélations magnétiques observées entre premiers voisins est conforme à la structure magnétique de MnNb_2O_6 . Cela traduit la robustesse des interactions AF intrachânes entre premiers voisins et la conservation des signes des couplages en dépit de la substitution du fer au manganèse.

Pour 50/50 ($x = 0,5$) nous n'avons pas observé d'ordre spécifique des cations Mn^{2+} et Fe^{2+} . Nous pouvons conclure que les chaînes sont composées d'une alternance d'atome Fe et

TABLEAU 5.3 – Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé obtenu à basse température est d'origine magnétique.

Échantillon	Corrélation relative <i>spin-spin</i> - $c_i\Gamma_i(10^{-3})$				
$Mn_{0,4}Fe_{0,6}Nb_2O_6$	-5,2	-13,8	6,7	5,4	9,9
$Mn_{0,5}Fe_{0,5}Nb_2O_6$	-8,8	-17,5	8,7	10,1	11,5
$Mn_{0,6}Fe_{0,4}Nb_2O_6$	-12,3	-20,1	9,4	15,5	9,5
Distances typiques (Å)	3,16	4,61	5,06	5,74	7,70
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5

Mn. Comme les corrélations intrachaînes premiers voisins sont négatives, cela indique que les moments des atomes Mn et Fe qui se succèdent sont couplés AF.

5.1.3 Mesures magnétiques

Susceptibilité magnétique

Nous avons vérifié la dépendance en température de la susceptibilité magnétique des échantillons $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ enregistrée sous champ appliqué $\mu_0H = 0,5$ T. Les données sont représentées sur la figure 5.7. En examinant attentivement autour du pic observé, nous voyons qu'il n'est pas fin, mais élargi. La température de Néel correspond à un point d'inflexion légèrement en-dessous du maximum. Cela signifie que ces échantillons présentent des caractéristiques du magnétisme de basse dimensionalité, de manière similaire à ce qui a été observé dans d'autres composés ANb_2O_6 avec $A = Mn, Fe, Co$ et Ni [12, 33, 37, 41, 43, 71, 113].

Dans la figure 5.7 nous présentons les courbes de $\partial(T\chi)/\partial T \times T$. Nous pouvons observer un pic pour les composés $x = 0, 0,2$ et 1 . Ce pic est lié à un état ordonné 3D, à des températures en-dessous du maximum. Pour les autres concentrations nous n'observons pas le pic relié à la mise en ordre long distance comme nous avons vérifié par DN.

Les évolutions thermiques des susceptibilités paramagnétiques ont été ajustées à la loi de Curie-Weiss, $\chi(T) = C/(T - \theta_{CW})$ pour les températures supérieures à la température d'ordre. Le tableau 5.4 montre les paramètres obtenus à partir de cette analyse pour les échantillons dans la gamme $x = 0-1$. Le moment magnétique effectif dans l'état paramagnétique est dérivé de la constante de Curie [50]. Nous pouvons aussi voir dans ce tableau qu'il

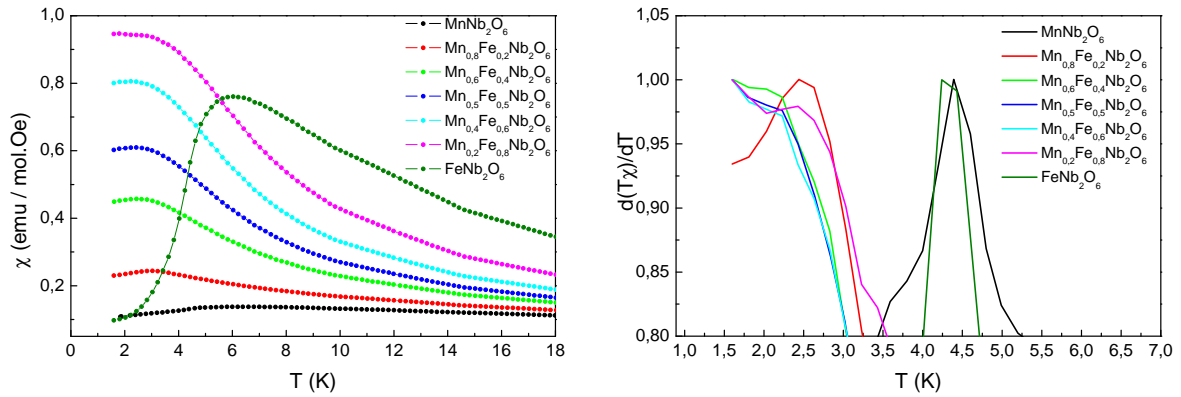


FIGURE 5.7 – Susceptibilité et dérivée du produit χT (normalisé) en fonction de la température des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sous champ $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$.

n'y a pas d'ordre à longue distance pour $x = 0,4, 0,5$ et $0,6$ ce qui résulte de l'absence de pic dans l'évolution thermique de $\partial(T\chi)/\partial T$ (figure 5.7). Une suppression de l'ordre magnétique a été également signalée pour les compositions intermédiaires dans les deux séries de composés $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [33, 71] à des températures plus basses que 2 K. Une étude récente³ montre l'existence d'un ordre magnétique à très basse température (400 mK) pour le système $(\text{Fe},\text{Co})\text{Nb}_2\text{O}_6$.

TABLEAU 5.4 – Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Échantillon	T_N (K)	θ_{CW} (K)	C (emuK/molOe)	μ_{eff} (μ_B)
MnNb_2O_6	4,4	-24,5	4,8	6,2
$\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2,4	-19,5	4,6	6,1
$\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-14,3	4,5	6,0
$\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-11,1	4,4	5,9
$\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-7,0	4,3	5,9
$\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-2,1	4,2	5,8
FeNb_2O_6	4,3	8,9	4,1	5,7

La valeur théorique du moment magnétique effectif pour le MnNb_2O_6 est $5,92 \mu_B$. La figure 5.8 montre les valeurs expérimentales du moment magnétique pour les composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et les valeurs de comparaison où nous avons tenu compte seulement la contribution du spin $\mathbf{J} = \mathbf{S}$.

³article soumis pour publication, P. Sarvezuk *et al.*.

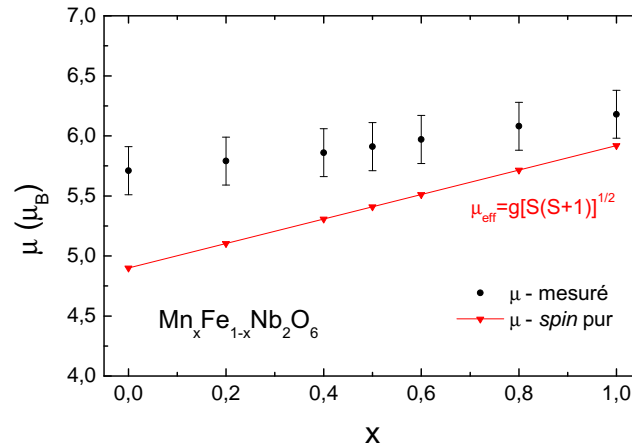


FIGURE 5.8 – Valeurs expérimentales du moment magnétique effectif et comparaison en tenant compte seulement la contribution du *spin* $\mathbf{J} = \mathbf{S}$, des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

La valeur effective du moment magnétique varie légèrement par rapport au moment magnétique du *spin*-seul, en accord avec la configuration électronique du cation dans le site A . Pour $x = 0$, le site A est entièrement occupé par Fe^{2+} , dont la configuration électronique est haut-*spin*, avec la configuration de $t_{2g}^4 e_g^2$, étant triplement dégénérée. Ce qui donne lieu à une contribution du moment angulaire orbital et le moment magnétique effectif est plus grand que celui du *spin*-seul. À l'autre extrême, $x = 1$, le site A est occupé par Mn^{2+} dont la configuration électronique est $t_{2g}^3 e_g^2$, un état singulet. En conséquence, son moment angulaire orbital est nul et le moment magnétique effectif correspond au *spin*-seul. Nous nous attendons donc à la diminution régulière de cette différence quand x augmente.

Mesures d'aimantation

La figure 5.9 montre les courbes d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées pour les composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Pour le MnNb_2O_6 , le comportement est typique d'un matériau qui présente un ordre antiferromagnétique. Pour les mélanges dans le site A , aucune transition de *spin-flip* n'est observée (en-dessous de la température de l'ordre) jusqu'à $\mu_0 H = 10$ T. À l'inverse, les systèmes ANb_2O_6 pures, qui présentent des chaînes ferromagnétiques ($A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni), montrent des transitions de *spin-flip* [33, 71].

Tous les échantillons avec Mn présentent un comportement similaire. Pour $T = 50\text{K}$ et des températures plus élevées ($T > T_N$), l'aimantation a une dépendance linéaire avec la tem-

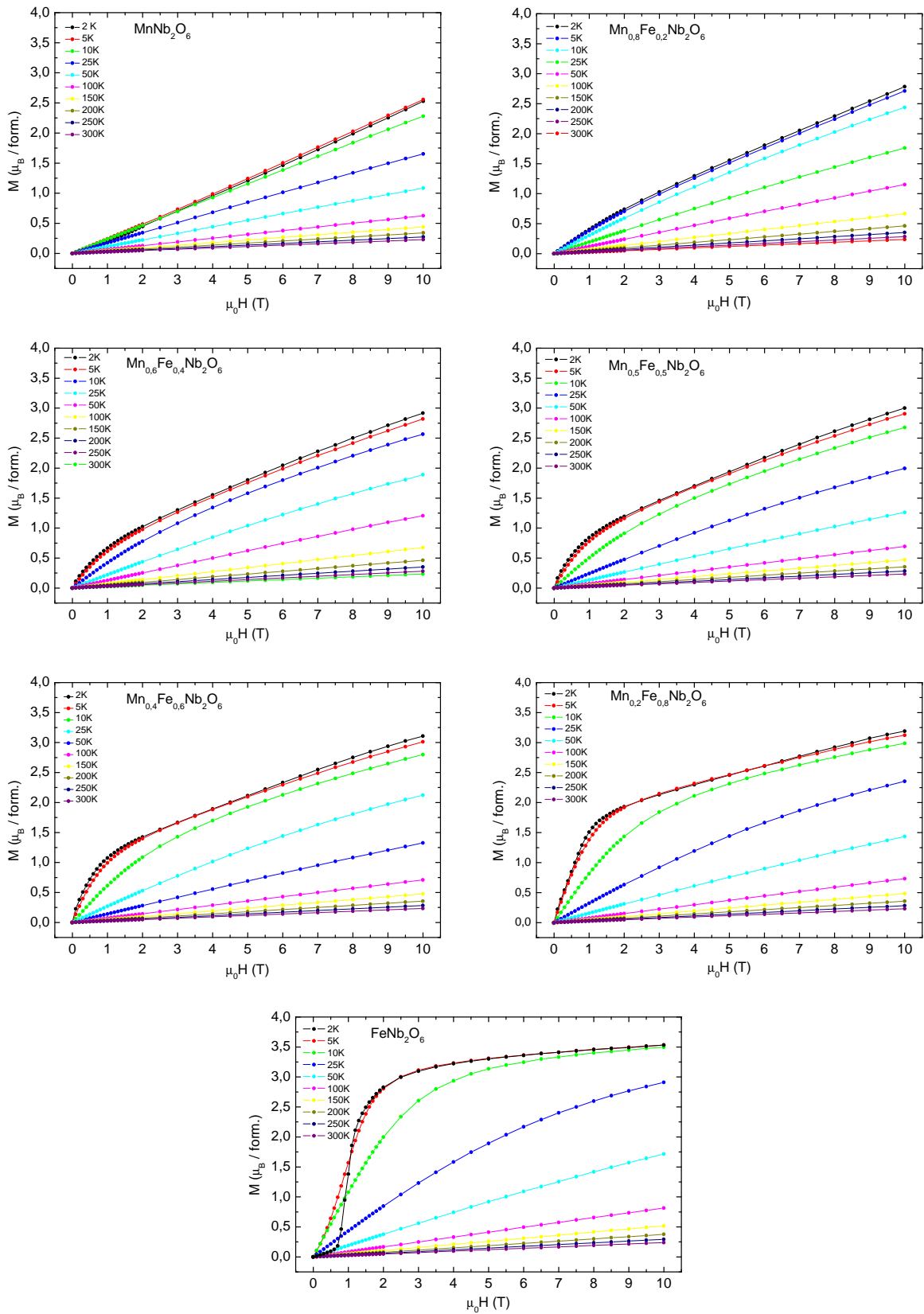


FIGURE 5.9 – Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées des composés $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$.

pérature. Avec l'augmentation de la teneur en Fe, nous observons le développement progressif d'une contribution type ferromagnétique.

Pour la température la plus basse, même à 10 T, l'aimantation ne sature pas. Cela est due à des interactions antiferromagnétiques assez fortes et à une contribution possible (selon la composition) de l'anisotropie magnétocristalline des échantillons. Ainsi l'échantillon pur FeNb_2O_6 présente une transition métamagnétique à $\mu_0 H = 0,95$ T. Cette transition est montrée dans la figure 5.10, où nous avons comparé toutes les mesures d'aimantation réalisées à 2 K. Cela peut être interprété comme un *spin-flip* de chaînes ferromagnétiques. Ces chaînes sont dans une structure globalement antiferromagnétique avec des interactions faibles interchaînes.

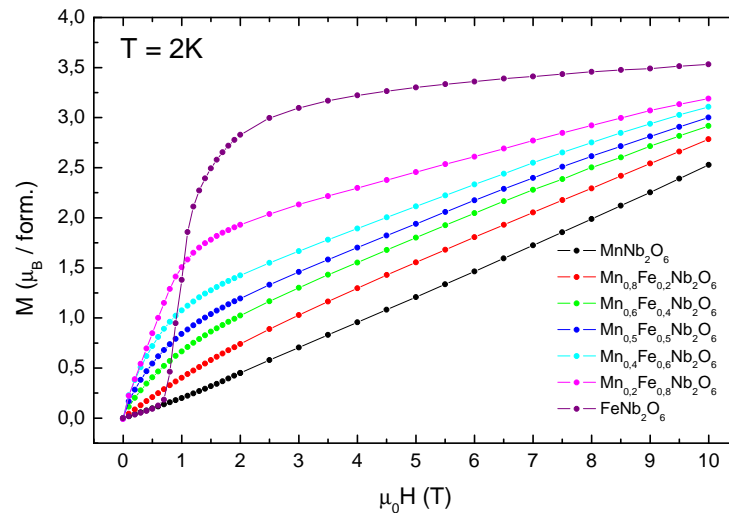


FIGURE 5.10 – Mesures d'aimantation isothermes réalisées à 2 K des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

5.1.4 Mesures de chaleur spécifique

L'apparition d'une transition magnétique pour les composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ a également été vérifiée par des mesures de chaleur spécifique. La figure 5.11 montre les courbes dans le domaine de 10 K à 1,8 K. La proportion Mn/Fe, ainsi que la dépendance en température du comportement de la chaleur spécifique sont comparées au composé non-magnétique isostructural ZnNb_2O_6 (la courbe entre 1,8 K et 300 K est montrée dans l'*insert* de la figure 5.11). Les T_N pour $x = 0$ et 1 sont en accord avec celles obtenues par des mesures magnétiques. Des valeurs similaires sont décrites dans la littérature [7, 8, 36, 38, 39, 114].

Nous pouvons observer que les composés purs ($x = 0$ et 1) possèdent un pic bien défini. L'échantillon riche en Mn, c'est-à-dire $x = 0,8$, présente une bosse. Mais à basse température, il y a une diminution de la chaleur spécifique. Pour les échantillons $x = 0,6$; $0,5$; $0,4$ et $0,2$ nous observons seulement une large bosse.

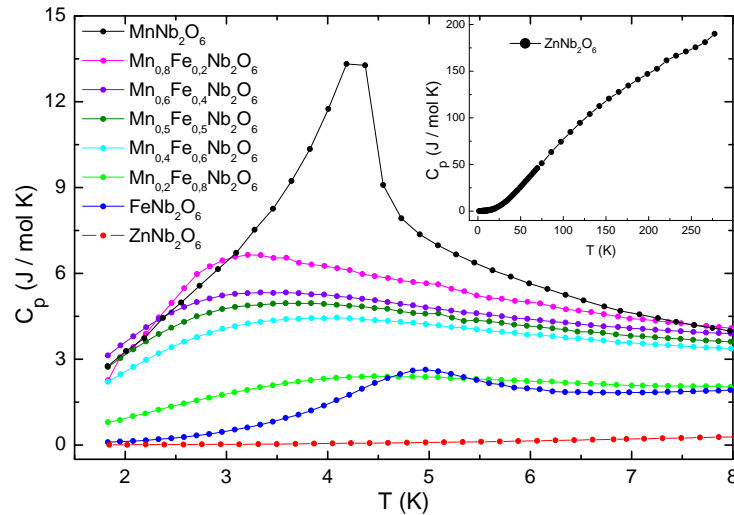


FIGURE 5.11 – Comparaison du comportement de $C_p(T)$ des échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et ZnNb_2O_6 (non magnétique) à basse température. L'insert montre une courbe équivalente obtenue sur ZnNb_2O_6 pour la gamme de températures 1,8-300 K.

5.1.5 Mesures de spectroscopie Mössbauer

Nous pouvons utiliser les paramètres hyperfins pour caractériser l'environnement électronique des atomes de fer. Les paramètres hyperfins pour $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sont similaires à ceux déjà rapportés dans la littérature (dos Santos *et al.* [102]; Wenger *et al.* [115]; Zawislak *et al.* [116]; Kinast *et al.* [117]).

La ligne d'absorption Mössbauer est divisée par l'interaction du moment quadrupolaire Q du premier niveau excité du noyau Fe avec le gradient de champ électrique (GCE). Ce gradient à l'origine d'un écart par rapport à la symétrie cubique sur le site de l'ion Fe^{2+} . Cette division est une fonction de la température. Pour ce composé, l'interaction *spin-orbite* est d'une grande importance [118]. Dans un champ octaédrique, l'état fondamental orbital de l'ion Fe^{2+} se divise en deux niveaux, le triplet orbital inférieur t_{2g} et le doublet supérieur e_g .

Dans la figure 5.12 sont montrés les spectres Mössbauer obtenus à température ambiante et à 90 K pour la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les spectres sont tous caractérisés par la pré-

sence d'un seul doublet symétrique, dont les paramètres hyperfins correspondent à Fe^{2+} en coordination octaédrique. Pour ces températures, les atomes de fer sont dans un état magnétique désordonné, c'est-à-dire paramagnétique.

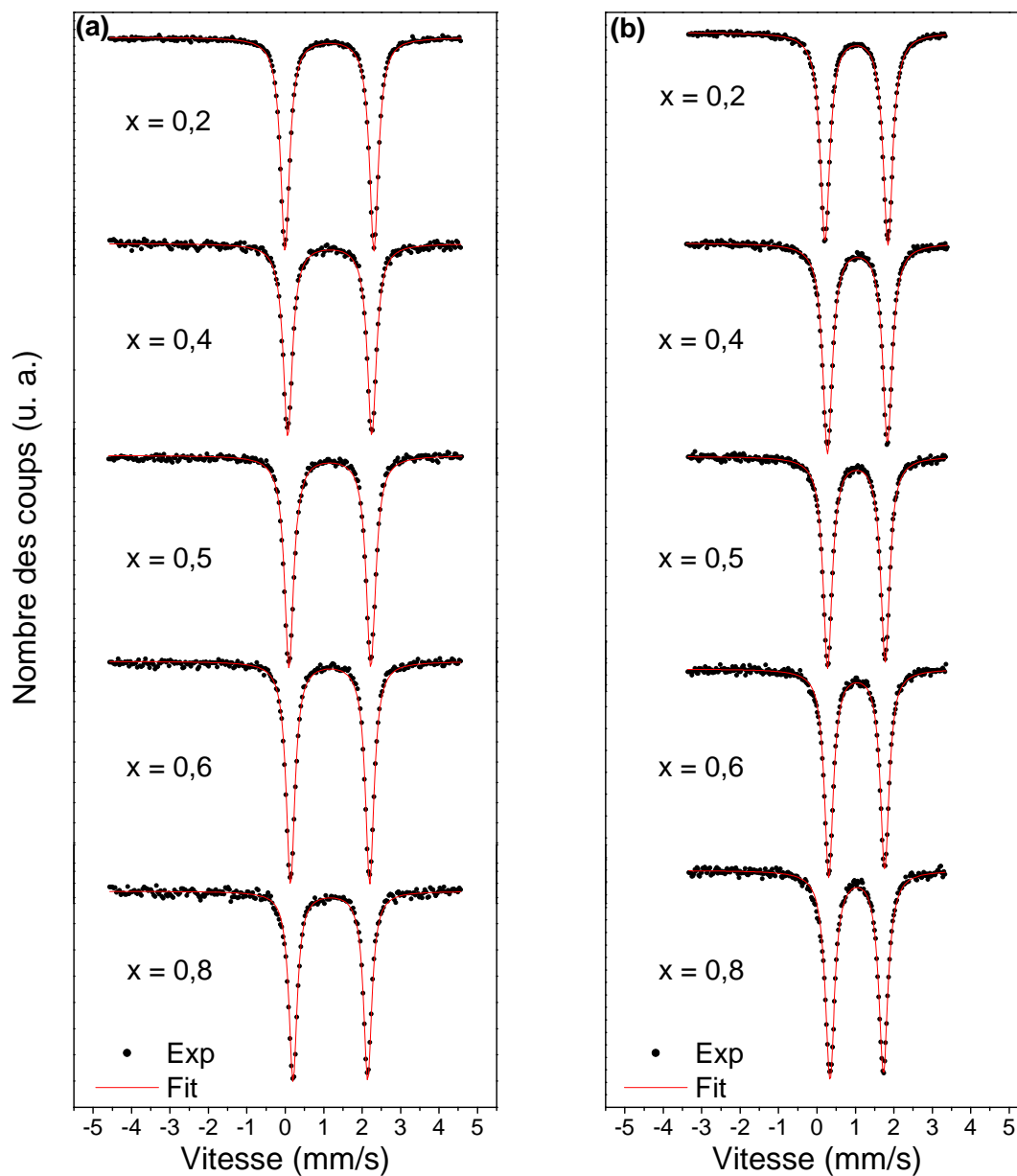


FIGURE 5.12 – Spectres Mössbauer obtenus à 90 K (a) et 300 K (b) des composés $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

La variation du centre du doublet Mössbauer et le dédoublement quadripolaire des doublets d'absorption fournissent des informations sur les changements dans l'environnement moyen du Fe. Les dépendances du déplacement isomérique (IS) et du dédoublement quadripolaire (QS) de l'échantillon $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Nb_2O_6$ en fonction de la température sont représentées sur la figure 5.13. L'orientation bien défini du moment magnétique du Fe est dû à l'anisotropie d'ion unique dans un environnement octaédrique. La direction du moment magnétique est un des axes d'octaèdre de O [35].

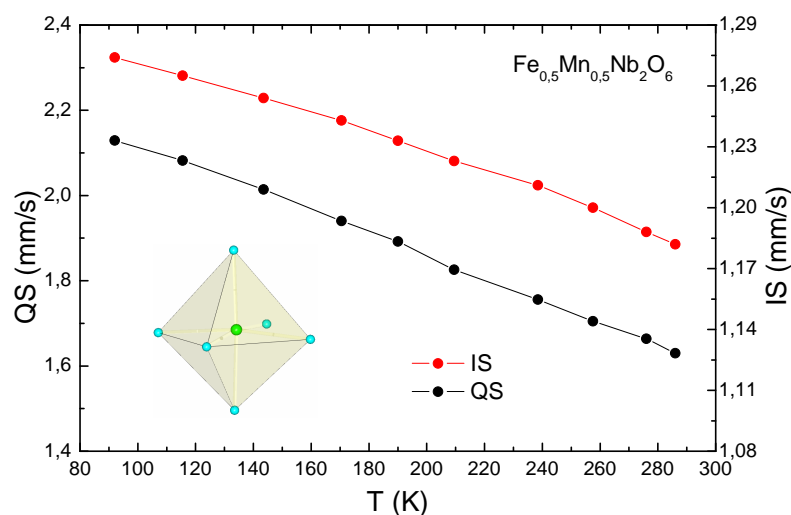


FIGURE 5.13 – Évolution des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS en fonction de la température de l'échantillon $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Nb_2O_6$.

La variation de IS est relative au α -Fe (Fe métallique). La figure 5.14 présente cette variation pour les échantillons analysés en fonction de la composition x et de la température. Comme nous pouvons le voir, le IS correspondant au Fe^{2+} sur le site A de la structure columbite diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe. C'est dû au fait que la densité des électrons s au noyau Fe est augmentée à la suite d'une « contraction » dans la liaison Fe-O avec une teneur croissante de Fe, comme le montre Tarantino *et al.* [26].

Le dédoublement quadripolaire (QS) est proportionnel au tenseur gradient de champ électrique (GCE) qui a des contributions de ligands externes (contribution du réseau) et des électrons de valence (contribution de valence). La contribution de valence peut être divisée en deux : un terme de champ cristallin (CC) et un autre lié aux orbitales de liaison entre le métal et les ligands (OM). Dans un autre cas comme le Fe^{3+} haut *spin*, la contribution de

valence est presque nulle et le QS vient pratiquement de la contribution du réseau. Pour le Fe^{2+} , si la symétrie est un octaèdre parfait, le QS est nul. S'il y a une légère distorsion de cette symétrie, le QS est grand et dépendant de la température. Si la distorsion augmente, la séparation entre les orbitales d'état t_{2g} augmente et QS diminue et devient moins dépendante de la température. Pour des grandes distorsions, QS devient très faible avec très peu de dépendance de la température [119].

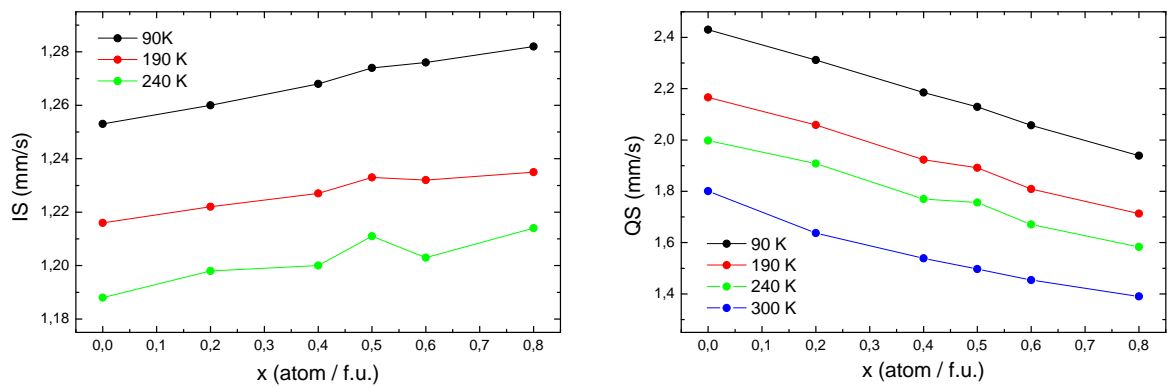


FIGURE 5.14 – Évolution des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS en fonction de la composition x des échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

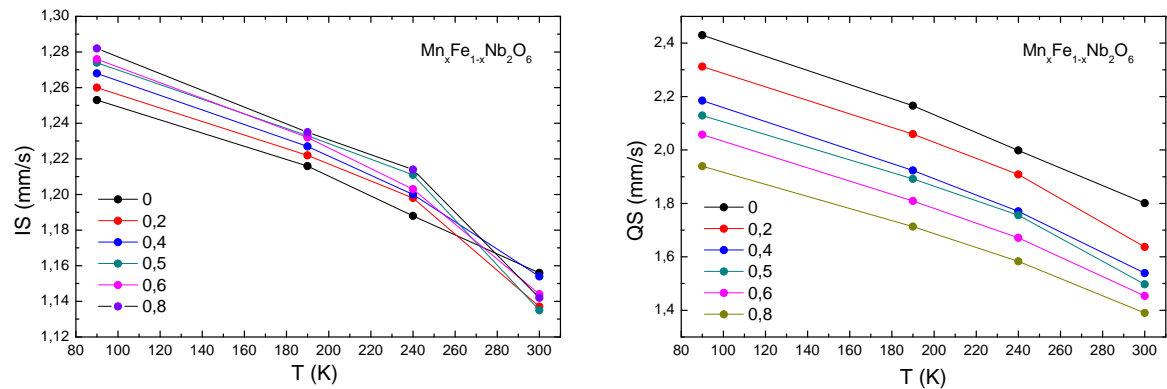


FIGURE 5.15 – Évolution thermique des paramètres d'interactions hyperfins IS et QS pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Puisque l'octaèdre AO_6 dans les columbites est assez déformé, l'augmentation de QS du site A (figure 5.14) avec l'augmentation de la teneur en Fe est due à une diminution de la distorsion du site [26].

5.2 Composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Nous allons présenter les résultats de la série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les échantillons ont été produits dans la gamme 0 à 1, pour les compositions suivantes où $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ et 1,0.

5.2.1 Diffraction des rayons X

À partir de l'analyse de DRX, nous observons que tous les échantillons $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ présentent une seule phase, avec le groupe d'espace $Pbcn$, résultat similaire au cas des échantillons avec la substitution Fe-Mn, présenté au début de ce chapitre. La figure 5.16 montre les données de diffraction de rayons X enregistrées à température ambiante ainsi que l'affinement de Rietveld pour l'échantillon avec $x = 0,4$: $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

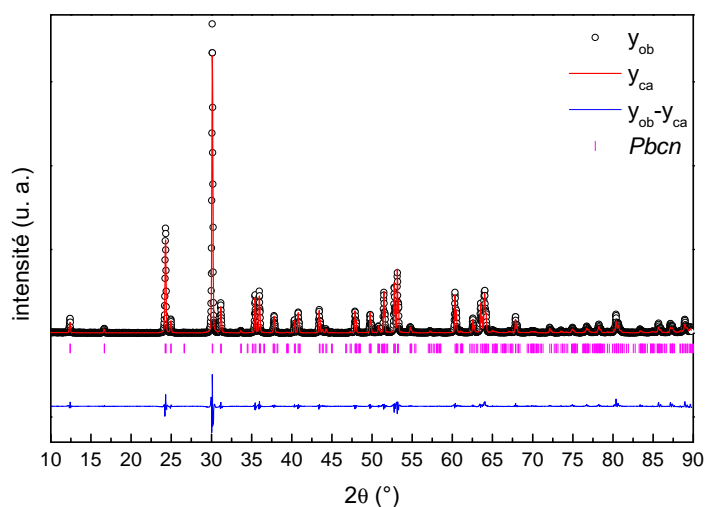


FIGURE 5.16 – Diffractogramme de rayons X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$) de l'échantillon $\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ sont indiqués. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

Dans la figure 5.17 sont montrés les paramètres de maille des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et leur dépendance par rapport à la teneur en Mn. Nous observons le même comportement que celui pour la substitution Fe-Mn, c'est-à-dire, une diminution systématique des paramètres quand le Co remplace le Mn : $\Delta a/a = -0,02$, $\Delta b/b = -0,009$ et $\Delta c/c = -0,007$. Nous pouvons voir que, similairement au cas des échantillons avec Fe, il y a une variation linéaire des para-

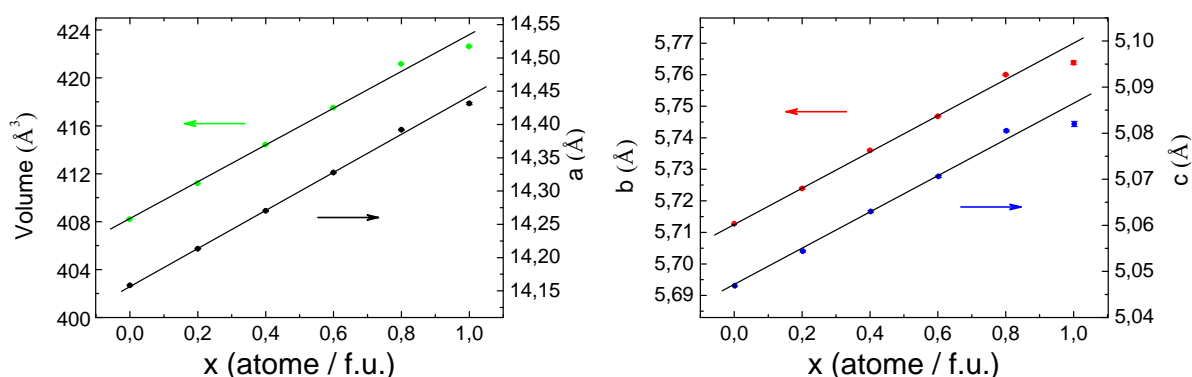


FIGURE 5.17 – Évolution des paramètres a , b , c et du volume de la maille, en fonction du x , des composés $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$.

mètres par rapport à x , suite à la loi de Vegard. Le volume de la maille unitaire est 3,5 % plus petit pour le $CoNb_2O_6$ que pour le $MnNb_2O_6$. Nous pouvons faire maintenant une comparaison avec la substitution Fe-Mn, où la variation du volume a été de 2,2 %. Il est intéressant de noter que le paramètre a présente une variation deux fois plus grande que les autres paramètres de la maille. La substitution Fe-Mn a présenté un comportement similaire.

Le tableau 5.5 montre les paramètres structuraux dérivés de l'analyse de DRX à température ambiante pour les composés $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$: positions atomiques, paramètres de maille et facteurs d'accord de Rietveld. Lors de l'affinement les facteurs de déplacement atomique ont été bloqués à $B = 0,4, 0,5$ et $0,7 \text{ \AA}^2$ pour Nb, Mn/Co et O, respectivement.

TABLEAU 5.5 – Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement Rietveld pour les composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. $B_{\text{Nb}} = 0,4 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{Mn/Co}} = 0,5 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{O}} = 0,7 \text{ \AA}^2$.

$x \Rightarrow$		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Mn/Co	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,165(2)	0,171(2)	0,174(2)	0,174(2)	0,179(2)	0,18(1)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	x	0,1603(3)	0,1610(2)	0,1613(2)	0,1620(2)	0,1622(2)	0,162(6)
	y	0,3203(6)	0,3206(5)	0,3206(6)	0,3200(6)	0,3201(6)	0,318(8)
	z	0,751(3)	0,752(2)	0,752(2)	0,754(1)	0,757(1)	0,760(1)
O(1)	x	0,906(2)	0,097(1)	0,097(1)	0,100(1)	0,097(1)	0,102(1)
	y	0,394(5)	0,398(4)	0,399(4)	0,406(4)	0,403(4)	0,41(2)
	z	0,417(5)	0,425(5)	0,427(5)	0,435(5)	0,434(5)	0,44(5)
O(2)	x	0,0803(2)	0,081(1)	0,081(1)	0,081(1)	0,081(1)	0,083(6)
	y	0,109(5)	0,106(4)	0,109(4)	0,116(4)	0,113(4)	0,12(7)
	z	0,914(5)	0,908(5)	0,910(5)	0,907(5)	0,910(5)	0,88(8)
O(3)	x	0,259(2)	0,260(2)	0,258(2)	0,256(2)	0,256(2)	0,25(3)
	y	0,126(4)	0,131(3)	0,131(4)	0,129(4)	0,131(4)	0,12(7)
	z	0,583(5)	0,585(4)	0,585(4)	0,585(4)	0,590(5)	0,58(6)
a (Å)		14,1583(6)	14,2134(5)	14,2703(5)	14,3277(5)	14,3920(6)	14,431(5)
b (Å)		5,7127(2)	5,7239(2)	5,7360(2)	5,7468(2)	5,7600(2)	5,763(8)
c (Å)		5,0469(2)	5,0544(2)	5,0630(2)	5,0706(2)	5,0805(2)	5,082(1)
vol. (Å ³)		408,20(3)	411,21(3)	414,43(3)	417,51(3)	421,17(3)	423,2(3)
R_{wp} (%)		18,3	15,1	16,0	15,1	16,5	15,2
R_B (%)		6,7	4,4	4,8	4,2	8,9	4,8

5.2.2 Diffraction neutronique

L'échantillon avec $x = 0,8$ présente un ordre magnétique à 1,5 K, contrairement aux échantillons $x = 0,6 ; 0,4$ et $0,2$, qui n'en présentent pas. Nous discutons les résultats de ces deux groupes séparément.

L'échantillon qui s'ordonne magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,8$)

Les mesures de diffraction neutronique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) ont été effectuées à la fois à 1,5 et à 20 K. La figure 5.18 montre les diffractogrammes de neutrons avec l'affinement Rietveld pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mesuré à 20 et 1,5 K. Les positions de Bragg observées se sont révélées correspondre au groupe d'espace columbite $Pbcn$. Pour la mesure faite à $T < T_N$, il est possible d'observer des pics de Bragg supplémentaires liés à la structure magnétique. La structure magnétique est commensurable avec le réseau à cette température et présente un vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. Les paramètres de maille obtenus à partir de diffraction neutronique, sont présentés dans les tableau 5.6.

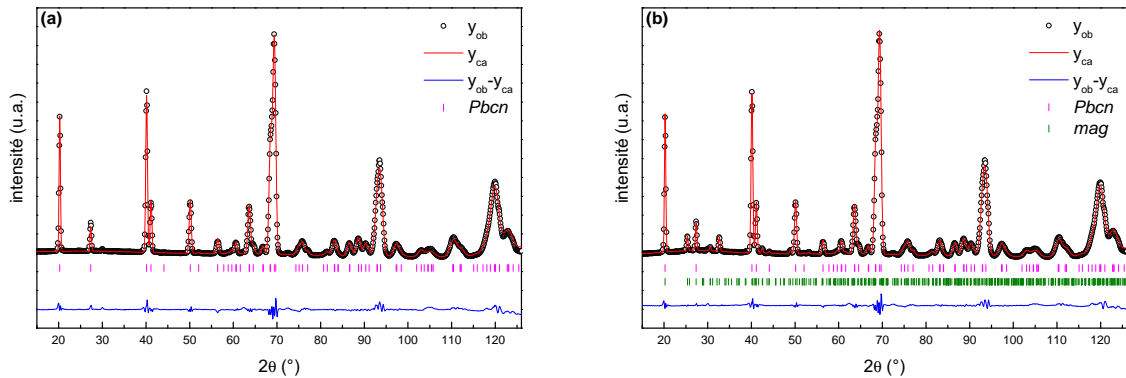


FIGURE 5.18 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 20 et 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag ». La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

TABLEAU 5.6 – Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction neutronique à la température indiquée à partir de l’affinement Rietveld pour le composé $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. $B_{\text{Nb}} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{Mn/Co}} = 0,7 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{O}} = 0,8 \text{ \AA}^2$.

<i>Temp.</i> \Rightarrow		20 K	1,5 K
Mn/Co	<i>x</i>	0	0
	<i>y</i>	0,191(5)	0,185(4)
	<i>z</i>	0,25	0,25
Nb	<i>x</i>	0,1603(4)	0,1608(3)
	<i>y</i>	0,317(1)	0,3185(9)
	<i>z</i>	0,757(3)	0,759(2)
O(1)	<i>x</i>	0,0960(6)	0,0966(4)
	<i>y</i>	0,397(2)	0,399(1)
	<i>z</i>	0,433(2)	0,433(2)
O(2)	<i>x</i>	0,0817(6)	0,0815(4)
	<i>y</i>	0,110(2)	0,113(1)
	<i>z</i>	0,906(2)	0,906(2)
O(3)	<i>x</i>	0,2559(7)	0,2556(6)
	<i>y</i>	0,125(2)	0,125(1)
	<i>z</i>	0,584(2)	0,585(2)
<i>a</i> (Å)		14,362(2)	14,3646(9)
<i>b</i> (Å)		5,7503(7)	5,7503(2)
<i>c</i> (Å)		5,0730(6)	5,0728(2)
vol. (Å ³)		418,9(1)	419,02(4)
R_{wp} (%)		5,1	7,8
R_B (%)		5,4	3,6
R_M (%)		-	13,6
m_x (μ_B)		-	0,38(1)
m_y (μ_B)		-	0,40(1)
m_z (μ_B)		-	1,72(5)
μ (μ_B)		-	1,80(6)

Les échantillons qui ne s’ordonnent pas magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,2 ; 0,4$ et $0,6$)

Pour la série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ nous avons observé que les teneurs en Mn de $x = 0,2 ; 0,4$ et $0,6$ ne présentent pas d’état ordonné à 1,5 K. Néanmoins, un signal large diffus (bosse) est observé à bas angles. Comme cela a été présenté pour la substitution Fe-Mn nous faisons la soustraction du diffractogramme à 20 K de celui à 1,5 K. Un tel signal large d’origine magnétique indique l’existence d’ordre à courte distance. Ces résultats sont similaires pour les échantillons où $x = 0,4 ; 0,5$ et $0,6$ de la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous avons donc fait la même analyse des

corrélations *spin-spin*. Les données expérimentales, avec l'ajustement effectué en tenant compte du modèle de Bertaut [108], pour des corrélations magnétiques à courtes distances sont montrés sur la figure 5.19. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le tableau 5.7.

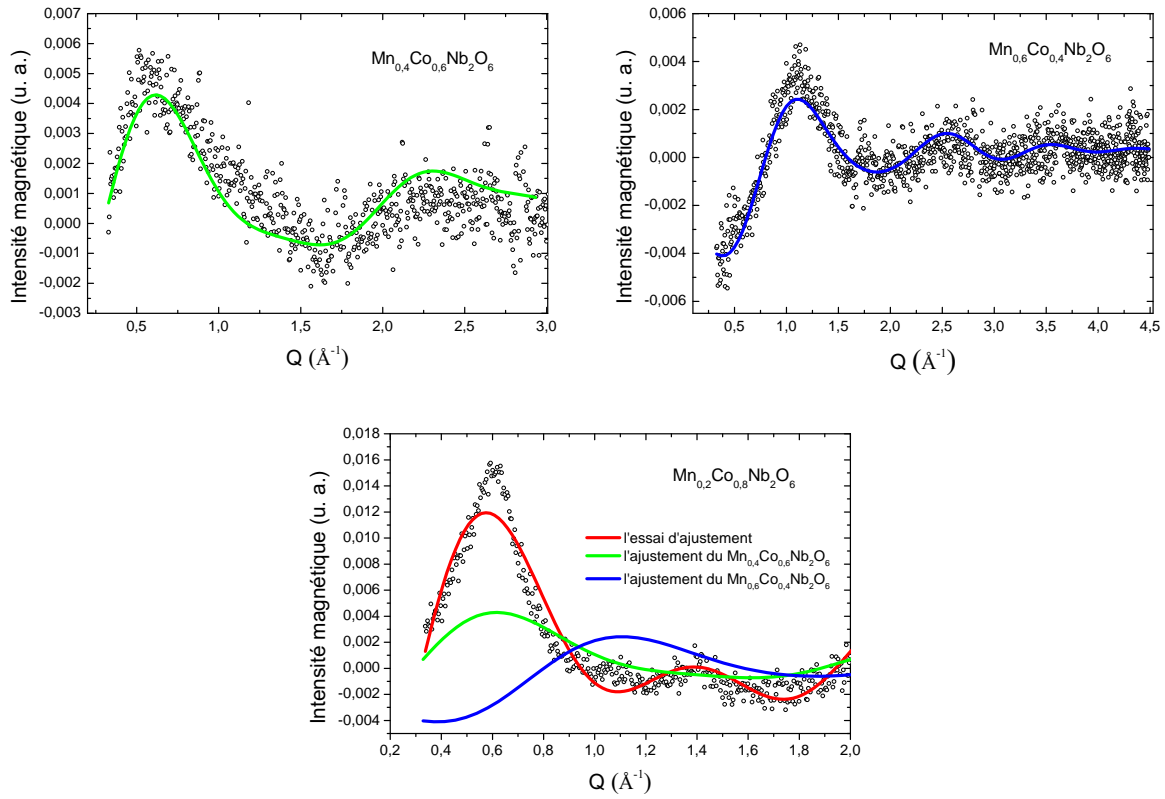


FIGURE 5.19 – Signal de diffusion diffuse d’origine magnétique obtenu à basse température (différence entre le diffractogramme obtenu à 20 et 1,5 K) et ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne présentent pas d’état magnétiquement ordonné à 1,5 K.

Le modèle de Bertaut qui prend en compte les corrélations est efficace pour $x = 0,4$ et $0,6$, les ajustements sont montrés sur la figure 5.19. Nous observons une évolution systématique du signal pour les échantillons. Le tableau 5.7 présente un résumé des données des corrélations à courtes distances. Pour les échantillons riches en Co, nous attendons des corrélations du type ferromagnétique. Celles qui sont caractérisées par un signe positif du premier coefficient, ce qui est le cas du $x = 0,4$. Au contraire, quand l’échantillon est riche en Mn, cas du $x = 0,6$, le premier coefficient présente un signe négatif. Ce résultat est important et traduit le changement de signe des interactions entre premiers voisins qui sont ferro pour les paires Co-Co et antiferro pour les paires Mn-Mn.

TABLEAU 5.7 – Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé obtenu à basse température est d'origine magnétique.

Échantillon	Corrélation relative <i>spin-spin</i> - $c_i\Gamma_i(10^{-3})$				
$Mn_{0,4}Co_{0,6}Nb_2O_6$	5,8	-4,3	1,2	-3,2	-4,6
$Mn_{0,6}Co_{0,4}Nb_2O_6$	-2,0	-5,9	-2,1	3,9	2,8
Distances typiques	3,16	4,58	5,05	5,72	7,67
(Å)	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5

Il est fort intéressant de remarquer que pour $Mn_{0,2}Co_{0,8}Nb_2O_6$, l'échantillon ne s'ordonne pas. Au contraire, pour les séries Mn-Fe et Mn-Ni, le $Mn_{0,2}Fe_{0,8}Nb_2O_6$ présente un ordre magnétique caractérisé par un pic plus large que les pics liés à la structure cristalline et le $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$ ordre similaire au $NiNb_2O_6$, ce résultat est présenté dans la prochaine session. Comme nous pouvons le voir dans la figure 5.19, le $Mn_{0,2}Co_{0,8}Nb_2O_6$ présente un comportement singulier et il n'est pas ajusté. La courbe rouge est un essai d'ajustement. Cet essai donne des paramètres sans sens physiques, le troisième coefficient est beaucoup plus grand que les deux premiers. À titre de comparaison, nous montrons dans la même figure les ajustements pour $x = 0,4$ et $0,6$. Pour le $x = 0,2$, le signal diffus est beaucoup plus intense et aussi plus fin que pour les autres valeurs de x .

Dans $Mn_{0,2}Co_{0,8}Nb_2O_6$ il y a 80% de Co, le maximum relativement pointu observée à $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ peut être le début d'un pic lié à une mise en ordre à des températures plus basse que 1,5 K. Cet état ordonné serait du type ferromagnétique entre les premiers voisins (dans la chaîne) puis le maximum coïncide avec le maximum de l'échantillon $Mn_{0,4}Co_{0,6}Nb_2O_6$ (courbe verte dans la figure 5.19).

Pour pallier ces difficultés d'ajustement il faut peut-être prendre en compte aussi une distance limite de corrélation [120, 121]. Nous avons essayé cette hypothèse mais cela n'a pas conduit à une nette amélioration de l'ajustement.

5.2.3 Mesures magnétiques

Susceptibilité magnétique

Les courbes de susceptibilité magnétique des composés de la série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sont montrées dans la figure 5.20. Nous pouvons observer que, sauf pour l'extrême MnNb_2O_6 , tous les échantillons ne présentent pas de diminution de la susceptibilité à très basse température, ce qui caractérise l'état ordonné. Nous avons mesuré $\chi(T)$ jusqu'à 1,6 K. Il faut noter qu'à champ faible, il est possible d'observer un comportement intéressant du composé CoNb_2O_6 . En effet, il y a deux maximums qui sont liés aux états ordonnés avec des vecteurs de propagation différents [37].

Le CoNb_2O_6 présente des transitions de phases magnétiques successives. Pour des températures entre 2,95 et 1,9 K, la structure magnétique est caractérisée par un vecteur de propagation incommensurable et, en-dessous de 1,9 K, le système présente une phase antiferromagnétique avec un vecteur de propagation commensurable [32, 37, 40, 46]. Nous avons fait la même analyse à 5 mT pour le $\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mais ce type de comportement caractéristique n'a pas été observé.

Dans le tableau 5.8 sont montrés les paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et le moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Tous les échantillons présentent une θ_{CW} négatif, sauf le composé pur de Co. Ceci indique des corrélations antiferromagnétiques dominantes dans l'état paramagnétique pour les $x = 1; 0,8;$

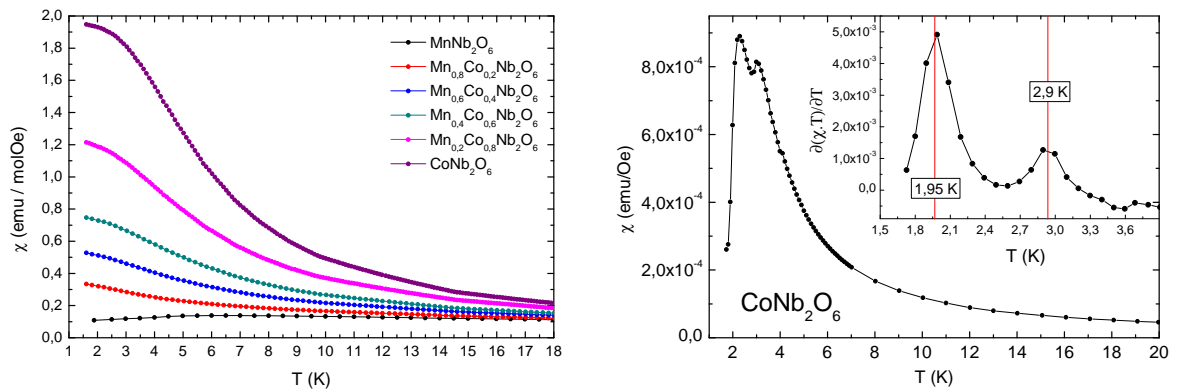


FIGURE 5.20 – Susceptibilité en fonction de la température des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sous champ $\mu_0 H = 0,5$ T CoNb_2O_6 , sous champ $\mu_0 H = 5 \cdot 10^{-3}$ T (50 Oe/Gauss). Cette dernière mesure a été faite par P.W.C. Sarvezuk pendant son travail de doctorat [37].

0,6 ; 0,4 ; et 0,2.

TABLEAU 5.8 – Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Échantillon	T_N (K)	θ_{CW} (K)	C (emuK/molOe)	μ_{eff} (μ_B)
MnNb_2O_6	4,4	-24,5	4,8	6,2
$\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-20,7	4,4	5,9
$\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-14,5	4,2	5,8
$\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-16,3	4,1	5,7
$\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-15,4	4,0	5,6
CoNb_2O_6	2,9	3,9	2,4	4,4

Mesures d'aimantation

Nous avons enregistré des mesures d'aimantation isothermes aux températures indiquées dans la figure 5.21 pour les composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Pour tous les composés mixtes de Mn-Co, nous observons un comportement similaire. Celle qui est typique d'un matériau qui présente des corrélations antiferromagnétiques, et aucune transition de *spin-flip* n'est observée (en-dessous de la température d'ordre) pour $x = 0$ jusqu'à $\mu_0 H = 10$ T. Comme dans le cas des échantillons contenant Fe, à $T = 50\text{K}$, et des températures plus élevées, l'aimantation a une dépendance linéaire avec la température.

Pour la plus basse température (2 K), même à 10 T, l'aimantation ne sature pas. Ceci est dû à des interactions antiferromagnétiques et à l'anisotropie magnétocristalline des échantillons.

L'échantillon pur CoNb_2O_6 présente une transition à un champ très faible. Cela peut être interprété comme un *spin-flip* de chaînes ferromagnétiques. Ces chaînes sont dans une structure globalement antiferromagnétique avec des interactions faibles. Il suffit d'un champ très faible pour que toute la chaîne puisse changer d'orientation.

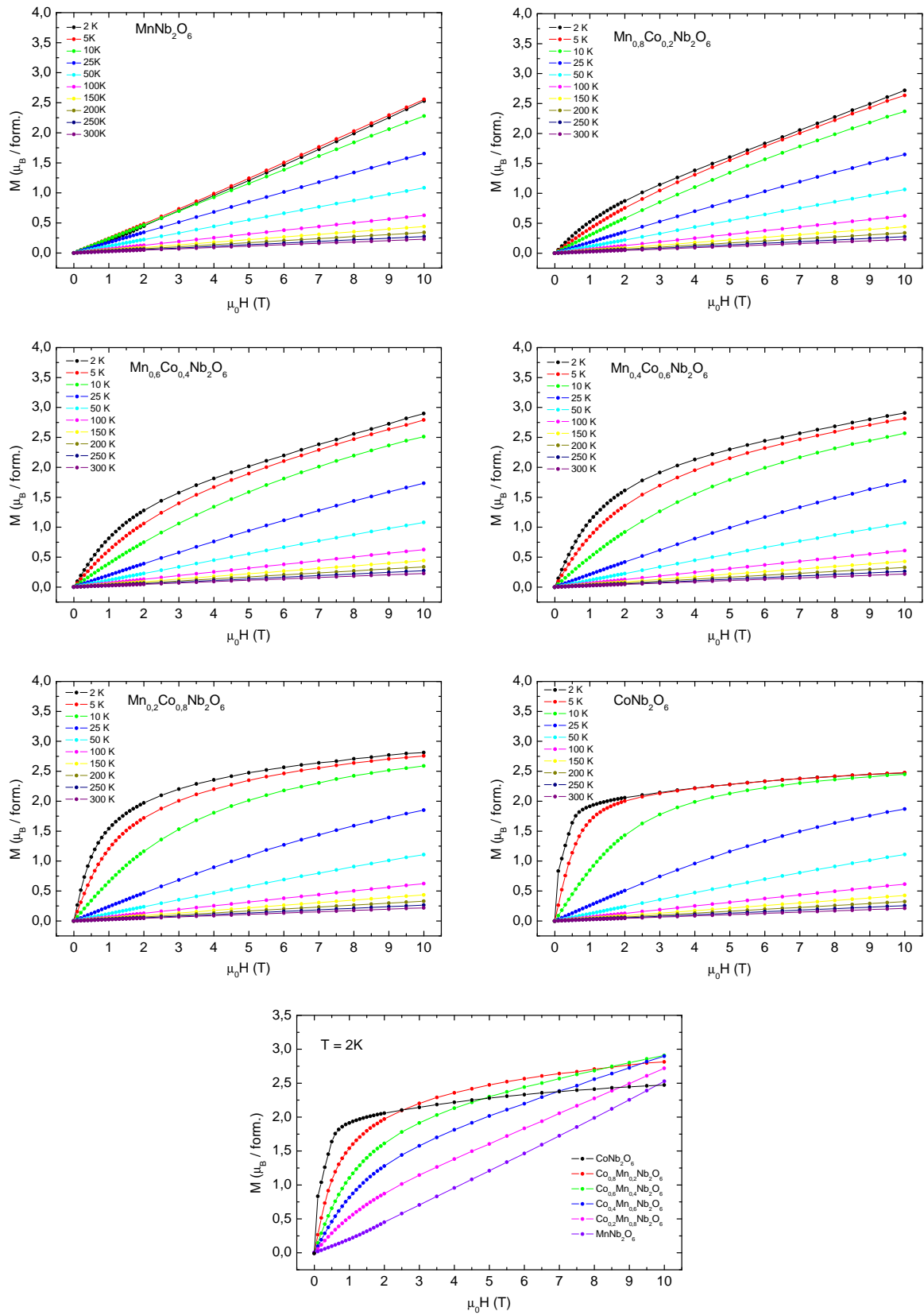


FIGURE 5.21 – Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées des composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

5.2.4 Mesures de chaleur spécifique

À partir des mesures de chaleur spécifique, nous avons également vérifié l'apparition d'une possible transition magnétique à basse température pour les composés $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, et sa dépendance par rapport à la proportion de Mn/Co. L'objectif était d'obtenir la température d'ordre des échantillons qui présentent un ordre magnétique, cela serait caractérisé par un pic. La figure 5.22 montre les courbes obtenues à champ nul, réalisées jusqu'à 1,8 K. Les T_N pour $x = 0$ et 1 s'accordent avec celles obtenues par des mesures magnétiques. Nous avons déjà discuté, le MnNb_2O_6 possédant un pic dans la C_p à 4,4 K. Le composé CoNb_2O_6 présente un pic à 2,9 K, résultat en accord avec $\chi(T)$ à champ faible, qui montre un maximum également à 2,9 K. Des valeurs similaires sont décrites dans la littérature [122, 123]. Pour les échantillons $x = 0,8 ; 0,6 ; 0,4$ et $0,2$ nous observons seulement une large bosse, cette caractéristique est connue comme anomalie Schottky. L'absence de mise en ordre à $T > 2$ K est en accord avec les résultats de diffraction neutronique discutés précédemment.

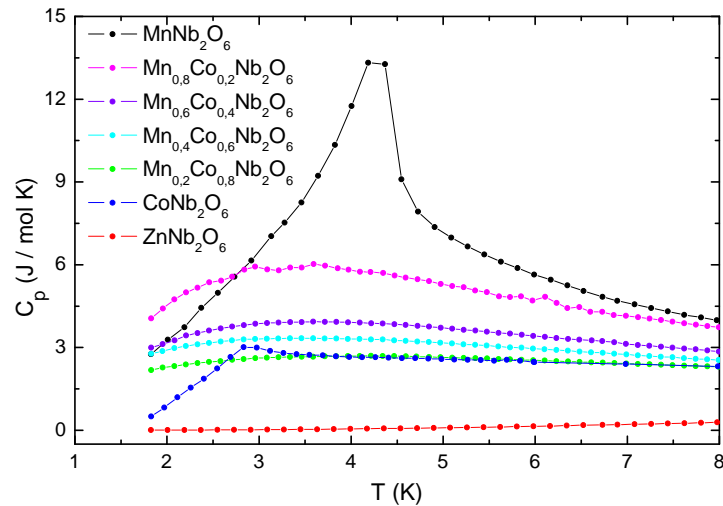


FIGURE 5.22 – Courbe de $C_p(T)$ des échantillons $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ à champ nul.

5.3 Composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Nous présentons maintenant les résultats de la troisième série où nous avons fait une substitution dans le site A : $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous avons produit des échantillons dans la gamme de 0 à 1, pour $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ et 1,0.

5.3.1 Diffraction des rayons X

L'analyse de DRX nous a permis de vérifier que tous les échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ présentent une seule phase. La figure 5.23 montre les données de diffraction de rayons X enregistrées à la température ambiante ainsi que l'affinement de Rietveld pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

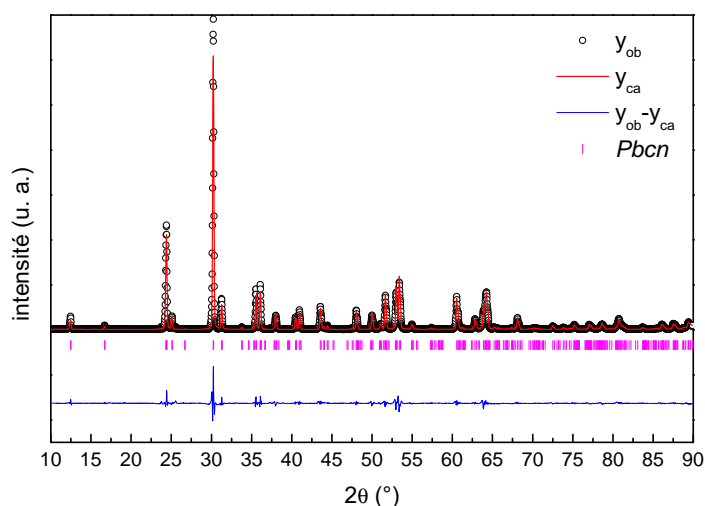


FIGURE 5.23 – Diffractogramme de rayons X ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,540562 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1,544390 \text{ \AA}$) de l'échantillon $\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ avec l'affinement Rietveld. Les positions de Bragg qui correspondent au groupe d'espace $Pbcn$ sont indiqués. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

À partir de l'affinement de Rietveld de DRX, nous pouvons suivre l'évolution des paramètres de maille par rapport à x . La figure 5.24 montre la dépendance par rapport à la teneur de Mn des composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous observons le même effet discuté précédemment pour les substitutions Fe et Co. Un rétrécissement anisotrope (par rapport à l'échantillon MnNb_2O_6) a été observé dans les paramètres de maille : $\Delta a/a = -0,027$, $\Delta b/b = -0,013$ et $\Delta c/c = -0,011$. Nous pouvons voir qu'il y a une variation linéaire des paramètres par rapport à x , suite à la loi

de Vegard. Le volume de l'échantillon $NiNb_2O_6$ est 5 % plus petit que pour le $MnNb_2O_6$.

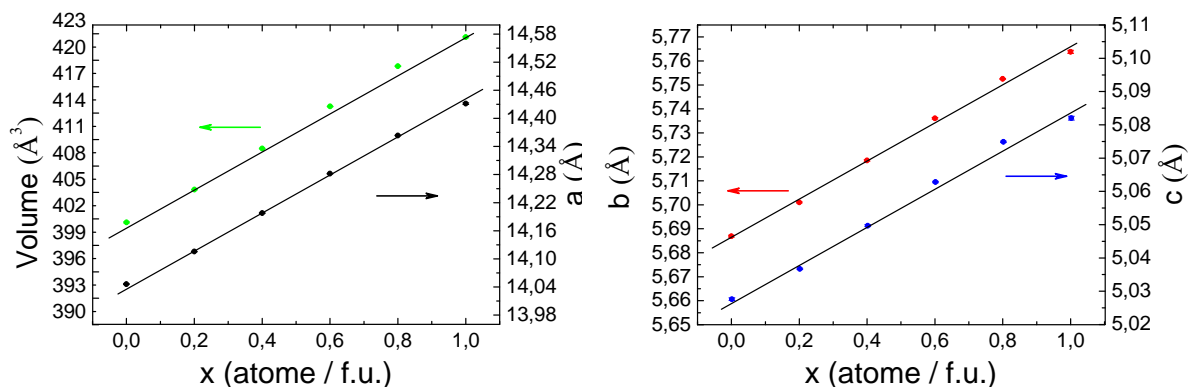


FIGURE 5.24 – Évolution du volume et des paramètres a , b , c de la maille, en fonction du x , des composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$.

Le tableau 5.9 montre les paramètres structuraux dérivés d'analyse de DRX à température ambiante pour les composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$: position atomique, paramètres de maille et facteurs d'accord de Rietveld. Lors de l'affinement les facteurs de déplacement atomique ont été bloqués à $B = 0,4, 0,5$ et $0,7 \text{ \AA}^2$ pour Nb, Mn/Ni et O, respectivement. Pour le $NiNb_2O_6$, les valeurs des paramètres de maille obtenues sont en accord avec la littérature [42].

Maintenant que nous avons présenté les trois séries, nous pouvons faire une comparaison des trois substitutions. À partir du travail de Shannon et Prewitt [106, 107], nous obtenons les tailles des cations : $Mn^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$; $Fe^{2+} - 0,78 \text{ \AA}$; $Co^{2+} - 0,75 \text{ \AA}$; $Ni^{2+} - 0,69 \text{ \AA}$. L'évolution des paramètres que nous avons reportée est en accord avec ces résultats. En effet, dans le cas de la substitution Mn-Fe, la réduction du volume a été de 2,2 % puis de 3,5 %, pour le système Mn-Co et de 5,2 % pour celui Mn-Ni.

TABLEAU 5.9 – Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction de rayons X à la température ambiante et affinement Rietveld pour les composés $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,4 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Ni} = 0,5 \text{ \AA}^2$ et $B_O = 0,7 \text{ \AA}^2$.

$x \Rightarrow$		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Mn/Ni	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,156(3)	0,158(1)	0,165(2)	0,172(2)	0,176(2)	0,18(1)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	x	0,1583(4)	0,1597(2)	0,1604(2)	0,1613(2)	0,1619(2)	0,162(6)
	y	0,3177(8)	0,3194(5)	0,3201(5)	0,3202(5)	0,3197(6)	0,318(8)
	z	0,742(2)	0,750(2)	0,752(2)	0,755(1)	0,757(1)	0,760(1)
O(1)	x	0,099(2)	0,098(1)	0,099(2)	0,098(1)	0,099(1)	0,102(1)
	y	0,401(7)	0,404(4)	0,408(4)	0,406(4)	0,408(4)	0,41(2)
	z	0,431(8)	0,423(5)	0,4279(5)	0,429(5)	0,438(5)	0,44(5)
O(2)	x	0,081(2)	0,080(1)	0,079(1)	0,082(1)	0,082(1)	0,083(6)
	y	0,127(7)	0,124(4)	0,120(4)	0,114(4)	0,118(4)	0,12(7)
	z	0,885(2)	0,913(5)	0,916(5)	0,909(5)	0,904(5)	0,88(8)
O(3)	x	0,255(3)	0,257(2)	0,255(2)	0,256(2)	0,256(2)	0,25(3)
	y	0,115(7)	0,122(4)	0,129(4)	0,129(4)	0,129(4)	0,12(7)
	z	0,584(8)	0,583(5)	0,589(5)	0,585(4)	0,586(4)	0,58(6)
a (Å)		14,046(1)	14,1155(6)	14,1977(8)	14,2819(7)	14,3636(6)	14,431(5)
b (Å)		5,6869(4)	5,7010(2)	5,7185(3)	5,7361(3)	5,7525(2)	5,763(8)
c (Å)		5,0276(4)	5,0367(2)	5,0497(3)	5,0628(2)	5,0749(2)	5,082(1)
vol. (Å ³)		401,60(5)	405,32(3)	409,99(4)	414,76(3)	419,33(3)	423,2(3)
R_{wp} (%)		11,6	16,4	15,8	15,4	15,8	15,2
R_B (%)		9,3	4,5	5,0	4,7	4,2	4,8

5.3.2 Diffraction neutronique

Les échantillons qui s'ordonnent magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,8$ et $0,2$)

Des mesures de diffraction neutronique ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) ont été effectuées à la fois à 1,5 et à 20 K. Nous avons observé que les échantillons riches en Mn et Ni, c'est-à-dire, $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$ et $Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$ présentent un état ordonné. Les figures 5.25(a) et 5.25(b) montrent les diffractogrammes neutroniques avec l'affinement Rietveld pour l'échantillon $Mn_{0,8}Fe_{0,2}Nb_2O_6$, ceci à 20 et 1,5 K. Les positions de Bragg observées se sont révélées correspondre au groupe d'espace de la columbite : $Pbcn$. Pour la mesure faite à $T < T_N$, il est possible d'observer des pics de Bragg supplémentaires liés à la structure magnétique. La structure magnétique est

commensurable avec le réseau à cette température et présente un vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. Un schéma comparatif des vecteurs de propagation et des structures est montré dans la figure 5.28.

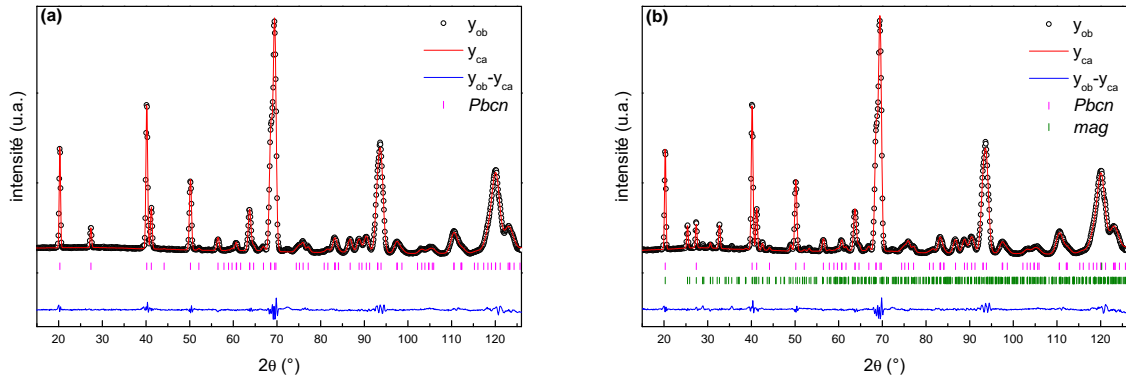


FIGURE 5.25 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 26 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique correspondant au vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

L'échantillon riche en Ni : $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$ a présenté une structure magnétique caractérisée par deux vecteurs de propagation $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ et $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$. Ce résultat rappelle ce qui a été observé pour l'échantillon pur de Ni, $NiNb_2O_6$ [35]. Les affinements de Rietveld, pour des mesures de $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$ faites à 20 et 1,5 K, sont montrés dans la figure 5.26. L'insert dans la figure 5.26 (b) met l'accent sur le domaine angulaire où les pics plus intenses sont liés à la structure magnétique. À partir de l'affinement de DN nous avons réalisé que 75,5 % de l'échantillon s'ordonne avec $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$, et 24,5 % avec $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$. Il est intéressant de noter que Heid *et al.* [35] ont étudié le composé pur $NiNb_2O_6$ et ont trouvé des proportions très différentes pour les deux mêmes vecteurs de propagation : 21 % pour $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$, et 79 % pour le $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$. La figure 5.27 présente la structure cristalline avec les chaînes en zigzag. Il est intéressant de remarquer que les composés avec Ni, Co et Fe dans le site A présentent des chaînes ferromagnétiques le long de l'axe c . Au contraire, comme il a déjà été discuté, le Mn forme des chaînes antiferromagnétiques, voir la figure 4.7.

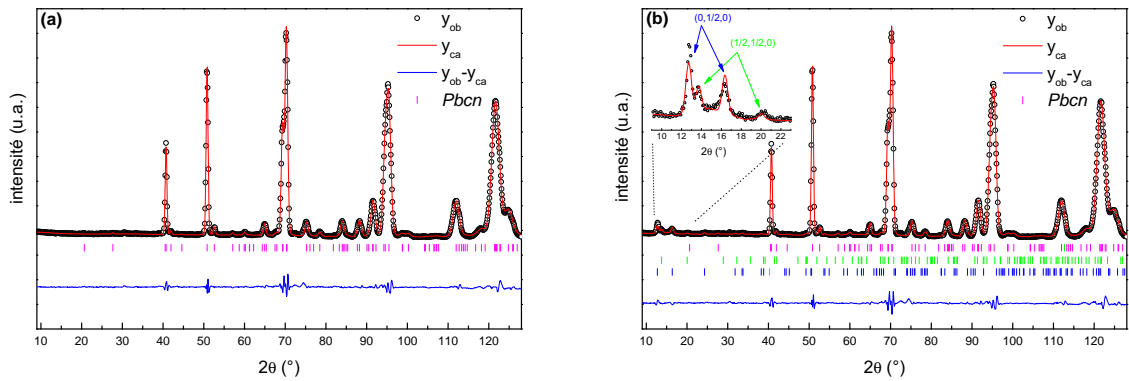


FIGURE 5.26 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à (a) 20 et (b) 1,5 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) pour $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaire correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique correspondant au vecteur de propagation $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ et la troisième correspond au $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$. L'insert dans la figure (b) met l'accent sur le domaine angulaire où les pics sont liés à la structure magnétique. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

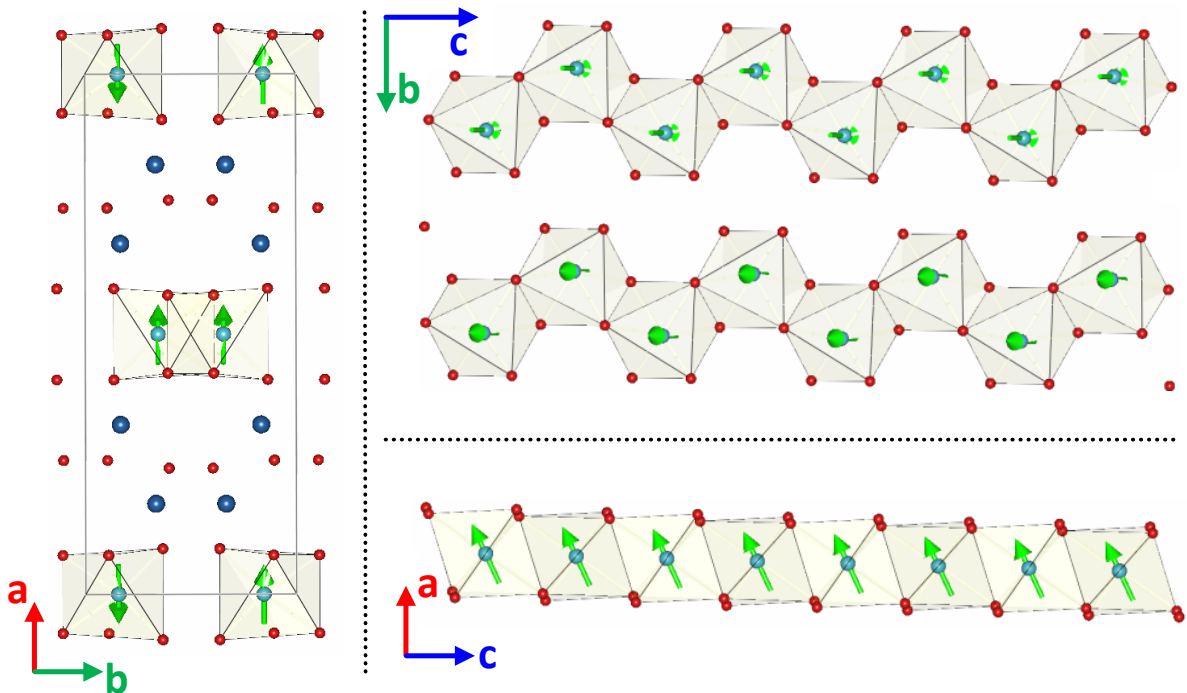


FIGURE 5.27 – Chaînes ferromagnétiques en zig-zag formées par des octaèdres de (Mn/Ni) le long de l'axe c pour l'échantillon $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Il est intéressant de remarquer que les composés avec Ni, Co et Fe dans le site A présentent des chaînes ferromagnétiques le long de l'axe c , contrairement au cas de Mn occupant le site A , qui forme des chaînes antiferromagnétiques (voir la figure 4.7).

Nous signalons que le composé avec des vecteurs de propagation $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ présente des plans ferromagnétiques parallèles au plan ab . C'est le cas représenté dans la figure 5.27 pour le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous observons que les moments magnétiques sont couplés comme + + + +. Les plans ferromagnétiques sont similaires à ceux qui ont été observés pour le composé MnNb_2O_6 qui présente les chaînes du type + - + - (comparer avec la figure 4.7). Il est intéressant que même avec des configurations magnétiques très différentes, les composés possèdent la similarité de plans ferromagnétiques parallèles au plan ab .

La figure 5.28 montre un schéma comparatif des vecteurs de propagation qui ont été observés pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Le plan ab est montré et une des chaînes en zig-zag est soulignée afin de la comparer avec la maille voisine. Les chaînes sont le long de l'axe c . La figure (a) présente le vecteur de propagation $k = (0, 0, 0)$. Nous pouvons vérifier que la chaîne qui appartient à la maille voisine selon a présente exactement la même configuration. Selon b nous observons un cas similaire. Une fois que la structure magnétique est en phase avec la structure nucléaire, le vecteur de propagation qui la caractérise est $(0, 0, 0)$. Les structures qui présentent un $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$, schématisées dans la figure (b), changent la configuration de la chaîne voisine selon b . Ceci est indiqué en rouge. Selon a , après une translation, la même configuration est observée. Comme deux translations successives sont nécessaires selon b pour récupérer la configuration, le vecteur de propagation caractérisant la structure magnétique est $(0, \frac{1}{2}, 0)$. Le troisième exemple schématisé dans la figure 5.28 présente la caractéristique discutée avec le vecteur $(0, \frac{1}{2}, 0)$, excepté que dans la direction a , il faut également faire deux translations dans le but de récupérer la même configuration. Ceci est indiqué en rouge dans la figure. Tout cela donne un vecteur de propagation $k = (\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$.

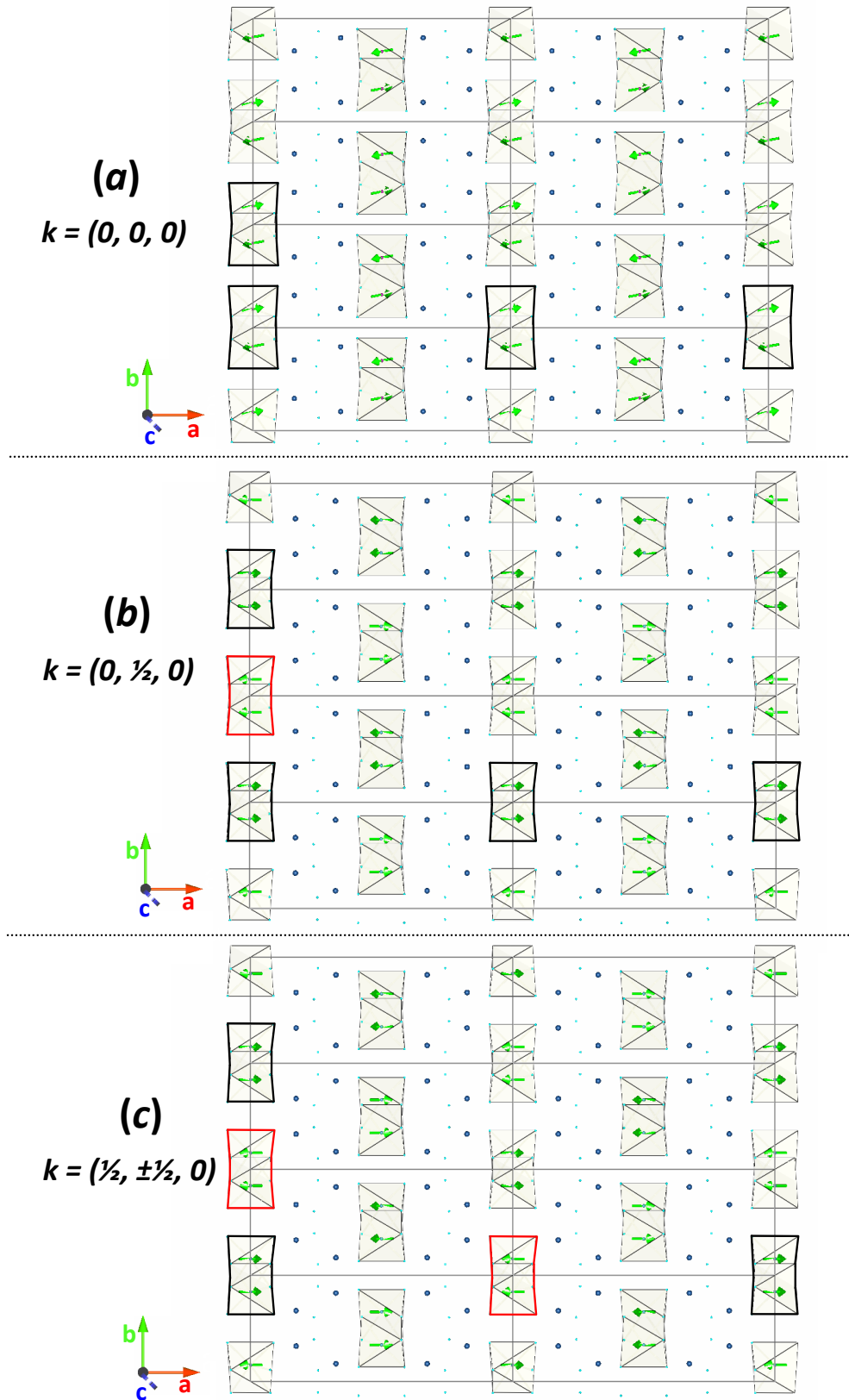


FIGURE 5.28 – Schéma des configurations antiferromagnétiques des moments magnétiques des échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pour différents vecteurs de propagation. (a) $k = (0, 0, 0)$ pour le composé $\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et (b) $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et (c) $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ pour le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

TABLEAU 5.10 – Paramètres structuraux obtenus à partir de diffraction neutronique à la température indiquée à partir l’affinement Rietveld pour les composés $Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$ et $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$. $B_{Nb} = 0,6 \text{ \AA}^2$, $B_{Mn/Ni} = 0,7 \text{ \AA}^2$ et $B_O = 0,8 \text{ \AA}^2$.

$Temp. \Rightarrow$		$Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$		$Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$	
		26 K	1,5 K	20 K	1,5 K
Mn/Ni	x	0	0	0	0
	y	0,218(9)	0,188(4)	0,158(3)	0,175(7)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	x	0,1608(3)	0,1608(1)	0,1711(7)	0,173(1)
	y	0,3191(8)	0,322(1)	0,319(2)	0,330(4)
	z	0,757(3)	0,756(4)	0,749(3)	0,748(6)
O(1)	x	0,0970(4)	0,0972(5)	0,0890(9)	0,086(1)
	y	0,400(1)	0,405(2)	0,395(2)	0,366(3)
	z	0,433(2)	0,433(2)	0,416(3)	0,411(5)
O(2)	x	0,0813(4)	0,0809(5)	0,0711(7)	0,074(1)
	y	0,113(1)	0,114(2)	0,121(3)	0,111(5)
	z	0,905(2)	0,906(2)	0,897(3)	0,930(4)
O(3)	x	0,2561(5)	0,2559(9)	0,253(1)	0,259(2)
	y	0,128(1)	0,1274(9)	0,124(2)	0,102(5)
	z	0,584(2)	0,585(2)	0,565(2)	0,591(6)
a (Å)		14,342(2)	14,3446(9)	14,103(2)	14,095(3)
b (Å)		5,7449(4)	5,7447(2)	5,6958(5)	5,6912(6)
c (Å)		5,0688(4)	5,0686(9)	5,0328(4)	5,0268(5)
vol. (Å ³)		417,66(6)	417,68(3)	404,29(8)	403,2(1)
R_{wp} (%)		6,8	4,7	6,4	6,0
R_B (%)		3,2	3,1	2,3	2,1
R_M (%)		-	11,8	-	21,6
m_x (μ_B)		-	0,2(1)	-	0,67(5)
m_y (μ_B)		-	0,4(1)	-	0
m_z (μ_B)		-	2,21(2)	-	1,48(3)
μ (μ_B)		-	2,2(1)	-	1,63(5)

Les échantillons qui ne s'ordonnent pas magnétiquement à 1,5 K ($x = 0,6$ et $0,4$)

Les composés possédant des compositions intermédiaires de Mn et Ni ne présentent pas d'ordre magnétique à 1,5 K. Nous avons fait une étude similaire dans le cas des échantillons de Mn-Fe et Mn-Co, en utilisant le modèle de Bertaut. La figure 5.29 montre le signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température, c'est-à-dire, la différence entre les diffractogrammes obtenus à 20 et 1,5 K pour les échantillons avec $x = 0,4$ et $0,6$.

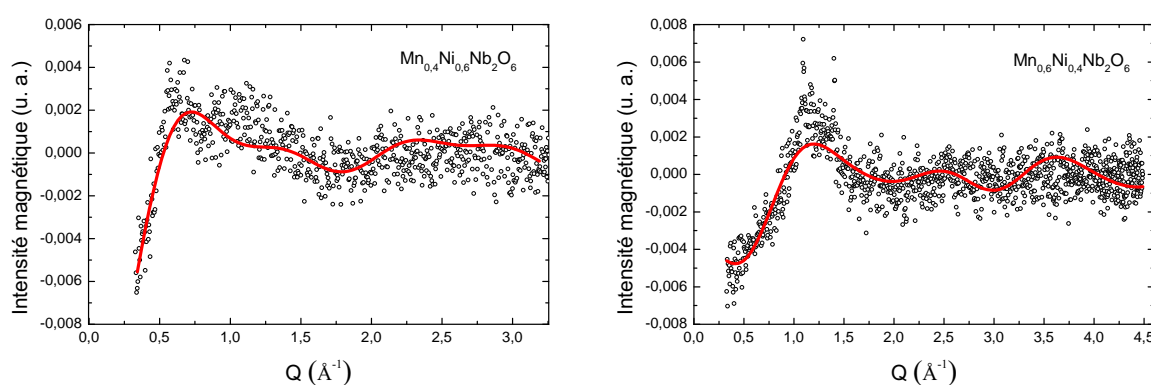


FIGURE 5.29 – Signal de diffusion diffuse d'origine magnétique obtenu à basse température par différence entre les diffractogrammes obtenus à 20 et 1,5 K. La ligne continue correspond à un ajustement avec le modèle de Bertaut pour obtenir les corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne présentent pas un état magnétiquement ordonné.

Les paramètres obtenus de l'analyse de corrélations à courtes distances sont montrés dans le tableau 5.11. Il est intéressant de remarquer que les atomes de Mn présentent une tendance à se coupler antiferromagnétiquement entre eux dans les chaînes ($x = 1$ et $0,2$). Au contraire, les atomes de Ni, comme nous en avons discuté auparavant, se couplent et forment des chaînes ferromagnétiques ($x = 0$ et $0,8$). Les composés avec des proportions intermédiaires de Mn et Ni reflètent cette caractéristique. Pour $x = 0,4$ il y a une probabilité majeure de trouver des paires Ni-Ni dans une chaîne, donc le premier coefficient présente un signe positif, contrairement au cas où $x = 0,6$, qui présente une majorité de Mn, et une plus grande probabilité de paires Mn-Mn. Les autres coefficients sont en accord avec une chaîne antiferromagnétique pour $x = 0,6$ et ferromagnétique pour $x = 0,4$. Dans les deux cas, les chaînes sont antiferromagnétiques entre elles, ce qui se reflète dans les signes négatifs des coefficients obtenus pour les voisins à une distance d_2 .

TABLEAU 5.11 – Paramètres obtenus à partir de l'analyse des corrélations magnétiques à courtes distances pour les échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne s'ordonnent pas magnétiquement. Le signal de diffusion diffuse analysé est d'origine magnétique obtenu à basse température.

Échantillon	Corrélation relative <i>spin-spin</i> - $c_i\Gamma_i(10^{-3})$				
$\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1,1	-8,9	5,5	-5,7	-6,1
$\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-4,5	-8,2	3,9	3,3	2,2
Distances typiques (Å)	3,07	4,71	5,06	5,73	7,70
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5

5.3.3 Mesures magnétiques

Susceptibilité magnétique

Dans la figure 5.30 sont présentées les courbes de susceptibilité magnétique des échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ enregistrées sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T. Nous voyons que tous les échantillons, sauf quand $x = 0,4$ et $0,6$, présentent un maximum suivi d'une diminution de la susceptibilité.

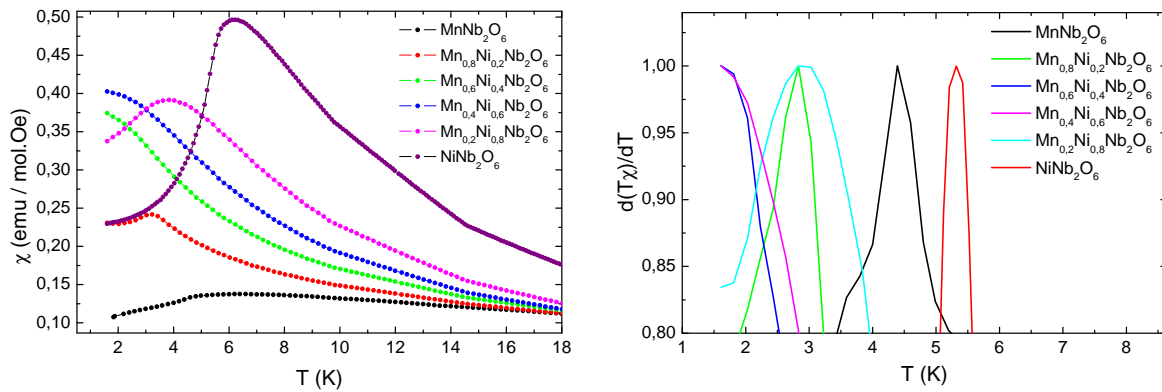


FIGURE 5.30 – Susceptibilité magnétique et dérivée du produit χT en fonction de la température des composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.

Dans le tableau 5.12 sont montrés les températures de Néel et le moment magnétique effectif pour les échantillons de la série $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, obtenus à partir de l'ajustements de Curie-Weiss de l'inverse de la susceptibilité. Les composés avec un mélange de Ni et Mn ont présenté des températures d'ordre plus basses que les composés purs, environ 2,8 K ; le NiNb_2O_6 présente une température de Néel de 5,3 K. Dans la littérature sont reportées, selon

les auteurs, les valeurs de 5,1 K [30], 5,7 K [9, 35] et 6 K [42, 124]. Tous les composés, sauf le NiNb_2O_6 , ont présenté une température de Curie-Weiss θ_{CW} négative, indiquant des corrélations antiferromagnétiques dominantes. Signalons que l'accroissement de la teneur en nickel provoque une réduction de la valeur négative de θ_{CW} , ce qui traduit sans doute la réduction progressive des interactions AF de ces chaînes. Par ailleurs le changement de signe de θ_{CW} observé pour les teneurs riches en Ni est la conséquence de paires Ni-Ni dans la chaîne.

TABLEAU 5.12 – Paramètres obtenus à partir de la loi de Curie-Weiss et température d'ordre des échantillons de la série $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Échantillon	T_N (K)	θ_{CW} (K)	C (emuK/molOe)	μ_{eff} (μ_B)
MnNb_2O_6	4,4	-24,5	4,8	6,2
$\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2,8	-20,2	4,0	5,7
$\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-14,0	3,4	5,2
$\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	-	-12,1	2,8	4,7
$\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2,9	-8,8	2,2	4,2
NiNb_2O_6	5,3	11,3	1,3	3,3

Il est intéressant de faire une comparaison entre tous les échantillons déjà étudiés du point de vue de la frustration magnétique. L'ordre se produit en dessous d'une température critique T_c , cette température peut être la température de Néel ou la température de Curie. Il y a une compétition entre l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques et les fluctuations thermiques, lorsque l'interaction devient plus importante, le système s'ordonne. Quand l'arrangement spatial des atomes ne permet pas de satisfaire simultanément toutes les interactions, le système présente de la frustration géométrique. L'indice de frustration est défini par [125] :

$$f = \frac{-\theta_{CW}}{T_c}, \quad (5.3)$$

c'est-à-dire le rapport entre les températures de Curie-Weiss et d'ordre magnétique.

Pour des systèmes où l'ordre n'est pas atteint et il y a de la frustration, l'indice f est plus grand que pour ceux qui s'ordonnent. Le système est considéré frustré quand le coefficient f est supérieur ou de l'ordre de 5 [99]. Dans les cas de l'absence de transition, l'indice f tend vers l'infini. Les indices de frustration, pour tous les échantillons qui ont présenté l'ordre, sont montrés dans le tableau 5.13.

TABLEAU 5.13 – Température de Néel et de Curie-Weiss et l'indice de frustration f pour divers échantillons AB_2O_6 .

Échantillon	T_N (K)	θ_{CW} (K)	$f = \theta_{CW} /T_N$
$MnNb_2O_6$	4,4	-24,5	5,6
$MnV_2O_6^*$	4,7	-24,6	5,2
$FeNb_2O_6$	4,3	8,9	2,1
$CoNb_2O_6$	2,9	3,9	1,3
$NiNb_2O_6$	5,3	11,3	2,1
$Mn_{0,8}Fe_{0,2}Nb_2O_6$	2,4	-19,5	8,1
$Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$	2,8	-20,2	7,2
$Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$	2,9	-8,8	3,0

*Phase orthorhombique qui est présentée dans le chapitre 6.

Nous observons que les échantillons purs avec $A = Fe, Co$ et Ni , présentent des coefficients de frustration plus petits. Rappelons que ces matériaux présentent un couplage ferromagnétique dans les chaînes. Dans le cas des composés $MnNb_2O_6$ et MnV_2O_6 orthorhombique (qui est présenté dans le chapitre 6), qui présentent un couplage antiferromagnétique dans les chaînes, les indices de frustrations sont plus grands. Pour les échantillons avec un mélange de cations dans le site A , normalement, l'indice f est plus grand. C'est-à-dire que les systèmes avec des substitutions partielles dans le site A sont plus frustrés que les composés purs, par exemple, le composé $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$ présente l'indice $f = 3,0$ et le composé pur en Ni présente $f = 2,1$.

Ceci traduit la frustration interchaîne qui reflète la difficulté à satisfaire les interactions antagonistes AF entre les cations $Ni-Ni$ d'une part et Ferro entre les couples $Mn-Mn$ d'autre part.

Faisons une comparaison entre les échantillons avec un mélange de cations dans le site A . Les composés qui s'ordonnent avec des chaînes antiferromagnétiques, c'est-à-dire les riches en Mn : $Mn_{0,8}Fe_{0,2}Nb_2O_6$ et $Mn_{0,8}Ni_{0,2}Nb_2O_6$ présentent des indices de frustration plus grands comparés à celui qui présente un ordre du type ferromagnétique dans les chaînes : $Mn_{0,2}Ni_{0,8}Nb_2O_6$. Nous pouvons donc dire que la frustration est directement liée au type de couplage des atomes formant les chaînes et que dans les couplages antiferromagnétique les systèmes sont plus frustrés que dans les ferromagnétiques.

Mesures d'aimantation

La figure 5.31 présente les courbes d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées pour les composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous observons un comportement similaire à celui observé dans le cas de la substitution Mn-Fe et Mn-Co.

L'échantillon pur NiNb_2O_6 présente un comportement intermédiaire à celui observé pour MnNb_2O_6 et CoNb_2O_6 . Dans les mesures à 2 K, il y a une certaine résistance de la chaîne à changer d'orientation, cette inversion d'orientation de tous les *spins* d'une chaîne (*spin-flip*) sera caractérisée par une variation abrupte de la susceptibilité. Nous remarquons que cela se produit à un champ de $\mu_0 H = 1$ T pour le NiNb_2O_6 et 0,95 T pour le FeNb_2O_6 . Pour les échantillons avec Fe et Ni il y a une variation linéaire de l'aimantation et, après cela, les moments magnétiques commencent à tourner et à 6 T nous observons une saturation de l'aimantation. Le CoNb_2O_6 présente une transition abrupte à champ faible, proche de zéro. Ces caractéristiques peuvent être vues dans la figure 5.32, dans laquelle est montrée une comparaison entre les courbes d'aimantation isothermes à 2 K des échantillons ANb_2O_6 où $A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni .

Il est intéressant de discuter en terme d'anisotropie. Dans le cas extrême de MnNb_2O_6 , nous observons qu'il y a une faible anisotropie et les moments magnétiques se couplent fortement antiferromagnétiquement dans la chaîne. Ainsi il est difficile de vaincre ce couplage et ceci n'est pas réalisé même pour un champ de 10 T. L'autre extrême est le CoNb_2O_6 , où l'anisotropie est forte. Les moments magnétiques se couplent ferromagnétiquement dans la chaîne et, de nouveau, l'interaction entre les chaînes est faible. Il suffit alors d'un champ faible afin de faire tourner les chaînes ferromagnétiques de Co.

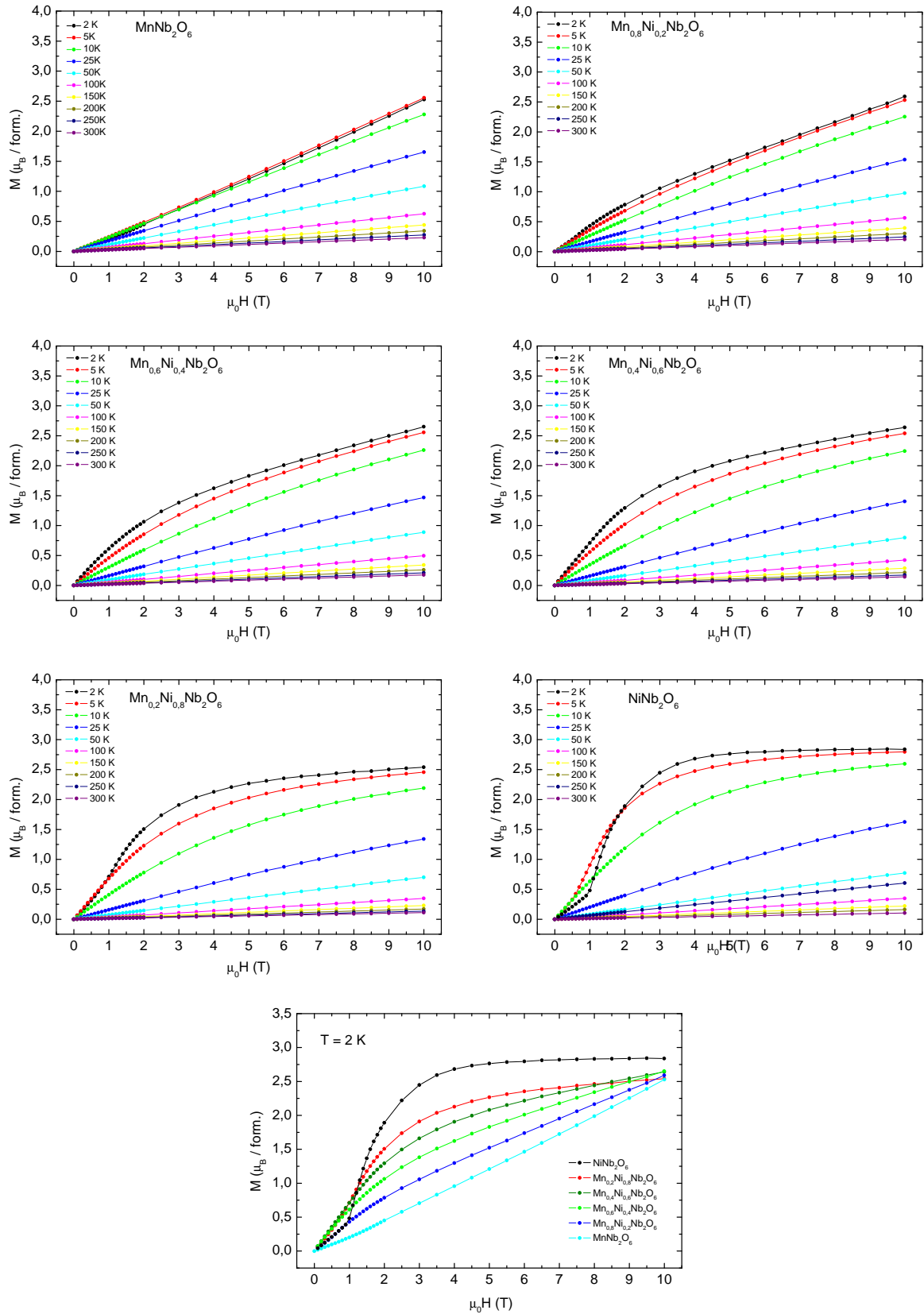


FIGURE 5.31 – Mesures d’aimantation isothermes des composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

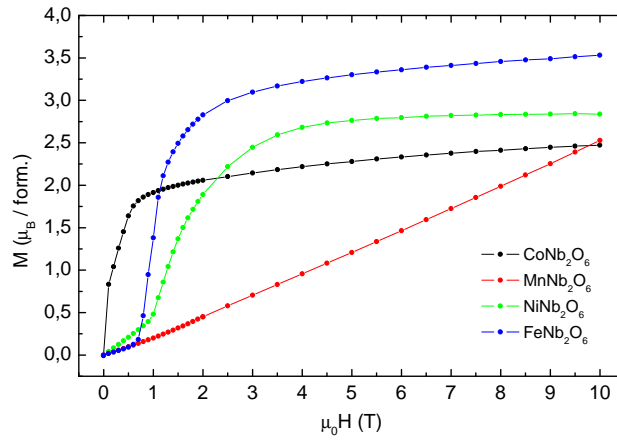


FIGURE 5.32 – Comparaison des mesures d’aimantation isothermes à 2 K des composés ANb_2O_6 où $A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni .

5.3.4 Mesures de chaleur spécifique

Dans la figure 5.33 sont montrées les courbes de C_p à basse température pour les composés $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les mesures ont été réalisées jusqu’à 1,8 K. L’évolution thermique de la chaleur spécifique est présentée pour chaque composé et comparée au composé non-magnétique isostructural ZnNb_2O_6 .

Nous observons que les composés purs MnNb_2O_6 et NiNb_2O_6 présentent des pics bien définis caractérisant l’état ordonné, respectivement à 4,4 et 5,6 K. La composition mixte $\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ présente aussi un pic, avec le maximum à environ 3,2 K. Il est intéressant de remarquer que la mise en ordre de $x = 0,8$ se produit à une température T_N plus basse que les composés purs. Les valeurs de températures de Néel déterminées à partir des mesures de chaleur spécifique sont en bon accord avec celles que nous avons estimées par mesures de susceptibilité magnétique. Pour les autres composés, avec des compositions intermédiaires de Fe et Ni, nous observons uniquement une large bosse, connue comme anomalie de Schottky.

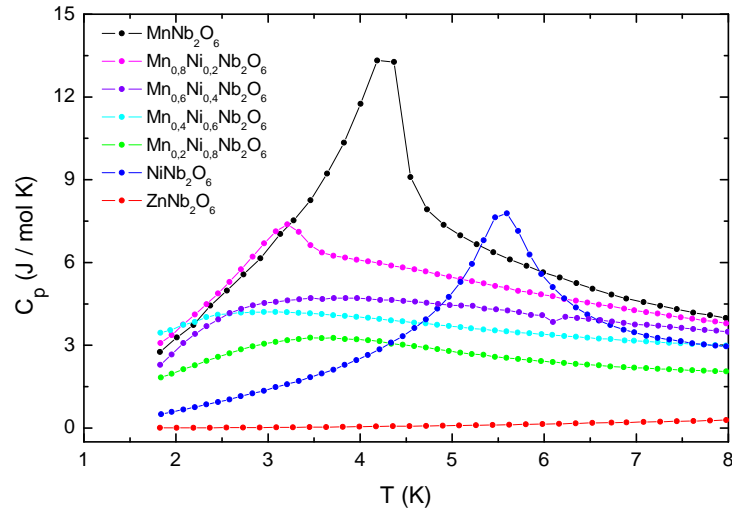


FIGURE 5.33 – Courbe de $C_p(T)$ des échantillons $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ à champ nul, ainsi que du composé isostructural ZnNb_2O_6 .

5.4 Conclusion partielle

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physiques des séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni . Nous avons présenté les résultats des composés dérivés par substitution des éléments magnétiques toujours dans la structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace $Pbcn$. Afin de jouer sur l'amplitude du moment magnétique mais aussi sur la taille du cation, nous avons produit trois séries : $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Les mesures de diffraction de rayons X à température ambiante ont montré que, pour toutes les valeurs de x , dans les trois séries étudiées, une seule phase a été observée. Ce résultat a été confirmé par diffraction neutronique. Nous avons observé des variations linéaires des paramètres de maille (la loi de Vegard) en fonction de la composition x . Par rapport au composé MnNb_2O_6 , les substitutions ont conduit à une réduction du volume de 2,2 % pour Mn-Fe, puis de 3,5 % pour le Mn-Co et de 5,2 % pour le Mn-Ni.

Le MnNb_2O_6 présente une structure magnétique caractérisée par un vecteur de propagation commensurable $k = (0, 0, 0)$ alors que les composés ANb_2O_6 avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni sont caractérisés par $k = (0, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$. Les échantillons riches en Mn ($x = 0,8$) ont présenté un état ordonné similaire au cas du composé MnNb_2O_6 , c'est-à-dire à chaînes anti-ferromagnétiques en zig-zag du type $+ - + -$ selon l'axe c . Les compositions des séries $x = 0,2$ ont présenté des états ordonnés avec les mêmes vecteurs de propagation que les échantillons

FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 et NiNb_2O_6 , respectivement. Sauf le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui n'a pas présenté de mise en ordre magnétique.

Quelques échantillons ne s'ordonnent pas à 1,5 K. Pour ceux-ci, nous avons fait une étude des corrélations à courtes distances en utilisant le modèle de Bertaut. Pour la substitution Mn-Fe, les composés ($x = 0,4$; $0,5$ et $0,6$) ont présentés des corrélations du type antiferromagnétiques, le signe de corrélations magnétiques observées entre premiers voisins est conforme à la structure magnétique de MnNb_2O_6 . Cela traduit la robustesse des interactions antiferromagnétiques intrachaînes entre premiers voisins et la conservation des signes des couplages en dépit de la substitution du Fe au Mn. Pour $x = 0,5$, nous pouvons supposer que les chaînes sont composées d'une alternance d'atome Fe et Mn. Comme les corrélations intrachaînes premiers voisins sont négatives, cela indique que les moments des atomes Mn et Fe qui se succèdent sont couplés antiferromagnétiquement. Ce résultat est très intéressant parce que dans le cas $x = 0,4$, ($\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$), nous nous attendions à une majorité des corrélations ferromagnétiques, une fois qu'il en y a 60 % de Fe. Nous pouvons déduire que la somme des corrélations AF Mn-Mn et Mn-Fe est supérieure à l'amplitude des corrélations Fe-Fe dans ce composé.

Dans la substitution Mn-Co et Mn-Ni, les corrélations entre les premiers voisins sont du type antiferromagnétiques pour les cas des composés riches en Mn et ferromagnétiques pour les riches en Co et Ni. Sauf le composé $\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, qui a présenté un signal beaucoup plus intense que pour $x = 0,4$ et $0,6$. Donc ce n'était pas possible de faire un ajustement avec le modèle de Bertaut. Pour cet échantillon nous pensons qu'il faut prendre aussi en compte une distance limite de corrélation. Le fait du signe être plus intense que pour les autres valeurs de x peut être lié à une mise en ordre magnétique à une température plus basse que 1,5 K.

Comme pour les chapitres précédents, nous avons utilisé les techniques de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique pour obtenir les températures d'ordre et faire des comparaisons. Les résultats obtenus par mesures d'aimantation sont en accord avec ceux de chaleur spécifique, qui pour les échantillons qui ne s'ordonnent pas, montrent une bosse large, connue comme anomalie Schottky.

Nous avons utilisé aussi la spectroscopie Mössbauer pour étudier l'environnement du Fe dans la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Dans la gamme de température étudié, tous les spectres sont caractérisés par un seul doublet symétrique, dont les paramètres hyperfins correspondent à Fe^{2+} en coordination octaédrique. Pour ces températures, les atomes de fer sont dans un état

paramagnétique. Les variations dans les déplacements isomériques et de la séparation quadripolaire des paramètres Mössbauer montrent des changements dans l'environnement moyen du Fe, de la distorsion octaédrique, quand x augmente. L'augmentation de QS du site A avec l'augmentation de la teneur en Fe est due à une diminution de la distorsion du site.

Quand l'arrangement spatial des atomes ne permet pas de satisfaire simultanément toutes les interactions, le système présente de la frustration. Les composés qui s'ordonnent ferromagnétiquement sont moins frustrés que ceux qui présentent ordre caractérisé par chaînes antiferromagnétiques. Les échantillons purs avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni (couplage ferromagnétique dans les chaînes), présentent des coefficients de frustration plus petits que les composés purs MnNb_2O_6 et MnV_2O_6 orthorhombiques (couplage antiferromagnétique). Les systèmes avec des substitutions partielles dans le site A sont plus frustrés que les composés purs. Ceux qui s'ordonnent avec des chaînes antiferromagnétiques présentent des indices de frustration plus grands comparés à celui qui présente un ordre du type ferromagnétique dans les chaînes. Le même comportement a été observé pour les échantillons purs.

Resumo do Capítulo 6:

Estudo das propriedades cristalinas dos polimorfos MnV_2O_6

Este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades estruturais e magnéticas dos polimorfos MnV_2O_6 . O objetivo é relacionar as propriedades físicas com as diferentes estruturas cristalinas.

Quando sintetizado à pressão ambiente, o MnV_2O_6 possui estrutura monoclínica com grupo de espaço $C2/m$, chamada de branerita [13, 50]. Em 540 °C este composto sofre uma transição estrutural do tipo branerita-pseudobranerita [48], assim chamada devido à grande semelhança entre as duas fases.

Apresentamos também um estudo de difração de raios-X ($\lambda = 0,37384 \text{ \AA}$) da amostra MnV_2O_6 monoclínica sob pressão. Isto nos permitiu obter a dependência dos parâmetros de rede e volume da cela unitária em função da pressão (na faixa de pressão ambiente até 21 GPa). Por meio destas análises, obtivemos os coeficientes de compressibilidade isotérmica $\kappa_T = 2,5 \cdot 10^{-3} (\text{GPa})^{-1}$ e o módulo de elasticidade $K = 406,5 \text{ GPa}$.

Quando submetido a um tratamento térmico sob altas pressões, o composto monoclínico sofre uma transição estrutural do tipo branerita-columbita [29]. A fase columbita é caracterizada por uma estrutura cristalina ortorrômbica de grupo de espaço $Pbcn$. Existem estudos na literatura sobre esta transição de fase, mas nenhum sobre as propriedades magnéticas do MnV_2O_6 na forma ortorrômbica. Uma vez que a estrutura ortorrômbica possui cadeias ao longo do eixo c , este material, como esperado, apresenta o magnetismo de baixa dimensionalidade, descrito a seguir.

Apresentamos aqui as propriedades desta fase estabilizada em altas pressões e uma

comparação direta com o polimorfo MnV_2O_6 monoclinico e, ainda, uma comparação com o composto isoestrutural MnNb_2O_6 .

Foram realizadas medidas de difração de raios-X à temperatura ambiente e difração de nêutrons ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) em temperaturas acima e abaixo da temperatura de Néel. O estado ordenado da fase monoclinica é caracterizado por uma estrutura magnética antiferromagnética com vetor de propagação comensurável $k = (0, 0, 1/2)$. É interessante o fato que mesmo pertencendo à família AB_2O_6 , este composto não apresenta magnetismo em baixa dimensionalidade [13], passando do estado paramagnético ao ordenado em aproximadamente 19 K.

Abaixo da temperatura de ordem, em torno de 4,7 K, o MnV_2O_6 ortorrômbico apresenta uma estrutura magnética caracterizada pelo vetor de propagação comensurável $k = (0, 0, 1/2)$. Nesta configuração, os momentos magnéticos, de aproximadamente $3,7 \mu_B$, estão acoplados antiferromagneticamente nas cadeias de octaedros em zig-zag ao longo do eixo c , na seguinte forma $+- -$. Devido ao grande valor de *spin*, $S = 5/2$ do Mn^{2+} e contribuição angular nula ($L = 0$), é esperada fraca anisotropia magnetocristalina.

Nas medidas de susceptibilidade, realizadas com campo aplicado de 0,5 T, observamos que o MnV_2O_6 ortorrômbico apresenta as características de magnetismo de baixa dimensionalidade, que são:

- um aumento suave da susceptibilidade à medida que a temperatura diminui;
- um máximo χ_{max} alargado;
- um ponto de inflexão ligeiramente abaixo de χ_{max} caracterizando a T_N .

A susceptibilidade magnética em função da temperatura apresenta um comportamento do tipo Curie-Weiss, com temperaturas θ_{CW} de, respectivamente, 0,89, -24,6 e -24,5 K para os compostos MnV_2O_6 monoclinico, ortorrômbico e MnNb_2O_6 . O valor esperado do momento magnético para o Mn^{2+} , que se encontra no estado ${}^6S_{5/2}$, é de aproximadamente $\mu = 5,92 \mu_B$ ($g = 2$; $L = 0$). Temperaturas negativas são indício de correlações antiferromagnéticas dominantes no estado paramagnético, ao passo que θ_{CW} positivas estão relacionadas com correlações ferromagnéticas. Para o MnV_2O_6 ortorrômbico, a temperatura θ_{CW} negativa está associada à existência das interações antiferromagnéticas tanto intra quanto intercadeias.

Medidas de magnetização isotérmica foram realizadas em temperaturas acima e abaixo de T_N . Para $T > T_N$ o comportamento é típico de um material paramagnético, não apresentando saturação mesmo em 10 T. Em Para $T < T_N$, não são observadas transições abruptas, o que é coerente com a ausência de anisotropia magnética.

Foram realizadas medidas de calor específico (C_p) no intervalo 1,8 - 300 K. Estas curvas mostram a transição entre o estado magneticamente desordenado a ordenado por meio de um pico em T_N . As temperaturas de ordenamento são respectivamente 4,4, 4,7, 19 K para as fases MnNb_2O_6 e MnV_2O_6 ortorrômbica e monoclinica.

Chapitre 6

Étude des propriétés physiques des polymorphes MnV_2O_6

Ce chapitre est dédié aux propriétés physiques des polymorphes MnV_2O_6 . À pression ambiante le matériau cristallise dans la structure monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. Nous allons préparer ce composé dans une structure cristalline plus symétrique que la structure habituelle, c'est-à-dire orthorhombique $Pbcn$ afin d'étudier l'effet de la structure sur le comportement magnétique.

Nous reportons les propriétés structurales et les propriétés magnétiques, obtenues par diffraction de rayons X et neutronique. Nous présentons également les résultats de mesures de chaleur spécifique qui nous ont aidé à déterminer les températures d'ordre et ont permis une comparaison avec celles des mesures d'aimantation.

En complément, nous avons effectué la diffraction de rayons X sous hautes pressions à température ambiante de la phase monoclinique afin d'étudier la dépendance en pression des paramètres de maille.

Enfin nous analysons ces résultats à la lumière de la connaissance de la phase MnNb_2O_6 afin de comparer l'effet de l'élément B (Nb/V) et l'effet de la structure cristalline sur les propriétés physiques des composés $\text{Mn}B_2\text{O}_6$.

6.1 Étude expérimentale du composé MnV_2O_6 monoclinique

6.1.1 Diffraction de rayons X à pression ambiante

Quand il est synthétisé selon une condition normale de pression, c'est-à-dire à pression ambiante, le MnV_2O_6 présente une structure cristalline monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. La figure 6.1 montre le diffractogramme de rayons X avec l'affinement de Rietveld.

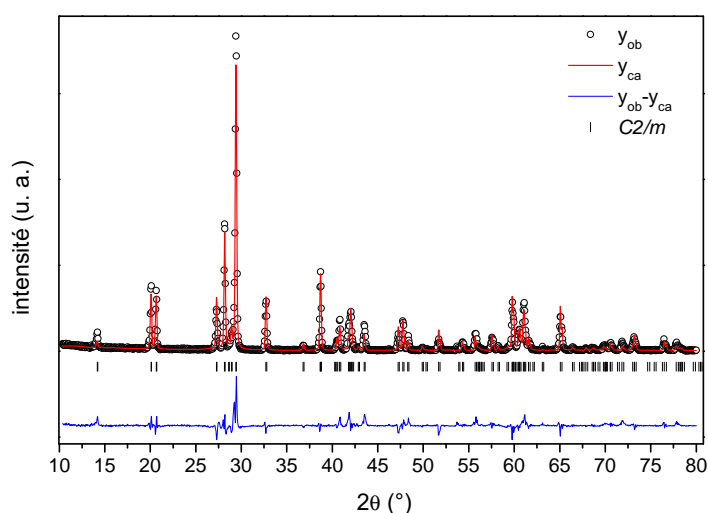


FIGURE 6.1 – Diagramme de rayons X de l'échantillon MnV_2O_6 . La série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction correspondant au groupe d'espace $C2/m$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas.

Il faut mentionner que pour l'affinement de Rietveld nous avons considéré l'existence d'orientation préférentielle, les cristallites présentent une forme plate, c'est-à-dire des disques ayant un diamètre de 5-8 μm et d'épaisseur 500 nm [50]. Les cristallites ne s'orientant pas d'une façon aléatoire, l'usage d'orientation préférentielle est justifié. Le tableau 6.1 résume les paramètres obtenus à partir de l'affinement Rietveld, montré dans la figure 6.1.

Le composé MnV_2O_6 présente une structure du type brannerite jusqu'à 540 °C [48]. Pour des températures plus hautes, le composé possède une structure inconnue, dit pseudo-brannerite [48].

Les paramètres du réseau obtenus dans ce travail par DRX (tableau 6.1), sont conformes à la littérature pour le MnV_2O_6 [13, 48, 50].

TABLEAU 6.1 – Positions atomiques de MnV_2O_6 monoclinique $C2/m$ obtenues par affinement Rietveld et diffraction de rayons X à température ambiante.

Élément	xyz	position atomique
Mn	x	0
	y	0
	z	0
V	x	0,3070(9)
	y	0,5
	z	0,354(2)
O(1)	x	0,148(3)
	y	0,5
	z	0,115(7)
O(2)	x	0,464(3)
	y	0,5
	z	0,272(6)
O(3)	x	0,190(3)
	y	0,5
	z	0,564(8)
a (Å)		9,306(1)
b (Å)		3,5336(6)
c (Å)		6,753(1)
β (°)		112,562(8)
vol. (Å ³)		205,11(6)
R_{wp} (%)		25,6
R_B (%)		15,4

La figure 6.2 montre un schéma de la structure cristalline du composé MnV_2O_6 monoclinique. D'un point de vue structural, la brannerite MnV_2O_6 est caractérisée par un réseau d'oxygènes cubique compact distordu [51]. Dans cette configuration, les ions Mn^{2+} et V^{5+} sont octaédriquement coordonnés par l'oxygène, figures 6.2 (a) et (b). Par contre, les V^{5+} ont une coordination octaédrique irrégulière, c'est-à-dire qu'une des liaisons V-O est beaucoup plus longue que les autres, et la coordination du V^{5+} est souvent étiquetée comme 5+1 [29, 48]. Les octaèdres de VO_6 partagent un coin en zig-zag et forment des couches infinies, parallèles aux plans (100) [126], comme le montre la figure 6.2 (c). Les octaèdres MnO_6 forment des chaînes infinies du type rutilé le long de l'axe b , les chaînes sont montrées dans la figure 6.2 (d).

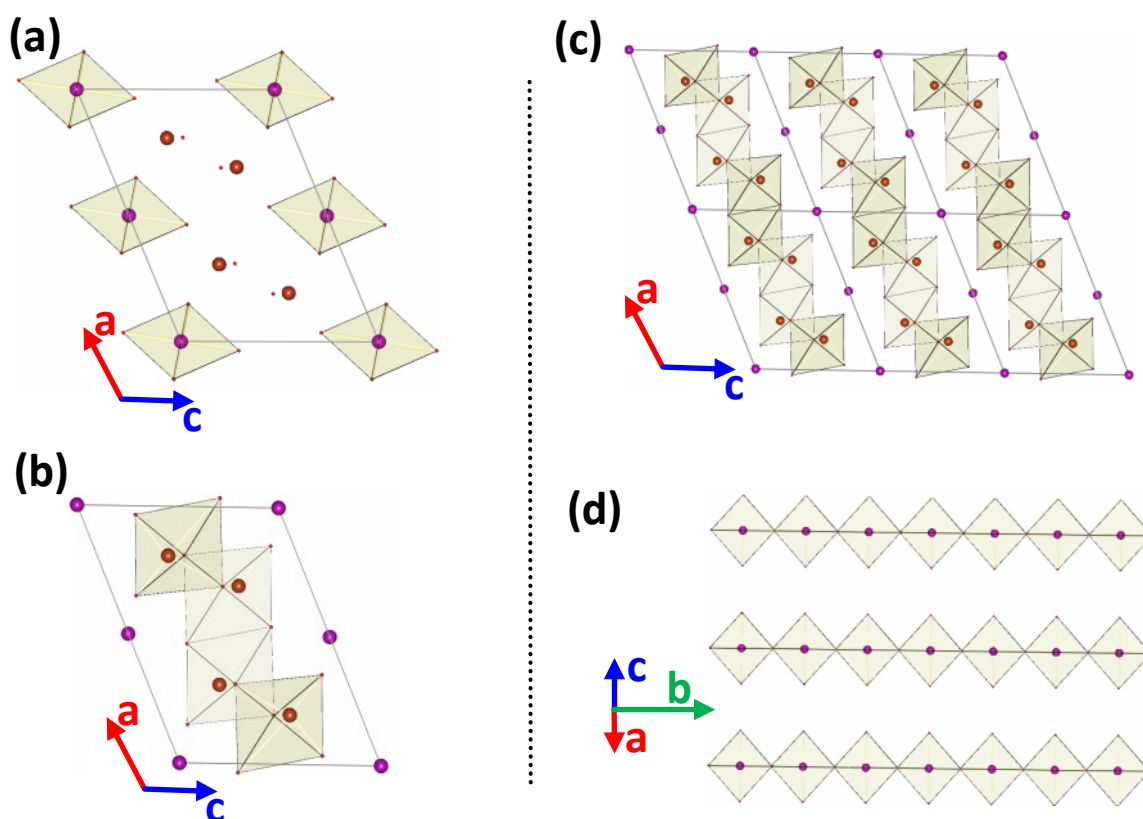


FIGURE 6.2 – Structure cristalline de MnV_2O_6 monoclinique. Nous soulignons les octaèdres de Mn (a) et les octaèdres de V (b). La figure (c) montre les couches infinies parallèles aux plans (100) ; la figure (d) montre les chaînes du type rutile le long de l'axe b .

6.1.2 Diffraction de rayons X sous hautes pressions

Grâce à la diffraction de rayons X nous pouvons déterminer la dépendance des paramètres de maille avec la pression. La figure 6.3 montre cette dépendance en pression des paramètres de maille pour le composé MnV_2O_6 monoclinique. Des mesures de diffraction de rayons X ($\lambda = 0,37384 \text{ \AA}$) ont été réalisées sur la ligne de lumière PSICHÉ au Synchrotron SOLEIL, à L'Orme des Merisiers. Nous observons une contraction anisotrope de la cellule unitaire qui se produit principalement le long de l'axe c , d'environ 4,2% à 21 GPa. Selon les autres axes, la variation a été de 0,4% pour l'axe a et d'environ 1% pour le b . À partir des données, nous pouvons calculer le volume et finalement obtenir le coefficient de compressibilité isotherme du matériau κ_T :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (6.1)$$

où V_0 est le volume initial. À 21 GPa le volume de la cellule est réduit de 5,1 %. La compressibilité est $\kappa_T = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (GPa)}^{-1}$ et le module d'élasticité isostatique ($K=1/\kappa_T$) : $K = 406,5 \text{ GPa}$.

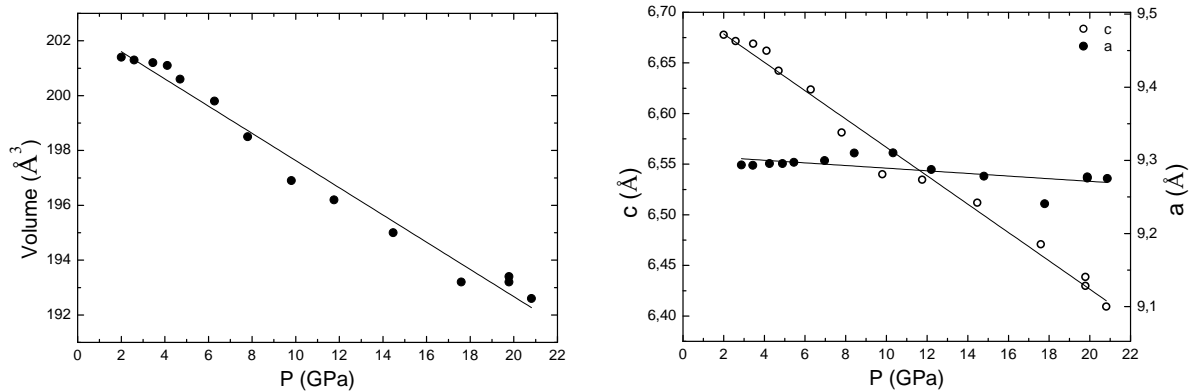


FIGURE 6.3 – Pression-dépendance des paramètres de maille de MnV_2O_6 monoclinique ($\lambda = 0,373840 \text{ \AA}$ - ligne de lumière PSICHÉ / Synchrotron SOLEIL).

6.1.3 Diffraction neutronique

Des études de diffraction neutronique de la phase MnV_2O_6 monoclinique selon group de space $C2/m$, à température ambiante et à basse températures, ont été réalisé par Kimber *et al.* [13]. À des températures plus basses que T_N , le composé présente la même structure cristalline qu'à température ambiante. La mise en ordre est caractérisé par une structure magnétique antiferromagnétique et un vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. Dans cette configuration, les atomes de Mn en $(0, 0, 0)$ portent des *spins* couplés antiparallèlement aux atomes en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et sont alignés selon l'axe b . Nous avons aussi effectué une étude par diffraction neutronique de la structure magnétique de MnV_2O_6 monoclinique ce qui nous a permis de confirmer le vecteur de propagation qui permet l'indexation de tous les pics de Bragg observés. Nous ne détaillerons pas cette étude ici puisque la structure magnétique a été publié par ailleurs.

Afin d'étudier la transition brannerite-pseudobrannerite, nous avons réalisé des mesures de diffraction neutronique à hautes températures. Les DN pour l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique ont été enregistrés entre la température ambiante et $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et sont montrés dans la figure

6.4. Il est possible de noter qu'à 540 °C se produit une transition structurale, où certains pics apparaissent pendant que d'autres disparaissent.

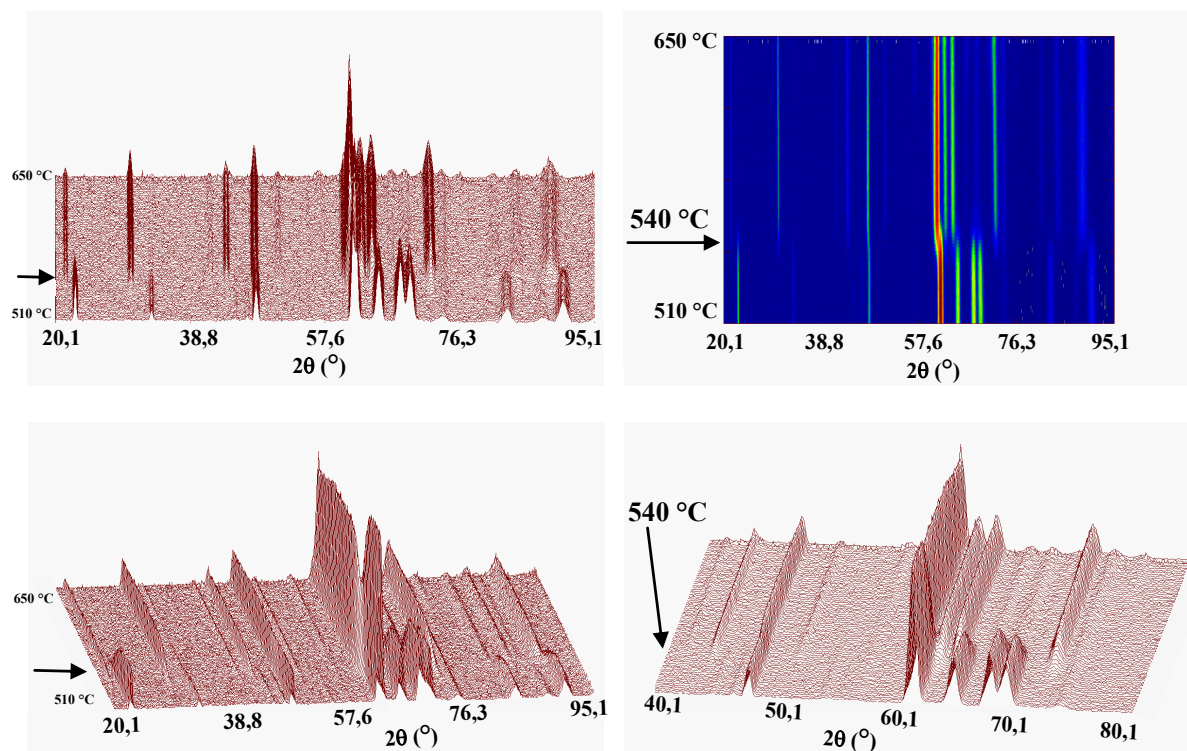


FIGURE 6.4 – Diffractogrammes neutroniques ($\lambda = 2,523 \text{ \AA}$) de l'échantillon MnV_2O_6 en fonction de la température. Il est possible d'observer la transition structurale brannerite-pseudobrannerite à 540 °C. La température la plus haute a été 650 °C, comme indiqué.

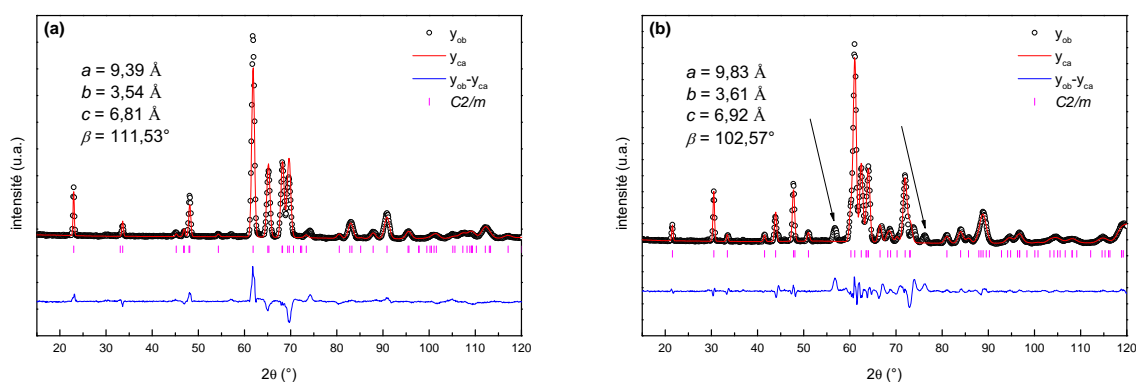


FIGURE 6.5 – Diffractogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique à (a) 490 et (b) 650 °C. Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon le groupe spatial $C2/m$. La différence entre les intensités observées et calculées est également montré en bas de chaque figure.

Comme nous pouvons le voir, il y a des pics que ne sont pas indexés par le groupe d'espace $C2/m$. Selon la littérature, le GE de la phase haute température, dite pseudo-branerite, n'est pas connue [48]. Nous avons fait quelques essais avec le GE $C2/m$ et aussi pour quelques groupes moins symétriques. Dans tous les affinements ici, nous avons bloqué la position atomique du V, selon les valeurs obtenues de la diffraction des rayons X.

Des affinements Le Bail des diffractogrammes neutroniques de la phase haute température de l'échantillon MnV_2O_6 enregistrés à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sont montrés dans la figure 6.6. Nous avons vérifié que le groupe d'espace $C2/m$ ne prend pas en compte de tous les pics observés. La stratégie a été de faire un abaissement de la symétrie de $C2/m$ à $C2$, Cm et $P2/m$. Les GE $C2$ et Cm ne prennent pas en compte tous les pics, ainsi nous avons abaissé encore plus la symétrie à $P2/m$. Tous les pics sont alors indexés, c'est-à-dire que la face C centrée est disparue et les atomes sont un peu écartés de cette position particulière.

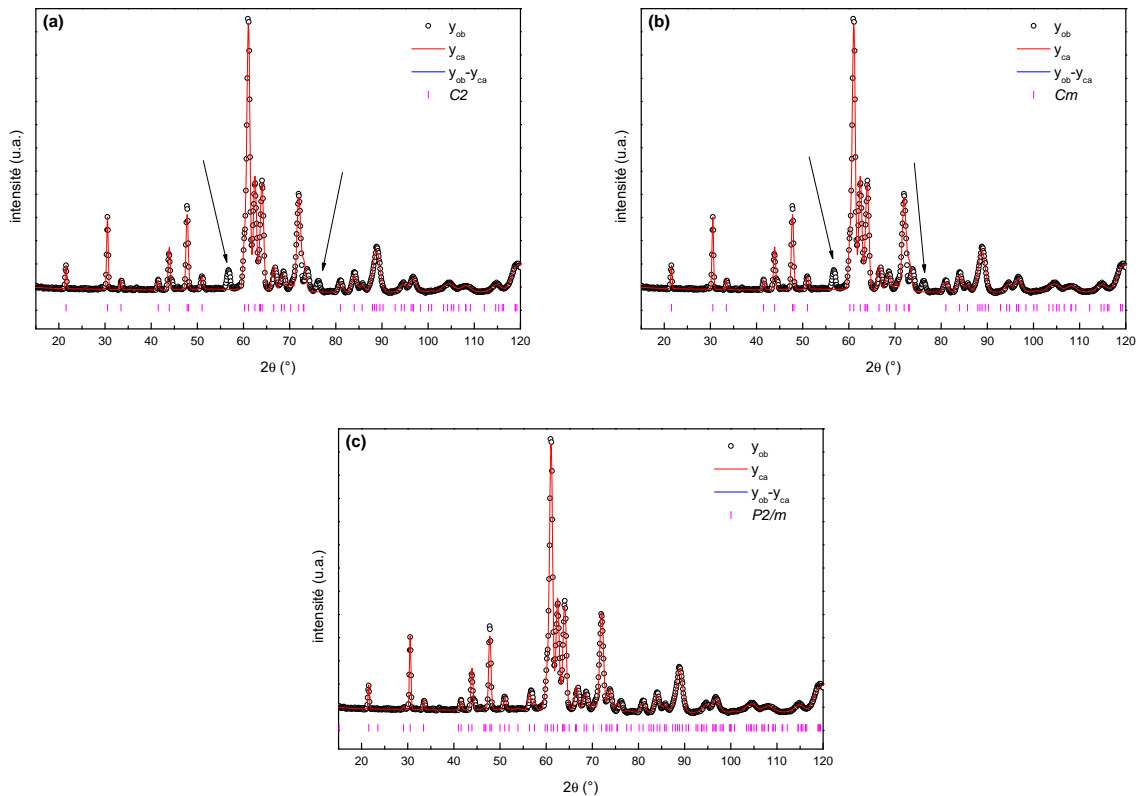


FIGURE 6.6 – Diffractogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique enregistrés à $650\text{ }^\circ\text{C}$ avec les affinements de Le Bail pour les groupes d'espace : $C2$ (a), Cm (b) et $P2/m$ (c). Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon les groupes spatiaux $C2$, Cm et $P2/m$, comme indiqué.

À ce stade il nous est difficile d'aller plus loin et de mener une détermination structurale *ab initio* et ceci pour au moins deux raisons :

- la faiblesse de la longueur de diffusion du Vanadium aux neutrons et,
- la résolution modeste du diffractomètre utilisé ici.

6.1.4 Mesures magnétiques

Susceptibilité magnétique

La figure 6.7 montre la mesure de susceptibilité magnétique du composé MnV_2O_6 monoclinique. Il est intéressant de remarquer que ce matériau présente une température de Curie-Weiss (θ_{CW}) très légèrement positive, ce qui est l'indice de corrélations ferromagnétiques dominantes pour des températures en-dessous de la température de Néel T_N . Ce résultat est en accord avec l'étude qui a été faite par Kimber *et al.* [13], à basses températures. Ces auteurs ont montré que le magnétisme de MnV_2O_6 monoclinique n'est pas caractérisé par une basse dimensionalité mais un comportement 3D.

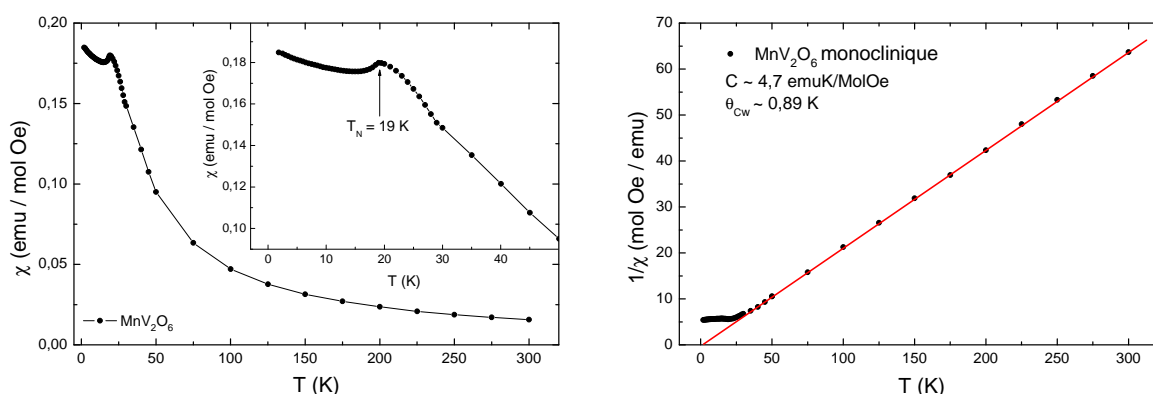


FIGURE 6.7 – Mesures de susceptibilité magnétique (χ) et l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$) du composé MnV_2O_6 monoclinique, enregistrée sous champ appliqué de $\mu_0 H = 0,5$ T.

Nous avons obtenu une température de Néel de 19 K pour le MnV_2O_6 . Chuan-Cang *et al.* [50] ont, eux, trouvé $T_N = 17$ K. Tandis qu'une température de Néel un peu plus haute a été observée par Kimber *et al.* [13], 20 K. Rappelons que cette valeur est significativement plus élevée que pour MnNb_2O_6 dont les propriétés ont été discutées au chapitre 4. Ceci semble une caractéristique générale des composés $AV_2\text{O}_6$ qui présentent des températures d'ordre plus

hautes que dans le cas des niobates ANb_2O_6 . En effet, Belaïche *et al.* [127] ont rapporté une température de 44,6 K pour le CuV_2O_6 , 14,41 K pour le CoV_2O_6 et 16,43 K pour le NiV_2O_6 . Nous avons déterminé une valeur de $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$ pour le moment magnétique effectif du Mn, ce qui correspond exactement à la valeur attendue pour le Mn^{2+} quand nous n'avons que la contribution du *spin*.

Mesures d'aimantation

Nous avons également fait des mesures d'aimantation isothermes à différentes températures en fonction du champ appliqué pour le composé MnV_2O_6 monoclinique. La figure 6.8 montre les mesures enregistrées aux températures indiquées.

Nous observons, pour des températures au-dessus de T_N , que l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué. Ce comportement est typique d'un matériau paramagnétique. Il est à noter que jusqu'à 10 T il n'y a aucune transition brusque à température inférieure à T_N . Ce résultat est cohérent avec l'absence d'anisotropie magnétique comme attendue pour l'ion Mn^{2+} .

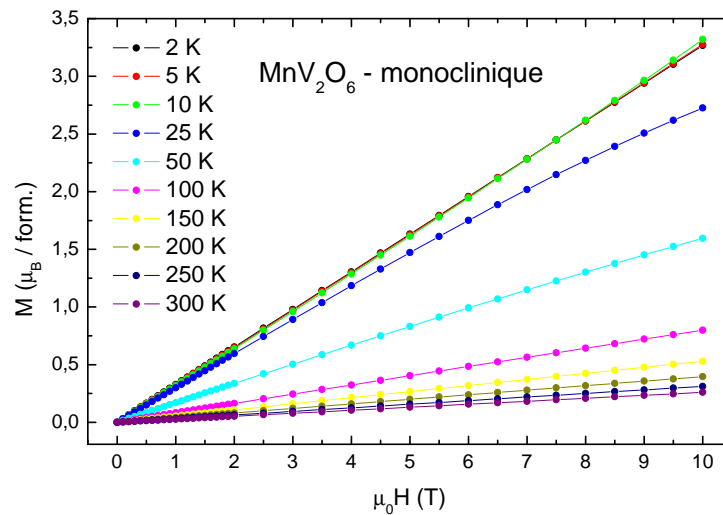


FIGURE 6.8 – Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées du composé MnV_2O_6 monoclinique.

Pour d'autres vanadates, Vasil'ev *et al.* [128] ont réalisé des mesures d'aimantation pour le composé triclinique $\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$ ($T_N = 24$ K), et ont observé un comportement similaire, sans aucune transition abrupte. En revanche, le composé isostructural CoV_2O_6 ($T_N = 15$ K) présente un comportement différent caractérisé par une forte anisotropie et des transitions abruptes.

He *et al.* [129] ont réalisé des mesures d'aimantation avec un champ appliqué selon les axes a , b et c dans les monocristaux de CoV_2O_6 . Ils ont observé que pour $H//c$ le système présente une première transition à 1,6 T, suivie d'un plateau et ensuite une seconde transition abrupte à 3,3 T, et enfin la saturation de l'aimantation à 4 T. Selon a et b , l'aimantation de CoV_2O_6 varie de manière linéaire avec le champ appliqué. Un résultat similaire a été observé pour Lenertz *et al.* [55] et Singh *et al.* [130].

6.2 Étude sur le composé MnV_2O_6 obtenu par synthèse haute pression

Dès le chapitre 4 nous avons vu qu'une faible teneur en V substitué au Nb suffit à destabiliser la phase orthorhombique. Cependant le fait que MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 ont des structures cristallines différentes rend difficile l'analyse comparative de leurs propriétés physiques.

Nous avons donc souhaité stabiliser la forme orthorhombique de MnV_2O_6 par synthèse sous haute pression, comme décrit dans le chapitre 3, où la poudre est mise dans une capsule et soumis à hautes pression et température.

Les paramètres comme la pression, la température et le temps utilisés pour réaliser ces synthèses sont présentés dans le tableau 6.2. Nous avons concentré nos efforts à faire varier la pression sur des synthèses effectuées à 800 °C. Les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons X sur poudre. Pour des pressions inférieures ou égales à 5,1 GPa seule la phase monoclinique est observée alors que dès 6,0 GPa apparaît la phase orthorhombique MnV_2O_6 .

TABLEAU 6.2 – Résumé des paramètres utilisés pour les synthèses des échantillons MnV_2O_6 sous hautes pressions et températures.

précurseur	pression (GPa)	temp. (°C)	temps (h)	résultat	code
$\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$	6,5	800	2	$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-II} + ?$	MH107
$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-I}$	5,1	800	1	$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-I}$	MH118
$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-I}$	6,0	800	3	$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-II} + ?$	MH121
$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-I}$	6,7	800	1	$\text{MnV}_2\text{O}_6\text{-II}$	MH119

I - phase monoclinique obtenue habituellement dans les conditions normales de pression.

II - phase orthorhombique.

Cependant pour former la phase orthorhombique à l'état pur, nous avons obtenu les conditions optimales suivantes 6,7 GPa et 800 °C, pendant 1h. Signalons cependant que ce type de synthèse peut aussi bien être réalisé à partir de mélange $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$ que à partir de la phase MnV_2O_6 monoclinique. L'expérience MH119 présente les conditions idéales pour obtenir la phase unique de symétrie orthorhombique. Notons que la pression de 6,7 GPa est presque le maximum que la presse Belt nous a permis d'atteindre.

6.2.1 Diffraction de rayons X sur la phase orthorhombique

La figure 6.9 montre le diffractogramme de rayons X enregistré à température ambiante pour l'échantillon MnV_2O_6 (MH119). Le composé est monophasé et la structure obtenue à haute pression est orthorhombique. La phase orthorhombique reste stable après retour à pression ambiante. La série de traits verticaux se réfère aux positions des pics de Bragg correspondant au groupe d'espace $Pbcn$.

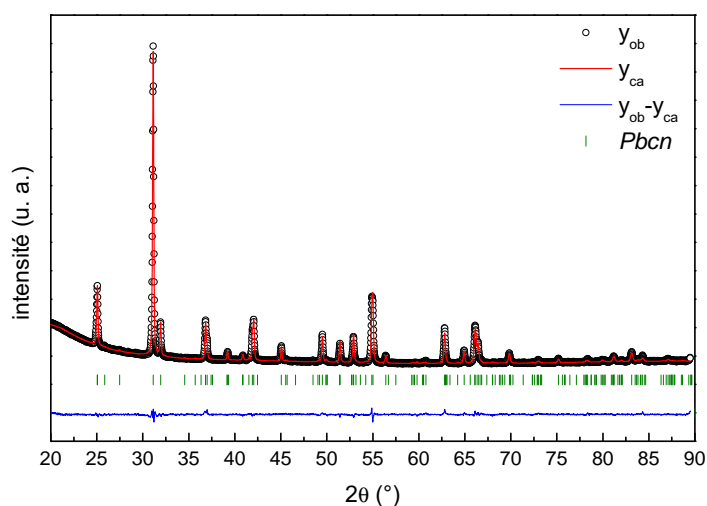


FIGURE 6.9 – Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. La série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaires correspondant au groupe d'espace $Pbcn$.

Cette mesure a été réalisée en géométrie de transmission où une faible quantité de poudre a été mise sur un ruban adhésif. Dans cette procédure une bosse très large est observée comme bruit de fond à bas angles. Le tableau 6.3 résume les paramètres obtenus à partir de l'affinement Rietveld, montré dans la figure 6.9. Nous avons observé que les paramètres a , b et

c sont respectivement 4,6 %, 2,8 % et 4,0 % plus petits que dans la structure du composé isotype MnNb_2O_6 . Pour le volume de la maille unitaire, la réduction est de 11 %.

Avant la synthèse haute pression, les paramètres de maille du MnV_2O_6 monoclinique sont en accord avec la référence [51]. Après le traitement, les paramètres obtenus pour la phase orthorhombique sont $a = 13,7722(7) \text{ \AA}$; $b = 5,6004(3) \text{ \AA}$ et $c = 4,8779(3) \text{ \AA}$, présentent des valeurs similaires à celles qui ont été obtenues par Gondrand *et al.* [29] : $a = 13,75 \text{ \AA}$; $b = 5,597 \text{ \AA}$ et $c = 4,874 \text{ \AA}$.

Dans la transformation brannerite \rightsquigarrow columbite se produit un changement de l'empilement du réseau des oxygènes de cubique compact à hexagonal compact, la conservation d'une partie des couches de VO_6 et l'effondrement des chaînes du type rutile MnO_6 vers des chaînes du type $\alpha\text{-PbO}_2$ [29].

TABLEAU 6.3 – Positions atomiques de MnV_2O_6 orthorhombique $Pbcn$ obtenues par affinement Rietveld et diffraction de rayons X à température ambiante.

Élément / paramètre	Position atomique		
	x	y	z
Mn	0	0,196(1)	0,25
V	0,1698(4)	0,3202(9)	0,753(2)
O(1)	0,0967(6)	0,413(2)	0,434(3)
O(2)	0,0996(8)	0,148(2)	0,863(3)
O(3)	0,263(1)	0,120(3)	0,597(5)
$a ; b ; c (\text{Å})$	13,7722(7) ; 5,6004(3) ; 4,8779(3)		
volume (Å^3)	376,24(4)		
R_{wp} (%) et R_B (%)	8,1 / 6,6		

6.2.2 Diffraction neutronique

Les diffractogrammes de neutrons de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique à 20 et 1,5 K sont montrés dans la figure 6.10. Les séries de traits verticaux représentent les positions de pics de Bragg correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et à la contribution magnétique « mag » que nous avons pu indexer avec le vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. Un schéma de la structure cristalline et aussi les moments magnétiques sont montrés dans la figure 6.12.

Pour résoudre la structure magnétique, nous avons utilisé le logiciel *WinPLOTR* qui fait parti de la suite *FullProf* [86, 87] et étudié les diffractogrammes neutroniques, mesurés en-dessus et au-dessous de T_N . Au-dessous de T_N nous observons les contributions nucléaire de

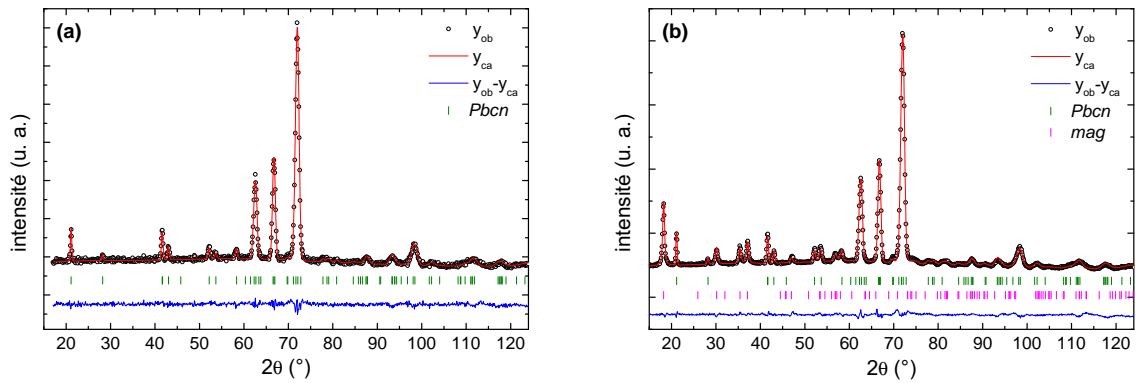


FIGURE 6.10 – Diffractogramme neutronique de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique à (a) 20 et (b) 1,5 K. Les traits verticaux indiquent les positions des pics de Bragg correspondant à la contribution nucléaire selon le groupe spatial $Pbcn$ et à la contribution magnétique « mag » selon le groupe spatial P_a2_1/c et $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. La différence entre les intensités observées et calculées est également montré en bas de chaque figure.

groupe d'espace $Pbcn$ et magnétique. Puisque à haute température, il n'y a que la contribution structurale. Nous avons fait la différence entre les deux diffractogrammes (obtenus à $T > T_N$ et $T < T_N$), cette procédure nous a donné seulement la contribution magnétique. Afin de déterminer le vecteur de propagation k , nous avons utilisé le logiciel *k-SEARCH*, ce programme qui fait parti de la suite *FullProf* [86]. Nous avons identifié le vecteur de propagation magnétique comme étant $k = (0, 0, \frac{1}{2})$.

Une approche sur la théorie des groupes a été mise en œuvre. Le logiciel *BasIreps* a été utilisé pour obtenir les vecteurs de base des représentations irréductibles (*irreps*) du groupe $G_k = Pbcn$. Nous avons obtenu deux représentations irréductibles de dimension 2, donnant lieu à des nombreuses solutions de symétries différentes pour les structures magnétiques possibles. Aucun des groupes magnétiques orthorhombiques n'ont fourni une solution pour la structure magnétique.

Connaissant les informations comme la structure cristalline, le groupe d'espace et le vecteur de propagation, nous avons décidé d'explorer les groupes magnétiques maximaux de Shubnikov, compatibles avec le vecteur de propagation k . Nous avons utilisé le logiciel *MAXMAGN*¹ du Bilbao Crystallographic Server [131], qui nous a donné quatre sous-groupe magnétique compatible avec le vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ qui permette un moment magné-

¹Maximal magnetic space groups for a given a propagation vector and resulting magnetic structural models.

tique non nul. Les solutions, en notation standard BNS² [132], sont : $P_{ann}2$, $P_{anc}2$, $P_{a2_1/c}$ - I et $P_{a2_1/c}$ - II. Les descriptions I et II ont des origines différentes (centre de symétrie) par rapport au groupe paramagnétique $Pbcn1'$, avec des contraintes différentes pour les composantes du moment magnétique, et une orientation différente de la maille unitaire magnétique par rapport à celle du groupe paramagnétique. Rappelons que dans la notation $Pbcn1'$, le symbol 1' indique l'opération inversion du temps [133]. Un graphique des sous-groupes avec le vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ est montré sur la figure 6.11. Chacune de ces solutions (1, 2, 3 et 4) a été essayé et confronté aux données expérimentales.

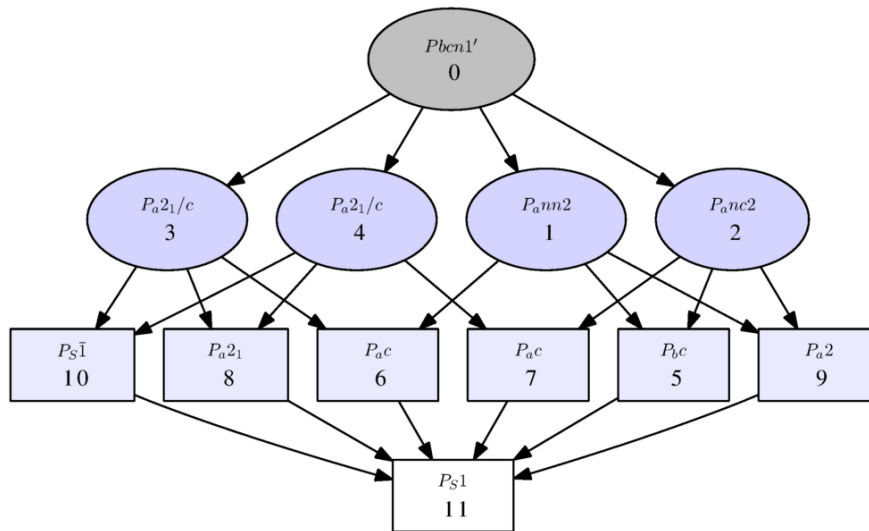


FIGURE 6.11 – Graphique des sous-groupes d'ordre maximal obtenus avec le vecteur de propagation $k = (0, 0, \frac{1}{2})$ issu de $Pbcn1'$. Ils sont également montrés les groupes d'espace moins symétriques [131].

La liste des opérateurs de symétrie du groupe $P_{a2_1/c}$, dans le cadre d'une maille non-standard (issu du groupe paramagnétique $Pbcn1'$), est fourni dans le tableau 6.4, utilisant la notation de Opechowski-Guccione (OG), $P_{2a}2_1/c$, qui est la mieux adaptée à l'utilisation du formalisme du vecteur de propagation. La transformation de la maille standard à celle utilisée ici est donnée par $(b, -c, -a; 0, 0, 0)$. La position spéciale du Mn dans le groupe d'espace paramagnétique $Pbcn1'$ devient une position générale dans le groupe $P_{2a}2_1/c$. En raison du fait que le OG utilise toujours la base de la maille cristallographique, les coordonnées de Mn dans ce cadre sont $(0, y, \frac{1}{4})$ avec $y \sim 0,183$, identiques à ceux de Mn dans le $Pbcn$. Il n'y a pas de

²N.V. Belov, N.N. Neronova et T.S. Smirnova.

contrainte dans l'orientation du moment magnétique de l'atome de Mn représentant.

TABLEAU 6.4 – Opérateurs de symétrie des cosets représentatifs du groupe BNS (14.80) : P_a2_1/c - I en représentation OG (14.6.91) : $P_{2a}2_1/c$ non-standard lié à la base du groupe paramagnétique $Pbcn1'$. Le premier bloc correspond à des opérateurs strictement nécessaires pour décrire la structure magnétique aucun n'a d'inversion temporelle associée (symbole +1), le deuxième bloc est caractérisé par l'anti-translation $(0, 0, 1)'$, la translation associée à l'inversion du temps (symbole -1), qui joue le même rôle que le vecteur de propagation $k = (0, 0, 1/2)$. Les symboles (u, v, w) peuvent être interprétés comme des composantes des moments magnétiques en référence au moment magnétique du premier atome.

Premier bloc : $(0, 0, 0)$		Deuxième bloc : $(0, 0, 1)'$	
# 1 :	$(x, y, z ; u, v, w)$ +1	# 5 :	$(x, y, z+1 ; -u, -v, -w)$ -1
# 2 :	$(-x+1/2, y+1/2, z ; u, -v, -w)$ +1	# 6 :	$(-x+1/2, y+1/2, z+1 ; -u, v, w)$ -1
# 3 :	$(x+1/2, -y+1/2, -z ; u, -v, -w)$ +1	# 7 :	$(x+1/2, -y+1/2, -z+1 ; -u, v, w)$ -1
# 4 :	$(-x, -y, -z ; u, v, w)$ +1	# 8 :	$(-x, -y, -z+1 ; -u, -v, -w)$ -1

TABLEAU 6.5 – Positions atomiques et composantes du moment magnétique pour les descriptions magnétiques P_a2_1/c .

Element	positions atomiques	P_a2_1/c - I	P_a2_1/c - II
Mn (0 ; 0,1632 ; 1/4)	$(0, y, 1/4)$	m_x, m_y, m_z	m_x, m_y, m_z
	$(1/2, y+1/2, 1/4)$	$m_x, -m_y, -m_z$	$-m_x, m_y, m_z$
	$(1/2, -y+1/2, 3/4)$	$-m_x, m_y, m_z$	$-m_x, m_y, m_z$
	$(0, -y, 3/4)$	$-m_x, -m_y, -m_z$	m_x, m_y, m_z

Les deux descriptions monocliniques P_a2_1/c présentent une séquence différente des composantes des moments magnétiques dans la base du groupe $Pbcn$. Nous avons vérifié que la séquence du groupe BNS : P_a2_1/c - I est en bon accord avec les données expérimentales. Dans cette configuration, il y a quatre positions non équivalentes qui sont représentées dans le tableau 6.5.

Divers essais d'affinement ainsi qu'un test en utilisant la technique du recuit simulé nous ont montrés que la composante m_x est faible, c'est-à-dite que les moments magnétiques sont presque confinés dans le plan bc (plan des chaînes en zig-zag), ils sont écartés de $\sim 7,2^\circ$ de ce même plan. Voir la figure 6.12.

Nous remarquons que dans les chaînes en zig-zag les moments magnétiques sont couplés comme + + - -, cette configuration est différente de celle qui a été observé pour le composé isostructural MnNb_2O_6 qui est du type + - + -, voir la figure 4.7. Il est intéressant que même

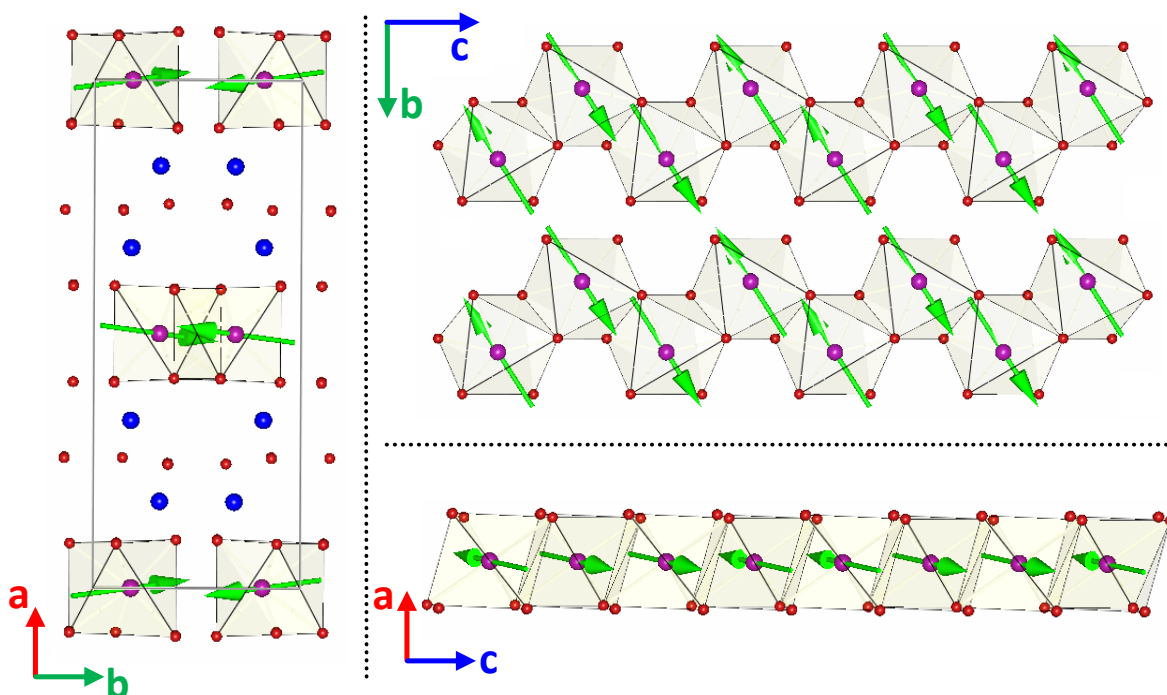


FIGURE 6.12 – Chaînes en zig-zag formées par des octaèdres de Mn le long de l'axe c de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. Le vecteur de propagation correspondant est $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. Les flèches indiquent les moments magnétiques et leur orientation. Veuillez comparer avec les figures 4.7 et 5.27 qui caractérisent respectivement les composés $\text{MnNb}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{O}_6$ et $\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ayant la même structure cristalline.

avec des structures magnétiques différentes, les composés possèdent la similarité de présenter des plans ferromagnétiques parallèles au plan ab . Dans ces plans ferromagnétiques, les moments magnétiques sont écartés, c'est-à-dire qu'ils ne restent pas dans le plan ab . Pour l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique, il y a deux plans avec une configuration et deux autres plans que pointent vers la direction contraire de ceux deux premières plans, figure 6.12. Le composé MnNb_2O_6 (figure 4.7) présente également les plans ferromagnétiques parallèles au plan ab mais, contrairement au MnV_2O_6 , il y a un plan que point vers une direction et l'autre vers la direction opposée, pas deux plan avec le même direction chaque fois, comme discuté pour le MnNb_2O_6 .

La figure 6.13 présente un affinement de Rietveld pour le groupe d'espace magnétique $P_{a2_1/c} - \text{II}$, des flèches indiquent les pics pour lesquels l'intensité n'est pas bien ajustée. Signalons que les essais dans les hypothèses P_{ann2} et P_{anc2} n'ont pas permis d'obtenir des affinements satisfaisants.

Nous avons réalisés deux types des affinements : dans le premier, les moments ma-

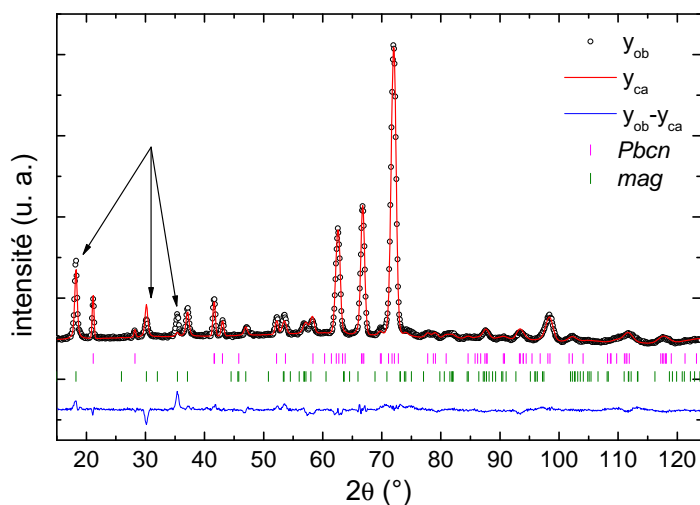


FIGURE 6.13 – Affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique collectés à 1,5 K pour l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. La première série de traits verticaux représente les positions de pics de diffraction nucléaire correspondant au groupe d'espace $Pbcn$ et la deuxième série correspond aux positions de pics de diffraction magnétique « mag » réfèrent au groupe d'espace magnétique $P_a2_1/c - \text{II}$ avec $k = (0, 0, \frac{1}{2})$. La différence entre les intensités observées et calculées est tracée en bas. Quelques coefficients de qualité d'affinement : $R_{wp} = 4,0$; $R_p = 2,7$ et $R_M = 31,4$.

gnétiques étant bloqués dans le plan bc et le deuxième avec une composante m_x libre. L'affinement avec m_x nous a donné des meilleurs paramètres de qualité d'affinement.

Dans le tableau 6.6 sont présentées les positions atomiques et les paramètres de maille obtenus à partir de l'affinement Rietveld (à différentes températures) montrés dans la figure 6.10. C'est-à-dire selon le modèle $P_a2_1/c - \text{I}$ pour la structure magnétique et $Pbcn$ pour la structure cristalline.

La phase MnV_2O_6 orthorhombique présente des similarités structurales avec MnNb_2O_6 : la même structure cristalline (groupe d'espace $Pbcn$), mais aussi une similitude avec la phase MnV_2O_6 monoclinique : un vecteur de propagation k avec une composante $\frac{1}{2}$.

Afin de réaliser les affinements de Rietveld, nous avons fixé les valeurs des positions atomiques de V à celles déterminées par diffraction de rayons X. Nous avons utilisé les valeurs montrées dans le tableau 6.3. Cette procédure nous a donné une plus grande précision, étant donné que V possède une longueur de diffusion cohérente neutronique proche de zéro. Par conséquent, il est extrêmement difficile de le localiser dans la structure cristalline par la seule diffraction neutronique.

TABLEAU 6.6 – Structure cristalline et magnétique de MnV_2O_6 orthorhombique obtenues par affinement Rietveld et diffraction neutronique aux températures indiquées, selon la description $P_a2_1/c - I$.

Element	xyz	20 K	1,5 K
Mn	x	0	0
	y	0,170(6)	0,183(4)
	z	0,25	0,25
V	x	0,1698	0,1698
	y	0,3202	0,3202
	z	0,753	0,753
O(1)	x	0,095(1)	0,0947(9)
	y	0,403(3)	0,400(2)
	z	0,465(3)	0,462(2)
O(2)	x	0,087(1)	0,0875(9)
	y	0,109(3)	0,112(2)
	z	0,895(3)	0,895(2)
O(3)	x	0,255(1)	0,2560(9)
	y	0,143(3)	0,140(2)
	z	0,605(4)	0,607(3)
a (Å)		13,761(4)	13,7580(8)
b (Å)		5,589(2)	5,5889(4)
c (Å)		4,881(2)	4,8805(4)
vol. (Å ³)		375,4(2)	375,28(5)
R_{wp} (%)		4,0	2,7
R_B (%)		9,3	5,6
R_M (%)		-	12,7
$\theta; \phi$ (°)		-	82,8; 57,9
m_x (μ_B)		-	0,4(2)
m_y (μ_B)		-	3,157(5)
m_z (μ_B)		-	2,00(1)
μ (μ_B)		-	3,76(5)

Dans la figure 6.14 est montrée la dépendance thermique du moment magnétique du Mn obtenu à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes neutroniques de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. En raison de la covalence, dans les oxydes isolants [13, 34], à 1,5 K le moment magnétique du Mn est de $3,7 \mu_B$. Cette valeur est inférieure à celle attendue pour une état $3d^5$ ($gJ = 5\mu_B$). Une mesure de diffraction neutronique effectuée à 5,5 K, représentée par un point rouge dans la figure 6.14, ne présente aucun pic lié à la structure magnétique. Cela corrobore que nos résultats de mesures magnétiques (voir ci-dessous) pour la phase orthorhom-

bique la température d'ordre est inférieure à 5,5 K.

Il est remarquable que le moment magnétique obtenu ici dans la structure orthorhombique est significativement plus faible que celui rapporté dans la littérature pour la forme monoclinique de MnV_2O_6 , soit $4,77 \mu_B$ à 5 K. Cela est sans doute lié à la température d'ordre nettement plus élevée de ce dernier ~ 19 K.

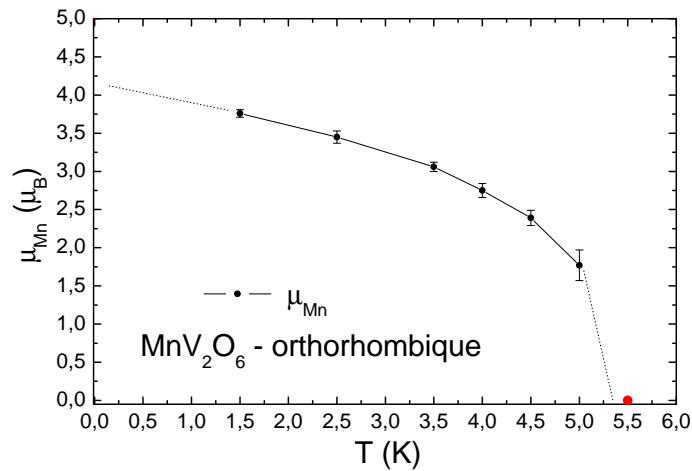


FIGURE 6.14 – Evolution thermique du moment magnétique de Mn obtenu à partir des diagrammes neutroniques de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique. Le tracé est un guide visuel.

6.2.3 Mesures magnétiques

Susceptibilité magnétique

Il est remarquable que dans la phase orthorhombique le composé MnV_2O_6 présente à nouveau une large bosse en susceptibilité, laquelle s'étend bien au dessus de la température d'ordre. Rappelons que ce type de comportement, attribué à l'existence de corrélations à courtes distances, dans les systèmes à basses dimensionalités, a été observé précédemment pour les niobates isotypes, MnNb_2O_6 en particulier.

La mesure de susceptibilité magnétique du composé MnV_2O_6 orthorhombique, sous champ appliqué de 0,5 T, est montrée dans la figure 6.15. Nous pouvons noter la présence :

- d'un maximum assez large autour de χ_{max} ;
- d'un point d'inflexion caractérisant la T_N à 4,68 K ;
- d'une chute douce à des températures plus hautes que le χ_{max} ;

Ce sont les caractéristiques du magnétisme de basse dimensionalité. Nous pouvons donc nous attendre à un comportement similaire dans le cas de MnV_2O_6 , comme de MnNb_2O_6 qui présentent tous les deux la même structure cristalline $Pbcn$, avec des chaînes en zig-zag. Nous observons aussi le comportement du type Curie-Weiss pour des températures en-dessous de T_N . La figure 6.15 montre l'inverse de la susceptibilité et son ajustement. Cette mesure a été réalisée avec le magnétomètre à extraction BS2 sous un champ appliqué de 0,5 T.

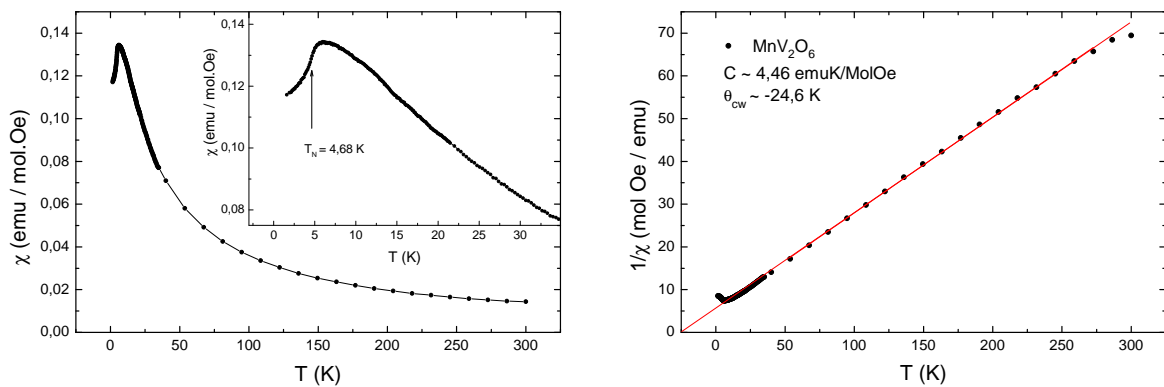


FIGURE 6.15 – Susceptibilité magnétique de l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.

Le tableau 6.7 présente les paramètres obtenus à partir de l'ajustement de Curie-Weiss. Nous avons également mesuré la susceptibilité de MnV_2O_6 orthorhombique au SQUID. Pour le SQUID, contrairement au cas où nous avons utilisé le magnétomètre BS2, nous n'avons pas extrait le signal diamagnétique du porte-échantillon qui était supposé négligeable. Nous avons appliqué un champ très faible (500 Oe) sur le SQUID. Cela se reflète en particulier sur le moment effectif qui est dans ce cas sous-estimé, alors que le moment effectif attendu de Mn^{2+} est, comme discuté dans le chapitre 4 de $5,92 \mu_B$. Nous avons obtenu $6,0 \mu_B$, ce qui confirme, aux incertitudes expérimentales près, l'état divalent de Mn.

TABLEAU 6.7 – Résumé des paramètres obtenus à partir des mesures magnétiques sur l'échantillon MnV_2O_6 orthorhombique.

Magnétomètre	Champ (Oe)	θ_{CW} (K)	C (emuK/molOe)	μ_{eff} (μ_B)
BS2	5000	-24,6	4,46	6,0
SQUID	500	-17,0	3,89	5,6

Il est également intéressant de remarquer que, au contraire de la phase MnV_2O_6 monoclinique qui a présenté une θ_{CW} positive (fig. 6.7), la phase orthorhombique possède une θ_{CW} négative, ce qui est l'indication de corrélations antiferromagnétiques dominantes. Par ailleurs, la comparaison de T_N et θ_{CW} est révélatrice d'une frustration significative des interactions dans MnV_2O_6 ($f = 5,2$; voir tableau 5.13). Ceci s'explique sans doute par l'existence d'un réseau triangulaire isocèles (dans le plan ab) formé par les chaînes d'octaèdres.

Dans la figure 6.16 nous présentons une comparaison entre les courbes de susceptibilités magnétiques des composés MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 . Les composés isostructuraux orthorhombiques présentant des propriétés magnétiques macroscopiques très proches, c'est-à-dire que l'influence de la structure et de la symétrie cristalline est ici déterminante sur le comportement magnétique.

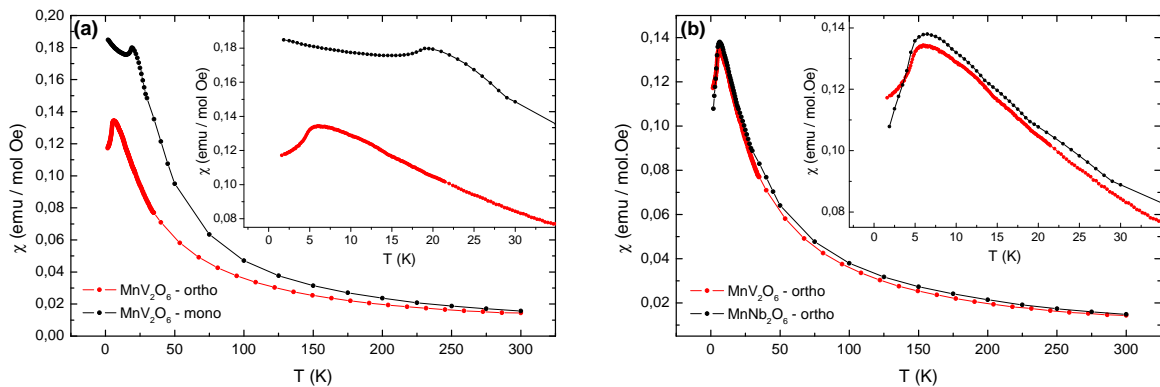


FIGURE 6.16 – Susceptibilité magnétique (a) des polymorphes MnV_2O_6 et (b) des composés MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 isostructuraux $Pbcn$, sous champ appliqué $\mu_0 H = 0,5$ T.

Mesures d'aimantation

Des mesures d'aimantation isothermes à différentes températures ont été effectuées en fonction du champ appliqué pour le MnV_2O_6 orthorhombique. La figure 6.18 montre les mesures enregistrées aux températures indiquées, allant jusqu'à des températures inférieures à la T_N .

Nous observons un comportement typique d'un matériau paramagnétique pour des températures au-dessus de T_N , c'est-à-dire l'aimantation proportionnelle au champ appliqué. Nous remarquons également qu'il n'y a aucune transition brusque à des températures inférieures à T_N jusqu'à 10 T. Ce comportement a été observé pour la phase polymorphe monoclinique et

aussi pour le composé isostructural MnNb_2O_6 et cela est cohérent avec l'absence d'anisotropie magnétique et l'existence d'un couplage AF supérieur au champ appliqué. À 2 K, il faudrait donc un champ appliqué d'intensité égal à 20,34 T (obtenu par extrapolation) pour que l'aimantation du composé MnV_2O_6 orthorhombique sature à $5 \mu_B/\text{form.}$. Cette valeur est très proche de la valeur estimée nécessaire pour MnNb_2O_6 : 19,9 T. Pour le composé monoclinique, figure 6.17, un champ appliqué plus faible de 15,3 T suffira pour saturer l'aimantation. Ce qui indique des interactions AF plus faibles. Or à l'état monoclinique MnV_2O_6 s'ordonne à plus haute température. Ce résultat apparemment contradictoire s'explique sans doute par l'existence d'interactions magnétiques frustrées, sur le réseau triangulaire formés dans le plan ab , des chaînes de Mn des structures orthorhombiques $Pbcn$.

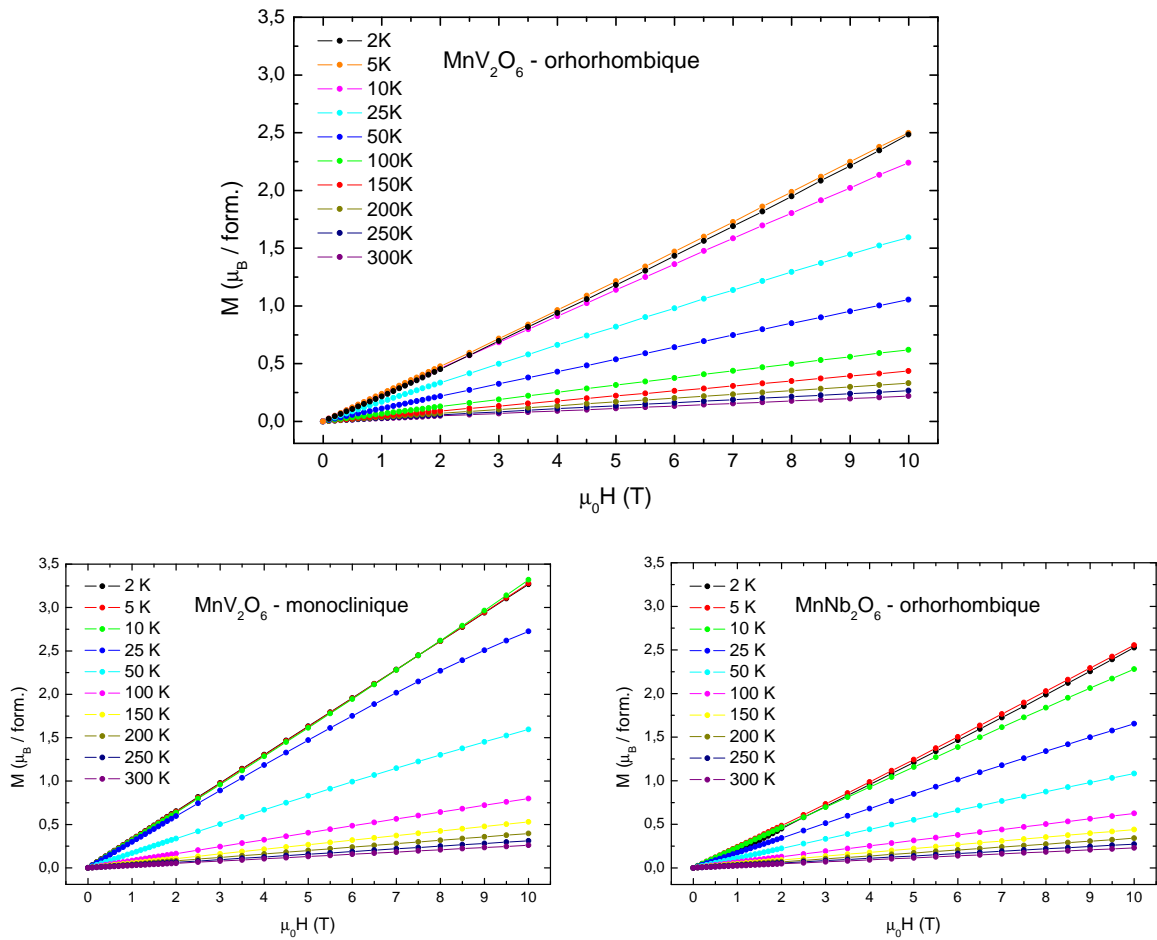


FIGURE 6.17 – Mesures d'aimantation isothermes enregistrées aux températures indiquées de MnV_2O_6 orthorhombique et monoclinique et pour la phase MnNb_2O_6 orthorhombique.

Chaleur spécifique

Nous avons vérifié l'occurrence d'une transition magnétique à basse température pour l'échantillon MnV_2O_6 . La gamme de température étudiée était de 300 à 1,8 K et la courbe est montrée dans la figure 6.18.

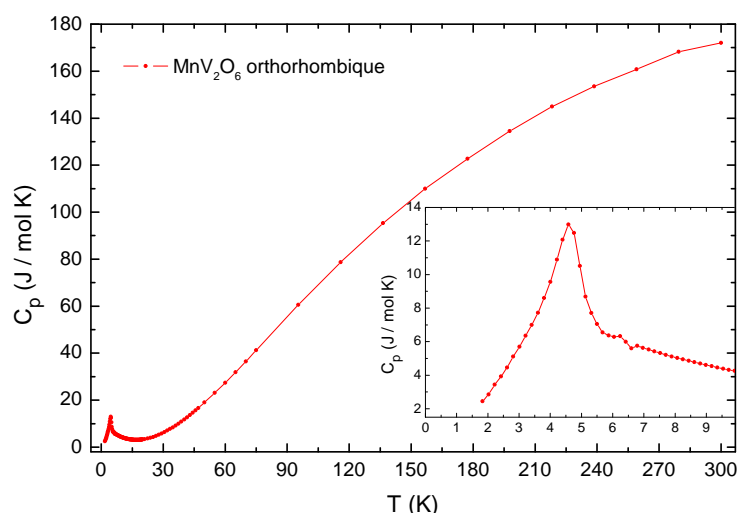


FIGURE 6.18 – Mesure de chaleur spécifique en fonction de la température de MnV_2O_6 orthorhombique. L'insert souligne la région en température autour du maximum de C_p .

La figure 6.19 présente une comparaison entre les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons MnV_2O_6 orthorhombique et monoclinique et MnNb_2O_6 orthorhombique. Nous pouvons vérifier que le maximum de C_p pour MnNb_2O_6 est 4,27 K et que la phase MnV_2O_6 présente le maximum de C_p à 4,6 K. Ce résultat est en très bon accord avec la $T_N = 4,68$ K obtenue à partir de la susceptibilité magnétique. Pour la phase MnV_2O_6 , les atomes sont plus proches que dans le cas MnNb_2O_6 .

Dans la figure 6.20 est montrée la contribution magnétique donnée par $\partial(T\chi)/\partial T$ des composés orthorhombiques MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 . Nous pouvons observer un pic à T_N : 4,68 K pour le MnV_2O_6 et 4,40 K pour le MnNb_2O_6 , ce qui conforte notre analyse du comportement similaire de ces deux composés orthorhombiques.

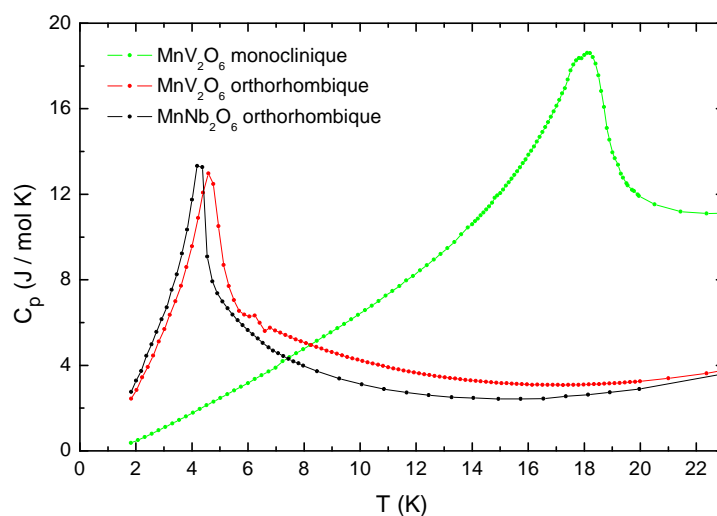


FIGURE 6.19 – Comparaison entre les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 .

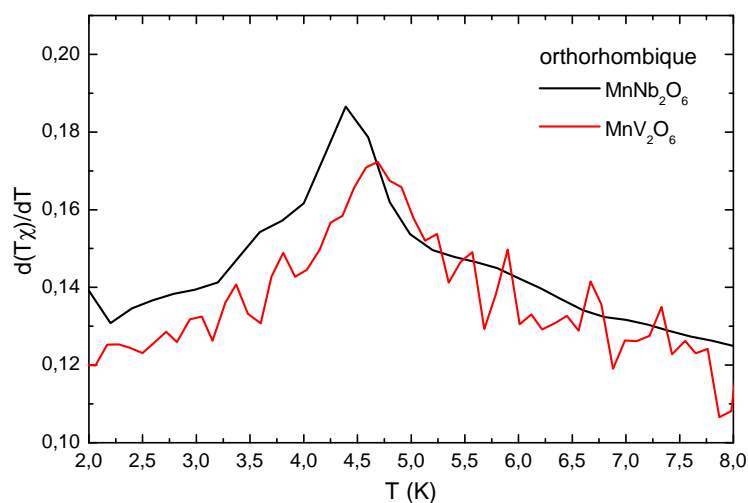


FIGURE 6.20 – Contribution magnétique de la C_p donnée par $\partial(T\chi)/\partial T$ des composés orthorhombiques MnV_2O_6 et MnNb_2O_6 . Nous pouvons observer un pic à T_N .

6.3 Conclusion partielle

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés cristallographiques et magnétiques du composé MnV_2O_6 sous formes monoclinique et orthorhombique. Nous avons comparé les propriétés physiques avec des polymorphes MnV_2O_6 et également avec le composé isostructural MnNb_2O_6 , étudié dans le chapitre 4.

Pour la phase MnV_2O_6 monoclinique nous avons fait des mesures de diffraction de rayons X à température ambiante sous pression. Les résultats ont montré que la symétrie monoclinique est conservée et qu'à 21 GPa le volume de la cellule cristallographique est réduit de 5,1 %. Les données nous ont permis d'obtenir la compressibilité $\kappa_T = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (GPa)}^{-1}$ et le module d'élasticité isostatique ($K = 1/\kappa_T$) : $K = 406,5 \text{ GPa}$.

Le composé MnV_2O_6 monoclinique, de groupe d'espace $C2/m$, présente une transition brannerite-pseudobrannerite à 540 °C. Les mesures de diffraction neutronique à hautes températures ont montré que dans cette transition structurale certains pics apparaissent pendant que d'autres disparaissent. Pour la phase haute température, il y a des pics qui ne sont pas indexés par le groupe d'espace $C2/m$, connu dans la littérature comme pseudobrannerite. Nous avons réalisés quelques essais avec le GE $C2/m$ et aussi pour quelques groupes moins symétriques. Les affinements Le Bail des diffractogrammes neutroniques ont montré que le groupe d'espace $C2/m$ ne rend pas compte de tous les pics. Nous avons fait un abaissement de la symétrie aux GE : $C2$, Cm et $P2/m$. Ainsi, nous avons montré que pour la symétrie $P2/m$, tous les pics sont alors indexés, c'est-à-dire que la face C centrée a disparue et les atomes sont un peu écartés de cette position particulière.

Partant de la phase MnV_2O_6 monoclinique, traitée sous hautes pressions et hautes températures (6,7 GPa à 800 °C durant 1h) nous avons synthétisé le polymorphe avec une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbcn$. La maille est alors réduite de 8 % par rapport à celle monoclinique. D'après le module de compressibilité donné plus haut, nous estimons que pour obtenir, à température ambiante, un volume de la maille monoclinique identique à celui de la phase orthorhombique, une haute pression d'environ 29 GPa serait donc nécessaire. Par rapport à phase isostructural MnNb_2O_6 , les paramètres a , b et c sont respectivement 4,6 %, 2,8 % et 4,0 % plus petits et le volume de la maille unitaire a subi, 11 % de réduction.

Même avec une réduction de 11 % dans le volume, le composé MnV_2O_6 orthorhombique présente un comportement magnétique similaire au MnNb_2O_6 . Les caractéristiques de MnV_2O_6 ($Pbcn$) sont typiques du magnétisme de basse dimensionalité, possédant une température de Curie-Weiss négative $\theta_{CW} = -24,6 \text{ K}$, qui est l'indice de corrélations antiferromagnétiques. En plus du fait que la phase orthorhombique est similaire au composé isostructural MnNb_2O_6 , une température d'ordre très voisine.

Ainsi, à partir des courbes de chaleur spécifique nous avons déterminé la température

de Néel $T_N = 4,6$ K confirmant celle obtenue à partir de mesures de susceptibilité magnétique ($T_N = 4,68$ K). Ces résultats nous ont permis d'établir le caractère de basse dimensionnalité de MnV_2O_6 orthorhombique. Ce qui n'est pas le cas de la phase monoclinique d'origine.

L'étude menée dans ce chapitre démontre que si l'effet de la substitution de V à Nb sur les propriétés magnétiques est déterminant (forte diminution de T_N et changement de la dimensionnalité 1D à 3D), cela est essentiellement attribuable au passage à une structure monoclinique. En effet, mettant à profit le paramètre pression, nous avons réussi à stabiliser la forme orthorhombique de MnV_2O_6 , composé dont les propriétés magnétiques macroscopiques sont très proches de celles de MnNb_2O_6 . L'influence de la structure et de la symétrie cristalline est donc ici déterminante même si MnV_2O_6 ($Pbcn$) est nettement plus compact que MnNb_2O_6 .

Enfin, nous avons déterminé pour la première fois la structure magnétique de MnV_2O_6 à l'état orthorhombique. Elle présente des chaînes en zig-zag AF selon l'axe c alternant $++--$. Les moments magnétiques sont presque confinés dans le plan bc (plan des chaînes en zig-zag), ils sont inclinés d'environ $7,2^\circ$ de ce plan. C'est l'existence d'un réseau triangulaire isocèle de chaînes d'octaèdre de Mn^{2+} qui est très certainement à l'origine de la frustration observée ici donnant lieu au caractère 1D de MnV_2O_6 orthorhombique.

Conclusões e perspectivas gerais

Os resultados apresentados nesta tese tratam de uma contribuição experimental ao estudo dos compostos óxidos do tipo AB_2O_6 . Nosso objetivo foi analisar o fenômeno de magnetismo em baixa dimensionalidade e a frustração magnética. O problema foi abordado de diferentes maneiras, com substituições tanto no sítio A quanto no B . As amostras foram produzidas de diferentes modos: sob atmosfera de ar e vácuo, à pressão ambiente e também sob altas pressões. Nas caracterizações, usamos de maneira sistemática a difração de raios X e de nêutrons, com refinamentos Rietveld e Le Bail, medidas de magnetização, calor específico e espectroscopia Mössbauer.

A primeira série estudada foi produzida com substituição parcial de V no Nb no sítio B , $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$. O composto puro $MnNb_2O_6$ possui estrutura cristalina do tipo ortorrômbica com grupo de espaço $Pbcn$. Uma característica deveras interessante é a presença de cadeias de octaedros de oxigênio em zig-zag na direção do eixo c , que é a origem do fenômeno de magnetismo em baixa dimensionalidade. Isto nos permitiu fazer uma comparação com o modelo teórico de cadeias de Heisenberg clássicas e a partir disso, a obtenção das constantes de troca intra e intercadeias, J e J' , e sua dependência em relação à quantidade δ . O ajuste de Curie-Weiss das curvas de susceptibilidade resultaram em uma temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} negativa, que é característica de interações antiferromagnéticas dominantes. Por meio da difração de nêutrons, mostramos que para $\delta = 0 ; 0,1$ e $0,2$ o sistema $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ apresenta uma estrutura magnética similar, somente o ângulo θ possui pequenas variações. Nós também mostramos que para todos os valores de δ , as amostras possuem uma estrutura antiferromagnética comensurável com vetor de propagação $k = (0, 0, 0)$.

Diferentes combinações entre os elementos Mn, Fe, Co e Ni nos permitiram fazer substituições no sítio A e produzir as séries: $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$, $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ e $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$. Tanto as medidas de difração de raios X à temperatura ambiente quanto difração de nêutrons

mostraram que para todos os valores de x , nas três séries estudadas, somente uma fase ortorrômbica $Pbcn$ foi observada.

As substituições de Fe, Co e Ni (A) ao Mn têm por efeito diminuir o volume da cela unitária nas séries $Mn_xA_{1-x}Nb_2O_6$. Foi observada uma dependência linear com x e a redução dos volumes da cela unitária é fortemente dependente do substituinte A . Todos os cátions A estão no estado 2+, isto influencia diretamente as propriedades magnéticas destes átomos. Também comparamos as evoluções das propriedades estruturais e magnéticas em função da quantidade de Mn.

Os extremos das séries, $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $CoNb_2O_6$ e $NiNb_2O_6$, apresentam estados ordenados, com temperaturas de Néel bem definidas. Para os valores de x iguais a 0,8 e 0,2 resultam em amostras ricas em Mn ou Fe, Co e Ni. Para estas amostras, há o estabelecimento de ordem magnética, caracterizada por estados similares às amostras puras, com exceção do $Mn_{0,2}Co_{0,8}Nb_2O_6$. Os compostos com composição intermediária ($x = 0,4, 0,5$ e $0,6$) não apresentam estado ordenado (ao menos até 1,5 K). Para estes, foi feito um estudo de correlações em curtas distâncias a partir dos dados de difração de nêutrons com o auxílio do modelo de Bertaut. Observamos comportamentos diferentes, correlações anti e ferromagnéticas, dependentes das combinações no sítio A . Para estas amostras as curvas de calor específico são caracterizadas por uma banda larga, conhecida como anomalia Schottky.

Nossos resultados indicam que as amostras $Pbcn$ puras com $A = Fe, Co$ e Ni , que apresentam acoplamento ferromagnético nas cadeias, possuem coeficientes de frustração f menores em relação aos compostos puros $MnNb_2O_6$ e MnV_2O_6 ortorrômbico, com acoplamentos antiferromagnéticos. Os sistemas do tipo $Mn_xA_{1-x}Nb_2O_6$ são mais frustrados que os compostos puros. Os que se ordenam com cadeias ferromagnéticas (compostos ricos em Fe e Ni) apresentam índices de frustração maiores quando comparados com aqueles que possuem ordem do tipo antiferromagnética nas cadeias, ou seja, os ricos em Mn.

Com auxílio da espectroscopia Mössbauer, foi possível estudar o ambiente dos átomos de Fe no sítio A na série $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$. As variações dos parâmetros hiperfinos, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, nos mostraram mudanças no ambiente médio do Fe (e da distorção dos octaedros) quando x é aumentado.

A terceira abordagem concerne ao composto MnV_2O_6 para o qual mudamos o parâmetro pressão de síntese. Esta fase é deveras interessante por apresentar polimorfos. Conseguimos

estabilizá-la sob a forma ortorrômbica com grupo de espaço $Pbcn$ e determinar pela primeira vez a estrutura magnética. A fase monoclinica MnV_2O_6 foi transformada em ortorrômbica após o tratamento térmico a 800 °C sob alta pressão, 6,7 GPa, durante 1h. Tudo isso nos permitiu uma comparação com o composto monoclinico MnV_2O_6 e também com o composto isoestrutural $MnNb_2O_6$. Os compostos isoestruturais $MnNb_2O_6$ e MnV_2O_6 apresentam cadeias antiferromagnéticas em zig-zag ao longo do eixo c , segundo as sequências $+ - + -$ e $+ + - -$, respectivamente.

Foi mostrado que o MnV_2O_6 pode apresentar a característica de baixa dimensionalidade 1D e frustração magnética no estado ortorrômbico (columbita) enquanto que no estado monoclinico (branerita) apresenta magnetismo 3D e uma T_N elevada.

Perspectivas:

As perspectivas são numerosas. Com base no fato que as sínteses sob altas pressões e altas temperaturas podem produzir polimorfos com novas estruturas cristalinas, nós temos algumas perspectivas e sugestões.

Nós estamos interessados em estudar estruturas cristalinas das novas fases polimórficas e suas propriedades magnéticas. Nós já fizemos algumas sínteses que se encontram resumidamente no anexo I.

Nós conseguimos estabilizar a fase CoV_2O_6 sob forma ortorrômbica. Na literatura são discutidas as propriedades cristalográficas e magnéticas deste composto nas formas $\alpha-CoV_2O_6$ e $\gamma-CoV_2O_6$, respectivamente monoclinica e triclinica. Nós vamos também comparar as propriedades magnéticas com aquelas dos compostos isoestruturais ($Pbcn$) $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $CoNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$ e MnV_2O_6 , que apresentam cadeias em zig-zag e estados ordenados com estruturas bastante distintas entre elas.

Estamos, igualmente, interessados no composto ZnV_2O_6 sob forma ortorrômbica. Isso nos permitirá obter a contribuição de rede para o calor específico dos compostos MnV_2O_6 e CoV_2O_6 ortorrômbicos.

Outro composto que possui propriedades interessantes é o CuV_2O_6 . Sob condições normais de pressão (ambiente), ele cristaliza com estrutura triclinica. Nós já fizemos algumas tentativas, mas não encontramos ainda as condições ideais de pressão e temperatura. Obser-

vamos uma mudança na estrutura de triclínica à monoclínica de grupo de espaço $P2_1/c$, mas ainda não obtivemos fase única, ou seja, há uma fase espúria.

À pressão ambiente, o NiNb_2O_6 cristaliza sob forma ortorrômbica. Existe na literatura um estudo recente mostrando que este composto pode apresentar estrutura tetragonal [134]. Nós vamos tentar estabilizá-lo sob a forma tetragonal, obtendo assim os parâmetros de pressão e temperatura necessários para fazê-lo.

Nós determinamos a compressibilidade κ_T e o módulo de elasticidade isoestático K do composto MnV_2O_6 monoclínico. Nós pretendemos fazer um estudo semelhante para o polimorfo ortorrômbico e igualmente para o composto MnNb_2O_6 , e, em seguida, compará-los com os dados já obtidos.

Um estudo em monocristais dos compostos do tipo AB_2O_6 poderia fornecer informações sobre a anisotropia magnetocristalina nas diversas direções cristalográficas. Informações interessantes sobre fônons, ondas de *spins*, etc, poderiam ser obtidas a partir de um estudo de espalhamento inelástico de nêutrons.

Uma abordagem teórica para determinar as interações de troca J no composto MnV_2O_6 .

Sobre a transição estrutural branerita-pseudobranerita, seria interessante realizar um estudo com radiação síncrotron de alta resolução, para uma análise estrutural fina.

Conclusions et perspectives générales

Les résultats présentés dans cette thèse apportent une contribution expérimentale à l'étude de composés oxydes du type AB_2O_6 . Notre but a été d'analyser le phénomène du magnétisme en basse dimensionnalité et de la frustration magnétique de ces composés. Nous nous sommes attachés à aborder le problème avec des approches différentes en produisant des substitutions dans les sites A et B . Les échantillons ont été produits à partir de différentes manières sous air et sous vide, à pression ambiante et sous hautes pressions. Pour les caractérisations, nous avons utilisé de manière systématique diffraction des rayons X et neutronique avec affinements de Rietveld et de Le Bail, mesures d'aimantation, chaleur spécifique et spectroscopie Mössbauer.

La première série étudiée a été produite avec substitution partielle de V au Nb dans le site B , $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$. Le composé pur $MnNb_2O_6$ possède une structure cristalline du type orthorhombique avec groupe d'espace $Pbcn$. Une caractéristique très intéressante est la présence des chaînes d'octaèdres d'oxygènes en zig-zag selon c , qui sont à l'origine du phénomène de magnétisme de basse dimensionnalité. Cela nous a permis une comparaison avec le modèle théorique de chaînes d'Heisenberg classiques et à partir de cela, l'obtention des constantes d'échange intra et interchaînes, J et J' , et sa dépendance par rapport à la teneur δ . L'ajustement de Curie-Weiss des courbes de susceptibilité a donné une température de Curie-Weiss θ_{CW} négative, ce qui est caractéristique des interactions antiferromagnétiques dominantes. Par diffraction neutronique, nous avons montré pour $\delta = 0 ; 0,1$ et $0,2$ que $MnNb_{2-\delta}V_\delta O_6$ présente une structure magnétique similaire, seul l'angle θ a des modifications sensibles. Nous avons également montré que, pour toutes les valeurs de δ , les échantillons possèdent une structure magnétique antiferromagnétique commensurable avec $k = (0, 0, 0)$.

Différentes combinaisons entre les éléments Mn, Fe, Co et Ni nous ont permis de faire des substitutions dans le site A et de produire les séries : $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$, $Mn_xCo_{1-x}Nb_2O_6$

et $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Tant les mesures de diffraction de rayons X à température ambiante que la diffraction neutronique ont démontré que pour toutes les valeurs de x , dans les trois séries étudiées, une seule phase orthorhombique $Pbcn$ a été observé.

Les substitutions de Fe, Co et Ni (A) au Mn ont pour effet de diminuer le volume de la maille dans les séries $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nous avons observé une dépendance linéaire avec x et la réduction des volumes de maille sont très dépendentes du substituant A . Tous les cations A ont l'état 2+, cela joue un rôle important dans les propriétés magnétiques de ces atomes. Nous avons comparé les évolutions des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en Mn.

Les extrêmes des séries, MnNb_2O_6 , FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 et NiNb_2O_6 présentent un état magnétiquement ordonné, avec des températures de Néel bien définies. Les valeurs de x égales à 0,8 et 0,2 donnent des échantillons riches en Mn ou Fe, Co et Ni. Pour celles-ci, il y a une mise en ordre magnétique qui est caractérisée par des états similaires aux composés purs, sauf le $\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les composés avec des compositions intermédiaires ($x = 0,4, 0,5$ et $0,6$) ne présentent pas d'état ordonné (au moins jusqu'à 1,5 K). Pour cela nous avons fait une étude des corrélations à courtes distances à partir des données de diffraction neutronique et le modèle de Bertaut. Nous avons observé différents comportements dépendant des combinaisons dans le site A . Les courbes de chaleur spécifique sont caractérisées par un bosse large, connue comme anomalie Schottky.

Nos résultats indiquent que les échantillons $Pbcn$ purs avec $A = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni , qui possèdent un couplage ferromagnétique dans les chaînes, présentent des coefficients de frustration f plus petits que les composés purs MnNb_2O_6 et MnV_2O_6 orthorhombique, avec un couplage antiferromagnétique. Les systèmes substitués du type $\text{Mn}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sont aussi plus frustrés que les composés purs. Ceux qui s'ordonnent avec des chaînes ferromagnétiques (riches en Fe et Ni) présentent des indices de frustration plus grands comparés à ceux qui présentent un ordre du type antiferromagnétique dans les chaînes (riches en Mn).

Grace à la spectroscopie Mössbauer nous avons pu étudier l'environnement du Fe dans le site A dans la série $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Les variations des paramètres hyperfins comme le déplacement isomérique et de la séparation quadrupolaire, nous montrent des changements dans l'environnement moyen du Fe (et la distorsion de l'octaèdre) lorsque x est augmentée.

La troisième approche a concerné le composé MnV_2O_6 pour lequel nous avons mis en

œuvre le paramètre pression. Cette phase est très intéressante pour présenter des polymorphes. Nous avons réussi à la cristalliser sous forme orthorhombique de groupe d'espace $Pbcn$ et déterminé pour la première fois sa structure magnétique. La phase monoclinique MnV_2O_6 a été transformée en orthorhombique après le traitement thermique sous haute pression, 6,7 GPa pendant 1h. Tout cela nous a permis une comparaison avec le composé monoclinique MnV_2O_6 et également avec le composé orthorhombique $MnNb_2O_6$. Les composés isostructuraux $MnNb_2O_6$ et MnV_2O_6 présentent des chaînes antiferromagnétiques en zig-zag selon l'axe c , selon les séquences $+ - + -$ et $+ + - -$, respectivement.

Nous avons montré que le MnV_2O_6 peut présenter un caractère de basse dimensionnalité 1D et de la frustration à l'état orthorhombique (columbite) alors qu'à l'état monoclinique (branerite) il est connu comme présentant un magnétisme 3D et une T_N élevée.

Perspectives :

Les perspectives envisageables sont nombreuses. En nous appuyant sur le fait que les synthèses sous hautes pressions et hautes températures peuvent produire des polymorphes sous des nouvelles formes cristallines, nous avons quelques perspectives et suggestions.

Nous sommes intéressés à étudier des structures cristallines des nouvelles phases polymorphiques et ses propriétés magnétiques. Nous avons déjà fait quelques expérimentations exploratoires, elles sont résumées dans l'annexe I.

Nous avons déjà réussi à établir la phase CoV_2O_6 sous forme orthorhombique. Il a été rapporté dans la littérature les propriétés cristallographiques et magnétiques des phases $\alpha-CoV_2O_6$ et $\gamma-CoV_2O_6$, respectivement monoclinique et triclinique. Nous allons comparer les propriétés magnétiques avec celles composés isostructuraux ($Pbcn$) $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $CoNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$ et MnV_2O_6 , qui présentent les chaînes en zig-zag et états magnétiques avec des structures magnétiques très différentes entre elles.

Nous nous intéressons au composé ZnV_2O_6 sous la forme orthorhombique. Cela nous permettra d'obtenir la contribution du réseau à la chaleur spécifique et, après d'étudier plus précisément la contribution magnétique de la chaleur spécifique des composés MnV_2O_6 et CoV_2O_6 orthorhombiques.

Un autre composé qui présente des propriétés intéressantes est le CuV_2O_6 . Sous condi-

tions normales de pressions, ambiante, le composé cristallise sous forme triclinique, nous avons déjà fait quelques essais mais nous n'avons pas encore trouvé les bons paramètres de pression et température. Les expérimentations que nous avons réalisés ont changé la structure de triclinique à monoclinique ($P2_1/c$), mais une phase unique n'était pas encore obtenu.

Sous pression ambiante, le NiNb_2O_6 cristallise sous forme orthorhombique, il y a une étude récente dans la littérature montrant que ce composé peut présenter une structure quadratique [134]. Nous allons essayer de le stabiliser sous la forme quadratique et d'obtenir les bons paramètres de pression et température pour le faire.

Nous avons déterminé la compressibilité κ_T et le module d'élasticité isostatique K de l'échantillon MnV_2O_6 monoclinique. Nous allons faire une étude similaire pour le polymorphe orthorhombique et également pour le composé MnNb_2O_6 et comparer aux résultats déjà obtenus.

Une étude sur monocristaux des composés du type $AB_2\text{O}_6$ pourrait apporter des précieuses informations sur l'anisotropie magnétocristalline dans diverses directions cristallographiques. Signalons aussi que pour obtenir des informations sur les phonons, les ondes de *spins* (ou magnons) pour la dynamique de *spin*, etc, une étude par diffusion neutronique inélastique serait également très intéressante.

Voir approche théorique pour déterminer les interactions d'échanges J dans le composé MnV_2O_6 .

Sur la transition structurale branerite-pseudobranerite, il serait intéressant à l'avenir de réaliser une étude au synchrotron et ainsi de bénéficier de la haute résolution pour pouvoir réaliser une analyse structurale fine.

Bibliographie

- [1] Lee, S.B. ; Kaul, R.K. ; Balents, L. ; *"Interplay of quantum criticality and geometric frustration in columbite"*, Nature, v. 6, p. 702-706, 2010.
- [2] Sachdev, S. ; Keimer, B. ; *"Quantum criticality"*, Phys. Today, v. 64, p. 29-35, 2011.
- [3] Coldea, R. ; Tennant, D.A. ; Wheeler, E.M. ; Wawrzynska, E. ; Prabhakaran, D. ; Telling, M. ; Habicht, K. ; Smeibidl, P. ; Kiefer, K. ; *"Quantum Criticality in an Ising Chain : Experimental Evidence for Emergent E_8 Symmetry"*, Science, v. 327, p. 177-180, 2010.
- [4] Kinast, E.J. ; *"Competições magnéticas no sistema $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ "*, Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [5] de Jongh, L.J. ; Miedema, A.R. ; *"Experiments on simple magnetic model systems"*, Adv. Phys., v. 23, p. 1-260, 1974.
- [6] Oliveira Neto, S.R. *"Propriedades estruturais e magnéticas de compostos tetragonais do tipo $A_xB_{1-x}Ta_2O_6$, onde A e B são metais de transição 3d"*, Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [7] Holmes, L.M. ; Ballman, A.A. ; Hecker, R.R. ; *"Antiferromagnetic ordering in $MnNb_2O_5$ studied by magnetolectric and magnetic susceptibility measurements"*, Solid State Commun., v. 11, p. 409-413, 1972.
- [8] Nielsen, O.V. ; Lebeck, B. ; Krebs Larsen, F. ; Holmes, L.M. ; Ballman, A.A. ; *"A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of $MnNb_2O_6$ "*, J. Phys. C : Solid State Phys., v. 9, p. 2401-2411, 1976.
- [9] Weitzel, D. ; *"Magnetische Struktur von Columbit, $FeNb_2O_6$ "*, Z. Anorg. Allg. Chem., v. 380, p. 119-127, 1971.
- [10] Zhou, Y. ; Lü, M. ; Qiu, Z. ; Zhang, A. ; Ma, Q. ; Zhang, H. ; Yang, Z. ; *"Photoluminescence of $NiNb_2O_6$ nanoparticles prepared by combustion method"*, Mater. Sci. Eng. B, v. 140, p. 128-131, 2007.
- [11] Kinast, E.J. ; Antonietti, V. ; Schmitt, D. ; Isnard, O. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A. ; dos Santos, C.A. ; *"Bicriticality in $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ "*, Phys. Rev. Lett., v. 91, p. 19720, 2003.
- [12] Heid, C. ; Weitzel, H. ; Burlet, P. ; Bonnet, M. ; Gonschorek, W. ; Vogt, T. ; Norwig, J. ; Fues, H. ; *"Magnetic phase diagram of $CoNb_2O_6$: a neutron diffraction study"*, J. Magn. Magn. Mater., v. 151, p. 123-131, 1995.

- [13] Kimber, S.A.J. ; Attfield, J.P. ; *"Disrupted antiferromagnetism in the brannerite MnV_2O_6 "*, Phys. Rev. B, v. 75, p. 064406, 2007.
- [14] Pullar, R.C. ; Vaughan, C. ; Alford, N. McN. ; *"The effects of sintering aids upon dielectric microwave properties of columbite niobates, $M^{2+}Nb_2O_6$ "*, J. Phys. D, v. 37, p. 348-352, 2004.
- [15] Pullar, R.C. ; *"The Synthesis, Properties, and Applications of Columbite Niobates ($M^{2+}Nb_2O_6$) : A Critical Review"*, J. Am. Cer. Soc., v. 92, p. 563-577, 2009.
- [16] Kodama, K ; Takigawa, M. ; Horvatic, M. ; Berthier, C. ; Kageyama, H. ; Ueda, Y. ; Miyahara, S. ; Becca, F. ; Mila, F. ; *"Magnetic Superstructure in the Two-Dimensional Quantum Antiferromagnet $SrCu_2(BO_3)_2$ "*, Science, v. 298, p. 395-399, 2002.
- [17] Schiffer, P. ; *"Magnetic frustration squeezed out"*, Nature, v. 420, p. 35-38, 2002.
- [18] Moubah, R. ; Colis, S. ; Ulhaq-Bouillet, C. ; Drillona, M. ; Dinia, A. ; *"Magnetization plateaus in $Ca_3Co_2O_6$ thin films"*, J. Mater. Chem., v. 18, p. 5543-5546, 2008.
- [19] Moubah, R. ; Colis, S. ; Ulhaq-Bouillet, C. ; Schmerber, G. ; Viart, N. ; Drillon, M. ; Dinia, A ; Muller, D. ; Grob, J.J. ; *"Structural and magnetic properties of layered $Ca_3Co_4O_9$ thin films"*, Eur. Phys. J. B, v. 66, p. 315-319, 2008.
- [20] Hara, D. ; Ikuta, H. ; Uchimoto, Y. ; Wakihara, M. ; *"Electrochemical properties of manganese vanadium molybdenum oxide as the anode for Li secondary batteries"*, J. Mater. Chem., v. 12, p. 2507-2512, 2002.
- [21] Inagaki, M. ; Morishita, T. ; Hirano, M. ; Gupta, V. ; Nakajima, T. ; *"Synthesis of MnV_2O_6 under autogenous hydrothermal conditions and its anodic performance"*, Sol. St. Ionics, v. 156, p. 275-282, 2003.
- [22] Hara, D. ; Shirakawa, J. ; Ikuta, H. ; Uchimoto, Y. ; Wakihara, M. ; Miyanaga, T. ; Watanabe, I. ; *"Charge-discharge reaction mechanism of manganese vanadium oxide as a high capacity anode material for lithium secondary battery"*, J. Mater. Chem. v. 12, p. 3717-3722, 2002.
- [23] Moroshita, T. ; Nomura, K. ; Inamasu, T. ; Inagaki, M. ; *"Synthesis of anhydrous manganese vanadate powder by coprecipitation and its anodic performance for lithium secondary battery"*, Sol. St. Ionics, v. 176, p. 2235-2241, 2005.
- [24] Lee, H. ; Hong, K. ; Kim, S. ; Kim, I. ; *"Dielectric properties of MNb_2O_6 compounds (where $M = Ca, Mn, Co, Ni$ or Zn)"*, Mat. Res. Bull., v. 32, p. 847-855, 1997.
- [25] Davaadorj, B. ; Jeon, H. ; Lee, J. ; *"Mechanochemical synthesis of mangano-columbite ($MnNb_2O_6$) from manganese (II) oxide and niobium pentoxide"*, J. All. Comp., v. 27, p. 122-126, 2012.
- [26] Tarantino, S.C. ; Ghigna, P. ; McCammon, C. ; Amantea, R. ; Carpenter, M.A. ; *"Local structural properties of $(Mn,Fe)Nb_2O_6$ from Mössbauer and X-ray absorption spectroscopy"*, Acta Cryst., v. B61, p. 250-257, 2005.

- [27] Antonietti, V.; *"Transformações de ordem-desordem no sistema ixiolita-columbita-wodginita"*, Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [28] Antonietti, V.; Kinast, E.J.; Zawislak, L.I.; da Cunha, J.B.M., dos Santos, C.A.; *"Structure refinement of mixed oxides $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ "*, J. Phys. Chem. Solids, v. 62, p. 1239-1242, 2001.
- [29] Gondrand, M.; Collomb, A.; Joubert, J.C.; Shannon, R.D.; *"Synthesis of new high-pressure columbite phases containing pentavalent vanadium"*, J. Solid State Chem., v. 11, p. 1-9, 1974.
- [30] Sarvezuk, P.W.C.; *"Estudo do sistema quase unidimensional $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$ (A e $A' = Ni, Fe$ e Co): Preparação e caracterização das propriedades e estruturas magnéticas"*, Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul et Université de Grenoble, 2011.
- [31] dos Santos, E.G.S.; *"Étude théorique et expérimentale des propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition quasi-bidimensionnels du type AB_2O_6 "*, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul et Université de Grenoble, 2012.
- [32] Cabrera, I.; Thompson, J.D.; Coldea, R.; Prabhakaran, D.; Bewley, R.I.; Guidi, T.; Rodriguez-Rivera, J.A.; Stock, C.; *"Excitations in the quantum paramagnetic phase of the quasi-one-dimensional Ising magnet $CoNb_2O_6$ in a transverse field: geometric frustration and quantum renormalization effects"*, Phys. Rev. B, v. 90, 014418, 2014.
- [33] Sarvezuk, P.W.C.; Isnard, O.; da Cunha, J.B.M.; Gusmão, M.A.C.; *"Magnetic behavior of the $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ quasi-one-dimensional system: Isolation of Ising chains by frustration"*, Phys. Rev. B, v. 86, p. 054435, 2012.
- [34] Niesen, S.K.; Heyer, O.; Lorenz, T.; Valldor, M.; *"Antiferromagnetic Heisenberg $S = 5/2$ spin chain compound $SrMn_2V_2O_8$ "*, J. Magn. Magn. Mater., v. 323, p. 2575-2578, 2011.
- [35] Heid, C.; Weitzel, H.; Bourdarot, F.; Calemczuk, R.; Vogt, T.; Fuess, H.; *"Magnetism in $FeNb_2O_6$ and $NiNb_2O_6$ "*, J. Phys.: Condens. Matter, v. 8, p. 10609-10625, 1996.
- [36] Prabhakaran, D.; Wondre, F.R.; Boothroyd, A.T.; *"Preparation of large single crystals of ANb_2O_6 ($A = Ni, Co, Fe, Mn$) by the floating-zone method"*, J. Crystal Growth, v. 250, p. 72-76, 2003.
- [37] Sarvezuk, P.W.C.; Kinast, E.J.; Colin, C.V.; Gusmão, M.A.; da Cunha, J.B.M.; Isnard, O.; *"New investigation of the magnetic structure of $CoNb_2O_6$ columbite"*, J. Appl. Phys., v. 109, 07E160, 2011.
- [38] Yaeger, I.; Morrish, A.H.; Boumford, C.; Wong, C.P.; Wanklyn, B.M.; Garrard, B.J.; *"Low-temperature Mössbauer studies of $FeNb_2O_6$ "*, Solid State Commun., v. 28, p. 651-653, 1978.
- [39] Yaeger, I.; Morrish, A.H.; Wanklyn, B.M.; Garrard, B.J.; *"Magnetization studies in transition-metal niobates. II. $FeNb_2O_6$ "*, Phys. Rev. B, v. 16, p. 2289-2299, 1977.

- [40] Scharf, W. ; Weitzel, H. ; Yaeger, I. ; Maartense, I. ; Wanklyn, B.M. ; "*Magnetic structures of CoNb_2O_6* ", J. Magn. Magn. Mater., v. 13, p. 121-124, 1979.
- [41] Heid, C. ; Weitzel, H. ; Burlet, P. ; Winkelmann, M. ; Ehrenberg, H. ; Fuess, H. ; "*Magnetic phase diagrams of CoNb_2O_6* ", Phys. B, v. 234-236, p. 574-575, 1997.
- [42] Yaeger, I. ; Morrish, A.H. ; Wanklyn, B.M. ; "*Magnetization studies in transition-metal niobates : I. NiNb_2O_6* ", Phys. Rev. B, v. 15, p. 1465-1476, 1977.
- [43] Kobayashi, S. ; Mitsuda, S. ; Ishikawa, M. ; Miyatani, K. ; Kohn, K. ; "*Three-dimensional magnetic ordering in the quasi-one-dimensional Ising magnet CoNb_2O_6 with partially released geometrical frustration*", Phys. Rev. B, v. 60, p. 3331-3345, 1999.
- [44] Maartense, I. ; Yaeger, I. ; Wanklyn, B.M. ; "*Field-induced magnetic transitions of CoNb_2O_6 in the ordered state*", Solid State Commun., v. 21, p. 93-96, 1977.
- [45] Robinson, N.J. ; Essler, F.H.L. ; Cabrera, I. ; Coldea, R. ; "*Quasiparticle breakdown in the quasi-one-dimensional Ising ferromagnet CoNb_2O_6* ", Phys. Rev. B, v. 90, p. 174406, 2014.
- [46] Kobayashi, S. ; Hosaka, S. ; Tamatsukuri, H. ; Nakajima, T. ; Mitsuda, S. ; Prokeš, K. ; Kiefer, K. ; "*Uniaxial-pressure control of geometrical spin frustration in an Ising antiferromagnet CoNb_2O_6 via anisotropic deformation of the isosceles lattice*", Phys. Rev. B, v. 90, p. 060412(R), 2014.
- [47] Wannier, G.H. ; "*Antiferromagnetism. The triangular Ising net*", Phys. Rev., v. 79, p. 357-364, 1950.
- [48] Mocała, K. ; Ziólkowski, J. ; "*Polymorphism of the Bivalent Metal Vanadates MeV_2O_6 ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$)*", J. Sol. St. Chem., v. 69, p. 299-311, 1987.
- [49] Beck, H.P. ; "*A study on AB_2O_6 compounds, part III : co-ordination needs and patterns of connectivity*", Z. Kristallogr., v. 228, p. 271-288, 2013.
- [50] Chuan-Cang, Z. ; Fa-Min, L. ; Peng, D. ; Lu-Gang, C. ; Wen-Wu, Z. ; Huan, Z. ; "*Synthesis, structure and antiferromagnetic behaviour of brannerite MnV_2O_6* ", Chin. Phys. B, v. 19, p. 067503, 2010.
- [51] Kozłowski, R., Ziólkowski, J. ; Mocała, K. ; Haber, J. ; "*Defect structures in the brannerite-type vanadates. I. Preparation and study of $\text{MN}_{1-x}\text{V}_x\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_{2x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.45$)*", J. Solid State Chem., v. 35, p. 1-9, 1980.
- [52] Stanley, H.E. ; "*Introduction to phase transitions and critical phenomena*", Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [53] Birgeneau, R.J. ; Guggenheim, H.J. ; Shirane, G. ; "*Neutron scattering from K_2NiF_4 : a two-dimensional Heisenberg antiferromagnet*", Phys. Rev. Lett., v. 72, p. 720-723, 1969.
- [54] Kremer, R.K. ; Greedan, J.E. ; "*Magnetic ordering in CoTa_2O_6 and NiTa_2O_6* ", J. Sol. St. Chem., v. 73, p. 579-582, 1988.

- [55] Lenertz, M., Alaria, J.; Stoeffler, D.; Dinia, A.; "Magnetic properties of low-dimensional α and γ - CoV_2O_6 ", J. Phys. Chem. C, v. 115, p. 17190-17196, 2011.
- [56] Ising, E.; "Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus", Z. Physik, v. 31, p. 253-258, 1925.
- [57] Eicher, S.M.; Greedan, J.E.; Lushington, K.J.; "The magnetic properties of FeTa_2O_6 . Magnetic structure and low-dimensional behavior", J. Sol. St. Chem., v. 62, p. 220-230, 1986.
- [58] Yeh, S.K.; Wu, S. Y.; Lee, C.S.; Wang, Y. "Electron-density distribution in a crystal of potassium tetrafluoronickelate, K_2NiF_4 " Acta Cryst., B49, p.806-811, 1993.
- [59] Reimers, J.N.; Kremer, R.K.; Greedan, J.E.; Stager, C.V.; "Crystal structure and magnetic in CoSb_2O_6 and CoTa_2O_6 ", J. Sol. St. Chem., v. 83, p. 20-30, 1989.
- [60] Beck, H.P.; "A study on AB_2O_6 compounds, part II : the branches of the hcp family", Z. Kristallogr., v. 227, p. 843-858, 2012.
- [61] Andreetti, G.D.; Calestani, G.; Montenero, A.; Bettinelli, M.; "Refinement of the crystal structure of ZnV_2O_6 ", Z. Kristallogr., v. 168, p. 53-58, 1984.
- [62] Ng, H.N., Calvo, C.; "Crystal Structure of and Electron Spin Resonance of Mn^{2+} in MgV_2O_6 ", Can. J. Chem., v. 50, p. 3619-3624, 1972.
- [63] Mocała, K.; Ziólkowski, J.; Djiembaj, L.; "Defect structures in the brannerite-type vanadates. VI. Preparation and study of $\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_{2x}\text{O}_6$ and phase diagram of the ternary $\text{CoO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ system", J. Sol. St. Chem., v. 56, p. 84-93, 1985.
- [64] Calvo, C.; Manolescu, D.; "Refinement of the structure of CuV_2O_6 ", Acta Cryst., v. B29, p. 1743, 1973.
- [65] Drew, M.G.B.; Hobson, R.J.; Padayatchy, V.T.; "Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Monoclinic CuNb_2O_6 and the Electronic Spectra of both Polymorphs of CuNb_2O_6 ", J. Mater. Chem., v. 5, p. 1779-1783, 1995.
- [66] Drew, M.G.B.; Hobson, R.J.; Padayatchy, V.T.; "Synthesis, single-crystal structure and magnetic properties of orthorhombic CuNb_2O_6 ", J. Mater. Chem., v. 3, p. 889-892, 1993.
- [67] Beck, H.P.; Seup-Ra, H.; Haberkorn, R.; Kohlmann, H.; Eul, M.; Harmening, T.; Pöttgen, R.; "A study on AB_2O_6 compounds : part I, synthesis, structure, magnetic properties and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopic data of EuNb_2O_6 ", Z. Anorg. Allg. Chem., v. 636, p. 1069-1073, 2010.
- [68] Nakua, A.; Yun, H., Reimers, J.N.; Greedan, J.E.; Stager, C.V.; "Crystal structure, short range and long range magnetic ordering in CuSb_2O_6 ", J. Sol. St. Chem., v. 91, p. 105-112, 1991.
- [69] Reimers, J.N.; Greedan, J.E.; "Crystal Structure and Magnetism in MnSb_2O_6 : Incommensurate Long-Range Order", J. Sol. St. Chem., v. 79, p. 263-276, 1989.

- [70] Kodama, K. ; Harashina, H. ; Sasaki, S. ; Kanada, M. ; Kato, M. ; Sato, M. ; Kakurai, K. ; Kakurai, N. ; "*Magnetic excitations of $CuNb_2O_6$* ", J. Phys. Chem. Solids, v. 60, p. 1129-1132, 1999.
- [71] Sarvezuk, P.W.C. ; Kinast, E.J. ; Colin, C.V. ; Gusmão, M.A. ; da Cunha, J.B.M. ; Isnard, O. ; "*Suppression of magnetic ordering in quasi-one-dimensional $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ compounds*", Phys. Rev. B, v. 83, p. 174412, 2011.
- [72] Aruga, A. ; Tokizaki, E. ; Nakai, I. ; Sugitani, Y. ; "*Structure of Iron Diniobium Hexaoxide, $FeNb_2O_6$: An Example of Metal-Disordered Trirutile Structure*", Acta Cryst., v. C41, p. 663-665, 1985.
- [73] García-Alvarado, F. ; Orera, A. ; Canales-Vázquez, J. ; Irvine, J.T.S. ; "*On the Electrical Properties of Synthetic Manganocolumbite $MnNb_2O_{6-\delta}$* ", Chem. Mater., v. 18, p. 3827-3834, 2006.
- [74] Kobayashi, S. ; Mitsuda, S. ; Hosoya, K. ; Yoshizawa, H. ; Hanawa, T. ; Ishikawa, M. ; Miyatani, K. ; Saito, K. ; Kohn, K. ; "*Competition between the inter-chain interaction and single-ion anisotropy in $CoNb_2O_6$* ", Phys. B, v. 213-214, p. 176-178, 1995.
- [75] Müller-Buschbaum, H. ; Kobel, M. ; "*Zur Kristallchemie von Oxovanadaten : γ - CoV_2O_6 und MnV_2O_6* ", J. Alloys Comp., v. 176, p. 39-46, 1991.
- [76] Hall, H.T. ; "*Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus : the Belt*", Rev. Sci. Instrum., v. 31, p. 125-131, 1960.
- [77] Okos, A. ; "*Synthesis and characterization of $Pb(V_{1-x}M_x)O_3$* ", Thesis (PhD in Physics), Institut Néel, Université de Grenoble, 2013.
- [78] Cullity, B.D. ; "*Elements of X-Ray Diffraction*". 2^a ed. Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.
- [79] Callister Jr., W.D. ; "*Fundamentals of Materials Science and Engineering*". 5^a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [80] Nataf, L. ; "*Propriétés élastiques et magnétiques des alliages Invar Fe-Ni et Fe-Pt en fonction de la pression et de la température*", Thèse (Doctorat en Physique), Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006.
- [81] Disponible dans : <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml>
- [82] Willis, B.T.M. ; Carlile, C.J. ; "*Experimental Neutron Scattering*". Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [83] Diop, L.V.B. ; "*Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type $RT_{12}B_6$ et $(Hf,Ta)Fe_2$ et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique) (R = élément de terre rare et T = élément de transition 3d)*", Thèse (Doctorat en Physique), Université de Grenoble, 2014.
- [84] <https://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b/description/instrument-layout/> (26/09/2013).

- [85] Bourée, F.; Rodríguez-Carvajal, J.; *"Structures magnétiques, diffraction de neutrons et symétrie"*, EDP Sciences, Collection SFN, v. 9, p. 65-85, 2008.
- [86] Rodríguez-Carvajal, J.; *"Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction"*, Phys. B, v. 192, p. 55-69, 1993.
- [87] Disponible dans : <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [88] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J.L.; *"Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction"*, Mat. Res. Bull., v. 23, p. 447-452, 1988.
- [89] Rietveld, H.M.; *"A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures"*, J. Appl. Cryst., v. 2, p. 65-71, 1969.
- [90] Rietveld, H.M.; *"Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement"*, Acta Cryst., v. 22, p. 65, 1967.
- [91] McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Louër, D.; Scardi, P.; *"Rietveld refinement guidelines"*, J. Appl. Cryst., v. 32, p. 36-50, 1999.
- [92] *"PPMS : Heat Capacity Option User's Manual"*. Quantum Design, setembro 2011.
- [93] Lashley, J.C.; Hundley, M.F.; Migliori, A.; Sarrao, J.L.; Pagliuso, P.G.; Darling, T.W.; Jaime, M.; Cooley, J.C.; Hults, W.L.; Morales, L.; Thoma, D.J.; Smith, J.L.; Boerio-Goates, J.; Woodfield, B.F.; Stewart, G.R.; Fisher, R.A.; Phillips, N.E.; *"Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system"*. Cryogenics, v. 43, p. 369, 2003.
- [94] Hwang, J.S.; Lin, K.J.; Tien, C.; *"Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter"*. Rev. Sci. Instrum., v. 68, p. 94, 1997.
- [95] Janot, C.; *"Effet Mössbauer et Applications a la Physique Du Solide"*, Pure & Appl. Chem., v. 48, p. 53-64, 1976.
- [96] Eisberg, R.; Resnick, R.; *"Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas"*, Editora Campus, 1998, 928p.
- [97] Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A.; *"Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry : Fundamentals and Applications"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [98] Janot, C.; *"L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique"*, Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1972, 234p.
- [99] Chapuis, Y.; *"Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique"*, Thèse (Doctorat en Physique), Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2009.
- [100] Fisher, M.E.; *"Magnetism in one-dimensional systems - the Heisenberg model for infinite spin"*, Am. J. Phys., v. 32, p. 343-346, 1964.
- [101] Tanaka, I.; Inoue, R.; Kojima, H.; Oyamada, R.; *"Single crystal growth of tantalite (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ solid solutions"*, J. Cryst. Growth, v. 91, p. 141-146, 1988.

- [102] dos Santos, C.A. ; Zawislak, L.I. ; Kinast, E.J. ; Antonietti, V. ; da Cunha, J.B.M. ; "*Crystal chemistry and structure of the orthorhombic (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ family of compounds*", Braz. J. Phys., v. 31, p. 616-631, 2001.
- [103] Scharf, W. ; Weitzel, H. ; "*Magnetic phase diagrams of Mn(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₂O₆*", Solid State Commun., v. 18, p. 249-252, 1976.
- [104] Ashcroft, N.W. ; Mermin, N.D. ; "*Introduction to solid state*", Philadelphia : Saunders College Publishing, United States of America, 1976.
- [105] Fisher, M.E. ; "*Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet*", Philos. Mag., v. 7, n. 82 p. 1731-1743, 1962.
- [106] Shannon, R.D. ; "*Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*", Acta Cryst., v. A32, p. 751-767, 1976.
- [107] Shannon, R.D. ; Prewitt, C.T. ; "*Effective ionic radii in oxides and fluorides*", Acta Cryst., v. B25, p. 925-946, 1969.
- [108] Bertaut, E.F. ; Burlet, P. ; "*Ordre magnetique a courte distance dans les solutions solides Mn_xCr_{1-x}S*", Solid State Commun., v. 5, p. 279-283, 1967.
- [109] Wiedenmann, A. ; Burlet, P. ; Scheuer, H. ; Convert, P. ; "*Spin correlation in the quasi-1D spin glass FeMgBO₄*", Solid State Commun., v. 38, p. 129-133, 1981.
- [110] Greedan, J.E. ; Reimers, J.N. ; Stager, C.V. ; Penny, S.L. ; "*Neutron-diffraction study of magnetic ordering in the pyrochlore series R₂Mo₂O₇ (R = Nd,Tb,Y)*", Phys. Rev. B, v. 43, p. 5682, 1991.
- [111] Greedan, J.E. ; Reimers, J.N. ; Penny, S.L. ; Stager, C.V. ; "*Short-range ordering in a three-dimensionally frustrated magnet, Tb₂Mo₂O₇, by wide- and small-angle neutron diffraction*", J. Appl. Phys., v. 67, p. 5967, 1990.
- [112] Mirebeau, I. ; Apetrei, A. ; Rodríguez-Carvajal, J. ; Bonville, P. ; Forget, A. ; Colson, D. ; Glazkov, V. ; Sanchez, J. P. ; Isnard, O. ; Suard, E. ; "*Ordered Spin Ice State and Magnetic Fluctuations in Tb₂Sn₂O₇*", Phys. Rev. Lett., v. 94, p. 246402, 2005.
- [113] Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A.C. ; Isnard, O. ; "*Low dimensional magnetism in MnNb_{2-x}V_xO₆*", Mat. Res. Bull., v. 74, p. 169-176, 2016.
- [114] Tealdi, C. ; Mozzati, M.C. ; Malavasi, L. ; Ciabattini, T. ; Amantea, R. ; Azzoni, C.B. ; "*Columbite-type Fe_xMn_{1-x}Nb₂O₆ solid solution : structural and magnetic characterization*", Phys. Chem. Chem. Phys., v. 6, p. 4056-4061, 2004.
- [115] Wenger, M. ; Armbruster, T. ; "*Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina*", Am. Mineral., v. 76, p. 1897-1904, 1991.
- [116] Zawislak, L.I. ; da Cunha, J.B.M. ; Vasquez, A. ; dos Santos, C.A. ; "*Mössbauer study of the planar antiferromagnet FeTa₂O₆*", Solid State Commun., v. 94, p. 345-348, 1995.

- [117] Kinast, E.J. ; Isnard, O. ; da Cunha, J.B.M. ; de Vasconcellos, M.A.Z ; dos Santos, C.A. ; "A new approach for the determination of multiple cation locations and ordering, using the example of natural and heat-treated columbites", J. Appl. Cryst., v. 44, p. 738-746, 2011.
- [118] Eibschütz, M. ; Ganiel ; U. ; Shtrikman, S. ; "Crystal-field studies of Fe^{2+} in $FeNb_2O_6$ by the Mössbauer effect", Phys. Rev., v. 156, p. 259-261, 1967.
- [119] Bancroft, G.M. ; "Mössbauer spectroscopy, an introduction for inorganic chemists and geochemists", McGraw-Hill, London, 1973.
- [120] Ding, L. ; Colin, C.V. ; Darie, C. ; Robert, J. ; Gay, F. ; Bordet, P. ; "One-dimensional short-range magnetic correlations in the magnetoelectric pyroxene $CaMnGe_2O_6$ ", Phys. Rev. B, v. 93, 064423, 2016.
- [121] Ding, L. ; "Synthesis, structural and magneto-electric properties of compounds belonging to the pyroxene family", Thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [122] Munsie, T.J.S. ; "Studies of the low temperature behaviour of $CoNb_2O_6$ ", Dissertation (Master of Science), McMaster University, 2012.
- [123] Hanawa, T. ; Ishikawa, M. ; Miyatani, K. ; "Disappearance of ferromagnetism at low temperatures in $CoNb_2O_6$ ", J. Phys. Soc. Jpn., v. 61, p. 4287-4289, 1992.
- [124] Yaeger, I. ; Morrish, A.H. ; Wanklyn, B.M. ; "Antiferromagnetism in $NiNb_2O_6$ ", AIP Conf. Proc., v. 34, p. 204, 1976.
- [125] Ramirez, A.P. ; "Strongly geometrically frustrated magnets", Annu. Rev. Mater. Sci., v. 24, p. 453-480, 1994.
- [126] Ruh, R. ; Wadsley, A.D. ; "The crystal structure of $ThTi_2O_6$ (brannerite)", Acta Cryst., v. 21, p. 974-978, 1966.
- [127] Belaïche, M. ; Bakhache, M. ; Drillon, M. ; Derrory, A. ; Vilminot, S. ; "Magnetic properties of MV_2O_6 compounds ($M = Cu, Co, Ni$)", Phys. B, v. 305, p. 270-273, 2001.
- [128] Vasil'ev, A.N. ; Ponomarenko, L.A. ; Smirnov, A.I. ; Antipov, E.V. ; Velikodny, Yu A. ; Isobe, M. ; Ueda, Y. ; "Short-range and long-range magnetic ordering in α - CuV_2O_6 ", Phys. Rev. B, v. 60, p. 3021-3024, 1999.
- [129] He, Z. ; Yamaura, Y. ; Ueda, Y. ; Cheng, W. ; "CoV₂O₆ single crystals grown in a closed crucible : unusual magnetic behaviors with large anisotropy and 1/3 magnetization plateau", J. Am. Cer. Soc., v. 131, p. 7554-7555, 2009.
- [130] Singh, K. ; Maignan, A. ; Pelloquin, D. ; Perez, O. ; Simon, Ch. ; "Magnetodielectric coupling and magnetization plateaus in α - CoV_2O_6 crystals", J. Mater. Chem., v. 22, p. 6436-6440, 2012.
- [131] Perez-Mato, J.M. ; Gallego, S.V. ; Tasci, E.S. ; Elcoro, L. ; de la Flor, G. ; Aroyo, M.I. ; "Symmetry-based computational tools for magnetic crystallography", Annu. Rev. Mater. Res., v. 45, p. 217-248, 2015.

-
- [132] Belov, N.V. ; Neronova, N.N. ; Smirnova, T.S. ; *"Shubnikov groups"*, Sov. Phys. Crystallogr., v. 2, p. 311-322, 1957.
- [133] Izyumov, Y.A. ; Ozerov, R.P. ; *"Magnetic neutron diffraction"*, Plenum Press, United States of America, 1970.
- [134] Munsie, T.J.S. ; Millington, A. ; Dube, P.A. ; Dabkowska, H.A. ; Britten, J. ; Luke, G.M. ; Greedan, J.E. ; *"Crystal growth and magnetic characterization of a tetragonal polymorph of $NiNb_2O_6$ "*, J. Solid State Chem., in press.

Annexe I : Résumé des conditions des synthèses haute pression effectuées

Cette annexe présente un résumé des conditions des synthèses haute pression effectuées dans le but d'obtenir des formes plus denses et si possible plus symétriques de composés AB_2O_6 . Ceci fait parti des perspectives et suggestions. Dans les tableaux ci-dessous les symboles \checkmark et \times signifient respectivement réussite et échec.

CoV₂O₆

Pour les synthèses au cobalt nous avons toujours utilisé le CoV₂O₆ triclinique comme précurseur (MH28). Nous avons observé la nouvelle structure (orthorhombique) avec une impureté qui a disparu en abaissant la température de synthèse. La quantité de la phase parasite a diminué systématiquement lorsque la température de synthèse a été abaissée, de 900 °C jusqu'à 700 °C. La phase orthorhombique a été stabilisée aussi bien à 6,7 GPa que à 5 GPa (MH151). Dans la synthèse MH152 nous avons utilisé la presse CONAC 28 et produit une grande quantité de matériau.

précurseur	P (GPa)	T (°C)	t (h)	résultat	code	réussite
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	6,7	900	2	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$ + ?	MH131	\times
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	6,7	800	1	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$ + ?	MH133	\times
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	6,7	750	1	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$ + ?	MH138	\times
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	6,7	700	1	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$	MH142	\checkmark
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	5,0	700	1	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$	MH151	\checkmark
CoV ₂ O ₆ - $P\bar{1}$	5,0	700	1	CoV ₂ O ₆ - $Pbcn$	MH152	\checkmark

CuSb₂O₆

Pour cette phase, nous avons utilisé comme précurseur la phase CuSb₂O₆ monoclinique $P2_1/n$ qui est le composé obtenu sous pression ambiante. Après le traitement thermique sous 5 GPa nous avons observé la même phase mais quelques pics de faible intensité d'une autre phase.

précurseur	P (GPa)	T (°C)	t (h)	résultat	code	réussite
CuSb ₂ O ₆ - $P2_1/n$	5,0	1000	1	CuSb ₂ O ₆ - $P2_1/n$ + ?	MH145	\times
CuSb ₂ O ₆ - $P2_1/n$	6,7	1000	1	CuSb ₂ O ₆ - $P2_1/n$	MH150	\times

CuV₂O₆

Pour la synthèse de ce composé nous avons utilisé au départ soit un mélange des oxydes CuO et V₂O₅ soit le CuV₂O₆ triclinique (synthetisé sous conditions normales de pressions, ambiante). Nous n'avons pas trouvé encore les bons paramètres de pression et température pour obtenir une phase unique.

Les experimentations que nous avons réalisés ont changé la structure de triclinique à monoclinique ($P2_1/c$), mais il y a toujours une quantité résiduelle de phase parasite.

Dans la synthèse MH117 nous avons utilisé la presse CONAC 40 et produit une grande quantité de matériau $C\bar{1}$ qui a été ensuite utilisé comme précurseur pur les synthèses MH130 et MH122.

Dans la synthèse MH162 il a eu une explosion de la capsule, donc pour la synthèse MH163 nous avons utilisé le « profil 2 » refroidissement lent, pour celle-ci, il n'y a pas de trempé à la fin du palier. Nous avons aussi diminué un peu la température de 1050 à 1000 °C, comme résultat nous avons observé la phase CuV₂O₆ - $P2_1/c$, la structure monoclinique attendu mais aussi le CuV₂O₆ - $C\bar{1}$, le composé précurseur.

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
CuO + V ₂ O ₅	5,0	700	2	CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	MH105	×
CuO + V ₂ O ₅	5,0	850	2	CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	MH117	×
CuO + V ₂ O ₅	5,0	900	1	?	MH106	×
CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	6,7	700	1	CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	MH159	×
CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	6,7	900	2	CuV ₂ O ₆ - $P2_1/c$ + ?	MH130	×
CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	6,7	950	2	CuV ₂ O ₆ - $P2_1/c$ + ?	MH122	×
CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	6,7	1050	2	*explosion*	MH162	×
CuV ₂ O ₆ - $C\bar{1}$	6,7	1000	1,5	CuV ₂ O ₆ : $C\bar{1}$ + $P2_1/c$	MH163	×

ZnV₂O₆

À pression ambiante le composé ZnV₂O₆ cristallise sous forme monoclinique. Nous avons fait une expérimentation en utilisant un mélange de départ constitué des oxydes suivant ZnO et V₂O₅, mais cela a échoué. Nous avons obtenu les oxydes : ZnO₂ + V₃O₄ + V₂O₃ + Zn₂V₂O₇. Ensuite, nous avons préparé le composé sous conditions normales de pression (ambiante) et soumis la phase monoclinique à un traitement thermique sous hautes pressions et nous avons alors obtenu la phase ZnV₂O₆ orthorhombique.

Nous avons réussi à le synthetiser sous forme orthorhombique, avec une petite quantité d'une phase parasite (MH143), qui a été éliminée avec le traitement thermique HP à 700 °C (MH149).

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
ZnO + V ₂ O ₅	6,7	1150	1	oxydes	MH140	×
ZnV ₂ O ₆	6,7	800	1	ZnV ₂ O ₆ - $Pbcn$ + oxydes	MH143	×
ZnV ₂ O ₆	6,7	700	1	ZnV ₂ O ₆ - $Pbcn$	MH149	✓

NiV₂O₆

Le précurseur a été la phase NiV₂O₆ triclinique. Nous allons essayer de synthétiser ce composé sous forme plus compacte (monoclinique ; orthorhombique) en effectuant le traitement sous haute pression.

Avec l'augmentation de la pression de synthèse, nous observons une diminution de la phase parasite. Le maximum de pression a été mis en œuvre, ce qui reste est jouer avec la température (augmenter ou diminuer) de synthèse et essayer d'éliminer la phase parasite.

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
NiV ₂ O ₆ - <i>P</i> $\bar{1}$	5,0	900	1	NiV ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i> + ?	MH147	×
NiV ₂ O ₆ - <i>P</i> $\bar{1}$	6,7	900	1	NiV ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i> + ?	MH161	×
NiV ₂ O ₆ - <i>P</i> $\bar{1}$	7,0	900	1	NiV ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i> + ?	MH164	×

NiNb₂O₆

Comme déjà discuté dans les chapitres 3 et 5, le composé NiNb₂O₆ cristallise sous forme orthorhombique (columbite) à pression ambiante. Nous allons essayer de le synthétiser sous forme quadratique en partant de la phase orthorhombique et en effectuant le traitement sous haute pression.

Le premier essai fait sous pression de 5,0 GPa à 900 °C, pendant 1h n'a montré aucun changement dans la structure cristalline qui a été observé pour le synthèse réalisée à pression ambiante. Un autre essai a été réalisé à 6,7 GPa mais là aussi la structure de symétrie *Pbcn* a été conservée.

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
NiNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	5,0	900	1	NiNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	MH144	×
NiNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	6,7	900	1	NiNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	MH148	×

CuNb₂O₆

Le précurseur a été la phase CuNb₂O₆ *Pbcn* qui a été préparée à pression ambiante. Nous avons fait un traitement thermique (900 °C) à 5,0 GPa pendant 1h. Comme pour CuSb₂O₆, après le traitement thermique sous 5 GPa nous avons observé la même phase mais aussi quelques pics d'une autre phase. Nous allons donc essayer une synthèse avec une pression plus grande et une température plus haute.

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
CuNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	5,0	900	1	CuNb ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i> + ?	MH146	×

Mn(Nb₁V₁)O₆

Pour ce composé, nous avons utilisé comme précurseur un mélange des phases MnNb₂O₆ orthorhombique *Pbcn* et MnV₂O₆ monoclinique *C2/m*. Dans la synthèse MH158 nous avons utilisé la presse CONAC 28 et produit une grande quantité de matériau. La phase monoclinique est devenue orthorhombique mais il n'y avait pas une seule phase, à partir de mesure de DRX nous avons pu identifier les deux phases orthorhombiques MnNb₂O₆ et MnV₂O₆.

Nous allons faire une autre synthèse dans la CONAC mais avec une pression plus grande, d'environ 6,0 GPa. Les composés MnNb₂O₆ et MnV₂O₆ orthorhombiques présentent des états magnétiques ordonnés très différentes. L'objectif ici est d'obtenir une seule phase orthorhombique MnNb₁V₁O₆ et d'étudier un possible état magnétique ordonné.

précurseur	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	résultat	code	réussite
MnNb ₂ O ₆ + MnV ₂ O ₆	6,7	800	1	MnNbV ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	MH154	✓
MnNb ₂ O ₆ + MnV ₂ O ₆	5,0	800	1	MnNbV ₂ O ₆ - <i>Pbcn</i>	MH155	✓
MnNb ₂ O ₆ + MnV ₂ O ₆	5,0	800	1	MnNb ₂ O ₆ + MnV ₂ O ₆	MH158	×
MnNb ₂ O ₆ + MnV ₂ O ₆	6,0	800	1	?	-	-

Annexe II : Participation à des événements scientifiques et publications

Publications :

- Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A.C. ; Isnard, O. ; *Low dimensional magnetism in $MnNb_{2-x}V_xO_6$* , **Mater. Res. Bull.**, v. 74, p. 169-176, 2016.
- Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A. ; Oliveira Neto, S.R. ; Rodríguez-Carvajal, R. ; Isnard, O. ; *Low dimensional magnetic properties of orthorhombic MnV_2O_6 : a non-standard structure stabilized at high pressure*, soumis pour publication.
- Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A. ; Oliveira Neto, S.R. ; Isnard, O. ; *Quasi one dimensional magnetism in $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ compounds*, à soumettre pour publication.
- Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A. ; Isnard, O. ; *Neutron and magnetic properties investigation of $Mn_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ serie ($x = 0-1$)*, en cours de rédaction.
- Hneda, M.L. ; da Cunha, J.B.M. ; Gusmão, M.A. ; Oliveira Neto, S.R. ; Isnard, O. ; *Magnetic and structural properties of orthorhombic vanadates AV_2O_6 ($A = Zn, Co$) stabilized at high pressure*, en cours de rédaction.

Participation à des événements scientifiques :

- **X Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications (X-LAW3M)**, Buenos Aires, Argentine, 2013.
- Poster : *Effets de basse dimensionalité dans les composés $MnNb_{2-x}V_xO_6$* à **Journées du département MCMF**, Chichilianne, France, 2013.
- Poster : *Low dimensional magnetism in $MnNb_{2-x}V_xO_6$* à **International Conference on Strongly Correlated Electron Systems**, Grenoble, France, 2014.
- Poster : *Low dimensional magnetism in $MnNb_{2-x}V_xO_6$* à **35th Berlin School on Neutron Scattering**, Berlin, Allemagne, 2015.
- Poster : *Quasi one dimensional magnetism in $Mn_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ compounds* à **20th International Conference on Magnetism (ICM2015)**, Barcelone, Espagne, 2015.

- Poster : *Structure et propriétés magnétiques du composé MnV_2O_6 sous forme orthorhombique* à **Journées du département MCMF**, Pont-en-Royans, France, 2015.
- Poster : *Crystal structure study of MnV_2O_6 polymorphs* à **XI colloque RX & Matière**, Grenoble, France, 2015.

Écoles d'été internationales :

- Exploring Nanomagnetism and its Applications (ENA), Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentine, 2013.
- Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (HERCULES 2014), Institut Laue-Langevin, Laboratoire Léon Brillouin et Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron³, Grenoble, France, 2014.
- 35th Berlin School on Neutron Scattering, Lise Meitner Campus / Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Allemagne, 2015.

³European Synchrotron Radiation Facility - ESRF