HAL
open science

Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr, Ca)1+xCoxMn1-xO3

Nahed Sakly

To cite this version:

Nahed Sakly. Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr, Ca)1+xCoxMn1-xO3. Physique [physics]. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMC232 . tel-03153489

HAL Id: tel-03153489

https://theses.hal.science/tel-03153489

Submitted on 26 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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr, Ca)1+xCoxMn1-xO3

Présentée et soutenue par
Nahed SAKLY

Thèse soutenue publiquement le 24/11/2020 devant le jury composé de		
M. OLIVIER MENTRE	Directeur de recherche au CNRS, Université Lille 1 Sciences Et Technolog	Rapporteur du jury
M. GUILLAUME ROGEZ	Directeur de recherche au CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur du jury
M. ETIENNE GAUDIN	Maître de conférences HDR, Institut chimie de la matière condensée	Membre du jury
Mme ELSA LHOTEL	Directeur de recherche, Institut Néel	Membre du jury
M. VINCENT HARDY	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. VINCENT CAIGNAERT	Professeur des universités, ENSICAEN	Co-directeur de thèse
M. OLIVIER PEREZ	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Président du jury

Thèse dirigée par VINCENT HARDY et VINCENT CAIGNAERT, Laboratoire de cristallographie et sciences des materiaux (Caen)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, UMR 6508 sous la tutelle du CNRS, de l'ENSICAEN et de l'Université de Caen Normandie. Je tiens à remercier chaleureusement M. Wilfrid Prellier et M. Vincent Hardy, directeur et directeur adjoint du CRISMAT. Je suis très honorée de la confiance qu'ils m'ont placée en moi en m'accueillant pour préparer cette thèse. Je remercie la Région de Normandie d'avoir permis le financement de ce projet.

Ensuite, je tiens à remercier sincèrement mon jury de thèse et en premier lieu, le président, M. Olivier Pérez, Directeur de Recherche CNRS au CRISMAT, qui était bien impliqué dans ce travail, et avec qui nous avons eu de nombreuses interactions sur l'étude structurale des composés étudiés au cours de ces trois ans de thèse. Olivier, un grand merci pour ta gentillesse et ta sympathie ! Je remercie ensuite M. Olivier Mentré, Directeur de Recherche CNRS à l'UCCS de Lille et M. Guillaume Rogez, Directeur de Recherche CNRS au sein de l'IPCMS à Strasbourg, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être rapporteurs. En particulier, l'attention avec laquelle ils se sont plongés dans mon travail et leurs suggestions m'ont été précieuses. Je tiens également à remercier M. Etienne Gaudin, Enseignant-chercheur HDR à l'Université de Bordeaux, et Mme Elsa Lhotel, Directrice de Recherche CNRS à l'Institut Néel à Grenoble, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Malheureusement, je n'ai pas eu la chance de vous rencontrer "en direct" à cause de cette crise sanitaire de la COVID-19.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans mes deux directeurs de thèse, Vincent Hardy, Directeur de Recherche au CNRS et Vincent Caignaert, Professeur à l'ENSICAEN, que je tiens à remercier chaleureusement. Leurs nombreux conseils, leurs qualités scientifiques et humaines, leurs très grande disponibilité m'ont apporté énormément et ont contribué à la réussite de ce travail. Je vous remercie énormément Vincent H. et Vincent C. !

J'adresse mon vif remerciement à M. Bernard Raveau, Professeur émérite à l'Université de Caen Normandie, pour sa contribution à ce travail de thèse par les nombreuses synthèses réalisées et le développement du modèle structural si complexe, décrit dans ce travail. Je vous remercie beaucoup d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions.

J'exprime également mes remerciements aux personnes suivantes de m'avoir aidé et formé sur les différentes techniques expérimentales nécessaires à la réalisation de ce travail : Fabien Veillon pour l'utilisation des instruments de mesures physiques PPMS et SQUID, Laurence Hervé pour les méthodes de synthèse et la caractérisation et analyse des échantillons par MEB-EDS, Stéphanie Gascoin pour les mesures de diffraction des rayons X sur poudre et Sylvie Collin et Sophie Dufourd pour leurs grande aide dans le laboratoire dans divers domaines.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire, ainsi qu'à tous les thésards et post-docs avec qui j'ai pu passer de très bons moments.

Je dois évidemment remercier les membres de mon comité de suivi individuel qui ont veillé au bon déroulement de la thèse : Mme Sylvie Hébert, Directrice de Recherche CNRS au CRISMAT et M. Xavier Portier, Professeur à l'ENSICAEN.

Je tiens, par ailleurs, à remercier l'école doctorale PSIME et le CRISMAT d'avoir financé tous mes déplacements pour participer à des écoles de GDR et faire des expériences de diffraction des neutrons dans différents laboratoires en France et en Angleterre.

Enfin, je tiens bien évidemment à remercier mon cher Papa Nazih et ma chère maman Saida ainsi que ma sœur Syrine et mon frère Salim pour leurs soutien et encouragement durant tout mon parcours universitaire. Je vous aime.

Table des matières

REMERCIEMENTS **i**

INTRODUCTION **1**

1 Présentation générale des molécules-aimants et chaînes-aimants **5**
1.1 Aimants de blocage 6
1.1.1 Anisotropie magnétique 8
1.1.2 Relaxation lente de l'aimantation 10
1.1.3 Molécules-aimants 11
1.1.4 Chaînes-aimants 12
1.2 Intérêts et applications 14
1.3 Conclusion 15

2 Premiers travaux du système 1D Ising : (Sr, Ca)$_4$CoMn$_2$O$_9$ **17**
2.1 Description structurale de la série $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$ 18
2.2 Présentation du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ 20
2.2.1 Aspect structural 22
2.2.2 Propriétés des cations Co^{2+} et Mn^{4+} 23
2.2.3 Couplages intra- et inter-chaînes 24
2.3 Coexistence des comportements SCM, SIM et LRO dans x=0 et x=2 27
2.3.1 Dynamique de spins 27
2.3.2 Mise en évidence du blocage de spins 32
2.4 Influence de la substitution x sur les propriétés physiques de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$) 36
2.5 Conclusion 40

3 Motivations et objectifs du travail **41**

4 Techniques expérimentales et méthodes d'analyses **43**
4.1 Méthodes de synthèse 44
4.1.1 Réaction à l'état solide : poudres et céramiques 44
4.1.2 Synthèse sous flux : croissance cristalline 44
4.2 Méthodes de caractérisation structurale 46
4.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre 46
4.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal 46
4.2.3 Microscopie électronique à balayage 46
4.3 Caractérisation des propriétés physiques 48
4.3.1 Mesures magnétiques 48

4.3.1.1 Aimantation 50
4.3.1.2 Susceptibilité alternative ac 52
4.3.2 Mesures de la chaleur spécifique 57
4.3.3 Mesures diélectriques 59
4.4 Diffraction des neutrons : Instruments utilisés 60

5 Description structurale des phases composites : $(Sr,Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ 63
5.1 Notion d'une structure composite (in)commensurable 64
5.2 Incommensurabilité dans $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ $(X = 1/3)$ 67
5.2.1 Détails de synthèse 67
5.2.2 Effet du traitement thermique sur la structure des chaînes 67
5.3 Investigation du mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène dans la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ $(2/7 \leqslant X \leqslant 2/5)$ 69
5.3.1 Synthèse et analyse des paramètres cristallographiques des composés $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ 70
5.3.2 Lacunes cationiques sur les sites prismatiques trigonaux : Exemple de l'oxyde commensurable X=3/8 75
5.3.3 Effet des conditions de synthèse sur la sur-stœchiométrie en oxygène : Structure apériodique du composé $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3) . . . 77
5.4 Détermination des distances inter-cationiques dans la structure commensurable de l'oxyde $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (X=1/3) 82
5.4.1 Préparation et traitement de l'échantillon 82
5.4.2 Structure et distances cationiques 82
5.5 Conclusion 85

6 Étude du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) 87
6.1 Croissance des cristaux 88
6.1.1 Conditions de synthèse 88
6.1.2 Caractérisation structurale par DRX 91
6.1.3 Analyses MEB-EDS 92
6.1.4 Aimantation des cristaux 92
6.2 Étude des céramiques 93
6.2.1 Conditions de préparation de l'échantillon 94
6.2.2 Analyse structurale par DRX 94
6.2.3 Magnétisme de x=0 commensurable 94
6.2.3.1 Aimantation en fonction du champ 96
6.2.3.2 Relaxation de l'aimantation : Compétition entre les processus SCM et SIM 96
6.2.3.3 Effet de blocage de spins 99
6.2.4 Mesures de la chaleur spécifique 99
6.2.5 Diffraction des neutrons sur poudre 100
6.2.5.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 100
6.2.5.2 Analyse des corrélations de spins 101
6.3 Influence de l'incommensurabilité sur le magnétisme 106
6.3.1 Description de la synthèse 108
6.3.2 Caractérisation de la structure par DRX 109

6.3.3 Propriétés magnétiques . . . 110
6.3.3.1 Aimantation . . . 110
6.3.3.2 Susceptibilité alternative . . . 113
6.3.3.3 Discussion . . . 115
6.4 Conclusion . . . 116

7 Étude du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) 117
7.1 Nature de l'ordre magnétique . . . 118
7.2 Investigation du régime pré-transitionnel . . . 120
7.2.1 Magnétisme du régime autour de la T_N . . . 120
7.2.1.1 Aimantation . . . 122
7.2.1.2 Réponses des termes non-linéaires de χ_{ac} . . . 125
7.2.1.3 Analyse du temps de relaxation τ du pic à la T_p . . . 127
7.2.2 Chaleur spécifique . . . 128
7.2.3 Discussion de l'anomalie au-dessus de la T_N . . . 129
7.3 Étude des propriétés magnéto-électriques . . . 132
7.3.1 Mise en évidence du couplage magnéto-électrique . . . 132
7.3.1.1 Réponse de la susceptibilité magnétique et la constante diélectrique sous champ . . . 132
7.3.1.2 Relaxations dipolaire et de spins sous champ magnétique . . . 135
7.3.2 Mécanisme du couplage magnéto-électrique . . . 138
7.4 Conclusion . . . 140

8 Alignement de poudres sous champ magnétique 143
8.1 Protocole d'alignement sous champ . . . 144
8.2 Étude de la morphologie des grains . . . 146
8.3 Caractérisation du degré d'orientation des grains par DRX . . . 149
8.4 Magnétisme des échantillons orientés . . . 153
8.4.1 Effet de la taille des grains sur les données d'aimantation . . . 154
8.4.2 Mise en évidence de l'anisotropie magnétique uniaxiale . . . 157
8.4.3 Effet de blocage au sein des échantillons x=0 orientés . . . 157
8.5 Conclusion . . . 160

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 161

A Magnétisme du Co^{2+} 165

B Énergies de configurations de spin 167
B.1 Configurations de spins intra-chaînes . . . 167
B.2 Phénomène de striction d'échange . . . 170

C Données cristallographiques 173
C.1 Démonstrations des formules . . . 173
C.2 Paramètres d'affinement des monocristaux étudiés dans le chapitre 5 . . . 175

Communications scientifiques 179

Table des figures 181

Liste des tableaux **199**

Bibliographie **201**

Introduction

Dans sa quête de la performance, l'humanité a besoin d'augmenter ses capacités à analyser et stocker beaucoup d'informations simultanément et rapidement. Donc, il est nécessaire de développer les technologies correspondant à cette attente. De nouveaux types d'aimants, appelés Single-Molecule Magnet (SMM) et Single-Chain Magnet (SCM) constituent une réponse originale et sont devenues l'objet d'une intense activité de recherche [1, 2, 3, 4].

Ce nouveau type d'aimants présente des caractéristiques très proches de celle d'un aimant traditionnel (cycle d'hystérésis), malgré l'absence d'une mise en ordre magnétique à longue distance (Longe Range Ordering, LRO). Ces caractéristiques sont dues à une relaxation lente de leur aimantations, conduisant à un effet de blocage en dessous d'une certaine température dite de blocage, et notée T_b [5, 6].

Cette propriété fascinante de SMM a été découverte pour la première fois dans le complexe Mn_{12} dans les années 90 [7], ce qui a ouvert une nouvelle recherche vers la synthèse et la conception des nouveaux composés moléculaires. Dans les années 2000, il a été réalisé que des ions individuels peuvent aussi se comporter comme des aimants de blocage ; cette sous-classe de SMM appelée Single-Ion Magnet (SIM) a été d'abord rapportée dans des terres rares [8], puis dans des métaux de transition [9]. Alors que ces SMM/SIM ont une dimensionnalité ponctuelle (0D), il a été montré que des aimants sans LRO peuvent aussi être obtenus en 1D, appelés chaînes-aimants (SCM). Ce comportement prédit en 1963 par Glauber a été observé pour la première fois en 2001 dans le composé [Co(hfac)$_2$-NITPhOMe] [10]. Ces comportements de SMM et SCM ont été étudiés à la fois dans une approche applicative (mémoire nanométrique, spintronique moléculaire, calcul quantique) et sur un angle plus fondamental, en tant qu'objets de magnétisme quantique, montrant de nouveaux phénomènes comme un effet tunnel de l'aimantation. Sur le plan applicatif, l'enjeu principal consiste à augmenter les températures de blocage, qui sont elles-mêmes directement liées à la hauteur des barrières de renversement de spins. Fondamentalement, les relations entre SMM, SCM et LRO posent encore de très nombreuses questions à l'heure actuelle. Jusqu'à présent, ces travaux ont été presque exclusivement menés sur des matériaux moléculaires, qui sont effectivement très propices au design de ces nouvelles formes d'aimants. Extrêmement peu de travaux ont été entrepris sur des matériaux purement inorganiques, étant généralement acceptée l'idée que ceux-ci peuvent plus difficilement échapper à une LRO dès lors que les couplages sont significatifs.

Récemment, en poursuivant l'exploration d'une famille d'oxydes qui avaient déjà montré des comportements exotiques, il a été observé de signatures de SCM et SIM dans la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ [11, 12]. Ces oxydes ont une structure de chaînes organisées en réseau triangulaire, et possèdent toutes les caractéristiques de base nécessaires à l'obtention de ces comportements magnétiques particuliers. En outre, de simples substitutions permettent d'ajuster finement l'intensité des couplages par effet de pression chimique, et fournissent ainsi un cadre

favorable pour étudier les relations entre SIM, SCM et LRO, ce qui est une question très débattue à l'heure actuelle.

Il apparaît donc que certains oxydes pourraient être complémentaires des composés moléculaires dans l'investigation des "aimants 0D et 1D induits par effet de blocage", ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude de ces phénomènes, et c'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de thèse, intitulé : Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$.

Ce projet est financé par la Région de Normandie et s'est réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (**CRISMAT**) à Caen.

Dans ce manuscrit de doctorat, nous présentons les différents résultats obtenus durant ces trois années de recherche. Il est organisé de la manière suivante :

— Le **premier chapitre** présentera une description générale des aimants de blocage 0D (SIM, SMM) et 1D (SCM).

— Dans le **second chapitre**, nous rappellerons les premiers travaux réalisés et publiés avant le début de cette thèse de l'étude de $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. Avant de présenter cette série, une description structurale de la grande famille d'oxydes $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$ (formulée aussi $A_{1+X}A'_XB_{1-X}O_3$) dont $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ fait partie sera établie. Nous verrons dans ce chapitre que le composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) présente des comportements typiques de SCM et SIM, avec l'absence de LRO, contrairement au composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) où le SCM disparaît dès lors que le LRO prend place. Nous terminerons ce chapitre par une étude de l'évolution de ces propriétés en fonction de la substitution x ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$).

— Le **troisième chapitre** sera consacré à une description de nos motivations et objectifs qui visent à répondre à plusieurs interrogations, comme par exemple :
– La nature commensurable/incommensurable des chaînes : Quelle est son origine ? A-t-elle un effet sur les propriétés physiques de $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$?
– Il y a-t-il vraiment une absence d'ordre magnétique dans x=0 ? Et quelle est la nature de l'ordre magnétique observé dans x=2 ? etc ...

— Le **quatrième chapitre** exposera les méthodes de synthèse de nos échantillons mono-. et poly-cristallins, les principales techniques de caractérisation structurale et physique utilisées durant cette thèse, ainsi que les méthodes d'analyse de nos résultats.

— Nous nous sommes intéressés dans le **cinquième chapitre** à l'étude détaillée de la structure cristallographique du système (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$ (X=composition nominale). Nous montrerons tout d'abord que la structure de ces composés peut être incommensurable à cause d'un changement de degré d'oxydation du cobalt en fonction des conditions de synthèse utilisées, ce qui conduirait à une sur-stœchiométrie en oxygène dans la structure. Nous développerons dans un second temps notre modèle structural expliquant ce mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène, et à la fin de ce chapitre, une analyse structurale détaillée sera établie pour le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$.

— Le **sixième chapitre** sera dédié à l'étude du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0). Nous décrirons nos tentatives de croissance monocristalline de ce composé réalisée par méthode de flux.

Ensuite, une étude détaillée des propriétés physiques d'un composé céramique parfaitement commensurable sera montrée. Nous verrons dans cette étude que les propriétés magnétiques sont influencées par la nature des chaînes, et c'est dans la dernière partie de ce chapitre que nous allons essayer d'établir un lien entre la commensurabilité/incommensurabilité structurale et le magnétisme.

— Le **septième chapitre** exposera l'investigation du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2). Tout d'abord, les résultats de diffraction des neutrons permettant d'étudier l'ordre magnétique et sa nature seront montrés. Ensuite, nous décrirons l'exploration détaillée du magnétisme près de l'ordre magnétique où un régime pré-transitionnel est détecté. Enfin, nous montrerons que ce composé présente un couplage magnéto-électrique, dont nous allons discuter l'origine.

— Le **dernier chapitre** décrira nos résultats d'alignement des grains sous champ magnétique. Après une description du protocole employé pour l'alignement, l'accent sera mis sur l'effet des conditions de synthèse sur la morphologie des grains. Une fois que les grains sont alignés, une procédure de caractérisation par DRX et magnétique sera réalisée.

Nous terminerons ce manuscrit par une **conclusion générale** de nos résultats clés de l'exploration structurale et physique des composés à chaînes de spins $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($\in$ (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$) et les **perspectives** envisagées pour la suite de ce travail de doctorat.

Dans tout le manuscrit, le "**x**" en minuscule correspond à la **substitution** dans la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, et le "**X**" en majuscule correspond à la **composition nominale** du système (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$. — Aucun lien entre les deux notations —.

Chapitre 1

Présentation générale des molécules-aimants et chaînes-aimants

Sommaire

1.1 Aimants de blocage **6**
1.1.1 Anisotropie magnétique 8
1.1.2 Relaxation lente de l'aimantation 10
1.1.3 Molécules-aimants 11
1.1.4 Chaînes-aimants 12
1.2 Intérêts et applications **14**
1.3 Conclusion **15**

Dans la vie quotidienne, les aimants traditionnels reposent sur l'existence d'une mise en ordre magnétique à longue distance des spins qui sont portés par les atomes qui les constituent. Ces aimants présentent ainsi un cycle d'hystérésis ; c'est-à-dire une aimantation rémanente et un champ coercitif, et apparaissent dans le domaine macroscopique, comme montré sur la figure 1.1.

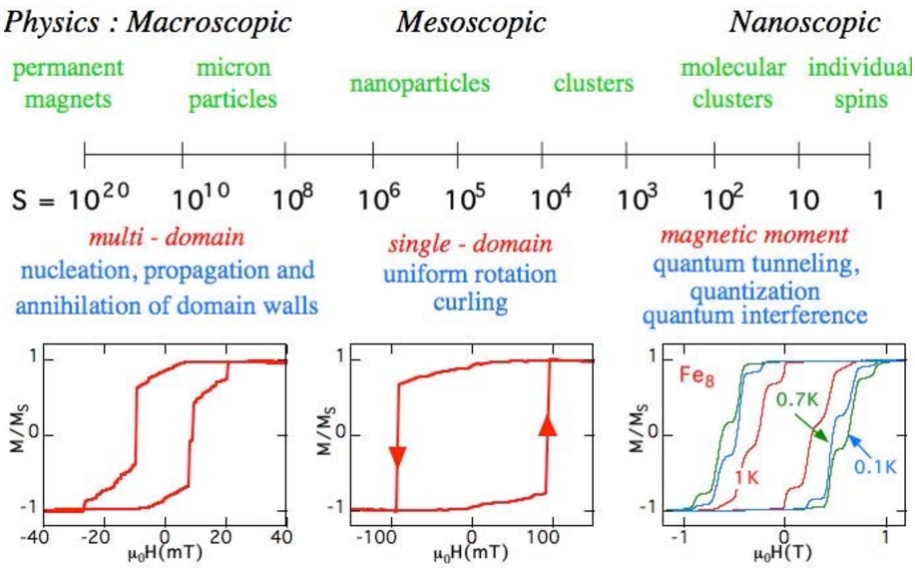


Figure 1.1 – Représentation schématique des différentes échelles (macroscopique, mésoscopique et nanoscopique) en fonction du spin total S. La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué présente un cycle d'hystérésis dont la nature est complètement différente selon le domaine. Pour le magnétisme de la molécule (à droite), il est dominé par des phénomènes quantiques. Figure extraite de [13].

Ils sont caractérisés par des moments alignés dans des domaines appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois de domaine. Le matériau est dit ferromagnétique si tous les spins contribuent positivement à une aimantation nette ou ferrimagnétique si une partie des spins se soustrait de l'aimantation nette. Si la taille de l'objet est réduit, les parois disparaissent progressivement jusqu'à une certaine taille, typiquement de l'ordre d'une dizaine de nanomètre. Cette échelle est connue sous le nom de monodomaine, et les moments magnétiques du matériau sont alors alignés. En réduisant encore la taille du système jusqu'à une échelle nanométrique, le matériau est dit superparamagnétique. Pour un système suffisamment petit, il apparaît alors le régime quantique, et c'est le domaine du spin individuel qui ne peut être décrit qu'à travers la mécanique quantique. C'est dans ce domaine nanométrique que les molécules aimants et chaînes aimants trouvent leur place. Ce type d'aimants montrent un cycle d'hystérésis, similaire à celui observé dans les aimants classiques, dû à une relaxation lente des spins, conduisant à un effet de blocage en dessous d'une certaine température, dite de blocage (notée T_b). Pour réaliser ces aimants de blocage, ils doivent présenter une forte anisotropie magnétique axiale de type Ising. Ce chapitre sera donc dédié à une présentation succincte de quelques aspects généraux des molécules-aimants et chaînes-aimants.

1.1 Aimants de blocage

On peut réaliser un aimant sans aucune caractéristique de mise en ordre magnétique à longue distance, en réalisant des barrières anisotropiques d'énergie beaucoup plus grandes que l'énergie

thermique qui s'opposent au retournement de spins, ce qui conduit à un effet de blocage de spins en dessous de la température de blocage.

Au début des années 1990, il a été montré que des clusters de 12 manganèses dans le complexe $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4]$(noté Mn_{12}-ac), et dont la structure est représentée sur la figure 1.2 (a), peuvent se comporter comme un aimant individuel appelé molécule-aimant (ou Single-Molecule Magnet, SMM), offrant la possibilité de stocker de l'information sur une seule molécule [14, 15, 16, 17, 7].

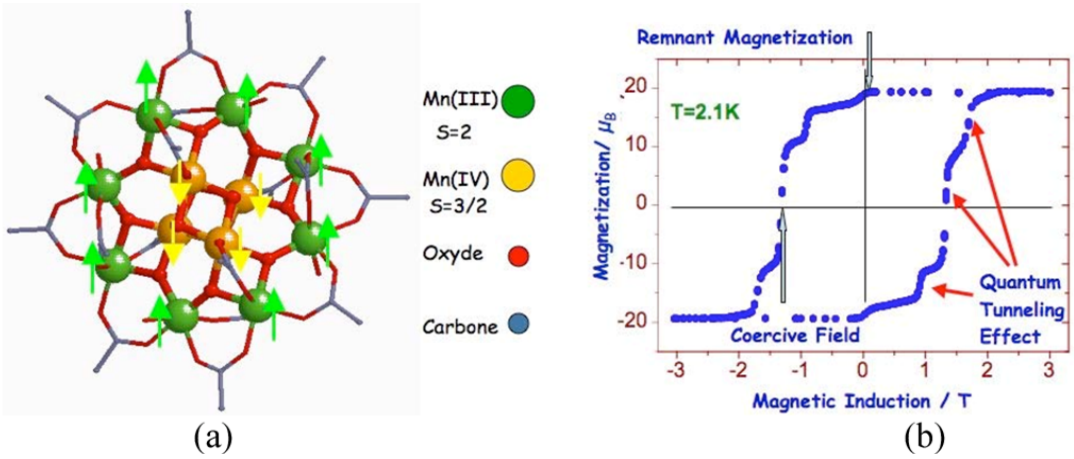


Figure 1.2 – (a) Représentation de la structure du complexe $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4]$ (dit aussi Mn_{12}-ac). Les ions Manganèse Mn(IV) ($S = 3/2$) occupent le noyau moléculaire (en orange), avec une structure de type cubique, et entourés de 8 autres Mn(III) ($S = 2$) disposés en forme d'anneaux. Tous ces ions Mn sont reliés par des oxoanions et ligands acétates pour compléter la coordination et assurer la cohésion entre eux. (b) montre le cycle d'hystérésis du complexe Mn_{12}-ac, mettant en évidence les caractères classique (aimantation rémanente et champ coercitif) et quantique. Figure extraite de [13].

Cette molécule contient 4 atomes de manganèse de degré d'oxydation IV dans une structure cubique, et 8 atomes de manganèse de degré d'oxydation III, disposés en forme d'anneaux (voir Fig. 1.2 (a)). Les 4 atomes de Mn(IV) ($3d^3$, $S = 3/2$) occupent le cœur de cette molécule et sont couplés ferromagnétiquement pour donner un spin total $S_2 = 4 \times 3/2 = 6$. Les ions Mn(III) ($3d^4$, $S = 2$) autours sont aussi couplés ferromagnétiquement ce qui donne un spin total $S_1 = 8 \times 2 = 16$. La forte interaction antiferromagnétique entre ces ions résulte en un état fondamental de spin total, noté S_T, égal à S_1 - $S_2 = 10$ pour chaque molécule [18].

Ces SMMs présentent un phénomène de relaxation lente de l'aimantation donnant lieu à un phénomène d'hystérésis, similaire à ceux observés pour les aimants traditionnels (voir Fig. 1.2 (b)). Elles peuvent être aimantées ; c'est-à-dire qu'en dessous de la température T_b, les SMMs resteront aimantées pendant un certain temps (de l'ordre de quelques secondes à plusieurs mois) même après avoir coupé le champ magnétique externe. On appelle cela un effet de mémoire magnétique. Par exemple, cet effet a été observé au sein de la molécule Mn_{12} à basse température. En effet, quatre mois après avoir coupé le champ magnétique externe, cette molécule, laissée à 2 K, conserve son aimantation à 40 % de sa valeur de saturation. Ce comportement de mémoire est une propriété de la molécule elle-même, c'est-à-dire aucune interaction entre les molécules n'est nécessaire pour que ce phénomène se produise. De plus, les SMMs peuvent être dissoutes dans un solvant ou placés dans une autre matrice, comme un polymère, et présenteront toujours cette propriété.

Quelques années plus tard, il fut réalisé que des ions individuels peuvent aussi se compor-

ter comme des aimants de blocage [8, 9] ; cette sous-classe des SMMs est appelée Single-Ion Magnet (SIM). Ces propriétés fascinantes des SMMs les rendent fondamentalement différentes des aimants traditionnels, justifiant ainsi l'intérêt porté à ces molécules pour le stockage de l'information à l'échelle d'une molécule individuelle.

Depuis cette découverte des SMMs (0D), beaucoup d'effort a été porté sur l'augmentation de la barrière énergétique pour avoir un très long temps de relaxation de l'aimantation. Cette recherche très active sur des aimants moléculaires a conduit à la conception des nouveaux systèmes unidimensionnels qui montrent une lente relaxation de l'aimantation. Cette classe des aimants moléculaires est appelée : Single-Chain Magnet (SCM). La mise en évidence de ce phénomène de relaxation a été découvert pour la première fois en 2001 par Caneschi et al. dans le composé 1D [Co(hfac)$_2$(NITPhOMe)] (hfac = hexafluoroacétylacétonate, NITPhOMe = 4'-méthyoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) [10] (Fig. 1.3).

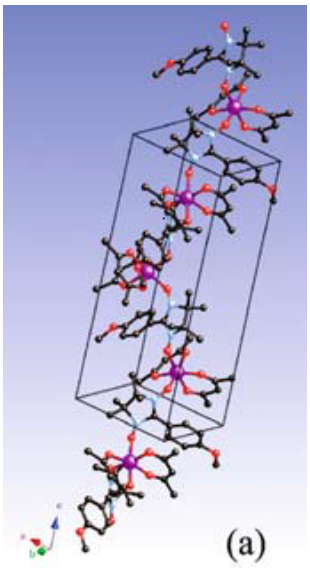


Figure 1.3 – Représentation de la chaîne du composé [Co(hfac)$_2$(NITPhOMe)]. Les atomes d'hydrogène et de fluor ont été enlevés pour plus de clarté. Les couleurs violet, noir, bleu et rouge marquent les atomes Co, C, N, et O, respectivement. Image extraite de [19].

Ces chaînes sont généralement composées d'unités magnétiques anisotropes (comme par exemple des molécules-aimants) liées entre elles par des ponts moléculaires, permettant d'établir des interactions magnétiques au sein de la chaîne. D'autre part, pour éviter un ordre magnétique à longue distance dans le matériau, les chaînes-aimants doivent être isolées magnétiquement les unes des autres par des ligands diamagnétiques.

1.1.1 Anisotropie magnétique

Le comportement magnétique des SMMs et SCMs est fondamentalement lié à l'existence d'une forte anisotropie magnétique uniaxiale de type Ising. Il n'y a alors qu'une seule direction possible pour le moment magnétique, soit ↑ ou ↓ (par analogie avec le spin). Cette orientation de spin définit ainsi l'axe dit de facile aimantation (il s'agit de l'axe z, par définition) (voir Fig. 1.4).

Cette anisotropie uniaxiale est indispensable à l'observation d'un comportement d'un aimant de blocage. En l'absence du champ magnétique extérieur et à faible température, cette anisotropie est schématisée par un double puits, créant ainsi une barrière de potentiel d'énergie Δ, où chacun des minima correspond à une orientation possible du moment magnétique (up (↑) ou down (↓)) (voir Fig. 1.5). Cette situation est due au fait que la constante d'anisotropie axiale D

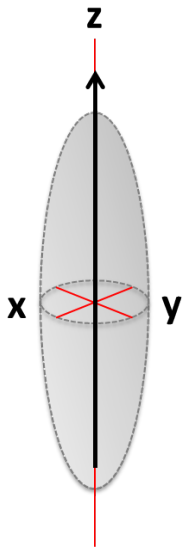


Figure 1.4 – Représentation schématique de l'anisotropie magnétique uniaxiale. La flèche noire représente l'orientation possible du moment magnétique (elle peut aussi être dirigée vers le bas ($-z$)). Les axes rouges correspondent aux axes du repère xyz. L'axe z est dit de facile aimantation ou axe d'anisotropie.

soit négative que cet état fondamental soit dégénéré ($m_S = \pm$ 10 pour la molécule Mn_{12}) et la molécule garde ainsi sa bistabilité [7]. Plus cette barrière de potentiel pour le renversement du spin est grande, plus la relaxation du moment magnétique va être lente. L'énergie Δ de cette barrière est proportionnelle à D et S_{T_z}, spin total de l'état fondamental, telle que : $\Delta = |D|S^2_{T_z}$ pour les spins entiers et $\Delta = |D|(S^2_{T_z}$ - 1/4) pour les spins demi-entiers [20]. La taille maximale de la barrière de potentiel est la différence d'énergie entre l'état fondamental et le dernier état excité. Dans le cas du complexe Mn_{12}-ac, la constante d'anisotropie axiale $\Delta = |E(m_S = 0)$ - $E(m_S = \pm 10)| = 100\ |D|$, soit une barrière d'environ 68 K [21].

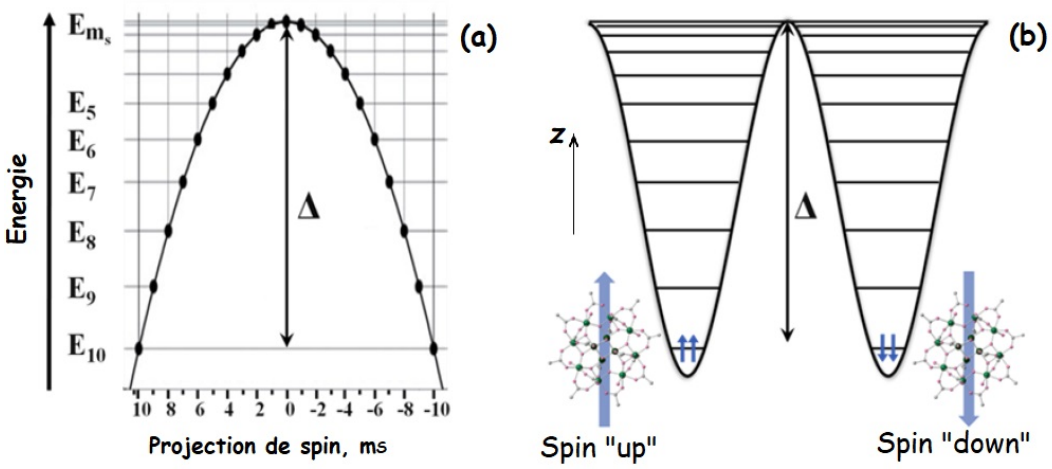


Figure 1.5 – (a) représente une distribution des niveaux d'énergie sur une barrière quasi-parabolique (Δ) en champ nul pour le SMM Mn_{12}-ac avec $S_T = 10$. La figure (b) est une représentation avec un double puits de potentiel. En champ nul et à basse température, les SMMs (indiqués chacune par une flèche) sont bloquées au fond des puits dans les états fondamentaux $m_S = \pm$ 10. Figure adaptée de [22].

1.1.2 Relaxation lente de l'aimantation

D'un point de vue expérimental, l'amplitude de la barrière d'énergie Δ peut être déterminée à partir des mesures de susceptibilité magnétique alternative, χ_{ac}, en fonction de la température [23]. En termes simples, l'incapacité de l'aimantation d'un système donné à suivre des champs magnétiques oscillants à des fréquences de plus en plus grandes indique une certaine barrière d'énergie de la relaxation de l'aimantation. Cela peut se manifester par des signaux dépendant de la fréquence sur les parties réelles χ'_{ac} et imaginaire χ''_{ac} de la susceptibilité alternative (voir Fig. 1.6)

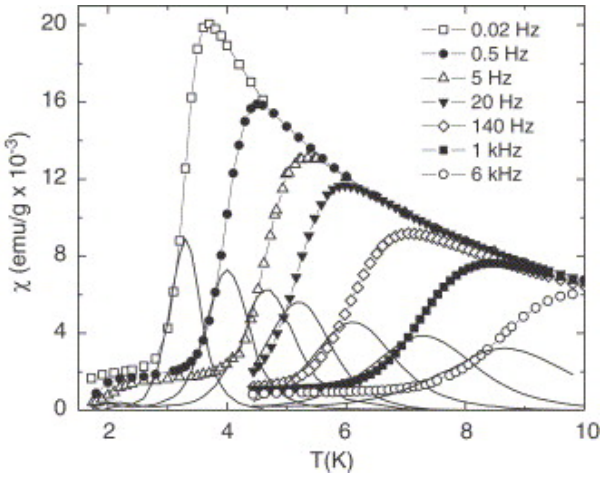


Figure 1.6 – Exemple de la variation de la susceptibilité magnétique alternative pour le composé Mn_{12}-ac en fonction de la température et pour différentes fréquences. Les différents symboles reliés par des lignes représentent la variation de la partie en phase de la susceptibilité χ', et les lignes continues représentent la variation de la partie en quadrature de phase de la susceptibilité χ''. Image extraite de [21].

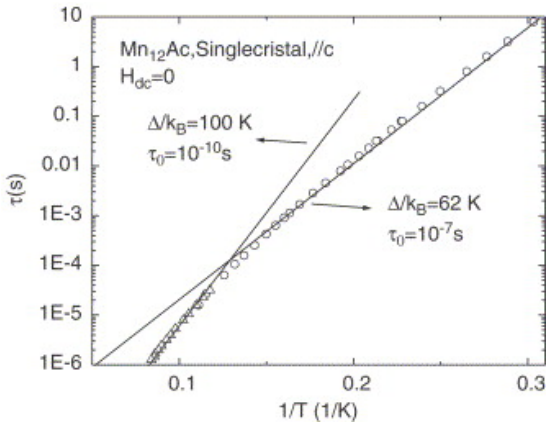


Figure 1.7 – Évolution du temps de relaxation de l'aimantation en fonction de la température de la molécule Mn_{12}. Figure extraite de [21].

Le temps de relaxation de l'aimantation (τ) peut alors être déduit à partir des positions maximales des courbes de χ''_{ac}. Ce temps suit une loi d'Arrhénius de la forme :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}, \tag{1.1}$$

avec : Δ est la hauteur de la barrière énergétique (en K) et τ_0 est le temps de relaxation à température infinie ou en l'absence de barrière (pré-facteur déterminé expérimentalement et exprimé en s). À partir de cette relation (1.1), nous pouvons conclure qu'une température plus élevée signifie un temps de relaxation plus rapide et inversement.

Cette loi (Eq. 1.1) est vérifiée à haute température ($\Delta/k_B = 100$ K et $\tau_0 = 10^{-10}$ s), mais la barrière apparente diminue à basse température (cercles vides sur la figure 1.7) pour atteindre 68 K. Cela correspond à un processus non seulement activé thermiquement, mais il est également régie par un processus quantique, dit Effet tunnel quantique de l'aimantation, (ou Quantum Tunneling Magnetization, notée QTM) [21].

1.1.3 Molécules-aimants

Pour que le spin franchisse la barrière de potentiel d'énergie Δ, trois mécanismes représentés sur la figure 1.8 sont possibles [24] :

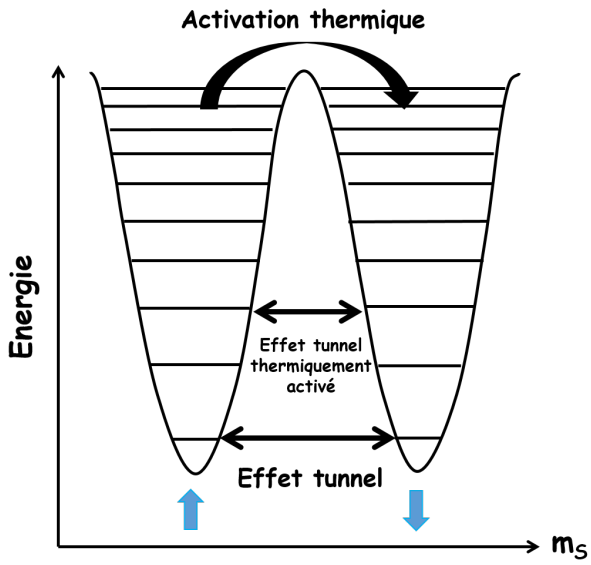


Figure 1.8 – Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une forte anisotropie magnétique axiale. Le moment magnétique est schématisé par une flèche bleue. Les trois différents mécanismes possibles de retournement de spin sont : l'activation thermique, l'effet tunnel purement quantique et l'effet tunnel thermiquement activé (voir texte).

— Processus purement quantique (Effet Tunnel) : L'effet tunnel quantique implique le retournement du moment magnétique malgré la présence d'une barrière de potentiel d'énergie Δ entre les deux puits de potentiel (donc deux orientations opposées du spin). Ceci n'est possible que si le recouvrement des fonctions d'onde des deux valeurs de m_S est non nul et leur énergie est la même. À basse température, ce processus peut être annihilé efficacement par l'application d'un champ magnétique. En champ nul, on aurait un effet tunnel mais l'application d'un champ magnétique supprimerait cet effet (Fig. 1.8).

— Processus d'activation thermique qui passe par l'absorption et l'émission de phonons d'énergie suffisante pour franchir la barrière Δ (Fig. 1.8).

— L'effet tunnel thermiquement activé qui est un mélange des deux processus décrits ci-dessus : l'absorption de phonons d'énergie moindre que la barrière Δ permet d'amener le système dans un état intermédiaire à partir duquel il peut passer la barrière par effet tunnel (Fig. 1.8).

Les processus d'absorption et/ou d'émission de phonons associés à ces mécanismes de relaxation peuvent être de trois types (voir Fig. 1.9) :

– Le processus direct, qui repose sur l'absorption d'un seul phonon dont l'énergie est strictement égale à la différence d'énergie entre deux états concernés par la transition.

– Le processus d'Orbach, qui est un processus à deux phonons. D'abord, l'absorption d'un phonon d'énergie supérieure à la barrière qui amène le système dans un état intermédiaire réel, puis l'émission d'un second phonon qui permet d'amener le système dans l'état fondamental (Fig. 1.9).

– le processus Raman, qui est analogue au mécanisme d'Orbach, sauf qu'il présente la particularité de passer par un état intermédiaire virtuel.

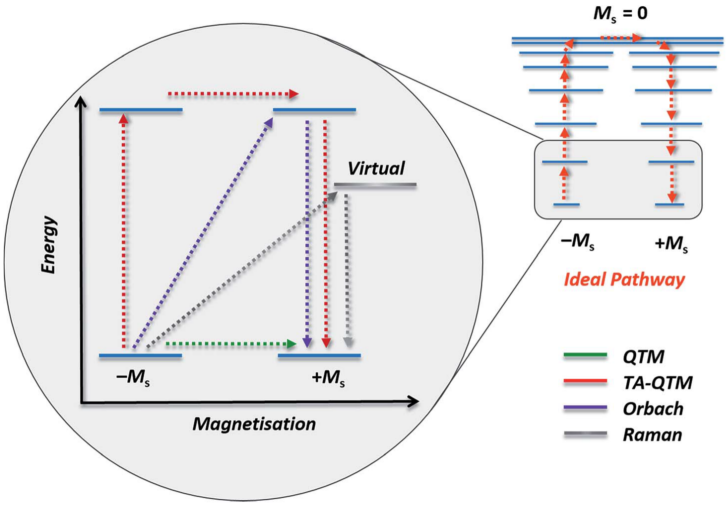


Figure 1.9 – Représentation schématique des voies de relaxation spin-réseau dans les SMMs. Les lignes bleues représentent les états de spins. La ligne grise représente un état virtuel par lequel la relaxation Raman se déroule. Le vert correspond à l'état fondamental de QTM, le rouge est le QTM thermiquement activé (noté TA-QTM), le violet est la relaxation d'Orbach et le gris est la relaxation Raman. Figure extraite de [23].

1.1.4 Chaînes-aimants

Dans le cas des SCMs, l'énergie d'activation du temps de relaxation, notée Δ_τ, ne provient pas uniquement de l'anisotropie individuelle des unités magnétiques de la chaîne, mais aussi des interactions entre les unités magnétiques. Ces interactions permettent le développement des corrélations magnétiques dans la chaîne, qui vont ralentir d'autant plus la dynamique de relaxation de l'aimantation que les interactions magnétiques sont fortes.

Le modèle de base le plus simple permettant de décrire les SCMs est la chaîne de spins Ising en interaction ferromagnétique (voir Fig. 1.10).

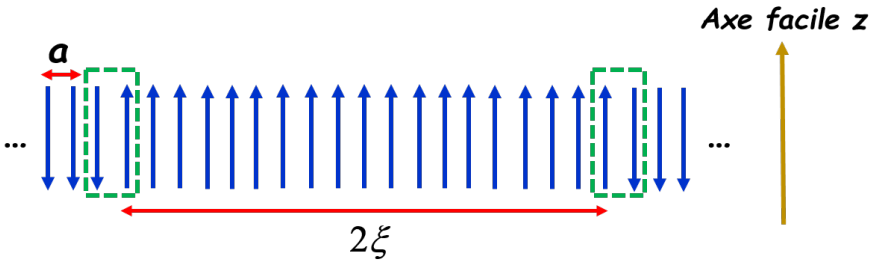


Figure 1.10 – Représentation d'une chaîne de spins Ising en interaction ferromagnétique. Cette chaîne est composée des unités magnétiques portant un spin S_T (flèches bleues). a est le paramètre de maille de la chaîne et 2 ξ représente la taille d'un domaine, où ξ est la longueur de corrélation des interactions magnétiques. Les rectangles en vert marquent la position des parois séparant les domaines.

Dans ce modèle Ising, les spins sont supposés alignés le long de l'axe de facile aimantation (z), possédant chacun une anisotropie uniaxiale de valeur infinie. Il n'y a donc que deux orientations possibles du spin (↑ ou ↓), décrites par la variable $\sigma = \pm 1$ associée au i^{ème} spin de la chaîne. L'Hamiltonien classique décrivant ce modèle de chaînes de type Ising, en l'absence d'un champ magnétique appliqué, s'écrit [19] :

$$H_{Ising} = -2JS_T^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \sigma_{i+1}, \tag{1.2}$$

où J décrit les interactions magnétiques (par convention, $J > 0$ pour les interactions ferromagnétiques) et S_T est le spin total dans son état fondamental.

À une température donnée, la chaîne ferromagnétique de spins Ising est divisée en plusieurs segments d'unités magnétiques opposées et de longueur 2 ξ où ξ caractérise la longueur de corrélation des interactions magnétiques. Deux segments adjacents sont alors séparés par une paroi comprenant deux spins antiparallèles (Fig. 1.10). Il faut noter que ces chaînes 1D Ising sont de longueurs finies, c'est-à-dire qu'elles sont limitées par des défauts naturels, comme par exemple des impuretés non magnétiques, ce qui permet alors de les découper en segments magnétiques de taille finie, notée L. Dans ces conditions, deux régimes peuvent être envisagés :

Régime de taille infinie : 2 $\xi \ll L$

À une température donnée, si 2 $\xi \ll L$, le système est considéré comme infini. Comme le montre la figure 1.11 (a), la chaîne de spins Ising est constituée des domaines magnétiques de taille 2 ξ, séparés par des parois d'énergie [1] :

$$\boxed{\Delta_\xi = 4JS_T^2}. \tag{1.3}$$

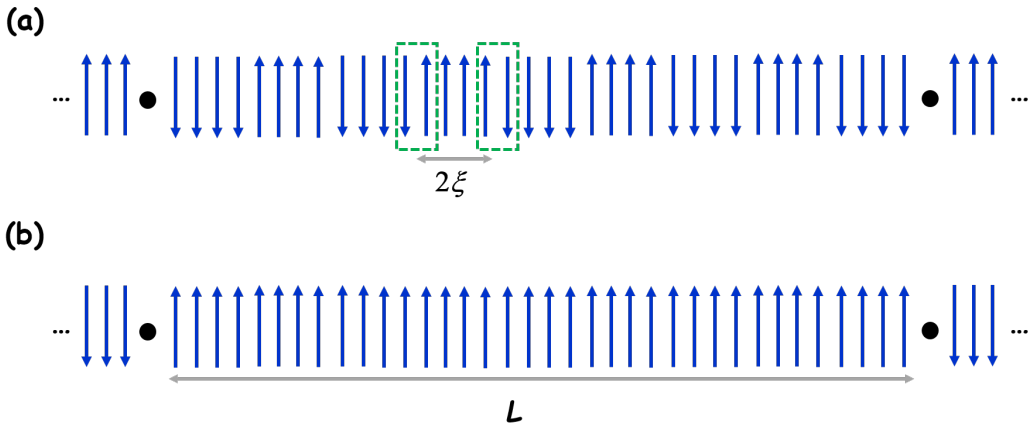


Figure 1.11 – Représentation schématique d'une chaîne de spins S_T Ising en interaction ferromagnétique dans le régime infini (2 $\xi \ll L$) (a) et dans le régime fini (2 $\xi \gg L$) (b). Les spins sont représentés par des flèches bleues. Les cercles noirs marquent les défauts où les interactions magnétiques sont coupées. Les rectangles en vert marquent la position des parois séparant les différents domaines de taille 2 ξ. L étant la taille des segments de chaîne séparés par des défauts.

Dans la limite de basse température, ces parois sont très éloignées les unes des autres de telle sorte qu'elles n'interagissent pas. La longueur de corrélation ξ peut alors s'exprimer en fonction de la température de la forme suivante [19] :

1. Cette énergie est donnée dans la limite d'Ising, où l'anisotropie est très grande devant les interactions magnétiques ($D/J \gg 4/3$), ce qui fait que les parois de type Ising sont étroites. Le cas où $D/J \ll 4/3$, les parois séparant les domaines d'aimantation peuvent alors s'élargir et le régime correspondant est appelé d'Heisenberg anisotrope [25].

$$\xi = \frac{a}{2}\exp\left(\frac{4JS_T^2}{k_BT}\right) = \frac{a}{2}\exp\left(\frac{\Delta_\xi}{k_BT}\right), \tag{1.4}$$

avec k_B est la constante de Boltzmann et a est le paramètre de maille qui sépare deux unités successives le long de la chaîne. Par ailleurs, la susceptibilité magnétique χ s'écrit, à basse température et sans champ magnétique, sous la forme :

$$\frac{\chi T}{C} \approx \exp\left(\frac{\Delta_\xi}{k_BT}\right), \tag{1.5}$$

avec C est la constante de Curie ($C = g^2\mu_B^2 S_T^2/k_B$ dans le cas d'un modèle d'Ising).

La relation 1.4 permet ainsi de relier la longueur de corrélation ξ à la susceptibilité magnétique χ suivant la relation :

$$\frac{\chi T}{C} \approx \frac{2\xi}{a}. \tag{1.6}$$

À partir de cette relation (Eq. 1.6), on peut constater que le produit χT permet de mesurer directement la longueur de corrélation magnétique ξ, qui est en effet très générale à tout modèle classique à chaînes de spins de type Ising [19, 26]. Par ailleurs, comme le montre la relation 1.4, ξ varie exponentiellement avec la température, ce qui implique que $\ln(\chi T)$ varie linéairement en fonction de $1/T$. Il est donc possible de déterminer expérimentalement ξ et d'estimer, à partir de la pente, l'énergie Δ_ξ pour la création d'une paroi de domaine.

Le temps de relaxation τ de l'aimantation d'une chaîne Ising infinie est activé avec une énergie Δ_τ qui dépend de Δ_A et Δ_ξ, telle que :

$$\boxed{\Delta_\tau = \Delta_A + 2\Delta_\xi = |D|S_T^2 + 8JS_T^2}. \tag{1.7}$$

Régime de taille finie : 2 $\xi \gg L$

Le régime de taille finie correspond au cas où 2 $\xi \gg L$ (Fig. 1.11 (b)). Dans cette situation, toutes les chaînes ont la même taille L et sont constituées d'un nombre n d'unités magnétiques S_T. À des températures très basses, la longueur de corrélation ξ devient plus longue que la distance entre deux défauts dans une chaîne, ce qui fait que le système se comporte donc comme une collection de segments finis avec un spin effectif de taille nS_T. Ainsi, le produit χT, indépendant de la température, peut être modélisé par une loi de Curie de la forme :

$$\chi T = nC. \tag{1.8}$$

L'expression générale de Δ_τ devient :

$$\boxed{\Delta_\tau = \Delta_A + \Delta_\xi = |D|S_T^2 + 4JS_T^2}. \tag{1.9}$$

1.2 Intérêts et applications

Au cours de ces deux dernières décennies, un effort de recherche considérable a été consacré à la synthèse des aimants de blocage afin de réduire la taille des unités magnétiques pour le stockage de l'information, et donc la taille des appareils. En effet, la grande majorité des informations digitales contenues dans les disques durs sont stockées par l'intermédiaire de particules

magnétiques, d'où l'intérêt d'augmenter les intensités de stockage, c'est-à-dire d'augmenter le nombre de bits d'information dans une région donnée. Pour ce faire, il faut que la taille de chaque particule magnétique soit la plus petite possible.

1.3 Conclusion

Ce chapitre présente les concepts de base des aimants moléculaires, à savoir les molécules-aimants (SMMs) et les chaînes-aimants (SCMs). Ces deux classes moléculaires montrent une dynamique lente à basse température due à la présence d'une barrière énergétique. Dans le cas des SMMs, cet écart d'énergie est induit par la forte anisotropie uniaxiale et l'état fondamental à spin élevé. Quant aux SCMs, des corrélations unidimensionnelles s'ajoutent en plus aux deux facteurs précédents. Par conséquent, une lente relaxation de l'aimantation est observée et peut être prouvée par des mesures de susceptibilité *ac* dépendant de la température et/ou de la fréquence. Toutes ces propriétés magnétiques uniques des systèmes 0D et 1D ouvrent des perspectives pour leur applications dans des dispositifs de stockage de l'information.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, où nous allons étudier les propriétés physiques des SCMs et SMMs dans un système d'oxydes à chaîne de spins Ising.

Chapitre 2

Premiers travaux du système 1D Ising : (Sr, Ca)$_4$CoMn$_2$O$_9$

Sommaire

2.1 Description structurale de la série $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$ 18

Composition de formulation $A_3A'BO_6$ (m=0 et n=1) : 19

Composition de formulation $A_4A'B_2O_9$ (m=1 et n=3) : 20

2.2 Présentation du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ 20

2.2.1 Aspect structural 22

2.2.2 Propriétés des cations Co^{2+} et Mn^{4+} 23

2.2.3 Couplages intra- et inter-chaînes 24

2.3 Coexistence des comportements SCM, SIM et LRO dans x=0 et x=2 27

2.3.1 Dynamique de spins 27

2.3.2 Mise en évidence du blocage de spins 32

2.4 Influence de la substitution x sur les propriétés physiques de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$) 36

2.5 Conclusion 40

Depuis plusieurs années, il existe un grand intérêt porté à l'étude d'une famille d'oxydes unidimensionnelles dérivées de la pérovskite hexagonale 2H [27]. Cet intérêt est dû à la fois à la flexibilité de composition de cette famille d'oxydes, car presque tous les éléments du tableau périodique ont été insérés dans ces structures, ainsi qu'à la grande variété de motifs présentés par ces phases [28]. Elle offre ainsi un vaste champ d'investigation des propriétés physiques des systèmes 1D.

Parmi les phases qui ont été plus étudiées de cette famille, celles qui correspondent à la série des "O_6". On trouve par exemple les oxydes à base du cobalt, tels que $Ca_3Co_2O_6$ [29, 30, 31], Ca_3CoRhO_6 [32, 33, 34] et Ca_3CoMnO_6 [35, 36, 37] qui ont été explorés tant d'un point de vue physique que du point de vue de leur propriétés structurales. Malgré la présence de certaines propriétés structurales et physiques communes avec ces oxydes, les phases de la série des "O_9" ont été assez peu étudiées du point de vue de leurs propriétés physiques.

En 2003, Boulahya et al. ont étudié pour la première fois une composition d'oxydes de formulation $Sr_4CoMn_2O_9$ [38]. Ce composé de chaînes 1D est constitué d'octaèdres MnO_6 et de prismes trigonaux CoO_6 reliés par les faces. En termes des propriétés physiques, ils ont montré que ce composé présente un comportement inhabituel de dynamique de spins, qui a été interprété comme un système partiellement ordonné, proche d'un verre de spins magnétique [« `The global magnetic behavior indicates a partially ordered system, close to a magnetic spin glass.` » - `Boulahya et al. 2003`]. Des années plus tard, ils ont étudié le composé $Sr_3CaCoMn_2O_9$ en substituant du Ca sur du Sr en vue d'augmenter les couplages inter- et intra-chaînes et créer de l'ordre magnétique [39]. Ils ont alors obtenu un comportement avec des corrélations magnétiques renforcées, mais pas de mise en ordre magnétique à longue distance.

L'interprétation du comportement magnétique de ces composés n'a pas été très bien établie. C'est pour cette raison que Seikh et al. ont ré-investigué ces composés, en étudiant le système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ pour tenter d'installer de l'ordre magnétique par effet de pression chimique [11, 12].

Ce chapitre est donc dédié à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus de l'étude du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. Pour commencer, nous rappelons brièvement la structure cristallographique 1D de la famille d'oxydes $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$, dont $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ fait partie. Ensuite, nous présentons le système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$), en décrivant sa structure cristallographique, les caractéristiques des cations Co^{2+} et Mn^{4+} et les couplages agissant au sein du système. Une description des propriétés physiques particulières observées au sein de cette série d'oxydes sera également présentée, et enfin, nous montrerons l'évolution de ces propriétés physiques en fonction de la substitution x ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$).

2.1 Description structurale de la série $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$

Souvent, une structure pérovskite hexagonale 2H est considérée comme un empilement de couches (AO_3) qui génère des sites octaédriques reliés par les faces, dans lesquels le cation B s'insère entre les couches, pour donner la stœchiométrie ABO_3. Il est parfois plus pratique de décrire chaque couche (AO_3) comme une couche (A_3O_9) (Fig. 2.1). Cela permet de considérer ABO_3 comme $A_3B_3O_9$. Une élimination de trois ions oxygènes modifie la stœchiométrie de cette couche en A_3O_6. Ainsi, un empilement de ces couches (A_3O_6) tend à créer deux types de sites cationiques : octaédrique occupé par un cation B et prismatique trigonal occupé par un cation A'.

L'empilement de couches ($A_3A'O_6$) et (A_3O_9) permet de générer toute une famille de structures contenant des chaînes qui sont réparties sur un réseau triangulaire, et que l'on peut décrire par la formulation générale :

$$A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}, \tag{2.1}$$

où les n et m représentent respectivement le nombre de couches ($A_3A'O_6$) et (A_3O_9) [40, 41].

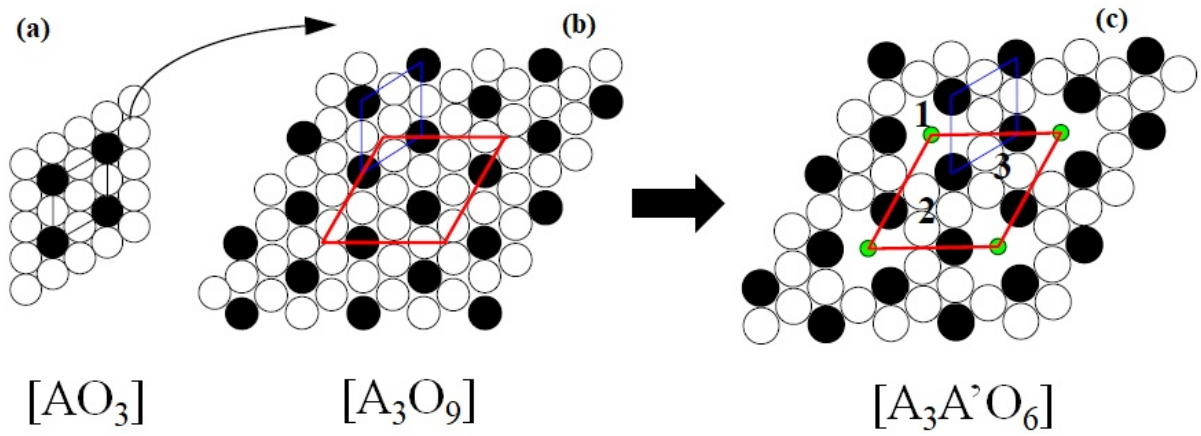


Figure 2.1 – Représentation des couches de [AO_3], [A_3O_9] et [$A_3A'O_6$]. Les cercles blancs, noirs et verts correspondent respectivement aux atomes O, A et A'. Figure adaptée de [42].

Les structures appartenant à cette famille d'oxydes sont caractérisées par un paramètre de maille a qui est de l'ordre de 10 Å et un paramètre c qui dépend du nombre de couches n et m ($c \sim n/m$). Ces structures sont formées de chaînes unidimensionnelles le long de l'axe c, constituées d'octaèdres (notés Oh : "Octahedron") et de prismes trigonaux (notés TP : "Trigonal Prism") qui sont reliés par les faces. Les cations A' et B occupent respectivement les centres des prismes trigonaux et des octaèdres, et les atomes A séparent les chaînes les unes des autres. Les A' et B sont souvent des métaux de transition, tandis que les A sont des alcalino-terreux.

Le nombre de prismes et d'octaèdres le long de la chaîne peut être donné par le rapport entre les cations A' et B, c'est-à-dire :

$$\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{n}{3m+n}. \tag{2.2}$$

Ce rapport peut prendre différentes valeurs et crée ainsi une variété de structures cristallographiques. Plusieurs de ces structures ont été étudiées et rapportées dans la littérature [41, 28], nous donnons ici deux exemples qui correspondent aux termes m=0, n=1 et m=1, n=3.

Composition de formulation $A_3A'BO_6$ (m=0 et n=1) : Pour le membre m=0, n=1 de la série 2.1, on obtient la composition $A_3A'BO_6$ (souvent appelée "série des O_6"). Les chaînes sont alors constituées d'un empilement régulier d'un octaèdre BO_6 et d'un prisme trigonal $A'O_6$, comme le montre la figure 2.2. On peut citer par exemple les composés $Ca_3Co_2O_6$ et Ca_3CoMnO_6 qui présentent cette structure. Dans le premier composé, les octaèdres et les prismes trigonaux sont occupés chacun par un ion Co. Quant au second composé, les sites octaédriques et prismatiques sont remplis par les atomes Mn et Co respectivement.

Composition de formulation $A_4A'B_2O_9$ (m=1 et n=3) : Le membre m=1, n=3 correspond à la composition $A_4A'B_2O_9$ ("série des O_9"). Il résulte d'un empilement d'une couche (A_3O_9) et trois couches ($A_3A'O_6$). Cet empilement entraîne la formation des chaînes de deux octaèdres BO_6 et un prisme trigonal $A'O_6$ le long de l'axe de la chaîne (voir Fig. 2.3). Nous pouvons illustrer ce membre par la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, qui sera notre système d'étude dans ce projet de thèse.

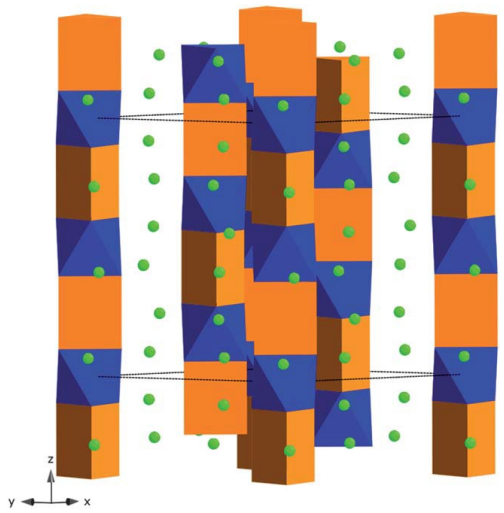


Figure 2.2 – Structure cristallographique de la sous-famille $A_3A'BO_6$. Les chaînes, le long de l'axe c, sont constituées des prismes trigonaux $A'O_6$ (en orange) et des octaèdres BO_6 (en bleu) reliés par les faces. Les cations A, assurant la cohésion de la structure, sont en vert. Image extraite de [28].

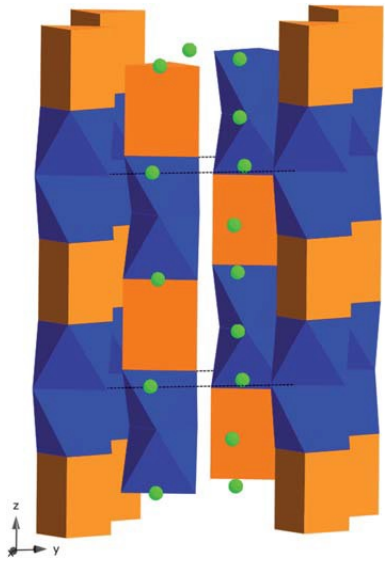


Figure 2.3 – Représentation de la structure cristallographique idéale de la sous-famille $A_4A'B_2O_9$. Les prismes trigonaux $A'O_6$ sont en orange et les octaèdres BO_6 sont en bleu. Les cations A sont en vert. Ces chaînes sont le long de l'axe c. Image extraite de [28].

Notons que les structures de cette large famille d'oxydes 2.1 peuvent être décrites comme des structures composites modulées, c'est-à-dire des structures caractérisées par deux sous-systèmes [A] et [(A'B)O_3], périodiques dans le plan xy, et modulés le long de l'axe z. Dans un certain nombre de cas, le rapport de distances de répétition des deux sous-systèmes, noté c_1/c_2, n'est pas rationnel, et par conséquent la structure est modulée de manière incommensurable le long de l'axe de la chaîne. Dans le cas contraire où le rapport est rationnel, la structure est dite commensurable [43, 41, 44]. Nous reviendrons dans les chapitres à venir sur ces phénomènes de commensurabilité/incommensurabilité, qui seront l'un des objectifs majeurs de cette thèse.

2.2 Présentation du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ a été étudiée pour la première fois par Boulahya et al. en 2003 pour la composition $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) [38]. Ils ont montré que ce composé, appartenant à la sous-famille $A_4A'B_2O_9$ (A=Sr, A'=Co, B=Mn), présente une structure unidimensionnelle le long de l'axe c, décrite par des chaînes de polyèdres $CoMn_2O_9$. Ces derniers sont formés par une alternance d'un prisme trigonal occupé par les cations Co^{2+} et deux octaèdres occupés chacun par un cation Mn^{4+} (voir Fig. 2.3). La chaîne est entourée de six autres chaînes et séparées entre elles par des colonnes de cations Sr^{2+} et Ca^{2+}. Cette répartition des chaînes forme ainsi un réseau triangulaire.

La caractérisation des propriétés physiques de ce composé, réalisée par ces auteurs, a mis en évidence d'une part une évolution anormale de l'aimantation $M(H)$ à 2 K (voir Fig. 2.4), et d'autre part une forte dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique alternative, comme montrée sur la figure 2.5. En revanche, les données de susceptibilité montrent des anomalies à basse température (marquées par " ?" et encerclées en rouge sur la Fig. 2.5) qui avaient été négligées dans cette étude et auxquelles nous accorderons plus d'attention dans la suite. La réponse de l'étude de ces propriétés a été interprétée comme un système partiellement ordonné, proche d'un verre de spin magnétique [38].

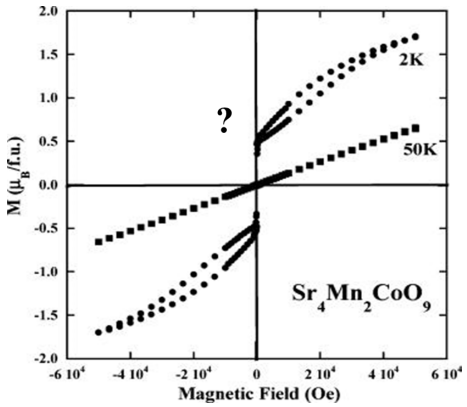


Figure 2.4 – Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique et à deux températures fixées à 2 K (cercles noirs) et 50 K (carreaux noirs) du composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Figure adaptée de [38].

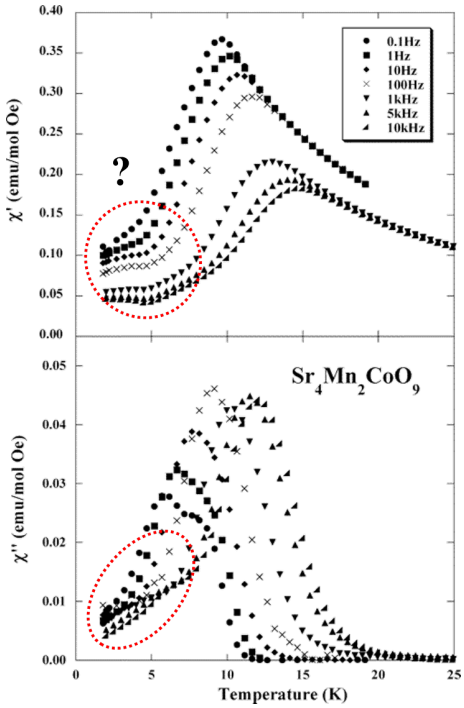


Figure 2.5 – Évolution des parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique alternative χ_{ac} en fonction de la température et pour différentes fréquences (de 10^{-1} Hz à 10^4 Hz) du composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Le point d'interrogation marque l'existence des anomalies à basse température (en cercle rouge). Figure adaptée de [38].

Dans l'objectif de créer de l'ordre magnétique au sein de ces chaînes de polyèdres $CoMn_2O_9$, Boulahya et al. ont étudié le composé $Sr_3CaCoMn_2O_9$ (x=1 de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$), en remplaçant 25 % du Sr par du Ca dans le composé $Sr_4CoMn_2O_9$ [39].

Comme les cations Ca^{2+} ont des tailles plus faibles que du Sr^{2+} ($RI(Ca^{2+}) \sim 1.12$ Å $<$ $RI(Sr^{2+}) \sim 1.26$ Å, avec RI = Rayon Ionique), les distances inter-chaînes ont été réduites et le comportement magnétique a été renforcé, mais l'ordre magnétique n'a pas été mis en place.

Dans cette partie, nous allons décrire l'exploration récente de ce composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) et une nouvelle composition $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) non rapportée auparavant dans la littérature [11].

2.2.1 Aspect structural

La caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre et à température ambiante de ces deux composés x=0 et x=2 synthétisés atteste la pureté et la bonne cristallinité des deux échantillons, comme le montre par exemple la figure 2.6 pour x=2.

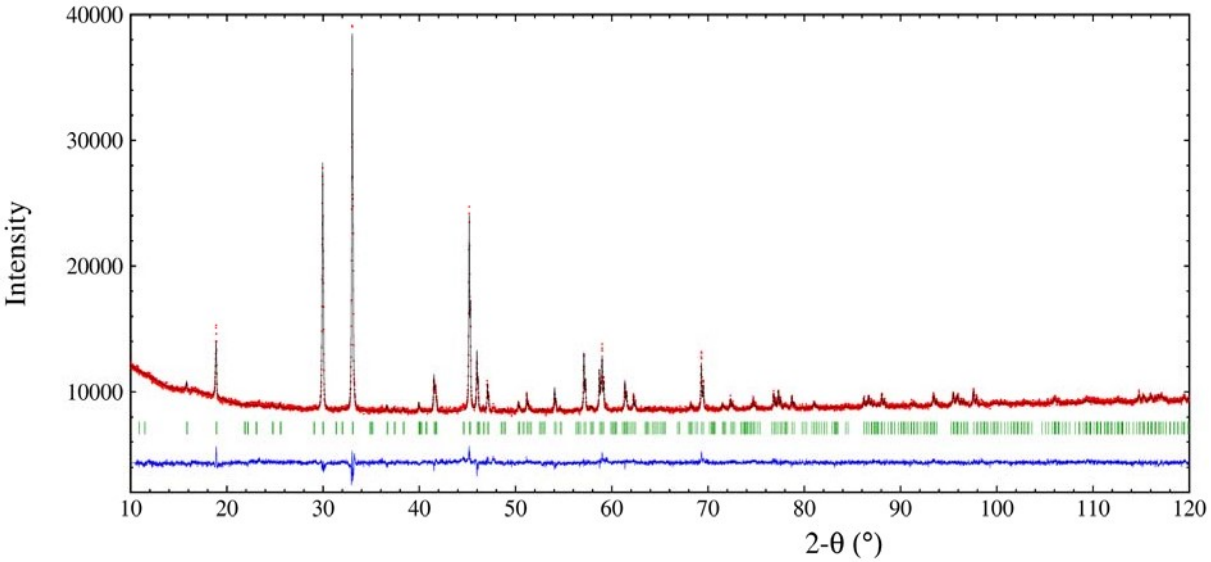


Figure 2.6 – Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et à température ambiante du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2). Les diagrammes en noir et rouge correspondent respectivement au diagramme mesuré et affiné par la méthode de Rietveld. La différence entre ces deux derniers est en bleu. Les traits verts verticaux marquent les pics de Bragg.

Ils cristallisent dans le groupe d'espace $P321$ avec les paramètres de maille suivants :

— Pour x=2 : a = b = 9.3840(3) Å et c = 7.7117(3) Å.

— Quant au x=0 : a = b = 9.5852(7) Å et c = 7.8266(4) Å, obtenus par Boulahya et al. [38].

L'étude structurale de ces phases révèle qu'il existe trois distances cationiques le long des chaînes de polyèdres $CoMn_2O_9$ décrites ci-dessus. Ces dernières sont notées d_1, d_2 et d'_2 et représentent respectivement les distances Mn-Mn, Mn-Co et Co-Mn (voir Fig. 2.7 (b)). Il a été démontré dans cette étude [11] que les distances d_2 (Mn-Co) et d'_2 (Co-Mn) ne sont pas toujours égales, ce qui a conduit ces auteurs à discuter des deux types de chaînes différentes, appelées A et B et organisées en réseau triangulaire, comme montré sur la figure 2.7 (a).

Dans le cadre de notre étude structurale de ce système d'oxydes, nous avons été amenés à rediscuter la validité de ces données de distances, qui sera présentée et discutée en détail dans le chapitre 5.

D'un autre côté, la substitution du Ca^{2+} ayant un rayon ionique $\sim$ 1.12 Å sur du Sr^{2+} de rayon ionique $\sim$ 1.26 Å tend à réduire les distances inter-chaînes, notées d^*. Il a été montré que d^* = 5.53 Å pour x=0 et 5.41 Å pour x=2.

Notons que de point de vue structural, l'incommensurabilité de ces phases n'a pas été prise en considération dans cette étude, ce qui sera donc le cœur de ces travaux de thèse, comme nous allons voir en détail dans le chapitre 5 et aussi le chapitre 6 où nous étudierons un composé commensurable x=0.

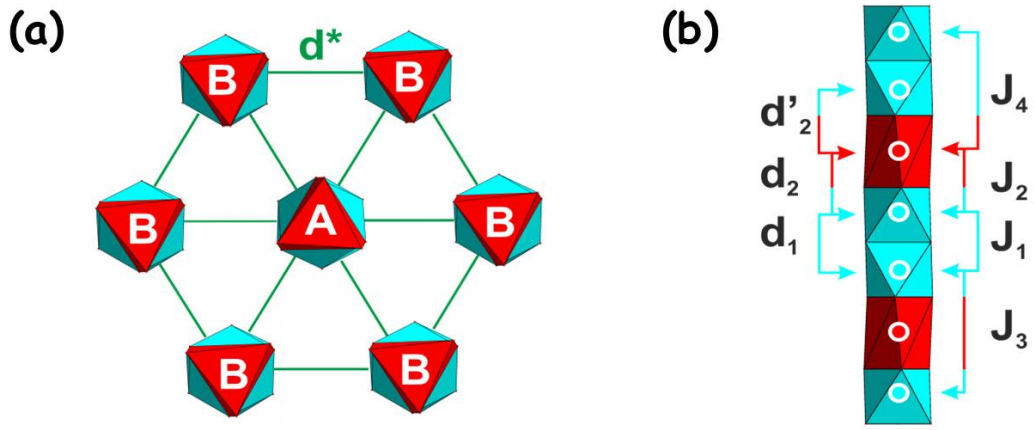


Figure 2.7 – (a) vue perpendiculaire de la distribution des deux types de chaînes A et B dans un réseau triangulaire, et qui sont séparées par la distance d^*. (b) représente une chaîne constituée par la répétition d'un motif d'un prisme trigonal (en rouge et occupé par Co^{2+}) et deux octaèdres (en cyan, rempli chacun par Mn^{4+}) le long de l'axe c. Les distances inter-cationiques caractéristiques sont : d_1, d_2 et d'_2, et les interactions intra-chaînes mises en jeu sont notées : J_1, J_2, J_3 et J_4.

2.2.2 Propriétés des cations Co^{2+} et Mn^{4+}

Les propriétés magnétiques des oxydes dépendent de la configuration électronique des cations des métaux de transition, de la séquence Oh/TP et l'environnement le long de la chaîne. Au sein de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, le cation Mn dans un environnement octaédrique est de valence 4. Il est haut spin (HS), de configuration électronique $3d^3$ et de $S = 3/2$ ("spin only classique") (Fig. 2.8). Quant au cation cobalt, qui occupe le prisme trigonal dans les chaînes, il est de degré d'oxydation 2 (Fig. 2.8), HS, de configuration électronique $3d^7$ et de $S = 3/2$. L'environnement prismatique du Co^{2+}, très sensible au champ cristallin, favorise la génération de la forte anisotropie magnétique uniaxiale de type Ising. Cette propriété est fondamentale pour l'obtention des propriétés magnétiques exotiques qui seront décrites dans les paragraphes suivants. Le magnétisme du Co^{2+} sera établi plus en détail en annexe A.

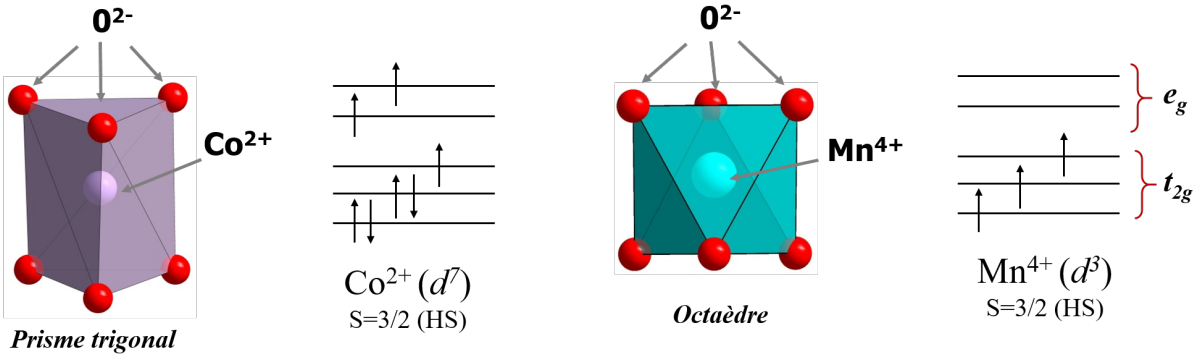


Figure 2.8 – Représentation schématique des environnements prismatique (à gauche) et octaédrique (à droite) occupés par les cations Co^{2+} (configuration $3d^7$) et Mn^{4+} (configuration $3d^3$) respectivement. Les deux cations sont haut spin, $S = 3/2$.

2.2.3 Couplages intra- et inter-chaînes

Dans un premier temps, il est important de bien comprendre les différents couplages intra-chaînes qui interagissent au sein du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. En effet, le long de la chaîne, on peut supposer que la forte anisotropie uniaxiale de type Ising, apportée par le Co^{2+}, se transmet au Mn^{4+} permet de considérer deux sortes possibles d'arrangement de spins : up (↑) ou down (↓). Dans cette structure des chaînes 1D des polyèdres $CoMn_2O_9$, on prend en compte non seulement les interactions premiers-voisins, mais aussi les interactions seconds-voisins puisqu'elles sont d'amplitudes équivalentes. Dans ce cas, au moins quatre interactions entrent en jeu : J_1 et J_2 qui représentent les interactions premiers-voisins Mn-Mn et Mn-Co respectivement, et J_3 et J_4 qui représentent les interactions seconds-voisins Mn-Mn et Mn-Co respectivement. Ces quatre couplages intra-chaînes sont représentés sur la figure 2.7 (b).

Les valeurs de ces énergies d'interaction ont été estimées à partir des anciennes études des composés de la même famille, à savoir $Sr_4Mn_2NiO_9$ pour la détermination de J_1 [45] et Ca_3CoMnO_6 pour J_2 et J_3 [46]. Pour une convention $2k_BJ_iS_\alpha S_\beta$, avec $S = 3/2$ pour Mn^{4+} et Co^{2+}, les valeurs de $J_1 = 35.5$ K, $J_2 = 26.4$ K et $J_3 = 27.4$ K ont été obtenues. Ces couplages intra-chaînes premiers- et seconds-voisins sont antiferromagnétiques (AF). Notons que l'estimation de la valeur de J_4 n'existe pas dans la littérature, mais on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'elle soit AF comme les autres interactions.

Comme la configuration de spin la plus favorable est déterminée par la compétition entre les interactions premiers- et seconds-voisins, sa détermination nécessite de considérer deux unités répétitives le long de la chaîne. Prenons Mn-Mn-Co comme unité de base, quatre configurations de spins possibles avaient été prises en considération : (↑↓↑)(↑↓↑), (↑↓↑)(↓↑↓), (↑↓↓)(↑↓↓) et (↑↓↓)(↓↑↑). Il a été constaté que la première configuration, notée juste (↑↓↑), est la plus favorable pour des valeurs de J_4 comprises entre (J_2 - J_3) et (J_2 + J_3) (Fig. 2.11 (a)). Cette configuration présente une aimantation nette nulle associée aux spins Co^{2+} et résulte donc des chaînes ferrimagnétiques libres (notées F pour *Free*).

Or depuis, cette condition a été ré-étudiée d'une vision plus large qui englobe toutes les configurations possibles, où nous avons été amenés à considérer une autre configuration de spins, qui est (↓↑↓)(↓↑↑). Toutes ces possibilités de configuration permettent d'estimer des nouvelles valeurs de J_4 comprises entre (J_2 - J_3) et (J_1 - J_2 + J_3), soit -1 K $\leqslant J_4 \leqslant$ 36.5 K. Dans l'annexe B, nous analysons en détail le choix de toutes ces configurations de spin.

En ce qui concerne le couplage inter-chaîne, il dépend de la distance inter-chaîne d*. En effet, cette distance est très grande au sein du composé x=0, ce qui induit à un couplage inter-chaîne faible. Un ordre magnétique à longue distance (LRO) ne peut pas ainsi se créer et les chaînes sont donc considérées comme des chaînes ferrimagnétiques libres (Fig. 2.11 (b)). Quant au composé x=2, les premiers résultats de diffraction des neutrons à 5 K montrent la présence de LRO, qui s'est révélé compatible avec un état antiferromagnétique partiellement désordonné (PDA) (voir Figs. 2.9 et 2.10). Ce point sera investigué dans ce projet de thèse et les résultats seront décrits dans les chapitres suivants.

D'une façon générale, dans un réseau triangulaire frustré de type Ising, cet état PDA, représenté sur la figure 2.11 (c), est décrit comme deux chaînes de spins sur trois qui sont couplées antiferromagnétiquement entre elles, tandis que la troisième chaîne est incohérente (qu'on note I). Dans ce cas, les spins $CoMn_2$ de la chaîne I fluctuent de façon aléatoire entre (↑↓↑) et (↓↑↓) tout en conservant une aimantation nette nulle en champ magnétique nul.

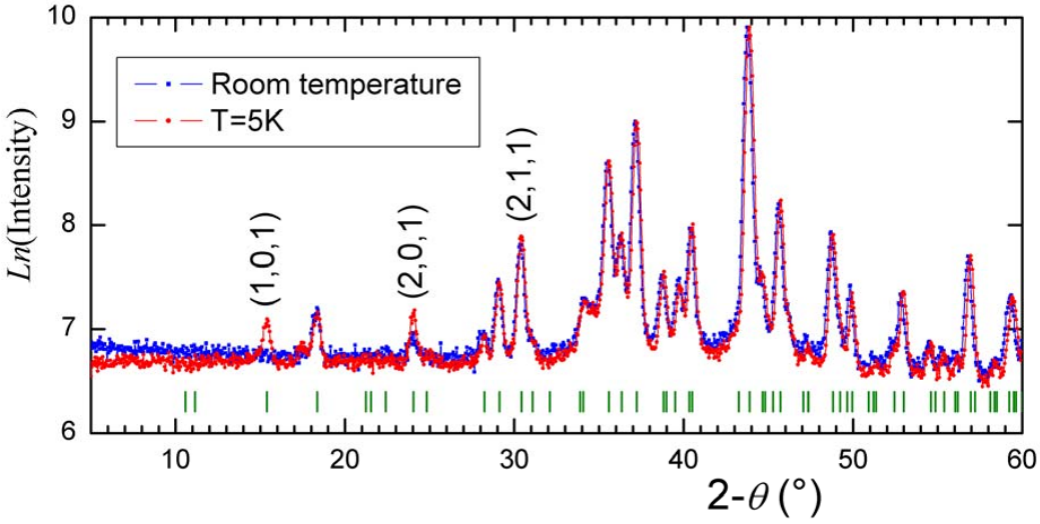


Figure 2.9 – Diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, enregistrés à 5 K (en rouge) et à température ambiante (en bleu). L'intensité (axe Y) est en échelle logarithmique permettant de mettre en évidence les faibles réflexions magnétiques observées à 5 K. Les trois principales réflexions magnétiques sont indexées (1 0 1), (2 0 1) et (2 1 1).

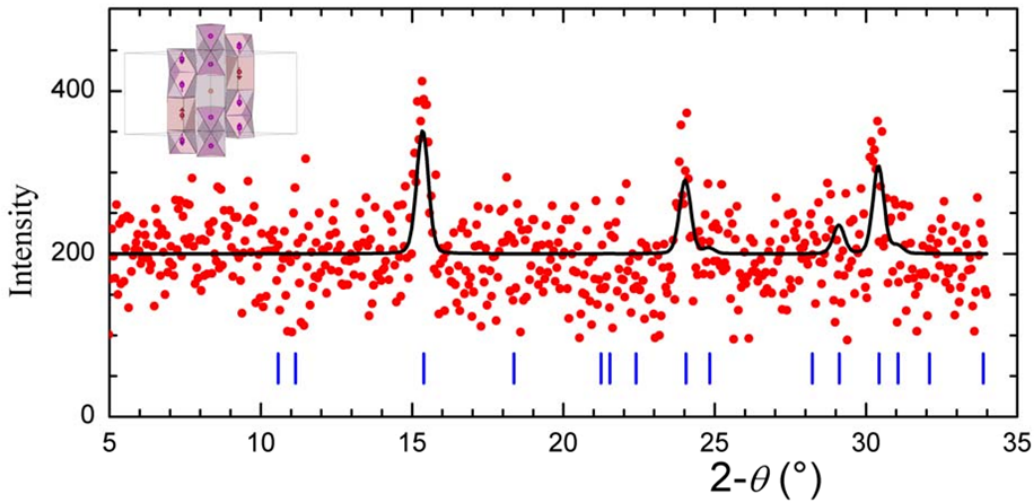


Figure 2.10 – Affinement de la structure magnétique du spectre de diffraction des neutrons, obtenu par différence entre les données à 5 K et à température ambiante ([NPD(5 K) - NPD(RT)], avec NPD = Neutron Powder Diffraction) du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. L'affinement (en noir) est réalisé en utilisant un état antiferromagnétique partiellement désordonné (état PDA), qui s'est révélé cohérent avec les données expérimentales (points rouges).

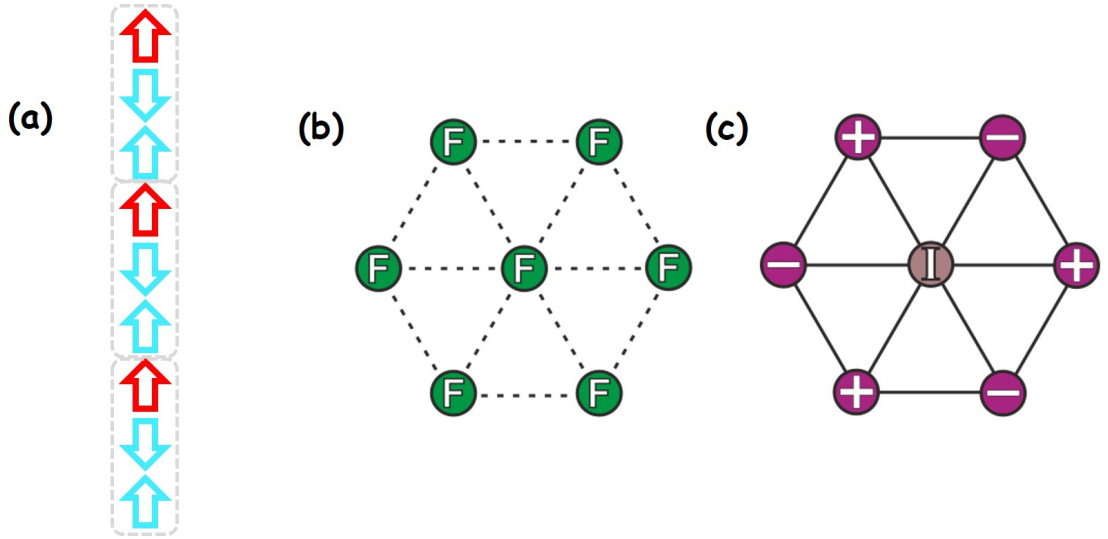


Figure 2.11 – (a) représente la configuration de spins (↑↓↑), trouvée la plus favorable pour (J_2 - J_3) $\leqslant$ J_4 $\leqslant$ (J_1 - J_2 + J_3). Les cations Co^{2+} et Mn^{4+} sont marqués respectivement par les flèches rouge et cyan. Les rectangles en gris marquent une unité trimérique ($2Mn^{4+}$ + $1Co^{2+}$). (b) représente les chaînes ferrimagnétiques libres (F) dans le composé x=0 mettant en évidence l'absence de LRO. (c) est une représentation de la structure d'un état PDA, dont la chaîne du milieu est incohérente (composé x=2).

2.3 Coexistence des comportements SCM, SIM et LRO dans x=0 et x=2

Tous les résultats exposés ici ont été obtenus sur des échantillons polycristallins.

2.3.1 Dynamique de spins

Une série de mesures de susceptibilité magnétique alternative χ_{ac} a été enregistrée en fonction de la température et pour des fréquences allant de 10 Hz à 10^4 Hz pour les composés x=0 et x=2. Ces données sont représentées sur la figure 2.12.

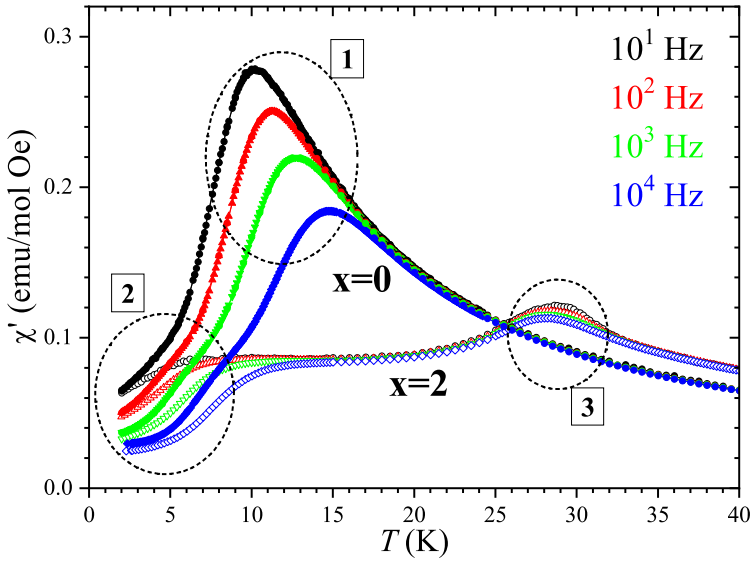


Figure 2.12 – Évolution de la partie en phase de la susceptibilité alternative, χ'_{ac}, en fonction de la température aux fréquences fixes 10^1, 10^2, 10^3 et 10^4 Hz pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides). Les numéros 1, 2 et 3 caractérisent les trois mécanismes observés dans ces composés (voir texte).

Cette évolution de la partie en phase de $\chi_{ac}(T)$ met en évidence l'existence de trois mécanismes, notés 1, 2 et 3 :

— Le mécanisme 1 est présent uniquement au sein du composé x=0. Il caractérise le déplacement du pic vers les basses températures quand la fréquence diminue.

— Au fur et à mesure que la température continue à diminuer, un second régime se met en place dans les deux composés x=0 et x=2.

— Par ailleurs, on observe une bosse dont la position est pratiquement indépendante de la fréquence, seulement dans le composé x=2, révélant l'existence du mécanisme 3.

Les régimes 1 et 2, marqués par une forte dépendance en fréquence de la susceptibilité χ_{ac}, comme montré plus clairement et pour plusieurs fréquences sur les figures 2.13 et 2.14, ont été observés sur les données de Boulahya et al. pour x=0 (voir Fig. 2.5). Par contre, le régime 2 (marqué par " ?" sur la Fig. 2.5) n'a pas été décrit dans cette étude.

Pour une observation plus claire de ce deuxième régime, la figure 2.15 montre une confrontation des données de $\chi''_{ac}(T)$ des deux échantillons x=0 et x=2, enregistrées aux mêmes conditions (deux fréquences fixées à 10^2 et 10^4 Hz et 2 K $\leqslant T \leqslant$ 20 K). Il s'agit d'un régime purement dynamique, prenant place à basse température, et qui correspond parfaitement au même régime dans le composé x=2.

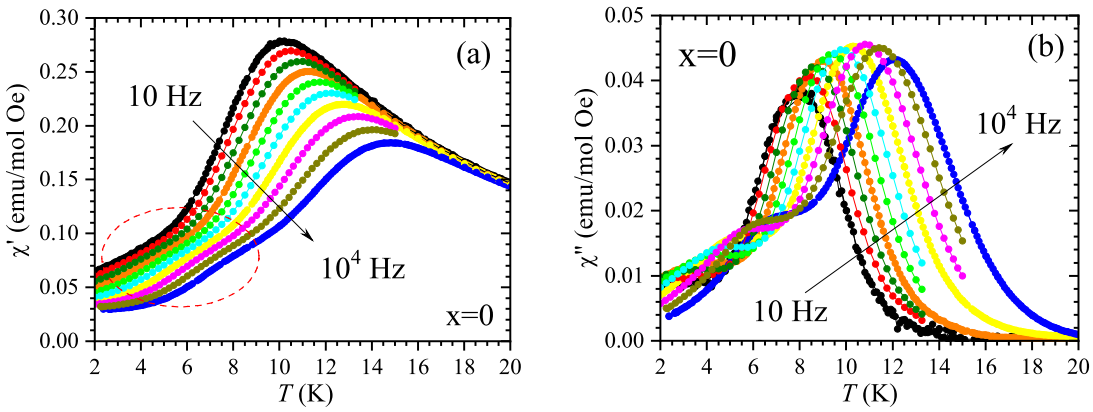


Figure 2.13 – Évolution de la partie en phase χ'_{ac} (a) et en quadrature de phase χ''_{ac} (b) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température et pour différentes fréquences du composé x=0. Ces fréquences sont : 10, 21, 46, 100, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz.

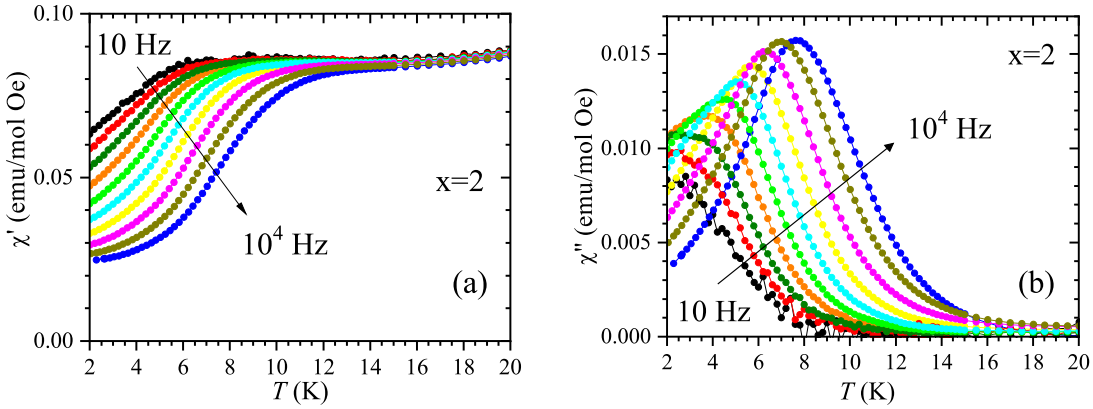


Figure 2.14 – Évolution de χ'_{ac} (a) et χ''_{ac} (b) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température et pour différentes fréquences du composé x=2. Ces fréquences sont : 10, 21, 46, 100, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz.

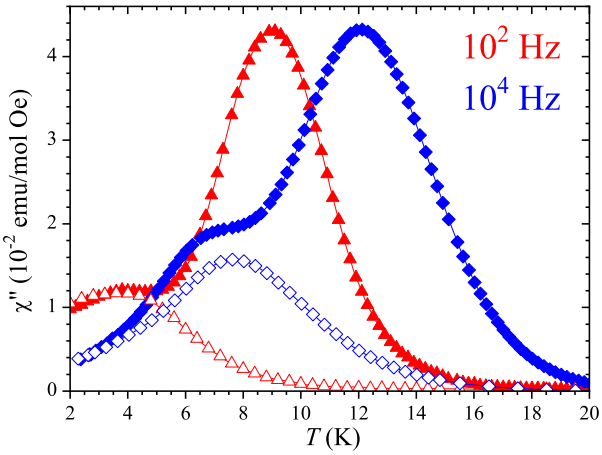


Figure 2.15 – Variation de la partie imaginaire de la susceptibilité, $\chi''_{ac}(T)$, à 10^2 Hz et 10^4 Hz pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides).

Quant au troisième mécanisme détecté dans x=2, il correspond à une transition magnétique à longue portée qui s'installe au sein de l'échantillon. Cette transition a été déjà confirmée par des mesures de diffraction des neutrons pour correspondre à une mise en ordre magnétique à

longue distance (LRO) (voir le paragraphe 2.2.3 ci-dessus). Le composé x=0 ne montre aucune signature magnétique indépendante de la fréquence, ce qui révèle l'absence de LRO dans ce composé.

Tous ces régimes peuvent également être observés et étudiés par des mesures de susceptibilité χ_{ac} en fonction de la fréquence, et à des températures constantes, comme l'indiquent les figures 2.16, 2.17 et 2.18.

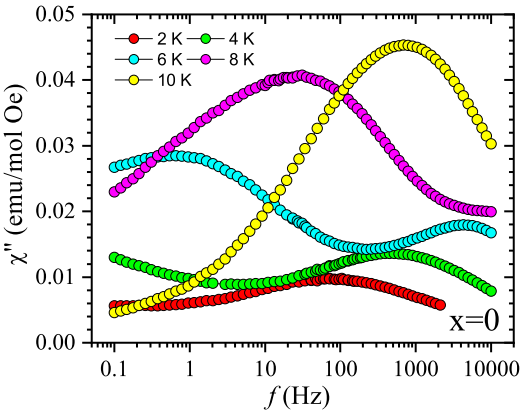


Figure 2.16 – Courbes de susceptibilité alternative en quadrature de phase en fonction de la fréquence et à des températures constantes du composé x=0.

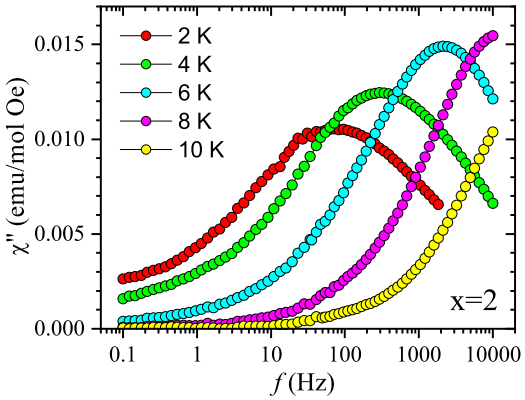


Figure 2.17 – Courbes de susceptibilité alternative en quadrature de phase en fonction de la fréquence et à des températures constantes du composé x=2.

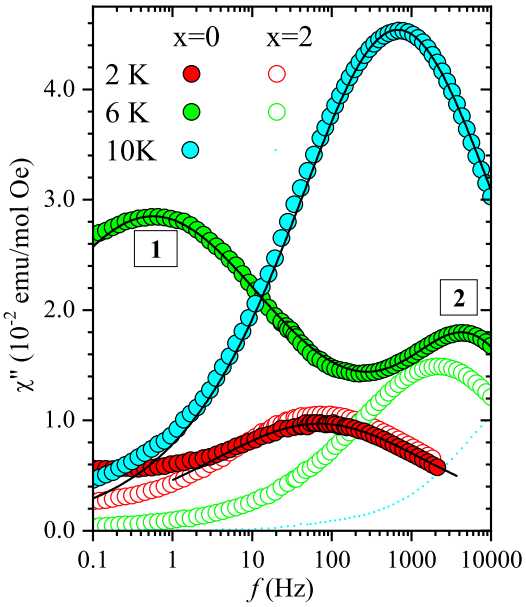


Figure 2.18 – Variation de la partie imaginaire de la susceptibilité $\chi''_{ac}(f)$ à température fixe (2, 6 et 10 K) pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides).

Les positions maximales des pics de $\chi''_{ac}(T)$ (courbes 2.13 (b) et 2.14 (b)) et $\chi''_{ac}(f)$ (courbes 2.16 et 2.17), notées T_{max} et f_{max} respectivement, permettent de tracer le temps de relaxation de l'aimantation τ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ pour les deux composés x=0 et x=2. En effet, ces positions correspondent exactement à la situation où le temps de relaxation τ est égal au temps caractéristique expérimental de mesure τ_c, c'est-à-dire $\tau_c(T_{max}) = 1/2\pi f$

pour $\chi''_{ac}(T)$ et $\tau_c(T) = 1/2\pi f_{max}$ pour $\chi''_{ac}(f)$ (voir paragraphe 4.3.1.2 du chapitre 4). T_{max} et f_{max} sont dites température et fréquence de blocage respectivement. La figure 2.19 montre ainsi l'évolution de τ en fonction de $1/T$.

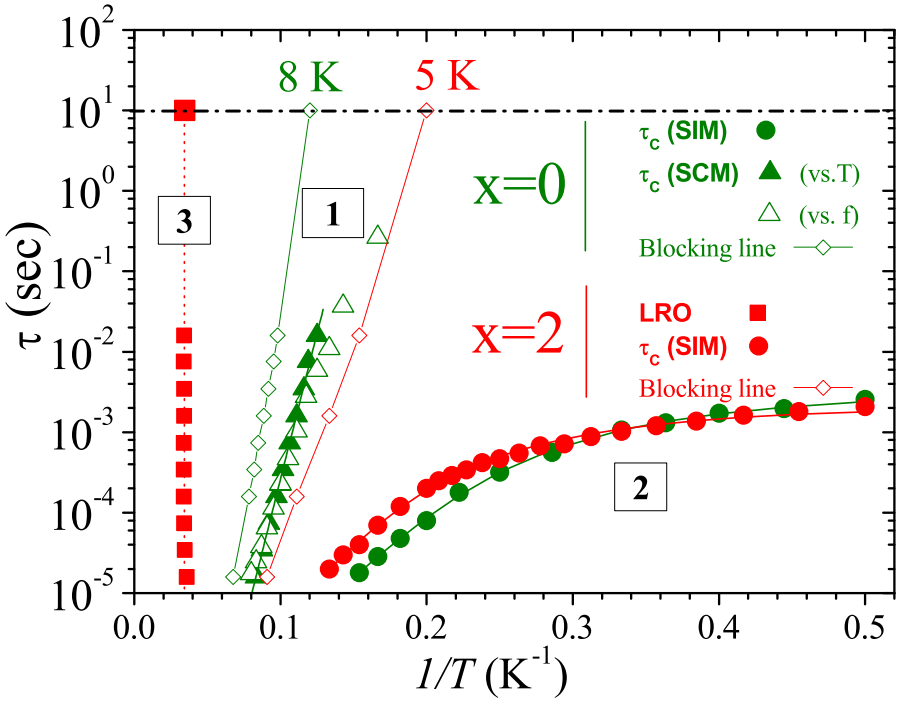


FIGURE 2.19 – Représentation graphique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour les composés x=0 et x=2. Le régime 1 de x=0 correspond à un SCM suivant une loi d'Arrhénius et le régime 2 correspond à un SIM dans les 2 composés. Ces 2 régimes sont ajustés avec les équations 2.3 et 2.4 (lignes continues). Le régime 3 est dérivé des maximas de $\chi''_{ac}(T)$ à haute température du composé x=2, et décrit l'ordre magnétique au sein de ce composé. Les lignes+symboles vides $\diamond$ en vert et en rouge marquent les lignes de blocage pour x=0 et x=2 respectivement. Ces points ont été extraits à partir des maximas de $\chi'_{ac}(T)$ pour le SCM dans x=0 et le SIM dans x=2 (voir Fig. 2.22).

On voit que le régime 1 suit une loi d'Arrhénius, de la forme :

$$\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}. \tag{2.3}$$

De plus, le paramètre phénoménologique $\Delta\log(T_p)/\Delta\log(f)$, associé à la température maximale du pic T_p, est de l'ordre de 0.16, une valeur très grande pour être cohérent avec un comportement d'un verre de spins, alors qu'elle est conforme aux valeurs typiques attendues pour les matériaux induits par effet de blocage. Cette réponse a été suggérée pour correspondre à un comportement de SCM, qui s'ajuste parfaitement bien avec la relation 2.3 (voir la ligne continue en vert). Les paramètres d'affinement obtenus $\tau_0 \sim 10^{-11}$ s et $\Delta \sim 167$ K sont proches de celles rapportées dans la littérature pour les matériaux moléculaires SCM impliquant du Co^{2+} (voir Fig. 2.20) [10, 47, 21, 48]. L'origine de cette réponse a été attribuée aux chaînes $CoMn_2O_9$ ferrimagnétiques libres tant qu'elles resteraient découplées (voir Fig. 2.11 (b)).

Pour le régime 2, présent dans x=0 et x=2, il peut être interprété par le rôle joué par le cation Co^{2+} qui agit comme un SIM dans les chaînes ferrimagnétiques libres de x=0, et incohérentes (I) de x=2 (Fig. 2.21).

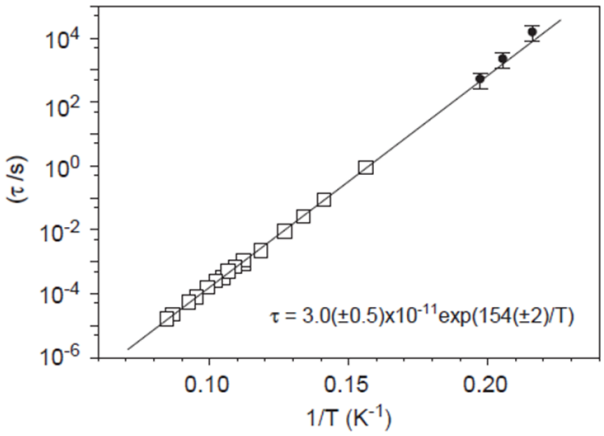


Figure 2.20 – Temps de relaxation de l'aimantation τ en fonction de l'inverse de la température du premier composé découvert [Co(hfac)$_2$NitPhOMe], qui met en évidence un comportement de chaîne-aimant (SCM). Les paramètres d'ajustement obtenus à l'aide de la loi d'Arrhénius (formule 2.3) sont $\tau_0 \sim 3(\pm 0.5)\ 10^{-11}$ s et Δ=154(±2) K. Figure extraite de [21].

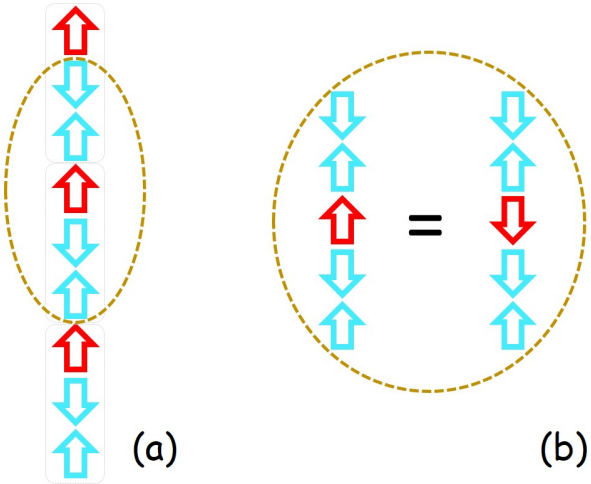


Figure 2.21 – (a) est la chaîne de spins CoMn$_2$ de configuration (↑↓↑), où les cations Co^{2+} et Mn^{4+} sont marqués respectivement par les flèches rouge et cyan. Les rectangles en gris marquent une unité trimérique (2Mn^{4+} + 1Co^{2+}). L'ellipse en pointillés indique l'environnement local de chaque cation Co^{2+} (jusqu'au second-voisin). (b) montre le fait que, dans les chaînes A où tous les couplages Co-Mn sont identiques, le retournement de spin Co^{2+} peut se réaliser sans aucun coût en énergie de couplage (l'énergie d'interaction globale est la même).

La dépendance du temps de relaxation de l'aimantation présente une saturation attribuable aux SIMs, qui peuvent être considérés comme la combinaison de trois processus agissant en parallèle (Orbach, Raman et Effet tunnel quantique) et conduisant à l'équation :

$$(\tau_c)^{-1} = [\tau_0 \exp\{\delta/T\}]^{-1} + [r/T^n]^{-1} + [\tau_{QT}]^{-1}. \tag{2.4}$$

La valeur de $\tau_0 \sim 10^{-7}$ s obtenue par un ajustement avec la relation 2.4, est similaire à celle observée dans la réponse SIM des complexes à base du Co^{2+} [49, 50, 51]. De plus, la valeur de δ obtenue ($\sim$ 40 K) est conforme aux estimations précédentes de la barrière anisotropique associée au cation Co^{2+} [48, 52]. Ces deux réponses dynamiques de spins peuvent correspondre ainsi aux comportements d'un SCM dans x=0 et d'un SIM dans x=0 et x=2, induits par effet de blocage de spins.

En ce qui concerne les lignes de blocage observées sur la figure 2.19, elles ont été tracées à partir des positions maximales des pics de $\chi'_{ac}(T)$ des deux composés x=0 et x=2 (Fig. 2.22).

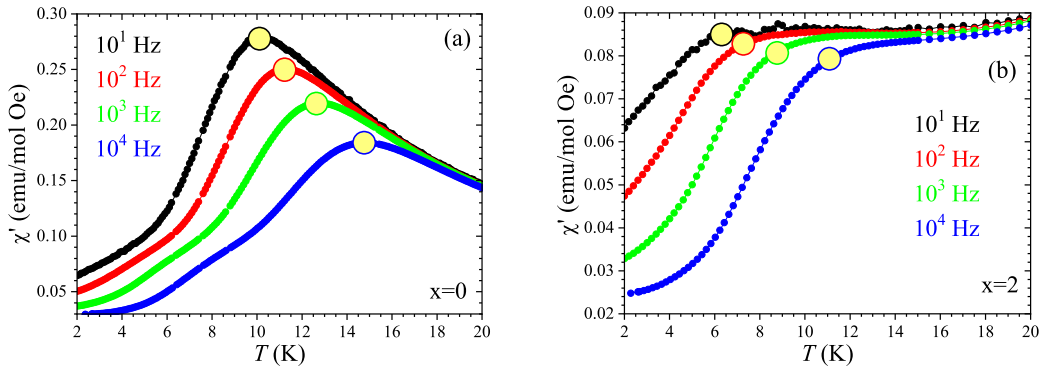


Figure 2.22 – Courbes de susceptibilité en phase en fonction de la température et pour 4 fréquences fixes pour les deux composés x=0 (a) et x=2 (b). Les cercles jaunes marquent le début de la baisse de χ'_{ac} quand T diminue. Ils correspondent aux effets de blocage SCM et SIM dans x=0 et x=2, respectivement (ces positions maximales sont tracées sur la figure 2.19).

Les cercles jaunes indiquées sur les courbes marquent les températures de blocage notées T_b, associées au début de la baisse de $\chi'_{ac}(T)$ quand la température diminue. Ces températures correspondent aux SCM pour x=0 et SIM pour x=2 (voir Fig. 2.19).

2.3.2 Mise en évidence du blocage de spins

Des cycles d'hystérésis, représentés sur les figures 2.23 et 2.24 ont été enregistrés à différentes températures pour les composés x=0 et x=2.

Pour x=0, on voit qu'à $T = 2$ K, M(H) présente un cycle "ouvert" caractérisé par une aimantation rémanente, M_{rem} (~ 0.4 μ_B/f.u.) et un champ coercitif, H_{coer} ($\sim \pm 1$ T), ce qui met en évidence la nature SCM du composé en l'absence de LRO. De plus la saturation de l'aimantation obtenue à 9 T est ~ 1.8 μ_B/f.u., ce qui correspond à une valeur proche de la polarisation complète des moments du Co^{2+} dans un échantillon polycristallin [10]. Au fur et à mesure que la température augmente ($T = 10$ K), la courbe M(H) devient parfaitement réversible en fonction du fait que cette température est supérieure à celle du blocage (T_b) des SIM et SCM.

Quant au composé x = 2, la transition métamagnétique est irréversible à $T = 2$ K (voir Fig. 2.24), ce qui implique que les caractéristiques du SCM induit par le champ se maintiennent le long de la branche inverse jusqu'à un champ nul et participent ainsi à l'aimantation rémanente, M_{rem}. À $T = 10$ K, cette transition métamagnétique est devenue réversible, et M_{rem} liée au SCM n'est plus attendue dans x = 2 (voir Fig. 2.24).

La susceptibilité magnétique statique χ_{dc} en modes ZFC (Zero Field Cooled) et FCC (Field Cooled Cooling) a été également enregistrée en fonction de la température et à champ magnétique statique $\mu_0 H = 0.1$ T pour les deux composés (voir Fig. 2.25).

On voit que la variation des courbes ZFC/FCC à 0.1 T des deux composés ressemble à l'évolution de $\chi'_{ac}(T)$ pour x=0 et x=2 (voir Fig. 2.22). Pour le composé x=0 (courbes (a)), on voit un pic à la température T ~ 8 K. Ce pic est cohérent avec la ligne de blocage SCM quand le temps caractéristique est ~ 10 s (voir Fig. 2.19). Cette température est associée au blocage (T_b). En revanche, le comportement SIM n'est pas visible sur ces données. Pour le composé x=2 (courbes (b)), on voit que l'hystérésis ZFC/FCC commence juste en dessous de la T_N (~ 28 K). Ce comportement est attribué aux barrières des inversions de spins, observées dans les chaînes incohérentes de l'état PDA (voir Fig. 2.21). De plus, quand la température baisse, la courbe

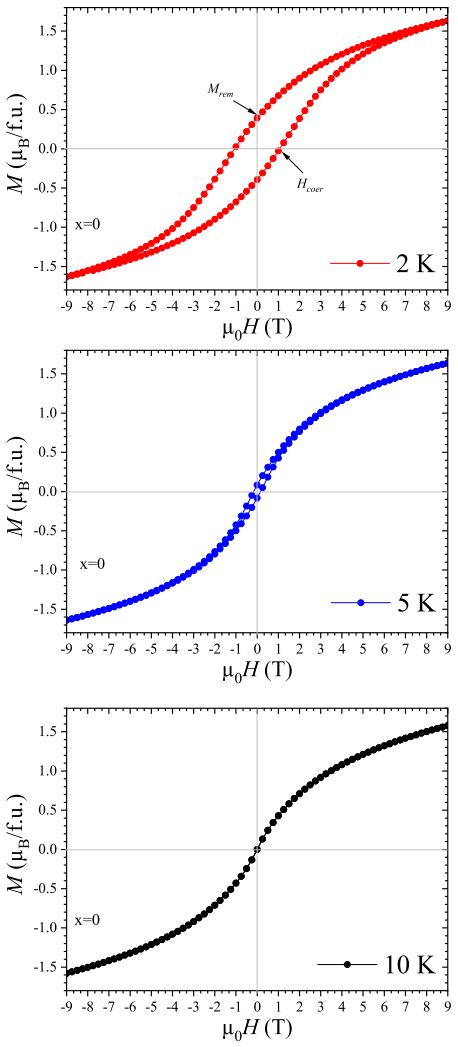


Figure 2.23 – Courbes d'aimantation enregistrées à $T = 2$, 5 et 10 K et sur l'intervalle du champ -9 T $\leqslant \mu_0 H \leqslant$ +9 T du composé x=0.

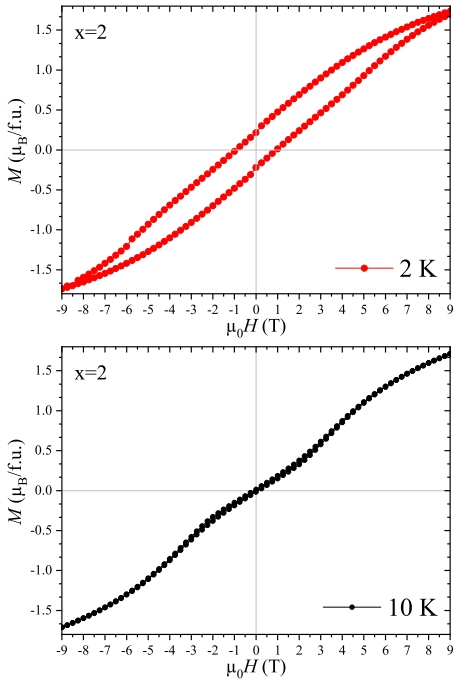


Figure 2.24 – Courbes d'aimantation enregistrées à $T = 2$ K et 10 K et sur l'intervalle du champ -9 T $\leqslant \mu_0 H \leqslant$ +9 T du composé x=2.

ZFC subit une diminution en dessous de $\sim$ 5 K, ce qui correspond à la ligne de blocage SIM pour un temps caractéristique expérimental de mesure de 10 s (voir Fig. 2.19).

Sur les figures 2.26 et 2.27 sont tracées les courbes ZFC/FCC des x=0 et x=2 pour différents champs magnétiques $\mu_0 H$, allant de 1 T à 7 T.

Dans x=0 (Fig. 2.26), T_b (marquée par une étoile) diminue au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, ce qui est attendu pour un comportement SCM. En revanche, pour le composé x=2, T_b augmente jusqu'à environ 3 T, puis elle diminue à mesure que le champ magnétique augmente. Cette dépendance en champ de la température de blocage pour ces deux composés est bien illustrée sur la figure 2.28.

Le composé x=2 montre une évolution particulière de T_b en fonction du champ magnétique. Pour la comprendre, des dérivées des données d'aimantation (Fig. 2.24) ont été réalisées et tracées en fonction du champ (Fig. 2.29).

Ces courbes suggèrent un comportement relié à une transition métamagnétique, qui a été interprétée par le fait que le champ magnétique casse les couplages antiferromagnétiques inter-

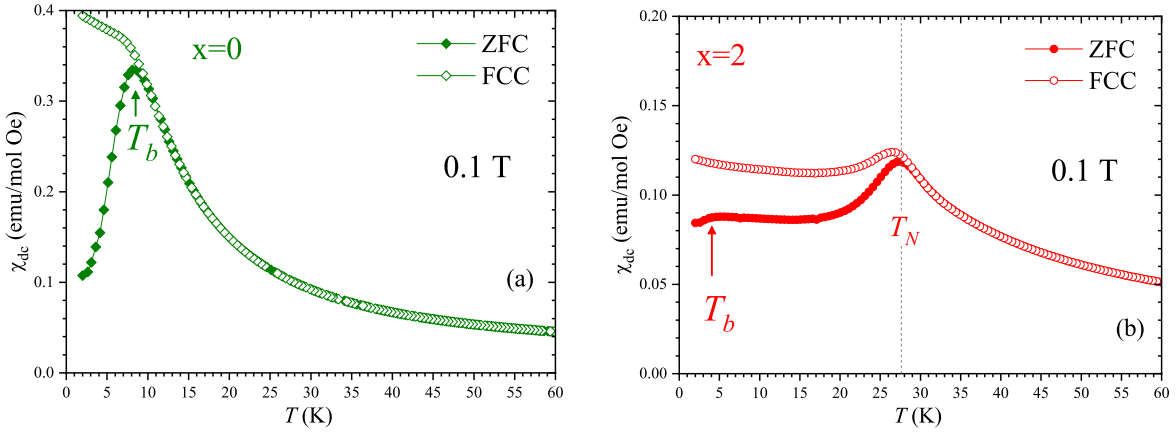


Figure 2.25 – Variation de la susceptibilité χ_{dc} en modes ZFC (symboles remplis) et FCC (symboles vides) en fonction de la température et à 0.1 T pour les composés x=0 (a) et x=2 (b). La température de blocage est notée T_b pour les deux composés. La température où l'ordre magnétique prend place dans x=2 est notée T_N.

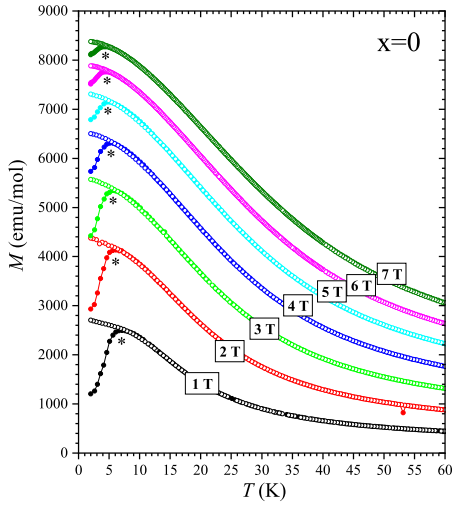


Figure 2.26 – Courbes ZFC (symboles remplis)/FCC (symboles vides) du composé x=0, enregistrées sur l'intervalle de température 2 K - 60 K et pour différents champs magnétiques statiques, compris entre 1 T et 7 T. L'étoile marque la température de blocage T_b associée au SCM.

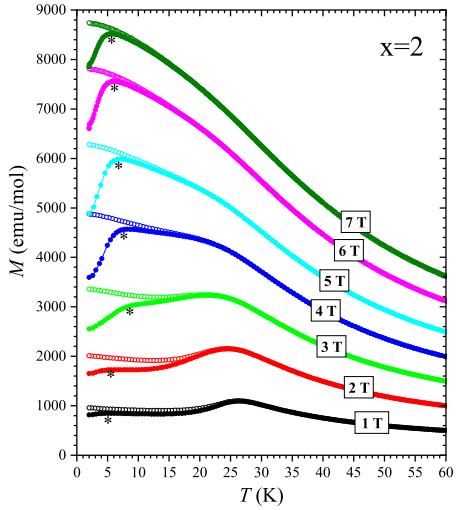


Figure 2.27 – Courbes ZFC (symboles remplis)/FCC (symboles vides) du composé x=2, enregistrées sur l'intervalle de température 2 K - 60 K et pour différents champs magnétiques statiques, compris entre 1 T et 7 T. L'étoile marque la température de blocage T_b associée au SIM.

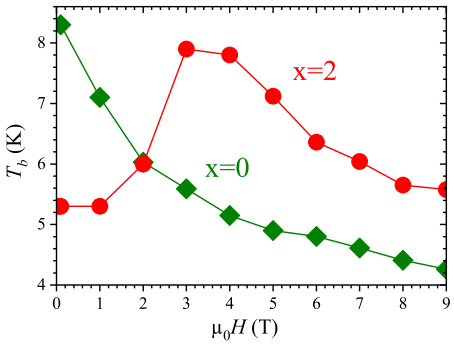


Figure 2.28 – Dépendance en champ de la température de blocage T_b pour les composés x=0 (en vert) et x=2 (en rouge).

chaînes, conduisant à un système de chaînes magnétiques découplées, similaire à celui de x=0

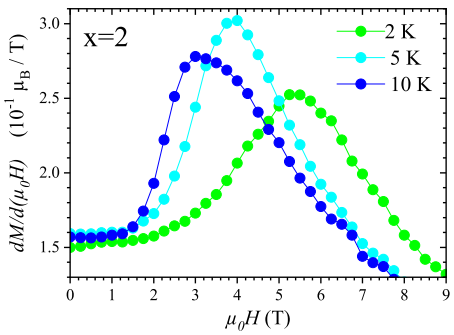


Figure 2.29 – Courbes de dérivées de l'aimantation en fonction du champ à 2, 5 et 10 K pour le composé x=2.

(voir Fig. 2.11 (b)). Par conséquent, la partie à faible champ de $T_b(H)$ (Fig. 2.28) reflète la réponse SIM dans l'état PDA de x=2, tandis que la partie haut champ correspond à un comportement SCM dans x=0. La nature de la température de blocage T_b change ainsi avec le champ magnétique dans x=2.

La dépendance en température de M_{rem} dans les demi-cycles d'hystérésis (0 → 9T → 0) a été enregistrée, et représentée sur la figure 2.30. Elle révèle la diminution de M_{rem} au fur et à mesure que la température augmente.

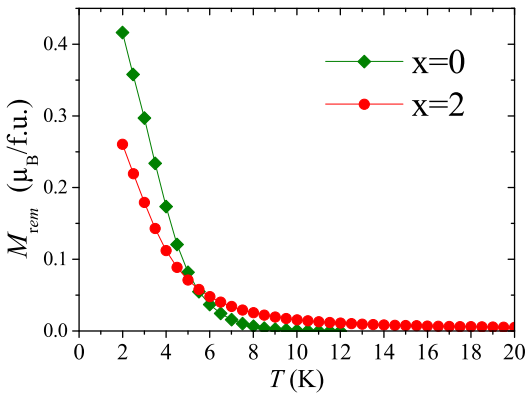


Figure 2.30 – Variation de l'aimantation rémanente, extraite après un demi-cycle d'hystérésis 0 → 9T → 0, en fonction de la température pour les composés x=0 et x=2.

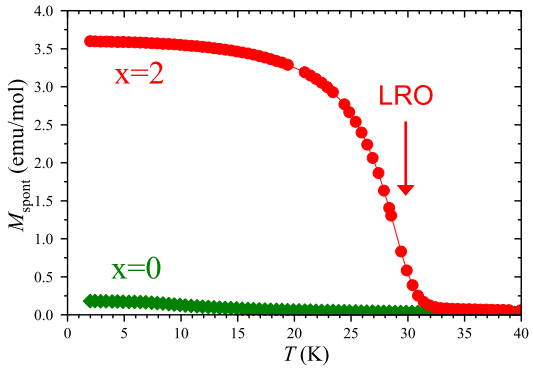


Figure 2.31 – Évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température dans les composés x=0 (en vert) et x=2 (en rouge). La réponse qu'on observe à basse température dans x=0 correspond juste la réponse paramagnétique sous le petit champ d'environ 1 Oe.

Par exemple, pour le composé x=0, M_{rem} continue à diminuer jusqu'à ce qu'elle disparaisse à 8 K, ce qui correspond parfaitement à la réponse SCM. D'autre part, pour x=2, on voit que M_{rem} diminue pour les faibles valeurs de températures comme x=0, puis elle suit un croisement avec x=0 autour de 5 K, pour finalement décroit lentement jusqu'à la T_N (∼ 28 K et non représentée sur la figure). Ce dernier régime peut être attribué aux barrières énergétiques qui s'opposent aux retournement de spins au sein des chaînes incohérentes de l'état PDA.

En ce qui concerne le comportement de l'aimantation spontanée, notée M_{spont} au sein de ces deux composés, il est donné sur la figure 2.31.

On observe que M_{spont} de x=2 révèle l'émergence d'une aimantation nette nulle en dessous de ∼ 32 K et un point d'inflexion à la température de blocage (∼ 28 K).

2.4 Influence de la substitution x sur les propriétés physiques de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$)

Suite à l'obtention des comportements magnétiques exotiques de SCM, SIM et LRO au sein des deux composés à chaînes de spins x=0 et x=2, une deuxième exploration de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ a été réalisée pour différentes valeurs de x. L'objectif était d'étudier l'évolution du magnétisme au fur et à mesure que la substitution x augmente [12].

Apparition progressif de la mise en ordre magnétique à longue distance :

Des mesures d'aimantation ont été enregistrées, en modes ZFC et FC, en fonction de la température et à un champ magnétique constant de 0.3 T pour des composés x entre 0 et 2.7. Ces mesures, représentées sur la figure 2.32, reflètent qu'au fur et à mesure la substitution x augmente, le pic de la courbe ZFC se décale vers les hautes températures. Ce pic, bien pointu à partir de x=1.5, se décale de $\sim$ 8 K pour x=0 à $\sim$ 36 K pour x=2.7. D'un autre côté, la divergence des courbes ZFC/FC observée diminue lorsque la substitution x augmente. À partir de x=1.5, la courbe FC commence à prendre une forme identique à celle de ZFC. Cette évolution similaire des deux modes d'aimantation indique clairement qu'une transition magnétique à longue portée commence à s'établir, à partir de x=1.5. La température caractéristique de cette transition est dite température de Néel (T_N).

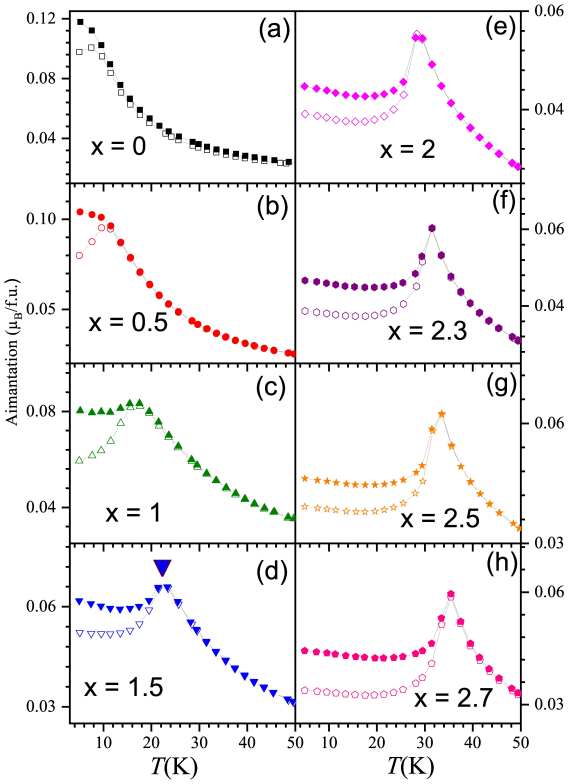


Figure 2.32 – Aimantation en fonction de la température du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ enregistrée à 0.3 T pour les composés $0 \leqslant x \leqslant 2.7$. Les symboles vides et remplis correspondent respectivement aux modes ZFC et FC.

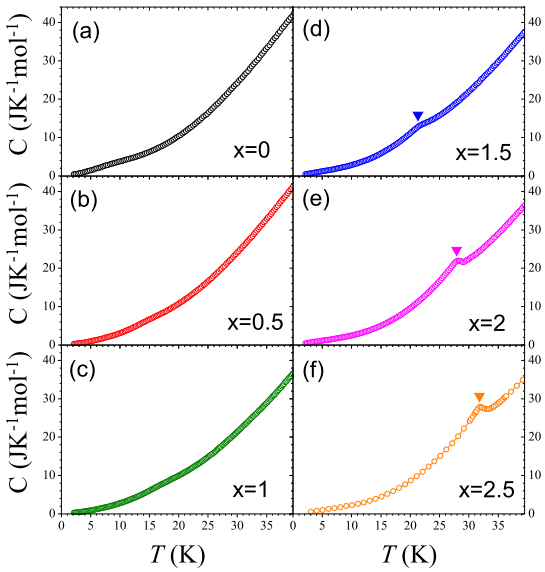


Figure 2.33 – Courbes de mesures de la chaleur spécifique à champ nul pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5. Les triangles remplis marquent l'anomalie détectée au sein des composés $x \geqslant 1.5$.

Des mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$ ont été également effectuées pour les mêmes composés de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ à champ magnétique nul. Dans les courbes obtenues, représentées sur la figure 2.33, on observe que pour des x $\leqslant$ 1 (courbes (a), (b) et (c)), aucun pic n'a été détecté. En revanche, à partir de x $\geqslant$ 1.5, on voit un pic (marqué par un triangle sur les courbes (d), (e) et (f)) qui devient de plus en plus important au fur et à mesure que la valeur de x augmente. L'emplacement de ce pic est très cohérent avec les pics ZFC/FC observés sur les données d'aimantation, indiquant le début d'un LRO.

Pour compléter cette analyse, des données de susceptibilité dynamique ont été aussi enregistrées en fonction de la température et à trois fréquences fixes (10^2, 10^3 et 10^4 Hz) pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5 de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. La figure 2.34 met en évidence l'évolution de $\chi'_{ac}(T)$ avec la substitution x. Pour x=0 (Fig. 2.34 (a)), on retrouve les deux mécanismes de relaxation, observés lors de la première investigation de ce composé (Fig. 2.12), c'est-à-dire un grand pic dont la position dépend fortement de la fréquence et une anomalie moins prononcée à basse température. Ces 2 comportements ont été attribués à un SCM et SIM, respectivement [11]. Lorsque x augmente, le pic caractérisant le SCM (grand pic sur les courbes) devient de plus en plus large et de moins en moins dépendant de la fréquence, alors que le mécanisme à basse température (SIM) reste difficilement détectable jusqu'au x=1. À partir de x $\geqslant$ 1.5, les deux régimes dynamiques deviennent bien séparés, où on voit que les pics à basses températures sont bien visibles et les pics à hautes températures sont devenus pratiquement indépendants de la fréquence et de forme plus pointue (Figs. 2.34 (d), (e) et (f)). Ces caractéristiques sont très cohérentes avec les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique, révélant un renforcement progressif d'une mise en ordre magnétique à longue distance induit par un effet de pression chimique, à partir de x=1.5.

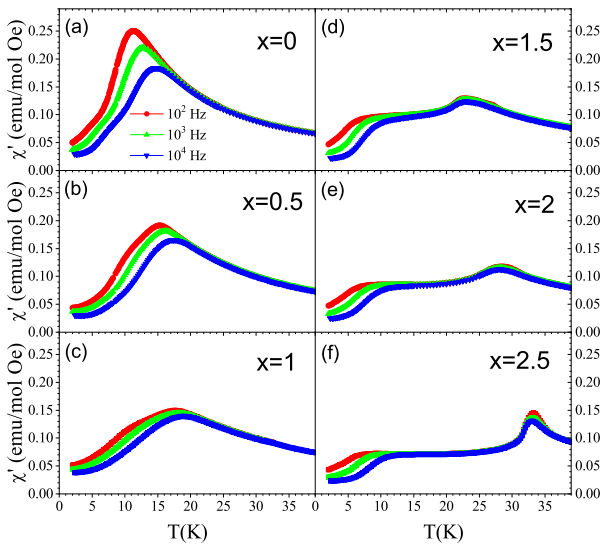


Figure 2.34 – Évolution de la partie en phase de la susceptibilité dynamique χ'_{ac} en fonction de la température pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5 aux fréquences 10^2, 10^3 et 10^4 Hz.

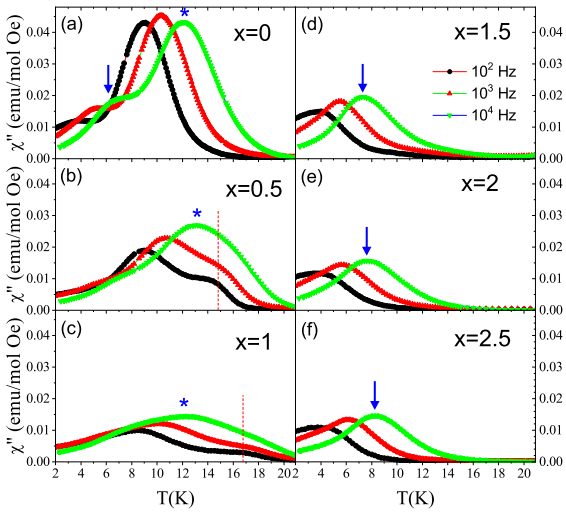


Figure 2.35 – Évolution de la partie en quadrature de phase de la susceptibilité dynamique χ''_{ac} en fonction de la température pour x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5 à 10^2, 10^3 et 10^4 Hz (voir texte pour les flèches, les étoiles et les lignes pointillées rouges).

D'un autre côté, la figure 2.35 reflète la dépendance en fréquence de $\chi''_{ac}(T)$ sur l'intervalle de température 2 K - 20 K. Sur les courbes de (a) à (f), les signatures SCM et SIM sont

marquées respectivement par une étoile et une flèche. En allant de x=0 à x=1, on voit que le pic caractérisant le comportement SCM s'aplatit et se décale vers les hautes températures, jusqu'à ce qu'il disparaisse à partir de x=1.5. Pour le processus SIM, il est bien détectable pour x=0, difficilement observé pour x=0.5 et x=1 et à partir de x=1.5, il est bien marqué et caractérisé par un pic à une température caractéristique déterminable. Pour x=0.5 et x=1, un épaulement (marquée par une ligne pointillée rouge sur les courbes (b) et (c)) est observé à une température supérieure au pic du SCM, et qui se décale vers les hautes températures.

Cet épaulement, ainsi que l'anomalie observée sur les données de la C_p pour les composés x $\leqslant$ 1 sont des caractéristiques mettant en évidence la naissance d'un ordre magnétique qui précède le LRO. Ces caractéristiques suggèrent une mise en ordre magnétique à courte portée, qu'on notera SRO (Short Range Ordering).

Les positions maximales des pics, caractérisant les SCM et SIM, ont été extraites à partir des données de $\chi''_{ac}(T)$. Il faut noter de plus que des mesures de $\chi_{ac}(f)$ à T constante ont été effectuées, permettant d'avoir les données de x=0.5 et x=1 (non affichées ici). Toutes ces données ont permis d'obtenir l'évolution du temps de relaxation τ, représentée sur la figure 2.36.

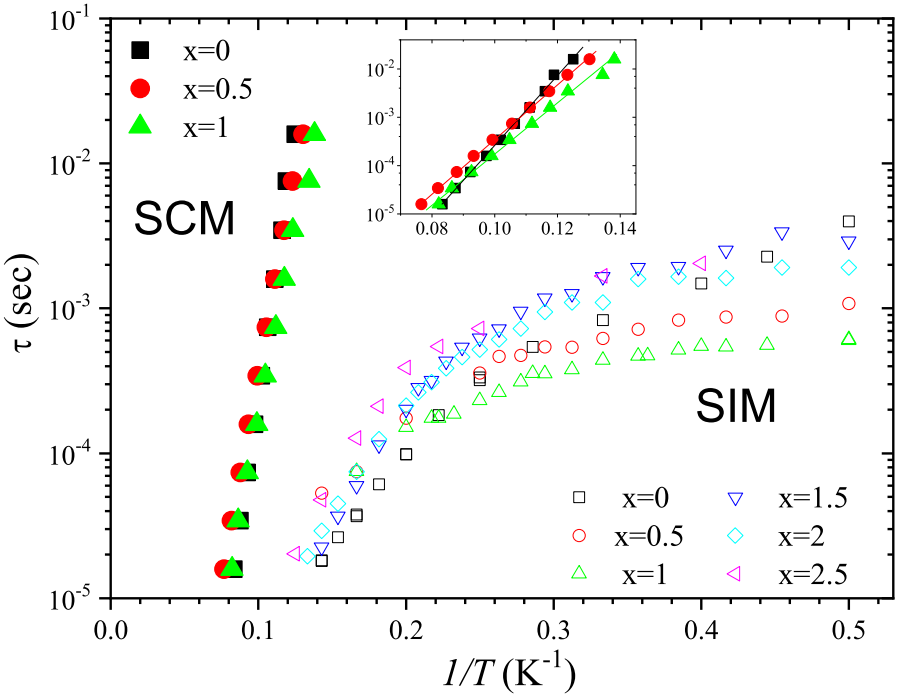


Figure 2.36 – Plot Arrhénius du temps de relaxation de spins pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5. Les symboles remplis et vides représentent respectivement les signatures SCM et SIM. En inset, le comportement SCM ajusté avec l'équation 2.3 pour les composés x $\leqslant$ 1.

Cette figure montre la présence de la réponse SCM dans x=0, 0.5 et 1 et la réponse SIM dans tous les composés investigués. En revanche, aucune réponse SCM n'a été détectée dans les x $\geqslant$ 1.5, où le LRO commence à prendre place.

L'ajustement (Inset de la fig. 2.36) de la signature SCM des composés x=0, 0.5 et 1 avec l'équation 2.3 permet d'obtenir les paramètres τ_0 et Δ regroupés dans le tableau 2.1. Les valeurs de τ_0 obtenues sont proches de celles attendues pour un processus SCM [53, 54]. Par ailleurs, on remarque que le passage de x=0 à x=1 est accompagné d'une légère augmentation de τ_0 et une diminution de Δ. Cette évolution est similaire à celle de la réponse SCM dans les composés

moléculaires quand le couplage inter-chaîne augmente mais ne révélant pas une transition vers un ordre magnétique [55].

Composition	Temps de relaxation τ_0 (s)	Barrière énergétique Δ (K)
x=0	1.5 10^{-11}	167
x=0.5	8.3 10^{-10}	130
x=1	9.6 10^{-10}	121

Tableau 2.1 – Paramètres τ_0 et Δ obtenus par un ajustement Arrhénius du comportement SCM des composés x=0, 1 et 1.5.

Toutes ces investigations expérimentales montrent qu'un effet de pression chimique modifie les propriétés physiques du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. La figure 2.37 résume l'évolution du magnétisme avec la substitution x.

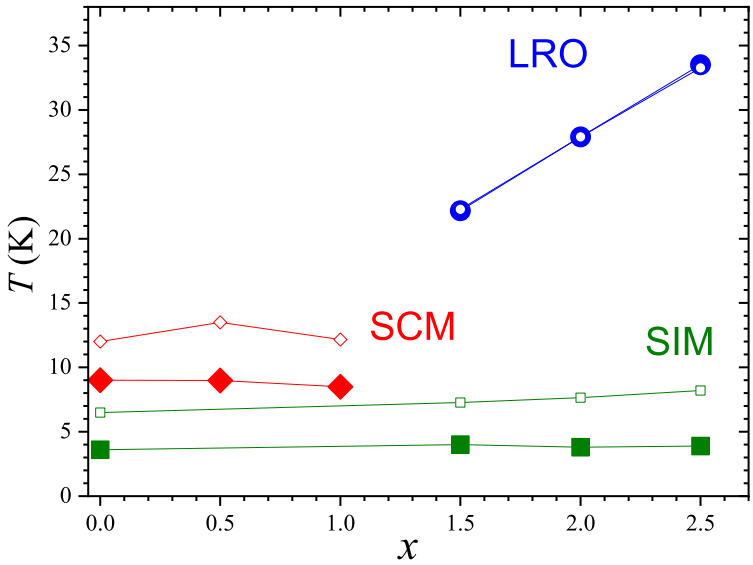


Figure 2.37 – Évolution avec x des températures caractéristiques dérivées à partir des courbes de $\chi''_{ac}(T)$ aux fréquences 10^2 Hz (symboles pleins) et 10^4 Hz (symboles vides). Ces températures sont les températures de blocage T_b associées aux SCM (symboles ◇) et SIM (symboles □) et les températures de transition vers l'ordre magnétique à longue distance (symboles ○).

Il s'agit de la température des positions maximales des pics en $\chi''_{ac}(T)$ associées aux SCM, SIM et LRO en fonction de x pour les deux fréquences 10^2 et 10^4 Hz. On voit donc la forte dépendance en fréquence des réponses SCM et SIM de nature dynamique, contrairement au LRO. De plus, le comportement SIM est présent dans tous les composés étudiés, y compris les composés où le LRO est détecté, contrairement au SCM qui est présent uniquement pour x=0, 0.5 et 1. Nous avons remarqué que Choi et al. [37] ont rapporté des données (voir Fig. 2.38) du composé à chaînes de spins $Ca_3Co_{2-x}Mn_xO_6$ (x=0.96), de la même famille que la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, qui pourraient être bien compatibles avec la réponse SIM, même si celle ci n'a pas été signalée dans cette étude.

Rappelons que cet LRO a été observé suite à des mesures des $\chi_{dc}(T)$ en modes ZFC/FC, $\chi_{ac}(T)$ et C_p, et marqué à chaque fois par un pic à la T_N qui se décale vers les hautes températures

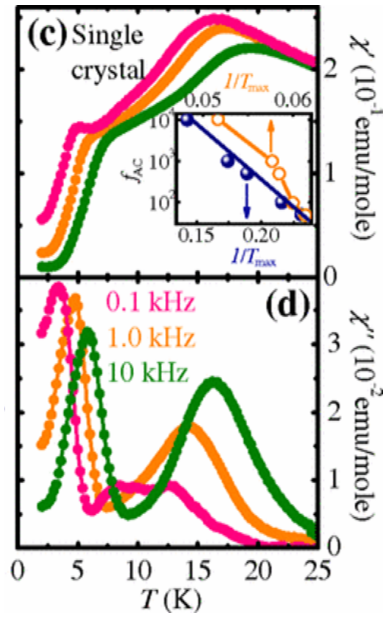


Figure 2.38 – Parties réelle (c) et imaginaire (d) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température du monocristal $Ca_3Co_{2-x}Mn_xO_6$ (x=0.96). Ces mesures sont réalisées à trois fréquences constantes (10^2, 10^3 et 10^4 Hz), et pour un champ d'excitation *ac* de 5 Oe. L'inset de la figure (c) montre l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température. Image extraite de [37].

quand la valeur de x augmente. Pour les composés présentant un LRO, c'est-à-dire pour 1.5 $\leqslant$ x $\leqslant$ 2.7, l'augmentation significative de la T_N avec x $[(\Delta T_N/T_N)/\Delta x \sim +31\%]$ peut être principalement attribué à l'augmentation du couplage inter-chaîne, lié à l'augmentation de la distance d* $[(\Delta d^*/d^*)/\Delta x \sim -1\%]$. Il a été montré par des données de diffraction des neutrons que cet LRO est compatible avec un état PDA (voir paragraphe 2.2.3 ci-dessus) [11]. Dans le cas présent, il a été considéré comme un vrai ordre magnétique à longue portée qu'à partir de x $\geqslant$ 1.5. En ce qui concerne l'évolution de la signature SCM avec x, elle est présente jusqu'à x=1 et elle disparaît quand le LRO prend place au sein des composés x $\geqslant$ 1.5. La persistance de la signature SIM dans $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ pour toutes les substitutions x, indépendamment de la réalisation de SCM ou LRO à des températures plus élevées, est l'une des caractéristiques les plus marquantes de cette étude. En particulier, la coexistence de SCM et de SIM pour des faibles valeurs de x qui indique deux voies de relaxation parallèles.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la combinaison de différentes techniques expérimentales, comme des mesures de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique et de diffraction des neutrons, a permis de montrer des comportements magnétiques originaux de molécules-aimants et de chaînes-aimants au sein du système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. Le composé x=0 montre une coexistence de comportements de SCM avec celui de SIM, ce qui est tout à fait inédit dans les matériaux moléculaires. Pour des substitutions x $\geqslant$ 1.5, la signature de SIM persiste tandis qu'une transition magnétique vers un ordre antiferromagnétique partiellement désordonné (état PDA) apparaît, et le SCM disparaît.

Chapitre 3

Motivations et objectifs du travail

Ce projet de thèse consiste en l'étude expérimentale des propriétés structurales et physiques des composés (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$ dont Sr$_{4-x}$Ca$_x$CoMn$_2$O$_9$ fait partie (X=1/3), afin de contribuer à une meilleure compréhension de ces phénomènes exotiques de SCM, SIM et LRO.

Les premières études de Sr$_{4-x}$Ca$_x$CoMn$_2$O$_9$ décrites dans le chapitre précédent ont montré des comportements typiques des SCM et SIM dans les composés x $\leqslant$ 1 avec l'absence de LRO, contrairement aux échantillons x $\geqslant$ 1.5 où l'ordre magnétique coexiste avec la réponse dynamique SIM. Cette coexistence SCM/SIM et SIM/LRO est non évidente au sein de ces composés. Il a été montré de plus que cet ordre magnétique est compatible avec un état PDA. Par ailleurs, ces études ont sous-estimé la structure cristallographique des chaînes qui semble être de nature incommensurable. Ces études soulèvent plusieurs questions auxquelles ce travail de thèse a cherché à répondre.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes principalement investis dans l'étude des deux composés à chaînes de spins Sr$_4$CoMn$_2$O$_9$ (x=0) et Sr$_2$Ca$_2$CoMn$_2$O$_9$ (x=2). Nos objectifs consistent en :

— L'étude de l'ordre magnétique et des corrélations de spins dans x=0 et x=2 par des mesures de diffraction des neutrons pour vérifier l'absence de LRO dans x=0 et déterminer la nature du LRO observé dans x=2.

— La synthèse des monocristaux ou l'orientation de la poudre sous champ magnétique pour étudier la forte anisotropie magnétique uniaxiale de type Ising, apportée par les cations Co^{2+}.

— L'étude détaillée des structures commensurables et incommensurables de ces composés Sr$_{4-x}$Ca$_x$CoMn$_2$O$_9$ et leur influence sur l'évolution des propriétés physiques.

— L'exploration du mécanisme structural en jeu expliquant l'incommensurabilité de ces phases.

— Notre but est aussi d'investiguer de près le comportement magnétique de x=2 près de l'ordre magnétique.

— L'étude des propriétés diélectriques du composé x=2, motivée par les anciennes études du composé Ca$_3$CoMnO$_6$ de la même famille que le nôtre, où un couplage magnéto-électrique a été observé.

Nos ambitions sont aussi :

— d'explorer de nouvelles compositions de même structure que Sr$_{4-x}$Ca$_x$CoMn$_2$O$_9$, telles que Ba$_4$CoPt$_2$O$_9$ [56] ou Sr$_4$ZnMn$_2$O$_9$ afin d'isoler les réponses magnétiques des Co^{2+} et Mn^{4+}.

Chapitre 4

Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Sommaire

4.1 Méthodes de synthèse **44**
4.1.1 Réaction à l'état solide : poudres et céramiques 44
4.1.2 Synthèse sous flux : croissance cristalline 44
4.2 Méthodes de caractérisation structurale **46**
4.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre 46
4.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal 46
4.2.3 Microscopie électronique à balayage 46
4.3 Caractérisation des propriétés physiques **48**
4.3.1 Mesures magnétiques 48
4.3.1.1 Aimantation 50
4.3.1.2 Susceptibilité alternative ac 52
4.3.2 Mesures de la chaleur spécifique 57
4.3.3 Mesures diélectriques 59
4.4 Diffraction des neutrons : Instruments utilisés **60**
Le diffractomètre 2-axes G4.1 : 60
Diffractomètre à neutrons polarisés D7 : 60

Dans ce chapitre, on présente brièvement les principales techniques expérimentales mises en jeu durant cette thèse : les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des matériaux mono- et polycristallins, les outils de caractérisation structurale, les mesures des propriétés physiques et les mesures de diffraction des neutrons sur poudre.

4.1 Méthodes de synthèse

On s'intéresse ici aux différentes voies de synthèse utilisées pour la préparation des différents composés étudiés dans le cadre de ce travail. Dans un premier temps, on présente la fabrication des poudres, puis ensuite la croissance des monocristaux par méthode de flux.

4.1.1 Réaction à l'état solide : poudres et céramiques

Tous les échantillons polycristallins étudiés, de formule générale $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide à partir des poudres de $SrCO_3$, $CaCO_3$, Mn_2O_3 et Co_3O_4, de pureté annoncée supérieure à 99.8 % de la marque Alfa Aesar. La stœchiométrie d'oxygène de l'oxyde de cobalt commercial a été déterminée comme étant $CoO_{1.32}$ au lieu de Co_3O_4 à partir d'une analyse thermogravimétrique.

Tout d'abord, ces précurseurs sont pesés en quantité stœchiométrique et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier en agate afin d'obtenir un mélange homogène de particules de faible taille, qui faciliteront la cinétique de la réaction. Le mélange des précurseurs est placé ensuite dans un creuset en platine et est soumis à un premier traitement thermique de décarbonatation, généralement à 975 °C pendant 24 heures, et sous air dans un four à moufle. La poudre ainsi obtenue est de nouveau finement broyée et compactée sous forme de barreaux parallélépipédiques, à l'aide d'une presse uniaxiale, afin d'améliorer la diffusion des atomes à l'état solide. Les barreaux sont ensuite soumis à plusieurs traitements thermiques, à des températures comprises entre 1050 °C et 1450 °C, sous atmosphères différentes, jusqu'à l'obtention d'une phase homogène et parfaitement cristallisée. L'avantage de cette technique de synthèse réside dans le fait que sa mise en œuvre est simple et souvent rapide, même si un traitement préalable des précurseurs hydratés ou carbonatés est parfois nécessaire. Le choix du cycle thermique est un facteur déterminant pour cette méthode de synthèse. En effet, il dépend de la stabilité thermodynamique et de la cinétique de formation du composé recherché. Plusieurs paramètres tels que la température de synthèse, la durée du palier, les vitesses de montée et de descente sont alors à prendre en considération. Plus de détails sur les conditions de synthèse seront donnés dans les chapitres suivants pour les différents composés synthétisés.

Les poudres de départ ont été pesées en utilisant une balance électronique Mettler XT 220A ayant une précision de $\pm$ 0.1 mg. Les quantités pesées pour la plupart des synthèses représentent des valeurs se situant entre 0.1 et 10 g. Selon la température du palier à atteindre, deux types de fours ont été utilisés : un four à moufle ($T \leqslant 1350$ °C) et un four tubulaire ($T \leqslant 1600$ °C). Afin d'augmenter le plus possible le degré de répétabilité d'une synthèse à l'autre, nous avons toujours utilisé les mêmes fours.

4.1.2 Synthèse sous flux : croissance cristalline

Toutes les synthèses des monocristaux réalisées ont été effectuées par méthode de flux. Cette technique consiste à incorporer les précurseurs dans un ou plusieurs agents fondants (sel fondu),

qui permettent de faire croître le composé final. Le cycle thermique de croissance cristalline consiste à maintenir le mélange « précurseurs-flux » à une température supérieure à celle des fondants, puis à effectuer des descentes en températures très lentes (de l'ordre de 2 °C/h). Pour éviter toute évaporation des fondants, les creusets en alumine utilisés ont été couverts par un couvercle de même nature. Le tableau 4.1 regroupe les principaux flux utilisés pour toutes les tentatives de synthèse. Ces flux ont été utilisés séparément mais ont été aussi parfois mélangés (par exemple, un mélange de KOH + K_2CO_3 ou encore NaCl + Na_2CO_3) pour certaines synthèses.

Fondants	Température de fusion	Taux de pureté
KOH	360 °C	85 %
K_2CO_3	891 °C	99 %
KCl	770 °C	99.5 %
NaCl	801 °C	99 %
Na_2CO_3	851 °C	99.95 %

Tableau 4.1 – Principaux agents fondants utilisés pour la croissance des monocristaux (Marque Alfa Aesar).

À la sortie du four, la première étape consiste à dissoudre le flux, en mettant le creuset dans l'eau bouillante. Une fois que le flux est dissout, on procède au tri des cristaux sous une loupe binoculaire. Généralement, les cristaux obtenus se présentent sous diverses formes (plaquettes, aiguilles, ...) et de tailles différentes (de quelques dizaines de microns à quelques mm), comme le montre par exemple la figure 4.1. Ils seront ensuite sélectionnés selon leur qualité (brillance, absence de défauts apparents, ...). Dans le cadre d'une analyse structurale, l'absence de défauts est privilégiée et les meilleures qualités cristallines sont généralement obtenues sur des cristaux de très petites tailles (quelques dizaines de microns). Par contre, une taille plus importante est nécessaire pour l'étude des propriétés physiques. Les conditions de synthèse détaillées de chaque monocristal étudié seront décrites dans les chapitres 5 et 6.

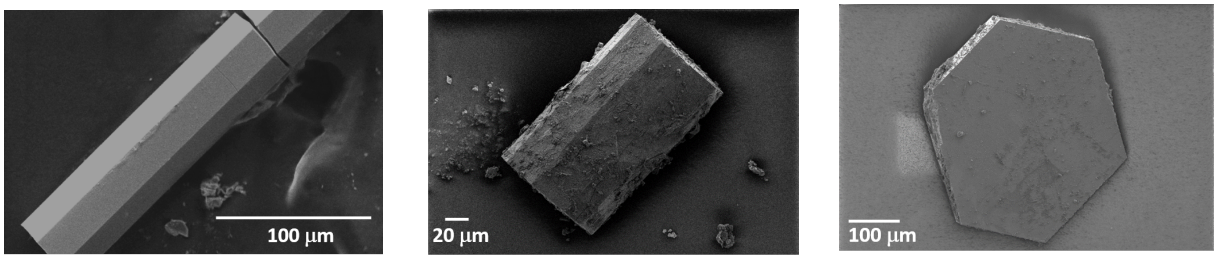


Figure 4.1 – Images MEB des exemples des cristaux obtenus par méthode de flux. Ils présentent des formes et tailles différentes.

4.2 Méthodes de caractérisation structurale

4.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Après chaque synthèse, tous les échantillons élaborés sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. Les échantillons sont alors placés dans un diffractomètre Philips X'PERT (MPD) Pro, à température ambiante, utilisant les radiations K_{α_1} et K_{α_2} du cuivre (de longueurs d'onde $\lambda_1 = 1.5406$ Å et $\lambda_2 = 1.5444$ Å). Les diagrammes sont généralement enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 150°, avec un pas angulaire de 0.02° et un temps d'acquisition de 10 minutes. Dans le cas d'un affinement structural, le temps de comptage est porté à 4 heures pour un intervalle angulaire identique.

Une première analyse des diagrammes de diffraction obtenus est réalisée à l'aide du programme Fullprof inclus dans le logiciel Winplotr [57]. Cette étape permet d'abord de s'assurer de la qualité de l'échantillon et déterminer ensuite ses paramètres de maille. De plus, pour un affinement structural de ces diagrammes, nous avons utilisé le logiciel JANA2006 [58], qui utilise la méthode dite « pattern-matching » établie par Le Bail [59]. C'est une méthode permettant d'ajuster le diffractogramme expérimental par un diffractogramme calculé à partir des paramètres qui lui sont fournis. Plus de détails sur l'analyse des diagrammes de DRX seront donnés dans le chapitre 5, dédié aux propriétés structurales du système d'oxydes $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_X Mn_{1-X})O_3$.

4.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les études sur monocristaux de nos composés ont été réalisées à partir de données enregistrées sur un diffractomètre à 4 cercles Rigaku Synergy S équipé d'une source à micro foyer au molybdène et d'un détecteur Eiger 1M (Dectris) à comptage de photons. Ce détecteur de grande sensibilité et présentant une dynamique de comptage élevé est particulièrement adapté aux mesures de matériaux apériodiques comme nos composites ; en effet le diagramme de diffraction de ces matériaux révèle des réflexions fondamentales intenses à proximité de réflexions satellites de très faible intensité. Le détecteur Eiger nous permet donc d'augmenter le temps de comptage pour observer les satellites sans craindre de saturation sur les réflexions fondamentales.

4.2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (électrons rétrodiffusés et secondaires, photons, rayons X, ...) [60, 61]. Cette technique utilise principalement l'analyse des électrons secondaires, couplée à celle des électrons rétrodiffusés permettant d'obtenir des images de l'échantillon. En mode électrons secondaires, on obtient des informations sur la topographie de l'échantillon, tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés, les informations obtenues concernent la variation de la composition. Cette technique est très souvent couplée à une analyse semi-quantitative par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Utilisation du MEB :

Dans le cadre de notre étude, le MEB a été utilisé pour étudier la morphologie des grains des différentes poudres synthétisées et déterminer la composition cationique des cristaux :

— Nos échantillons (non-conducteurs), sous forme de poudres, ont souvent un effet de charge dû à l'accumulation d'électrons à la surface, ce qui pose des problèmes pour collecter de bonnes images. Ces charges génèrent de nombreux défauts ou artéfacts à la fois en imagerie mais également en microanalyse. Pour obtenir la meilleure qualité d'image possible, nos échantillons ont été généralement recouverts à l'aide d'une fine couche de carbone ou d'or. Des exemples de différentes morphologies, obtenues par MEB, sont données sur la figure 4.2.

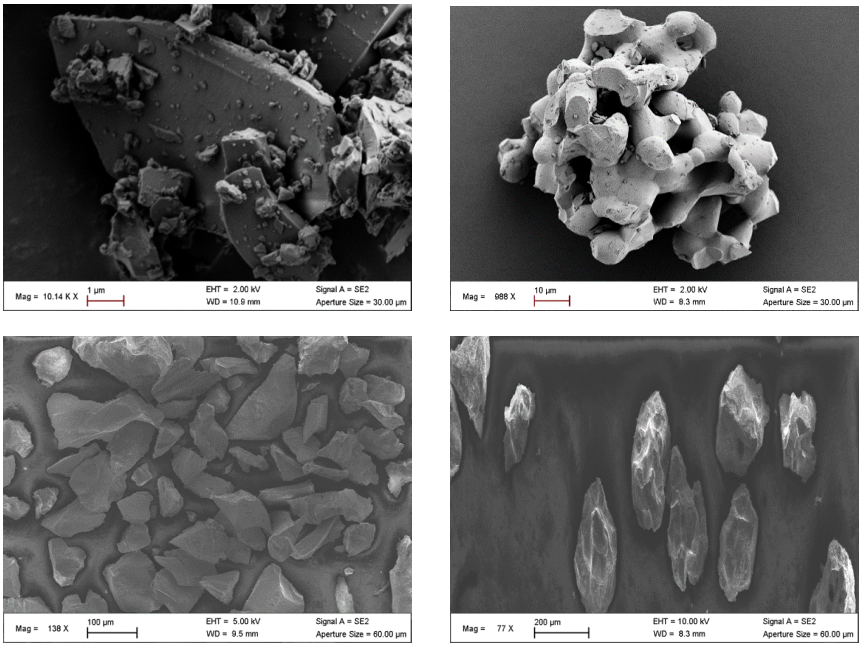


Figure 4.2 – Exemples de différentes morphologies de grains obtenues par MEB, présentant des formes et tailles diverses.

— Pour l'analyse chimique des cristaux synthétisés, elle a été effectuée par dispersion d'énergie, en utilisant le MEB Philips XL30 FEG (Field Emission Gun) fonctionnant avec une tension d'accélération de 20 kV.

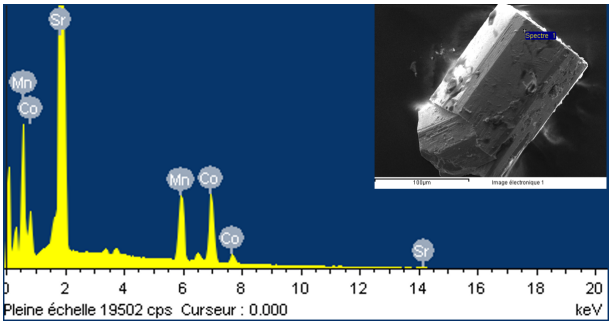
Détermination de la composition cationique à partir des analyses EDS :

Pour accéder à la composition cationique, l'échantillon réémet des photons X, caractéristiques des éléments chimiques qu'il contient, et un détecteur se charge de collecter et de mesurer ces photons X. Ensuite, à l'aide du logiciel INCA d'Oxford, une étape de quantification est réalisée en tenant compte des positions et intensités relatives des raies de diffusion K_α, K_β et L_α, L_β, L_γ qui caractérisent chaque élément présent dans l'échantillon (voir Fig. 4.3). L'intérêt de cette technique est qu'on peut effectuer une analyse statistique sur plusieurs zones d'un seul monocristal.

Chaque zone analysée permet d'obtenir un tableau (voir la Fig. 4.3 à droite), regroupant les différentes informations de la quantification (% Masse qui correspond à la "teneur" massique de l'élément analysé, % Atomique, etc ...). À partir des proportions atomiques de chaque élément d'une zone scannée, nous pouvons calculer la composition cationique. Par exemple, pour une synthèse des cristaux de la phase $Sr_4CoMn_2O_X$ (l'exemple donné sur la Fig. 4.3), la méthode de calcul de la composition a été effectuée en fixant la proportion du Sr à 4 et les proportions des éléments Mn et Co sont déduites à partir du rapport :

$$4.\frac{\%At(Mn)}{\%At(Sr)}, \quad et \quad 4.\frac{\%At(Co)}{\%At(Sr)}.$$

Afin d'accéder avec une bonne estimation aux proportions relatives des éléments présents dans l'échantillon, cette analyse a été réalisée sur plusieurs cristaux ($\sim$ 10), où plus de 4 zones d'un monocristal donné ont été scannées. La composition cationique de l'échantillon a été alors estimée en moyennant toutes les proportions de chaque élément.



Elément	%Masse	%Atomique
Mn K	13.19	17.91
Co K	19.67	24.91
Sr L	67.14	57.18
Totaux	100.00	

Figure 4.3 – Exemple d'analyse EDS d'un monocristal synthétisé par méthode de flux : À gauche est le spectre de quantification réalisée sur une zone définie du monocristal (en inset). À droite, il s'agit du tableau de la quantification montrant les différents éléments présents dans l'échantillon analysé, et leurs proportions massiques (% Masse) et atomiques (% Atomique).

Cette technique d'analyse s'est avérée être indispensable dans l'étude de nos matériaux (composition et morphologie) au sein desquels des défauts ou des particularités structurales peuvent affecter sensiblement leurs propriétés physiques.

4.3 Caractérisation des propriétés physiques

Les propriétés physiques de tous les échantillons étudiés ont été mesurées dès lors que la caractérisation structurale a été clairement établie. Durant ce projet de thèse, trois types de propriétés physiques ont été investiguées. Il s'agit des propriétés magnétiques (mesures de la susceptibilité et d'aimantation), thermiques (mesures de la chaleur spécifique) et diélectriques (mesures de la constante diélectrique), toutes réalisées au sein du CRISMAT.

4.3.1 Mesures magnétiques

La caractérisation magnétique de tous nos échantillons a été effectuée à l'aide de l'option ACMS (AC Measurement System) du PPMS (Physical Properties Measurements System) et du magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, modèle MPMS : Magnetic Property Measurements System) de la société Quantum Design. Trois types de mesures ont été principalement réalisées pendant cette thèse : les variations de l'aimantation en fonction du champ à une température fixée (des cycles d'hystérésis M vs. H), les mesures d'aimantation en modes ZFC (Zero Field Cooling) et FC (Field Cooling) en fonction de la température et à champ magnétique constant, ainsi que des mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température à des fréquences fixes et en fonction de la fréquence à des températures constantes. Trois différents types d'échantillons ont été mesurés au cours de cette étude :

- Les échantillons sous forme de barreaux : ils sont d'abord pesés puis placés dans un bout de papier et fixés le long d'une paille en plastique avec du scotch (Fig. 4.4).

Figure 4.4 – Exemple d'échantillon sous forme de barreau, placé dans un papier et fixé avec du scotch dans la paille. Ici, l'échantillon est placé au centre de la paille pour des mesures au SQUID.

- Les cristaux : avant de commencer les mesures, une étape de tri est nécessaire pour sélectionner les gros cristaux qui présentent le moins de défauts possibles, comme décrit dans le paragraphe 4.1.2 ci-dessus. Ensuite, ils sont pesés puis fixés l'un à côté de l'autre le long de la paille avec du scotch, comme l'illustre la figure 4.5. Cette préparation se fait sous une loupe binoculaire et demande une précaution particulière car ils nécessitent d'être orientés selon leur axe c.

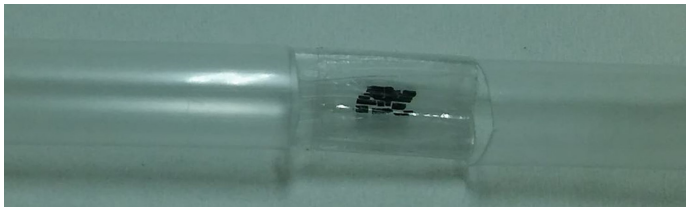


Figure 4.5 – Cristaux fixés l'un à côté de l'autre avec du scotch le long d'une paille en plastique. Ici, les cristaux présentent une forme d'aiguille.

- La poudre orientée sous champ magnétique : nous avons également été amenés à aligner de la poudre sous champ dans le cadre de ce travail. Le chapitre 8 est dédié à la description détaillée de la préparation et l'étude du magnétisme réalisée sur les échantillons orientés sous champ.

Quel que soit le type d'échantillon à mesurer, il est placé soit au centre de la paille pour des mesures au SQUID (Figs. 4.4 et 4.5) soit au bout de la paille pour des mesures au PPMS (Fig. 4.6 (2)), et est monté ensuite sur une canne de mesure. Cette dernière va être insérée dans le système de détection de l'appareil (Fig. 4.7).

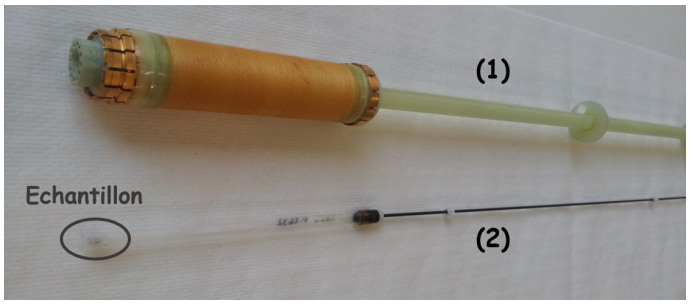


Figure 4.6 – (1) Susceptomètre permettant de mesurer l'aimantation et la susceptibilité dynamique à l'aide du PPMS (option ACMS). (2) Un exemple d'échantillon placé au bout d'une paille en plastique et qui est ensuite scotché au bout de la canne de mesure (la tige en noir) pour des mesures au PPMS.

Avant chaque mesure, une procédure de centrage de l'échantillon au sein du système est nécessaire. Pour ce faire, il existe deux types de centrages, selon les mesures à effectuer : ac et

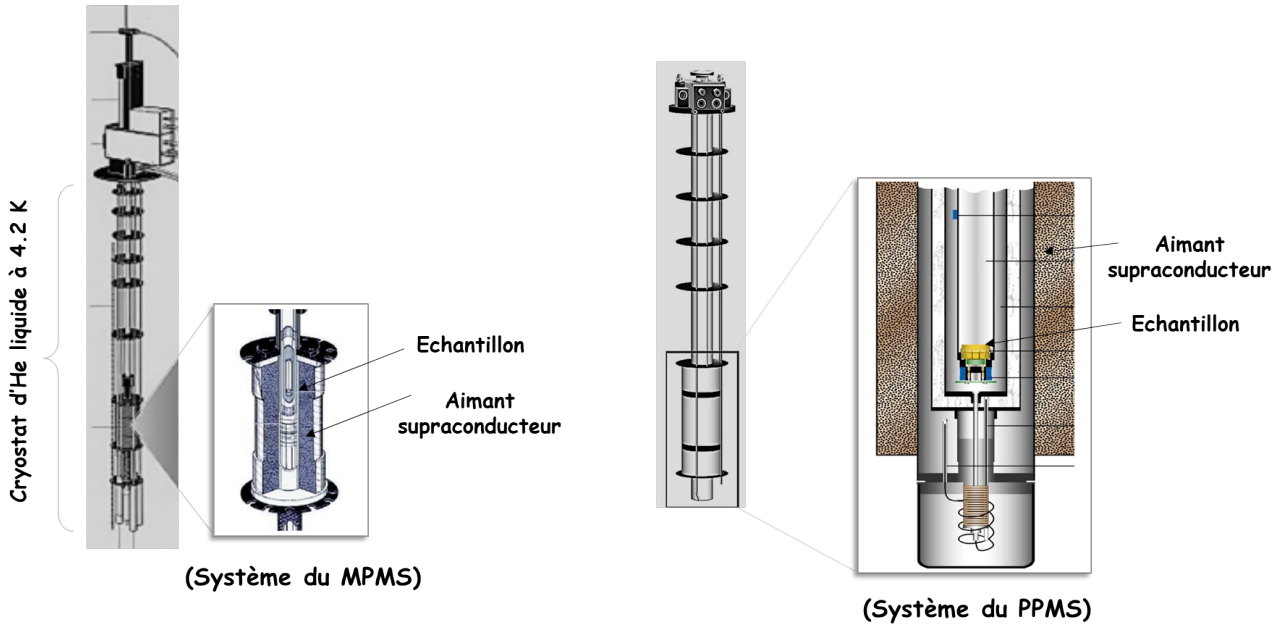


Figure 4.7 – Schémas des systèmes de détection du SQUID (à gauche) et du PPMS (à droite). Figure adaptée de [62].

dc. Par exemple, pour des mesures *dc* au SQUID, la procédure consiste à appliquer un champ magnétique et ensuite à déplacer l'échantillon sur toute la longueur accessible à l'intérieur des bobines de détection (12 cm). La valeur maximale obtenue nous indique la position idéale de l'échantillon. Une fois que l'échantillon est centré, pour chaque point de mesure, il est déplacé sur seulement 4 cm et plusieurs balayages sont effectués afin d'obtenir un bon signal. L'extraction de la valeur d'aimantation en chaque point de mesure se fait par l'ajustement d'une courbe théorique sur le signal brut fourni par le SQUID. Afin d'améliorer la statistique, plusieurs balayages de l'échantillon sont effectués.

4.3.1.1 Aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées en fonction du champ à température fixe et en fonction de la température à champ magnétique constant. Ces mesures sont de type *dc*.

Aimantation en fonction du champ :

Elle a été principalement mesurée en utilisant deux PPMS différents, en fonction du champ à atteindre. Le premier PPMS permet d'aller à des champs magnétiques compris entre -9 T et +9 T, tandis que le second permet de produire des champs de -14 T à +14 T. Pour les deux appareils, les températures peuvent varier entre 1.8 K et 340 K.

Pour ces mesures, l'échantillon est d'abord refroidi, sans champ magnétique, jusqu'à ce qu'il atteigne la température souhaitée. Une fois la température fixée (généralement stabilisée à 2 K), le moment magnétique est mesuré tout en variant le champ entre +9 T → -9 T → +9 T ou encore +14 T → -14 T → +14 T, en le stabilisant à chaque point de mesure à 0.25 T. Cela permet d'obtenir des boucles d'hystérésis complètes (M vs. H à T constante).

Les moments magnétiques obtenus sont exprimés en emu (ElectroMagnetic Units). On accède à l'aimantation de l'échantillon en appliquant la relation suivante :

$$M = \frac{m_{mes} M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{N_A \mu_B}, \tag{4.1}$$

ou simplifiée :

$$M = \frac{m_{mes} M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{5585}, \tag{4.2}$$

avec : M est l'aimantation de l'échantillon, exprimée en nombre de magnétons de Bohr par unité de formule (μ_B/f.u.), m_{mes} est le moment magnétique mesuré (en emu), M_{mol} est la masse molaire de l'échantillon (en g/mol) et m_{ech} est la masse de l'échantillon (en g).

Aimantation en fonction de la température :

Pour ces mesures, il s'agit d'étudier l'évolution de l'aimantation avec la température à champ magnétique constant. Deux modes ont été employés : ZFC, où la mesure s'effectue en montant en température après que l'échantillon ait été refroidi sans champ appliqué, et FC, où la mesure se fait en descendant en température sous champ.

Dans l'ensemble de ce travail de thèse, ces mesures ont été réalisées sur le SQUID, permettant d'aller de 1.8 à 400 K en température et jusqu'au 5 T en champ. La plupart de nos mesures ont été enregistrées de 2 K à 100 K, en utilisant une vitesse de balayage de 0.5 K/min qui diminue à des valeurs inférieures si une résolution plus élevée en température est requise (jusqu'à 0.1 K/min). Les champs magnétiques eux varient entre 0.01 T et 5 T. Pour une analyse du domaine paramagnétique, nous avons été amenés à faire ces mesures sur une large gamme de température allant jusqu'à 400 K.

À partir des courbes d'aimantation obtenues, nous pouvons déterminer les températures de blocage T_b et/ou de Néel T_N que peut présenter le matériau ou remonter par calcul à la susceptibilité molaire, dite ici susceptibilité magnétique statique χ_{dc}, en appliquant la formule :

$$\chi = \frac{m_{mes} M_{mol}}{m_{ech} H}, \tag{4.3}$$

où m_{mes} est le moment magnétique mesuré (en emu), M_{mol} est la masse molaire de l'échantillon (en g/mol), H est le champ magnétique appliqué (en Oe) et m_{ech} est la masse de l'échantillon (en g). χ_{dc} est ainsi exprimée en emu/mol Oe.

À partir de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$, on peut ajuster le domaine paramagnétique par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \tag{4.4}$$

et déterminer ainsi la constante de Curie C et la température de Curie-Weiss θ. Si $\theta < 0$, les interactions entre les spins sont antiferromagnétiques, et si $\theta > 0$, les interactions sont ferromagnétiques. À partir de la valeur de C, on peut estimer le moment magnétique effectif μ_{eff} en utilisant la relation :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 k_B C}{N_A \mu_B^2}}, \tag{4.5}$$

ou la forme simplifiée :

$$\mu_{eff} = 2.83\sqrt{C}, \tag{4.6}$$

avec : k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, et μ_B est le magnéton de Bohr.

Pour ce type de mesure, le calcul de la susceptibilité diamagnétique χ_{dia} du composé étudié se fait à partir de la relation :

$$\chi_{dia} = \sum_{i=1}^{n} m_i \chi_{dia_i}, \tag{4.7}$$

avec : χ_{dia_i} et m_i sont la susceptibilité diamagnétique (en emu/mol) et le nombre de chaque cation et/ou anion dans la composition, respectivement [1]. Par exemple, pour la composition cationique $Sr_4^{2+}Co^{2+}Mn_2^{4+}O_9^{2-}$ de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, χ_{dia} vaut $\simeq$ -2.12 10^{-4} emu/mol [2]. Cette contribution diamagnétique est ensuite retranchée de la susceptibilité magnétique totale.

D'un autre côté, l'amplitude du signal du background (paille vide + papier + scotch) pour ce type de mesure est de l'ordre de 10^{-6} emu à 0.1 T, valeur négligeable pour être retirée de nos mesures d'aimantation.

4.3.1.2 Susceptibilité alternative ac

La susceptibilité alternative *ac*, dite également susceptibilité dynamique, permet d'étudier le comportement dynamique du matériau. La technique consiste à appliquer un faible champ alternatif h_{ac} et mesurer ensuite la réponse du système à ce champ, c'est-à-dire la partie en phase avec h_{ac} de la susceptibilité, notée $\chi^{'}$, et la partie en quadrature de phase, notée $\chi^{''}$, reliées entre elles par la relation :

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dh_{ac}} = \chi^{'} - i\chi^{''}. \tag{4.8}$$

Comme le champ d'excitation h_{ac} est très faible pour ce type de mesure, le rapport $\frac{dM}{dh_{ac}}$ donne une vraie susceptibilité alternative. La partie imaginaire de cette susceptibilité χ_{ac} nous permet d'obtenir des informations sur les processus de relaxation au sein du système magnétique.

Ce type de mesure a été réalisé en fonction de la température à des fréquences fixes et en fonction de la fréquence à des températures constantes, en utilisant l'option ACMS du PPMS (Fig. 4.6 (1)) et le SQUID. Dans les deux cas de mesures, le champ magnétique *dc* est nul et les moments magnétiques obtenus sont exprimés en emu. Le calcul de la susceptibilité dynamique χ_{ac} a été effectué de la même façon que χ_{dc}, en remplaçant H par h_{ac} dans la relation 4.3.

Mesures au PPMS :

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du champ d'excitation h_{ac} sur les données de χ_{ac} enregistrées à l'aide du PPMS. Ces données, présentées sur la figure 4.8, révèlent qu'aucun impact de h_{ac} n'a été détecté sur la variation de la susceptibilité alternative. D'où, nous avons choisi de réaliser toutes nos mesures à $h_{ac} = 10$ Oe.

Dans le cadre de cette étude, les mesures de $\chi_{ac}(T)$ ont été enregistrées à plusieurs fréquences comprises entre 10 Hz et 10^4 Hz (limites du PPMS en termes de fréquence) et sur la gamme de

1. On peut se référer à [63] pour la détermination de χ_{dia} de chaque cation et/ou anion.
2. En utilisant la relation 4.7, le calcul se fait de la façon suivante : χ_{dia} = 4 $\chi_{dia}(Sr^{2+})$ + 1 $\chi_{dia}(Co^{2+})$ + 2 $\chi_{dia}(Mn^{4+})$ + 9$\chi_{dia}(O^{2-})$ $\simeq$ -2.12 10^{-4} emu/mol.

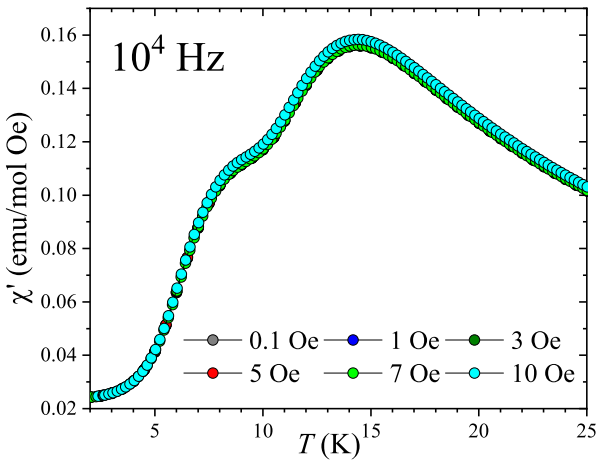


Figure 4.8 – Exemple d'évolution de $\chi'(T)$ de la susceptibilité ac pour les champs alternatifs $h_{ac} = 0.1$, 1, 3, 5, 7 et 10 Oe et pour une fréquence fixée à 10^4 Hz.

température 2 K - 60 K avec des incréments ≤ 0.5 K. Pour les mesures de $\chi_{ac}(f)$, elles ont été réalisées à plusieurs températures constantes, généralement fixées entre 2 et 10 K. En revanche, pour les températures $T \leqslant 2.5$ K, la fréquence a été limitée à 2 10^3 Hz, en raison de l'effet de chauffage induit par le champ d'excitation h_{ac}. Pour $T > 2.5$ K, la fréquence varie jusqu'à 10^4 Hz. Dans les deux cas, les fréquences ont été logarithmiquement espacées entre elles.

Mesures au SQUID :

Le SQUID a été principalement utilisé pour les mesures de $\chi_{ac}(f)$ car il permet d'accéder à des fréquences entre 10^{-1} Hz et 10^3 Hz. Ainsi, l'enregistrement de nos données de $\chi_{ac}(f)$ a été effectué sur cet intervalle de fréquence et sur la même gamme de température que les mesures au PPMS. Quant au champ d'excitation h_{ac}, il a été fixé à 2.5 Oe (valeur maximale du SQUID).

Après la réalisation de toutes les mesures de $\chi_{ac}(f)$ à l'aide des deux appareils, nous les avons combinées en prenant en compte les données collectées avec le SQUID jusqu'à les fréquences $f \leqslant f^*$, et avec le PPMS celles qui correspondent aux $f > f^*$. Le choix de la fréquence f^* se base en pratique sur le minimum de dispersion expérimentale entre le chevauchement des données. Un exemple est donné sur la figure 4.9.

Analyse des données de $\chi_{ac}(f, T)$ - Détermination du temps de relaxation de l'aimantation :

Les différentes mesures de χ_{ac} en fonction de la température et de la fréquence permettent de déterminer le temps de relaxation de l'aimantation τ. D'abord, une fois que toutes les données de $\chi_{ac}(f)$ sont combinées sur la gamme de fréquence 10^{-1} - 10^4 Hz à des températures données, nous pouvons tracer la composante imaginaire de la susceptibilité χ'' en fonction de χ', c'est ce qu'on appelle le graphique d'Argand (voir Fig. 4.10).

Si la courbe de χ'' vs. χ' présente un arc semi-circulaire, le matériau présente un seul mécanisme, caractérisé par un temps de relaxation τ. L'analyse peut alors se faire en utilisant le modèle de Debye, où la susceptibilité est donnée par la relation :

$$\chi(\omega, T) = \chi_S(T) + \frac{\chi_T(T) - \chi_S(T)}{1 + i\omega\tau(T)}, \tag{4.9}$$

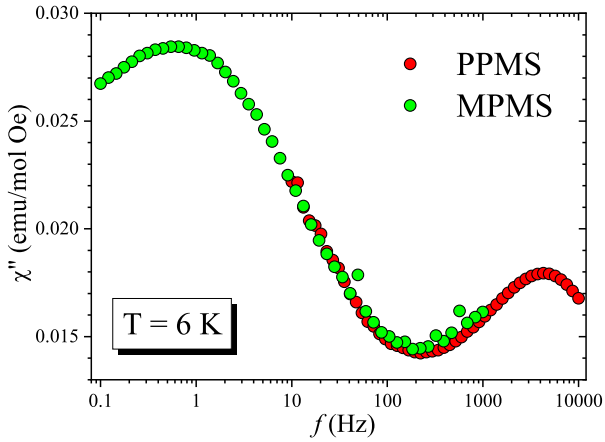


Figure 4.9 – Exemple de chevauchement entre les données de $\chi_{ac}(f)$ enregistrées à 6 K à l'aide du PPMS (cercles rouges) et du SQUID (cercles verts). Ici, on peut se limiter jusqu'à la fréquence $f^* \simeq 30$ Hz pour les données du SQUID.

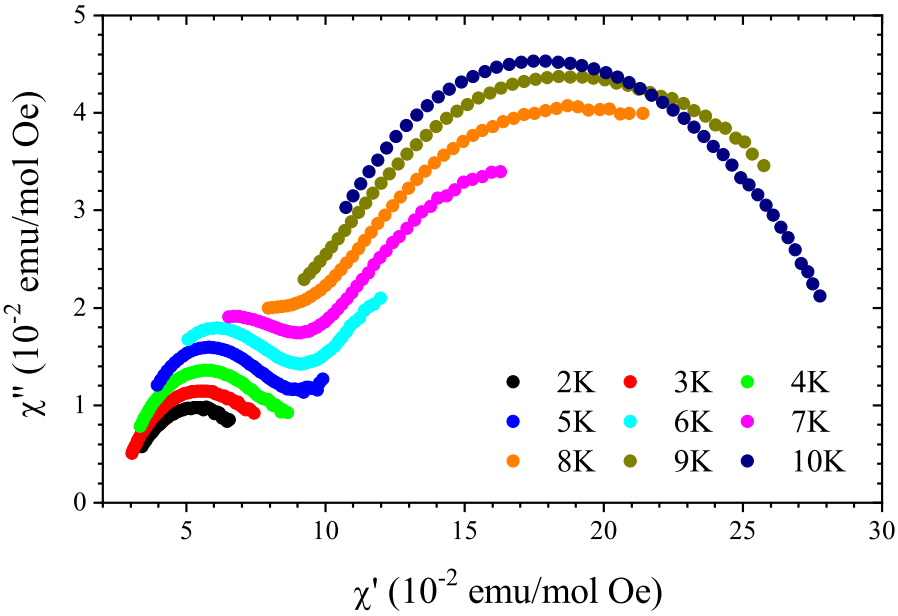


Figure 4.10 – Évolution de la partie imaginaire χ''_{ac} en fonction de la partie réelle χ'_{ac} (graphique d'Argand) pour différentes températures fixées entre 2 K et 10 K du composé $Sr_4CoMn_2O_9$.

avec : $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire, χ_T et χ_S sont respectivement les susceptibilités isotherme (à fréquence nulle) et adiabatique (à fréquence infinie).

Si le processus de relaxation n'est pas caractérisé par un seul τ mais plutôt par une distribution des temps de relaxation, une loi empirique simple qui peut en rendre compte est de la forme [64] :

$$\chi(\omega, T) = \chi_S(T) + \frac{\chi_T(T) - \chi_S(T)}{1 + (i\omega\tau(T))^{(1-\alpha)}}, \tag{4.10}$$

avec α est un paramètre lié à la largeur de la distribution des τ et qui varie entre 0 et 1. Si $\alpha = 0$, on retrouve le modèle de Debye (relation 4.9). Plus la distribution des temps de relaxation est large, plus α est grand.

Les composantes réelle et imaginaire de $\chi(\omega, T)$ s'écrivent :

$$\chi'(\omega,T) = \chi_S(T) + \frac{(\chi_T - \chi_S)(T)\left[1 + (\omega\tau(T))^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2)\right]}{1 + 2(\omega\tau(T))^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau(T))^{2(1-\alpha)}}, \tag{4.11}$$

$$\chi''(\omega,T) = \frac{(\chi_T - \chi_S)(T)\left[(\omega\tau(T))^{1-\alpha}\cos(\alpha\pi/2)\right]}{1 + 2(\omega\tau(T))^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau(T))^{2(1-\alpha)}}, \tag{4.12}$$

ou encore :

$$\chi''(\omega,T) = \frac{(\chi_T - \chi_S)(T)}{2}\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh\left[(1-\alpha)ln(\omega\tau)\right] + \sinh(\alpha\pi/2)}, \tag{4.13}$$

La courbe $\chi''(\chi')$ peut ainsi être ajustée par le modèle Cole-Cole, donné par la relation :

$$\chi''(\chi') = \frac{1}{2}(\chi_S - \chi_T)\tan(\alpha\pi/2) + \left[(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{1}{4}(\chi_T - \chi_S)^2\tanh^2(\alpha\pi/2)\right]^{1/2}, \tag{4.14}$$

ce qui permet d'obtenir χ_S, χ_T et α. Dans le cas de $Sr_4CoMn_2O_9$, α varie entre 0.4 et 0.6. Toutes les valeurs de χ_S, χ_T et α trouvées seront ensuite injectées dans l'équation 4.12 pour extraire le temps de relaxation τ par un ajustement de la courbe $\chi''(\omega,T)$. Cette dernière prend son maximum quand $\omega\tau(T) = 1$, c'est-à-dire $\tau(T) = 1/2\pi f_{max}$ pour les scans en fonction de la fréquence et $\tau(T_{max}) = 1/2\pi f$ pour les scans en fonction de la température, avec f_{max} et T_{max} correspondent respectivement à la fréquence et la température de la position maximale du pic. En revanche, quand la situation est simple, c'est-à-dire que la courbe de $\chi''(\omega,T)$ ne présente qu'un seul pic bien pointu ou deux pics bien pointus et séparés, nous pouvons directement les pointer et déterminer les positions maximales f_{max} et T_{max} (sans faire l'ajustement à l'aide de l'équation 4.12 ou 4.13).

À partir de cette analyse, effectuée à différentes fréquences et températures, nous pouvons tracer la dépendance en température du temps de relaxation τ, appelé le graphique Arrhénius $\tau(1/T)$, comme l'exemple donné sur la figure 4.11.

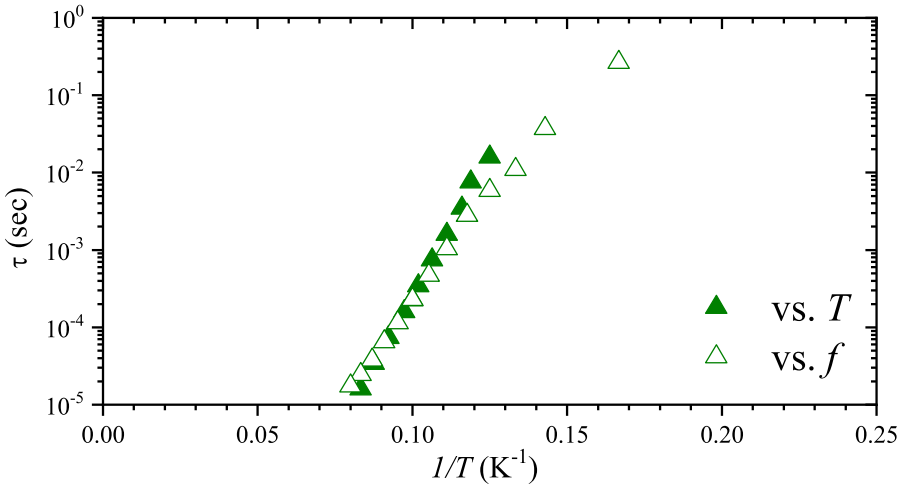


Figure 4.11 – Graphique Arrhénius d'un exemple de composé de formulation $Sr_4CoMn_2O_9$. Les triangles verts pleins et vides représentent les données des maximas de $\chi''(T)$ et $\chi''(f)$, respectivement.

Cette figure montre l'écartement entre les positions maximales obtenues à partir des données de la dépendance en température (triangles verts remplis) et de la fréquence (triangles verts

vides) de la susceptibilité alternative. Or, il est important de souligner que l'approche utilisant les maximas de $\chi''(f)$ est la seule correcte par rapport à l'approche utilisant les positions maximales de $\chi''(T)$. En effet, l'expression 4.13 présente un pré-facteur "(χ_T-χ_S)/2" indépendant de la fréquence, et elle prend son maximum quand "$ln(\omega\tau) = 0$". En revanche, l'autre approche est fondamentalement incorrecte car le pré-facteur "(χ_T-χ_S)/2" de l'équation 4.13 dépend de la température. Si cette dépendance est faible par rapport à τ, le maximum de $\chi''(T)$ peut être proche de $\chi''(f)$ et le temps de relaxation peut être estimé à partir du maximum de $\chi''(T)$ à fréquence fixe [65]. En pratique et dans beaucoup de cas, cette dépendance est suffisamment faible pour obtenir un temps de relaxation τ acceptable sur les données en fonction de la température.

Cependant, dans le cas d'une forte dépendance de (χ_T-χ_S)/2, les positions maximales des pics de $\chi''(T)$ ne peuvent pas être utilisées de manière fiable pour la détermination du temps de relaxation τ [65]. Un cas très particulier a été observé dans l'analyse de nos données de $\tau(1/T)$, comme l'illustre la figure 4.12.

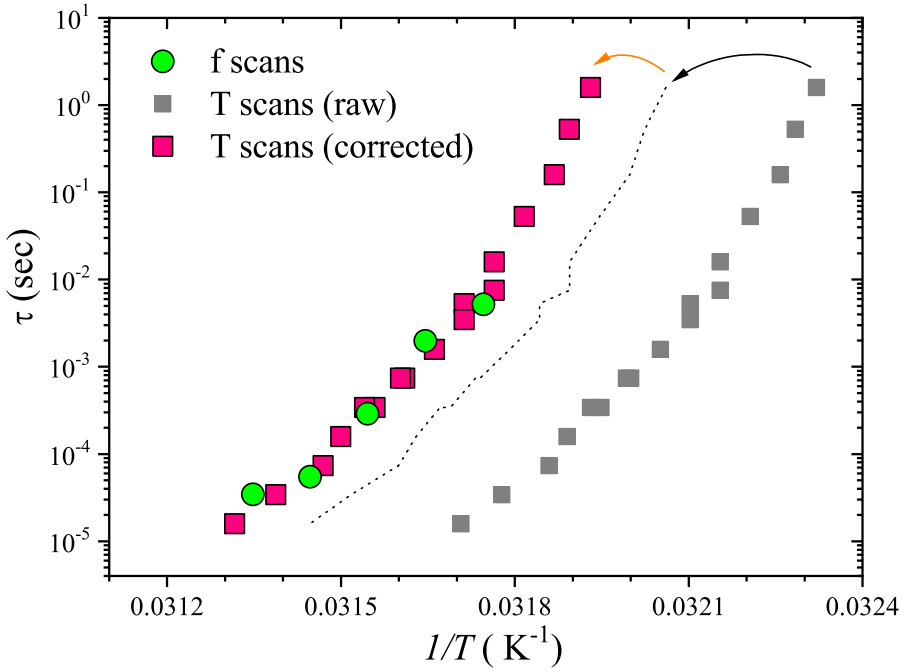


Figure 4.12 – Graphique Arrhénius d'un exemple de composé de formulation $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (investigué dans le chapitre 7). Les cercles verts correspondent aux dérivés des maximas de $\chi''(f)$. Les carreaux gris représentent les données brutes des maximas de $\chi''(T)$ (avant correction). La ligne discontinue est la première étape de correction, caractérisant les maximas de $\chi''(T)/(\chi_T(T) - \chi_S(T))$. Les carreaux roses sont les maximas corrigés par un décalage de $\sim$ 0.15 K des scans de $\chi''(f)$.

L'analyse montre un écart entre les données dérivées de chaque type de mesures (voir le décalage des points sur la figure) : D'après les maximas de $\chi''(T)$ (carreaux gris), nous ne pouvons pas donc tirer des informations précises sur le temps de relaxation $\tau(1/T)$, contrairement aux maximas de $\chi''(f)$ (cercles verts).

Pour corriger l'analyse de $\chi''(T)$, la première étape est de considérer le déplacement du rapport $\frac{\chi''(T)}{\chi_T(T)-\chi_S(T)}$, en utilisant des approximations expérimentales de $\chi_T(T)$ et $\chi_S(T)$. En faisant cette étape, les données de $\chi''(T)$ (carreaux gris) se rapprochent de celles des données de $\chi''(f)$ (voir la flèche noire sur la figure 4.12). Puisqu'il s'avère que la première étape de la correction peut être très bien reproduite par un décalage de $\sim$ 0.3 K des valeurs de température des

données brutes, nous avons trouvé raisonnable d'étendre cette correction en ajoutant "manuellement" un décalage supplémentaire permettant d'obtenir une superposition avec les données de $\chi''(f)$ (cercles verts). Cette seconde correction correspond à un décalage supplémentaire de $\sim$ 0.15 K (voir la flèche orange sur la figure). Les maximas corrigés sont représentés par des carreaux roses (voir Fig. 4.12).

4.3.2 Mesures de la chaleur spécifique

Les mesures magnétiques ont été complétées par des mesures de chaleur spécifique (à pression constante). Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été effectuées à l'aide de l'option "Specific Heat" du PPMS qui fonctionne avec la méthode dite de relaxation semi-adiabatique.

Dispositif et préparation :

Pour ce type de mesure, le dispositif Quantum Design (QD) - PPMS consiste en un porte-échantillon, appelé souvent "Puck", au centre duquel est suspendue une plateforme en saphir à l'aide de 8 fils conducteurs thermiques. Ces fils, bien tendus entre la plateforme et le Puck, assurent la connexion thermique et électrique avec le chauffage et le thermomètre, situés sous la plateforme.

La première opération pour toute mesure de la C_p consiste à préparer l'échantillon à mesurer : il doit être bien plat et poli sur sa face inférieure, qui sera en contact avec la plateforme, de quelques milligrammes de masse (de 10 à 15 mg dans le cas de nos mesures) et de dimensions d'environ 2.2×2.2×1.5 mm^3. Ensuite, il sera fixé sur la plateforme, à l'aide d'une couche de graisse (de type Apiezon N) permettant d'assurer un bon contact thermique et fixation mécanique de l'échantillon. Cette étape de dépôt de la couche de graisse et de l'échantillon se fait toujours sous une loupe binoculaire et en deux étapes : (i) fixer le "Puck" à l'aide d'un bras de verrouillage pour éviter d'endommager les fils qui maintiennent la plateforme, et (ii) sous vide, en utilisant une petite pompinette pour stabiliser la plateforme (voir figure 4.13).

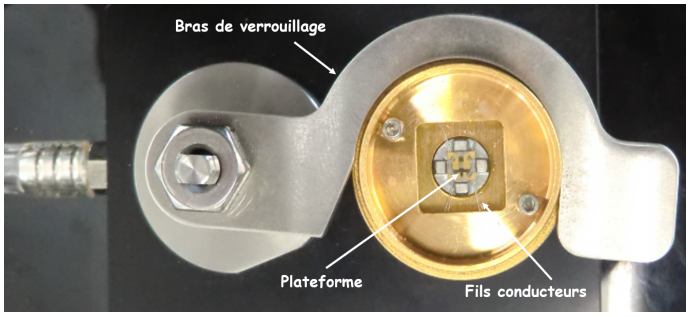


Figure 4.13 – Puck de mesure de la chaleur spécifique sur son support de manipulation : Le Puck (en jaune) est fixé à l'aide d'un bras de verrouillage pour la préparation des dépôts de la graisse et de l'échantillon sur la plateforme. Cette dernière (au centre du Puck) est maintenue à l'aide de 8 fils conducteurs, quatre de chaque côté. Le bras est lié à une pompe pour la stabilité de la plateforme.

Principe de mesure :

Le principe de la méthode de relaxation utilisée consiste d'abord à stabiliser l'échantillon à une température T_i et mesurer ensuite, en fonction de la température, le temps τ mis par l'échantillon à revenir à sa température initiale après lui avoir fait subir une augmentation de température de 1 %. Pendant la mesure, une quantité de chaleur est appliquée à une puissance

constante pour un temps fixé t, jusqu'à atteindre T_i + 1 %, puis le chauffage est arrêté et l'échantillon revient à sa température initiale T_i. Il y a donc deux périodes à chaque point de mesure : un échauffement suivi d'une période de refroidissement (voir Fig. 4.14).

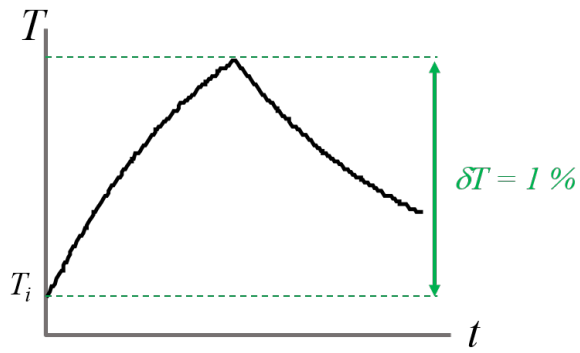


Figure 4.14 – Schéma de l'évolution de la température en fonction du temps pour une mesure de relaxation. La montée caractérise l'échauffement à une puissance constante et la descente correspond au refroidissement de l'échantillon (puissance nulle).

Dans le cadre de notre étude, les mesures de la C_p ont été effectuées sans champ et sous différents champs magnétiques (allant jusqu'à 9 T) et généralement sur la gamme de température 2 K - 60 K. En revanche, pour avoir la C_p de l'échantillon, une calibration est nécessaire avant toute réalisation de mesure. Il s'agit d'enregistrer un "blanc" (appelé l'addenda) avec la plateforme et la graisse uniquement ($C_{add} = C_{gr} + C_{plat}$). Ensuite, pour les mesures avec échantillon, cette contribution (C_{add}) sera systématiquement soustraite des mesures de la C_p totale et nous obtenons directement la C_p de l'échantillon, exprimée en J. K^{-1}. mol^{-1}. Ainsi l'enregistrement des addendas doit être dans les mêmes conditions que les mesures avec échantillon (si les mesures de la C_p de l'échantillon se font sous champ magnétique, l'addenda doit d'abord être enregistré sous champ magnétique). Ces conditions de mesure sont principalement : (i) un échauffement de 1 % de la température de mesure (elle représente la différence entre la température minimale et maximale dans le cycle de mesure (Fig. 4.14)), et (ii) un temps de mesure à chaque échauffement/relaxation est fixé à 2 τ.

Modèle d'analyse QD :

Pour la conversion en valeur de chaleur spécifique de la réponse $T(t)$ de la plateforme de l'échantillon, le modèle utilisé dans notre étude est appelé 2 τ. Ce modèle d'analyse, intégré dans le logiciel du PPMS, simule les effets des flux de chaleurs entre la plateforme et l'échantillon d'une part, et la plateforme et le Puck d'autre part (d'où l'apparition des deux temps de relaxation et l'appellation 2 τ) (voir Fig. 4.15).

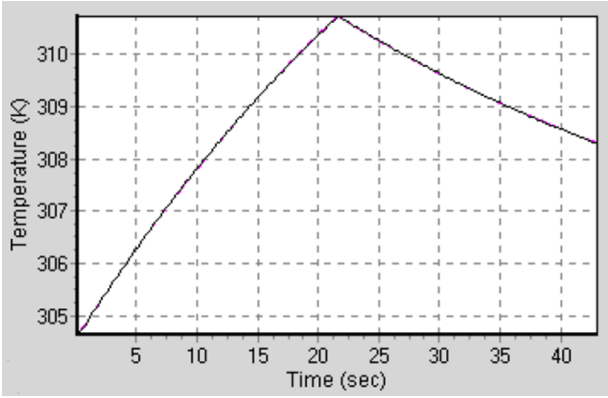


Figure 4.15 – Exemple d'évolution de la température mesurée (en noir) et ajustée (en magenta) en fonction du temps. Image extraite de [66].

4.3.3 Mesures diélectriques

Ces mesures consistent à déterminer la constante diélectrique du matériau. Cela est possible, en l'assimilant à un condensateur plan. En effet, la capacité électrique d'un condensateur, C, est reliée à la constante diélectrique du matériau, ϵ, par la relation :

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{S}{d}, \tag{4.15}$$

où : ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide (F/m), S et d sont la surface (m^2) et l'épaisseur (m) du matériau, respectivement.

La constante diélectrique est défini par la relation :

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'', \tag{4.16}$$

avec : $\epsilon' = \frac{C}{\epsilon_0}\frac{d}{S}$ est la partie réelle et $\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$ est la partie imaginaire de la permittivité.

Pour la réalisation de ces mesures[3], l'échantillon est d'abord préparé sous la forme d'une petite plaquette rectangulaire, polie au papier abrasif, de dimension de l'ordre de $d \sim 0.6$ mm et $S \sim 6$ mm^2. Des contacts électriques ont été effectués sur les surfaces à l'aide d'une laque d'argent (Dupont 4929N) (voir Fig. 4.16 (a)). L'échantillon est ensuite placé sur le porte échantillon (Fig. 4.16 (b)) et connecté à l'impédance-mètre Agilent 4284A. Celui-ci permet d'appliquer une petite tension alternative sur l'échantillon et renvoie la capacité électrique (C) et les pertes ($\tan\delta$), qui permettent ainsi de déterminer la constante diélectrique ϵ.

Le PPMS utilisé pour ce type de mesure est équipé d'un aimant supraconducteur permettant d'aller à des champs de 14 T. Pour l'impédance-mètre utilisé, il permet d'aller de 20 Hz à 1 MHz en fréquence. En revanche, pour des fréquences supérieures à 500 kHz, le système entre en résonance avec le circuit de mesure, et à basses fréquences (< 1 kHz), les mesures sont peu fiables car le signal est très bruité.

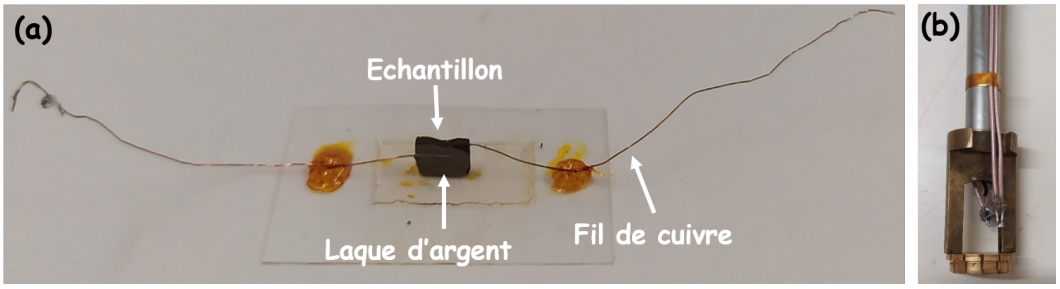


Figure 4.16 – (a) Échantillon contacté à laque d'argent tel un condensateur plan. Les fils de cuivre connectés à chacune des faces sont ensuite soudés sur le porte-échantillon (b).

Dans ce travail, les principaux types de mesures de ϵ réalisées sont : (i) en fonction de la température à différents champs magnétiques constants et à une fréquence fixe. Ces champs varient entre 0 et 8 T, la fréquence est généralement égale à 10^4 Hz, et la gamme de température investiguée va de 2 K à 50 K, et (ii) en fonction du champ (-8 T $\leqslant \mu_0 H \leqslant$ +8 T) à plusieurs températures constantes (jusqu'à 70 K) et à une fréquence donnée.

3. Ces mesures ont été effectuées par Tathamay Basu, ancien post-doctorant au CRISMAT, Fabien Veillon, assistant ingénieur et Alain Pautrat, chercheur CNRS, tous les deux au CRISMAT.

4.4 Diffraction des neutrons : Instruments utilisés

L'étude des propriétés magnétiques et de chaleur spécifique de nos échantillons a été complétée par des mesures de diffraction des neutrons. Ces mesures, que nous détaillerons dans ce manuscrit, ont été effectuées au sein du Laboratoire Léon Brillouin (LLB à Saclay) et à l'Institut Laue Langevin (ILL à Grenoble). Pour cela, nous avons eu recours aux diffractomètres G4.1 (LLB) et D7 (ILL).

Le diffractomètre 2-axes G4.1 : C'est un diffractomètre sur poudre utilisant des neutrons froids, équipé d'un monochromateur graphite et d'un multidétecteur constitué de 800 cellules couvrant une gamme en 2θ de 80°. La longueur d'onde la plus fréquemment utilisée est 2.43 Å et le domaine d'angles de diffusion accessible va de 3° à 105°, ce qui permet d'explorer un domaine en Q allant de 0.3 à 4.11 $Å^{-1}$. La résolution de l'instrument est maximale pour des angles de diffusion inférieurs à 60°, correspondant à Q $\simeq$ 2.6 $Å^{-1}$, ce qui en fait un instrument particulièrement adapté pour la détermination de structures magnétiques (Fig. 4.17).

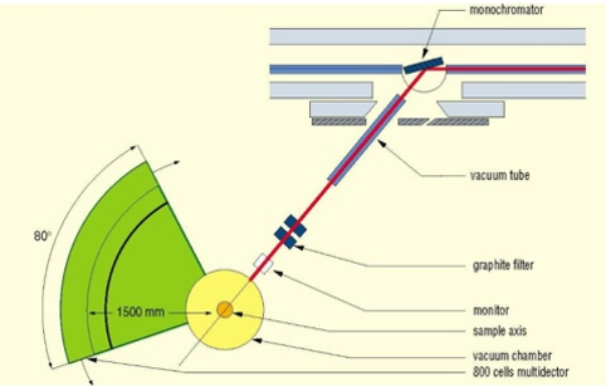


Figure 4.17 – Diffractomètre 2-axes G4.1 du LLB (Saclay).

Diffractomètre à neutrons polarisés D7 : L'instrument D7 a été utilisé pour étudier l'évolution des corrélations magnétiques de spins en fonction de la température au sein de nos matériaux. Cet instrument utilise des neutrons polarisés associés à une analyse de polarisation tri-axiale dite XYZ. Cette technique d'analyse fournit une séparation complète et sans ambiguïté de la section efficace magnétique, nucléaire et incohérente de spin sur un spectromètre à neutrons multi-détecteurs (voir Fig. 4.18) [67]. Pour la réalisation des mesures, nos données ont été collectées sur des échantillons poudres de masse d'environ 9 g. Le contrôle de la température a été assuré à l'aide d'un cryostat ILL "orange" standard, permettant d'aller jusqu'à 300 K. La gamme des longueurs d'onde accessible va de 3.1 Å à 5.8 Å.

Dans l'objectif de déterminer la fonction de corrélation magnétique de spin à partir de ces données expérimentales de D7, nous avons utilisé le programme SPINVERT, développé par Paddison en 2012 [68]. Ce programme utilise la méthode inverse Monte-Carlo ("Reverse Monte-Carlo" en anglais, et noté RMC) [69] permettant d'ajuster une grande configuration de vecteurs de spins aux données expérimentales collectées sur poudre. Les positions des spins sont fixées à leurs sites cristallographiques tout au long de l'affinement, tandis que leurs orientations sont affinées pour s'adapter aux données expérimentales. L'algorithme RMC, déjà utilisé pour étudier les verres de spin par exemple, est tout à fait analogue à une simulation Monte-Carlo directe à part une différence importante : la fonction minimisée lors de l'affinement n'est pas un terme

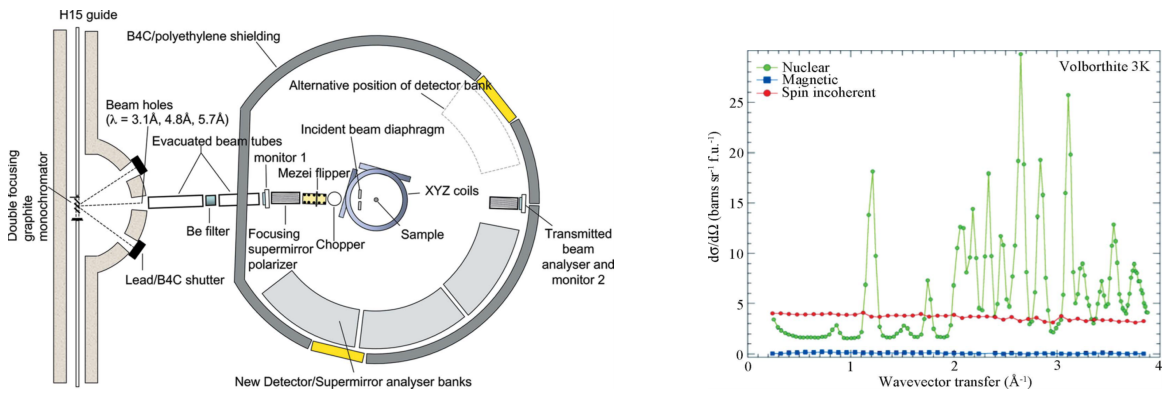


Figure 4.18 – Diffractomètre de diffraction des neutrons polarisés D7 de l'ILL (à gauche). La figure de droite est un exemple de séparation des sections efficaces de diffraction des neutrons nucléaire (en vert), magnétique (en bleu) et incohérente de spin (en rouge), à partir d'un échantillon poudre de volborthite par analyse de polarisation XYZ. Image extraite de [67].

d'énergie défini par un hamiltonien de spin, mais plutôt la somme des carrés des résidus qui quantifie le niveau de désaccord entre l'ajustement et les données expérimentales (formule ci-dessous) :

$$\chi^2 = W \sum_Q \left[\frac{I_{calc}(Q) - I_{exp}(Q)}{\sigma(Q)} \right]^2 . \tag{4.17}$$

Les termes $I_{calc}(Q)$ et $I_{exp}(Q)$ désignent respectivement les moyennes calculée et expérimentale de l'intensité de diffusion magnétique sur poudre, $\sigma(Q)$ correspond à l'incertitude expérimentale, et W est un facteur de pondération empirique.

Pour procéder à l'affinement à l'aide de SPINVERT, quatre informations nécessaires sur le système étudié doivent être fournies [70] :

— Premièrement, les données expérimentales de diffraction doivent contenir uniquement la contribution magnétique de l'échantillon.

— La deuxième information concerne les paramètres du réseau et les coordonnées fractionnaires des atomes dans la maille cristallographique. Le programme SPINVERT suppose que tous les atomes de la maille élémentaire ont des propriétés magnétiques identiques (moments magnétiques et facteurs de forme magnétiques), bien que tous les atomes n'aient pas besoin d'être cristallographiquement équivalents. Les positions des atomes ne doivent pas toutes être occupées par un spin, il est donc possible d'ajuster les données pour des systèmes avec un désordre substitutionnel. Par souci de simplicité, SPINVERT exige également que la maille unitaire spécifiée ait des axes orthogonaux, donc pour les systèmes hexagonaux ou rhomboédriques, il est nécessaire de définir une maille orthogonale plus grande.

— Troisièmement, il faut fournir un facteur de forme magnétique plus précis de l'atome, qui semble important dans l'affinement SPINVERT (Comme SPINVERT se limite juste à un seul facteur de forme magnétique, dans notre cas, c'était soit le facteur de forme du Co ou du Mn).

— Finalement, l'anisotropie de spin peut être fixée en spécifiant, pour chaque atome de la maille élémentaire, la direction de l'axe facile (spins Ising) ou la direction perpendiculaire au plan facile (pour les spins XY). Même si des spins Heisenberg sont utilisés, il est toujours possible pour l'affinement de produire des configurations de spin anisotropes, si cela est nécessaire pour ajuster les données. Cependant, dans ce cas SPINVERT est susceptible de sous-estimer l'étendue de l'anisotropie magnétique, car il y aura beaucoup plus de façons d'ajuster les données dans

lesquelles les spins ne pointent pas le long de leurs axes d'anisotropie [68]. Par conséquent, si d'autres mesures indiquent que les spins ont un fort caractère Ising ou XY, la suggestion est de corriger l'anisotropie de spin en conséquence.

Chapitre 5

Description structurale des phases composites : $(Sr,Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$

Rappel : Dans tout le manuscrit, le "**x**" en minuscule correspond à la **substitution** dans la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, et le "**X**" en majuscule correspond à la **composition nominale** du système $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_3$.

Sommaire

5.1 Notion d'une structure composite (in)commensurable 64

5.2 Incommensurabilité dans $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($X = 1/3$) . 67

5.2.1 Détails de synthèse 67

5.2.2 Effet du traitement thermique sur la structure des chaînes 67

5.3 Investigation du mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène dans la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) 69

5.3.1 Synthèse et analyse des paramètres cristallographiques des composés $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ 70

5.3.2 Lacunes cationiques sur les sites prismatiques trigonaux : Exemple de l'oxyde commensurable X=3/8 75

5.3.3 Effet des conditions de synthèse sur la sur-stœchiométrie en oxygène : Structure apériodique du composé $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3) . . 77

5.4 Détermination des distances inter-cationiques dans la structure commensurable de l'oxyde $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (X=1/3) 82

5.4.1 Préparation et traitement de l'échantillon 82

5.4.2 Structure et distances cationiques 82

5.5 Conclusion 85

L'investigation récente du système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$), membre m=1, n=3 de $A_{3n+3m}(Co_nMn_{3m+n})O_{9m+6n}$ (A = Ca, Sr), et dont la structure a été découverte la première fois pour $Sr_4CoMn_2O_9$ par Boulahya et al. [38], révèle l'apparition de caractéristiques exotiques typiques du magnétisme moléculaire 0D et 1D, qui ont été interprétées respectivement comme des molécules aimants (SIM) et chaînes aimants (SCM) [11, 12] (voir chapitre 2). En revanche, l'apparition du SCM, sa coexistence avec le SIM, la compétition avec l'ordre magnétique (LRO), ainsi que leur relations avec la structure, qui semble de nature incommensurable, sont toutes des questions loin d'être pleinement comprises. Avant d'aller plus loin dans l'investigation détaillée de ces propriétés physiques et comprendre leur lien avec la structure cristallographique de $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, nous allons explorer dans ce chapitre les propriétés structurales du système d'oxydes de formulation (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) dont $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ fait partie.

Tout d'abord, nous expliquerons les notions d'une structure commensurable et incommensurable, qui peut être décrite dans le formalisme de super-espace comme étant deux sous-réseaux cristallographiquement différents. Ensuite, nous allons étudier l'effet du traitement thermique sur l'incommensurabilité de la structure dans la composition nominale (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$ X=1/3. Nous montrerons que le cobalt peut changer de degré d'oxydation lors de la synthèse des échantillons sous air, ce qui conduit à une sur-stœchiométrie en oxygène dans la structure.

Pour comprendre ce mécanisme de non-stœchiométrie en oxygène et son impact réel sur la structure, nous décrirons dans la troisième partie les travaux que nous avons menés dans l'investigation des différents échantillons Sr$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$ de composition nominale $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ (voir Fig. 5.1). La fin de ce chapitre traite l'analyse structurale effectuée pour le composé commensurable $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Nous décrirons sa structure et les distances inter-cationiques obtenues.

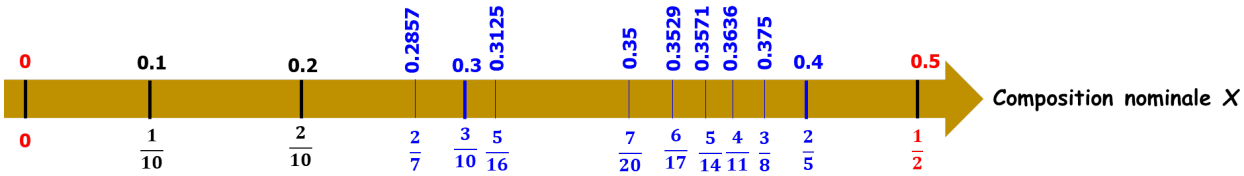


FIGURE 5.1 – Répartition des différentes compositions nominales (en bleu) de la série (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$, investiguées dans ce chapitre avec des valeurs de X comprises entre 2/7 et 2/5.

5.1 Notion d'une structure composite (in)commensurable

Dans un premier temps, nous rappelons que les pérovskites hexagonales de type 2H sont décrits par la formulation :

$$A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}, \tag{5.1}$$

où n et m correspondent respectivement aux nombres de couches (A$_3$A'O$_6$) et (A$_3$O$_9$) (A = Sr, Ca, A' = Co, B = Mn) [40, 41].

Alternativement, cette large famille d'oxydes (5.1) peut être exprimée par la formule générale :

$$A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3, \tag{5.2}$$

avec : $X=\frac{n}{3m+2n}$, et qui peut prendre différentes valeurs possibles, comprises entre 0 et 1/2 [41] (voir Fig. 5.1 et annexe C). Par ce dernier formalisme, les structures sont mieux décrites comme étant des systèmes composites, résultant de la combinaison des deux sous-structures cristallographiques indépendantes [43, 41, 71]. La première sous-structure est constituée de chaînes (A'B)O_3, caractérisée par le paramètre c_1, et la deuxième sous-structure est formée par les chaînes A avec un paramètre c_2. Les deux sous-systèmes contribuent aux réflexions sur un diagramme de diffraction donné, et créent une modulation le long de l'axe z. Grâce aux études développées par les auteurs [43, 41, 44], la description de ces phases, en tant que structure composite modulée, est désormais bien établie. Cette modulation est décrite par le vecteur q donné par la relation :

$$q = \gamma c_1^* \quad avec \quad \gamma = c_1/c_2, \tag{5.3}$$

directement reliée à la composition X par la relation (voir démonstration dans l'annexe C) :

$$\gamma = \frac{1+X}{2}. \tag{5.4}$$

En fonction de X ou γ, le nombre de prismes trigonaux (N_{TP}) et d'octaèdres (N_{Oh}) le long des chaînes s'écrit comme :

$$\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{X}{1-X} = \frac{(2\gamma-1)}{2(1-\gamma)}, \tag{5.5}$$

ce qui permet également d'écrire :

$$X = \frac{N_{TP}}{N_{TP}+N_{Oh}}. \tag{5.6}$$

Expérimentalement, la valeur de γ est obtenue directement à partir d'une mesure de diffraction des rayons X. Elle peut varier entre 1/2 et 3/4, correspondant à des valeurs de X entre 0 et 1/2. Selon la valeur de γ, le système composite peut être considéré comme une structure commensurable ou incommensurable :

— Dans le cas où γ est une fraction rationnelle, p/q (entiers), la structure composite est dite commensurable, et le paramètre c du réseau s'écrit alors : $c = qc_1 = pc_2$. Cette commensurabilité se traduit par des chaînes infinies de polyèdres "$Co_XMn_{(1-X)}O_3$". À titre d'exemple, les phases idéales $A_4CoMn_2O_9$ (m=1 et n=3 dans la relation 5.1), précédemment décrites dans le chapitre 2, sont commensurables à X=1/3 (Eq. 5.2) et γ=2/3 (Eq. 5.4). Par conséquent :

$$c = 3c_1 = 2c_2, \tag{5.7}$$

et la structure est décrite par une succession de 1TP-2Oh le long de l'axe c des chaînes (voir Fig. 5.2).

— Si γ est une fraction irrationnelle, la structure composite est dite incommensurable. Les chaînes, constituées d'un arrangement de 1TP-2Oh (phases $A_4CoMn_2O_9$), présentent alors des "défauts" sous forme d'un octaèdre de plus, si $\gamma < 2/3$ ($X < 1/3$), ou de moins, si $\gamma > 2/3$ ($X > 1/3$), par prisme trigonal (voir Fig. 5.3). Dans les deux cas, ces "défauts" sont périodiques le long de l'axe des chaînes c.

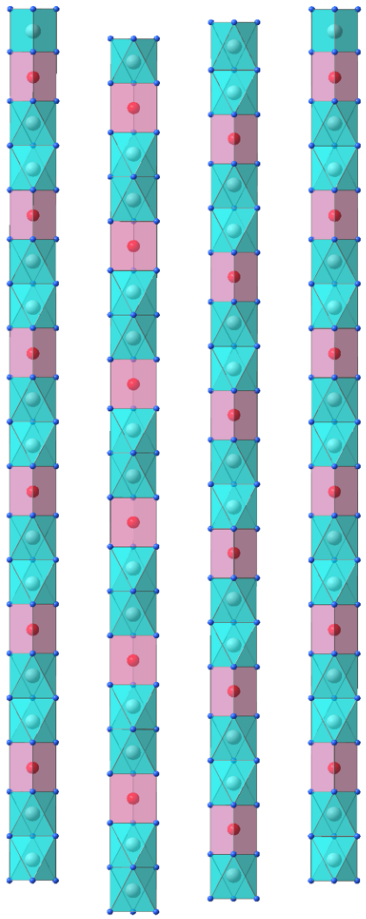


Figure 5.2 – Structure idéale des chaînes commensurables de la sous-famille $A_4CoMn_2O_9$ (m=1 et n=3 dans la relation 5.1 ou X=1/3 dans la formule 5.2 et γ=2/3 dans 5.4). Les prismes trigonaux (en rose) et les octaèdres (en bleu turquoise) sont occupés par les cations Co^{2+} et Mn^{4+}, respectivement. Les atomes d'oxygène sont en bleu. Pour plus de clarté, les cations A sont enlevés (il s'agit de la structure commensurable du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ dont les propriétés physiques sont investiguées dans le chapitre 6).

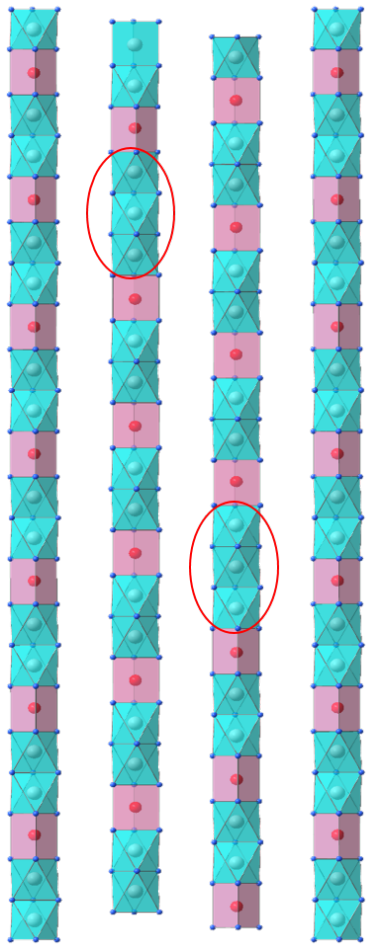


Figure 5.3 – Exemple de chaînes incommensurables des phases $A_4CoMn_2O_{9(+\delta)}$ où les "défauts" se présentent sous la forme d'un octaèdre de plus par prisme ($X < 1/3$ et $\gamma < 2/3$) (en cercles rouges), et qui sont périodiques le long des chaînes (il s'agit de la structure incommensurable du composé étudié $Ba_4CoPt_2O_{9+\delta}$ faisant l'objet de la récente publication [56]).

Par conséquent, cette incommensurabilité de la structure entraîne une fragmentation des chaînes en segments, constitués de n unités trimériques adjacentes de 1TP-2Oh. Le nombre d'unités n peut être déterminé à partir de la valeur de γ. En partant de la relation 5.5 et en tenant compte des deux types de "défauts" ($X > 1/3$ et $X < 1/3$), nous avons montré que :

$$n = \left|\frac{2\gamma - 1}{6\gamma - 4}\right|. \tag{5.8}$$

Cette relation est valable pour des compositions X entre 1/4 et 1/2, c'est-à-dire pour des γ comprises entre 5/8 et 3/4. Quand la structure est parfaitement commensurable (γ=2/3), n vaut l'infini (la démonstration de 5.8 est donnée dans l'annexe C).

5.2 Incommensurabilité dans (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_{3+\delta}$ (X = 1/3)

La structure des chaînes du système d'oxydes $A_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_3$ peut être incommensurable, et décrite ainsi dans le formalisme de super-espace comme deux sous-réseaux Co/Mn et A, de paramètres c_1 et c_2 différents. Dans cette section, nous allons mettre l'accent sur l'effet du traitement thermique sur la structure des chaînes, en explorant le composé $Sr_3CaCoMn_2O_9$ [72]. Il correspond à X=1/3 du système (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_3$.

5.2.1 Détails de synthèse

Pour cette étude, nous avons synthétisé trois échantillons par réaction chimique à l'état solide, décrite dans le chapitre 4. Après la décarbonatation, un premier traitement thermique a été effectué sous air à 1000 °C pendant 24 h. Ensuite, deux étapes de traitements ont été effectuées :

— Le premier échantillon, de référence Q-1450 (Q = Quenched), a été préparé à 1450 °C pendant 48 h et trempé à l'ambiante, sous air.

— Le deuxième échantillon, qu'on notera A-1300 (A = Annealed), correspond au recuit du premier échantillon Q sous air et à 1300 °C pendant 48 h, suivi d'un refroidissement du four jusqu'à la température ambiante.

— Le troisième échantillon, S-1400, issu d'une préparation différente, a été synthétisé en le chauffant à 1400 °C pendant 48 h sous air, suivi aussi d'un refroidissement du four jusqu'à 25 °C. Tous ces échantillons se présentent sous la forme de barreaux.

5.2.2 Effet du traitement thermique sur la structure des chaînes

La caractérisation des échantillons a été réalisée par DRX sur poudre à température ambiante. Les diagrammes obtenus, représentés sur la figure 5.4, indiquent l'absence de toute trace d'impuretés.

Ces derniers présentent un décalage de plusieurs pics et pics satellites supplémentaires, ce qui empêche leur indexation dans la même maille primitive hexagonale ($a \sim 9.5$ Å, $c \sim 7.5$ Å) avec le groupe d'espace $P321$ (voir l'inset de la figure 5.4 (b)). Ce décalage met en évidence, pour les trois échantillons, l'incommensurabilité de la structure le long de l'axe c conduisant ainsi à un décalage de périodicité entre les chaînes "$CoMn_2$" ($c_1 \sim 2.5$ - 2.6 Å) et les colonnes Sr/Ca ($c_2 \sim 3.8$ - 3.9 Å), respectivement.

Par conséquent, quel que soit le traitement thermique effectué, la structure incommensurable de ces échantillons peut être décrite dans le formalisme de super-espace comme une structure composite utilisant les deux sous-réseaux (a, a, c_1) et (a, a, c_2) et le vecteur de modulation q=γc_1^*, avec γ=c_1/c_2. En utilisant ce formalisme, l'affinement structural de ces diagrammes de DRX sur poudre (courbes rouges sur les figures 5.4 (a) et (b)) permet d'obtenir les paramètres cristallographiques donnés dans le tableau 5.1.

Notons que l'apparition de l'incommensurabilité dans de telles structures 1D a été rapportée il y a longtemps dans des dérivés de la pérovskite hexagonale 2H [73, 74, 75], et plus tard dans les oxydes à base de Sr/Co [76], mais elle n'a jamais été détectée dans l'oxyde $Sr_3CaCoMn_2O_9$ bien que sa structure est étroitement liée à ces derniers.

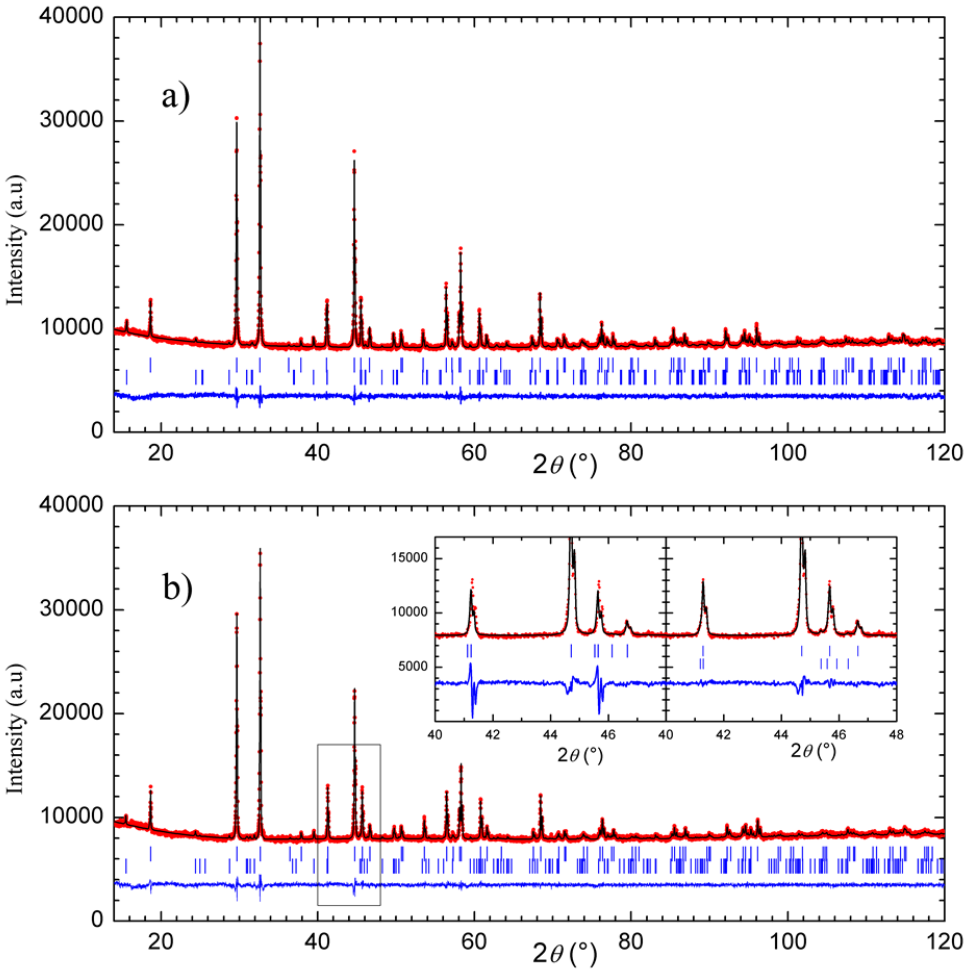


FIGURE 5.4 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Sr_3CaCoMn_2O_{9+\delta}$ (en noir) et affinés à l'aide de la méthode de Le Bail (en rouge) : (a) et (b) correspondent respectivement aux diagrammes des échantillons Q-1450 et A-1300. L'inset de gauche de la figure (b) montre l'affinement de l'échantillon A-1300 en utilisant des paramètres de maille commensurable (γ=2/3). Quant à l'inset de droite de la même figure correspond à un affinement avec des paramètres de maille incommensurable (γ=0.6631). Les traits bleus verticaux du haut et du bas marquent respectivement les réflexions principales $(hkl0)/(hk0m)$ et réflexions satellites $(hklm)$.

Échantillon	Paramètres cristallographiques			
	a	c_1	c_2	γ
Q-1450 (trempé)	9.498(2)	2.592(1)	3.893(1)	0.6659
A-1300 (recuit)	9.488(2)	2.580(1)	3.890(1)	0.6631
S-1400 (refroidi)	9.481(2)	2.573(1)	3.886(1)	0.6622

TABLEAU 5.1 – Paramètres cristallographiques du composé $Sr_3CaCoMn_2O_{9+\delta}$ (il correspond à la substitution x=1 dans le système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_{9+\delta}$, dérivée de la formulation $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$). Ici, les trois échantillons présentent une structure incommensurable avec des valeurs de $\gamma < 2/3$. Le nombre d'unités adjacentes n (Eq. 5.8) correspond à $\sim$ 72, 15 et 12 pour Q-1450, A-1300 et S-1400 respectivement.

Cette incommensurabilité se traduit par un octaèdre de plus par prisme, ce qui entraîne la formation d'unités tétramères de $CoMn_3O_{12}$ (1TP-3Oh) espacés le long des chaînes (voir Fig. 5.3 ci-dessus). Cette structure est soutenue par le fait que des motifs tétramères assez similaires ont été observés avec des unités trimères "$CoMn_2O_9$" (1TP-2Oh) dans la structure du composé $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ (voir Fig. 5.5), étroitement proche du nôtre.

Nous avons vu que γ est directement reliée à la composition X par la formule $\gamma = (1+X)/2$, ce qui devrait alors donner $\gamma = 2/3$. Or, nous avons obtenu des valeurs de γ différentes ($\gamma < 2/3$), et qui changent avec le traitement thermique, cela suggère alors un changement de composition. À ce stade, il convient de noter que l'analyse MEB-EDS ne révèle aucune variation de composition cationique avec le traitement thermique (c'est-à-dire que le rapport Sr :Ca :Co :Mn = 3 :1 :1 :2), ce qui implique deux possibilités :

— Soit les chaînes de polyèdres Co et Mn sont déficitaires en cations (Co/Mn),
— Soit une partie des cations Sr^{2+}/Ca^{2+} a migré dans les chaînes, remplissant les sites vides.

Dans la suite, nous avons retenu la première possibilité où nous montrerons que ce modèle est validé à partir des analyses structurales sur monocristal.

5.3 Investigation du mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène dans la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$)

Pour cette étude, nous partons de la nature différente des résultats précédemment obtenus par deux groupes d'auteurs différents pour un échantillon de composition nominale identique de formulation $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ [77, 78]. Pour cette composition, correspondant à $X = 2/7 = 0.2857$ et $\delta = 0$ dans le système $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, Boulahya et al. ont obtenu une structure commensurable qui consiste en l'alternance d'unités trimères "$CoMn_2O_9$" (1TP-2Oh) et tétramères "$CoMn_3O_{12}$" (1TP-3Oh) le long des chaînes (voir Fig. 5.5).

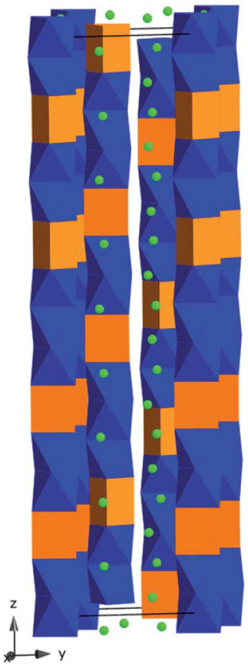


Figure 5.5 – Structure cristallographique commensurable du composé $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ (X=2/7 et δ=0 dans la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$). Les chaînes sont formées par des trimères "$CoMn_2O_9$" (1TP-2Oh) et tétramères "$CoMn_3O_{12}$" (1TP-3Oh) où les prismes trigonaux CoO_6 (en orange) sont reliés aux octaèdres MnO_6 (en bleu) par les faces. Les chaînes sont le long de l'axe c et séparées par les cations Sr^{2+} (en vert). Image extraite de [28].

Pour la même composition nominale, synthétisée sous air et dans des conditions similaires

(temps de 7 jours et une température de 1200 °C), Battle et al. ont identifié, à partir des données de diffraction des neutrons, une structure incommensurable.

Bien que les deux méthodes expérimentales aient été très similaires, elles pourraient être différentes par la méthode de refroidissement utilisée, c'est-à-dire la trempe à 1200 °C pour la phase commensurable [78], alors que cela n'a pas été précisé pour l'oxyde incommensurable [77].

Sachant que dans les oxydes à base de cobalt, la présence des cations alcalino-terreux favorise l'oxydation partielle du Co^{2+} en Co^{3+}, il est donc envisageable que les différentes conditions de synthèse pourraient modifier le degré d'oxydation du Co, donc la stœchiométrie en oxygène et les paramètres structuraux.

Pour comprendre ce mécanisme, nous allons décrire dans cette partie du chapitre l'étude menée des différents échantillons $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ (ou $0.2857 \leqslant X \leqslant 0.40$) avec uniquement du Sr comme alcalino-terreux.

5.3.1 Synthèse et analyse des paramètres cristallographiques des composés $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$

Préparation et traitement thermique :

Tous les échantillons étudiés ici ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) ont été préparés de la même façon par réaction chimique à l'état solide, précédemment décrite dans le chapitre 4.

Après l'étape de décarbonatation à 1000 °C pendant 12 h et sous air, les échantillons ont été compactés sous forme de barreaux et chauffés à 1400 °C pendant 12 h avant d'être trempés à température ambiante. Notons que la stœchiométrie de l'oxygène des composés finaux est très sensible au traitement thermique, et en particulier à la température (pression partielle de l'oxygène) et aux conditions de refroidissement (trempe/descente). C'est pour cette raison, et pour un souci de comparaison avec les précédentes études, nous avons porté une attention particulière à l'utilisation du même protocole pour la synthèse afin d'éviter toute variation de la pression d'oxygène entre les différents échantillons.

Caractérisation structurale des échantillons $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$:

Après la synthèse, tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX sur poudre, dont les diagrammes obtenus présentent des phases pures, cristallisées et sans aucune trace d'impuretés, comme l'illustre le diagramme de DRX du composé $X = 7/20$ ($= 0.35$) sur la figure 5.6 (et agrandi sur la gamme $53° \leqslant 2\theta \leqslant 58°$ sur la figure 5.7 (b)).

Néanmoins, pour le composé $X = 3/8$ ($= 0.375$), un seul motif peut être indexé dans la maille hexagonale, de paramètres $a \simeq 9.5$ Å et $c \simeq 7.5$ Å, mettant en évidence la structure commensurable du composé (voir Fig. 5.7 (c)). Dans tous les autres diagrammes, les réflexions hkl avec $l \neq 0$ présentent des décalages vers les petits angles d'une part et vers les grands angles d'autre part, comme l'illustre la figure 5.7 pour les compositions X=2/7 (a) et X=7/20 (b), ce qui empêche leur indexation avec un paramètre c unique, et témoignent d'une incommensurabilité le long de l'axe c.

Le tableau 5.2 regroupe les paramètres structuraux de l'affinement dans le formalisme de super-espace, de tous les composés explorés.

Sur la figure 5.8 est représentée l'évolution des paramètres de maille obtenus en fonction de la teneur en cobalt X.

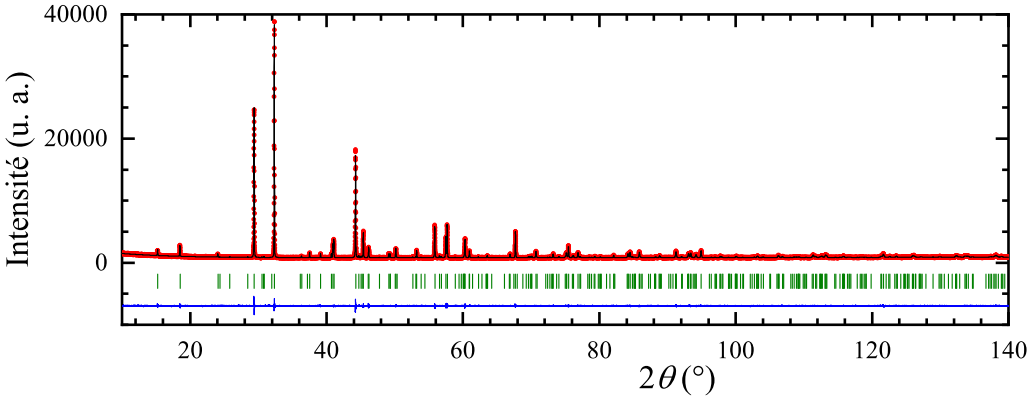


FIGURE 5.6 – Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé X=7/20 de la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$.

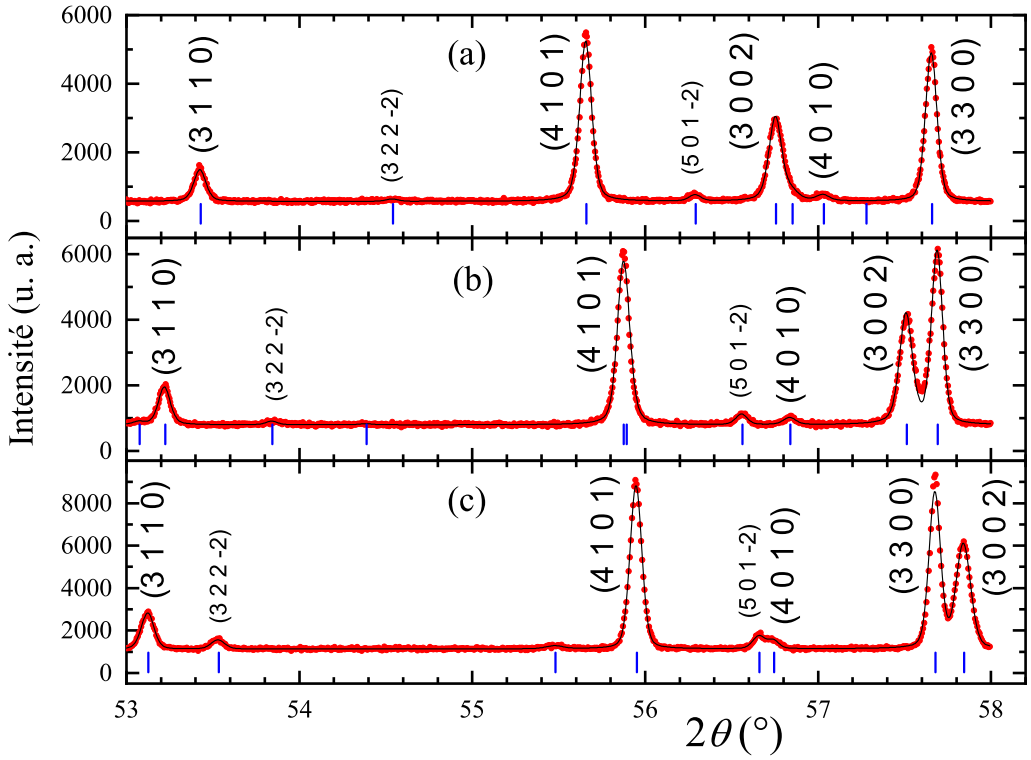


FIGURE 5.7 – Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés X=2/7 (a), X=7/20 (b) et X=3/8 (c) de la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, agrandis sur l'intervalle d'angle 53° - 58° et montrant le décalage des pics et réflexions satellites obtenus.

On observe sur la courbe 5.8 (a) que le paramètre a n'est pas significativement affecté, avec une valeur moyenne de $\sim$ 9.582(5) Å, ce qui est en accord avec le fait que les distances inter-chaînes sont avant tout régies par la taille des cations Sr^{2+} et non pas par la teneur en Sr. Pour le paramètre c_1, qui caractérise le sous-réseau Co/Mn, il a tendance à augmenter avec X (Fig. 5.8 (b)), contrairement au paramètre c_2 caractéristique du sous-réseau Sr qui a tendance à diminuer lorsque X augmente (Fig. 5.8 (c)). Quant à l'évolution de la valeur de γ ($=c_1/c_2$), montrée sur la figure 5.9, elle tend à augmenter avec X.

À ce stade, nous devons considérer le modèle structural, décrit dans le paragraphe 5.1 ci-dessus, précédemment rapporté par Perez-Mato et al. [41] pour ces oxydes incommensurables.

Composition nominale X	Formulation $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$			
	a(Å)	c_1(Å)	c_2(Å)	γ
2/7 (0.2857)	9.5863(2)	2.5662(1)	3.9999(6)	0.6416(1)
3/10 (0.3)	9.5824(2)	2.5728(2)	3.9846(7)	0.6457(1)
5/16 (0.3125)	9.5852(3)	2.5721(2)	3.9776(9)	0.6466(1)
7/20 (0.35)	9.5815(2)	2.5887(1)	3.9284(6)	0.6590(1)
6/17 (0.3529)	9.5812(2)	2.5929(1)	3.9176(5)	0.6619(1)
5/14 (0.3571)	9.5804(2)	2.5915(2)	3.9224(8)	0.6607(1)
4/11 (0.3636)	9.5846(2)	2.5929(2)	3.9234(7)	0.6609(1)
3/8 (0.375)	9.5850(2)	2.5983(3)	3.8977(12)	0.6666(1)
2/5 (0.4)	9.5705(2)	2.6017(2)	3.8998(2)	0.6671(1)

TABLEAU 5.2 – Paramètres structuraux des composés $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ de la série d'oxydes de formulation $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$. La valeur de γ est déterminée à partir du rapport c_1/c_2.

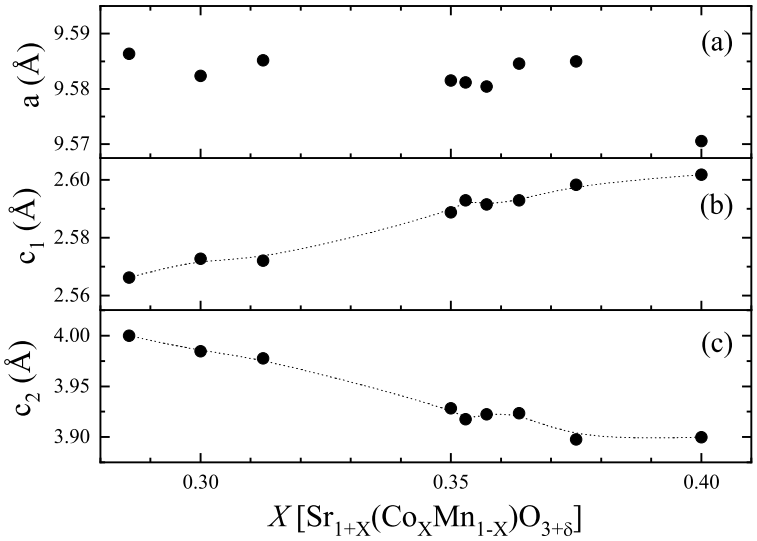


FIGURE 5.8 – Évolution des paramètres de maille a, c_1 et c_2 des oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) en fonction de la teneur en cobalt X (voir tableau 5.2).

Il a été démontré que la modulation de la structure est simplement liée à la composition X par la relation $X = 2\gamma$-1 (voir relations 5.4 et 5.6). Ainsi, pour les oxydes stœchiométriques $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_3$ obéissant au bilan des charges Co^{2+}/Mn^{4+}, il faut s'attendre à une évolution linéaire de γ en fonction de X (courbe rouge sur la figure 5.9). Or dans le cas présent, la comparaison de l'évolution observée et théorique de $\gamma = f(X)$ montre clairement que le comportement expérimental s'écarte significativement du comportement théorique (voir Fig. 5.9). Cette déviation est une preuve expérimentale montrant que le mécanisme de sur-stœchiométrie, que nous avons précédemment proposé pour $Sr_3CaCoMn_2O_{9+\delta}$, influence considérablement la commensurabilité de ces structures apériodiques.

Si l'on admet que la structure peut difficilement accueillir de l'oxygène supplémentaire sans aucune modification des polyèdres Co et Mn, la seule possibilité qui reste est de considérer

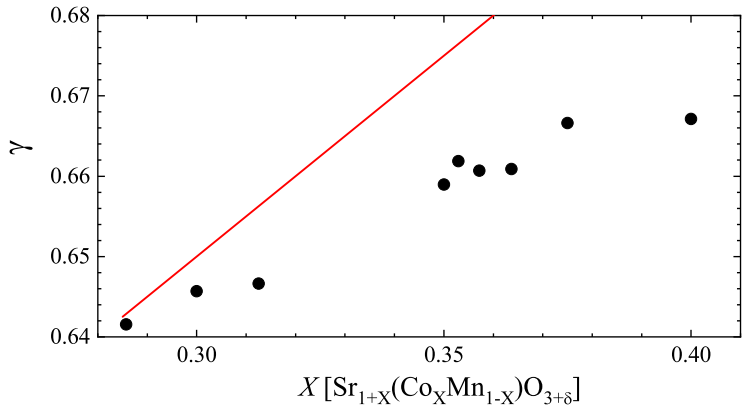


FIGURE 5.9 – Évolution de la valeur de γ des oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) en fonction de la teneur en cobalt X. La ligne rouge correspond à la relation entre le vecteur d'incommensurabilité γ et la composition X, donnée par la formule $\gamma = (1+X)/2$ (Eq. 5.4).

que les oxydes ainsi formés $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ se traduisent par la présence de lacunes cationiques (qui seront symbolisées par "□"), et doivent être reformulés dans ce cas de la façon suivante :

$$Sr_{1+y}\left[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\,\square_z\right]O_3. \tag{5.9}$$

Compte tenu de cette nouvelle formulation, les oxygènes supplémentaires peuvent être incorporés dans les chaînes lors de la synthèse par la formation de polyèdres déficitaires en cations (voir Fig. 5.10).

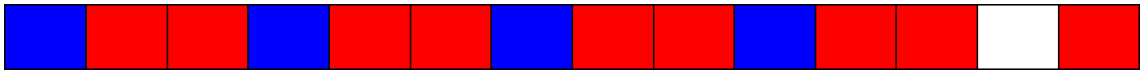


FIGURE 5.10 – Représentation schématique d'une chaîne d'octaèdres (en rouge) et de prismes trigonaux (en bleu), montrant une lacune sur le site prismatique (rectangle vide) (voir texte).

Comme aucune phase secondaire ou impureté n'a été détectée dans les diagrammes de DRX sur poudre de tous les échantillons ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$), la composition cationique doit être maintenue et égale à la composition nominale ; c'est-à-dire :

$$\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{X}{1-X} \qquad et \qquad \frac{N(Sr)}{N_{Oh}+N_{TP}} = 1+X = \frac{1+y}{1-z}. \tag{5.10}$$

Pour respecter la composition cationique nominale, le taux de lacunes, noté z, est alors déterminé par la relation :

$$z = \frac{X-y}{1+X}. \tag{5.11}$$

Ainsi, l'équivalent de X (relation 5.6) avec la nouvelle formulation 5.9 est y, qui s'écrit :

$$y = \frac{N_{TP}}{N_{TP}+N_{Oh}}, \tag{5.12}$$

et peut être obtenu à partir de la relation $y = 2\gamma$-1 par l'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X (γ=c_1/c_2). La teneur en oxygène, notée δ, peut être déduite de l'équivalence des deux formules $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ et $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$, et elle s'écrit :

$$\delta = \frac{3(X-y)}{1+y}. \tag{5.13}$$

Toutes ces relations sont démontrées dans l'annexe C.

Selon ce modèle (Eq. 5.9), nous avons pu déterminer la composition y (Eq. 5.12), le taux de lacunes z (Eq.5.11) et le taux d'oxygène δ (5.13) pour tous les composés étudiés, et qui sont regroupés dans le tableau 5.3.

Composition nominale X	Formulation $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$		
	y	z	δ
2/7 (0.2857)	0.2831	0.0020	0.0060
3/10 (0.3)	0.2914	0.0067	0.0201
5/16 (0.3125)	0.2933	0.0165	0.04461
7/20 (0.35)	0.3180	0.0237	0.0730
6/17 (0.3529)	0.3237	0.0216	0.0662
5/14 (0.3571)	0.3214	0.0263	0.0811
4/11 (0.3636)	0.3218	0.0307	0.0950
3/8 (0.375)	0.3332	0.0304	0.0940
2/5 (0.4)	0.3343	0.0469	0.1478

TABLEAU 5.3 – Paramètres structuraux des composés 2/7 (=0.2857) $\leqslant X \leqslant$ 2/5 (=0.40) de la série d'oxydes de formulation $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$ (peut aussi s'écrire sous la forme $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, avec les paramètres donnés dans le tableau 5.2).

La figure 5.11 présente l'évolution des paramètres de maille a, c_1 et c_2 en fonction de y (valeurs données dans le tableau 5.3).

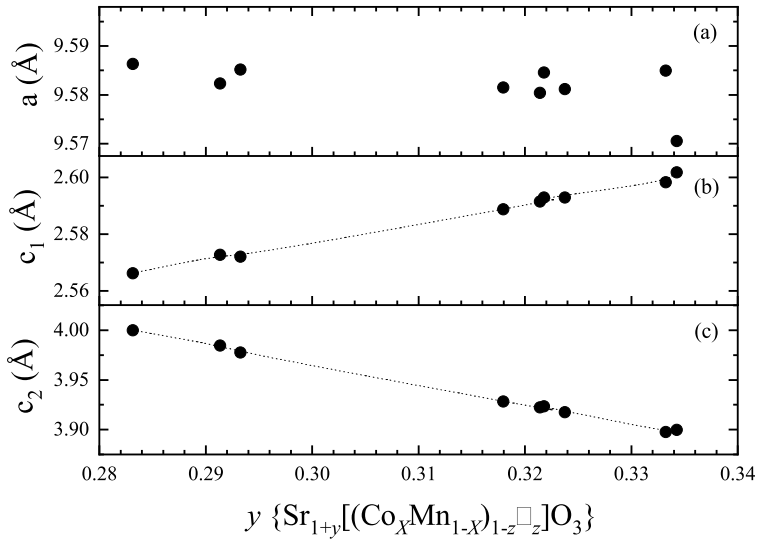


FIGURE 5.11 – Évolution des paramètres de maille a, c_1 et c_2 des oxydes $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$ en fonction de y (voir tableau 5.3).

Cette évolution est pratiquement linéaire pour la plupart des compositions ; c'est-à-dire que c_1 augmente avec y (Fig. 5.11 (b)), tandis que c_2 diminue lorsque y augmente (Fig. 5.11 (c)). Notons que pour certaines compositions un écart par rapport à l'évolution linéaire est observé. Nous montrerons dans les paragraphes suivants que cette caractéristique est due à la grande sensibilité des paramètres structuraux de ces oxydes aux conditions de synthèse, et par conséquent au degré d'oxydation du cobalt.

5.3.2 Lacunes cationiques sur les sites prismatiques trigonaux : Exemple de l'oxyde commensurable X=3/8

Dans cette étude, le mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène que nous proposons se base sur l'existence de lacunes cationiques dans les chaînes polyédriques, une caractéristique qui n'a jamais été rapportée auparavant dans les oxydes à chaînes de spins à base des cations Co/Mn.

Afin d'éclaircir cette problématique, nous avons focalisé notre attention sur l'oxyde commensurable X=3/8, qui présente γ=2/3 (voir tableaux 5.2 et 5.3), comme le composé $Sr_4CoMn_2O_9$ rapporté par Boulahya et al. malgré sa composition cationique différente à ce dernier (il correspond à X=1/3) [38].

À cet effet, et pour une étude structurale détaillée, nous avons extrait des monocristaux du composé X=3/8 du lot obtenu de la synthèse de l'échantillon polycristallin. Cette étude a été réalisée indépendamment, dans le formalisme de super-espace et dans la super-maille hexagonale normale (a, a, $3c_1$) en accord avec son caractère commensurable. Cette deuxième méthode permet avantageusement de distinguer les deux différents types de chaînes A et B décrites par des polyèdres "$CoMn_2$". Les paramètres de maille obtenus pour le monocristal, donnés dans le tableau 5.4, sont proches de ceux de l'échantillon polycristallin, mettant en évidence l'homogénéité de la composition. Toutefois et comme attendu, les paramètres obtenus sont toujours proches de ceux observés par Boulahya et al. pour $Sr_4CoMn_2O_9$ (X=1/3) [38] (voir tableau 5.4).

Nature de l'échantillon	Paramètres cristallographiques				
	a(Å)	c_1(Å)	c_2(Å)	γ	c(Å)
Monocristal X=3/8	9.5878(2)	2.602(1)	3.9029(1)	2/3	7.8058(2)
Polycristal X=3/8	9.5850(2)	2.5983(3)	3.8977(4)	2/3	7.7954(8)
Polycristal X=1/3	9.5852(7)	2.6088(2)	3.9133(2)	2/3	7.8266(4)

TABLEAU 5.4 – Paramètres structuraux des composés commensurables X=3/8 de la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ (qui se présentent sous la forme d'un monocristal et polycristal (poudre synthétisée)), et de la composition X=1/3 obtenue par Boulahya et al. [38].

Des affinements du monocristal ont été ensuite effectués dans la maille hexagonale commensurable (a, a, c) à partir de 2478 réflexions pour 13 sites cristallographiques (3 Sr, 3 Mn, 2 Co, 5 O), sachant que cette dernière ne peut permettre de déterminer la distribution du cobalt et du manganèse et du rapport Co/Mn en raison des numéros atomiques trop proches de ces éléments (Z_{Mn}=25 et Z_{Co}=27). Un premier cycle d'affinement réalisé pour une occupation complète des sites Mn et Co selon la formule $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_3$, comme précédemment rapporté pour $Sr_4CoMn_2O_9$, conduit à un facteur d'accord R=0.054.

À ce stade de cette investigation, nous avons pris en considération nos résultats chimiques qui imposent que le rapport cationique Co/Mn n'est pas 1/2 comme pour $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_3$, mais 1/1.666 comme observé pour $Sr_{1.375}(Co_{0.375}Mn_{0.625})O_{3+\delta}$ (voir tableau 5.2). Par conséquent, des tentatives pour affiner la structure de la composition "$Sr_{4/3}(Co_{0.375}Mn_{0.625})O_3$" ont été effectuées, ce qui n'a pas modifié significativement le facteur R, comme prévu. En revanche, l'affinement des facteurs d'occupation des deux sites prismatiques trigonaux, Co1 et Co2, a montré une diminution significative du facteur R de 0.054 à 0.0374 en raison d'une diminution de 20 % de l'occupation du site Co2, alors que le site Co1 a montré uniquement 5 % de sites vides.

Ces affinements conduisent à la formule structurale $Sr_{4/3}[(Co_{0.364}Mn_{0.606})\square_{0.03}]O_3$, dont la composition cationique coïncide avec la composition nominale $Sr_{1.375}(Co_{0.375}Mn_{0.625})O_{3+\delta}$ (voir tableau 5.2, et tableau C.1 dans l'annexe C pour les résultats d'affinement). Ainsi, ces résultats démontrent qu'en raison de la sur-stœchiométrie d'oxygène, un nouvel oxyde de type $Sr_4CoMn_2O_9$ commensurable, avec la formule $Sr_4[(Co_{1.092}Mn_{1.818})\square_{0.09}]O_9$ correspondant à un rapport Co/Mn significativement plus petit a été synthétisé.

De manière assez remarquable, les unités polyédriques trimères de cette phase (Fig. 5.12) différent de $Sr_4CoMn_2O_9$ stœchiométrique (voir Fig. 5.2), par la présence de lacunes cationiques sur les sites prismatiques trigonaux, ce qui implique que le Co^{2+} a été partiellement oxydé en Co^{3+} selon le bilan des charges $Sr_4[(Co^{3+}_{0.544}Co^{2+}_{0.548}Mn^{4+}_{1.818})\square_{0.09}]O_9$.

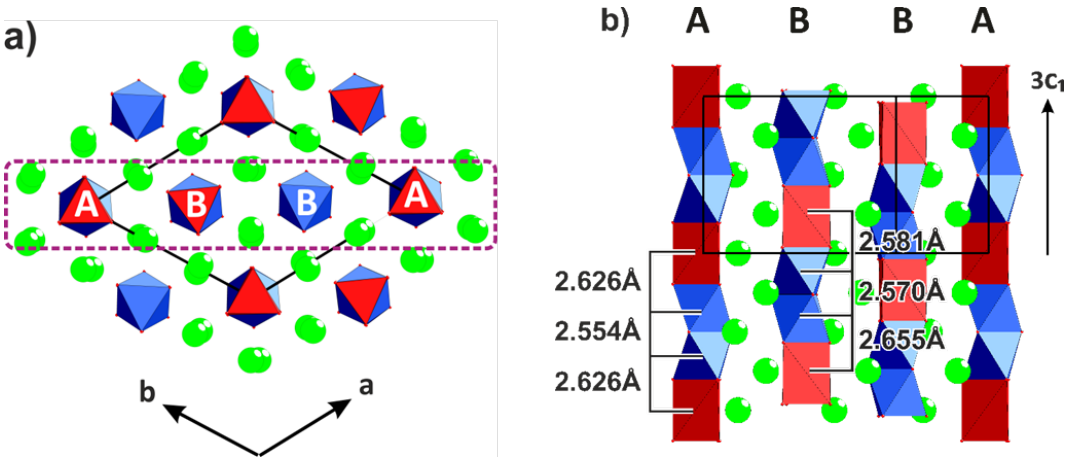


FIGURE 5.12 – Représentation de la structure commensurable de $Sr_{4/3}[(Co_{0.364}Mn_{0.606})\square_{0.03}]O_3$. (a) est une projection de la structure dans le plan (001). (b) montre la projection le long de [120] de la partie en rectangle pointillé violet sur la figure 5.12 (a). Deux sortes de chaînes A et B sont représentées. Les distances inter-atomiques M-M et M-M' entre les octaèdres MO_6 (en bleu) et les prismes $M'O_6$ (en rouge) le long de l'axe c sont rapportées.

Dans cette structure, les sites octaédriques sont entièrement occupés par le Mn, et le Co, très probablement distribué au hasard, alors que les sites prismatiques trigonaux sont occupés par du cobalt.

Considérant que les sites prismatiques trigonaux Co1 et Co2 appartiennent à deux chaînes différentes de polyèdres appelées A et B (voir Fig. 5.12), cette structure peut être décrite comme l'assemblage ordonné de chaînes B "prismatiques trigonales déficitaires en cobalt" (de formulation $Co_{1.047}Mn_{1.818}\square_{0.135}O_9$) (proportion 2/3) et les chaînes A entièrement occupées ($Co_{1.182}Mn_{1.818}O_9$) (proportion 1/3). L'analyse des distances inter-atomiques M-M' et M-M le long de l'axe c (Fig. 5.12) montre que les distances M-M entre les deux sites Oh les plus proches (principalement occupés par Mn^{4+}) sont assez similaires dans les chaînes A et B allant de 2,554

à 2,570 Å, respectivement. Les distances M-M' entre deux sites Oh/TP voisins montrent que le cation Co des sites TP des chaînes B est significativement décentré le long de c. Par contre, dans les chaînes A, le Co est en position symétrique avec deux distances Co-M de 2,626 Å (voir Fig. 5.12). Les distances inter-atomiques M-M, M-M', M-O, M'-O le long de c, ainsi que les distances O-O des sites prismatiques trigonaux parallèles à c sont données dans les tableaux C.2 et C.3 dans l'annexe C.

Cette étude structurale soutient fortement le rôle de l'état d'oxydation du Co sur le mécanisme de stœchiométrie. En considérant la formule générique 5.9, le taux de lacunes cationiques calculé à partir de ce modèle pour cet oxyde commensurable (X=3/8=0.375, voir tableau 5.2) est égal à la valeur obtenue à partir de l'étude monocristalline de cet oxyde, $Sr_{4/3}[(Co_{0.364}Mn_{0.606})\square_{0.03}]O_3$. Ainsi, à partir de la formulation 5.9, il apparaît que pour les conditions de synthèse données (à 1400 °C sous air suivi d'une trempe), tous les oxydes mentionnés dans le tableau 5.3 présentent des lacunes cationiques sur les sites prismatiques et que le taux de lacunes z tend à augmenter avec la teneur en cobalt de $z \sim 0{,}002$ pour $X = 0{,}28571$ à $z \sim 0{,}03$ pour $X = 0{,}375$.

Notez que le taux de lacunes le plus bas est observé pour l'échantillon de référence X=2/7 (=0.2857). Nous trouvons que cet échantillon est incommensurable, comme le rapportent Battle et al. [77], mais avec une valeur de γ (0.64157) intermédiaire entre celle obtenue par ces auteurs (0.64024) et la valeur observée par Boulahya et al. [78] pour la même composition cationique mais avec une structure commensurable, ce qui implique une valeur de γ de 0.64286. Ceci indique clairement que la commensurabilité de la structure et par conséquent la teneur en lacunes cationiques z est très sensible à la nature du traitement thermique dans l'air. Parallèlement, la teneur en oxygène supplémentaire δ (voir tableau 5.3) par rapport à la formule stœchiométrique $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_3$, augmente avec X, de $\sim$ 0.006 pour X=0.2857 à $\sim$ 0.094 pour X=0.375.

L'évolution quasi-linéaire de la prise d'oxygène δ en fonction de X dans ces oxydes, tracée sur la figure 5.13, montre le rôle primordial de la teneur en cobalt dû à l'oxydation partielle dans l'air du Co^{2+} en Co^{3+}. La difficulté d'obtenir une évolution parfaitement continue et reproductible de z et δ s'explique aisément par le fait que la teneur en oxygène supplémentaire de ces matériaux est très sensible à la pression d'oxygène lors de la synthèse, et peut varier légèrement d'une expérience à l'autre en raison de légères fluctuations de température pendant la synthèse et le refroidissement.

5.3.3 Effet des conditions de synthèse sur la sur-stœchiométrie en oxygène : Structure apériodique du composé $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3)

Comme ces oxydes sont très sensibles à la pression d'oxygène, on peut s'attendre à ce que pour une composition cationique fixe leur stœchiométrie d'oxygène, et par conséquent leur structure apériodique dépendra profondément des conditions de synthèse (température, atmosphère gazeuse, mode de refroidissement, etc ...). Sur cette base, nous avons étudié la sur-stœchiométrie en oxygène dans le composé $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$.

Pour ce faire, nous avons synthétisé plusieurs échantillons, de même composition cationique nominale "$Sr_{4/3}Co_{1/3}Mn_{2/3}$" (X=1/3) et dans différentes conditions expérimentales, afin de comprendre l'impact de la non-stœchiométrie de l'oxygène sur la nature structurale de ce composé $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$. Les conditions mises en place, ainsi que les paramètres structuraux

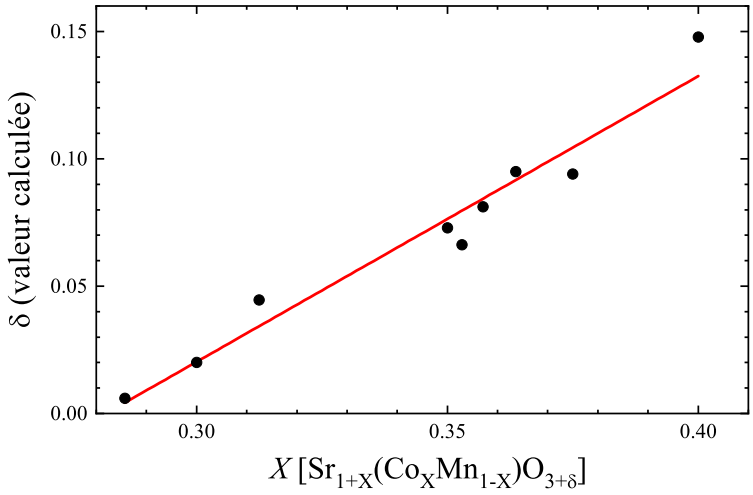


FIGURE 5.13 – Évolution de la teneur en oxygène δ (calculée à partir de la relation 5.13) en fonction de la teneur en cobalt X de la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$).

obtenus pour les 6 échantillons $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ synthétisés sont mentionnés dans les tableaux 5.5 et 5.6, respectivement.

Le premier échantillon fritté, de référence P (**P**ristine) a été préparé à 1250 °C sous air, en suivant le protocole de synthèse décrit dans le chapitre 4. Sa caractérisation structurale montre qu'il présente une structure incommensurable (γ=0.6510), déficitaire en cation (z=0.0235) avec un excès d'oxygène significatif (δ=0.0721). En recuisant cet échantillon (P) à une température plus élevée soit sous air (échantillon R-P-Air à 1425 °C), soit sous argon (échantillon R-P-Ar à 1375 °C), on observe que la valeur de γ augmente significativement jusqu'à 0.6554 et 0.6619, avec une teneur en oxygène δ qui diminue jusqu'à $\sim$ 0.05 et $\sim$ 0.02. Cet effet de la température et de l'atmosphère de la synthèse a été également confirmé par la croissance de monocristaux sous air et à une température beaucoup plus élevée (échantillon de référence Cr-Air), permettant d'obtenir une valeur de γ de 0.6596, supérieure à celle de l'échantillon R-P-Air mais inférieure à celle de l'échantillon R-P-Ar.

De la même manière, le recuit d'un autre échantillon sous-flux d'argon et à une température suffisamment élevée (de référence R-Ar à 1420 °C) permet d'atteindre encore une valeur plus élevée de γ de 0.6648, correspondant à un très petit excès d'oxygène, $\delta \sim 0.009$. Enfin, nous avons réussi à synthétiser l'oxyde parfaitement stœchiométrique $Sr_4CoMn_2O_9$ (X=1/3, γ=2/3 et δ=0) à 1200 °C en tube scellé.

Ces résultats montrent qu'il est possible de synthétiser une série d'oxydes incommensurables de même composition cationique $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ en contrôlant soigneusement la stœchiométrie de l'oxygène lors de la synthèse. De plus, pour une teneur fixe en cobalt, nous avons observé que la stœchiométrie d'oxygène supplémentaire δ, qui correspond à l'oxydation partielle du Co^{2+} en Co^{3+}, régit le caractère apériodique de la structure ; c'est-à-dire γ augmente à mesure que δ diminue (voir tableau 5.6).

Les paramètres de maille c_1 et c_2 de ces oxydes $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$, représentés sur la figure 5.14, montrent une évolution linéaire en fonction de y sur la base de la formule $Sr_{1+y}[(Co_{1/3}Mn_{2/3})_{1-z}\square_z]O_3$, ce qui confirme le rôle primordial de la sur-stœchiométrie en oxygène sur l'incommensurabilité de ces oxydes. Par conséquent, on observe clairement que le nombre des sites trigonaux prismatiques par rapport aux cations Co/Mn, $y = N_{TP}/(N_{TP} +$

Référence	Conditions de synthèse	
	Température	Atmosphère
P	1250 °C	Air
R-P-Air	1425 °C	Air
Cr-Air	1500 °C	Air
R-P-Ar	1375 °C	Argon
R-Ar	1420 °C	Argon
TS	1200 °C	

Tableau 5.5 – Températures et atmosphères de synthèse des 6 composés $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3). Les références des échantillons sont P (**P**ristine), R-P-Air (**R**ecuit de la **P**ristine sous **Air**), Cr-Air (**Cr**istal recuit sous **Air**), R-P-Ar (**R**ecuit de la **P**ristine sous **Ar**gon), R-Ar (**R**ecuit sous **Ar**gon), et TS (**T**ube **S**cellé).

Référence	$Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$			$Sr_{1+y}[(Co_{1/3}Mn_{2/3})_{1-z}\square_z]O_3$		
	a(Å)	c_1(Å)	γ	y	z	δ
P	9.5916(2)	2.5756(1)	0.6510(1)	0.3020	0.0235	0.0721
R-P-Air	9.5883(5)	2.5845(2)	0.6554(2)	0.3109	0.0168	0.0514
Cr-Air	9.5968(14)	2.5904(10)	0.6596(10)	0.3193	0.0105	0.0320
R-P-Ar	9.5936(2)	2.5907(1)	0.6619(1)	0.3237	0.0072	0.0218
R-Ar	9.5945(4)	2.5963(3)	0.6648(3)	0.3295	0.0029	0.0086
TS	9.5825(6)	2.5959(5)	2/3	1/3	0	0

Tableau 5.6 – Paramètres structuraux des composés $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3), formulés aussi $Sr_{1+y}[(Co_{1/3}Mn_{2/3})_{1-z}\square_z]O_3$.

N_{Oh}) (Relation 5.12), diminue à mesure que le taux de lacunes cationiques z et l'excès d'oxygène δ augmentent (voir tableau 5.6).

Pour une investigation structurale plus précise, permettant de soutenir ce mécanisme de surstœchiométrie en oxygène dans la structure, nous avons extrait des monocristaux de la synthèse poudre de X=1/3, réalisée à 1500 °C sous air (échantillon de référence Cr-Air dans les tableaux 5.5 et 5.6). L'analyse de la structure apériodique de ces monocristaux a révélé une valeur de γ de 0,659(1), identique à celle observée à partir du diagramme de DRX (voir tableau 5.6).

La détermination de la structure de cet oxyde a été effectuée en utilisant le formalisme de super-espace (voir tableau C.1 dans l'annexe C). Le modèle structural final est étroitement lié à la structure de la composition $Sr_{11/8}(Co_{3/8}Mn_{5/8})O_{3+\delta}$ (X=3/8 et $\delta \sim 0.09$) dans le traitement (3 + 1)D. En revanche, l'affinement n'a pas permis de mettre en évidence une quantité significative de lacunes cationiques sur les sites prismatiques de X=1/3, une caractéristique qui s'explique facilement par le fait que l'approche super-espace est peu sensible à un tel phénomène, et que la proportion attendue des sites vides (z = 0,01 dans le tableau 5.6) est beaucoup plus faible par rapport au $Sr_{11/8}(Co_{3/8}Mn_{5/8})O_{3+\delta}$ (z=0,03 dans le tableau 5.2). Par contre, l'affinement

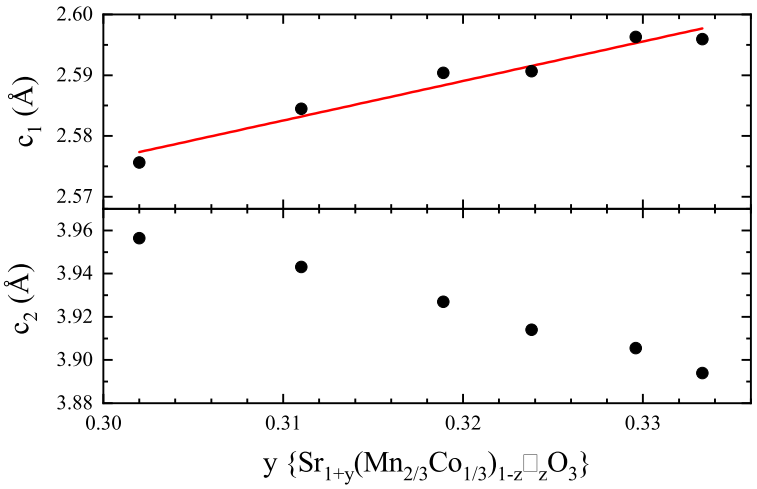


Figure 5.14 – Évolution des paramètres de maille c_1 et c_2 en fonction de y.

réalisé permet d'établir clairement la présence d'unités tétramères $M'M_3O_{12}$ parmi une majorité d'unités trimères $M'M_2O_9$, en accord avec la structure incommensurable du composé ($\gamma < 2/3$).

La figure 5.15 met en évidence la structure incommensurable de l'échantillon Cr-Air, où l'unité tétramère $M'M_3O_{12}$ est répétée environ chaque 7 motifs de $M'M_2O_9$. Précisons que M et M' représentent respectivement les sites octaédriques (Oh) et prismatiques (TP) et qui peuvent être occupés par les ions Mn^{4+}, Co^{2+}, Co^{3+} et des lacunes □.

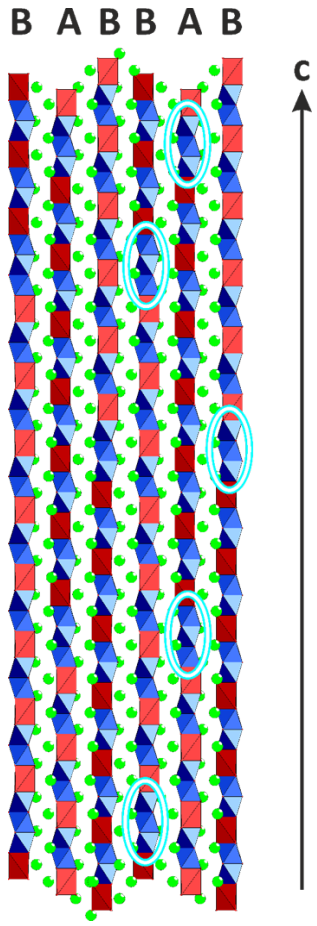


Figure 5.15 – Structure incommensurable du monocristal (X=1/3 et $\delta \sim$ 0.03), de référence Cr-Air (1500 °C). Les chaînes A et B, séparées par les cations Sr^{2+} (en vert), montrent la répétition d'une séquence de trois octaèdres (en bleu et encerclés en cyan) par prisme (en rouge) environ chaque 7 motifs de $M'M_2O_9$ (M et M' représentent les sites Oh et TP respectivement).

L'évolution des distances métal-métal dans les chaînes A ou B de ce monocristal incommensurable est représentée, en fonction du paramètre t (paramètre interne dans la description du super-espace lié à la 4ème dimension), sur la figure 5.16.

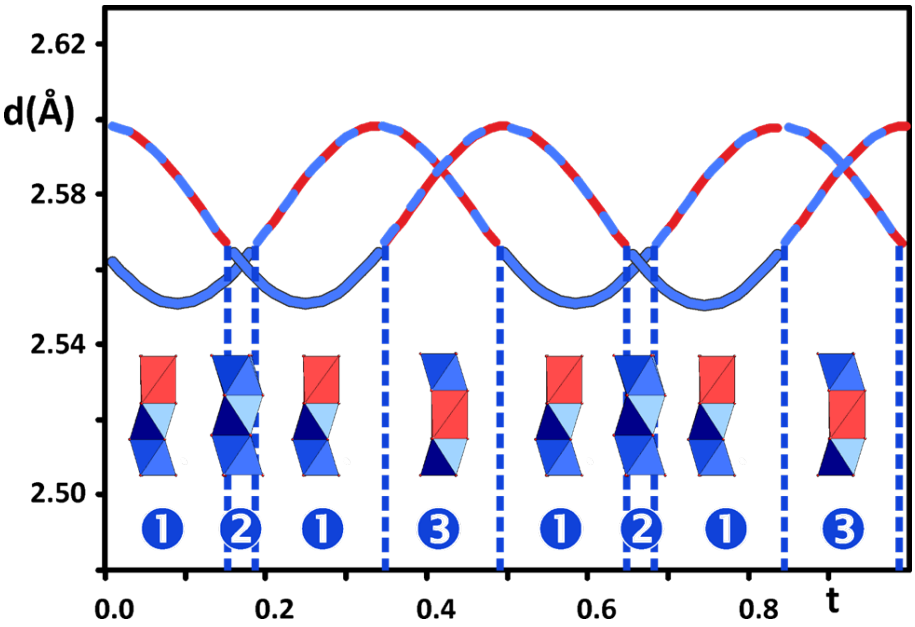


Figure 5.16 – Représentation schématique de l'évolution des distances inter-cationiques M-M et M-M' (ou M'-M) le long de l'axe c pour l'échantillon monocristallin incommensurable X=1/3 (γ=0.659, $\delta \sim$ 0.03 et $z \sim$ 0.01). Les courbes en bleu caractérisent les distances M-M en fonction du paramètre interne t, et les courbes en rouge-bleu pointillées marquent l'évolution des distances M-M' dans les chaînes A ou B. Trois zones différentes sont identifiées en fonction des distances observées. Une analyse parallèle de la figure 5.15 permet d'attribuer chaque zone aux unités concernées : Zone 1 : distances M-M et M-M' pour une unité $M'M_2O_9$ (1TP-2Oh). Zone 2 : Distances M-M pour un groupe de 3 octaèdres appartenant aux unités tétramères $M'M_3O_{12}$. Zone 3 : Distances M-M' pour les groupes Oh-TP-Oh, reliant deux unités trimères $M'M_2O_9$ ou une unité $M'M_2O_9$ et une unité $M'M_3O_{12}$.

Il convient de préciser qu'en raison de la nature composite de l'échantillon, la résolution de la structure ne permet pas de différencier les chaînes A et B, qui apparaissent comme équivalentes. Nous pouvons ainsi identifier trois zones différentes, appelées 1, 2 et 3 permettant de caractériser les distances inter-atomiques M-M et M-M' le long de l'axe c des chaînes :

Dans la zone 1, qui représente les groupes trimères $M'M_2O_9$ (1TP-2Oh), on voit que les distances M'-M entre les sites TP et Oh varient entre $\sim$ 2.57 et 2.60 Å, contrairement aux distances M-M entre deux sites Oh qui sont plutôt constantes autour de 2.55 Å. Dans la zone 2, correspondant aux groupes tri-octaédriques (Oh-Oh-Oh) des unités tétramères $M'M_3O_{12}$, les distances M-M entre deux sites Oh sont très homogènes et ne varient pas significativement, restant proches de 2.56 Å. Dans la zone 3, qui caractérise les groupes Oh-TP-Oh, soit des deux unités trimères $M'M_2O_9$, soit d'une unité trimère $M'M_2O_9$ et une tétramère $M'M_3O_{12}$, les distances M-M' présentent une forte variation de 2.57 Å à 2.60 Å. De plus, les distances M-M' sont très dissymétriques, dû au fait que le cation M' est décentré à l'intérieur du prisme trigonal vers l'unité $M'M_2O_9$ ou $M'M_3O_{12}$ (voir tableaux C.2 et C.3 dans l'annexe C pour les distances inter-atomiques au sein de cette structure).

5.4 Détermination des distances inter-cationiques dans la structure commensurable de l'oxyde $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (X=1/3)

Dans le cadre de notre étude structurale de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ (correspondant au X=1/3 du système d'oxydes $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$), nous avons été amenés à investiguer de près la structure cristallographique du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) et déterminer les distances cationiques le long de ses chaînes.

5.4.1 Préparation et traitement de l'échantillon

Pour réaliser cette étude, nous avons synthétisé un nouveau échantillon x=2 par réaction chimique à l'état solide, en suivant la procédure décrite dans le paragraphe 4.1.1 (voir chapitre 4). L'homogénéité chimique et la cristallinité de ces échantillons sont très sensibles aux étapes intermédiaires de broyage et chauffage, ainsi qu'aux conditions de chauffages finales. Nous avons alors effectué, après la décarbonatation à 900 °C, un traitement thermique à 1000 °C pendant 24 h sous air qui a été répété trois fois. Nous avons de plus veillé à ce que la dernière étape de la synthèse se déroule à une température suffisamment élevée et pendant une durée suffisamment longue, afin d'obtenir une excellente cristallinité de la phase. C'est pour cette raison, qu'après avoir compacté la poudre synthétisée sous forme de barreaux, le dernier échauffement était à 1250 °C pendant 48 h, et toujours sous air.

5.4.2 Structure et distances cationiques

Sur la figure 5.17 est montré le diagramme de DRX sur poudre, enregistré à température ambiante. Il atteste une parfaite cristallinité de la phase $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$.

Rappelons que ce composé peu être décrit comme une structure dite composite ; c'est-à-dire deux sous-réseaux qui correspondent aux [Co, Mn_2O_9] et [Sr_2Ca_2]. Les paramètres cristallographiques obtenus de chaque sous-réseau sont rapportés dans le tableau 5.7.

Sous-réseau 1 ([Co, Mn_2O_9])	Sous-réseau 2 ([Sr_2Ca_2])
$a_1 = b_1 = 9.3801(4)$ Å	$a_2 = b_2 = 9.3801(4)$ Å
$c_1 = 2.5705(2)$ Å	$c_2 = 3.8557(3)$ Å
$\alpha_1 = \beta_1 = 90°$, $\gamma_1 = 120°$	$\alpha_2 = \beta_2 = 90°$, $\gamma_2 = 120°$

Tableau 5.7 – Données cristallographiques obtenues pour le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$.

Étant donné que les paramètres c_1 et c_2 sont reliés entre eux par le vecteur d'incommensurabilité γ ($\gamma = c_1/c_2$), le rapport c_1/c_2 donne $\gamma = 2/3$. La structure des chaînes est alors commensurable, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'un empilement régulier de 1TP-2Oh le long de l'axe c, comme le montre la figure 5.18 (b). Ces chaînes sont réparties sur un réseau triangulaire, avec des colonnes constituées d'un mélange aléatoire de Sr^{2+} et Ca^{2+} (Fig. 5.18 (a)).

De point de vue cristallographique, il existe deux catégories de chaînes, appelées A et B, dans cette structure. Récemment, l'investigation structurale de ce nouveau composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, réalisée sur un monocristal issue de la synthèse poudre, révèle deux caractéristiques importantes :

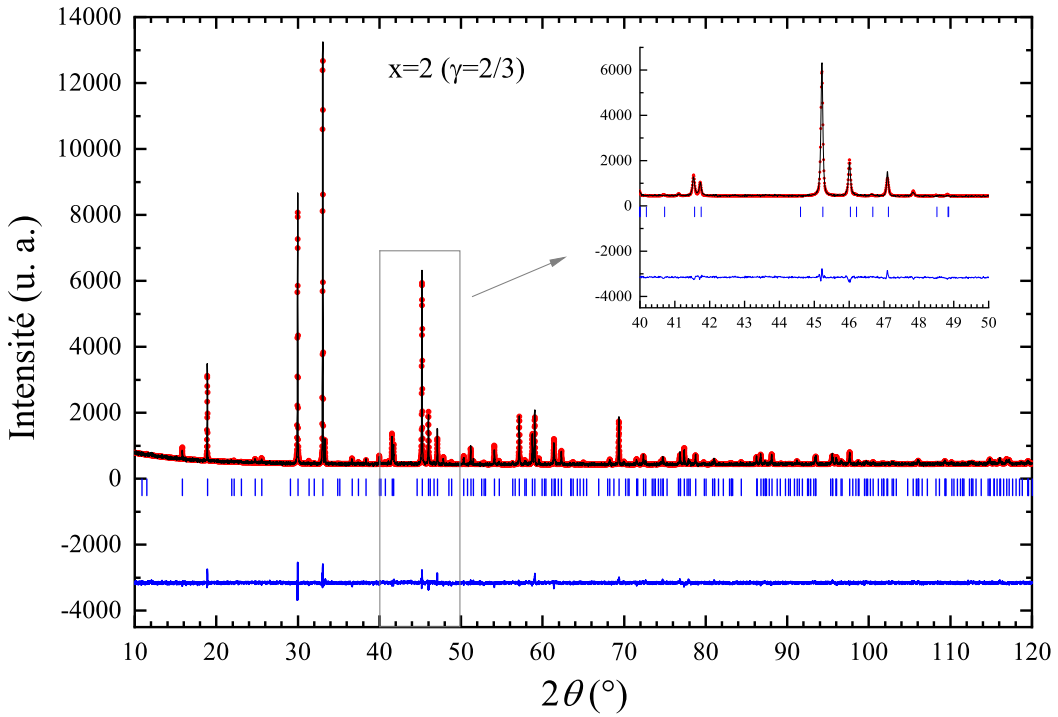


Figure 5.17 – Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2), obtenu à température ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les traits bleus verticaux marquent les différentes positions des pics de Bragg. L'inset est un agrandissement du diagramme sur l'intervalle d'angle 40°-50°.

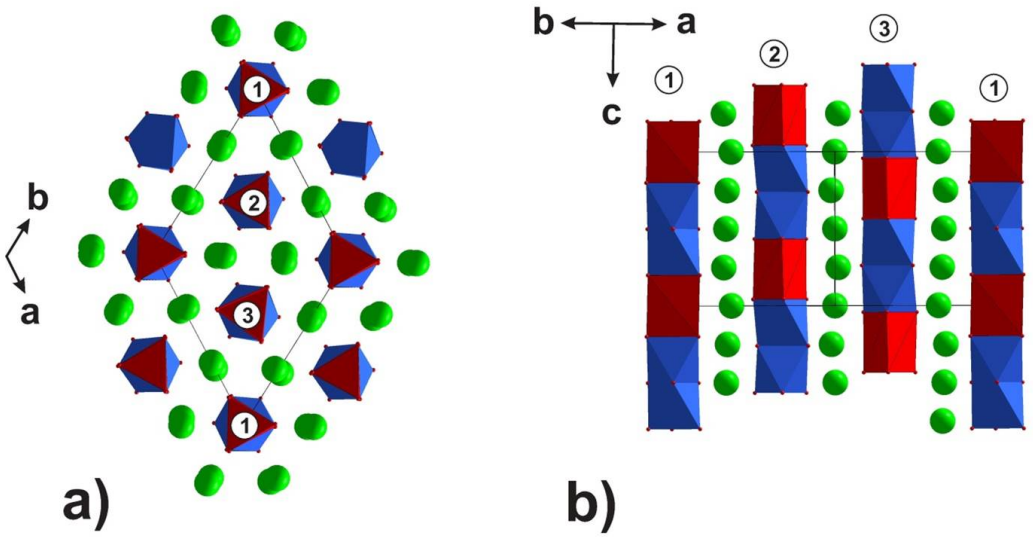


Figure 5.18 – Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$: Les chaînes sont formées par un arrangement de motifs de 1TP (en rouge), occupé par les cations Co^{2+}, et deux octaèdres (en bleu), occupés chacun par un cation Mn^{4+}, le long de l'axe *c*. Les chaînes sont séparées par un mélange de cations Sr^{2+} et Ca^{2+} (cercles verts). Il existe trois sous-classes de chaînes, notées 1 (catégorie A), 2 et 3 (catégorie B). (a) montre une vue perpendiculaire de ces chaînes, et (b) illustre la structure de ces chaînes avec la distribution de ses trois sous-classes, qui se différencient par un décalage relatif le long de l'axe *c*.

— Premièrement, il existe trois sous-classes de chaînes, notées 1 (catégorie A), 2 et 3 (caté-

gorie B), qui se différencient entre elles par un déplacement relatif le long de l'axe c (direction de la chaîne). L'arrangement de ces trois sous-classes est représenté sur la figure 5.18 (a) et (b). Ce déplacement entre chaînes voisines est une caractéristique commune de tous les composés de la grande famille des pérovskites hexagonales 2H, qui a déjà attiré l'attention dans les composés O_6 [79].

En adoptant les chaînes A (sous-classe 1) comme référence pour le positionnement relatif le long de l'axe c, on observe que la moitié des chaînes B (sous-classe 2) est décalée vers le bas de -σ, tandis que la seconde moitié (sous-classe 3) est décalée vers le haut de $+\sigma$, avec $\sigma \sim 1.9$ Å (voir Fig. 5.18 (b)). La situation est schématiquement résumée sur la figure 5.19.

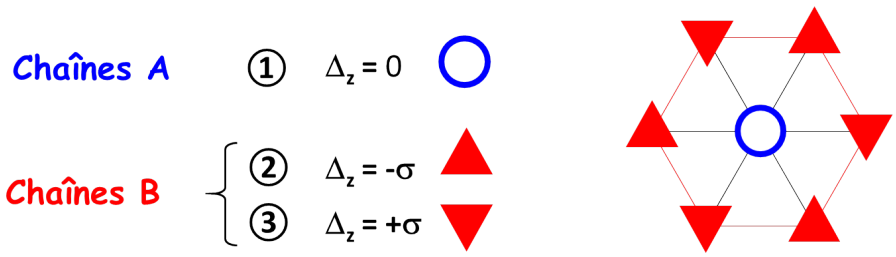


FIGURE 5.19 – Représentation schématique de la disposition spatiale entre les chaînes A et B sur le réseau triangulaire. Si les chaînes A sont prises comme référence pour la coordonnée z (Δ_z=0), les chaînes B sont décalées de $\sigma \sim 1.9$ Å dans les deux directions opposées.

— Deuxièmement, nous avons observé que les trois distances cationiques le long des chaînes, notées d_1 (Mn-Mn), d_2 (Mn-Co) et d'_2 (Co-Mn) sont comparables dans les deux catégories de chaînes, comme l'illustre le tableau 5.8 (marquées aussi sur la figure 5.20).

x=2	Distances inter-cationiques	
	Chaînes A	Chaînes B
d_1 : Mn-Mn	2.533(3) Å	2.544(1) Å
d_2 : Mn-Co	2.585(2) Å	2.574(4) Å
d'_2 : Co-Mn	2.585(2) Å	2.586(4) Å

TABLEAU 5.8 – Distances inter-cationiques dans les chaînes A et B du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Trois distances sont possibles, notées d_1 (Mn-Mn), d_2 (Mn-Co) et d'_2 (Co-Mn).

La distance d_2 est exactement la même que la distance d'_2 dans les chaînes A, tandis qu'elle est légèrement inférieure à d'_2 le long des chaînes B. Ces données monocristal montrent également que les ions Mn ne sont pas centrés dans leurs octaèdres (voir Fig. 5.20), contrairement aux ions Co bien centrés dans les prismes trigonaux. Ce décalage du Mn dans les octaèdres est bien observé dans les chaînes A comme dans les chaînes B, où il est très bien prononcé dans l'un des deux octaèdres (voir chaînes B sur la figure 5.20).

Cette situation n'a pas été observée dans l'étude de la structure incommensurable du monocristal $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$.

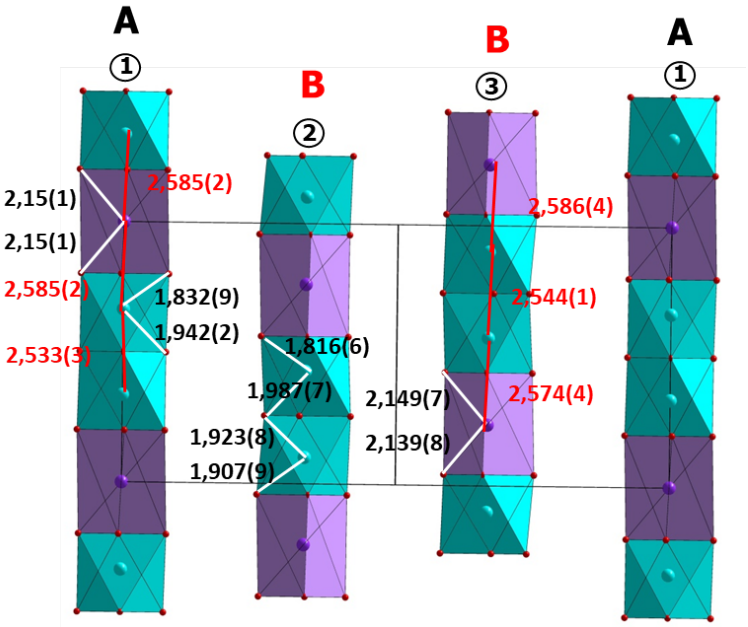


Figure 5.20 – Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Dans les chaînes A (sous-classe 1), les distances Mn-Co et Co-Mn, supérieures à celle du Mn-Mn (d_1), sont égales (d_2=d'_2). Le long des chaînes B (sous-classes 2 et 3), les deux distances d_2 et d'_2 sont proches, et supérieures à d_1 (Mn-Mn). Dans les deux chaînes (A et B), les Mn sont très décentrés dans les octaèdres (en turquoise), contrairement aux Co, bien centrés dans les prismes trigonaux (en violet).

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu démontrer l'influence de la sur-stœchiométrie en oxygène sur les structures composites unidimensionnelles du système d'oxydes (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$).

Tout d'abord, nous avons montré, grâce à l'étude de l'échantillon X=1/3, que les oxydes de composition nominale (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$ peuvent présenter des structures incommensurables, décrites dans le formalisme de super-espace comme étant deux sous-réseaux cristallographiquement différents. Chaque sous-réseau est caractérisé par un axe c différent (c_1 et c_2) et qui sont reliés par le vecteur d'incommensurabilité γ (γ=c_1/c_2). Cette incommensurabilité observée dans ce composé a été interprétée par l'oxydation partielle du Co^{2+} en Co^{3+}, conduisant à une sur-stœchiométrie en oxygène dans la structure, ce qui conduit ainsi à la formulation (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_{3+\delta}$.

Ce mécanisme de sur-stœchiométrie a été ensuite exploré en détail en étudiant différents échantillons $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ du système d'oxydes Sr$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_{3+\delta}$, avec uniquement du Sr comme alcalino-terreux. Ce modèle de sur-stœchiométrie est basé sur la présence de lacunes sur les sites cationiques conduisant à réécrire le système (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_{3+\delta}$ de la façon suivante : Sr$_{1+y}$[(Co$_X$Mn$_{1-X}$)$_{1-z}\square_z$]O$_3$. Le taux de lacunes z et la sur-stœchiométrie en oxygène δ peuvent être déduits à partir des relations z=(X-y)/(1+X) et δ=3(X-y)/(1+y), où y peut être déterminé à partir d'une simple mesure de γ par DRX (y=2γ-1).

L'analyse de tous les résultats obtenus montre que ces composés sont très sensibles à l'oxydation du Co^{2+} en Co^{3+}. Ceci a été illustré par la structure commensurable de l'oxyde X=3/8 (γ=2/3, $\delta \sim 0.09$), similaire au composé Sr$_4$CoMn$_2$O$_9$ mais avec une teneur significative en

lacunes cationiques dans les sites prismatiques trigonaux selon la formulation $Sr_4[(Co^{3+}_{0.544}Co^{2+}_{0.548}Mn^{4+}_{1.818})\square_{0.09}]O_9$.

Également, à partir d'une composition cationique fixe X=1/3, nous avons pu expliquer l'effet de la sur-stœchiométrie en oxygène sur la commensurabilité/incommensurabilité de la structure, en fonction des conditions de synthèse. Dans le chapitre suivant, nous discuterons les propriétés physiques explorées dans $Sr_4CoMn_2O_9$ commensurable (X=1/3, γ=2/3 et δ=0).

Enfin, à partir de l'analyse structurale du monocristal commensurable $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (X=1/3, γ=2/3), nous avons pu observer le décalage entre les deux catégories de chaînes A et B et déterminer les distances inter-cationiques le long de l'axe c des chaînes. Nous avons aussi observé que le cation Mn est très décentré dans son environnement octaédrique. Les propriétés physiques de ce composé seront décrites dans le chapitre 7.

Chapitre 6

Étude du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0)

Sommaire

6.1 Croissance des cristaux 88
6.1.1 Conditions de synthèse 88
6.1.2 Caractérisation structurale par DRX 91
6.1.3 Analyses MEB-EDS 92
6.1.4 Aimantation des cristaux 92
6.2 Étude des céramiques 93
6.2.1 Conditions de préparation de l'échantillon 94
6.2.2 Analyse structurale par DRX 94
6.2.3 Magnétisme de x=0 commensurable 94
6.2.3.1 Aimantation en fonction du champ 96
6.2.3.2 Relaxation de l'aimantation : Compétition entre les processus SCM et SIM 96
6.2.3.3 Effet de blocage de spins 99
6.2.4 Mesures de la chaleur spécifique 99
6.2.5 Diffraction des neutrons sur poudre 100
6.2.5.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 100
6.2.5.2 Analyse des corrélations de spins 101
6.3 Influence de l'incommensurabilité sur le magnétisme 106
6.3.1 Description de la synthèse 108
6.3.2 Caractérisation de la structure par DRX 109
6.3.3 Propriétés magnétiques 110
6.3.3.1 Aimantation 110
6.3.3.2 Susceptibilité alternative 113
6.3.3.3 Discussion 115
6.4 Conclusion 116

Ce chapitre présente l'étude des propriétés structurales et physiques du composé à chaînes de spins $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) que nous avons synthétisé. Il est composé de trois parties :

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons l'étude réalisée sur les monocristaux synthétisés par méthode de flux. La description des tentatives de croissance monocristalline sera d'abord décrite, puis les caractérisations structurales, par DRX et MEB, et magnétiques.

La deuxième partie de ce chapitre se base principalement sur un composé céramique parfaitement commensurable ($\gamma = 2/3$). Nous décrivons d'abord les conditions employées pour la synthèse de l'échantillon et sa caractérisation structurale. Puis, nous exposons l'étude magnétique réalisée pour étudier la dynamique de spins et l'effet de blocage de spins au sein du matériau. L'étude de la diffraction neutronique et l'analyse de la chaleur spécifique seront également décrites en fin de cette partie pour étudier l'ordre magnétique et les corrélations de spins.

Dans la dernière partie, nous essayons d'établir un lien entre la structure (commensurabilité/incommensurabilité) et le magnétisme, tout en partant d'un même lot de poudre.

6.1 Croissance des cristaux

Les monocristaux présentent des avantages par rapport aux échantillons céramiques ou poudres. Ils permettent entre autres des résolutions de structures plus précises, ou encore d'accéder à l'anisotropie des propriétés magnétiques. C'est dans ce cadre que nous avons tenté de synthétiser, dans un premier temps, des cristaux de la composition $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0). Nous exposons dans cette partie les conditions de synthèse employées, la caractérisation par DRX, les analyses MEB-EDS faites sur les échantillons obtenus, ainsi que les mesures magnétiques réalisées.

6.1.1 Conditions de synthèse

La croissance de monocristaux de $Sr_4CoMn_2O_9$ a été réalisée en utilisant la méthode de flux, décrite dans la section 4.1.2 du chapitre 4.

Dans un premier temps, pour l'obtention de la phase x=0 respectant la bonne stœchiométrie, plusieurs paramètres ont été testés. Il s'agit notamment du choix du fondant (ou flux), le rapport massique de précurseurs/flux et le cycle thermique de la réaction. Le tableau 6.1 présente cinq exemples de préparations utilisant des flux, avec des masses et cycles thermiques différents. Notons que chaque préparation (de (1) à (5)) a été refaite plusieurs fois en variant par exemple :

- Le(s) précurseur(s) $Sr(OH)_2$. $8H_2O$ par $SrCO_3$ et/ou Mn_2O_3 par MnO ou encore MnO_2, ou bien partir directement de la poudre synthétisée de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$.
- Les proportions massiques des précurseurs et fondants. Dans le cas d'un mélange des deux fondants, leur proportion massique a été encore variée.
- La vitesse de descente en température de la réaction.

Les résultats de la croissance cristalline décrits dans ce paragraphe sont alors issus de tous ces essais.

Synthèses utilisant KOH et/ou K_2CO_3 : Tous les premiers essais de synthèse des cristaux de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$ ont été réalisés en utilisant le(s) fondant(s) KOH et/ou K_2CO_3. Pour ce faire, les précurseurs, mentionnés dans le tableau 6.1, ont été d'abord pesés en quantité

Précurseurs	Fondant(s)	Rapport massique	Cycle thermique
$Sr(OH)_2.\ 8H_2O$	KOH	1/8	3h ↗ 750°C/3h ↘ 300°C/80h
Mn_2O_3			
$CoO_{1.32}$			**(1)**
$Sr(OH)_2.\ 8H_2O$	K_2CO_3	1/20	10h ↗ 1100°C/12h ↘ 900°C/80h
Mn_2O_3			
$CoO_{1.32}$			**(2)**
$Sr(OH)_2.\ 8H_2O$	KOH + K_2CO_3	2/6	7h ↗ 750°C/3h ↘ 350°C/80h
Mn_2O_3			
$CoO_{1.32}$			**(3)**
$Sr(OH)_2.\ 8H_2O$	KCl + K_2CO_3	1/8	6h ↗ 900°C/3h ↘ 700°C/72h
Mn_2O_3			
$CoO_{1.32}$			**(4)**
$Sr(OH)_2.\ 8H_2O$	NaCl + Na_2CO_3	1/8	10h ↗ 1100°C/48h ↘ 700°C/200h
Mn_2O_3			
$CoO_{1.32}$			**(5)**

Tableau 6.1 – Exemples des tentatives de synthèses réalisées par méthode de flux pour la formation des monocristaux de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$. Chaque tentative de synthèse a été refaite plusieurs fois en variant à chaque fois (i) le(s) précurseur(s) $Sr(OH)_2.\ 8H_2O$ par $SrCO_3$ et/ou Mn_2O_3 par MnO ou encore MnO_2, ou partir directement de la poudre synthétisée de $Sr_4CoMn_2O_9$, (ii) les proportions massiques des précurseurs et fondants, et (iii) la vitesse de descente en température de la réaction.

stœchiométrique puis mélangés avec du KOH et/ou K_2CO_3 (exemples de préparations (1), (2) et (3) dans le tableau). Le mélange "précurseurs-flux" a été ensuite placé dans un creuset en alumine et mis dans un four à moufle pour un cycle thermique indiqué dans le tableau 6.1. Dans tous les cas (mentionnés et non mentionnés dans le tableau), le mélange est très lentement refroidi à 300 °C, 900 °C ou encore 350 °C à une vitesse comprise entre 2 °C/h et 6 °C/h pour faire croître les monocristaux. Puis, il est de nouveau refroidi, généralement à 25 °C, mais de manière assez brutale.

Dans la majorité des cas, dès l'instant qu'on met le creuset dans l'eau chaude pour dissoudre le fondant, le manganèse s'oxyde rapidement sous forme de permanganate de potassium $KMnO_4$ (Mn^{7+}) (solution totalement violette). Le produit final récupéré se présente sous deux formes :

- soit uniquement de la poudre (pas donc des cristaux formés) ;
- soit de la poudre avec des cristaux, comme le montre par exemple la figure 6.1. Les deux sont majoritairement de la phase $Sr_5Co_4O_{12}$ ou encore $Sr_6Co_5O_{15}$.

Synthèses utilisant KCl et K_2CO_3 : Dans toutes les précédentes préparations pour la croissance monocristalline, il s'est avéré que le manganèse réagit rapidement avec les fondants KOH et K_2CO_3 seuls ou mélangés, ce qui ne permet pas la formation des cristaux de la phase

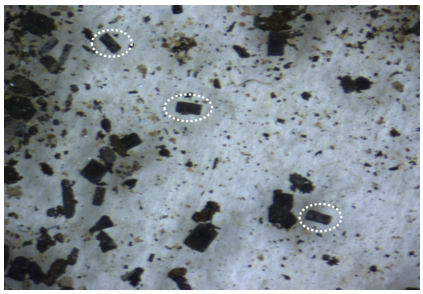


Figure 6.1 – Photographie d'un exemple de produit obtenu en utilisant le flux KOH. Il s'agit ici des cristaux (quelques uns encerclés), sous forme d'aiguilles, avec de la poudre.

$Sr_4CoMn_2O_9$. Nous avons alors choisi de refaire toutes les tentatives de synthèse, en utilisant des flux moins oxydants pour essayer d'incorporer le Mn dans la structure. Par exemple, nous avons remplacé le KOH par KCl, qui a été mélangé avec du K_2CO_3 (préparation (4) dans le tableau). Comme les précédents essais, deux formes du produit final ont été obtenues. Il s'agit de la poudre seule ou mélangée avec des cristaux. Ces derniers ont des formes d'aiguilles et de plaquettes [1] (voir Fig. 6.2). De plus, comme souvent lors des synthèses réalisées par méthode de flux, les préparations obtenues ne sont pas monophasées. La poudre et/ou les cristaux correspondent à la fois aux phases $SrMnO_3$ - 4H et $Sr_5Co_4O_{12}$.

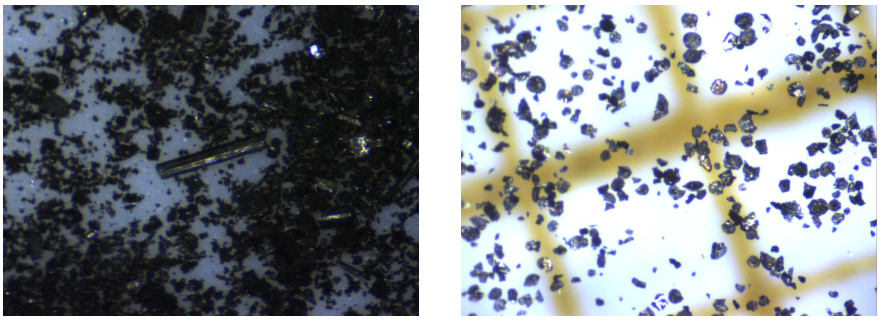


Figure 6.2 – Exemples des deux produits obtenus en utilisant le mélange KCl et K_2CO_3. Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles, mélangés avec de la poudre (à gauche), et des plaquettes (à droite).

Synthèses utilisant NaCl et Na_2CO_3 : Tous les différents essais décrits ci-dessus ont été refaits en utilisant le mélange de fondants NaCl et Na_2CO_3 (comme l'exemple (5) du tableau). Dans toutes les tentatives réalisées, l'oxydation du manganèse n'a pas été observée et seul un produit final a été récupéré. Il s'agit d'un mélange de poudre et de cristaux, bien brillants, majoritairement de la forme d'aiguilles (voir Fig. 6.3), et qui contiennent tous les éléments de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$.

Or, il faut préciser que seule la préparation (5) du tableau (avec exactement toutes les conditions mentionnées) a permis d'avoir plus de cristaux que de poudre, et ce pour une quantité de 5.5 g de NaCl et 2.5 g de Na_2CO_3. D'autres variations de cette proportion ont été également testées mais la quantité de poudre obtenue est toujours beaucoup plus importante que les cristaux. C'est pourquoi, uniquement les cristaux de la préparation (5) seront exploités dans la suite.

1. La forme obtenue des cristaux dépend des précurseurs de départ et la quantité pesée des flux KCl et K_2CO_3. Par exemple, la préparation (4) décrite dans le tableau nous a permis d'obtenir des aiguilles de cristaux pour un mélange de 5.5 g de KCl et 2.5 g de K_2CO_3. Pour un mélange des précurseurs $SrCO_3$, MnO_2 et $CoO_{1.32}$ avec 6.6 g de KCl et 1.4 g de K_2CO_3, des cristaux de la forme de plaquettes ont été obtenus.

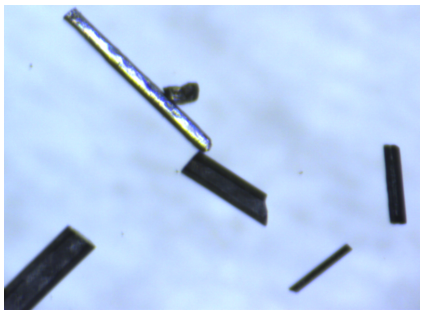


Figure 6.3 – Photographie de cristaux triés de la phase Sr-Co-Mn-O, obtenus par méthode de flux. Ici, il s'agit de la préparation (5) du tableau utilisant NaCl et Na_2CO_3 comme mélange de fondants.

Pour résumer, seuls les essais avec le mélange NaCl et Na_2CO_3 ont abouti à la formation des cristaux de tailles suffisantes pour la caractérisation physique et où les différents éléments de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$ sont présents. Cependant, avant toute réalisation de mesure physique, il convient de caractériser et déterminer avec précision la composition cationique de ces cristaux à l'aide des DRX et analyses MEB-EDS.

6.1.2 Caractérisation structurale par DRX

La caractérisation structurale des cristaux a été réalisée par DRX sur poudre à l'ambiante à partir de quelques cristaux triés, nettoyés et broyés. Le diagramme de diffraction obtenu, présenté sur la figure 6.4, montre la présence d'une phase hexagonale pure de type 2H.

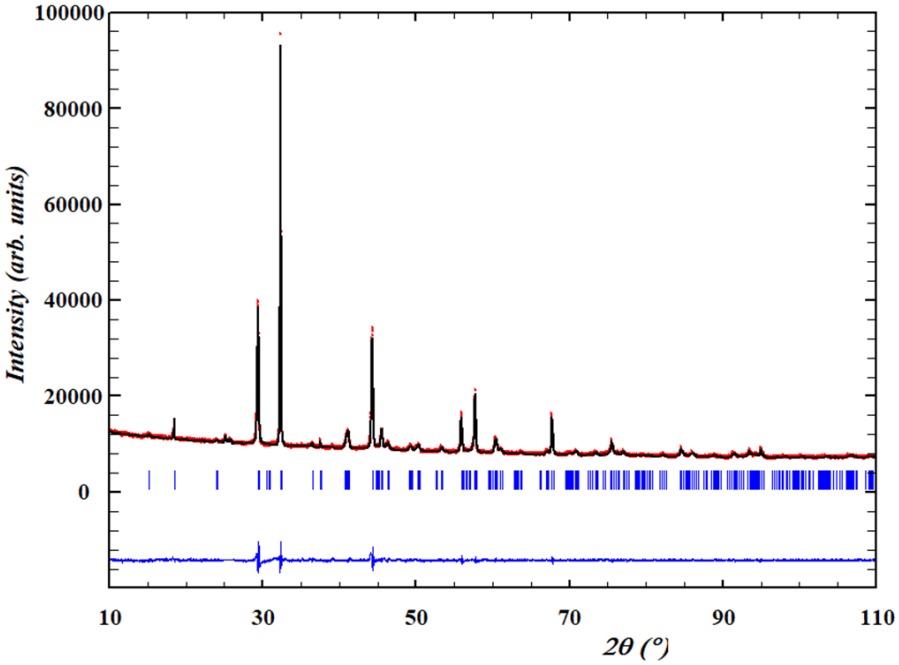


Figure 6.4 – Diagramme de diffraction des rayons X des cristaux, enregistré à température ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé par la méthode de Le Bail. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les positions des pics de Bragg sont marquées par des traits bleus verticaux.

L'échantillon appartient au groupe d'espace R-3m(00γ)0s et de paramètres de maille a = b = 9.577 Å et c_1 = 2.577 Å. Le vecteur d'incommensurabilité correspondant est γ = 0.6574 (<

2/3). À partir de la relation $X = 2\gamma$-1, nous pouvons déterminer la composition de l'échantillon. Il s'agit de la phase $Sr_{1.31}(TP_{0.31}Oh_{0.69})O_3$ où "TP" et "Oh" sont respectivement les prismes trigonaux et les octaèdres, dont nous ne savons pas s'ils sont occupés par les cations Co^{2+} et Mn^{4+} ou des sites vides. De toute façon, ces cristaux ne correspondent pas à la phase $Sr_{4/3}(CoMn)O_3$ recherchée.

6.1.3 Analyses MEB-EDS

Les monocristaux obtenus précédemment se présentent sous la forme de longues aiguilles, de couleur noire avec une base hexagonale. La taille moyenne de ces aiguilles s'échelonne entre 0.25 et 1.5 mm (voir Fig. 6.5). L'analyse de la composition cationique de ces cristaux a été réalisée comme décrit dans la section 4.2.3 du chapitre 4. Nous obtenons un rapport cationique Co/Mn = 0.39/0.61 (en "O_3"). La composition cationique ainsi obtenue présente une déviation par rapport à la composition recherchée.

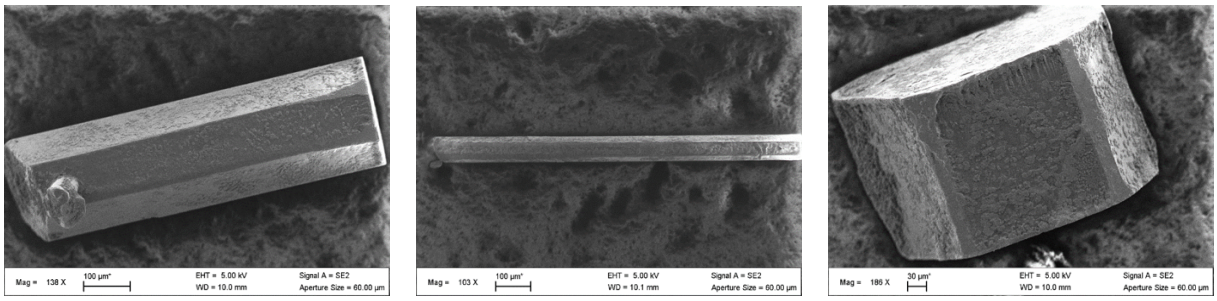


Figure 6.5 – Images MEB des monocristaux obtenus de la phase Sr-Co-Mn-O.

Un autre moyen permettant de vérifier l'excès du cobalt, présent dans la composition, est de réaliser une mesure de M(H).

6.1.4 Aimantation des cristaux

Des cristaux de différentes tailles et d'une quantité de 12.9 mg ont été d'abord préparés de la façon décrite dans le paragraphe 4.3.1. Ensuite, deux mesures de M(H) ont été réalisées à 2 K pour des cristaux orientés parallèlement (c // H), puis perpendiculairement ($c \perp H$) au champ magnétique appliqué, H.

Comme le montre la courbe obtenue de M(H) où c // H sur la figure 6.6, la valeur de la saturation de l'aimantation, M_{sat}, obtenue à 14 T, est de $\sim 0.8\ \mu_B$/f.u., nettement plus inférieure à celle attendue pour une configuration Co^{2+} en site prismatique (HS, $S = 3/2$), et pour laquelle l'aimantation théorique est entre 4 et 4.5 μ_B [10, 47, 48]. Cette différence énorme explique clairement que l'écart du rapport des cations Co/Mn, obtenu par EDS, impacte fortement les propriétés magnétiques. Cet effet peut s'expliquer par la modification de la description des chaînes le long de l'axe c. Cela signifie qu'il y a une possibilité que les prismes et les octaèdres ne soient pas occupés uniquement par les cations Co^{2+} et Mn^{4+}, mais probablement qu'il y a de nombreux cations Co^{3+} qui occupent les sites octaédriques (LS, $S = 0$).

Malgré cette possibilité, on voit un effet d'anisotropie sur les mesures de M(H) (M_{sat} de M(H) où c // à $H \simeq 3 \times M_{sat}$ de M(H) où $c \perp$ à H). Cela peut s'expliquer par la présence du Co^{2+} et/ou du Co^{3+} sur les sites prismatiques (ils sont donc magnétiques et contribuent à cet effet observé). De toute façon, nous nous sommes arrêtés assez vite dans l'exploration de

ces cristaux, car tous ces résultats nous confirment que nous n'avons pas la bonne composition recherchée.

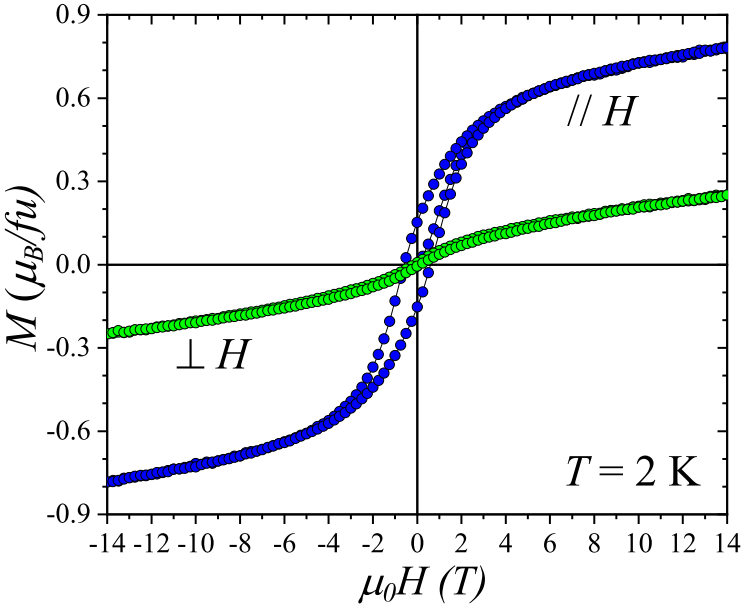


FIGURE 6.6 – Courbes d'aimantation en fonction du champ et à $T = 2$ K des cristaux, mesurées parallèlement (courbe bleue) et perpendiculairement (courbe verte) au champ magnétique appliqué H.

Pour conclure sur cette partie du chapitre, la maîtrise de la croissance cristalline de la phase x=0 n'a pas été aboutie, sur le délai raisonnable consacré à cette étude. Il s'avère que l'obtention des cristaux de cette phase avec exactement la bonne stœchiométrie est très difficile, voire impossible [2].

Pour toutes les raisons décrites ci-dessus, nous avons abandonné la synthèse monocristalline et exploré une nouvelle piste, qui consiste à aligner des grains sous champ, et qui fera l'objet du chapitre 8.

6.2 Étude des céramiques

Suite aux résultats obtenus pour la croissance monocristalline, une des alternatives consiste à synthétiser des céramiques de la phase x=0. Cette partie expose ainsi l'étude expérimentale que nous avons menée pour l'investigation des propriétés structurales et physiques d'un échantillon céramique. Elle se base principalement sur un composé commensurable ($\gamma = 2/3$), que nous avons réussi à synthétiser dans des conditions particulières. Dans un premier temps, nous décrivons ces conditions de synthèse et la caractérisation structurale de l'échantillon par DRX. Ensuite, nous caractérisons ses propriétés magnétiques, par la combinaison des deux techniques de mesures *ac* et *dc*, pour étudier l'effet de blocage et les comportements dynamiques de spins. Enfin, dans le but d'étudier l'ordre magnétique à longue distance et les corrélations de spins, des mesures de chaleur spécifique et de diffraction des neutrons seront exposées.

2. Des tentatives de synthèse des monocristaux de la même phase ont été aussi réalisées par la méthode four à image (non décrite dans ce manuscrit), en collaboration avec le laboratoire Warwick au Royaume-Uni, mais qui n'ont malheureusement pas abouti à la formation des cristaux.

6.2.1 Conditions de préparation de l'échantillon

L'échantillon céramique $Sr_4CoMn_2O_9$ étudié ici a été synthétisé par réaction chimique à l'état solide, décrite dans le paragraphe 4.1.1. Or, dans l'objectif de contrôler la stœchiométrie en oxygène présente dans le milieu réactionnel, nous avons utilisé un tube scellé. D'abord, le mélange des précurseurs a été préparé en proportion stœchiométrique en boîte à gants, et compacté ensuite sous forme de barreaux. Ces derniers ont été introduits dans un tube en quartz, dans lequel le vide est effectué par une pompe avant de le sceller. L'échantillon a subi trois échauffements successifs à 800 °C, 1000 °C et 1200 °C avant d'être enfin refroidi à 25 °C (voir schéma 6.7).

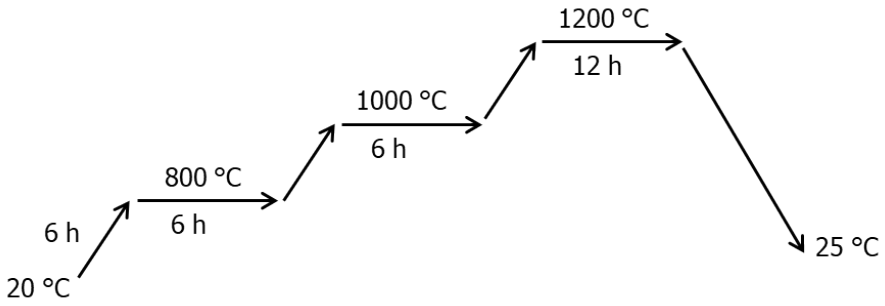


Figure 6.7 – Schéma du cycle thermique employé pour la synthèse de la céramique x=0 en tube scellé.

6.2.2 Analyse structurale par DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 6.8) sur poudre, obtenu à température ambiante, montre que l'échantillon synthétisé x=0 est bien cristallisé et il ne présente aucune trace d'impuretés.

À partir de l'ajustement de ce diagramme, nous obtenons les paramètres cristallographiques mentionnés dans le tableau 6.2 ci-dessous.

Groupe d'espace	P321
Paramètres de maille (Å)	a = 9.5825(6)
	c_1 = 2.5959(5)
	c_2 = 3.8939(3)
$\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$	

Tableau 6.2 – Données cristallographiques du composé x=0 commensurable.

Le rapport c_1/c_2 donne $\gamma = 2/3$, ce qui implique que le composé synthétisé est parfaitement commensurable. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (voir chapitre 5), cette commensurabilité se traduit par la périodicité infinie de 2Oh-1TP le long des chaînes 1D. La structure de ces chaînes est donnée sur la figure 6.9.

6.2.3 Magnétisme de x=0 commensurable

Dans ce paragraphe, nous exposons l'étude du magnétisme réalisée sur le composé commensurable x=0. Rappelons que les premiers travaux réalisés de la série d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$

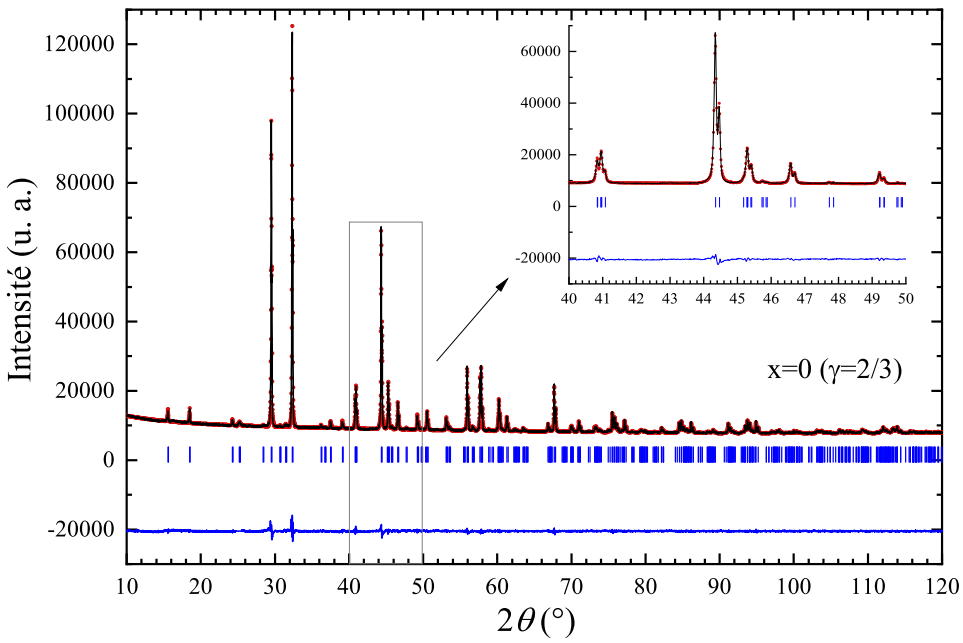


Figure 6.8 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé x=0 commensurable, enregistré à l'ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé par la méthode de Le Bail. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les traits bleus verticaux marquent les positions des pics de Bragg. L'inset présente un agrandissement de l'intensité des raies sur l'intervalle $40° \leqslant 2\theta \leqslant 50°$.

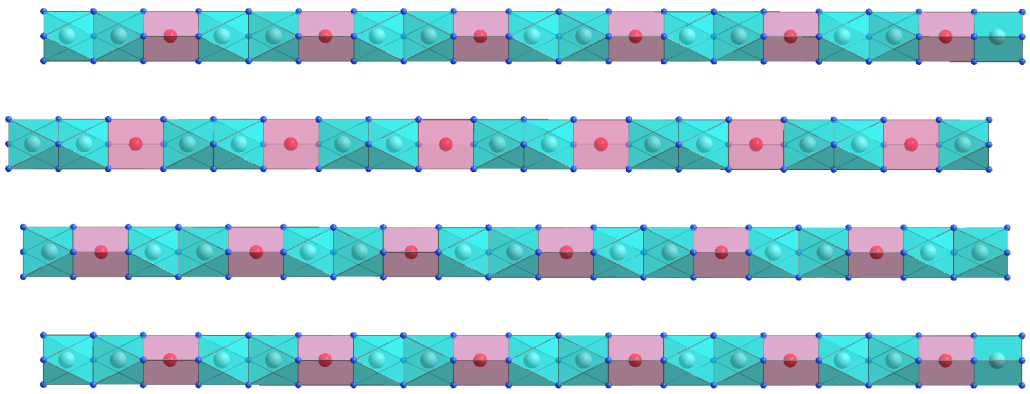


Figure 6.9 – Structure des chaînes commensurables du composé x=0. Les prismes trigonaux, occupés par les ions Co^{2+}, sont en rose et les octaèdres, occupés par les ions Mn^{4+}, sont en cyan. Les atomes d'oxygène sont en bleu.

n'ont pas pris en considération l'existence de l'incommensurabilité de ce système. À mon arrivée en thèse, l'un des objectifs était d'étudier de près l'influence de la (in)commensurabilité sur le magnétisme. Suite à l'obtention d'un composé commensurable, nous allons mettre l'accent sur la structure et regarder son effet sur les propriétés magnétiques, en établissant une comparaison avec ce qui a été publié dans [11], et résumé dans le chapitre 2.
Notons que toutes les mesures magnétiques décrites ici ont été effectuées sur le même échantillon x=0 ($\gamma = 2/3$), qui se présente sous la forme d'un barreau, de masse $m = 0.148$ g et de masse molaire $M = 663.3$ g/mol.

6.2.3.1 Aimantation en fonction du champ

Sur la figure 6.10 est représenté le cycle d'hystérésis de x=0 ($\gamma = 2/3$) obtenu à $T = 2$ K. On retrouve finalement une forme similaire au M(H) du premier composé x=0 investigué dans la précédente étude (voir paragraphe 2.3.2 du chapitre 2). Cela signifie qu'on obtient une aimantation rémanente ($M_{rem} \sim 0.3$ μ_B/f.u.), un champ coercitif ($H_{coer} \sim \pm$ 0.75 T), et une saturation de l'aimantation à 14 T ($M_{sat} \sim 2$ μ_B/f.u.) compatible avec l'aimantation portée par le cation Co^{2+} dans une configuration ↑↓↑.

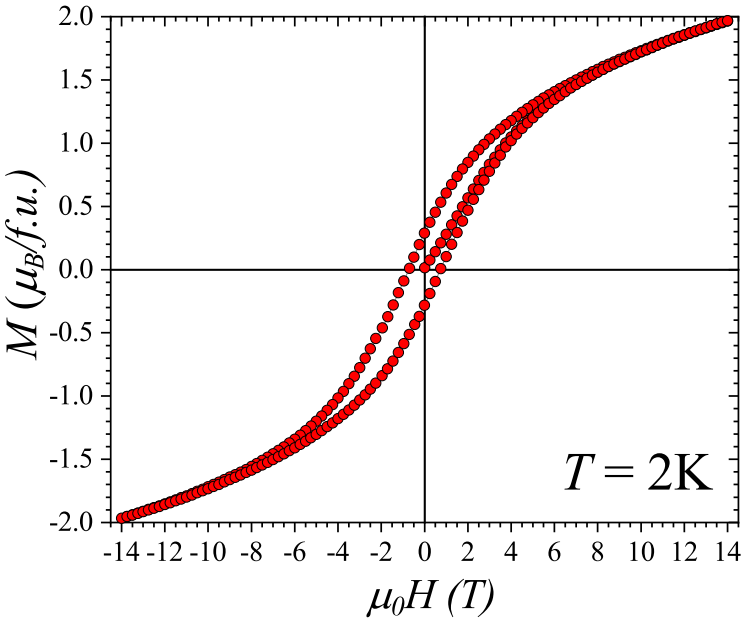


FIGURE 6.10 – Aimantation en fonction du champ du composé x=0 commensurable, enregistrée à 2 K.

6.2.3.2 Relaxation de l'aimantation : Compétition entre les processus SCM et SIM

Le comportement dynamique de spins de x=0 commensurable a été étudié par des mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température à fréquence fixe, et de la fréquence à des températures constantes, représentées sur les figures 6.11 et 6.12, respectivement.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, on retrouve les deux processus de dynamique de spins pour le composé x=0 ; c'est-à-dire :

— Le SCM, caractérisé par un grand pic, dont la position à la température de blocage (T_b) se décale vers les basses températures au fur et à mesure que la fréquence diminue (courbes (a) et (b) de la Fig. 6.11).

— Le processus SIM, caractérisé par une bosse à basse température, de plus en plus prononcée quand la fréquence augmente (Fig. 6.11 (a), en cercle noir) et un pic, bien formé, en χ''_{ac} (Fig. 6.11 (b)).

Ces deux régimes dynamiques peuvent également être observés sur les courbes de $\chi_{ac}(f)$, comme l'illustre la figure 6.12. À titre d'exemple, sur l'intervalle de fréquence 10^{-1} Hz - 10^4 Hz et à température fixe $T = 6$ K (voir Fig. 6.13), deux maximums en χ''_{ac} sont observés aux fréquences $f_{max_1} \simeq 1.45$ Hz et $f_{max_2} \simeq 6551$ Hz, mettant bien en évidence les mécanismes SIM (marqué par $\boxed{1}$ sur la figure 6.13) et SCM ($\boxed{2}$).

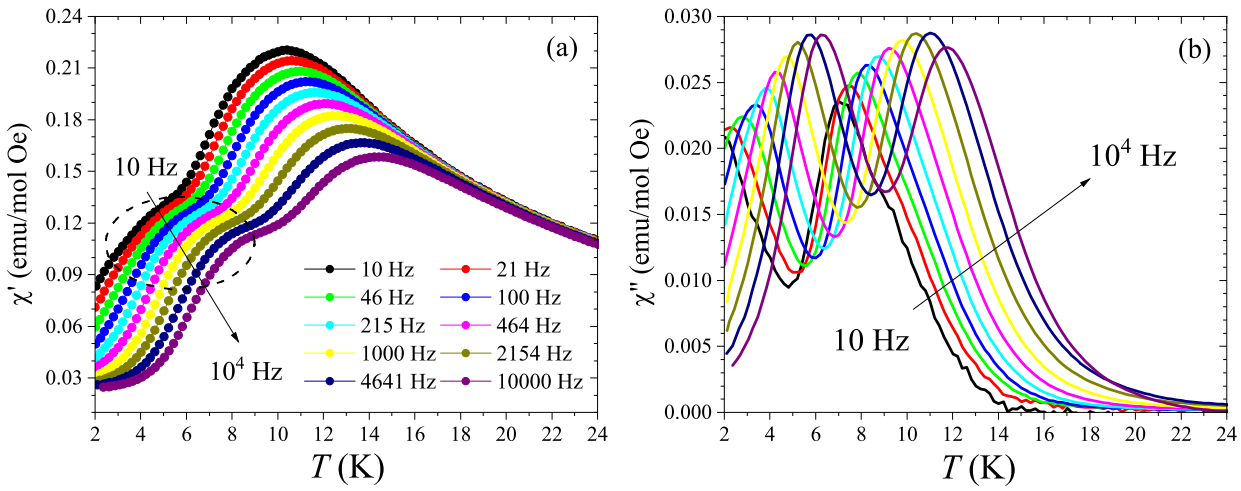


FIGURE 6.11 – Courbes de susceptibilité magnétique en phase ((a)) et en quadrature de phase ((b)) du composé x=0 commensurable en fonction de la température et pour 10 fréquences fixes (f = 10, 21, 46, 100, 215, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz). Le cercle pointillé noir caractérise le processus SIM très marquant au sein de ce composé (voir texte).

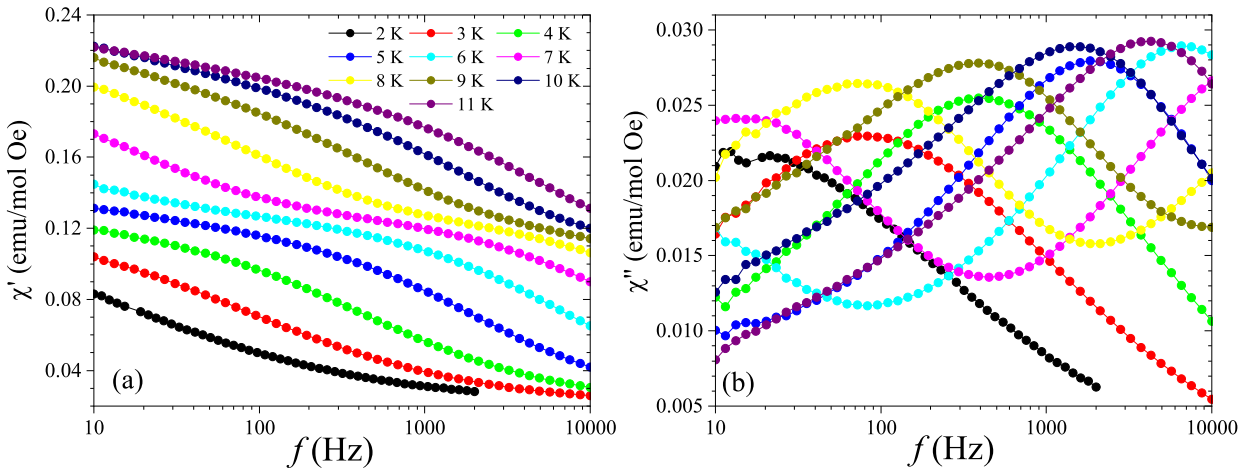


FIGURE 6.12 – Courbes de susceptibilité magnétique alternative du composé x=0 commensurable en fonction de la fréquence et pour des températures allant de 2 K à 11 K (T = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 K).

Or, en toute première approximation, la manifestation du comportement SIM par rapport au SCM est plus importante, ce qui est différent du cas du premier composé x=0 étudié (voir paragraphe 2.3.1). Dans le cas présent, on attend à ce que l'évolution du SCM soit beaucoup plus remarquable que le SIM, puisqu'il s'agit d'un composé x=0 commensurable et que les chaînes sont infinies le long de l'axe c. Cela peut s'expliquer probablement par un lien entre la structure et le magnétisme. Nous reviendrons sur ce point dans la dernière partie de ce chapitre, où nous allons essayer d'étudier l'influence de la commensurabilité sur les propriétés magnétiques.

L'évolution du temps de relaxation des spins τ en fonction de $1/T$ est représentée sur la figure 6.14.

La courbe $\tau(1/T)$ suit une loi d'Arrhénius, de la forme $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$ aux hautes températures. De cet ajustement, nous obtenons les paramètres $\tau_0 \sim 10^{-10}$ s et $\Delta \sim 118.5$ K. Ces deux valeurs sont proches de la littérature pour un matériau SCM, impliquant du Co^{2+}. Toutefois,

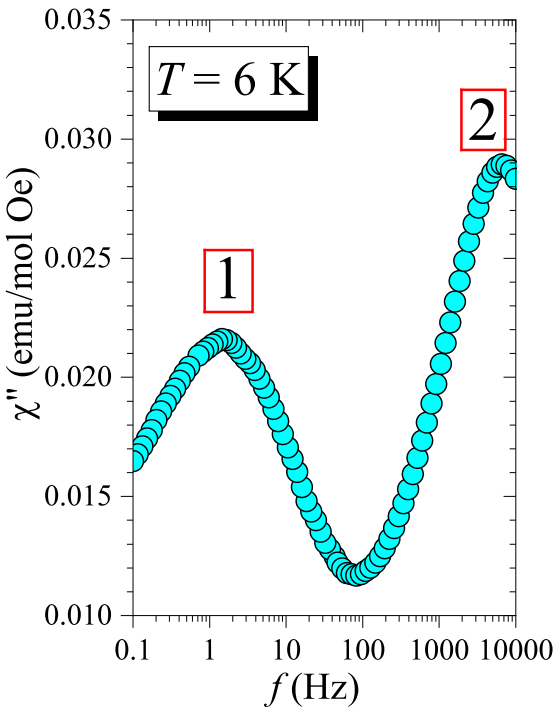


Figure 6.13 – Partie imaginaire de la susceptibilité alternative à $T = 6$ K pour le composé x=0 commensurable. Les numéros 1 et 2 marquent les positions des pics caractérisant les processus SIM et SCM respectivement (voir texte).

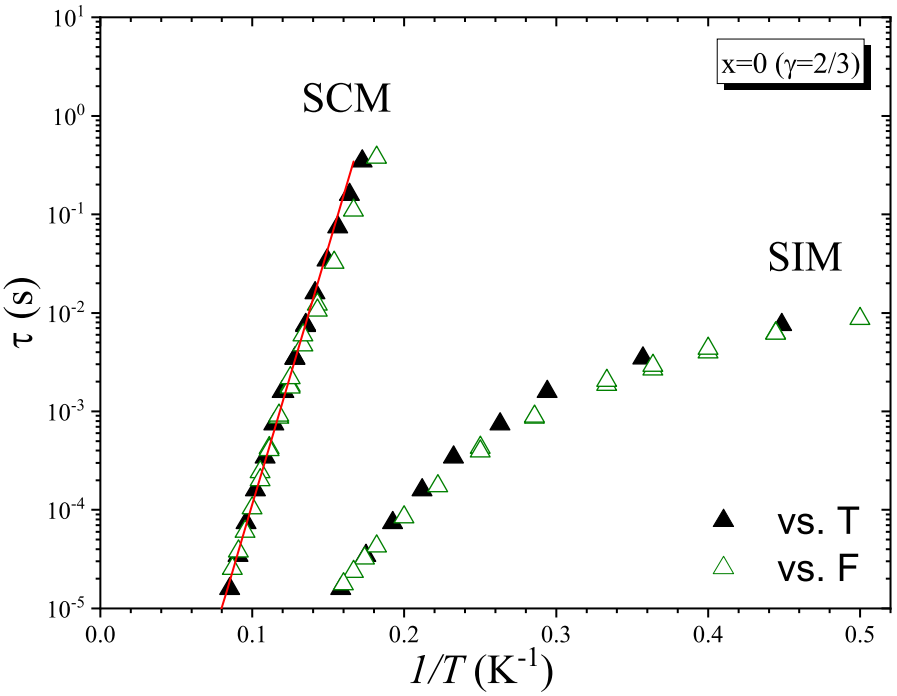


Figure 6.14 – Temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température, $1/T$, du composé x=0 commensurable ($\gamma = 2/3$). Les triangles noirs remplis et verts vides sont les positions maximales des pics à partir des données de $\chi''_{ac}(T)$ et $\chi''_{ac}(f)$ respectivement. La ligne continue en rouge marque l'ajustement du régime SCM en utilisant la loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$.

nous remarquons que la valeur de Δ obtenue est inférieure au premier composé x=0 étudié, où Δ vaut $\sim$ 167 K.

6.2.3.3 Effet de blocage de spins

La figure 6.15 illustre l'évolution de la susceptibilité *dc* en modes ZFC et FC du composé x=0 en fonction de la température et à champ fixé à 0.1 T.

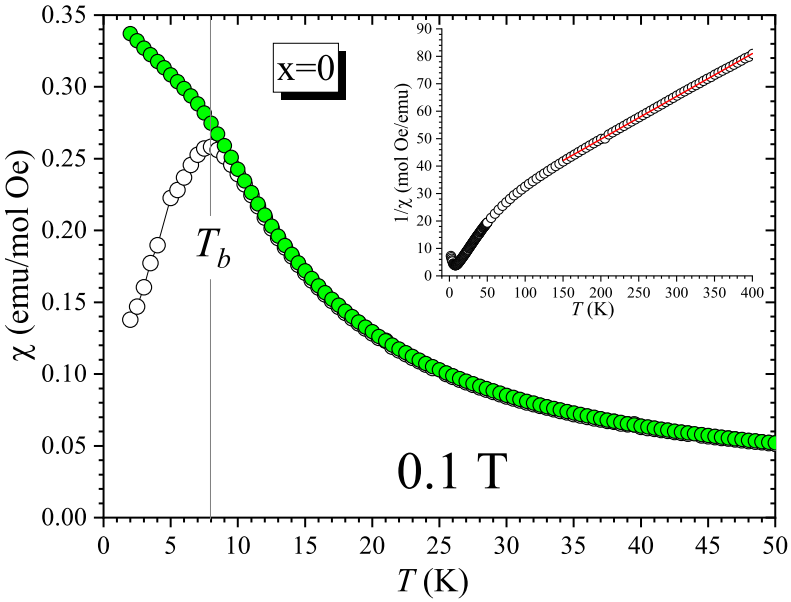


FIGURE 6.15 – Évolution de la susceptibilité statique $\chi_{dc}(T)$ en modes ZFC (cercles noirs vides) et FC (cercles verts remplis) à 0.1 T du composé x=0 commensurable. La température de blocage T_b est marquée par la ligne noire continue (à 8 K). En inset, l'inverse de la courbe de χ_{dc} en mode ZFC en fonction de la température. La ligne rouge correspond à un ajustement Curie-Weiss du domaine paramagnétique (150 K - 400 K).

Les deux courbes ZFC et FC se superposent jusqu'à atteindre $T_b = 8$ K, température de blocage. Au dessous de cette température, une divergence des deux courbes est observée, indiquant une irréversibilité magnétique à basse température : la courbe ZFC continue à diminuer au fur et à mesure que la température baisse, quant à la courbe FC, elle continue à augmenter. Ce comportement est identique avec ce qui a été observé au sein du premier composé x=0 étudié.

L'inverse de cette susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss à des températures supérieures à 150 K (Inset de la figure 6.15). Après soustraction de la contribution diamagnétique ($\chi_{dia} \simeq$ -2.12 10^{-4} emu/mol), le moment paramagnétique effectif, calculé à partir de la pente, est de 7.14 μ_B, valeur en accord avec la configuration Mn^{4+} en coordination octaédrique (3.87 μ_B) et Co^{2+} dans un environnement prismatique (4.9 μ_B) [3]. L'extrapolation de la température de Curie-Weiss à une valeur de susceptibilité magnétique nulle donne θ = -119 K, qui indique clairement que des interactions de types antiferromagnétiques qui dominent dans les chaînes aux hautes températures.

6.2.4 Mesures de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique, représentée sur la figure 6.16, a été enregistrée en fonction de la température et à champ magnétique nul pour le composé commensurable $Sr_4CoMn_2O_9$ (courbe en rouge).

3. Pour $Co^{2+}Mn_2^{4+}$, le moment paramagnétique effectif est donné par : $\mu_{eff}^2 = \mu_{eff}(Co^{2+})^2 + 2 \times \mu_{eff}(Mn^{4+})^2$. Pour une valeur théorique de $\mu_{eff}(Mn^{4+}) = 3.87\ \mu_B$ et une valeur expérimentale de $\mu_{eff}(Co^{2+})$ de 4.9 μ_B, on attend à ce que μ_{eff} soit de l'ordre de 7.3 μ_B.

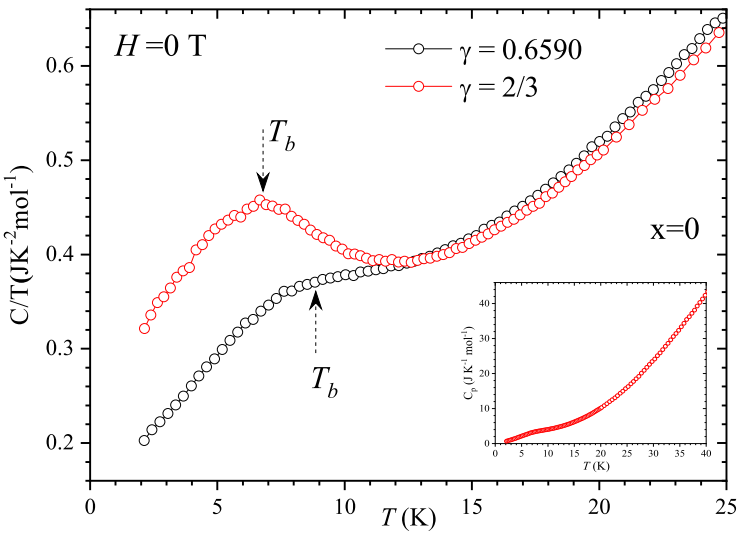


Figure 6.16 – Courbes de C/T en fonction de la température des deux composés x=0 commensurable (γ=2/3 et en rouge) et incommensurable ($\gamma = 0.6590$ et en noir), enregistrées à champ magnétique nul et montrant des anomalies à la température de blocage T_b. L'inset montre la courbe de $C_p(T)$ du composé commensurable.

Cette courbe montre une anomalie bien visible à basse température. Elle ne peut pas être reliée à une mise en ordre magnétique à longue distance, car elle n'en a pas la forme (ce que nous montrerons également par diffraction des neutrons dans le paragraphe suivant). Par ailleurs, cette anomalie ne correspond pas à celle attendue pour un composé Ising 1D $S = 1/2$ (forme Schottky). Nous suggérons qu'elle soit plutôt liée au blocage car elle apparaît à la température de blocage $T_b \sim 8$ K (voir Fig. 6.17), ce qui a été aussi observé sur les données de la $C_p(T)$ d'un composé x=0 incommensurable ($\gamma = 0.6590$) (courbe noire) où l'anomalie se produit exactement à la T_b (voir Fig. 6.18). Ce point devra être investigué plus en détails.

6.2.5 Diffraction des neutrons sur poudre

Pour asseoir l'absence de LRO dans $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0), une étude par diffraction des neutrons sur poudre a été entreprise. Dans ce contexte, deux expériences ont été effectuées en utilisant les spectromètres G4.1 et D7.

Ces données ont été recueillies sur deux composés x=0 différents, présentant deux valeurs de γ très proches et légèrement incommensurables ($\gamma = 0.6578$ pour x=0 de G4.1 et $\gamma = 0.6569$ pour x=0 de D7). Or, il convient de préciser que les données obtenues des deux instruments sont applicables à un composé x=0 commensurable car leurs propriétés physiques sont très proches.

6.2.5.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée

Nous avons réalisé des mesures de diffraction des neutrons sur poudre ($\gamma = 0.6578$) en utilisant l'instrument G4.1 du LLB [4]. Cet instrument, décrit dans la section 4.4, est particulièrement bien adapté pour sonder un éventuel ordre magnétique à longue portée dans les systèmes magnétiques.

La figure 6.19 nous montre une parfaite superposition de tous les diagrammes, enregistrés à cinq températures différentes pour une longueur d'onde $\lambda = 2.426$ Å. La différence entre les

4. Mesures réalisées par Françoise Damay.

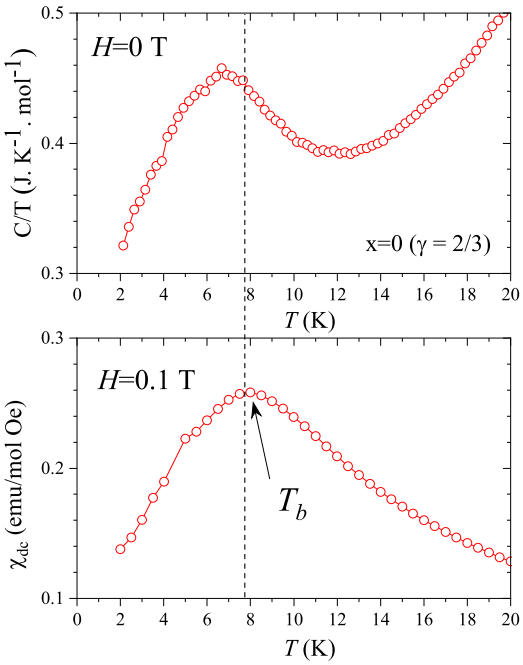


FIGURE 6.17 – Courbes de C/T à champ nul et de χ_{dc} en mode ZFC à 0.1 T en fonction de la température du composé commensurable x=0 (γ = 2/3). L'anomalie observée en C/T est plutôt reliée au blocage de spins observé sur les données de χ_{dc}. La température de blocage est notée T_b.

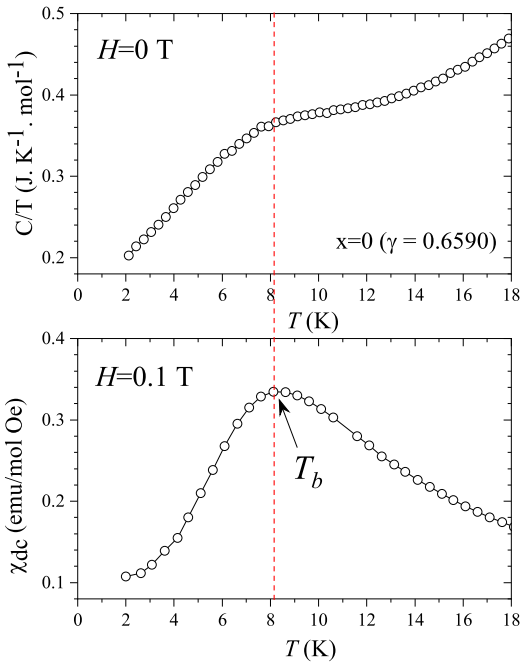


FIGURE 6.18 – Courbes de C/T à champ nul et de χ_{dc} en mode ZFC à 0.1 T en fonction de la température du composé incommensurable x=0 (γ = 0.6590). L'anomalie observée en C/T est plutôt reliée au blocage de spins observé sur les données de χ_{dc}. La température de blocage est notée T_b.

diagrammes à 1.5 K (la plus basse enregistrée) et 40 K (la plus haute) ne révèlent pas de pics de Bragg magnétiques, démontrant ainsi l'absence de tout signe d'ordre magnétique à longue distance (voir Fig. 6.20).

6.2.5.2 Analyse des corrélations de spins

Notre expérience de diffraction des neutrons polarisés sur l'instrument D7 a été réalisée sur un échantillon x=0 sous forme de poudre (de masse m = 8.2 g). Les données ont été collectées à quatre températures différentes (1.6, 12, 40 et 80 K), avec une longueur d'onde fixée à λ = 3.14 Å. Après l'étalonnage, toutes les données ont été corrigées par la contribution de la boîte vide, mesurée au préalable, et renormalisées par rapport aux intensités de diffusion du vanadium, précédemment enregistrées. En utilisant l'analyse de polarisation tri-axiale (XYZ), il nous est possible de séparer sans ambiguïté le signal magnétique, qui nous intéresse, des autres signaux (nucléaire cohérent, incohérent isotopique et incohérent de spin) [67].

Les signaux obtenus, représentés sur la figure 6.21, montrent la présence d'une contribution magnétique faible pour les 4 températures étudiées (courbes en rouge). Cependant, l'évolution de ces signaux magnétiques en fonction de la température semble être significative.

L'ajustement de ces données expérimentales a été réalisé par la méthode inverse Monte-Carlo (Reverse Monte-Carlo, en anglais) [69] en utilisant le programme SPINVERT [68, 70] (voir paragraphe 4.4 du chapitre 4).

Comme indiqué sur la figure 6.22, plusieurs tentatives d'affinement ont été réalisées : nous avons d'abord utilisé un modèle d'Ising où les moments magnétiques sont orientés le long de

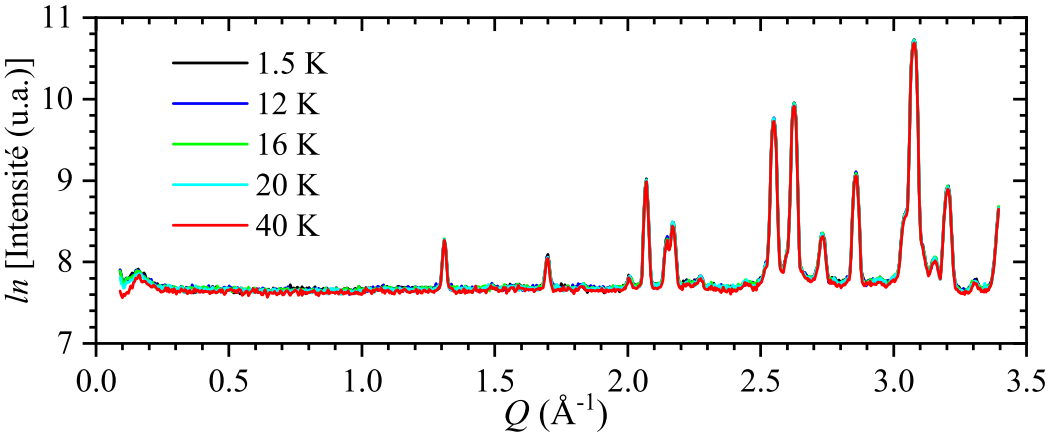


Figure 6.19 – Diagrammes de diffraction des neutrons de x=0 obtenus à 1.5, 12, 16, 20 et 40 K en utilisant l'instrument G4.1 : il n'y a pas d'apparition de pics de Bragg d'origine magnétique jusqu'à la température 40 K.

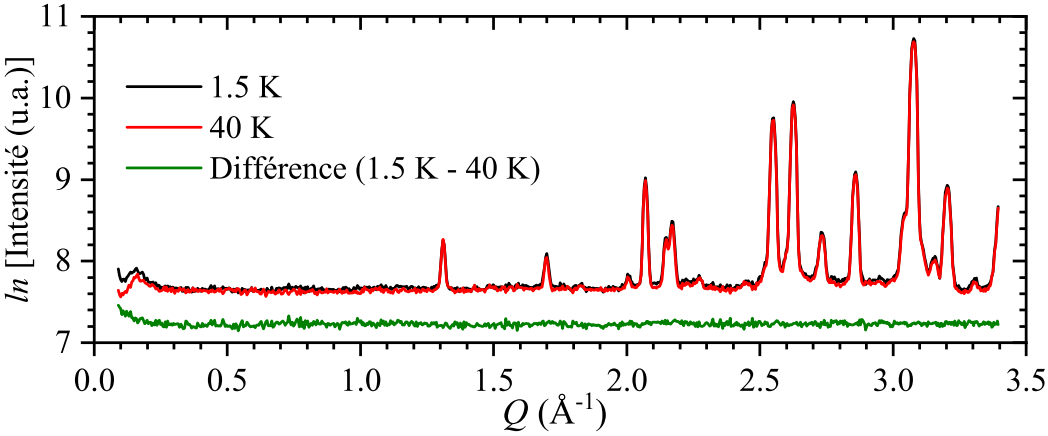


Figure 6.20 – Différence entre les diagrammes de diffraction des neutrons (en vert), obtenue à partir des diagrammes enregistrés à 1.5 K (en noir) et 40 K (en rouge).

l'axe c (axe des chaînes), ce qui nous a permis d'obtenir un bon ajustement de nos données expérimentales (Fig. 6.22 (a)). Par contre, dans le cas où les moments sont dans la direction a (Ising le long de a) ou encore dans le plan (a, b) (XY) (Figs. 6.22 (b) et (d)), le modèle n'est pas du tout cohérent avec les mesures. D'un autre côté, l'utilisation du modèle de Heisenberg, où les degrés de liberté des moments sont repartis aléatoirement, les signaux magnétiques semblent également être bien ajustés (Fig. 6.22 (c)).

Cette situation est résumée sur la figure 6.23. On observe que le niveau de désaccord entre l'ajustement et les données expérimentales, χ^2, tend vers 1 beaucoup plus rapidement avec un modèle d'Ising le long de c qu'un modèle de Heisenberg, mais tous les deux se rejoignent quand le nombre de déplacement par spin augmente. En revanche, χ^2 est très loin de 1 pour le modèle d'Ising le long de l'axe a ou dans le plan (a, b).

Pour déterminer les corrélations magnétiques au sein du composé x=0, nous avons choisi d'analyser les contributions magnétiques à l'aide du modèle d'Ising le long de l'axe c (courbes noires sur la figure 6.21). Sur la figure 6.24 sont représentées les fonctions des corrélations de spins radiales <S(0).S(r)> pour chaque température étudiée.

Précisons d'abord que les barres d'erreurs mentionnées sur cette figure et pour toutes les

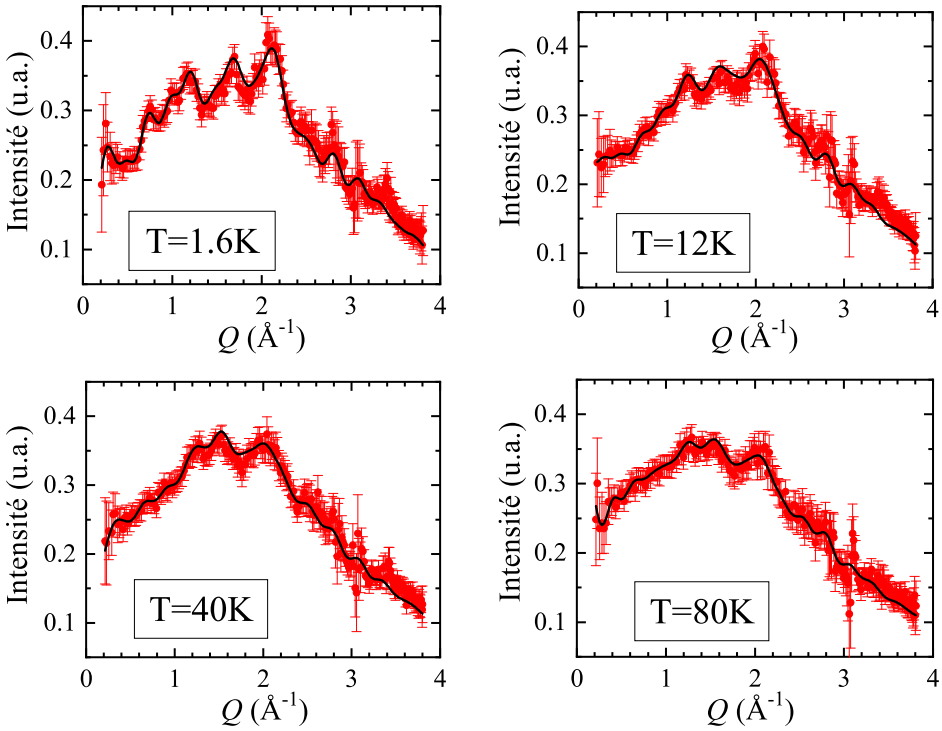


FIGURE 6.21 – Mesures de diffraction neutronique effectuées sur l'instrument D7 à quatre températures différentes (1.6, 12, 40 et 80 K) du composé x=0 : l'intensité du signal magnétique est en rouge. Les courbes noires montrent les affinements Monte-Carlo inverse (RMC) réalisés en utilisant un modèle d'Ising (le long de l'axe c) à l'aide du programme SPINVERT [70].

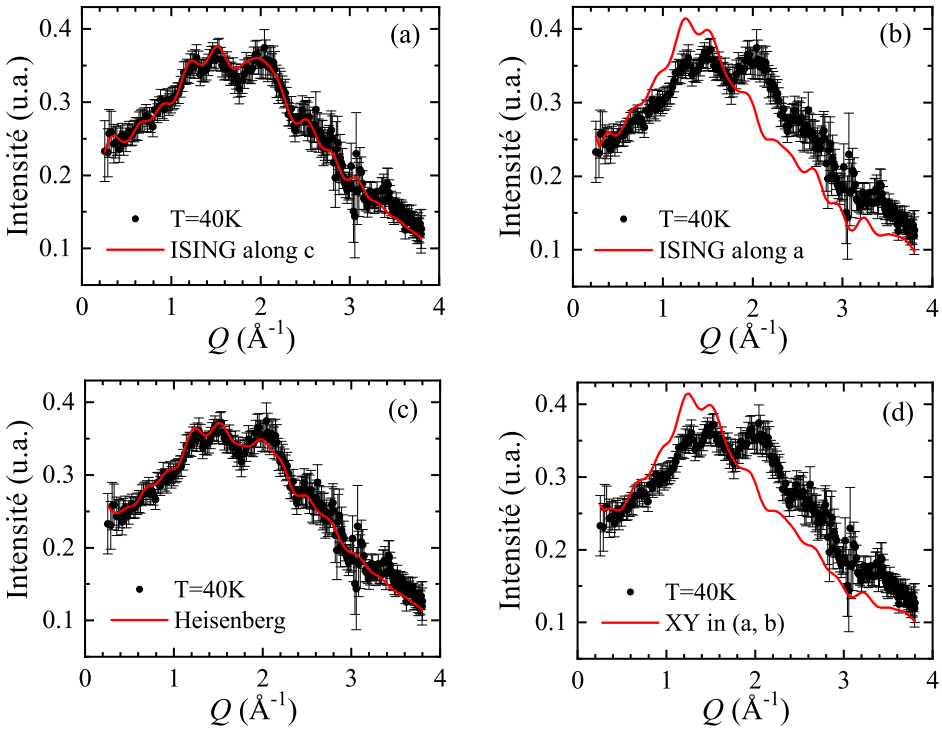


FIGURE 6.22 – Essais d'affinement du signal magnétique obtenu à 40 K (en noir). Les courbes en rouge montrent les affinements réalisés à l'aide d'un modèle d'Ising le long de l'axe c (a), un modèle d'Ising le long de l'axe a (b), un modèle de Heisenberg (c) et dans le plan (a, b) (d).

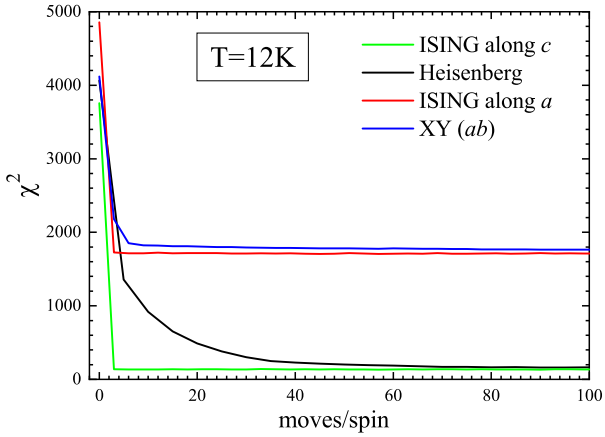


Figure 6.23 – Niveau de désaccord entre l'affinement et les données expérimentales en fonction du nombre de déplacement par spin (voir paragraphe 4.4 du chapitre 4). Ici, l'exemple est donné pour une température fixée à 12 K.

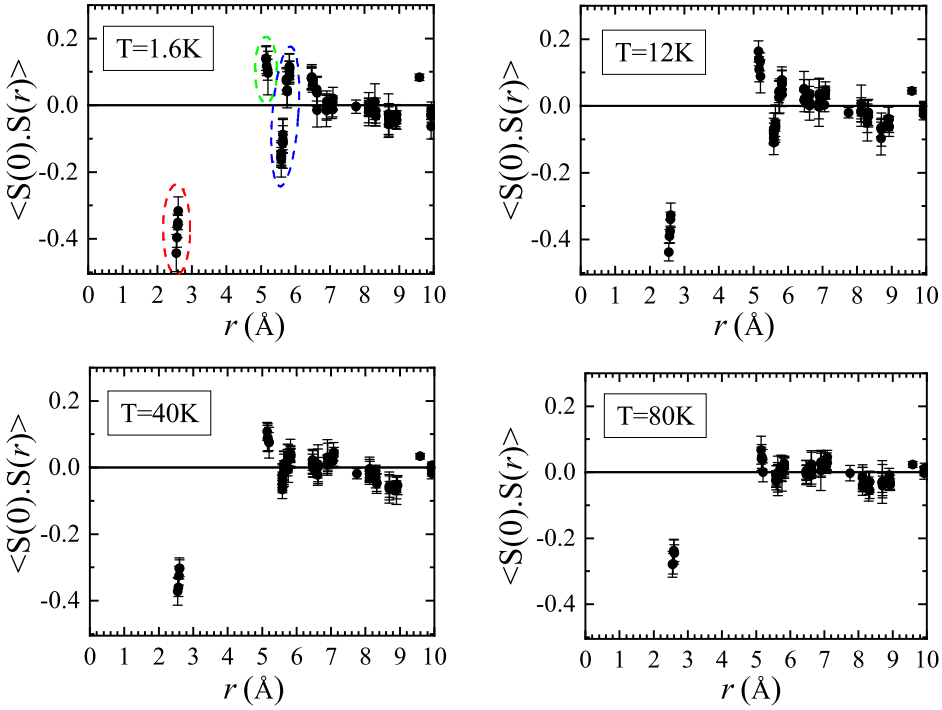


Figure 6.24 – Évolution des corrélations de spins en fonction de la température dans le composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Les cercles en pointillés rouge et vert indiquent respectivement les corrélations AF et F intra-chaînes (le long de l'axe c). Le cercle en bleu montre les corrélations inter-chaînes F/AF qui disparaissent à 80 K.

températures sont dues au fait que l'on analyse les résultats de plusieurs simulations RMC (réalisés par SPINVERT). Ensuite, on voit que les corrélations premiers-voisins intra-chaînes (marquées par un cercle pointillé rouge sur la figure 6.24) sont antiferromagnétiques le long de l'axe c. Ces corrélations sont de moins en moins importantes au fur et à mesure que la température augmente. À 1.6 K et 12 K, on observe des faibles corrélations seconds-voisins intra-chaînes de type ferromagnétiques, qui diminuent en fonction de la température et s'annulent quasiment à 80 K (en cercle pointillé vert). À cette haute température, les corrélations inter-chaînes (AF ou F, en fonction des distances cationiques) disparaissent (en cercle pointillé bleu).

Les figures 6.25 et 6.26 illustrent en clair les différentes corrélations magnétiques intra-chaînes et inter-chaînes discutées.

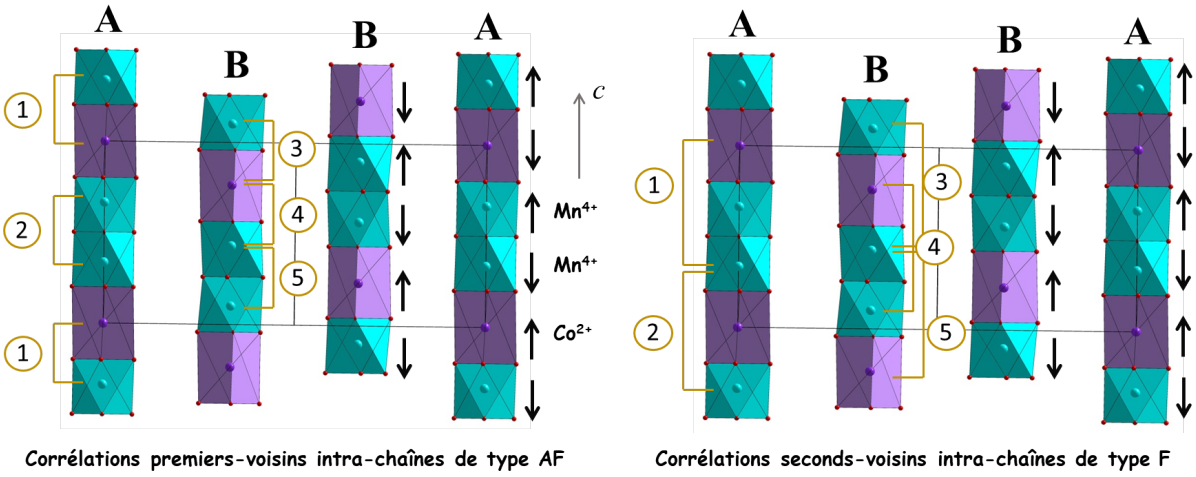


FIGURE 6.25 – Corrélations intra-chaînes au sein du composé x=0 : À gauche, les corrélations premiers-voisins intra-chaînes de type AF (marquées par un cercle pointillé rouge sur la figure 6.24). Cinq distances sont possibles : deux distances différentes dans les chaînes A (notées ① et ②) et 3 dans les chaînes B (③, ④ et ⑤). À droite, les corrélations seconds-voisins intra-chaînes de type F (marquées par un cercle pointillé vert sur la Fig. 6.24). Il existe 5 distances possibles le long des chaînes (2 distances différentes dans les chaînes A et 3 distances dans B). Dans les deux cas, les chaînes d'octaèdres (en turquoise) et de prismes trigonaux (en violet) sont le long de l'axe c, et les spins sont schématisés par des flèches noires.

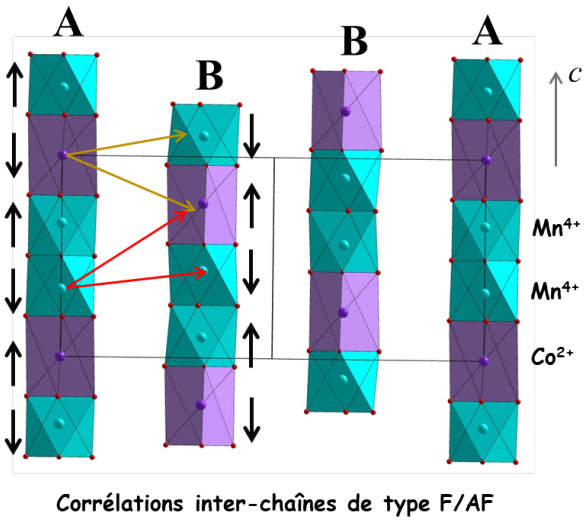


FIGURE 6.26 – Corrélations inter-chaînes de type F ou AF (en fonction de la distance cationique), marquées par un cercle pointillé bleu sur la figure 6.24. Pour les deux types de corrélations, il y a au moins 20 distances inter-chaînes. Quatre exemples de ces distances sont représentés sur cette figure (flèches rouges et marrons). Les flèches rouges indiquent les distances inter-chaînes Mn(A)-Co(B) et Mn(A)-Mn(B), et les flèches marrons montrent les distances entre Co(A)-Mn(B) et Co(A)-Co(B). Les flèches noires marquent la répartition des spins. Les Co et Mn sont en violet et turquoise respectivement.

Par conséquent, les données de diffraction neutronique de G4.1 et D7 décrites ci-dessus confirment d'une part l'absence de LRO dans $Sr_4CoMn_2O_9$ puisqu'il n'y a pas de réflexions

magnétiques, et d'autre part elles mettent en évidence des corrélations principalement antiferromagnétiques intra-chaînes le long de l'axe c.

Pour conclure sur cette partie, l'étude du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ montre une coexistence des régimes dynamiques de relaxation SIM et SCM avec l'absence de tout signe de LRO. Cependant, une dépendance en γ des propriétés magnétiques est observée. Nous allons donc essayer de traiter ce lien entre la structure et le magnétisme dans le paragraphe suivant.

6.3 Influence de l'incommensurabilité sur le magnétisme

L'un des enjeux de cette thèse est de pouvoir étudier et comprendre le lien entre la structure cristallographique et les propriétés physiques du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. Cette étude concerne en particulier l'influence de l'incommensurabilité de l'oxyde $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) sur le magnétisme. Nous avons constaté, à partir des différents composés x=0 avec des valeurs de γ différentes, que les propriétés magnétiques évoluent avec le vecteur d'incommensurabilité γ. Sur la figure 6.27, on voit par exemple l'évolution de $\chi''_{ac}(T)$ à la fréquence 10^4 Hz pour quatre composés x=0, synthétisés dans des conditions différentes (voir tableau 6.3).

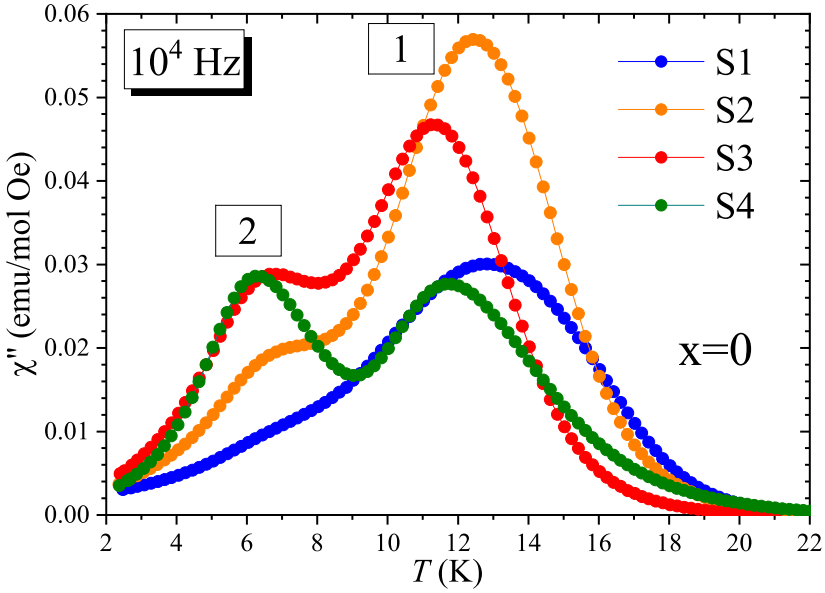


Figure 6.27 – Évolution de la susceptibilité $\chi''_{ac}(T)$ à 10^4 Hz pour quatre différents composés x=0, de références S1, S2, S3 et S4. Leur valeurs de γ sont regroupées dans le tableau 6.3. Les numéros "1" et "2" marquent les deux réponses dynamiques SCM et SIM respectivement (voir texte).

Ces courbes de χ''_{ac} montrent un changement des forme, largeur et position des pics, au fur et à mesure que la valeur de γ augmente.

En effet, quand le composé est "très" incommensurable (cas du S1 où $\gamma = 0.6489$), la signature SIM (comportement 2 sur la figure) est marquée par une anomalie moins visible à basse température. Lorsque γ augmente, cette anomalie devient un pic, de plus en plus bien pointu et qui se décale vers les basses températures. Cette tendance d'évolution est aussi la même pour le processus SCM (comportement 1) : les pics deviennent moins larges quand γ augmente et, a priori, légèrement décalés.

Cependant, nous ne pouvons pas tirer des conclusions sur cette observation car tous ces composés sont d'origines différentes. Même si nous ne savons pas très bien quels autres paramètres

Échantillon	Traitement thermique	Valeur de γ	Nombre d'unités adjacentes n
S1	1250 °C (48h)	0.6489	3
S2	1275 °C (24h)	0.6578	6
S3	1375 °C (24h)	0.6622	12
S4	1200 °C (12h)	2/3	∞

TABLEAU 6.3 – Température du dernier traitement thermique, valeur du vecteur d'incommensurabilité γ et nombre d'unités adjacentes n de chaque composé x=0 (référencés S1, S2, S3 et S4).

pourraient avoir un impact sur les signatures magnétiques, les difficultés de reproductibilité auxquelles nous avons été confrontées indiquent que les conditions de préparation peuvent avoir un impact notable sur les réponses magnétiques. Ceci est illustré par l'exemple donné sur la figure 6.28.

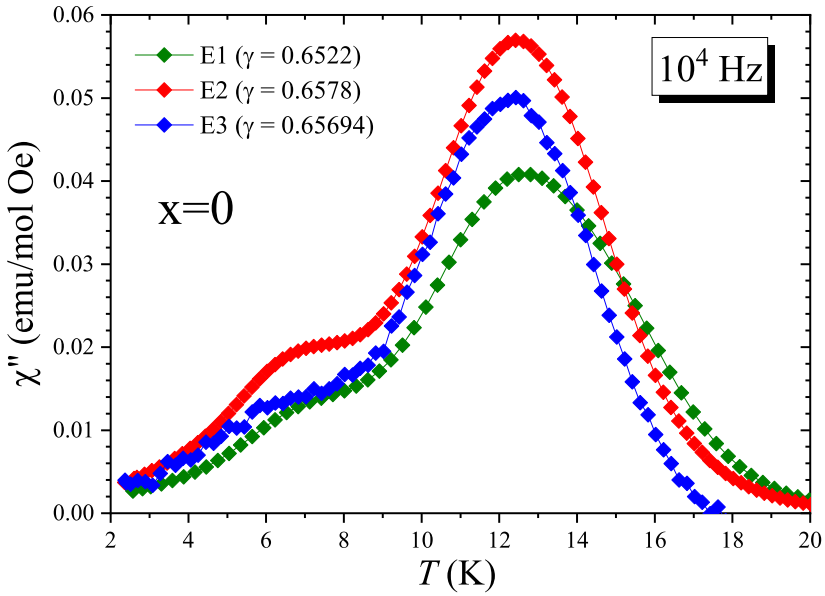


FIGURE 6.28 – Évolution de la susceptibilité $\chi''_{ac}(T)$ à 10^4 Hz pour trois composés x=0 préparés dans les mêmes conditions de synthèse (1275 °C/24 h et sous air). Ces échantillons de référence E1, E2 et E3 ont des valeurs de γ égales à 0.6522, 0.6578 et 0.65694, respectivement. Ils correspondent à des composés incommensurables ($\gamma < 2/3$).

Ces trois composés ont été préparés séparément mais de la même façon, et ont subi le même traitement thermique (1275 °C/24 h sous air). Par contre, la valeur de γ obtenue est légèrement différente et le comportement magnétique observé n'est pas le même. Par conséquent, nous sommes assez prudents pour extraire des conclusions sur le rôle joué par γ à partir d'une série d'échantillons préparés de façon différente.

C'est dans ce contexte que nous avons mené une étude pour établir ce lien entre l'incommensurabilité et le magnétisme tout en partant d'un même lot de poudre x=0 (à partir d'une même synthèse "mère"). Notre objectif est de pouvoir varier γ par différents traitements thermiques sous atmosphères différentes (air, argon, oxygène ...) et mesurer à chaque fois les propriétés magnétiques correspondantes.

Dans cette section, nous commençons d'abord par une description de la procédure employée pour la synthèse de poudre, puis la caractérisation structurale par DRX après chaque traitement thermique, et enfin les mesures magnétiques que nous avons réalisées.

6.3.1 Description de la synthèse

Tout d'abord, les échantillons décrits ici ont été synthétisés par réaction à l'état solide, méthode décrite dans la section 4.1.1 du chapitre 4, à partir des quantités stœchiométriques de poudres $SrCO_3$, MnO_2 et Co_3O_4.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons employé la procédure représentée sur le schéma 6.29. Elle consiste, en deux grandes étapes, à :

- Synthétiser d'abord un grand lot de poudre x=0 (une quantité d'environ 15 g) qui va subir différents traitements thermiques jusqu'à la formation complète de la phase.
- Une fois que la phase est obtenue, ce lot est divisé en petites quantités ($\sim$ 3 ou 4 g) qui, chacune, va subir des traitements thermiques différents.

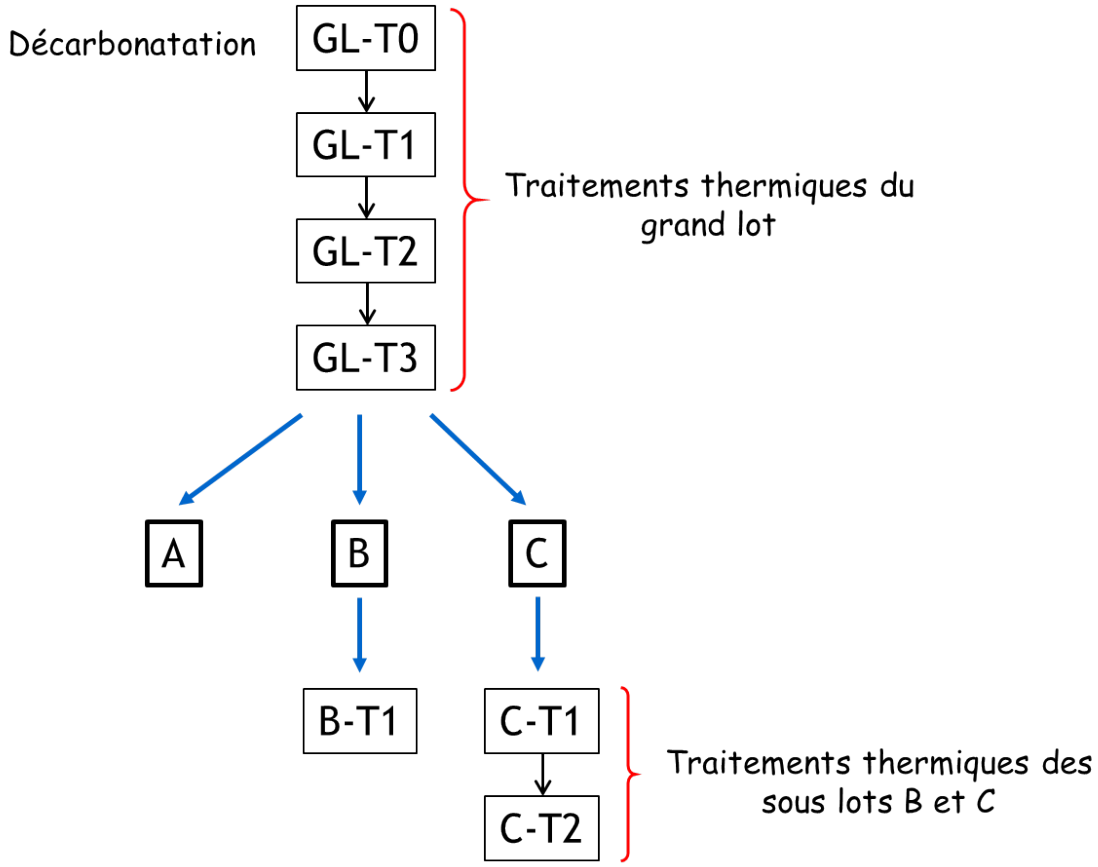


Figure 6.29 – Schéma de la procédure employée pour la synthèse de poudre de la phase x=0. Le grand lot (GL) subit un premier traitement thermique - la décarbonatation (à 975 °C) - noté T0, puis trois autres traitements, notées T1 (à 1050 °C), T2 (à 1100 °C) et T3 (à 1200 °C). L'échantillon A n'a subi aucun traitement. Les échantillons B et C ont subi respectivement un (T1 à 1350 °C) et deux (T1 à 1300 °C et T2 à 1420 °C, sous argon) traitements thermiques.

Le grand lot de poudre x=0, qu'on note GL, a été alors synthétisé sous air en utilisant des températures qui montent graduellement jusqu'à 1200 °C, température à laquelle la phase x=0 a

été obtenue (étape "GL-T3" sur le schéma 6.29). Il a été ensuite divisé en trois quantités, appelées A, B et C. L'échantillon A, qui représente le GL-T3, n'a subi alors aucun traitement thermique. Les échantillons B et C (sous-lots de GL) ont subi respectivement un et deux traitements à T $\geqslant$ 1300 °C (voir schéma 6.29).

D'un autre côté, il faut préciser que l'avancement de la synthèse (nombre des traitements thermiques) et le choix des conditions de chaque traitement (notamment la température du palier) dépendent de la valeur de γ obtenue après chaque caractérisation des échantillons par DRX. En effet, notre but de départ était d'avoir au minimum trois valeurs de γ assez différentes. L'idée était alors de partir d'une valeur de γ très inférieure à 2/3 pour le GL (c'est-à-dire avant qu'on le divise, et qui dans ce cas représente un composé "très" incommensurable) jusqu'à une valeur proche ou égale à 2/3 (composé proche de la commensurabilité ou parfaitement commensurable). Or, comme nous allons voir dans le paragraphe suivant, les valeurs de γ ne présentent pas une variation très significative, c'est pourquoi nous avons arrêté l'avancement de la synthèse.

6.3.2 Caractérisation de la structure par DRX

Après chaque traitement thermique, les échantillons sont caractérisés par DRX sur poudre. La figure 6.30 représente un agrandissement des diagrammes de diffraction des RX des trois échantillons A, B-T1 et C-T2, enregistrés à température ambiante. Les paramètres de maille, la valeur de γ, ainsi que le nombre d'unités adjacentes n obtenus, sont regroupés dans le tableau 6.4.

Échantillon	Paramètres de maille			Valeur de γ	Nombre d'unités adjacentes n
	a (Å)	c_1 (Å)	c_2 (Å)		
A	9.5952	2.5713	3.9705	0.6476	3
B-T1	9.5945	2.5785	3.9529	0.6523	4
C-T2	9.5937	2.5958	3.9011	0.6654	44

Tableau 6.4 – Paramètres de maille, valeur du vecteur d'incommensurabilité γ, et nombre d'unités adjacentes n des échantillons A (= GL-T3), B-T1 et C-T2. Les références T1 et T2 correspondent respectivement aux traitements T1 de l'échantillon B et T2 de l'échantillon C (voir schéma 6.29).

Dans ce tableau, on voit que les valeurs de γ obtenues varient entre 0.6476 et 0.6654, qui seront les valeurs minimale et maximale pour notre étude.

Rappelons d'abord que si $\gamma < 2/3$, la structure est incommensurable et les "défauts" sont de type 1TP-3Oh, au lieu de 1TP-2Oh, qui se répètent le long des chaînes de spins. Cela signifie une fragmentation de la chaîne en segments, constitués de n unités adjacentes (exprimées en nombre de motifs de 1TP-2Oh). Le nombre d'unités n peut être déterminé à partir de la valeur de γ obtenue (voir paragraphe 5.1 du chapitre 5). Dans le cas de nos composés, les valeurs moyennes de n sont comprises entre 3 et 44 (voir tableau 6.4).

Or, la variation de cette valeur de n n'est pas suffisamment importante entre les échantillons A et B-T1. C'est pourquoi, nous prenons pour la suite uniquement les échantillons A et C-T2, ayant les plus et moins de "défauts" dans les chaînes.

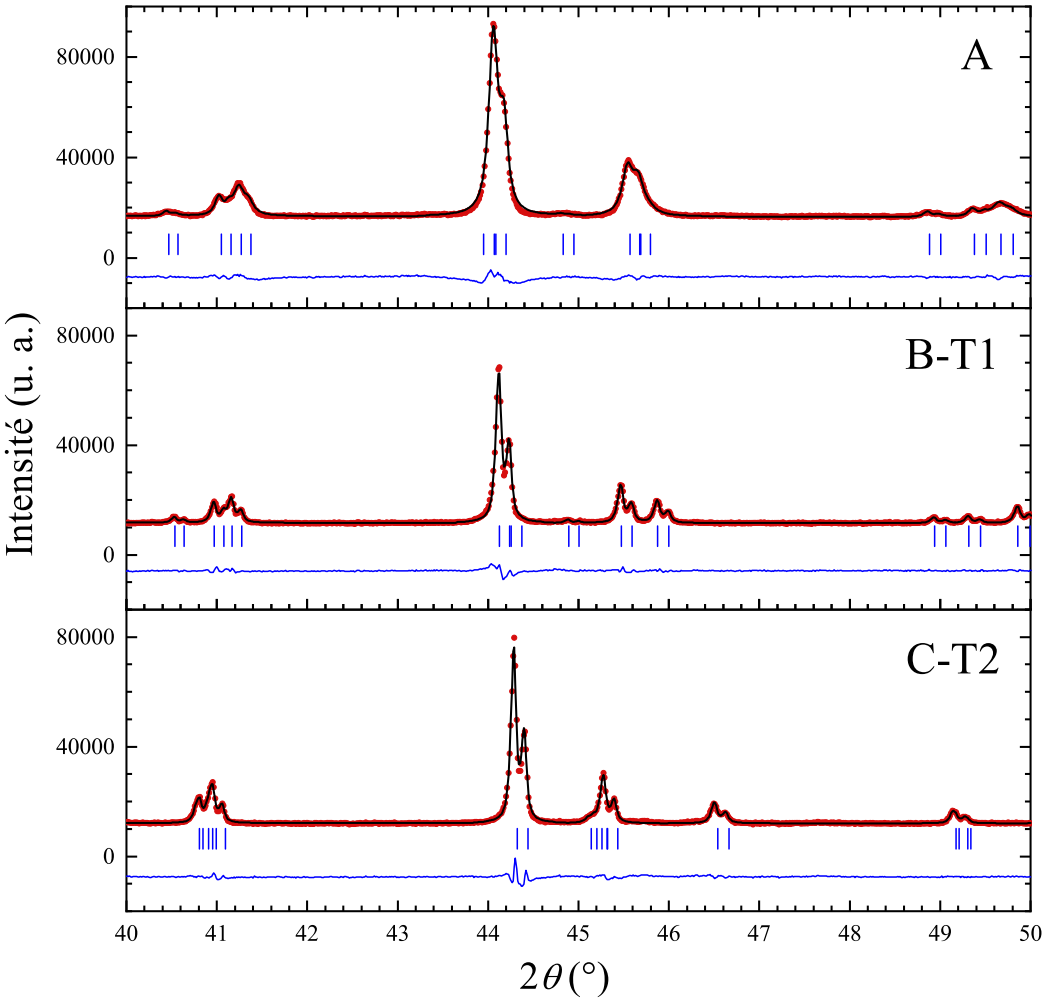


Figure 6.30 – Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à température ambiante pour les trois composés x=0 du même lot, de référence A (= GL-T3, $\gamma = 0.6476$, $n = 3$), A-T1 ($\gamma = 0.6523$, $n = 4$) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$, $n = 44$).

6.3.3 Propriétés magnétiques

L'étude magnétique a été réalisée sur les deux échantillons A ($\gamma = 0.6476$, $n \simeq 3$) et C-T2 ($\gamma = 0.6476$, $n \simeq 44$) qui se présentent sous la forme de barreaux. Malheureusement, nous ne disposons que de ces deux échantillons, issus de la même synthèse, pour cette étude. Il faut préciser de plus que nous ne voulons pas comparer les propriétés magnétiques de ces échantillons avec des anciens composés x=0 puisqu'il y a plusieurs paramètres en jeu. Nous allons donc se limiter à une comparaison entre ces deux échantillons pour essayer de comprendre l'évolution du magnétisme en fonction du vecteur d'incommensurabilité γ.

6.3.3.1 Aimantation

L'aimantation a été enregistrée en fonction du champ ($0 \leqslant \mu_0 H \leqslant 14$ T) à $T = 2$ K, et en fonction de la température (2 K $\leqslant T \leqslant$ 400 K) à champ magnétique statique $\mu_0 H = 0.1$, 3 et 5 T.

Cycle d'hystérésis à basse température :

Sur la figure 6.31 sont représentées les courbes des M(H) à 2 K pour les échantillons A et C-T2.

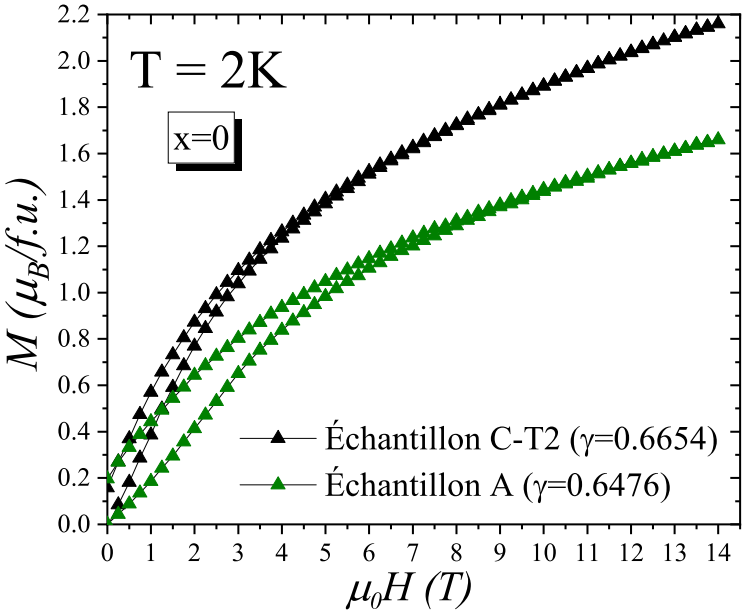


FIGURE 6.31 – Aimantation en fonction du champ des deux échantillons A ($\gamma = 0.6476$, $n = 3$) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$, $n = 44$) enregistrée à $T = 2$ K.

La différence entre les deux courbes est clairement observée. Dans le cas du composé C-T2, la courbe d'aimantation croît rapidement par rapport au composé A et atteint un maximum de 2.16 μ_B/f.u. à 14 T, tandis que l'échantillon A présente un maximum plus faible, qui vaut 1.66 μ_B/f.u..

Évolution de la température de blocage en fonction de γ :

La susceptibilité statique en fonction de la température en utilisant l'approche ZFC/FC et pour $\mu_0H = 0.1$ T est donnée sur la figure 6.32.

Dans le cas des deux échantillons, les courbes ZFC et FC sont identiques et se superposent entre 400 K et $\sim$ 10.5 K pour le composé A et entre 400 K et $\sim$ 6.2 K pour C-T2 (pour plus de clarté, l'évolution à haute température n'est pas affichée sur les graphes). Ces deux températures (10.5 K et 6.2 K), à la position maximale du pic, marquent le blocage de spins au sein des deux échantillons. En dessous de ces températures ($T < T_b$), les deux courbes se séparent, ce qui est attendu pour un composé x=0. En revanche, on observe que T_b diminue en diminuant le nombre de "défauts" dans les chaînes.

Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, on voit sur la figure 6.33 une baisse de la température de blocage pour les 2 échantillons, exactement comme ce qui a été rapporté précédemment dans l'étude du composé x=0 (voir chapitre 2).

L'ajustement du domaine paramagnétique par la loi de Curie-Weiss a été effectué sur les données de susceptibilité statique enregistrée à 5 T. Le tableau 6.5 montre les paramètres d'ajustement obtenus pour les deux échantillons.

Les valeurs de μ_{eff} et θ pour le composé C-T2 ($\gamma = 0.6654$) sont légèrement élevées par rapport aux valeurs obtenues pour le composé A ($\gamma = 0.6476$). Le paramètre θ est négatif dans

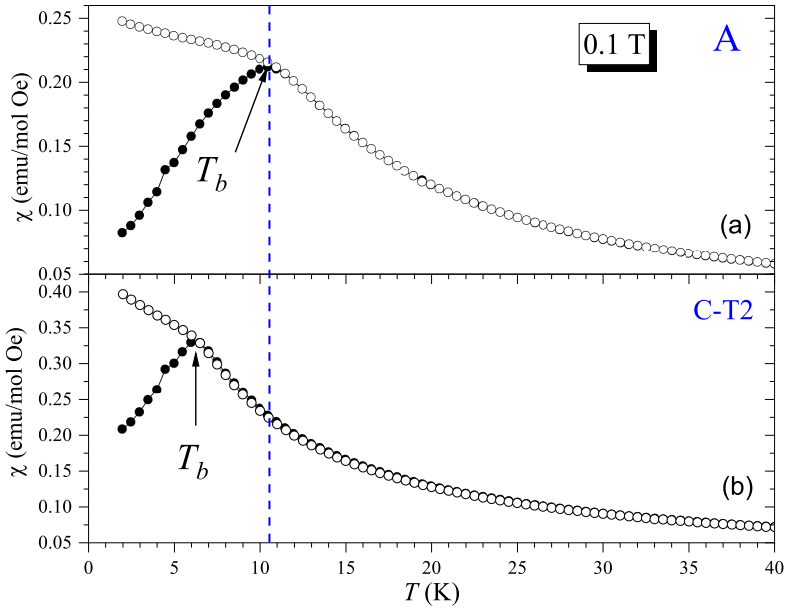


FIGURE 6.32 – Susceptibilité magnétique statique en fonction de la température pour les échantillons A ($\gamma = 0.6476$) (a) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$) (b), en modes ZFC (cercles noirs remplis) et FC (cercles noirs vides), enregistrée sous champ de 0.1 T. La température T_b marque la température de blocage pour les deux échantillons. La ligne bleue en pointillé correspond à la position de la T_b pour A et qui se déplace vers les basses températures pour C-T2.

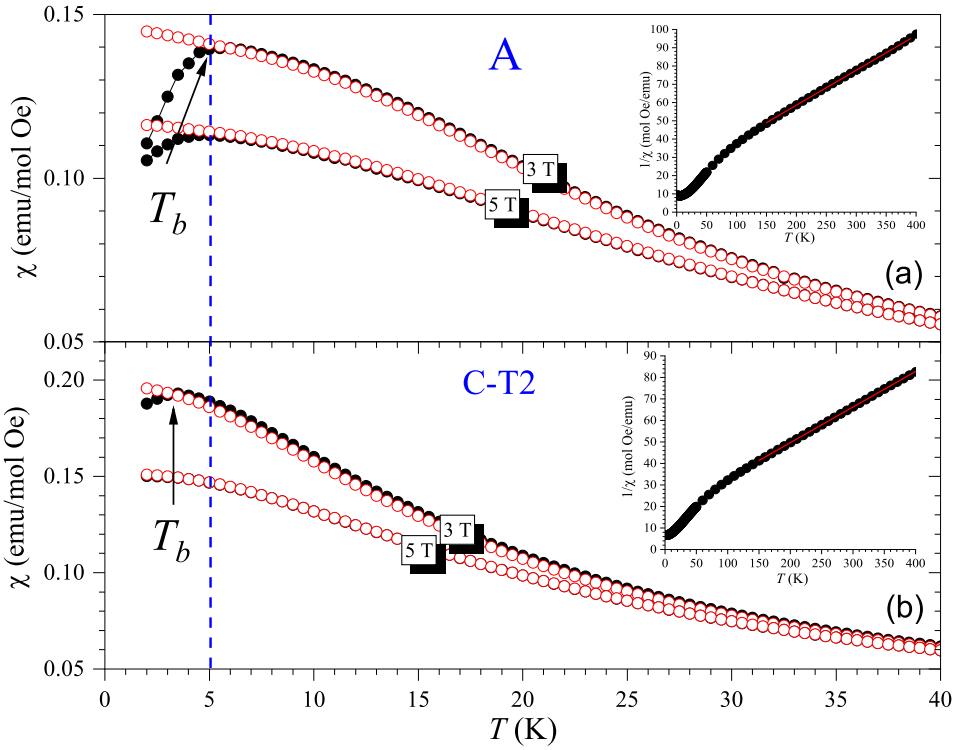


FIGURE 6.33 – Susceptibilité χ_{dc} en fonction de la température pour les échantillons A ($\gamma = 0.6476$) (a) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$) (b), en modes ZFC (cercles noirs remplis) et FC (cercles rouges vides), enregistrée à 3 et 5 T. La ligne bleue en pointillé montre le décalage de T_b entre les deux échantillons. En inset, l'inverse de χ_{ZFC} en fonction de la température pour 5 T. Les lignes rouges correspondent à l'ajustement Curie-Weiss du domaine paramagnétique (voir tableau 6.5).

Échantillon	Intervalle de température (K)	C	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)
A ($\gamma = 0.6476$)	150 - 400	5.235	-106	6.47
C-T2 ($\gamma = 0.6654$)	150 - 400	6.060	-100	6.96

TABLEAU 6.5 – Paramètres de Curie-Weiss obtenus par affinement des régions hautes températures de l'inverse de $\chi(T)$ à 5 T des deux composés x=0 de la même synthèse (voir inset de la figure 6.33). Les paramètres C et θ correspondent respectivement aux constantes et températures de Curie-Weiss, et μ_{eff} indique le moment effectif calculé à partir de la valeur de C obtenue.

les deux échantillons, indiquant des interactions de type antiferromagnétiques.

6.3.3.2 Susceptibilité alternative

Pour essayer d'aller plus loin dans la compréhension de la dépendance en γ du magnétisme, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité *ac* en fonction de la température et de la fréquence. La figure 6.34 montre les données de $\chi_{ac}(T)$, obtenues aux 4 fréquences 10^1, 10^2, 10^3 et 10^4 Hz pour les deux échantillons A ($\gamma = 0.6476$) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$).

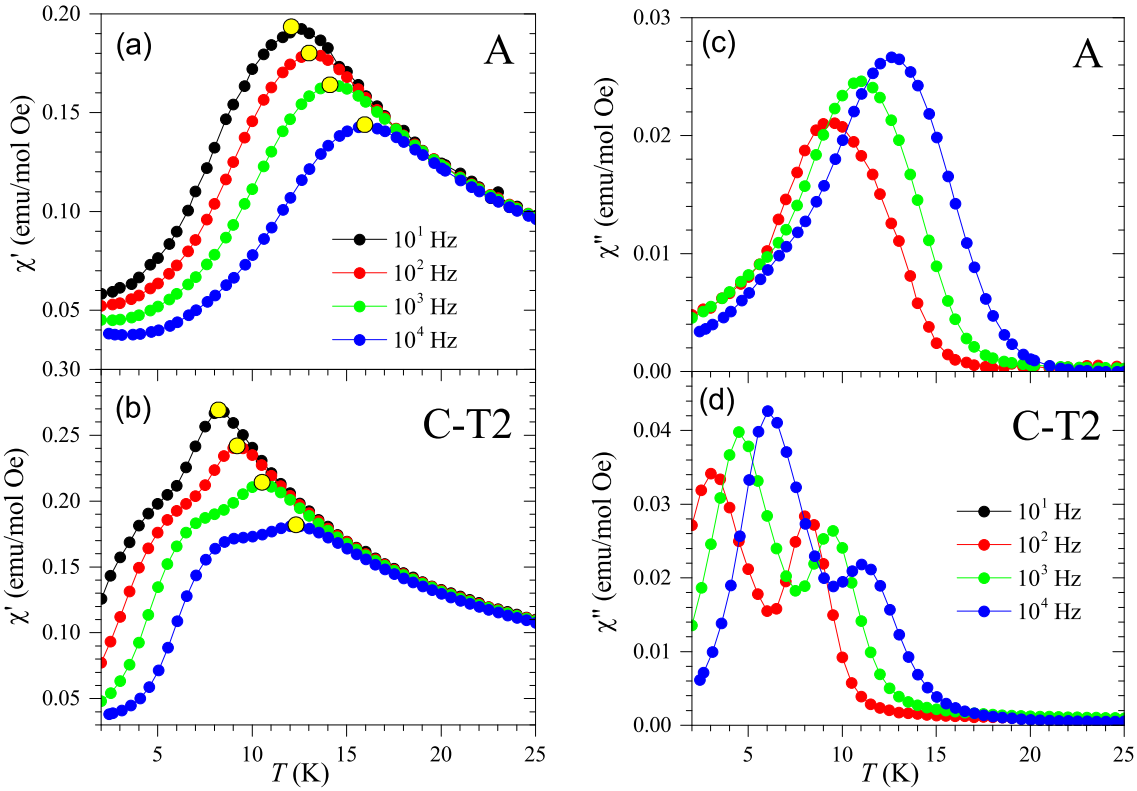


FIGURE 6.34 – Évolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température des deux composés x=0 de référence A ($\gamma = 0.6476$) (courbes (a) et (c)) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$) (courbes (b) et (d)). Les fréquences sont 10^1, 10^2, 10^3 et 10^4 Hz. Les cercles jaunes sur les données de $\chi'_{ac}(T)$ sont associés à la température de blocage.

Sur les courbes de χ'_{ac} et χ''_{ac} des deux composés, on observe clairement une différence d'évolution des pics caractérisant les réponses dynamiques SCM et SIM. Prenons le cas du composé C-T2 qui présente le moins de "défauts" dans les chaînes : on voit que le SIM est bien marqué sur

les mesures de χ'_{ac} (courbes (b) de la figure 6.34) et qui est manifestement beaucoup plus important par rapport au SCM sur les données de χ''_{ac} (courbes (d)). Contrairement au composé A, le SIM est caractérisé par une anomalie bien visible en χ''_{ac} (courbes (c)) et difficilement détectable en χ'_{ac} (courbes (a)). De plus, les pics de ces deux régimes de relaxation sont bien décalés entre les deux composés. Regardons par exemple les courbes de χ'_{ac} des deux échantillons (Fig. 6.34 (a) et (b)), les températures qui marquent la position maximale des pics (cercles jaunes sur les courbes) sont faibles dans le composé C-T2 par rapport au composé A, phénomène également observé en susceptibilité statique où le blocage baisse dans C-T2.

Les temps de relaxation des spins des deux échantillons sont tracés sur la figure 6.35.

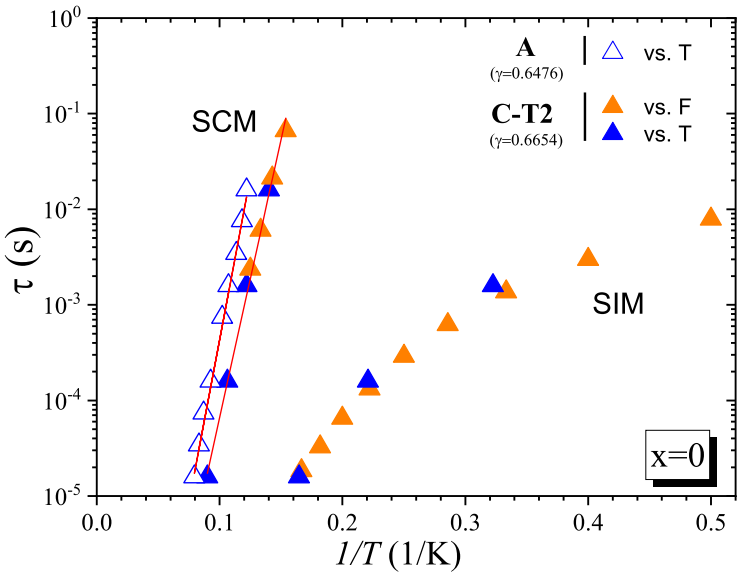


FIGURE 6.35 – Temps de relaxation des spins des deux composés A et C-T2. Les triangles oranges correspondent aux maximas des données de $\chi''_{ac}(f)$ pour C-T2 et les triangles bleus remplis et vides correspondent aux maximas des données de $\chi''_{ac}(T)$ pour C-T2 et A, respectivement. Les lignes rouges représentent l'ajustement du comportement SCM par la loi d'Arrhénius.

Il faut préciser que dans le cas de l'échantillon A, les mesures de $\chi_{ac}(f)$ sont très perturbées de telle sorte que l'extraction des fréquences à la position maximale des pics est très difficile. De plus, la courbe $\tau(1/T)$ de A ne montre pas la réponse SIM car elle est caractérisée par une anomalie sur les données de susceptibilité $\chi''_{ac}(T)$ et non pas un pic bien défini.

Le régime SCM, présent dans les deux composés, est ajusté par la loi d'Arrhénius, et les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau 6.6. On observe que la valeur de Δ baisse légèrement quand γ augmente.

Échantillon	Temps de relaxation τ_0 (s)	Barrière d'énergie Δ (K)
A ($\gamma = 0.6476$)	$7\ 10^{-11}$	156.4
C-T2 ($\gamma = 0.6654$)	$1.3\ 10^{-10}$	132.3

TABLEAU 6.6 – Paramètres τ_0 et Δ obtenus par un affinement Arrhénius du mécanisme SCM des deux composés A et C-T2, issus de la même synthèse.

6.3.3.3 Discussion

Nous proposons dans ce paragraphe une discussion des propriétés magnétiques des deux composés x=0, obtenus à partir d'une même synthèse, basée simplement sur des remarques liées à la structure cristallographique.

À partir de toutes les mesures décrites ci-dessus, nous avons vu qu'une augmentation de la valeur de γ entraîne :

— Une élévation de la saturation de l'aimantation ;
— Une diminution de la température de blocage associée au SCM ;
— Une manifestation importante du comportement SIM en $\chi_{ac}(T)$, par rapport au SCM ;
— Une légère diminution de la barrière énergétique.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette valeur de γ traduit la fragmentation des chaînes en segments, constitués d'une succession d'unités adjacentes de 1TP-2Oh (ou motifs). Dans le cas de nos deux composés, nous avons respectivement 1 "défaut" (sous forme d'un octaèdre de plus) chaque 3 et 44 unités adjacentes (voir Fig. 6.36).

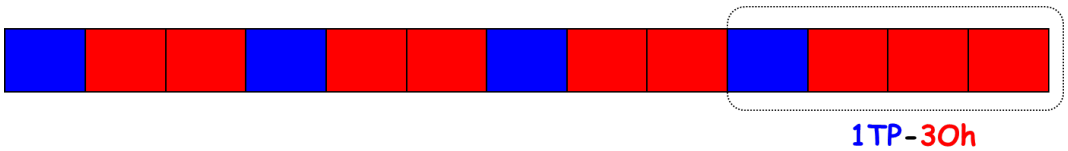


FIGURE 6.36 – Représentation schématique d'une chaîne d'octaèdres (en rouge) et de prismes trigonaux (en bleu) montrant "un défaut" (de type un octaèdre de plus) après trois motifs adjacents de 1TP-2Oh (cas du composé A).

D'après l'investigation structurale du système (Sr, Ca)$_{1+X}$(Co$_X$Mn$_{1-X}$)O$_{3+\delta}$ établie dans le chapitre précédent, nous avons montré que ces composés présentent des lacunes cationiques qui sont sur les sites prismatiques (non magnétiques). En utilisant les relations données dans le chapitre 5 (Eq. 5.11), le taux de lacunes z est ~ 0.0286 dans le composé A et ~ 0.0019 dans le composé C-T2. Or, malgré la faible valeur de z dans C-T2, nous avons eu une faible barrière énergétique et une baisse de la température de blocage (T_b). Ce comportement a été inattendu car les longs segments formés dans ce composé devraient bloquer facilement le retournement de spins, d'où la réalisation d'une grande barrière énergétique et une grande T_b. Dans la situation actuelle, nous sommes incapables d'expliquer un tel comportement, qui va à l'encontre de la théorie des SCMs.

D'un autre côté, nous savons que le Co^{2+} s'oxyde en une faible quantité en Co^{3+} lors de la synthèse sous air. Ces cations Co^{3+} pourraient se mettre dans les octaèdres et/ou dans les prismes trigonaux. Or, comme l'échantillon A est très incommensurable par rapport à C-T2, le taux des cations Co^{3+} oxydés est beaucoup plus important dans A que dans C-T2, même s'il est en faible quantité. Dans nos études structurales en cours étudiant le pourcentage du Co^{3+} dans les sites prismatiques et/ou octaédriques, nous avons montré que le taux du Co^{3+} est donné par l'expression : $t(Co^{3+}) = 2\delta$ (avec δ = teneur en oxygène). Cela signifie que $t(Co^{3+})$ dans A vaut 0.176 (avec $\delta = 0.088$) contrairement au $t(Co^{3+})$ dans C-T2 où il est à 0.0114 ($\delta = 0.0057$), ce qui montre que la structure de A présente 15 fois plus de Co^{3+} par rapport au C-T2. Par conséquent, dans le cas du composé A, la faible valeur de l'aimantation maximale observée à 14 T, la faible valeur de μ_{eff} obtenue, ainsi que l'anomalie en SIM peuvent être liées à la présence de la majorité des Co^{3+} oxydés dans les octaèdres qui sont donc non magnétiques (LS, S=0).

Pour l'échantillon C-T2 proche de la commensurabilité, le Co^{3+} est négligeable par rapport au Co^{2+} ; c'est-à-dire que les octaèdres et prismes trigonaux sont presque tous occupés par Mn^{4+} et Co^{2+} respectivement, ce qui met en évidence l'augmentation du maximum de l'aimantation et la manifestation importante du SIM par rapport au SCM, non observé dans A.

Cette étude du lien entre l'incommensurabilité et le magnétisme montre un effet de γ sur l'évolution du comportement magnétique. Par contre, à l'heure actuelle nous sommes limités dans l'interprétation de cette évolution à cause du nombre d'échantillons du même lot à notre disposition.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les propriétés physiques de l'oxyde $Sr_4CoMn_2O_9$ où les chaînes de spins sont organisées en réseau triangulaire. D'abord, la croissance monocristalline de cette phase n'a pas été aboutie. Les études ont été donc réalisées sur un nouveau échantillon céramique commensurable, obtenu par une synthèse en tube scellé. L'étude magnétique de ce composé montre qu'il présente des comportements magnétiques exotiques de SCM et SIM, similaires à ce qui a été observé dans les précédentes études de x=0 (voir chapitre 2), mais avec une manifestation importante du SIM par rapport au SCM. L'absence d'ordre magnétique à longue distance au sein de ce composé a été caractérisée et confirmée par des mesures de chaleur spécifique et de diffraction neutronique. Nous avons par ailleurs étudié le lien entre l'incommensurabilité et le magnétisme, en partant d'un même lot de poudre, et montré que les propriétés magnétiques sont influencées par la modification de la description des chaînes. Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'évolution de la réponse dynamique et de l'ordre magnétique par une substitution du Sr par du Ca.

Chapitre 7

Étude du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2)

Sommaire

7.1 Nature de l'ordre magnétique 118
7.2 Investigation du régime pré-transitionnel 120
7.2.1 Magnétisme du régime autour de la T_N 120
7.2.1.1 Aimantation 122
7.2.1.2 Réponses des termes non-linéaires de χ_{ac} 125
7.2.1.3 Analyse du temps de relaxation τ du pic à la T_p 127
7.2.2 Chaleur spécifique 128
7.2.3 Discussion de l'anomalie au-dessus de la T_N 129
7.3 Étude des propriétés magnéto-électriques 132
7.3.1 Mise en évidence du couplage magnéto-électrique 132
7.3.1.1 Réponse de la susceptibilité magnétique et la constante diélectrique sous champ 132
7.3.1.2 Relaxations dipolaire et de spins sous champ magnétique . . . 135
7.3.2 Mécanisme du couplage magnéto-électrique 138
7.4 Conclusion 140

L'investigation structurale du nouveau composé synthétisé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2), décrite dans le paragraphe 5.4 du chapitre 5, révèle qu'il présente une structure commensurable ($\gamma = 2/3$), décrite par un empilement régulier de 2 octaèdres et un prisme trigonal le long des chaînes de spins (axe c) (voir Fig. 7.1). De plus, il présente un décalage entre les deux catégories de chaînes A et B $\sim$ 1.9 Å, avec des distances inter-cationiques proches (voir Fig. 7.2) [80].

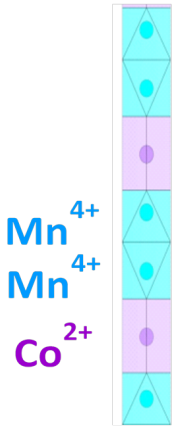


FIGURE 7.1 – Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Les prismes trigonaux en violet sont remplis par Co^{2+} et les octaèdres en cyan sont occupés par Mn^{4+}. Les chaînes sont le long de l'axe c.

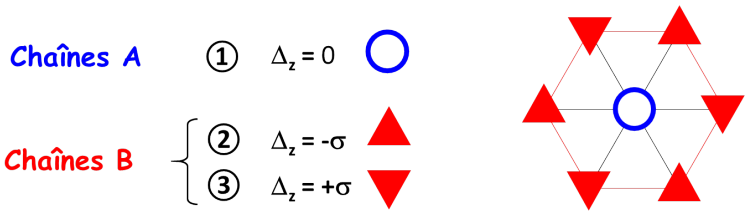


FIGURE 7.2 – Représentation schématique de la disposition spatiale entre les chaînes A et B sur le réseau triangulaire. Si les chaînes A sont prises comme référence pour la coordonnée z (Δ_z=0), les chaînes B sont décalées de $\sigma \sim$ 1.9 Å dans les deux directions opposées.

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord la caractérisation de l'ordre magnétique par diffraction des neutrons. Ensuite, nous exposons l'investigation détaillée du magnétisme au sein de x=2, où une pré-transition a été détectée juste au-dessus de l'ordre magnétique. Cette partie se base essentiellement sur l'étude réalisée proche de la température où l'ordre magnétique prend place. Nous montrerons ainsi toutes les caractérisations *ac* et *dc* effectuées, ainsi que les données de la chaleur spécifique. Puis, nous proposons une discussion sur l'anomalie qui se produit juste au-dessus du LRO.

En dernière partie, nous décrivons l'étude des propriétés magnéto-électriques réalisée grâce à des mesures de susceptibilité magnétique et de constante diélectrique en fonction de la fréquence et du champ. Nous montrerons que ces mesures mettent en évidence un couplage magnéto-électrique dont nous allons discuter l'origine.

7.1 Nature de l'ordre magnétique

Pour étudier l'ordre magnétique dans x=2, nous avons réalisé des mesures de diffraction des neutrons sur l'instrument G4.1 (LLB, Saclay). Ces données ont été collectées à 25 températures différentes, allant de 1.5 K à 300 K en utilisant la longueur d'onde λ = 2.426 Å. La figure 7.3 montre le signal de l'intensité des pics magnétiques, obtenu par la différence des signaux à 1.5 K et 28 K.

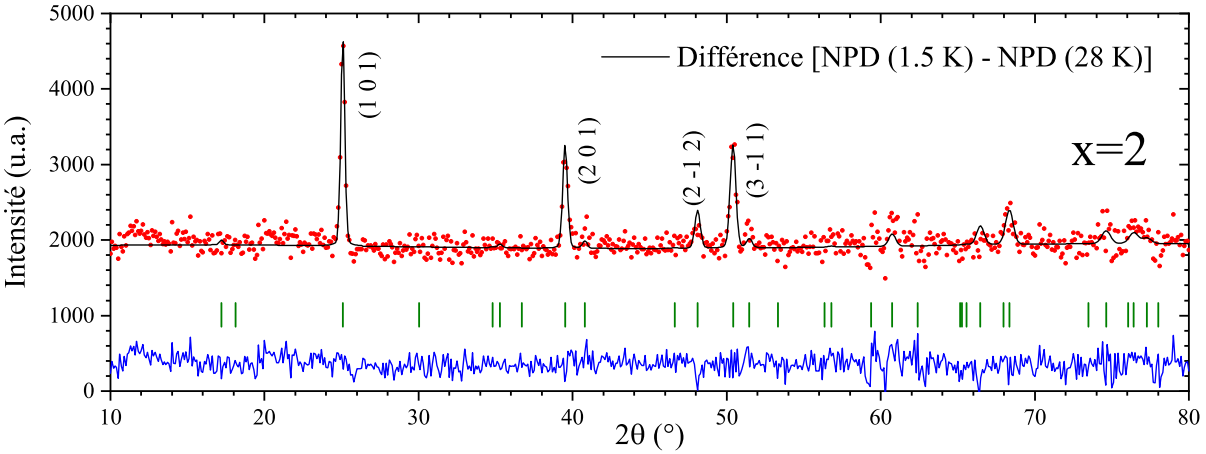


FIGURE 7.3 – Intensité magnétique obtenue par différence entre les données de diffraction des neutrons à 1.5 K et 28 K du composé x=2. Il faut préciser que l'intensité obtenue à 1.5 K contient les contributions magnétique et nucléaire, tandis que l'intensité obtenue à 28 K contient uniquement la contribution nucléaire, presque égale à la contribution nucléaire à 1.5 K. La différence entre les deux intensités à 1.5 K et 28 K donne la contribution magnétique présentée sur cette figure. La courbe en noir caractérise l'affinement du signal magnétique (points rouges) en utilisant le modèle PDA. La courbe en bleu est la différence entre le signal expérimental et le modèle utilisé. Les traits verts marquent les positions des pics de Bragg magnétiques.

Ces pics magnétiques mettent bien en évidence la mise en place de l'ordre magnétique au sein de x=2. Pour déterminer la nature de cet LRO, nous avons affiné ce diagramme en utilisant un modèle PDA (points rouges sur la figure 7.3). L'ajustement révèle que cet état PDA, dont la structure est représentée sur la figure 7.4, est compatible avec le LRO observé dans ce composé (la différence entre les données expérimentales et l'ajustement (courbe bleue sur la Fig. 7.3) est quasiment constante).

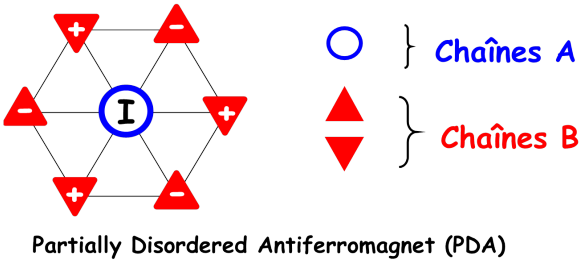


FIGURE 7.4 – Représentation de la structure d'un état PDA dans $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ dont la chaîne A du milieu reste incohérente.

De plus, nous rappelons que cet oxyde présente des chaînes d'Ising réparties sur un réseau triangulaire et qui interagissent entre elles via le couplage inter-chaîne AF premiers-voisins. Cette situation est bien connue pour déclencher souvent l'apparition d'un état PDA [81].

Les intensités des deux pics (1 0 1) et (2 0 1) ont été extraites de tous les diagrammes de diffraction des neutrons, obtenues à des températures entre 5 K et 45 K. L'évolution de l'intensité de ces deux pics est représentée sur la figure 7.5.

La température de l'ordre magnétique, $T_N \sim 28.3$ K, est caractérisée par une augmentation de l'intensité du signal magnétique pour les deux pics, indiquant l'atteinte d'une mise en ordre

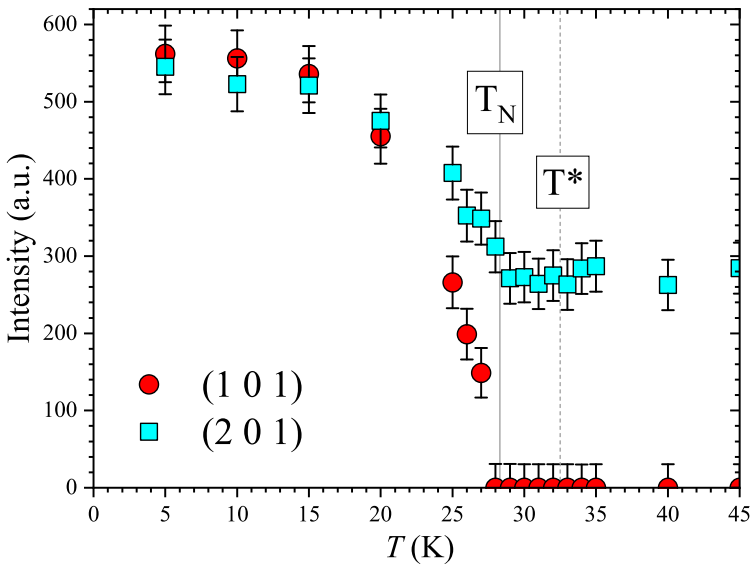


FIGURE 7.5 – Évolution des deux pics magnétiques (1 0 1) et (2 0 1) en fonction de la température. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude expérimentale. Les positions des températures T_N et T^* sont marquées par des traits continu et pointillé, respectivement.

magnétique à longue distance. Au-dessus de la T_N, l'intensité du pic (2 0 1) est beaucoup plus élevée que l'intensité de (1 0 1) qui est quasiment nul, mais toutes les deux évoluent presque d'une façon constante. Cette évolution après la T_N correspond à la contribution nucléaire de l'échantillon, puisque tous les diagrammes de chaque température enregistrée correspondent à la somme des contributions magnétiques et nucléaires. Comme la contribution magnétique est nulle au dessus de T_N, le signal est de nature nucléaire pour les $T > T_N$. La température autour de 32.5 K marque la position de T^*. Cette température sera discutée dans les paragraphes suivants.

7.2 Investigation du régime pré-transitionnel

Nous avons effectué des mesures de $\chi_{ac}(T)$ à trois fréquences fixes (f = 10, 100 et 1000 Hz) sur une large gamme de température, allant de 2 K à 45 K. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 7.6.

Sur cette partie réelle de $\chi_{ac}(T)$, on retrouve, aux basses températures (zone grise sur la figure), le régime de relaxation lente de spins, que nous avons précédemment attribué à un comportement de SIM [11, 12] (voir chapitre 2). Cependant, dans le régime à température plus élevée ($T \geqslant 10$ K), on voit deux pics, bien pointus, séparés entre eux d'environ 4 K. Nous allons dans la suite nous concentrer sur ce régime autour de la T_N pour comprendre sa nature qui se produit sur cette gamme de température.

7.2.1 Magnétisme du régime autour de la T_N

Un agrandissement du régime haute température où un double pic a été observé (Fig. 7.6) est représenté sur la figure 7.7. Ces mesures de $\chi'_{ac}(T)$ sont données sur l'intervalle de température 25 K - 35 K et pour plusieurs fréquences, comprises entre 10^{-1} Hz et 10^4 Hz.

Tout d'abord, on observe que le premier pic, à température plus basse, est caractérisé par une position pratiquement indépendante de la fréquence, avec une hauteur qui diminue légèrement au fur et à mesure que la fréquence augmente. La température associée à la position de ce pic

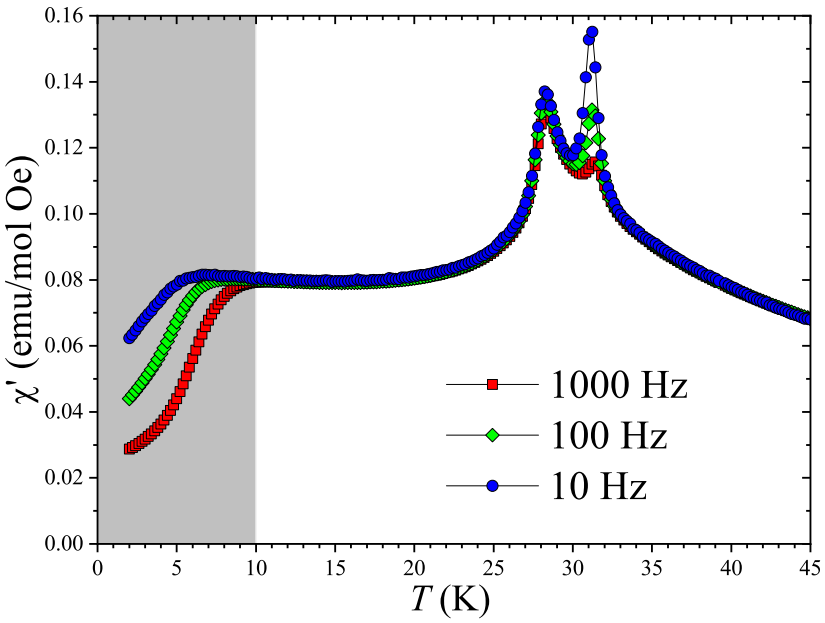


FIGURE 7.6 – Partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction de la température aux fréquences 10, 100 et 1000 Hz pour le composé x=2. La zone grise (basse température) correspond au régime dynamique de spins, attribué au SIM (voir texte).

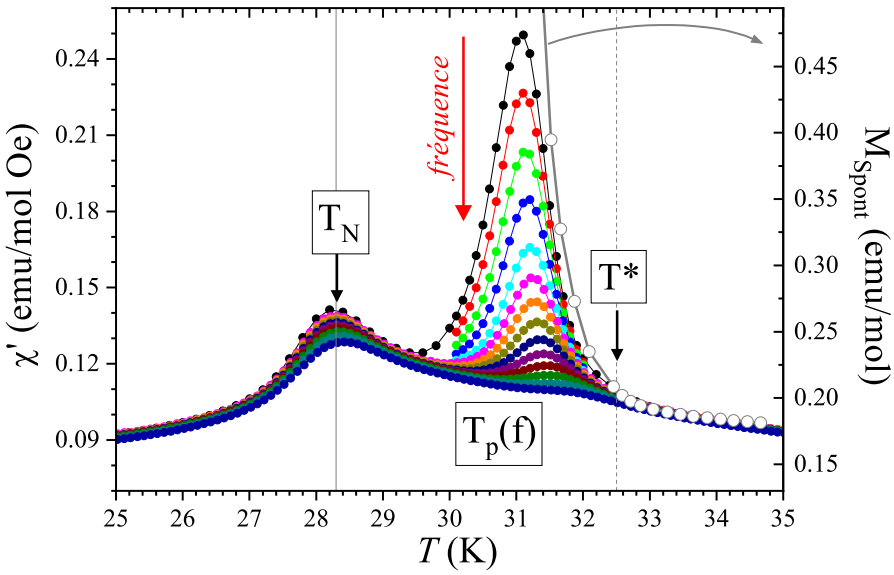


FIGURE 7.7 – Agrandissement de l'intervalle de température montrant la forme de double-pic. Les courbes de χ'_{ac} sont représentées pour 14 fréquences comprises entre 10^{-1} Hz (courbe noire) et 10^4 Hz (courbe bleue). L'aimantation spontanée est également représentée sur cette figure (axe droit). Elle est mesurée lors du refroidissement pour un champ $dc \sim 1.5$ Oe. La ligne continue marque la position du pic à la T_N, pratiquement indépendante de la fréquence. La ligne pointillée correspond à la montée de $M_{spon}(T^*)$. Les pics dépendant de la fréquence ($T_p(f)$) se positionnent entre T_N et T^*.

est la T_N ($\sim$ 28.3 K), précédemment observée au sein de x=2. Elle caractérise l'installation d'une mise en ordre magnétique à longue distance qui s'est révélée compatible avec un état PDA (paragraphe ci-dessus). En revanche, on voit sur la même figure que l'amplitude du second pic est beaucoup plus impactée par la fréquence, de telle sorte qu'elle est dominante à 10^{-1} Hz (courbe noire) et difficilement détectable à 10^4 Hz (courbe bleue). De plus, la position de ce pic, appelée

$T_p(f)$, se déplace légèrement vers une température plus élevée quand la fréquence augmente. Ce pic à la $T_p(f)$ a été caractérisé par une anomalie autour de la T_N lors des premières études des composés $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, comme montré sur la figure 7.8, mais il n'a pas été étudié de près pour déterminer sa nature.

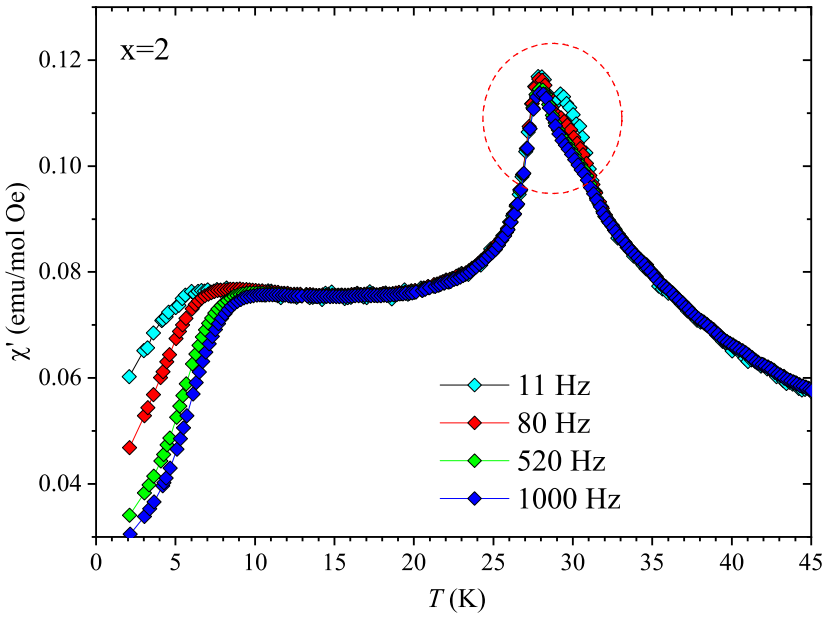


FIGURE 7.8 – Partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction de la température aux fréquences 10, 100 et 1000 Hz pour le composé x=2. La zone basse température ($T \leqslant 10$ K) correspond au régime dynamique de spins, attribué au SIM (voir texte).

D'un autre côté, sur la même figure 7.7 est représentée l'aimantation spontanée, $M_{spon}(T)$, enregistrée lors du refroidissement dans un champ de ~ 1.5 Oe (axe droit). L'évolution de cette M_{spon} présente deux tendances : une première réponse de type paramagnétique jusqu'à une température autour de 32.5 K, que nous avons appelée T^* (position marquée sur la figure), puis une brusque divergence au-dessous de T^*.

7.2.1.1 Aimantation

Pour étudier plus en détail le régime transitoire observé entre T_N et T^*, des mesures d'aimantation ont été enregistrées en fonction de la température et du champ magnétique.

Évolution de l'aimantation en fonction de la température :

La figure 7.9 illustre la dépendance en température de la susceptibilité statique χ_{dc} (χ_{dc} = M/H), enregistrée en mode FCC (Field Cooled Cooling) à 10^2 et 10^4 Oe pour x=2.

Les deux courbes obtenues montrent une évolution différente de χ_{dc} sous champ. Tout d'abord, on observe que la courbe obtenue à bas champ présente une forte augmentation à la T_N (~ 28.3 K et marquée par une ligne continue sur la figure), contrairement à la courbe obtenue à champ plus élevé où χ_{dc} présente un pic à cette même température. Ce changement, qui s'avère dépendre de la valeur du champ, confirme l'atteinte du LRO à la T_N. Une telle réponse magnétique est similaire à celle observée dans les composés $Ca_3Co_2O_6$ [29] et Ca_3CoRhO_6 [33]. Par ailleurs, on voit que T^* (position marquée par une ligne pointillée sur la figure) est bien

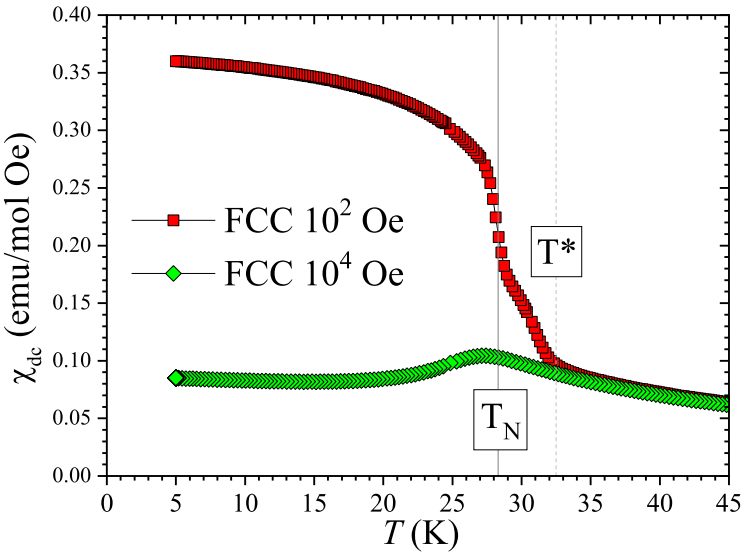


FIGURE 7.9 – Évolution de la susceptibilité statique χ_{dc} du composé x=2, enregistrée à 10^2 (courbe rouge) et 10^4 Oe (courbe verte), en mode FCC (Field Cooled Cooling). Les positions des températures T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé, respectivement.

marquée sur la courbe à 10^2 Oe, et qui caractérise la première montée de χ_{dc}, aussi observée pour M_{spon} (voir Fig. 7.7). Par contre, quand le champ augmente (10^4 Oe), aucune signature de T^* n'a été détectée (courbe verte).

D'autres mesures de $\chi_{dc}(T)$ ont été réalisées à des champs inférieurs à 10^4 Oe (10^1 et 10^3 Oe) et qui sont illustrées sur la figure 7.10 en modes ZFC/FCC sur la gamme de température 25 K - 34 K où le régime transitoire a eu lieu.

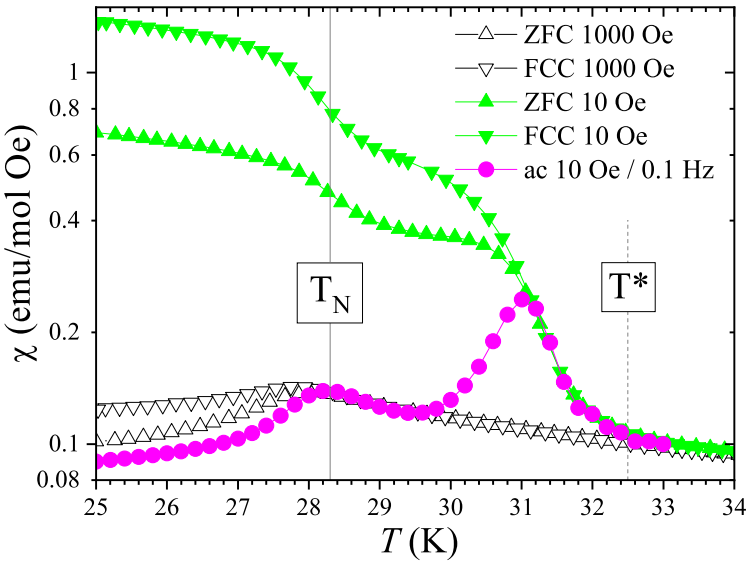


FIGURE 7.10 – Agrandissement des courbes de susceptibilités *ac* et *dc*, en fonction de la température, dans le régime double pic. χ_{dc} est mesurée en modes ZFC/FCC pour les deux valeurs du champ 10 (courbes vertes) et 1000 Oe (courbes noires). La susceptibilité χ_{ac} (courbe en rose) est enregistrée à $f = 0.1$ Hz (la plus basse accessible) avec $h_{ac} = 10$ Oe.

Sur cette figure, on voit la nature hystérétique de la réponse magnétique. Tout d'abord, commençons par les courbes ZFC/FCC obtenues à faible champ : On observe une première forte

augmentation à T^* suivie d'un régime semblable à un plateau (en échelle logarithmique), puis une deuxième augmentation à la T_N. Cet hystérésis entre les branches ZFC/FCC à 10 Oe ne commence pas à T^*, mais plutôt au côté haute température du plateau (vers 31 K). Quand on augmente le champ jusqu'à 10^3 Oe, la signature de T^* n'est plus visible et l'hystérésis ne commence à se développer qu'en dessous du pic à la T_N.

Par ailleurs, on observe sur la même figure 7.10 l'évolution de la susceptibilité alternative χ_{ac}, enregistrée à la fréquence la plus basse de 0.1 Hz et à $h_{ac} = 10$ Oe. Autour de la température T^*, on observe une bonne superposition entre les données enregistrées à cette fréquence et les données *dc* mesurées à $H = 10$ Oe. Lorsque la température diminue, χ_{ac} présente un premier pic centré à la température où l'hystérésis apparaît pour χ_{dc} ($\sim$ 31 K), et un deuxième pic à la T_N ($\sim$ 28.3 K). Toutes ces données magnétiques montrent un changement brusque à la température T^*, illustré également par l'évolution de l'aimantation rémanente sur la figure 7.11, où elle subi d'abord une première diminution à la T_N puis à T^* à mesure que T augmente, pour finalement disparaitre à $T > T^*$ (représentée ici en échelle logarithmique).

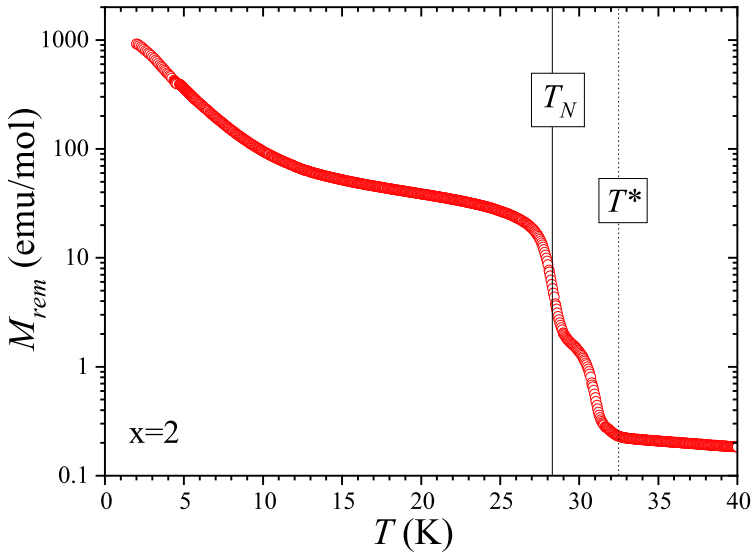


FIGURE 7.11 – Courbe d'aimantation rémanente (en échelle logarithmique) en fonction de la température pour le composé x=2. Les températures caractéristiques T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé respectivement.

Ce changement brusque suggère l'installation d'une mise en ordre magnétique à courte distance (SRO : Short Range Ordering). Ce processus SRO indique la formation d'unités magnétiques corrélées portant chacune une aimantation nette nulle. Pour investiguer ce processus, d'autres caractéristiques physiques ont été enregistrées :

Aimantation en fonction du champ :

Des mesures des cycles d'hystérésis à des températures juste en dessous de T^* ($\sim$ 32.5 K) ont été effectuées (Fig. 7.12).

Les trois courbes de M(H) obtenues présentent des formes différentes. En effet, pour la température 32 K, la courbe est presque linéaire, sans hystérésis significative. Pour $T = 31$ K, M(H) prend une forme en S et présente une aimantation rémanente et un champ coercitif, ce qui est cohérent avec une réponse de type ferromagnétique. Quand la température baisse jusqu'à

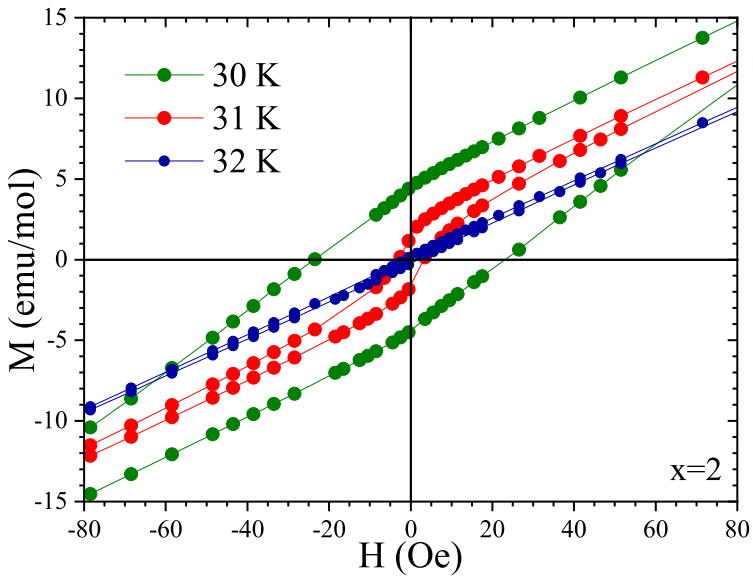


FIGURE 7.12 – Boucles d'hystérésis du composé x=2, enregistrées à T = 30, 31 et 32 K sur l'intervalle du champ -80 Oe - +80 Oe.

30 K, la boucle continue à s'ouvrir. De plus, il convient de préciser que la forte pente de M(H) à très faible champ (< à 10 Oe) pour T = 31 K est conforme à la forte augmentation observée dans les courbes de susceptibilité en dessous de T^* (voir Fig. 7.10).

Ces courbes de M(H) apparaissent comme la superposition d'une réponse de type ferromagnétique (FM) sur un fond paramagnétique (PM). Cela semble n'impliquer qu'une partie des spins, une caractéristique très importante du processus SRO qui se déroule à T^*. Ce double caractère de la réponse magnétique est également visible sur les courbes de susceptibilité où le pic $T_p(f)$ apparaît clairement superposé sur un fond PM (voir Fig. 7.6). De plus, on observe que la contribution du SRO est importante sur les données magnétiques pour les faibles valeurs du champ, c'est-à-dire pour les données de χ_{ac} ainsi que les données de χ_{dc} lorsqu'elles sont enregistrées à faible champ (voir Fig. 7.10). Lors de l'augmentation du champ, les signatures de T^* sont rapidement éliminées. Par conséquent, les signatures magnétiques qui augmentent à T^* peuvent être attribuées à l'existence d'une faible M_{spon} qui coexiste avec une réponse PM impliquant la plus grande partie des spins.

7.2.1.2 Réponses des termes non-linéaires de χ_{ac}

Pour vérifier l'existence d'une aimantation spontanée et déterminer le comportement magnétique de x=2, nous avons réalisé des enregistrements de la deuxième et troisième harmoniques de la susceptibilité alternative χ_{ac} [1]. Les données ont été enregistrées en fonction de la température (25 K $\leqslant T \leqslant$ 34 K), dans un champ d'excitation h_{ac} = 10 Oe, et pour des fréquences constantes comprises entre 10^1 Hz et 10^3 Hz. Les différentes courbes obtenues de $\chi_{2\omega}$ et $\chi_{3\omega}$ sont données sur la figure 7.13.

Ces courbes ((a) et (b)) montrent des pics entre $\sim$ 30 et 32 K avec beaucoup de bruit sur le reste de la gamme de température explorée (non affichée ici). On observe que ces pics sont

1. Dans un champ d'excitation h_{ac} de la forme : $h_{ac}(t) = h_{ac}\cos(\omega t)$, la réponse magnétique générale est donnée par la relation : $M(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \chi_{n\omega} h_{ac} \cos(n\omega t + \phi_n)$, où ω ($= 2\pi f$) est la fréquence angulaire. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'amplitude des deuxième ($\chi_{2\omega}$) et troisième harmoniques ($\chi_{3\omega}$).

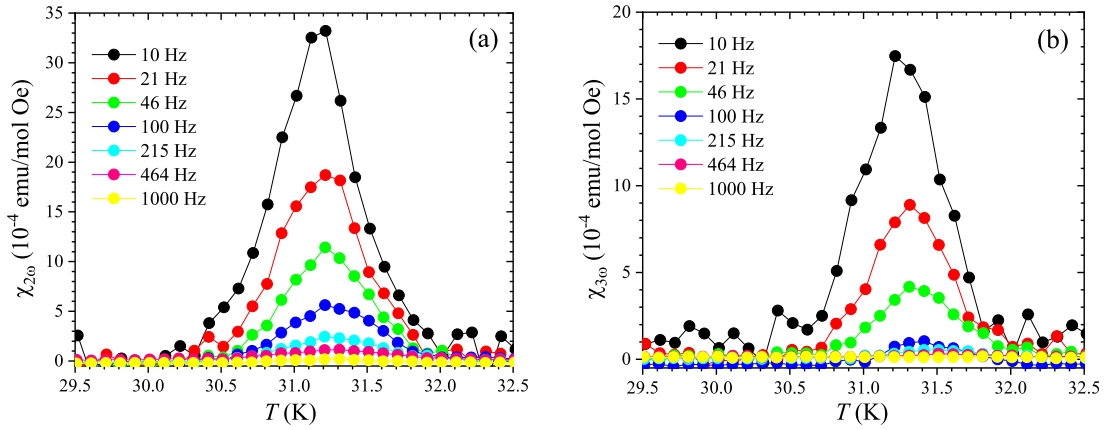


FIGURE 7.13 – Évolution de $\chi_{2\omega}$ (a) et $\chi_{3\omega}$ (b) en fonction de la température et pour des fréquences fixes, allant de 10^1 à 10^3 Hz pour le composé x=2.

bien présents à la fréquence la plus basse enregistrée (courbe noire à 10 Hz) et disparaissent progressivement lorsque la fréquence augmente au-dessus d'environ 10^3 Hz pour les deux termes non-linéaires de χ_{ac} (les fréquences $\geqslant 10^3$ Hz ne sont pas montrées sur les courbes).

Pour une meilleure visualisation, nous présentons sur la figure 7.14 les deux courbes de $\chi_{2\omega}$ et $\chi_{3\omega}$ à une faible fréquence de 46 Hz où le signal-bruit est acceptable.

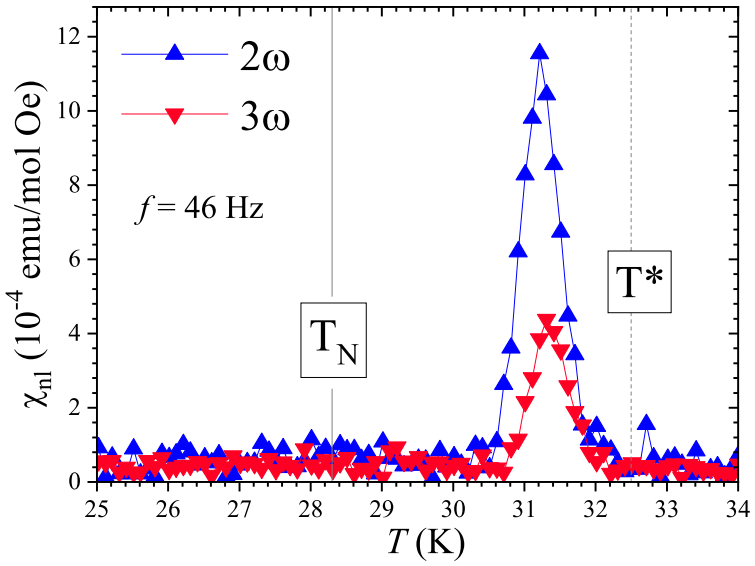


FIGURE 7.14 – Courbes de deuxième et troisième harmoniques de la susceptibilité alternative, $\chi_{2\omega}$ et $\chi_{3\omega}$, en fonction de la température et à la fréquence constante f = 46 Hz du composé x=2 (h_{ac} = 10 Oe).

Ces deux courbes montrent un pic bien pointu, ayant une largeur à mi-hauteur inférieure à 1 K. Ces pics pointent vers $\sim$ 31.2 K et disparaissent complètement vers 32 K, ce qui est en accord avec la première harmonique (voir Fig. 7.10), c'est-à-dire à une température juste en dessous de T^*. En revanche, aucune caractéristique à la T_N ($\sim$ 28.3 K) ne peut être détectée pour les deux harmoniques, quelle que soit la fréquence sélectionnée (voir aussi les courbes (a) et (b) de la figure 7.13). Il faut noter que la présence du pic en $\chi_{2\omega}$ confirme l'existence d'une aimantation spontanée [82]. Quant au pic dans $\chi_{3\omega}(T)$, sa présence est souvent attribuée à un phénomène de gel de spin (spin-freezing), surtout lorsque ce pic prend une forme nette et symétrique, comme le cas présent [83]. Précisons aussi que l'observation concomitante de ces deux signatures est

généralement considérée comme révélatrice d'un comportement de "cluster-glass" (CG) [84].

7.2.1.3 Analyse du temps de relaxation τ du pic à la T_p

La figure 7.15 illustre la dépendance en fréquence du pic de $\chi''_{ac}(T)$ à la température T_p que nous avons précédemment observée sur la figure 7.7. Pour caractériser le temps de relaxation de spins associé à ce pic, nous avons également réalisé des mesures de $\chi_{ac}(f)$ à des températures constantes.

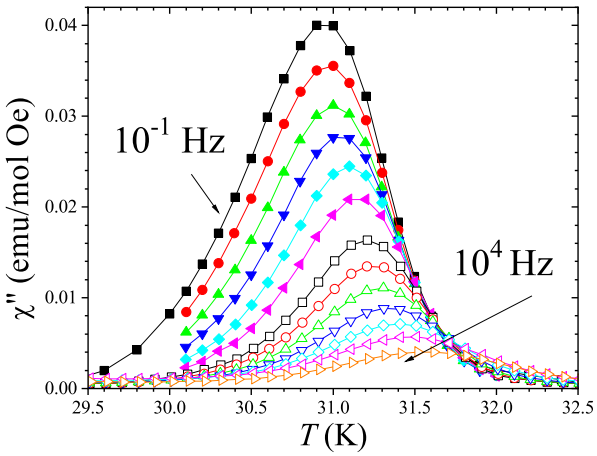


FIGURE 7.15 – Courbes de $\chi''_{ac}(T)$ du composé x=2 enregistrées à 13 fréquences fixes, variant entre 10^{-1} et 10^4 Hz.

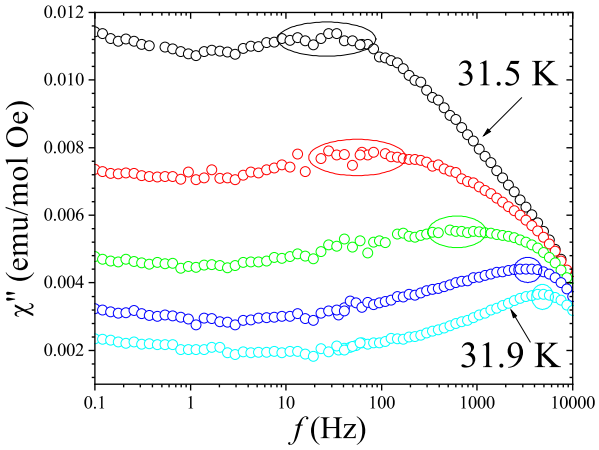


FIGURE 7.16 – Courbes de $\chi''_{ac}(f)$ du composé x=2 enregistrées sur l'intervalle de fréquence 10^{-1} - 10^4 Hz et pour les températures 31.5, 31.6, 31.7, 31.8 et 31.9 K.

Les courbes obtenues, présentées sur la figure 7.16, montrent des larges bosses sur la gamme de température étroite explorée, allant de 31.5 K à 31.9 K (encerclés sur la figure). Pour tracer $\tau(1/T)$, nous avons procédé avec la méthode habituelle, basée sur la position des pics en $\chi''_{ac}(T, f)$, déjà décrite dans le paragraphe 4.3.1.2 du chapitre 4. L'évolution ainsi obtenue de $\tau(1/T)$ est représentée sur la figure 7.17.

Nous précisons tout d'abord que les données brutes de $\chi''_{ac}(T)$ indiquées sur la figure (symboles $\diamond$ gris) ont été corrigées en appliquant la procédure détaillée dans le même paragraphe 4.3.1.2. Les points corrigés ainsi obtenus (carreaux oranges) sont cohérents avec les scans de $\chi''_{ac}(f)$ (cercles cyans sur la figure).

On observe que le temps de relaxation de spins associé au pic à la T_p varie très rapidement en fonction de la température. Sa divergence lorsque la température diminue est beaucoup plus prononcée que prévu pour un processus d'Arrhénius standard (de la forme $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$ et qui conduirait à une ligne droite). La forme de $\tau(1/T)$ observée suggère plutôt une fonction de Vogel-Fulcher (VF), une loi phénoménologique souvent utilisée pour rendre compte des processus d'activation en présence d'interactions [85, 86]. Cette loi est donnée par la relation :

$$\tau = \tau_0 \exp\{E/(T - T_0)\}, \tag{7.1}$$

où τ_0 est le temps d'essai microscopique (en s), E caractérise la hauteur de la barrière d'énergie (en K) et T_0 est la température caractéristique, reflétant l'intensité des interactions entre les spins en jeu dans le processus d'activation (en K). En utilisant cette relation (Eq. 7.1),

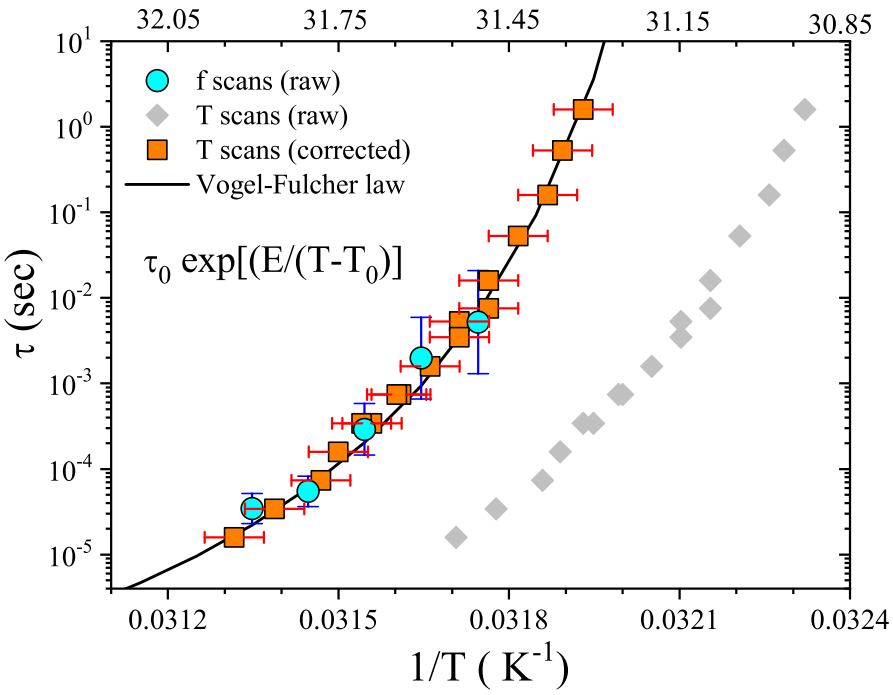


FIGURE 7.17 – Dépendance en température du temps de relaxation de spins τ associé au pic à la T_p, obtenu à partir des données de $\chi''_{ac}(f)$ (cercles cyans) et $\chi''_{ac}(T)$ (carreaux gris avant correction et orange après correction). La ligne continue en noir montre l'ajustement de $\tau(1/T)$ à l'aide de la loi de Vogel-Fulcher (Eq. 7.1). Les barres d'erreurs pour les scans de $\chi_{ac}(f)$ correspondent à la largeur des ellipses, marqués sur la figure 7.16, qui représentent la principale source d'incertitude. Pour les scans de $\chi_{ac}(T)$, la position des pics est bien définie, de telle sorte que les barres d'erreur affichées correspondent juste à la moitié de l'espacement entre les points de données, soit ± 0,05 K. Les valeurs sur l'axe horizontal en haut marquent les températures T.

sans hypothèse sur aucun de ses paramètres, nous obtenons les valeurs $\tau_0 \sim 10^{-11}$ s, $E \sim 11$ K et $T_0 \sim 30.8$ K (voir ligne continue en noir sur la figure 7.17).

Il faut noter qu'il existe une forte interdépendance entre les trois paramètres d'une loi VF, induisant des incertitudes importantes dans leurs déterminations. Toutefois, avec les données actuelles, le paramètre T_0 est assez bien défini, ce qui nous permet d'établir les remarques suivantes :

— Tout d'abord, la température T_0 se positionne entre T_N ($\sim$ 28.3 K) et T^* ($\sim$ 32.5 K).

— Ensuite, si on considère $T(\tau)$ de la figure 7.17, le rapport $[T(\tau)$ - $T_0]/T_0$ est $\sim$ 0.02, ce qui est nettement inférieur à l'attente pour un CG, où ce rapport vaut quelques dixièmes [87].

— Enfin, la même conclusion peut être tirée en considérant le paramètre de Mydosh (de la forme $[\Delta(\ln T_f)/\Delta(\ln f)]$) qui donne une valeur assez petite ($\sim$ 0.004), compatible avec un verre de spin, mais pas avec un CG [88].

Par conséquent, la présence d'un pic dans $\chi_{2\omega}$ indique que le pré-pic à la $T_p(f)$ ne peut pas être lié à un comportement de verre de spin, alors qu'une description en termes de CG est exclue par une analyse quantitative de la dynamique de spins.

7.2.2 Chaleur spécifique

La figure 7.18 montre la courbe de la chaleur spécifique du composé x=2, mesurée en fonction de la température (5 K $\leqslant T \leqslant$ 45 K) sous un champ magnétique nul.

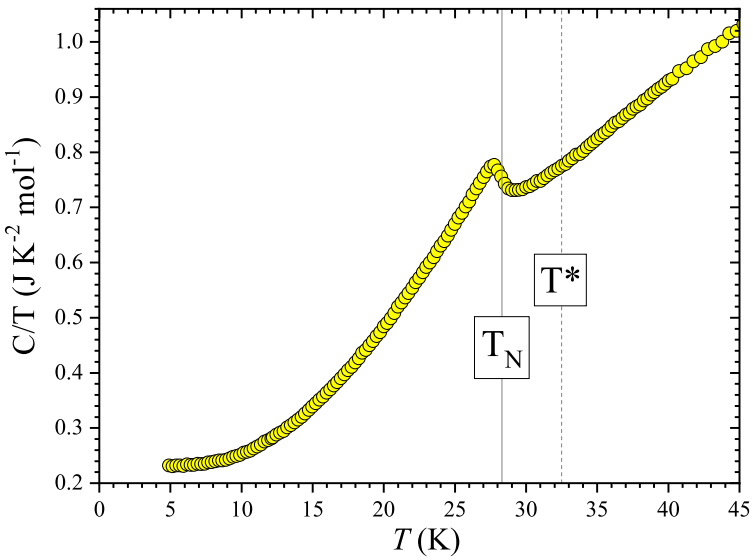


FIGURE 7.18 – Courbe de chaleur spécifique du composé x=2 enregistrée à champ magnétique nul. Les positions des T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé, respectivement.

À la T_N, on observe un pic en $C_p(T)$ caractéristique d'une mise en ordre magnétique à longue distance. Cependant, aucune anomalie n'est visible à la température T^*.

7.2.3 Discussion de l'anomalie au-dessus de la T_N

Tout d'abord, il faut préciser que le pré-pic observé dans le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ a été également observé dans les autres composés $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ avec x $\geqslant$ 1.5 (voir Fig. 7.19).

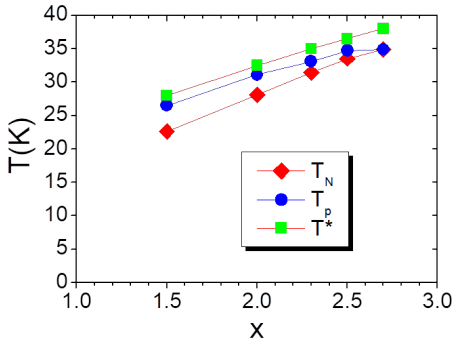


FIGURE 7.19 – Températures caractéristiques T_N, T_p et T^* dérivées à partir des données de $\chi'_{ac}(T)$ à la fréquence 10^2 Hz.

Dans tous les cas, un pic T_p dépendant de la fréquence émerge entre le début du LRO à la T_N(x) et une température plus élevée T^*(x) marquant la montée d'une aimantation spontanée. Il s'avère que ces deux températures caractéristiques (T_N et T^*) apparaissent de manière concomitante lorsque x varie, et elles augmentent ensemble lors de l'augmentation des couplages intra-. et inter-chaînes.

Il faut noter que la présence de trois sous-classes de chaînes (voir Fig. 7.2) conduit la structure du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ à s'écarter de la situation idéale de la frustration géométrique associée au réseau triangulaire standard. Tout d'abord, la différence des distances Co-Mn entre les chaînes A et B doit avoir un impact sur les couplages associés (c'est-à-dire J_2 et J_4), de telle sorte que le système $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ doit être considéré comme un réseau en nid d'abeille centré, plutôt qu'un réseau triangulaire pur (voir Fig. 7.20 (b)). Ensuite, le déplacement le long

de l'axe c entre les chaînes voisines contribue également à s'écarter d'un réseau triangulaire idéal. Le décalage relatif est de $|\sigma|$ pour l'interaction A-B, alors qu'il est de $|2\sigma|$ pour B-B. Il faut donc distinguer deux types de couplages inter-chaînes premiers-voisins : j_{AB} et j_{BB}.

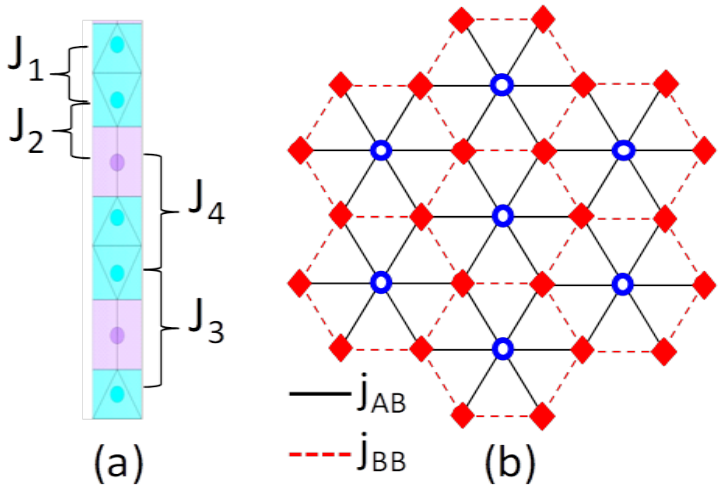


FIGURE 7.20 – (a) montre la structure de la chaîne le long de l'axe c avec les quatre interactions à prendre en considération : J_1 (Mn-Mn premiers-voisins), J_2 (Mn-Co premiers-voisins), J_3 (Mn-Mn seconds-voisins) et J_4 (Mn-Co seconds-voisins). Les Mn^{4+} et Co^{2+} occupent les polyèdres cyan et violet, respectivement. (b) représente une vue perpendiculaire montrant l'arrangement des chaînes A (○ bleus) et B (◇ rouges) avec les deux types d'interactions entre elles j_{AB} et j_{BB}.

Ce réseau en nid d'abeille centré a été étudié dans des travaux théoriques des années 90 [89, 90, 91], motivés par des réalisations expérimentales de tels réseaux dans une classe particulière des composés ABX_3 (famille $KNiCl_3$) [92]. Le composé le plus proche du nôtre est $RbCoBr_3$: il présente un caractère Ising prononcé et trois sous-classes de chaînes avec des décalages relatifs (0, $+\sigma$ et -σ), comme pour x=2. Expérimentalement, le $RbCoBr_3$ s'est révélé subir un LRO d'un état PM à un état PDA, mais sans aucune preuve de caractéristiques pré-transitionnelles [93].

Il faut souligner que dans les matériaux ABX_3, on peut rencontrer des déplacements le long de l'axe c entre des chaînes voisines, mais les distances intra-chaînes le long de toutes ces chaînes restent identiques. Ce qui est tout à fait unique dans notre composé, c'est qu'il présente deux types de chaînes différentes (A et B) : ces chaînes sont faites de mêmes spins, disposés avec la même séquence, mais certaines inter-distances entre elles sont modifiées. Cela introduit donc une différence sur les couplages intra-chaînes J_2 et J_4, qui à son tour induira des modifications du couplage ferromagnétique entre les unités successives (↑↓↑) (Co^{2+} - Mn^{4+} - Mn^{4+}) le long de la chaîne, conduisant ainsi à $J_A \neq J_B$. Même si l'on ne peut pas anticiper l'amplitude de $(J_A - J_B)$ ni même son signe, cette dissymétrie peut avoir un impact non négligeable sur le processus de l'ordre magnétique.

Sur cette base, nous suggérons un scénario qualitatif susceptible de rendre compte de la présence d'un régime pré-transitionnel dans $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Lorsque la température diminue vers T^*, le système de spins se prépare à entrer dans l'état PDA : le sous-réseau composé des chaînes B tend vers un arrangement AF (c'est-à-dire une alternance des chaînes avec une aimantation nette vers le haut ou vers le bas), tandis que chaque chaîne A subit des interactions antagonistes de ses six chaînes B premiers-voisins. Dans le cas habituel où $J_A = J_B$, les chaînes A restent PM jusqu'à ce qu'elles se transforment en incohérentes à la T_N. En supposant que la

combinaison de couplages intra-. et inter-chaînes est plus forte pour les chaînes A que pour les chaînes B, l'ordre magnétique pourrait commencer à se développer le long de ces chaînes A au-dessus du début de PDA, c'est-à-dire à une température légèrement plus élevée, supposée être T^* (Fig. 7.21). Rappelons que la disposition énergétique la plus favorable le long des chaînes [Co^{2+} (↑) - Mn^{4+} (↓) - Mn^{4+} (↑)] peut être considérée comme un couplage FM efficace entre les unités ferrimagnétiques (↑↓↑) (voir Fig. 2.11 (b)). La croissance des corrélations de type FM le long des chaînes A est entravée par le couplage AF avec les chaînes B. Lorsque la température baisse en dessous de T^*, ces segments de type FM 1D pourraient présenter une signature dynamique spécifique, conduisant au pic de susceptibilité à $T_p(f)$. Quand T diminue encore, les chaînes B atteignent finalement les conditions d'être ordonnées également, conduisant à l'obtention de l'état PDA à la T_N.

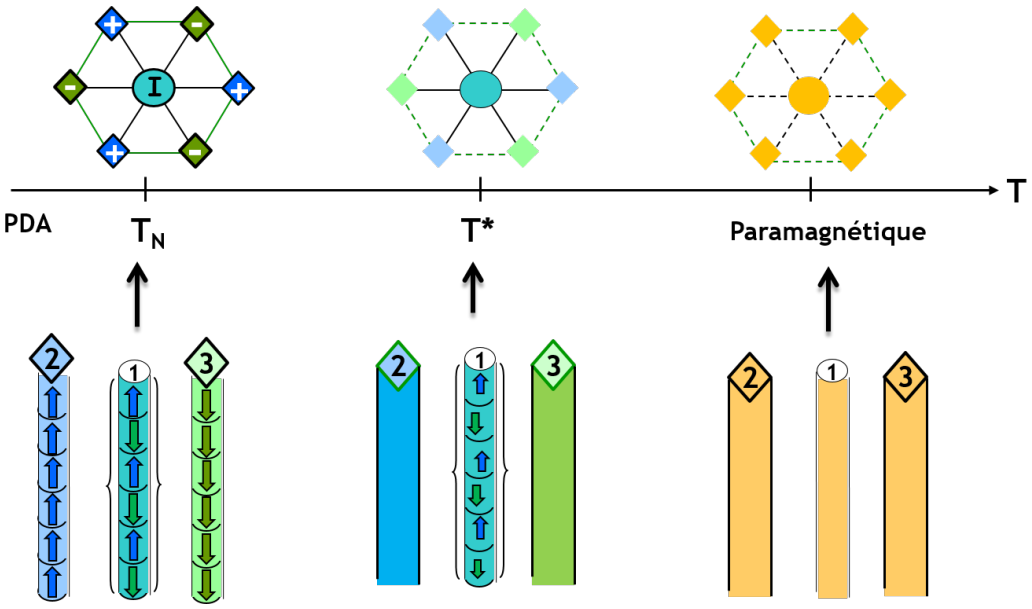


FIGURE 7.21 – Représentation schématique de l'arrangement de spins le long des chaînes A (sous-classe 1) et B (sous-classes 2 et 3). Lorsque $T \geqslant T^*$ (à droite), les chaînes A et B ne sont pas organisées. Elles sont à l'état paramagnétique. Lorsque la température diminue vers T^* (représentation du milieu), les chaînes B tendent vers un arrangement AF, tandis que les chaînes A subissent des interactions antagonistes de ses 6 chaînes B. Lorsque la température tend vers T_N (à gauche), toutes les chaînes sont organisées de façon AF, et le système se trouve à l'état PDA (chaînes A du milieu incohérentes) (voir texte).

Notons que le SRO 1D décrit ci-dessus le long des chaînes A est susceptible d'être polarisé par l'application d'un champ magnétique. Une aimantation nette peut ainsi être induite à T^* dans des champs bas, associée à une dissymétrie entre segments haut et bas, résultant des déplacements des parois de domaines. Ceci est donc cohérent avec la montée de M_{spon} à T^*. De plus, la signature de ce SRO 1D devrait disparaître lorsque le champ appliqué est suffisamment grand pour polariser à la fois les chaînes A et B dans l'état PM. Sur cette base, l'hystérésis dans la susceptibilité statique à faible champ peut être attribué aux barrières énergétiques affectant le déplacement de la paroi du domaine. Les données de χ_{ac} devraient également être affectées par la mobilité de ces parois de domaine le long des chaînes. En raison d'un phénomène de blocage, on observe que le pic en $\chi'_{ac}(T)$ se déplace vers une température plus basse lorsque la fréquence diminue, permettant à sa hauteur d'augmenter de façon spectaculaire (Fig. 7.7). Nous soulignons que l'on a affaire à un type de blocage inhabituel car les interactions inter-chaînes prennent une

part importante au ralentissement de la dynamique de spins, situation précédemment décrite dans d'autres types de matériaux 1D Ising [94, 95, 96]. C'est probablement la raison pour laquelle la relaxation de spins ne suit pas un comportement d'Arrhénius standard, mais plutôt une loi de VF avec un T_0 étroitement lié à T_N.

En résumé, nous suggérons que le pré-pic observé dans les courbes de susceptibilité correspond au régime transitoire le long de l'installation de l'état PDA, dont l'origine repose sur l'existence d'une différence entre les chaînes A et B. En supposant que les chaînes A sont plus sujettes à l'ordre que les chaînes B (en raison d'une combinaison plus favorable de couplages intra-chaîne et inter-chaîne), le SRO peut se développer le long de ces chaînes A quelques kelvins au-dessus du LRO à la T_N. Par conséquent, cela génère une étroite plage de température ($T_N < T < T^*$) où la réponse magnétique est fortement impactée par la dynamique de tels segments corrélés 1D. Les barrières énergétiques impliquées dans cette dynamique combinent non seulement les couplages intra-chaînes mais aussi les interactions inter-chaînes. Ce scénario se révèle cohérent avec l'ensemble des caractéristiques expérimentales.

Pour conclure sur cette partie du chapitre, l'étude expérimentale détaillée de la région haute température du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ montre d'une part l'installation d'un LRO à la $T_N \sim 28.3$ K, compatible avec un état PDA et d'autre part un régime pré-transitionnel particulier entre T_N et T^*, marqué par une dépendance en fréquence du pic en χ_{ac}. Nous suggérons que ce régime correspond à une mise en ordre magnétique à courte distance le long des chaînes A.

7.3 Étude des propriétés magnéto-électriques

Cette section présente l'investigation menée de la susceptibilité magnétique *ac* et de la constante diélectrique ϵ, en fonction de la température, du champ magnétique et de la fréquence du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Toutes les données ont été enregistrées sur un échantillon polycristallin.

7.3.1 Mise en évidence du couplage magnéto-électrique

7.3.1.1 Réponse de la susceptibilité magnétique et la constante diélectrique sous champ

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé des mesures de $\chi_{ac}(T)$ pour différents champs magnétiques, variant entre 0 et 80 kOe, et à une fréquence fixée à 10^4 Hz. Les courbes obtenues de χ'_{ac} ((a)) et χ''_{ac} ((b)) en fonction de la température sont représentées sur la figure 7.22.

La dépendance en champ de la susceptibilité $\chi_{ac}(T)$ est bien claire sur toutes les courbes (a) et (b) de cette figure. Tout d'abord, en l'absence du champ magnétique, on retrouve les mêmes évolutions de $\chi'_{ac}(T)$ et $\chi''_{ac}(T)$ observées précédemment dans x=2 ; c'est-à-dire un pic bien pointu à la T_N (~ 28.3 K) en χ'_{ac}, puis une bosse autour de 10 K, suivie d'une diminution à basse température. En $\chi''_{ac}(T)$, on observe un pic à $T_b = 8$ K puis un double-pic de faible amplitude sur la région haute température (à la $T_N \sim 28.3$ K et $T \sim 31.5$ K).

Lorsque le champ augmente jusqu'à 10 kOe, le comportement de $\chi'_{ac}(T)$ à basse température est pratiquement le même, tandis que le pic à la T_N commence à s'élargir et se déplace vers 26

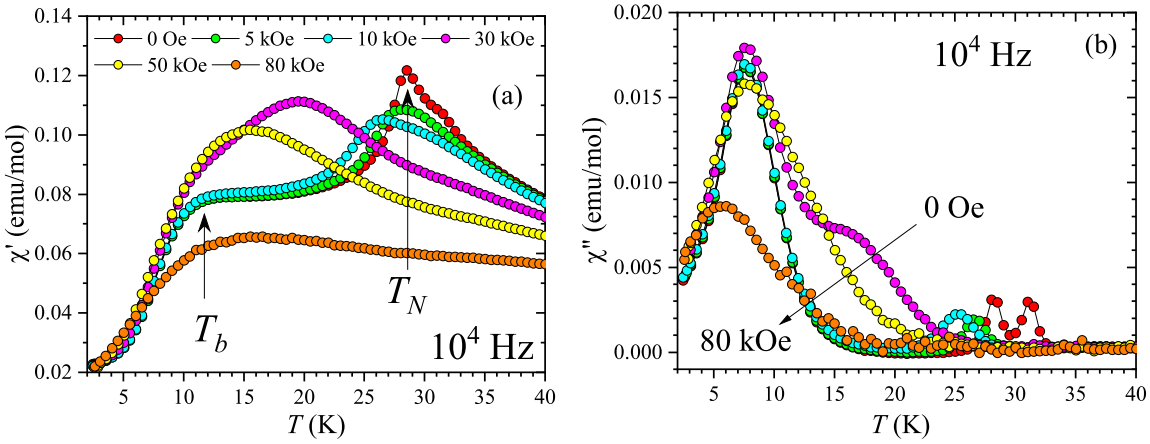


FIGURE 7.22 – Évolution de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de χ_{ac} en fonction de la température, à la fréquence fixe $f = 10^4$ Hz, et pour différents champs magnétiques (0 - 80 kOe) pour le composé x=2.

K. En $\chi''_{ac}(T)$, le pic à 8 K est toujours présent, de même amplitude que les données à champ nul, par contre un seul pic est observé à haute température, et qui se décale de 28.3 K à $\sim$ 26 K. À 30 kOe, $\chi'_{ac}(T)$ présente un large pic à 20 K, suivi d'un changement de pente autour de 10 K (Fig. 7.22 (a)). Quant à $\chi''_{ac}(T)$, le pic à 8 K est toujours bien présent, tandis que le pic observé à $\sim$ 26 K sous 10 kOe devient une large bosse à température plus faible ($\sim$ 20 K) (Fig. 7.22 (b)).

Quand le champ continue à augmenter, le large pic, observé en χ'_{ac}, se déplace davantage vers les basses températures, jusqu'à ce qu'il disparaisse à 80 kOe (courbe orange sur la Fig. 7.22 (a)). Par conséquent, au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, la T_N se déplace continuellement vers les basses températures, contrairement à la position du pic à la température de blocage T_b qui semble peu affecté par le champ.

Nous avons également suivi l'évolution en fonction de la température de la constante diélectrique ϵ' et les pertes $\tan\delta$, enregistrées pour les mêmes valeurs du champ magnétique ($0 \leqslant H \leqslant 80$ kOe, avec H // E) et à une fréquence très proche de celle des données magnétiques (f fixée à 11.1 kHz). La figure 7.23 illustre les données obtenues de $\epsilon'(T)$ (courbes (a)) et $\tan\delta(T)$ (courbes (b)) de x=2.

Ces données présentent une évolution similaire à celle de $\chi_{ac}(T)$ (Fig. 7.23). À champ magnétique nul, $\epsilon'(T)$ ne montre aucun pic à la T_N à haute température. Elle augmente légèrement au fur et à mesure que la température diminue, puis à la T_b, elle baisse jusqu'à la température 2 K (courbe rouge sur la Fig. 7.23 (a)). Quant à $\tan\delta(T)$, elle est presque constante jusqu'à $\sim$ 15 K, puis elle augmente fortement jusqu'à un maximum autour de $\sim$ 7 K, qui caractérise la T_b.

Pour $H = 5$ kOe, un pic est bien détecté à la T_N ($\sim$ 28 K) dans les données de $\epsilon'(T)$ et $\tan\delta(T)$ (courbe verte sur les Figs. 7.23 (a) et (b)). Au-dessous de la T_N, $\epsilon'(T)$ et $\tan\delta(T)$ se superposent avec les données à champ magnétique nul. On observe par ailleurs qu'avec l'augmentation du champ magnétique, l'amplitude de ϵ' aux T_N et T_b devient de plus en plus forte, ainsi que le pic à la T_N se déplace vers les basses températures (de $\sim$ 28 K à 5 kOe à $\sim$ 27 K à 10 kOe, par exemple), cohérent avec ce qui a été observé en magnétisme.

Sous un champ magnétique de 30 kOe, $\epsilon'(T)$ présente un pic assez large vers 21 K, avec la même caractéristique à la T_b que les données à faibles champs ($H \leqslant 30$ kOe). Pour $\tan\delta(T)$, on

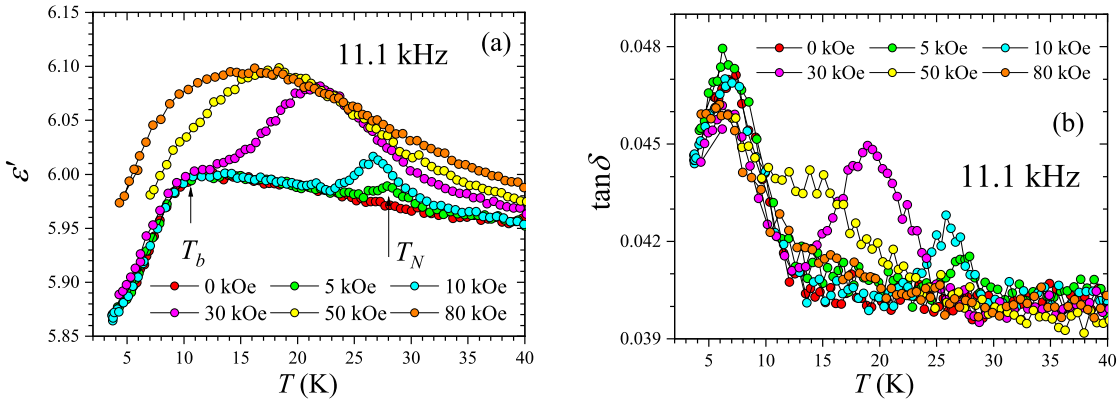


FIGURE 7.23 – Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ϵ' (a) et les pertes tanδ (b) en fonction de la température, à la fréquence fixe f = 11.1 kHz, et pour différents champs magnétiques (0 - 80 kOe) pour le composé x=2.

voit toujours deux pics caractéristiques à la T_b et à la T_N. La position maximale du pic à la T_b reste presque la même avec l'augmentation du champ jusqu'à 80 kOe (Fig. 7.23 (b)). Par contre, le pic à la T_N continue à se déplacer vers les basses températures, jusqu'à ce qu'il disparaisse à 80 kOe (courbe orange sur les Figs. 7.23 (a) et (b)). Cette évolution est cohérente avec ce qui a été observé sur les données de susceptibilité magnétique *ac*, ce qui met en évidence un couplage magnéto-électrique (qu'on note ME) dans x=2.

Pour confirmer ce couplage qui prend place dans ce composé, des mesures du changement fractionnaire de la constante diélectrique, $\Delta\epsilon'$=($\epsilon'(H)$ - $\epsilon'(0)$)/$\epsilon'(0)$, ont été réalisées à une fréquence fixée à 71 kHz, en fonction du champ magnétique (-80 kOe $\leqslant H \leqslant$ +80 kOe) et à différentes températures, comme l'illustre la figure 7.24.

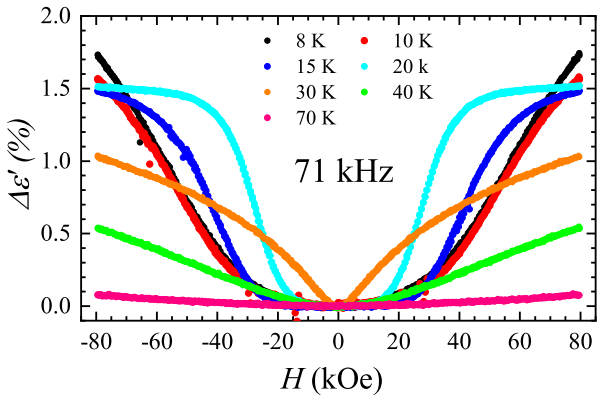


FIGURE 7.24 – Évolution du changement fractionnaire de la constante diélectrique $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon'$=($\epsilon'(H)$ - $\epsilon'(0)$)/$\epsilon'(0)$) en fonction du champ magnétique et pour différentes températures pour le composé x=2. La fréquence est fixée à 71 kHz.

On observe un effet ME positif pour toutes les températures explorées, y compris les températures supérieures à celle où le LRO prend place ($T_N \sim$ 28 K). Cet effet est bien présent jusqu'à la température 40 K et tend à disparaître à 70 K (courbe rose sur la figure). De plus, il convient de préciser que les données de susceptibilité magnétique *dc*, représentées sur la figure 7.25, montrent que le régime Curie-Weiss d'un état purement paramagnétique n'est atteint que pour $T \geqslant$ 50 K, ce qui est cohérent avec la persistance de la corrélation magnétique à courte portée observée au-dessus de la T_N.

On peut déduire que ce couplage dans cette gamme de température intermédiaire est une manifestation du couplage magnéto-élastique en présence de telles corrélations magnétiques à

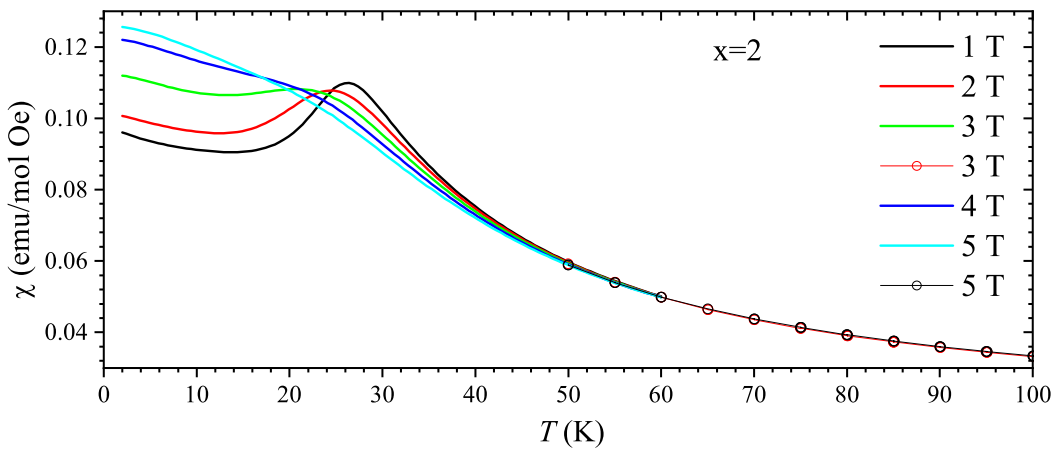


FIGURE 7.25 – Courbes de susceptibilité magnétique statique en mode FCC (Field Cooled Cooling), enregistrées en fonction de la température et pour différents champs magnétiques pour x=2. L'état paramagnétique n'est observé qu'à partir des températures supérieures à $\sim$ 50 K, bien au-dessus de la température T_N.

courte portée, comme observé dans de nombreux systèmes frustrés, tel que le composé Ising $Ca_3Co_2O_6$ [97]. Dans l'état ordonné $T < T_N$, l'effet ME est significativement différent et est déclenché par un champ magnétique dépendant de la température ($H \sim 20$ kOe à $T = 10$ K et décroissant avec l'augmentation de la température). Cette dépendance correspond à la transition métamagnétique observée dans les champs magnétiques *dc*, et qui a été attribuée au fait que le champ magnétique de l'état PDA casse le couplage AF [11]. Dans le cas présent, l'échantillon x=2 est polycristallin, ce qui implique que l'orientation aléatoire des grains élargit considérablement cette transition métamagnétique sur une large plage de champs.

7.3.1.2 Relaxations dipolaire et de spins sous champ magnétique

Dans le but de comprendre la dynamique dipolaire et de spins et la corrélation entre elles dans le composé x=2, nous avons enregistré la dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique $\chi_{ac}(T)$ et de la constante diélectrique $\epsilon(T)$ sous un champ fixe et pour différentes fréquences. La figure 7.26 montre les données obtenues pour $H = 10$ kOe.

On voit clairement que l'évolution des $\chi'_{ac}(T)$ (courbes (a)) et $\epsilon'(T)$ (courbes (b)) montre que la susceptibilité *ac* et les propriétés diélectriques présentent une dépendance en fréquence similaire. Cette dépendance en fréquence présentée par $\chi_{ac}(T)$ à basse température (zone verte sur la Fig. 7.26 (a)) est similaire à celle pour un champ nul (voir Fig. 7.6 de la partie 7.2 ci-dessus), et qui caractérise la réponse dynamique SIM induit par effet de blocage ($T_b(f)$) dans x=2. Quant aux pics à la T_N (marqués par une flèche sur la figure), ils présentent une très faible dépendance en fréquence en présence d'un champ magnétique de 10 kOe (de $T_N \sim 25.5$ K à 0.01 kHz à $T_N \sim 26$ K à 10 kHz), cohérent avec données obtenues à $H = 0$ kOe où la position est pratiquement indépendante de la fréquence (voir Fig. 7.6 ou la figure agrandie 7.7).

En ce qui concerne l'évolution de $\epsilon'(T)$ (Fig. 7.26 (b)), on observe qu'à basse température (zone verte sur la figure), le maximum de $\epsilon'(T)$ se déplace vers les hautes températures quand la fréquence augmente (de $\sim$ 10 K à 11.1 kHz jusqu'à 15 K à la fréquence 120 kHz). Ce régime dynamique traduit une relaxation dipolaire dans x=2. Il convient de préciser qu'à ce champ de 10 kOe, les positions des pics aux deux températures caractéristiques (T_b et T_N) en $\chi_{ac}(T)$

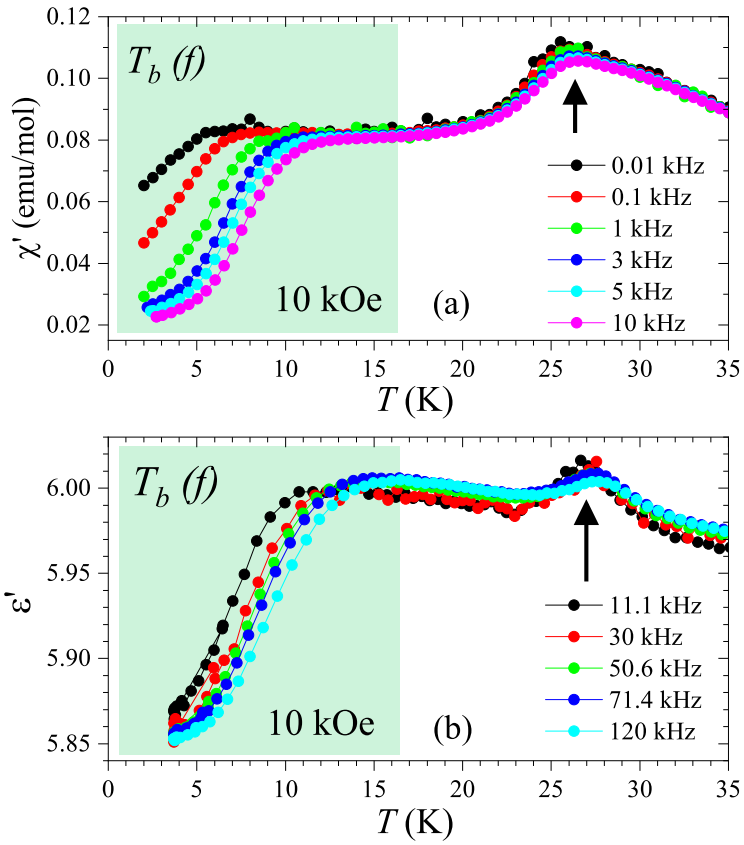


Figure 7.26 – Courbes de la partie en phase de la susceptibilité magnétique χ_{ac} (a) et de la constante diélectrique ϵ (b), enregistrées pour différentes fréquences et à champ magnétique constant $H = 10$ kOe. Les zones vertes marquent le domaine de température où l'effet de blocage prend place (qui commence au-dessous de la température de blocage $T_p(f)$). Le pic à haute température marque la position de la T_N (indiquée par une flèche sur les figures (a) et (b)).

à 10 kHz correspondent exactement aux mêmes positions observées en $\epsilon(T)$ à la fréquence la plus proche enregistrée de 11.1 kHz. Cette situation est bien illustrée sur la figure 7.27, ce qui confirme un couplage magnéto-électrique dans le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$.

Sur la figure 7.28 est représenté le temps de relaxation spins-dipole en fonction de la température, déterminé à partir des positions maximales des pics en $\chi''_{ac}(T)$ et $\epsilon''(T)$ à 10 kOe et à champ nul (ces données ne sont pas montrées ici). Dans la limite haute température, la courbe $\tau(1/T)$ suit une loi d'Arrhénius de la forme $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$ (ligne rouge sur la figure) suivi d'une tendance à la saturation à température plus basse, ce qui est cohérent avec l'évolution du SIM. L'ajustement dans la limite d'Arrhénius donne les paramètres $\tau_0 = 3\ 10^{-9}$ s et $\Delta = 47$ K. Or, le fait que les temps de relaxation diélectrique et de susceptibilité magnétique obéissent à la même loi, cela indique clairement que la relaxation de spins et dipolaire doit provenir de la même origine. Comme la relaxation de spins correspond à un mécanisme de SIM induit par effet de blocage de spins, la relaxation dipolaire est aussi induite par un effet de "blocage dipolaire". Nous appelons ce phénomène un effet de "multi-blocage".

Notons que dans le cadre de cette étude des tentatives de mesures de polarisation électrique ont été réalisées, en refroidissant l'échantillon de 40 K à 5 K, et en utilisant différentes tensions de polarisation (correspondant à un champ électrique maximal de 285 kV / m), avec et sans champ magnétique appliqué, mais aucune polarisation diélectrique n'a été clairement détectée.

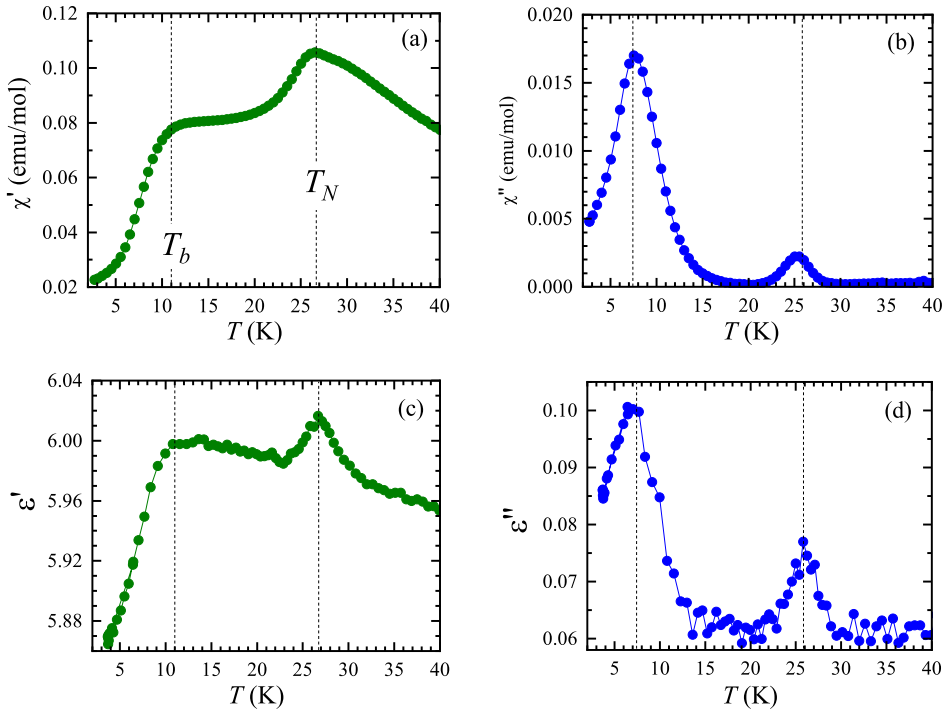


FIGURE 7.27 – Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la susceptibilité magnétique χ_{ac}, enregistrée sous un champ magnétique de 10 kOe et à la fréquence fixe 10^4 Hz. Les courbes (c) et (d) correspondent respectivement à la partie en phase ϵ', et en quadrature de phase, ϵ'', de la constante diélectrique enregistrée sous le même champ magnétique et à une fréquence très proche de 10^4 Hz (11.1 kHz). Les deux lignes en pointillées correspondent à la position des T_b et T_N et montrent une parfaite correspondance entre les données magnétiques et diélectriques dans x=2.

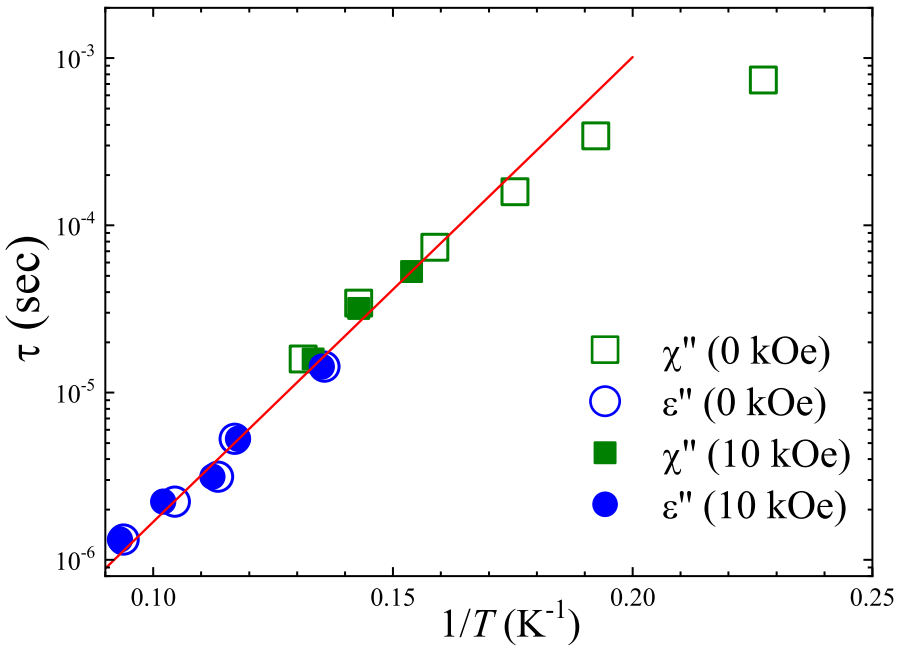


FIGURE 7.28 – Temps de relaxations dipolaire et de spins, $\tau(1/T)$, obtenus à partir des maximas de $\chi''_{ac}(T)$ et $\epsilon''(T)$ en champ nul et à 10 kOe du composé x=2. La ligne rouge correspond à l'ajustement de la partie haute température de ces données en utilisant une loi d'Arrhénius de la forme $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$.

7.3.2 Mécanisme du couplage magnéto-électrique

Pour discuter l'origine possible de la création des dipôles, il convient de rappeler d'abord que la ferroélectricité induite par la striction d'échange a été discutée pour la première fois dans Ca_3CoMnO_6, où la compétition entre les interactions d'échange ferromagnétiques premiers-voisins et AF seconds-voisins a été proposée [37]. Dans cette étude, l'ordre magnétique ↑↑↓↓ associé est responsable à la polarisation électrique, provenant des dipôles élémentaires non compensés entre les cations de charges différentes (Co^{2+} et Mn^{4+}) (voir Fig. 7.29) [37].

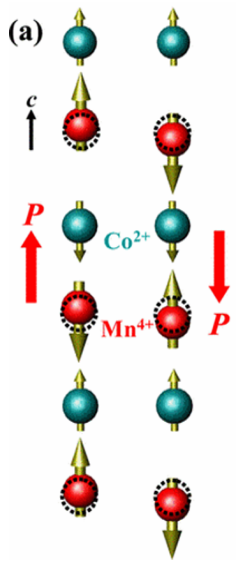


FIGURE 7.29 – Système de chaînes Ising arrangées en ↑↑↓↓ (Mn^{4+}-Co^{2+}-Mn^{4+}-Co^{2+}), dans lequel la polarisation électrique est induite par striction d'échange symétrique. Les deux configurations magnétiques possibles conduisant aux polarisations opposées sont représentées. Les cercles en pointillés marquent les positions atomiques dans les chaînes non déformées. Figure extraite de [37].

Plus tard, il a été constaté à partir des calculs DFT que toutes les interactions d'échange sont AF, mais elles peuvent être toujours compatibles avec la configuration ↑↑↓↓ et le mécanisme de striction d'échange [46].

Dans le cas de notre composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, l'ordre des spins ↑↓↑ [Co^{2+} (↑) - Mn^{4+} (↓) - Mn^{4+} (↑)] résulte d'un compromis entre les 4 couplages intra-chaînes J_1, J_2, J_3 et J_4, par rapport aux trois couplages dominants dans Ca_3CoMnO_6. Nous avons étudié et conclu qu'un mécanisme de striction d'échange, similaire à celui proposé pour Ca_3CoMnO_6, est possible pour expliquer l'origine du couplage ME observé (mécanisme détaillé dans le paragraphe B.2 de l'annexe B). La réalisation de cette possibilité est basée sur la condition que J_2 et J_4 ne soient pas strictement égaux, un bonus en énergie d'échange peut être obtenu en introduisant un léger déplacement entre deux unités consécutives ↑↓↑. Ce mécanisme est résumé sur la figure 7.30.

Il est à noter qu'en principe, un pic diélectrique net devrait apparaître à la T_N en champ nul, alors qu'il n'est observé que pour $H \geqslant 5$ kOe (voir Fig. 7.23). Cela indique que soit le déplacement de l'atome n'est pas suffisant pour atteindre une valeur de polarisation diélectrique mesurable, soit le mécanisme de couplage magnéto-électrique a besoin d'un certain champ magnétique pour être efficace. En raison de la compensation des chaînes + et -, représentées sur la figure 7.31, la réponse diélectrique ne devrait provenir que des chaînes incohérentes, qui ont éventuellement besoin d'un champ magnétique suffisamment grand pour être polarisées de manière significative.

Sur la figure 7.31 sont montrés les états de spins de x=2 pour $T < T_N$ qui dépendent du champ magnétique.

La figure 7.31 (a) représente l'état PDA dans la limite du champ nul. La figure 7.31 (b) illustre le régime "champ modéré" ($0 < H < 2$ T). La T_N est toujours marquée par un pic en χ_{ac} et ϵ et

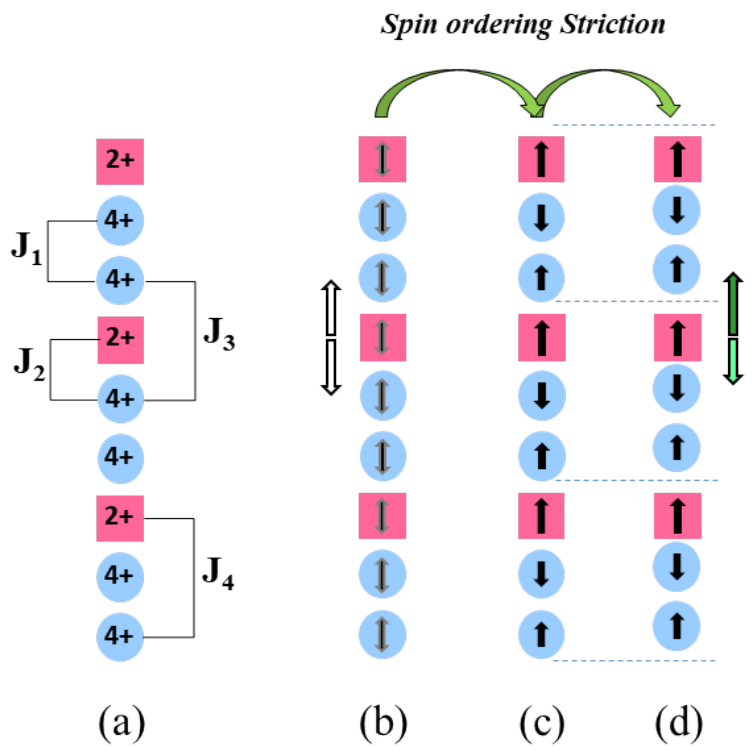


FIGURE 7.30 – Représentation schématique de l'alternance des cations Co^{2+} et Mn^{4+} le long des chaînes (axe c). (a) met en évidence les 4 couplages qui doivent être pris en compte. (b) correspond à l'état paramagnétique ; les spins ne sont pas ordonnés et le dipôle électrique entre Co^{2+} et Mn^{4+} s'annule (flèches blanches). (c) montre l'ordre de spins qui prend place pour les 2/3 des chaînes en dessous de T_N. (d) montre la striction d'échange accompagnant l'ordre de spin (voir texte), ce qui induit un déséquilibre entre les dipôles électriques autour de chaque Co^{2+} (flèches vertes). Cela donne l'apparition d'une polarisation nette le long de la chaîne.

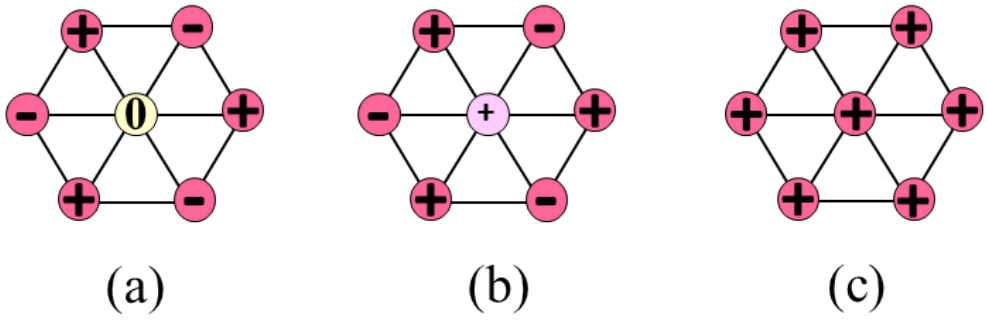


FIGURE 7.31 – Vues de dessus du réseau de chaînes triangulaires, pour différents régimes de champ appliqué, à $T < T_N$. Les symboles + et - correspondent à une chaîne obéissant à une configuration ↑↓↑ (comme montré sur la Fig. 7.30 (c)) avec le spin Co^{2+} orienté respectivement vers le haut ou vers le bas. Le symbole 0 fait référence aux chaînes incohérentes de l'ordre PDA, ayant une aimantation nette nulle. (a) correspond à l'état PDA en champ nul ; (b) Les champs magnétiques modérés ($0 < H < 2$ T) ont tendance à polariser les chaînes incohérentes sans affecter le couplage antiferromagnétique entre les chaînes + et - ; (c) Des champs élevés ($H > 2$ T) peuvent rompre le couplage inter-chaîne antiferromagnétique, conduisant à une polarisation complète de toutes les chaînes.

elle passe vers des valeurs plus faibles à mesure que H augmente, comme observé classiquement pour une transition AF (voir Figs. 7.22 et 7.23). Notez que seules les chaînes incohérentes sont progressivement polarisées par le champ magnétique, ce qui induit un déséquilibre entre ↑ et ↓ de l'unité ↑↓↑, et augmente à la fois χ_{ac} et ϵ.

Notez qu'en raison de la nature polycristalline de notre échantillon, la transition métamagnétique et les caractéristiques diélectriques associées sont réparties sur une large plage de champs. Le régime de champ élevé, où tous les spins sont polarisés magnétiquement et où la T_N n'est plus représentée, c'est-à-dire bien au-dessus de la transition métamagnétique, est illustré sur la figure 7.31 (c).

L'absence de l'état PDA dans les données de susceptibilité magnétique en présence d'un champ magnétique très élevé (par exemple, H $\geqslant$ 50 kOe), et donc l'absence de pic diélectrique, est en accord avec ce mécanisme de striction d'échange du couplage ME. Cette séquence pilotée par le champ à partir des états PDA / métamagnétique / polarisés peut être vue directement sur les courbes de $\Delta\epsilon'(H)$ à 20 K et 15K (voir Fig. 7.24), et est responsable à la forme S et montre de manière cohérente la saturation de l'effet ME à grand champ. Aux températures les plus basses, l'effet de blocage se produit même à grand champ et empêche la saturation de l'effet ME.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnéto-électriques du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Tout d'abord, nous rappelons que ce composé à chaînes de spins présente deux particularités qui le distinguent d'un simple réseau triangulaire :

— Premièrement, il contient deux types de chaînes A et B qui se différencient par leurs distances Co-Mn intra-chaînes et donc cette configuration dessine un réseau en nid d'abeille centré ;

— Deuxièmement, il y a des décalages le long de l'axe c (axe des chaînes) entre les chaînes A et B.

La compétition entre les couplages premiers- et seconds-voisins intra-chaînes favorise une réponse ferrimagnétique le long de chaque chaîne, tandis que le couplage premiers-voisins entre les chaînes est AF.

L'investigation détaillée des propriétés magnétiques autour de la T_N montre que l'installation du LRO à la T_N ($\sim$ 28,3 K) est compatible avec un état PDA dans lequel les chaînes A sont incohérentes. Nous avons également observé une dynamique particulière dans le régime pré-transitionnel entre la T_N et une température caractéristique T^* ($\sim$ 32.5 K). Nous avons suggéré qu'il correspond à un régime transitoire lors de la mise en place de l'état PDA, dont l'origine repose sur la différence entre les types de chaînes. En supposant que les chaînes A sont plus sujettes à l'ordre que les chaînes B (en raison d'une combinaison plus favorable de couplages intra- et inter-chaîne), le SRO peut se développer le long de ces chaînes A (à T^*) à quelques kelvins au-dessus du LRO. En conséquence, cela génère une gamme de température étroite ($T_N < T < T^*$) où la réponse magnétique est fortement influencée par la dynamique de ces segments corrélés 1D. Les barrières énergétiques impliquées dans cette dynamique combinent non seulement l'anisotropie de l'axe facile et les couplages intra-chaînes, mais également les interactions inter-chaînes, c'est la raison pour laquelle la relaxation de spins ne suit pas un

comportement d'Arrhénius mais plutôt une loi de Vugel-Fulcher avec un T_0 étroitement lié à T_N.

D'un autre côté, nous avons démontré un couplage magnéto-électrique au sein du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, par une étude détaillée de la susceptibilité magnétique et de la constante diélectrique en fonction de la température, du champ magnétique et de la fréquence. La constante diélectrique montre la présence d'un pic clair, autour de la T_N, uniquement en présence d'un champ magnétique ($H \geqslant 5$ kOe), mettant bien en évidence un couplage magnéto-électrique. Le régime basse température de ϵ révèle un phénomène de relaxation dipolaire, similaire à la relaxation dynamique de spins associée au SIM, qui a été interprété par un effet de multi-blocage. L'origine de ce couplage magnéto-électrique observé dans x=2 a été interprétée par un mécanisme de striction d'échange basé sur la condition que les deux interactions J_2 et J_4 le long des chaînes ne soient pas strictement égales.

Chapitre 8

Alignement de poudres sous champ magnétique

Sommaire

8.1 Protocole d'alignement sous champ 144
8.2 Étude de la morphologie des grains 146
8.3 Caractérisation du degré d'orientation des grains par DRX 149
8.4 Magnétisme des échantillons orientés 153
8.4.1 Effet de la taille des grains sur les données d'aimantation 154
8.4.2 Mise en évidence de l'anisotropie magnétique uniaxiale 157
8.4.3 Effet de blocage au sein des échantillons x=0 orientés 157
8.5 Conclusion 160

Pour mieux étudier l'anisotropie magnétique uniaxiale que présente le système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, l'idéal aurait été de travailler sur des monocristaux. Or, comme nous l'avons montré dans le chapitre 6, il s'est avéré que leur obtention est souvent difficile, voire impossible. Une alternative intéressante est possible dans le cas de ces composés 1D à forte anisotropie uniaxiale. La méthode consiste à fabriquer des échantillons dans lesquels les grains sont alignés par un fort champ magnétique avant d'être figés dans une résine. Ce chapitre présente les différents travaux que nous avons réalisés pour l'obtention de ces échantillons alignés, et l'étude de leur propriétés magnétiques. Pour cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'orientation de la poudre du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0).

Pour commencer, nous allons décrire le protocole que nous avons suivi pour orienter la poudre sous champ magnétique. La qualité de l'orientation des grains peut être influencée par leur morphologie, c'est pour cette raison que nous avons investigué l'effet des conditions de synthèse sur la morphologie des grains, qui sera présenté dans la deuxième partie du chapitre.

Une fois que les grains sont alignés sous champ, une procédure de caractérisation par DRX est nécessaire pour qualifier le degré d'orientation obtenu. La troisième partie est donc consacrée à la description des étapes effectuées avant la caractérisation des échantillons orientés et les résultats que nous avons obtenus.

Enfin, nous présenterons les propriétés magnétiques mesurées pour des échantillons orientés parallèlement et perpendiculairement au champ de mesure.

8.1 Protocole d'alignement sous champ

Avant toute orientation des grains sous champ magnétique, la préparation consiste à :

— Synthétiser d'abord les échantillons sous forme de poudre et caractériser leur phase par DRX.

— Une fois que l'échantillon est jugé de bonne qualité, une étape de tamisage des grains est nécessaire pour ajuster leurs tailles, avant de caractériser leurs morphologies par MEB.

Pour la technique d'alignement, nous avons procédé comme suit :

— Les grains tamisés sont dilués dans une résine bi-composante, appelée STYCAST EPOXY 1266 de la marque Emerson & Cuming. Elle consiste en une première composante visqueuse, notée A, et une liquide, notée B [1]. Pour toutes les préparations décrites dans ce chapitre, nous avons visé les proportions massiques suivantes :

- 300 mg pour la composante visqueuse A
- 84 mg pour la composante liquide B (qui correspond à 28 % de la masse de A)
- 76.8 mg pour la poudre (c'est-à-dire 20 % de la masse de (A+B))

— Une fois que la poudre est bien mélangée avec de la résine (mélange bien homogène et sous forme liquide), l'étape suivante consiste à remplir deux gélules, ajustées en taille ($\sim$ 10 mm de hauteur avec 4.6 mm de diamètre), percées de trois trous en haut et pesées à vide au préalable :

- La première gélule sera alignée sous champ magnétique, qu'on appellera dans la suite gélule alignée.

1. Il s'agit d'un matériau durcissable à température ambiante, de faible viscosité (0.65 Pa.s) [98], et de très faible susceptibilité magnétique (-(6.3±0.1) 10^{-7} cm^3/g) sur la gamme de température de notre étude [99].

- Quant à la deuxième gélule, elle sera laissée à température ambiante, en position verticale et pendant toute une nuit. Cette gélule, dite non alignée, servira comme une référence pour toutes nos mesures.

Le mélange, rempli dans les deux gélules, durcit en environ 12 h à température ambiante [2].

— Pour la gélule qui sera alignée sous champ magnétique, elle est d'abord insérée dans une paille, fixée ensuite à l'aide des bloqueurs en plastique des deux côtés, et montée enfin sur la canne du PPMS (Fig. 8.1).

Figure 8.1 – Exemple d'une gélule, remplie de mélange de poudre + résine, insérée dans une paille et fixée à l'aide des deux bloqueurs en plastique.

— L'alignement consiste donc à appliquer un couple magnétique exercé par le champ d'alignement, H_a, pour pouvoir tourner les axes de facile aimantation des grains (axe c) suivant la direction du champ appliqué, comme montré sur la figure 8.2 [100]. Toutes nos expériences d'alignement ont été réalisées à température ambiante (300 K) et sous un champ magnétique appliqué de 14 T, à l'aide du PPMS.

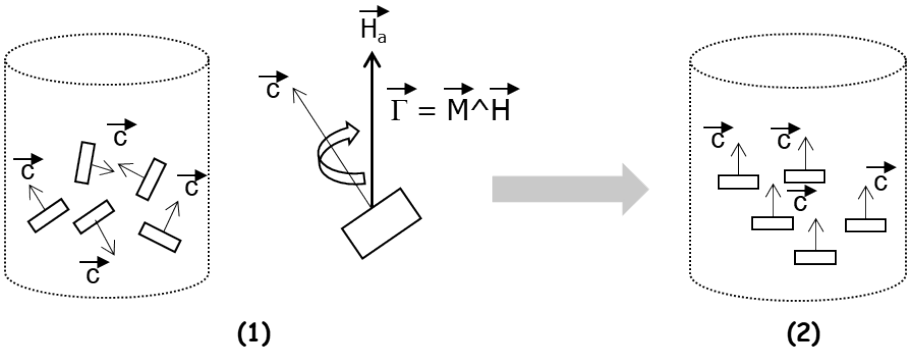


Figure 8.2 – Protocole d'alignement des grains sous champ magnétique : (1) correspond à la répartition aléatoire des grains (ici sous forme de plaquettes rectangulaires) dans la gélule (de forme cylindrique). Le champ d'alignement (H_a = 14 T) exerce un couple magnétique $\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{H}$ sur les grains pour conduire à tourner les axes de facile aimantation (axes c) de chaque grain avec le champ ($\vec{c} \,//\, \vec{H}_a$). Après l'alignement, l'échantillon devrait présenter la forme donnée dans (2).

Cependant, il est important de préciser que la qualité d'orientation des grains sous champ magnétique peut être fortement influencée par différents paramètres [101, 102, 103, 100, 104]. Ceux qui nous semblent a priori les plus pertinents sont :

2. Le mélange peut également être durci en 1 - 2h à 65 °C [98].

❶ la taille et la morphologie des grains,

❷ la viscosité de la résine,

❸ la proportion massique poudre/résine,

❹ ou encore la température d'alignement.

Nous avons entamé ce travail par l'étude de la taille et la morphologie des grains.

8.2 Étude de la morphologie des grains

Il faut tout d'abord rappeler que tous les échantillons x=0 présentés dans cette étude ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide, précédemment décrite dans le chapitre 4.

Au début de notre étude, toutes les synthèses des échantillons x=0, sous forme de poudres, ont été soumises à plusieurs traitements thermiques et à des températures qui montaient graduellement jusqu'à 1350 °C (température maximale), tous sous air. Après chaque traitement thermique, les échantillons sont caractérisés par DRX, étape essentielle pour s'assurer de la pureté et la cristallinité de la phase. À la fin de chaque synthèse, la poudre est tamisée pour ajuster la taille des grains, puis caractérisée par MEB pour déterminer la morphologie des différents grains obtenus.

Nous avons observé, dans toutes ces synthèses de x=0, que les grains forment des agglomérats collés les uns aux autres, de très petites tailles (< 20 μm) et de formes différentes (majoritairement rondes et allongées). La figure 8.3 illustre trois exemples de grains de x=0, issus de trois synthèses différentes, et obtenus après un dernier traitement thermique à 1325 °C (Fig. 8.3 (a)), 1275 °C (Fig. 8.3 (b)) et 1200 °C (Fig. 8.3 (c)).

Cette forme agglomérée des grains rend leur alignement sous champ magnétique impossible ; c'est-à-dire que le couple magnétique exercé par le champ d'alignement ne permet pas de tourner leur axe de facile aimantation c suivant la direction du champ appliqué, comme nous montrerons dans la suite. Cette morphologie nous a conduit alors à étudier de près les conditions de synthèse des échantillons, et notamment le nombre de traitements thermiques et la température du palier.

Effet des traitements thermiques sur la morphologie des grains

Pour contrôler l'effet de la température sur la morphologie des grains, nous avons réalisé plusieurs essais de synthèse, afin de trouver les conditions optimales. Nous présentons sur la figure 8.4 des images MEB des deux exemples différents de synthèses, notées (1) et (2), réalisées dans les conditions résumées dans le tableau 8.1.

Échantillon	T1	T2
(1)	1200 °C (48 h)	1420 °C (50 h)
(2)	1200 °C (48 h)	1500 °C (48 h)

Tableau 8.1 – Conditions de synthèse des deux composés x=0 de références (1) et (2). Les traitements thermiques sont notés $T1$ et $T2$, réalisés tous sous air, et après décarbonatation à 975 °C (24 h) pour les deux échantillons.

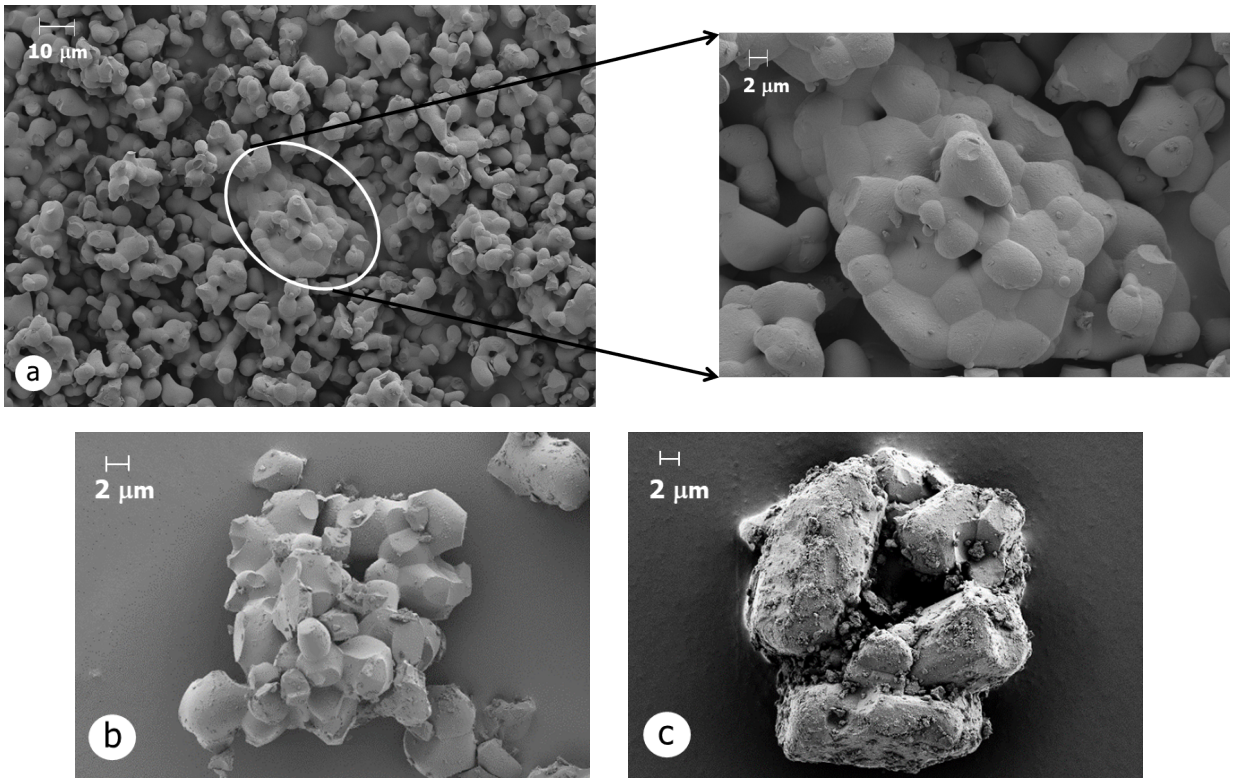


Figure 8.3 – Images MEB des grains, issus de trois synthèses différentes de la phase x=0. Les grains sont de formes différentes (rondes dans (a) et (b) et allongées dans (c)) et de faibles tailles. Dans les trois exemples, ils forment des amas, collés les uns aux autres, ce qui rend leur alignement impossible.

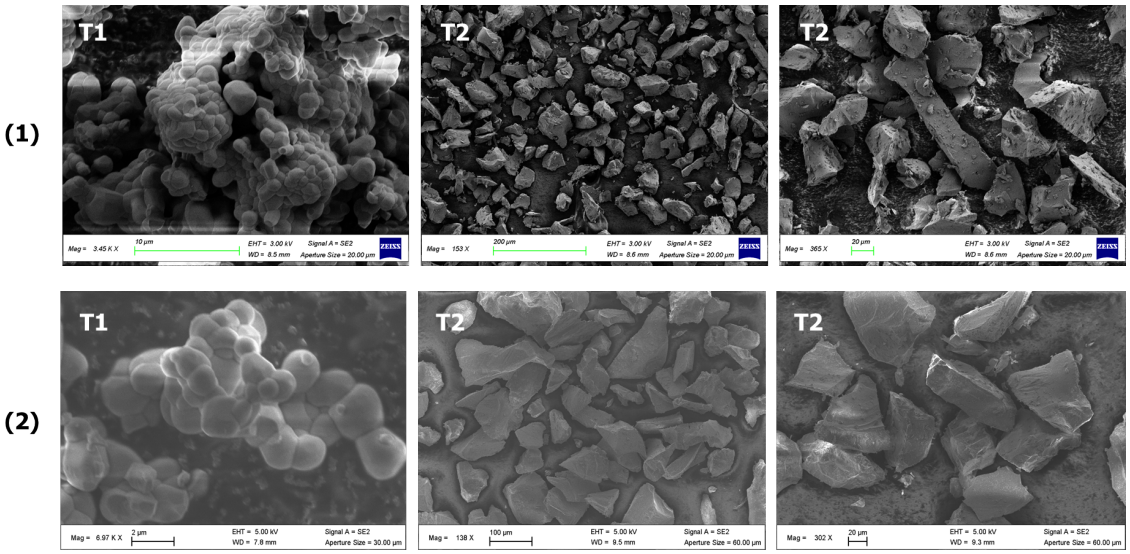


Figure 8.4 – Images MEB des grains des deux différents échantillons x=0, notés (1) et (2). Les termes $T1$ et $T2$ désignent les traitements thermiques 1 et 2 que subissent les deux échantillons (voir tableau 8.1). Pour chaque échantillon, deux images des grains sont données après le $T2$. Ils sont tamisés à plus de 50 μm pour éliminer les "miettes" de grains.

Ici, les deux échantillons x=0 ont subi, après l'étape de décarbonatation à 975 °C (24 h), deux traitements thermiques, notés $T1$ et $T2$, sous air. Pour les 2 composés, on observe que les grains obtenus après le $T1$ à 1200 °C sont agglomérés et collés les uns aux autres (Fig. 8.4 (1)-T1 et (2)-T1), exactement comme ce qui a été observé précédemment (voir Fig. 8.3). Quand

on augmente la température du deuxième traitement jusqu'à 1420 °C (cas de l'échantillon (1)) ou encore 1500 °C (échantillon (2)), la morphologie des grains change complètement : nous obtenons pour la première fois des gros grains[3], de différentes tailles (supérieures même à 100 μm), isolés les uns aux autres et de formes totalement différentes à celles observées après le $T1$. Sur la même figure 8.4, nous montrons deux images MEB de cette morphologie pour chaque échantillon, après le $T2$.

D'autres formes de grains ont été également obtenues, suite à des synthèses à des températures suffisamment élevées (1450 °C $\leqslant T \leqslant$ 1500 °C), comme le montre la figure 8.5.

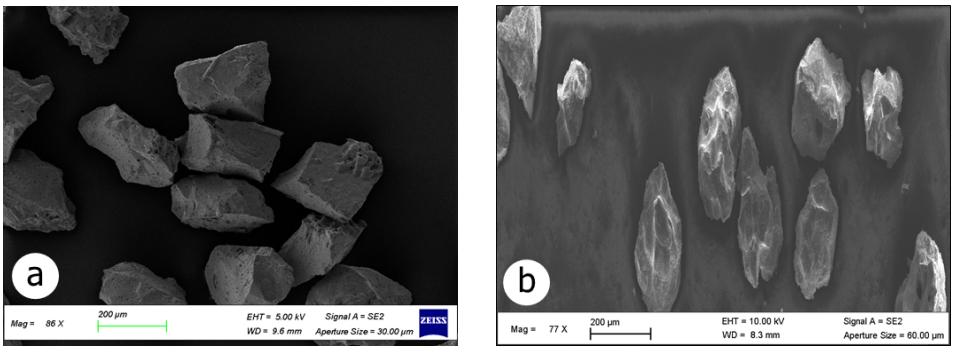


Figure 8.5 – Images MEB des deux synthèses différentes de la poudre x=0, réalisées à des températures entre 1450 °C et 1500 °C, montrant des formes et tailles différentes de grains.

Après plusieurs essais de synthèse, nous avons pu déduire les deux points suivants :

— D'abord, il faut réduire le nombre de traitements thermiques pour la synthèse des échantillons. En effet, deux traitements thermiques, un autour de 1100 °C et l'autre autour de 1200 °C, après la décarbonatation, suffisent pour obtenir la phase x=0 pure et cristallisée. Rappelons que tous les premiers échantillons synthétisés ont subi plusieurs traitements thermiques et à des températures assez proches, dont le but était de faire varier le vecteur d'incommensurabilité γ au sein de ces échantillons. Par exemple, l'échantillon, dont la morphologie est donnée sur la figure 8.3 (a) a subi six traitements, après la décarbonatation, allant de 1075 °C à 1325 °C. Or, il faut préciser qu'avant chaque traitement, la poudre est broyée avant de la remettre encore une fois dans le four pour le traitement d'après, ce qui conduit à réduire la taille des grains. De plus, nous avons vu que les amas de grains se forment dès le premier traitement, c'est-à-dire à des températures entre 1100 °C et 1200 °C (Figs. 8.4 (1)-T1 et (2)-T1), et comme tous les traitements se passent à des températures assez proches, les grains gardent "quasiment" leurs formes rondes agglomérées jusqu'au dernier traitement thermique. C'est pour cette raison que nous avons toujours eu une morphologie agglomérée.

— Par ailleurs, il s'est avéré que la meilleure température se situe entre 1420 °C et 1500 °C au dernier traitement, une température assez élevée pour obtenir des gros grains isolés. Au-delà de 1500 °C, l'échantillon fond complètement dans le creuset et la phase x=0 n'est plus présente.

Pour conclure sur cette partie, nous avons observé que les traitements thermiques intermédiaires influencent fortement la taille et la morphologie des grains. Pour éviter que ces grains se

3. Ces gros grains correspondent à des monocristaux (donc un seul axe c) isolés les uns des autres et dont la structure du monocristal, présentant la morphologie donnée sur l'image 8.5 (b), a été analysée et décrite dans le paragraphe 5.3.3 du chapitre 5 (il correspond à la référence "Cr-Air").

réduisent en taille et forment des amas, la synthèse doit se faire à des températures suffisamment élevées, tout en réduisant le nombre de traitements intermédiaires.

8.3 Caractérisation du degré d'orientation des grains par DRX

Après l'étape de tamisage et de caractérisation de la morphologie des grains par MEB, nous les avons alignés sous champ magnétique, selon la procédure décrite dans le paragraphe 8.1 ci-dessus. Comme nous avons eu des grains de taille diverse, nous avons réalisé cette procédure d'alignement pour différents tamisages de grains. Par exemple, nous avons pu aligner des grains de moins de 25 μm, entre 25 et 50 μm ou plus de 100 μm, dont l'objectif est d'étudier l'effet de leurs tailles sur les propriétés magnétiques. Après chaque alignement, nous avons tenté d'évaluer le degré d'orientation obtenu par DRX. Pour ce faire, deux étapes ont été d'abord effectuées :

— Nous avons enlevé la gélule, en la mettant quelques minutes dans l'eau, et récupéré tout l'échantillon aligné.

— Nous avons ensuite coupé cet échantillon, à la scie à fil, en un petit tronçon cylindrique de dimensions d'environ 4.6 $\times$ 4.6 mm^2. Cette démarche est nécessaire pour les deux raisons suivantes :

- Premièrement, la hauteur de l'échantillon ($\sim$ 10 mm) dépasse celle du support des rayons X à utiliser ($\sim$ 5 mm de profondeur) ;
- Deuxièmement, et comme nous allons voir dans le paragraphe suivant, nous ne pouvons pas insérer dans le PPMS tout l'échantillon non coupé perpendiculairement à la paille (c'est-à-dire les axes c des grains sont $\perp$ au champ appliqué) pour des mesures magnétiques.

Ces deux mêmes étapes ont été également faites pour la gélule non alignée.

En revanche, nous avons obtenu des échantillons (aligné et non aligné) avec des grains décantés au fond des gélules. Ce phénomène de décantation a été très remarquable dans les échantillons où les grains sont de plus de 50 μm, comme l'exemple donné sur la figure 8.6 (b), contrairement aux échantillons dont les grains sont de moins de 50 μm où la répartition de la majorité de ces grains semble être uniforme le long de la gélule (voir Fig. 8.6 (a)). Par effet de gravitation, les grains de grande taille décantent beaucoup plus vite que des grains de taille moyenne ou de très petite taille. Cette décantation n'a pas été voulue car elle va à l'encontre du mécanisme d'alignement attendu ; c'est-à-dire que les grains n'auront pas a priori suffisamment d'espace pour pouvoir tourner leur axes de facile aimantation dans la direction du champ d'alignement.

Pour l'échantillon avec les gros grains, le tronçon coupé représente juste le bas de la gélule (partie noire sur l'image 8.6 (b)). Il présente une forme "bombée" en bas avec une hauteur d'environ 1.85 mm, qui est très petite par rapport à celle souhaitée ($\sim$ 4.6 mm). Quant au tronçon avec des grains de moins de 50 μm, il présente une forme parfaitement cylindrique avec une hauteur égale presque au diamètre de la gélule (Fig. 8.6 (a)).

Pour la caractérisation du degré d'orientation des grains par DRX, nous avons utilisé un support céramique dans lequel a été fixé une lame en verre à l'aide de la pâte à modeler. Cette lame a pour rôle d'empêcher les réflexions du support (en acier). Au centre de cette lame est fixé l'échantillon à l'aide d'un bout de pâte à modeler. La figure 8.7 illustre les différentes étapes de cette préparation, réalisée pour les tronçons aligné et non aligné sous champ. L'enregistrement des diagrammes DRX a été effectué sur l'intervalle d'angle 10° - 150°, à température ambiante

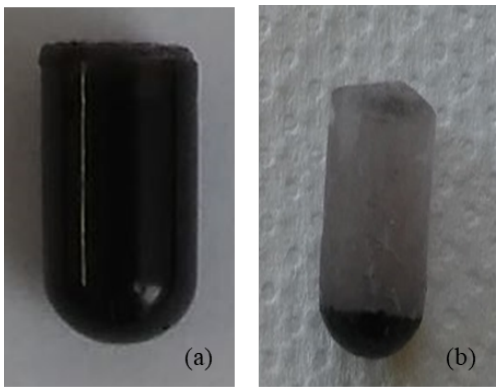


Figure 8.6 – Images des échantillons alignés sous champ magnétique. Dans (a), les grains sont de moins de 25 μm et répartis dans tout l'échantillon. Dans (b), les grains, de taille entre 50 et 100 μm, ont été décantés au fond de la gélule (zone noire en bas). La partie transparente en haut est la résine. Ici, les gélules ont été enlevées après l'alignement et les échantillons ne sont pas encore coupés en tronçons.

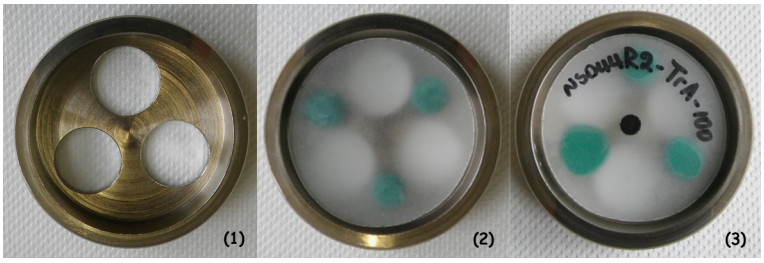


Figure 8.7 – Préparation des tronçons aligné et non aligné pour la caractérisation par DRX : (1) est le support de type céramique utilisé. (2) correspond au dépôt de la lame en verre, fixée au support à l'aide de la pâte à modeler (en vert). Sur cette lame est fixé le tronçon (en noir) au centre du support à l'aide aussi d'un bout de pâte à modeler ((3)).

et en utilisant le diffractomètre Philips X'PERT (MPD) Pro (voir paragraphe 4.2.1 du chapitre 4).

Pour commencer, nous montrons sur la figure 8.8 le diagramme DRX d'un exemple de poudre x=0 utilisée pour l'alignement, et dont la morphologie de grains est donnée sur l'image 8.5 (b) (l'alignement de cette poudre fait l'objet de l'étude du magnétisme exposée dans la partie 8.4 ci-dessous).

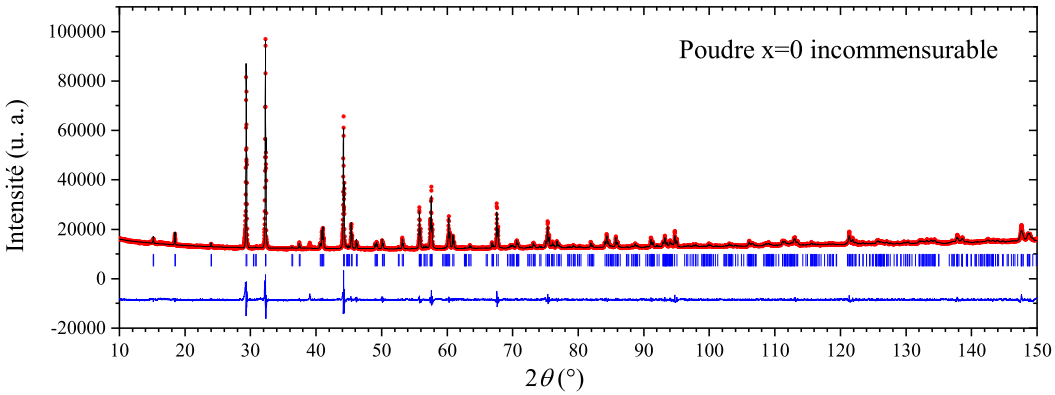


Figure 8.8 – Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre x=0, enregistré à l'ambiante.

Les paramètres de maille obtenus sont : a = b = 9.5968 Å et c_1 = 2.5904 Å. Il s'agit ici

d'une phase incommensurable, avec $\gamma = 0.6596$.

Les spectres des DRX des tronçons aligné et non aligné, fabriqués à partir des grains de plus de 100 μm de cette poudre, sont représentés sur les figures 8.9 et 8.10.

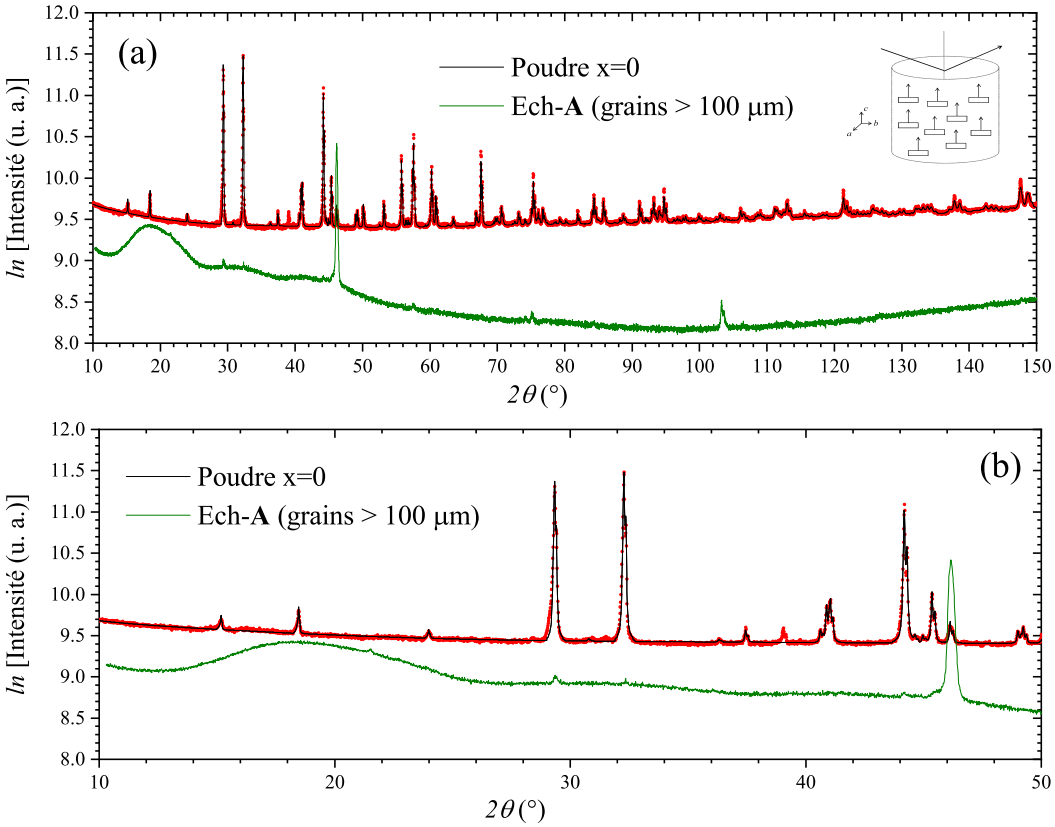


FIGURE 8.9 – Comparaison des diagrammes de DRX de la poudre (en noir et donné sur la Fig. 8.8) et du tronçon aligné (noté "Ech-A" et représenté en vert). (a) montre les deux pics (0 0 0 2) ($\sim$ 45.8°) et (0 0 0 4) ($\sim$ 103°) de l'enregistrement transversal du tronçon (plan *ab* et schématisé en inset de cette figure). (b) est un agrandissement de l'intervalle d'angle 10° - 50° mettant en évidence la raie (0 0 0 2) qui se superpose parfaitement avec celle de la phase. Ici les grains alignés sont de taille supérieure à 100 μm, et présentent la forme illustrée sur l'image 8.5 (b).

Ils correspondent à l'enregistrement de la coupe transverse des deux tronçons (c'est-à-dire la surface de l'échantillon, comme schématisé en inset de la figure 8.9 (a)). Dans ce cas, les faisceaux des rayons X incidents sur les plans *ab* ($\perp$ à *c*) ne doivent montrer que les pics (0 0 l 0) et (0 0 0 m), avec l, m deux entiers, pour un échantillon orienté sous champ.

Tout d'abord, nous représentons ces diagrammes en échelle logarithmique permettant de mieux visualiser les raies de faibles intensités. Sur la figure 8.9, on voit clairement les deux raies (0 0 0 2) et (0 0 0 4) à $2\theta \sim 45.8°$ et 103° respectivement, indiquant un bon alignement des grains de plus de 100 μm sous champ magnétique. L'agrandissement sur la figure 8.9 (b) illustre en clair la raie (0 0 0 2) qui se superpose avec la même raie de la phase. La bosse observée vers 20° devrait correspondre à la résine dans le tronçon.

En revanche, la figure 8.10 met en évidence la superposition de presque tous les pics du tronçon non aligné avec les pics de la poudre enregistrée, ce qui confirme la non-orientation des grains dans le tronçon.

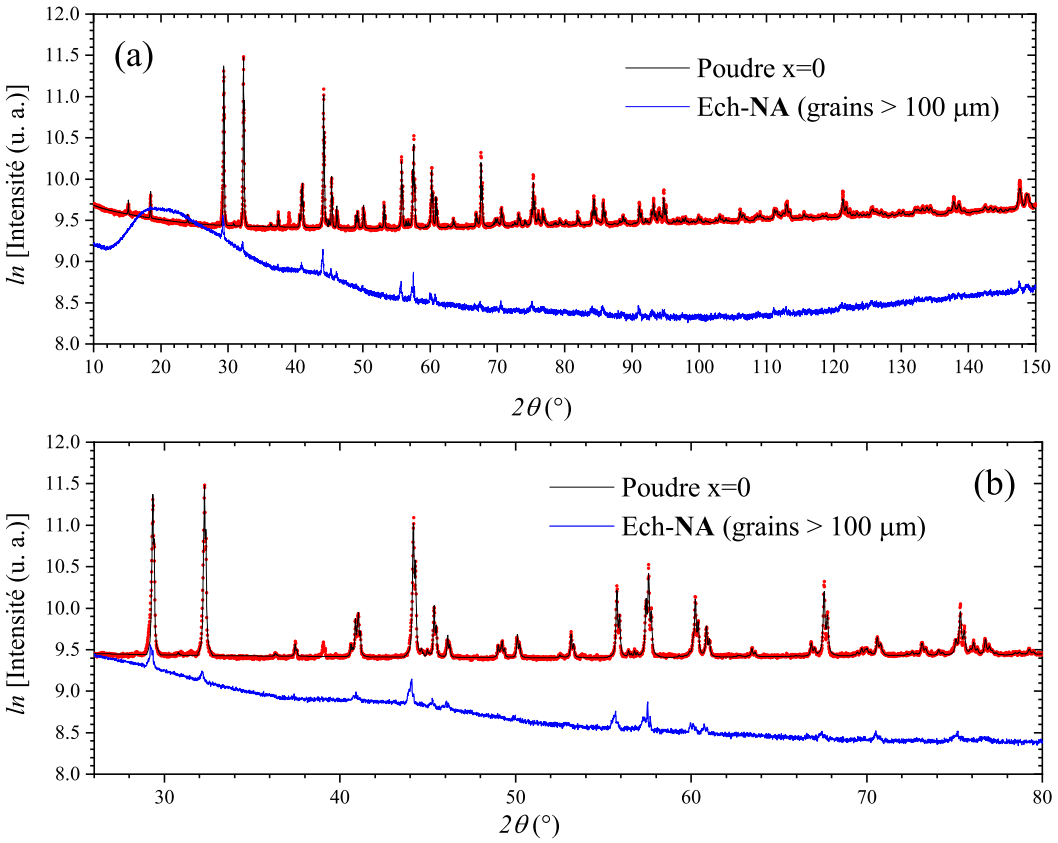


Figure 8.10 – Comparaison des diagrammes de DRX de la poudre (en noir et donné sur la Fig. 8.8) et du tronçon non aligné (noté "Ech-NA" et représenté en bleu) mettant en évidence la non orientation des grains. Les pics de l'échantillon non-aligné sont presque tous superposés aux pics de la phase x=0. Un agrandissement de l'intervalle d'angle 26° - 80° est donné sur la figure (b). Ici les grains utilisés sont de taille supérieure à 100 μm, et présentent la forme illustrée sur l'image 8.5 (b).

Cet effet d'orientation a été aussi bien marqué dans le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) commensurable (γ=2/3) comme montré sur la figure 8.11.

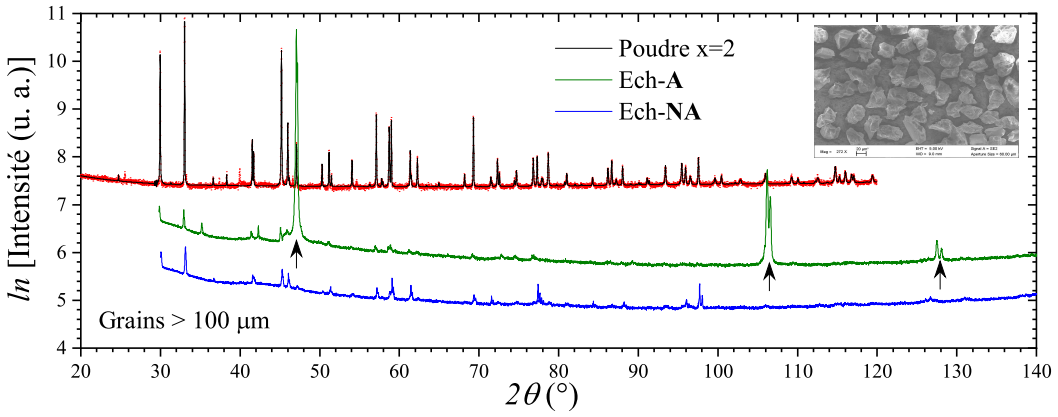


Figure 8.11 – Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre commensurable x=2 (en noir avec un ajustement en rouge), du tronçon aligné (en vert) et non aligné (en bleu), enregistrés tous à l'ambiante. Les pics en vert du tronçon aligné, marqués par des flèches en noir, indiquent respectivement les raies (0 0 0 2), (0 0 0 4) et (0 0 0 6). Les pics du tronçon non aligné sont presque à la même position des pics de la phase indiquant la non orientation de la poudre. Ici, les grains utilisés sont de plus de 100 μm et présentent la morphologie donnée sur l'image en inset.

Les trois fortes raies en vert (0 0 0 2), (0 0 0 4) et (0 0 0 6) (marquées par des flèches noires) confirment le bon alignement de ce composé, contrairement à l'échantillon non-orienté.

8.4 Magnétisme des échantillons orientés

Après l'alignement et la caractérisation du degré d'orientation des grains, notre objectif est d'étudier l'anisotropie magnétique au sein de ces échantillons x=0. Une fois que nous avons sélectionné le "meilleur" échantillon aligné, le principe est d'effectuer des mesures parallèles et perpendiculaires au champ magnétique appliqué (ou champ de mesure), noté H_{mes} ou simplement H, comme illustré sur la figure 8.12.

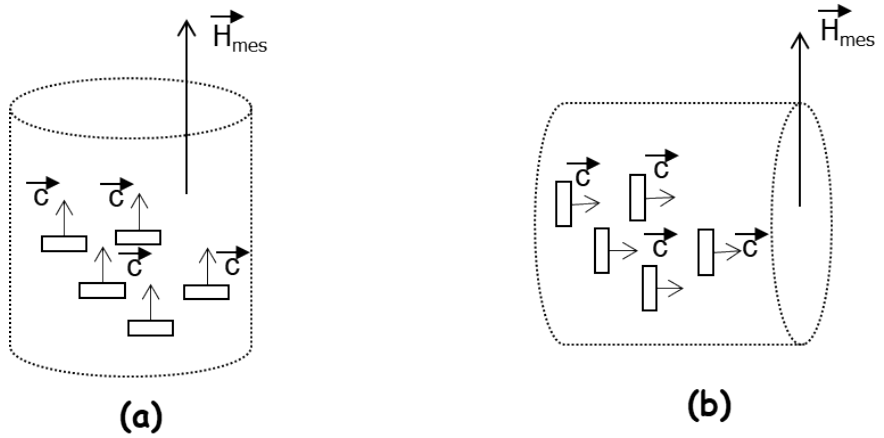


FIGURE 8.12 – Représentation schématique des mesures parallèles (H_{mes} // H_a) (a) et perpendiculaires ($H_{mes} \perp H_a$) (b) au champ d'alignement H_a du tronçon aligné et non aligné sous champ magnétique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons principalement réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ et à $T = 2$ K, en utilisant le PPMS permettant d'aller jusqu'à 14 T. Ces mesures correspondent en réalité au moment magnétique de l'échantillon. Pour accéder à son aimantation, il faut avant tout déterminer les masses de la poudre et de la résine dans les tronçons coupés orienté et non orienté sous champ (voir paragraphe 4.3.1.1). Elles ont été estimées à partir des relations suivantes :

— Masse de la poudre dans le tronçon, notée m_{p-Tr} :

$$m_{p-Tr} = m_{tot-Tr}.\left(\frac{m_p}{m_{(A+B)} + m_p}\right), \tag{8.1}$$

avec : m_{tot-Tr} correspond à la masse totale du tronçon coupé, m_p est la masse totale de la poudre versée pour toute la préparation, et $m_{(A+B)}$ est la masse pesée du mélange des deux composantes A et B de la résine utilisée. Toutes les masses ici sont exprimées en grammes, g.

— Masse de la résine dans le tronçon, notée m_{r-Tr} :

$$m_{r-Tr} = m_{tot-Tr}.\left(\frac{m_{(A+B)}}{m_{(A+B)} + m_p}\right). \tag{8.2}$$

Le moment magnétique du tronçon mesuré, noté $\mathtt{M}_{mes}$ et exprimé en emu, correspond à la somme des moments magnétiques de la poudre, $\mathtt{M}_p$ (en emu), et de la résine $\mathtt{M}_r$ (en emu). L'obtention du moment magnétique de la poudre seule est donné par : $\mathtt{M}_p = \mathtt{M}_{mes}$ - $\mathtt{M}_r$, où :

$$M_r = \left(\frac{1.76}{T} - 6.3\right) 10^{-7}.m_{r-Tr}.H, \tag{8.3}$$

avec : T est la température de mesure (en K), m_{r-Tr} est la masse de la résine dans le tronçon coupé (en g) et H est le champ magnétique appliqué (en Oe).

Cependant, il convient de préciser que les deux relations de calcul de masse (Eqs. 8.1 et 8.2) ont été appliquées dans le cas où la répartition des grains est presque uniforme dans toute la gélule (voir par exemple l'image 8.6 (a)). Dans le cas où les grains ont été décantés au fond de la gélule (comme le montre l'image 8.6 (b)), ces relations ne sont plus valides. Nous avons alors estimé la masse de poudre dans le tronçon coupé en comparant les mesures des susceptibilités alternatives // et $\perp$ du tronçon aux mesures de susceptibilité d'une céramique de la même préparation. La relation reliant ces mesures est de la forme :

$$\frac{1}{3}\chi_{//} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} = \chi_{ceram}.f, \tag{8.4}$$

où f est un coefficient multiplicatif.

Toutes les données d'aimantation exposées ici correspondent uniquement à l'aimantation de la poudre dans le tronçon, notée M_p et exprimée en μ_B/f.u..

8.4.1 Effet de la taille des grains sur les données d'aimantation

Dans un premier temps, nous allons revenir sur l'alignement des amas de grains de x=0. Prenons par exemple les grains dont la morphologie est donnée sur l'image 8.3 (a) : les mesures de $M_p(H)$ des tronçons aligné et non aligné pour H // H_a et à $T = 2$ K sont représentées sur la figure 8.13 (a).

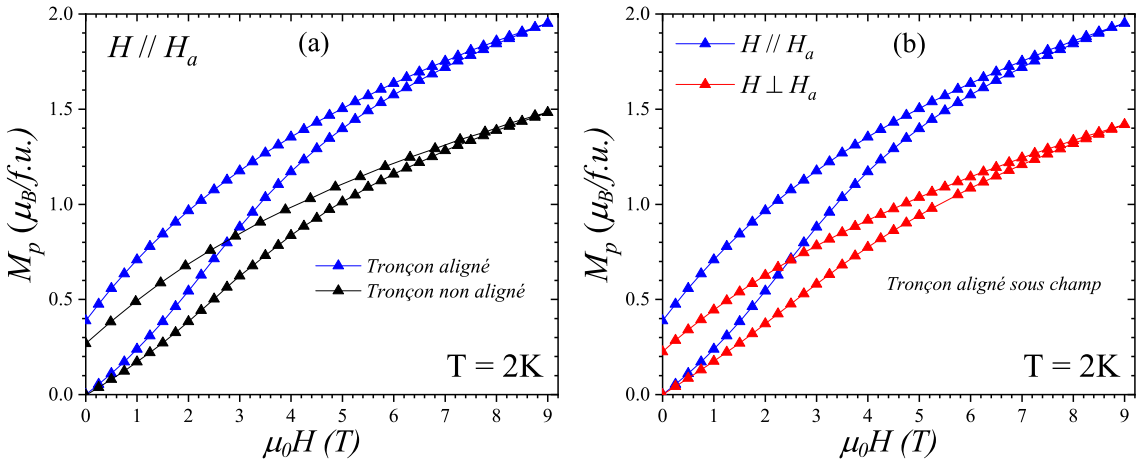


Figure 8.13 – Aimantation en fonction du champ des tronçons aligné et non aligné sous champ magnétique, mesurée à 2 K : (a) correspond aux mesures parallèles (H // H_a) des deux tronçons. (b) montre les mesures parallèles et perpendiculaires du tronçon orienté uniquement. Ces données correspondent à l'alignement des petits amas de grains, tamisés à moins de 25 μm, et dont la morphologie est donnée sur l'image 8.3 (a).

Ces deux courbes montrent que l'effet d'alignement des grains sous champ magnétique est non négligeable. Par contre, la valeur de l'aimantation maximale obtenue à 9 T pour le tronçon aligné est de 1.95 μ_B/f.u., très inférieure à l'aimantation attendue pour le Co^{2+} dans une configuration

↑↓↑, et qui varie entre 4 et 4.5 μ_B/f.u.. La valeur que nous avons obtenue est donc cohérente avec l'aimantation maximale sur une céramique (2 - 2.2 μ_B/f.u.) et non pas un échantillon orienté sous champ (voir Fig. 6.31 donnée dans le chapitre 6 de $M(H)$ d'une céramique). Notons de plus que même le tronçon non aligné, qui devrait correspondre à une céramique (ou référence), n'atteint pas l'aimantation maximale attendue ($\sim$ 1.5 μ_B/f.u. au lieu d'une valeur autour de 2 μ_B/f.u.). Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette valeur obtenue, notamment la forte incommensurabilité de la phase (ici $\gamma = 0.6478$), comme montrée sur la figure 8.14.

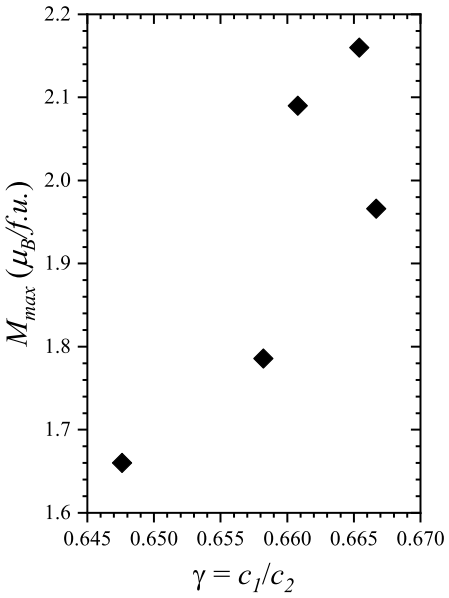


Figure 8.14 – Aimantation maximale obtenue à 14 T et à $T = 2$ K des différents composés céramiques x=0 avec des valeurs de γ différentes. La dépendance en γ de M_{max} est bien claire sur cette courbe.

Il s'agit de l'évolution de l'aimantation maximale obtenue à 14 T et à $T = 2$ K en fonction de γ de différents composés céramiques x=0. La dépendance en γ de M_{max} est bien claire, ce qui explique fortement les valeurs obtenues pour les tronçons aligné et non aligné.

D'un autre côté, la figure 8.13 (b) illustre les données d'aimantation du même tronçon aligné sous champ, réalisées parallèlement et aussi perpendiculairement à H_a. On observe que l'effet d'anisotropie magnétique n'est pas très marqué dans cet échantillon (une différence d'environ 0.54 μ_B/f.u. entre les aimantations maximales obtenues pour H // H_a et $H \perp H_a$). Ces résultats sont fortement liés à la morphologie des grains, agglomérés et collés. Cet effet d'agglomération des grains a été aussi montré dans l'alignement des zéolites par Matsunaga et al. [104], et suggéré dans les études d'alignement des poudres MgB_2 [100] et $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ [101].

En revanche, l'alignement de la poudre de x=0 incommensurable ($\gamma = 0.65820$), dont les grains sont de grandes tailles, isolés les uns des autres et dont la morphologie est donnée sur l'image 8.4 (2)-T2 a permis d'obtenir les courbes d'aimantation (H // H_a et $T = 2$ K), représentées sur la figure 8.15.

Ces données ont été enregistrées avant d'enlever les gélules et couper les échantillons en tronçons. De plus, comme le montre cette figure, nous avons pu orienter deux gammes de tailles différentes de grains de cette morphologie.

D'abord, les courbes (a) reflètent clairement un bon alignement sous champ magnétique de la poudre x=0 dont les grains sont de plus de 100 μm. En effet, l'aimantation maximale

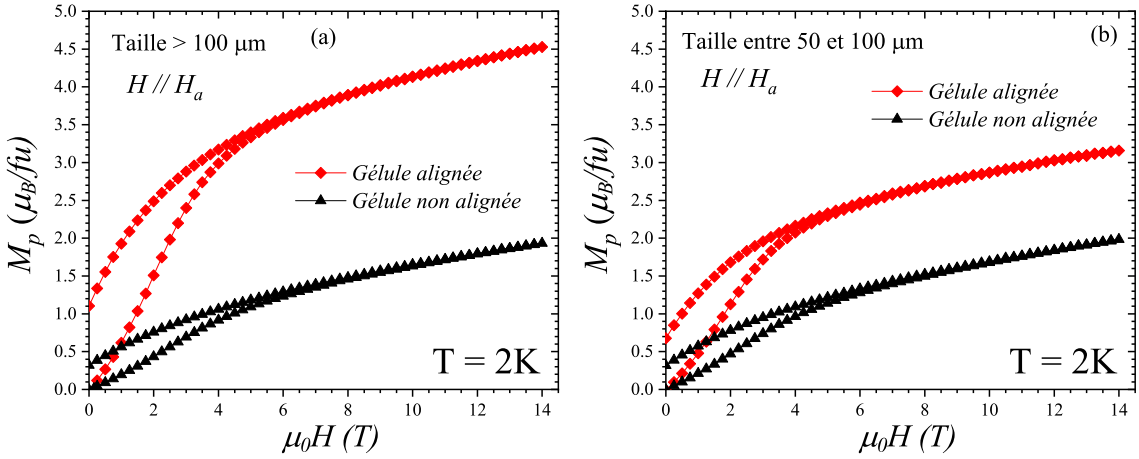


Figure 8.15 – Courbes d'aimantation de la poudre x=0 orientée et non orientée sous champ magnétique, et mesurée parallèlement au champ d'alignement (H // H_a) à $T = 2$ K (le signal de la résine a été soustrait). Les courbes (a) correspondent aux $M_p(H)$ des gélules alignée (en rouge) et non alignée (en noire) dont les grains sont de plus de 100 μm. Les courbes (b) montrent les $M_p(H)$ des gélules alignée et non alignée dont les grains ont été tamisés entre 50 et 100 μm. La morphologie de ces grains est donnée sur l'image 8.4 (2)-T2.

atteinte à 14 T est de 4.52 μ_B/f.u. pour l'échantillon orienté (courbe (a) rouge), contrairement à l'échantillon non orienté où le maximum de l'aimantation est de l'ordre de 2 μ_B/f.u. (courbe (a) noire).

En ce qui concerne l'alignement des grains de taille entre 50 et 100 μm, la courbe de $M_p(H)$ représentée sur la figure 8.15 (b) (en rouge) indique que les grains n'ont pas été parfaitement orientés. L'aimantation maximale obtenue ($\sim$ 3.16 μ_B/f.u.) est faible devant la valeur attendue et obtenue pour l'alignement des grains de plus de 100 μm. Pour la gélule non alignée, aucune différence n'est observée entre les mesures de $M_p(H)$ pour des grains entre 50 et 100 μm ou des grains supérieurs à 100 μm (courbes (a) et (b) noires).

Étant donné que la technique de préparation et d'alignement a été effectuée de la même façon et sans le changement d'aucun paramètre, sauf la taille des grains, tous ces résultats semblent suggérer que les grains de grande taille ($>$ 100 μm) s'alignent beaucoup mieux que des grains de taille inférieure à 100 μm [4]. Malgré la décantation rapide par gravité observée pour les gros grains (monocristaux), nous supposons que la compétition entre la viscosité de la résine et le couple magnétique exercé par le champ d'alignement favorise l'orientation des gros grains que des grains de taille moyenne.

La même interprétation a été aussi tirée quand nous avons orienté deux tailles différentes de grains d'une morphologie différente (celle donnée sur l'image MEB 8.5 (b)). La figure 8.16 illustre les courbes de $M_p(H)$ enregistrées à 2 K et pour H // H_a des grains de plus de 100 μm et entre 25 et 50 μm. À 14 T, l'aimantation maximale des plus gros grains est sensiblement supérieure à l'aimantation des grains de taille moyenne.

Ces courbes correspondent à une poudre x=0 incommensurable de valeur de $\gamma = 0.6596$. Pour la même taille de grains ($>$ 100 μm), la différence des M_{max} entre la courbe en bleu (Fig.

4. La caractérisation du degré d'orientation des différentes tailles de grains par DRX montre également que les gros grains de plus de 100 μm s'alignent parfaitement bien, contrairement aux grains de taille inférieure.

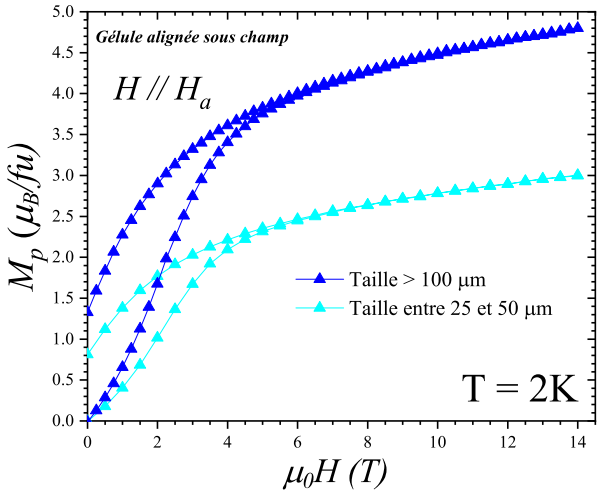


Figure 8.16 – Aimantation de la poudre x=0 orientée sous champ magnétique, et mesurée parallèlement au champ d'alignement (H // H_a) à 2 K (le signal de la résine a été soustrait). Les courbes bleue et cyan correspondent respectivement aux $M_p(H)$ des grains tamisés à plus de 100 μm et entre 25 et 50 μm (morphologie donnée sur l'image 8.5 (b)). — Précision : La courbe en bleu est différente à la courbe (a) en rouge sur la figure 8.15. Il s'agit des deux composés x=0 différents —.

8.16) et la courbe en rouge (a) sur la figure 8.15 est bien visible, ce qui montre l'influence de l'incommensurabilité sur le magnétisme.

8.4.2 Mise en évidence de l'anisotropie magnétique uniaxiale

Suite aux résultats décrits ci-dessus, nous avons choisi d'étudier dans ce paragraphe l'anisotropie de la réponse magnétique au sein des échantillons alignés dont les grains sont de taille supérieure à 100 μm, et qui présentent la morphologie illustrée sur l'image 8.5 (b).

Rappelons que pour effectuer des mesures perpendiculaires à H, l'échantillon a été coupé en petit tronçon de masse $m = 60.1$ mg pour l'aligné et $m = 41.5$ mg pour le non aligné. La figure 8.17 illustre la courbe de $M_p(H)$ de ces mesures $\perp$ et aussi les mesures // de l'ensemble de la gélule (même courbe bleue donnée sur la figure 8.16), mesurées à une température fixée à 2 K.

Précisons d'abord que la masse de poudre a été calculée ici à partir d'une comparaison des mesures // et $\perp$ aux mesures d'une céramique, comme détaillé dans le paragraphe 8.4. Ensuite, on observe sur cette figure que l'effet d'anisotropie au sein de cet échantillon est bien remarquable, ce qui confirme la forte anisotropie uniaxiale le long de l'axe c. Cette dernière est apportée par les ions Co^{2+} dans les sites prismatiques.

La figure 8.18 montre les données d'aimantation de la poudre dans le tronçon non aligné. Elles se superposent quel que soit l'axe d'orientation avec les mesures d'une céramique x=0.

8.4.3 Effet de blocage au sein des échantillons x=0 orientés

Nous avons également effectué des mesures de susceptibilité statique *dc* en fonction de la température et sous un champ fixé à 0.1 T du tronçon orienté sous champ. Les mesures, représentées sur la figure 8.19, ont été réalisées parallèlement et perpendiculairement au champ appliqué et sur l'intervalle de température 2 K - 400 K. Les données exposées sur cette figure correspondent uniquement à la susceptibilité de la poudre, χ_p, dans le tronçon mesuré (la contribution de la résine a été soustraite).

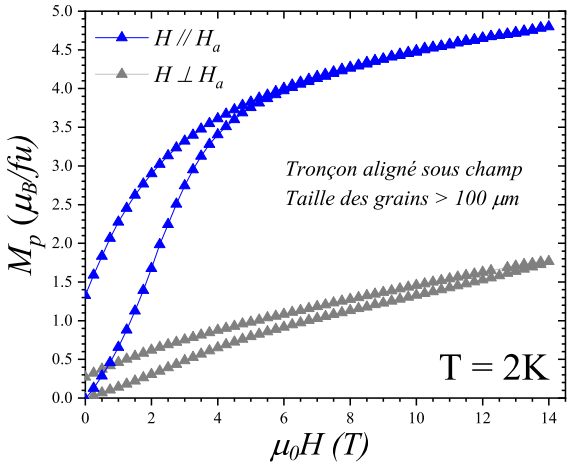


Figure 8.17 – Aimantation en fonction du champ du tronçon aligné sous champ magnétique. Les courbes en bleu et gris correspondent respectivement aux mesures parallèles (H // H_a) et perpendiculaires ($H \perp H_a$) et à $T = 2$ K.

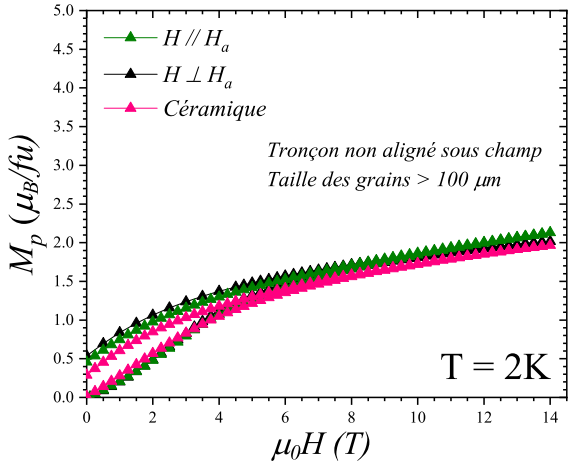


Figure 8.18 – Aimantation en fonction du champ du tronçon non aligné sous champ magnétique et d'une céramique x=0. Les courbes en vert et noir correspondent respectivement aux mesures parallèles (H // H_a) et perpendiculaires ($H \perp H_a$). La courbe rose représente l'aimantation d'un échantillon céramique x=0. Toutes ces données ont été enregistrées à 2 K.

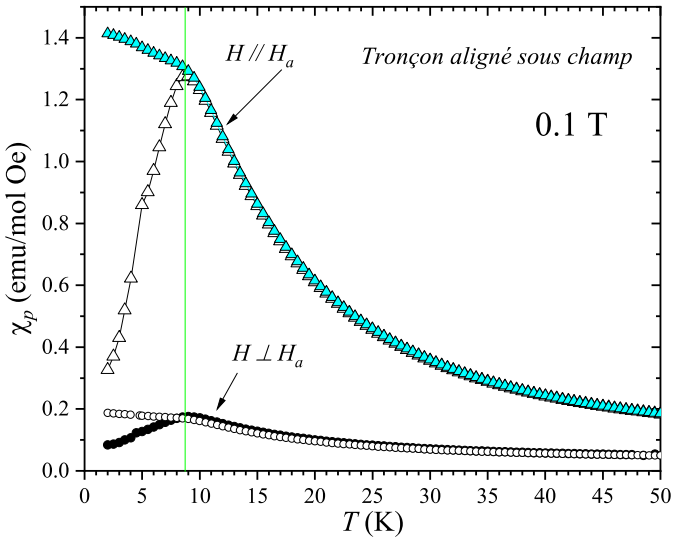


Figure 8.19 – Susceptibilité statique de la poudre x=0 dans le tronçon aligné sous champ (la contribution de la résine a été enlevée). Pour H // H_a, les courbes ZFC et FC sont marquées par des triangles en noirs et cyans respectivement. Pour $H \perp H_a$, elles sont représentées par des cercles noirs remplis et vides respectivement. La ligne verte marque la position de la température de blocage ($\sim$ 8.7 K).

En plus de l'effet anisotropique bien marqué par la différence d'amplitude de $\chi_p(T)$, nous retrouvons la même évolution de la susceptibilité en modes ZFC et FC observée pour une céramique (voir paragraphe 6.2.3.3 du chapitre 6). La température de blocage prend place à $T_b \sim$ 8.7 K et marquée par la divergence des deux branches. Cette valeur est légèrement supérieure à celle déterminée sur un échantillon polycristallin ($\sim$ 8 K).

La susceptibilité magnétique d'un composé 1D Ising $S = 1/2$ pour un champ appliqué le long de l'axe d'anisotropie doit suivre la dépendance suivante :

$$\chi_{//} = \left(\frac{N\mu_B^2}{4k_B}\right)\frac{g_{//}^2}{T}\exp(J/T), \tag{8.5}$$

où $g_{//}$ est le facteur de Landé le long de l'axe Ising et J est le couplage magnétique intra-chaîne. Le pré-facteur vaut $N\mu_B^2/4k_B = 0.09378$ emu. K. mol^{-1}. Oe^{-1}. Cette formule correspond à une convention où l'énergie de couplage s'exprime sous la forme -$2k_BJS_iS_j$. Avec notre vision des interactions intra-chaînes, ce couplage doit correspondre à l'interaction ferromagnétique "effective" entre les trimères Co-Mn-Mn (↑↓↑).

Les mesures de susceptibilité H // H_a sur un échantillon magnétiquement aligné devraient pouvoir être analysées par ce $\chi_{//}$. Cependant, ceci n'est possible que sur un domaine de température assez restreint en pratique. Côté basse température, l'applicabilité de cette loi est bien sûr interrompue par le blocage. Côté haute température, la limite est celle correspondant à une vision purement Ising de la réponse magnétique de nos trimères Co-Mn-Mn. Deux effets interviennent, d'abord le peuplement progressif des niveaux supérieurs du Co^{2+} qui vont le faire s'écarter du comportement purement Ising associé au doublet fondamental (en pratique cela est géré par l'espacement avec le premier doublet excité, estimé vers 100 K), et ensuite une résurgence du caractère intrinsèquement Heisenberg des Mn^{4+} (qui ne sont contraints à un caractère Ising induit par les Co^{2+} que lorsque la température est suffisamment basse). Le second phénomène est dur à quantifier, mais, concernant le premier, on peut estimer qu'il ne faudra pas excéder environ 20 K pour relever d'une réponse Ising. Au final, on peut donc considérer que l'équation 8.5 n'est vraiment applicable que sur un domaine 9-20 K (fourchette haute).

Par ailleurs, il faut réaliser que l'équation 8.5 concerne des chaînes "libres" alors qu'il y a un couplage inter-chaînes (faible mais non négligeable) dans nos composés. Il peut en être tenu compte par une correction de type champ moyen, conduisant à la relation suivante entre susceptibilité mesurée (χ_{mes}, incluant cette interaction inter-chaîne) et susceptibilité "pure 1D" ($\chi_{//}$) :

$$\chi_{mes} = \frac{\chi_{//}}{1 - \left(\frac{4k_B}{N\mu_B^2}\right)\left(\frac{z'J'}{2g_{//}^2}\right)\chi_{//}}. \tag{8.6}$$

Ici, J' est le couplage inter-chaîne, et z' le nombre de chaînes voisines. Si J' est beaucoup plus petit que J, on peut commencer par une première approximation de J déduite d'un plot $\ln(\chi_{mes}T)$ en fonction de $1/T$, puis affiner une correction avec J'. En pratique (avec les données à notre disposition), nous avons dû prendre en compte —en même temps— l'ensemble des effets d'interactions intra- et inter-chaînes. On a ainsi 3 paramètres à ajuster, avec une interdépendance notable entre eux. Un des meilleurs ajustements est montré sur la figure 8.20 ; il correspond à $g_{//} = 8.8$, $J = 20$ K et $J' = -1.5$ K.

À ce stade, il faut rester très prudent sur la confiance à porter à ces valeurs de paramètres. Alors que l'estimation de $g_{//}$ est bien conforme à ce qu'on pouvait attendre, la valeur de J' paraît surprenamment élevée (la littérature dans des composés proches indique plutôt des J' de l'ordre de quelques dixièmes de K). En fait, il est possible que la valeur de J' ait été surestimée pour rendre compte de l'écart à la divergence (côté basses températures), alors que celui-ci peut avoir d'autres origines : (i) en premier lieu, un alignement non parfait donc la présence d'une composante $\chi_\perp$ qui est assez "plate" en température ; (ii) un champ de mesure un peu trop élevé (0.1 T) qui vient affaiblir la divergence, et (iii) une vraie limite de l'effet de blocage qui doit être supérieure à la position du pic sur la branche ZFC. Ces effets pourraient affecter l'ensemble

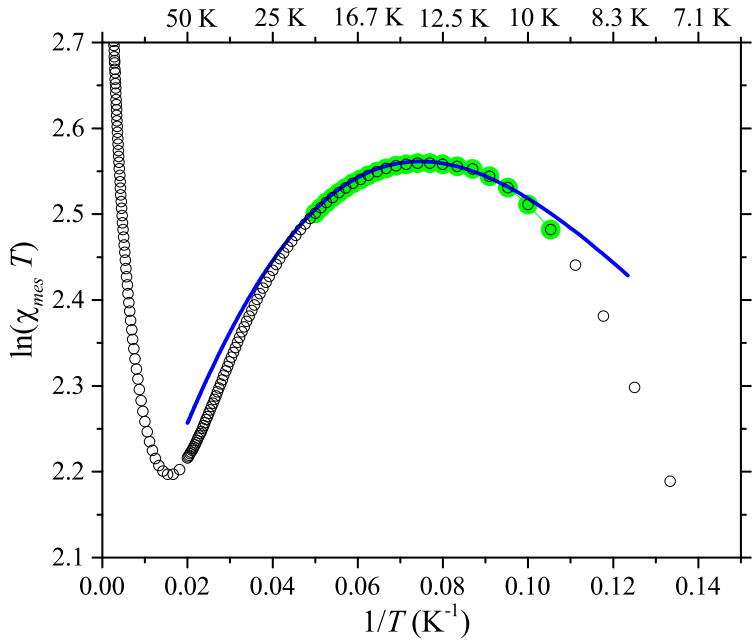


Figure 8.20 – Courbe de $\ln(\chi_{mes}T)$ en fonction de l'inverse de la température du tronçon orienté sous champ magnétique (χ_{mes} est donnée par la relation 8.6 où $\chi_{//}$ correspond au mode ZFC, enregistré à 0.1 T). La courbe en vert correspond à l'intervalle 9-20 K d'application de la relation 8.6. La courbe bleue correspond à l'affinement permettant de déduire les paramètres $g_{//}$, J et J' (voir texte).

du jeu de paramètres ($g_{//}$, J, J'). Concernant J, notons qu'il serait possible de mieux cerner sa valeur en associant d'autres approches, que ce soit expérimentalement via la chaleur spécifique ou par des calculs basés sur nos estimations de (J_1, J_2, J_3, J_4).

8.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit et étudié l'alignement de la poudre x=0 sous un fort champ magnétique de 14 T et à température ambiante.

Tout d'abord, nous avons montré que le nombre de traitements thermiques et la température de la synthèse impactent fortement la morphologie des grains. Pour plusieurs traitements et à des températures inférieures à 1350 °C, nous avons obtenu des grains agglomérés, qui ne s'orientent pas sous champ magnétique. Dans le cas où les grains sont gros et isolés les uns aux autres, nous avons réussi à les orienter sous champ. Les données de diffraction des rayons X ainsi que les mesures d'aimantation confirment le bon alignement des grains obtenus.

De plus, nous avons montré que les gros grains de taille supérieure à 100 μm s'alignement mieux que les grains de taille inférieure malgré l'effet de décantation observé.

Des mesures parallèles et perpendiculaires à l'axe c des grains orientés de plus de 100 μm ont été effectuées. Elles mettent bien en évidence la forte anisotropie magnétique le long de l'axe d'orientation c.

Grâce aux données de susceptibilité statique obtenues sur des grains orientés, nous avons observé l'effet de blocage à la température $T_b \sim 8.7$ K.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés structurales et physiques des composés à chaînes de spins $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, appartenant à la grande famille d'oxydes $A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}$ (m=1, n=3), aussi formulée $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$ (X=1/3). Cette étude a été accomplie grâce à la combinaison de diverses techniques de caractérisation aussi bien pour l'aspect structural que celui des propriétés physiques.

Tout d'abord, après avoir présenté les aspects généraux des molécules aimants et chaînes aimants dans le premier chapitre, nous avons commencé ce manuscrit par une description des premiers travaux réalisés pour les différents composés 1D $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.7$), où les chaînes de polyèdres $CoMn_2O_9$ sont réparties sur un réseau triangulaire. Dans cette structure, les ions Mn^{4+} et Co^{2+} occupant respectivement les octaèdres (Oh) et prismes trigonaux (TP) sont *haut spin* et portent un spin S=3/2. Cet environnement prismatique du Co^{2+} favorise ainsi la génération d'une forte anisotropie magnétique de type Ising. L'étude des propriétés physiques des composés $0 \leqslant x \leqslant 1$ a montré des comportements magnétiques typiques des SCM et SIM, induits par effet de blocage, avec l'absence de mise en ordre magnétique à longue distance (LRO). Pour les composés $1.5 \leqslant x \leqslant 2.7$, la réponse SIM persiste, tandis que le SCM disparaît quand le LRO prend place. Cette transition a été caractérisée par des mesures de diffraction des neutrons dans x=2 et qui s'est avérée être compatible avec un état antiferromagnétique partiellement désordonné (état PDA). Quant à l'origine de la réponse SCM, elle a été suggérée pour correspondre à des chaînes ferrimagnétiques libres, constituées d'unités Mn^{4+}-Mn^{4+}-Co^{2+}, où les spins sont arrangés en ↑↓↑. La réponse SIM, présente pour toutes les substitutions x, repose sur un autre mécanisme de relaxation, impliquant des inversions individuelles des spins Co^{2+}.

En revanche, l'étude de ces composés a révélé plusieurs interrogations sur la structure des chaînes, qui semble être de nature incommensurable, son impact sur les propriétés physiques, l'ordre magnétique dans x=0 : Est-ce qu'il est vraiment absent ?, la nature de l'ordre magnétique observée dans x=2, la coexistence des réponses dynamiques des SCM et SIM non évidente dans les composés $x \leqslant 1$ etc ... .

Pour répondre à toutes ces questions qui étaient les objectifs de ce travail de thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés dans le chapitre 5 à étudier la structure de ces chaînes d'oxydes en explorant différentes compositions $(Sr, Ca)_{1+X}Co_XMn_{1-X}O_3$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$). Tout d'abord, nous avons montré grâce à l'étude de l'effet du traitement thermique sur la structure du composé $Sr_3CaCoMn_2O_9$ (X=1/3) que le système $(Sr, Ca)_{1+X}Co_XMn_{1-X}O_3$ peut présenter des structures incommensurables décrites dans le formalisme de super-espace comme étant deux sous-réseaux Co/Mn et Sr/Ca indépendants. Chaque sous-réseau est caractérisé par un axe c différent, notés c_1 et c_2 respectivement, et reliés par le vecteur d'incommensurabilité γ (γ=c_1/c_2). La variation de la valeur de γ par traitement thermique a été interprétée par l'oxy-

dation partielle du Co^{2+} en Co^{3+} conduisant à une sur-stœchiométrie en oxygène dans le composé, ce qui nous a conduit ainsi d'écrire la nouvelle formulation $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$. Ce mécanisme de sur-stœchiométrie en oxygène, suggéré responsable de l'incommensurabilité, a été ensuite investigué en explorant différents échantillons $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ avec uniquement du Sr comme alcalino-terreux. Le modèle que nous avons développé dans cette étude se base sur la présence des lacunes sur les sites cationiques conduisant à reformuler le système $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ comme $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$, où y est lié à γ par la relation y=2γ-1 et qui peut être facilement déterminé à partir des mesures de diffraction des rayons X. Quant au taux de lacunes z et la teneur en oxygène δ, ils sont déduits à partir des relations z=(X-y)/(1+X) et δ=3(X-y)/(1+y). Nous avons montré grâce à l'analyse structurale détaillée de la composition commensurable X=3/8 que les lacunes sont sur les sites prismatiques. Nous avons démontré également, pour une composition cationique fixe X=1/3, que la structure est considérablement influencée par les conditions de synthèse. Elle passe d'une structure commensurable $Sr_4CoMn_2O_9$ (δ=0), constituée uniquement d'unités trimères $CoMn_2O_9$ le long de l'axe c, à une structure incommensurable pour δ=0.10, constituée d'unités trimères $CoMn_2O_9$ et tétramères $CoMn_3O_{12}$.

Dans ce même chapitre, nous avons également pu déterminer les distances inter-cationiques dans les composés incommensurable $Sr_4CoMn_2O_{9+\delta}$ (δ=0.03) et commensurable $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (δ=0) de composition X=1/3. Nous avons montré dans l'oxyde incommensurable que les ions Co sont décentrés dans les TP des chaînes B, tandis qu'ils sont en position parfaitement symétriques par rapport aux 2 octaèdres dans les chaînes A. Pour l'oxyde commensurable, l'analyse structurale a d'abord révélé trois sous-classes de chaînes (catégories A et B) où un décalage de ± 1.9 Å a été observé le long de l'axe c entre les deux sous-classes 2 et 3 des chaînes B. Pour les distances inter-cationiques, elles sont les mêmes dans les deux catégories de chaînes A et B, avec des ions Mn non centrés dans les Oh, contrairement aux ions Co.

Pour étudier le comportement physique de ces échantillons, nous nous sommes intéressés dans ce travail aux deux composés à chaînes de spins $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) et $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2) de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ (x=substitution). Le chapitre 6 a été consacré à l'étude du composé x=0. Elle a été initiée par la croissance monocristalline permettant une résolution structurale plus précise et une meilleure étude de l'anisotropie magnétique. Après plusieurs tentatives de synthèse par méthode de flux et en utilisant différents fondants, nous n'avons pas pu obtenir des monocristaux de $Sr_4CoMn_2O_9$ avec exactement la bonne stœchiométrie. Ces résultats ont été obtenus par une analyse MEB-EDS et qui ont été confirmés par des mesures d'aimantation à 2 K, où le maximum de l'aimantation atteint pour c // H est très inférieur à l'aimantation attendue pour le Co^{2+} dans un site prismatique trigonal (0.8 ⋘ 4 - 4.5 μ_B/f.u.). Nous nous sommes alors investis dans l'exploration d'un échantillon céramique x=0 parfaitement commensurable (γ=2/3), que nous avons réussi à l'obtenir grâce à une synthèse en tube scellé. L'étude magnétique de ce composé, réalisée grâce à des mesures d'aimantation en fonction du champ et de la température, a montré un cycle d'hystérésis *M(H)* à 2 K similaire à celui observé dans les premières études du composé x=0 (c'est-à-dire $M_{rem} \sim 0.3$ μ_B/f.u., $H_{coer} \sim \pm$ 0.75 T et M_{max} à 14 T $\sim$ 2 μ_B/f.u.), de même pour l'évolution de la susceptibilité statique où l'effet de blocage a été marqué à T_b = 8 K. Quant à la dynamique de spins, étudiée grâce à des mesures de susceptibilité alternative $\chi_{ac}(T)$ et $\chi_{ac}(f)$, elle a révélé la coexistence des deux régimes de relaxation, typiques des SCM et SIM, mais avec une manifestation importante du comportement SIM par rapport au SCM, contrairement à nos attentes. Cette évolution assez remarquable du SIM n'a pas été observée auparavant dans les premières études, ce qui nous

a conduit à investiguer l'effet de la (in)commensurabilité de la structure sur le magnétisme, tout en partant d'un même lot de poudre. À partir de la même synthèse "mère", nous avons pu obtenir deux échantillons A et C-T2 incommensurables avec deux valeurs de γ assez différentes (γ=0.6476 (A) et γ=0.6654 (C-T2) $< 2/3$). La différence des propriétés magnétiques étudiées au sein de ces deux échantillons a été bien claire : une M_{max} à 14 T plus élevée dans C-T2 que dans A (2.16 $>$ 1.66 μ_B/f.u.), une baisse de T_b et de la barrière énergétique Δ dans C-T2, contrairement à l'échantillon A ($T_b \sim 5.2 < 10.6$ K à 0.1 T et $\Delta = 132.3$ K < 156.4 K), et une manifestation plus importante du SIM par rapport au SCM dans C-T2 que dans A. Nous avons interprété ces données sur la base de leur structures incommensurables, riches de "défauts" dans A que dans C-T2. Nous avons relié la baisse de M_{max} et l'anomalie en SIM détectées dans A à la plus forte quantité du Co^{3+} oxydé lors de la synthèse dans A que dans C-T2 (0.176 dans A contrairement à 0.0114 dans C-T2). Nous avons alors suggéré que les Co^{3+} ont été majoritairement mis dans les Oh que dans les TP, ce qui le rendent non magnétique (LS, S=0). En revanche, la baisse de T_b avec la diminution du nombre de "défauts" dans les chaînes était inattendue pour des longs segments formés de motifs $CoMn_2O_9$. À l'heure actuelle, nous sommes incapables d'expliquer un tel comportement. Il serait donc nécessaire de reprendre cette étude, et notamment les traitements thermiques des composés pour avoir des valeurs de γ très différentes permettant de mieux comprendre ce lien entre l'incommensurabilité et le magnétisme.

D'un autre côté, nous avons étudié l'ordre magnétique dans un composé x=0 par des mesures de chaleur spécifique et de diffraction neutronique à différentes températures. Les résultats obtenus ont montré l'absence de tout signe de LRO au sein de ce composé. De plus, les corrélations magnétiques ont été également investiguées par diffraction des neutrons polarisés dans x=0 et montrent qu'elles sont principalement AF le long des chaînes de spins.

Le chapitre 7 était consacré à l'investigation des propriétés physiques d'un nouveau composé x=2 commensurable, dont la structure cristallographique est décrite par des chaînes A et B, formés par des unités trimères $CoMn_2O_9$, ce qui dessine un réseau en nid d'abeille centré (structure analysée dans le chapitre 5). Tout d'abord, l'analyse par diffraction des neutrons sur poudre a montré que l'ordre magnétique à longue distance est compatible avec un état PDA où les chaînes A du milieu restent incohérentes. L'étude du magnétisme a montré l'existence du SIM à basse température, un LRO à $T_N = 28.3$ K, ainsi qu'une dynamique particulière dans le régime pré-transitionnel entre T_N et T^* (~ 32.5 K). Suite à une exploration détaillée de cette dynamique par diverses techniques de caractérisation (mesures d'aimantation, de susceptibilité χ_{ac}, de chaleur spécifique et de diffraction neutronique), il a été suggérée qu'elle puisse correspondre à une mise en ordre magnétique à courte portée (SRO) le long des chaînes A lors de la mise en place de l'état PDA.

Par ailleurs, une étude des propriétés magnéto-électriques (ME) a été réalisée pour ce composé. Grâce à des données de susceptibilité alternative et de constante diélectrique en fonction de la température et pour différents champs magnétiques et fréquences, un couplage entre la dynamique de spins et la dynamique dipolaire a été mis en évidence à basse température et pour $H \geqslant 5$ kOe, ce qui a été attribué à un effet de "multi-blocage". Le mécanisme du couplage ME a été interprété comme le résultat d'une striction d'échange, similaire à celle décrite dans Ca_3CoMnO_6 de la même famille.

L'objectif du dernier chapitre était l'alignement des grains sous un fort champ magnétique de 14 T et à température ambiante. Dans un premier temps, nous avons montré, grâce à la synthèse sous air des différents échantillons x=0 et à l'imagerie MEB, que la morphologie des

grains dépend fortement du nombre de traitement thermique et de la température de synthèse. Nous avons observé que les grains obtenus, pour plusieurs traitements thermiques et à des températures proches et non élevées ($\leqslant$ 1325 °C), sont agglomérés, collés les uns des autres et de très faibles tailles ($\leqslant$ 20 μm), une morphologie qui a rendu leur alignement impossible. En revanche, nous avons réussi à obtenir des grains (micro-cristaux) isolés les uns des autres, de tailles suffisamment grandes (supérieures même à 100 μm) et de diverses formes. Le bon alignement de ces grains a été confirmé par des mesures de diffraction des rayons X des échantillons orienté et non orienté sous champ pour les composés x=0 et aussi x=2. De plus, nous avons observé par des mesures d'aimantation à 2 K que les gros grains x=0 de taille supérieure à 100 μm s'alignement mieux que les grains de taille moyenne. Une explication possible de ces résultats réside dans le fait que la compétition entre la viscosité de la résine et le couple magnétique doit être en faveur des gros grains, malgré l'effet de décantation par gravitation non voulu observé dans ces échantillons. Nous avons ensuite étudié l'anisotropie magnétique dans l'échantillon orienté x=0 par des mesures d'aimantation parallèles et perpendiculaires à l'axe d'orientation (H_a) et montré qu'elle est uniaxiale le long de l'axe c. Grâce à des données de susceptibilité statique réalisées pour H // H_a et $H \perp H_a$, nous avons pu observer l'effet de blocage à $T_b \sim 8.7$ K, valeur proche pour une céramique.

Il reste encore plusieurs points à investiguer dans l'étude de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ et qui s'inscrivent dans les perspectives de ce projet de recherche. Ils se présentent en :

— L'étude et l'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) de l'état d'oxydation du cobalt lié à l'incommensurabilité structurale. En effet, ce point serait déterminant pour évaluer le taux d'oxydation du Co^{3+} et son environnement le long des chaînes, ce qui permettrait par la suite de mieux comprendre l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de l'(in)commensurabilité.

— La réalisation des calculs DFT permettant de déterminer les énergies des interactions le long des chaînes des composés $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. Il serait également intéressant de réaliser des mesures d'aimantation sous champs magnétiques intenses ($\sim$ 50 T) afin de casser tous les couplages.

— L'étude par spectroscopie muons (μ-SR) qui permettrait d'analyser le magnétisme et détailler la dynamique de spins observé dans cette série de composés.

— L'investigation par diffusion inélastique des neutrons de l'ordre magnétique à courte portée au-dessus de LRO.

— L'optimisation des paramètres d'alignement (à savoir la viscosité de la résine, la température d'alignement, la proportion massique poudre/résine, etc ...), l'amélioration de la forme des échantillons orientés et la quantification du degré d'orientation obtenu. Toutes ces explorations permettraient une meilleure étude de l'anisotropie magnétique uniaxiale et une excellente précision pour la détermination des énergies de couplages intra-chaînes.

— L'exploration de nouvelles compositions de même structure des chaînes que les composés $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, telle que $Sr_4ZnMn_2O_9$ qui permettrait d'isoler la réponse magnétique des ions Mn^{4+}, ou encore d'étudier de nouvelles séquences d'empilement le long des chaînes (3Oh-1TP par exemple) dans des composés $A_5A'B_3O_{12}$ (comme $Sr_5CoMn_3O_{12}$) et d'étudier l'évolution de leur propriétés physiques.

Annexe A

Magnétisme du Co^{2+}

Le magnétisme du Co^{2+} est connu pour être particulièrement délicat [105]. Ce problème a été abordé par différents auteurs depuis les années 50, dans le cas d'un environnement octaédrique déformé qui est le plus courant pour le Co^{2+} dans les oxydes [106]. Cette situation peut être décrite comme suit : l'état électronique le plus bas de l'ion libre, de configuration $3d^7$, est ^4F (voir Fig. A.1). Le champ cristallin (Crystalline Electric Field, CEF) divise cet état avec un triplet $^4T_{1g}$ étant le plus faible en énergie. Ensuite, l'action combinée des distorsions spin-orbite (Spin-Orbit Coupling, SOC) et CEF induit une nouvelle division en six doublets de Kramers. L'écart d'énergie entre le doublet le plus bas et le premier excité est typiquement de 100 cm^{-1}. L'état fondamental peut donc être décrit comme un spin fictif $S = 1/2$, et ce doublet peut présenter une anisotropie axiale donnant un caractère de type Ising. Cette approche est dite multi-électronique.

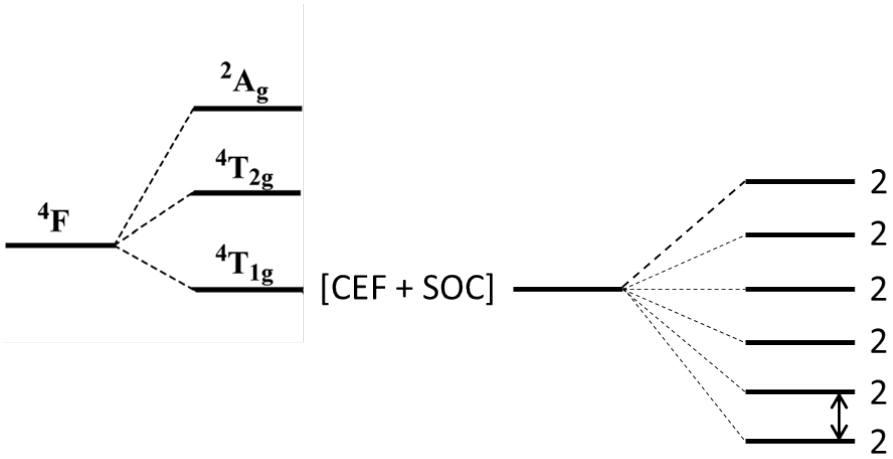


FIGURE A.1 – Diagramme de niveaux d'énergie illustrant l'effet d'un faible champ cristallin et d'un couplage spin-orbite sur l'ion Co^{2+} ($3d^7$).

En revanche, l'environnement prismatique trigonal (Trigonal Prism, TP) du Co^{2+} a été abordé beaucoup plus récemment, et il est qualitativement différent. En termes d'orbitales monoélectroniques, il correspond à l'occupation $(d_{z^2})^2(d_{xy}, d_{x^2-y^2})^3(d_{xz}, d_{yz})^2$ [107, 108].

Le niveau dégénéré inégalement rempli $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ est à l'origine du fort caractère Ising montré dans les environnements TP [108], alors que le couple (d_{xz}, d_{yz}) qui est impliqué dans le cas des octaèdres déformés. Des calculs ab-initio ont montré que l'anisotropie des facteurs g dans l'état fondamental peut être très grande, typiquement $g_{//} > 8$ avec $g_{\perp} < 0.1$ [109].

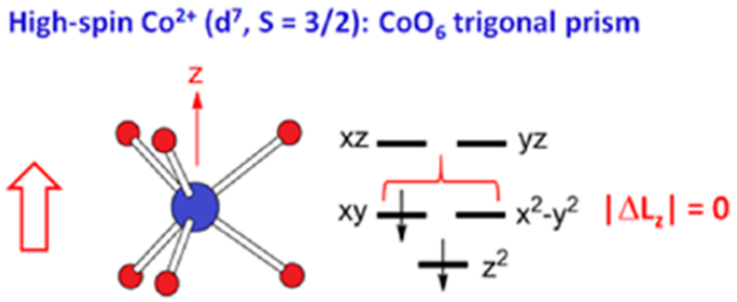


Figure A.2 – Représentation schématique d'un prisme trigonal CoO_6 isolé (à gauche) et l'occupation des états d de spins $\downarrow$ pour l'ion Co^{2+} haut spin, $S = 3/2$ (à droite). Image extraite de [108].

Plusieurs études de complexes à base de Co^{2+} dans TP ont été récemment rapportées dans le cadre de la réalisation des SMMs. Un exemple est donné sur la figure A.3.

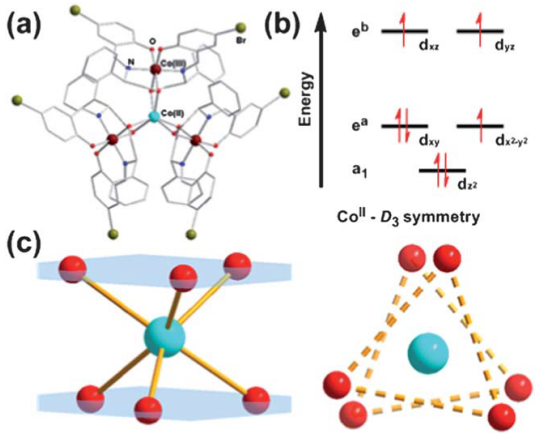


Figure A.3 – (a) représente la structure moléculaire du complexe $[HNEt_3][Co(II)Co(III)_3L_6]$. (b) montre la configuration électronique simplifiée d^7 pour l'ion Co(II) avec symétrie D_3. (c) montre l'environnement de coordination de l'ion central Co(II) (coordination six). Figure extraite de [51].

Il s'agit du complexe $[HNEt_3][Co(II)Co(III)_3L_6]$ rapporté par Zhu et al. en 2013, dont la structure consiste en un centre paramagnétique Co(II) entouré de trois ions diamagnétiques Co(III) (voir Fig. A.3 (a)) [51]. Le Co(II) central est entouré par six atomes d'oxygène provenant des ligands L, ce qui produit une géométrie prismatique trigonale légèrement déformée (Fig. A.3 (c)). Le comportement magnétique de ce composé provient uniquement du Co(II) et peut être donc considéré comme un SIM [23]. La constante d'anisotropie D calculée vaut -115 cm^{-1}, mettant en évidence la forte anisotropie du système. De plus, ce dernier montre une relaxation lente de l'aimantation à champ nul avec $\Delta = 109$ K, l'une des valeurs les plus élevées rapportées pour un système mononucléaire Co(II).

Nous avons récemment investigué un composé à chaînes de spins Ising $Ba_4CoPt_2O_{9+\Delta}$ où les cations Co^{2+} occupent les sites TP le long des chaînes (les cations Pt^{4+} sont dans les octaèdres et non magnétiques). Nous avons montré que le cation Co^{2+} présente un moment magnétique effectif $\mu_{eff} = 4.9\ \mu_B$ autour de 300 K [56]. La saturation de l'aimantation associée à ce cation est de $\sim 4.5\ \mu_B$ à basse température.

Annexe B

Énergies de configurations de spin

Ici, nous proposons le détail des arrangements "up (↑)"/"down (↓)" des spins le long des chaînes de $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$.

B.1 Configurations de spins intra-chaînes

Sur la figure B.1 est montrée la structure des chaînes de spins de la série $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, en spécifiant la nature des polyèdres et des cations (à gauche), ainsi que la nature des interactions premiers- et seconds-voisins.

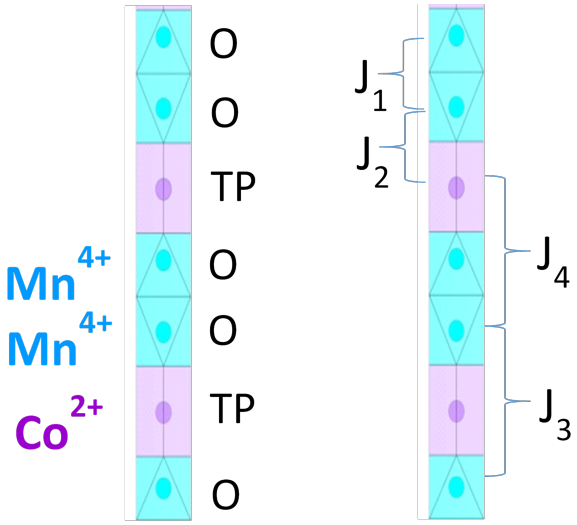


FIGURE B.1 – Représentation schématique de la structure des chaînes du système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. La figure de gauche met l'accent sur sa structure, faite d'un empilement régulier d'octaèdres (noté O, en cyan), occupés par Mn^{4+}, et de prismes trigonaux (noté TP, en violet), occupés par Co^{2+}, reliés par les faces. La figure de droite montre les quatre types d'interactions d'échange impliqués dans la dérivation de la configuration de spin intra-chaîne. Elles correspondent à J_1 et J_2 premiers-voisins et J_3 et J_4 seconds-voisins.

Des travaux antérieurs sur des composés de la même famille ont montré que les couplages J_1, J_2 et J_3 sont tous antiferromagnétiques (AF). Des estimations quantitatives des interactions (J_1, J_2, J_3) peuvent être dérivées des études sur $Sr_4Mn_2NiO_9$ [45] et Ca_3CoMnO_6 [46]. En adoptant la convention "$2k_BJ_iS_jS_{j+1}$" pour les énergies d'échange (avec $S = 3/2$ pour Co^{2+} et Mn^{4+}), on obtient : $J_1 \sim 35$ K, $J_2 \sim 26$ K et $J_3 \sim 27$ K. Aucune estimation de J_4 n'est

disponible, mais on peut s'attendre à ce que ce couplage soit AF (comme J_1, J_2, J_3) et du même ordre de grandeur. Pour les interactions troisièmes-voisins au sein des chaînes, elles peuvent être considérées comme significativement très faibles, comme l'atteste la valeur du couplage Co^{2+} - Co^{2+} ($\sim$ 1 K) déterminée dans le composé iso-structural $Ba_4CoPt_2O_9$ (où le Pt^{4+} est non magnétique) [56].

On est donc confronté à une situation de frustration géométrique le long des chaînes 1D (premiers- et seconds-voisins AF). En pratique, une certaine configuration de spin devrait être favorisée par la concurrence entre les 4 couplages. Trouver le compromis le plus favorable en termes d'énergie d'interaction est le but de cette présente analyse.

Tout d'abord, rappelons qu'en raison du fort caractère Ising du Co^{2+} dans le site prismatique TP (transmis au Mn^{4+} via les interactions magnétiques), on peut ne considérer que deux états possibles pour chaque spin, soit $\uparrow$ ou $\downarrow$ le long de l'axe facile (c'est-à-dire orienté dans le sens de la chaîne). Deuxièmement, comme la configuration de spin la plus favorable est déterminée par la compétition entre les interactions premiers- et seconds-voisins, sa détermination nécessite de considérer deux unités nucléaires (ou mailles nucléaires). Choisissons Mn-Co-Mn comme cette unité nucléaire de base, la partie de la chaîne de spin utilisée pour le calcul de l'énergie d'échange est représentée par la boîte jaune sur la figure B.2. Pour des raisons pratiques, la direction des spins est dessinée perpendiculairement à la chaîne, mais cela n'affecte pas les calculs.

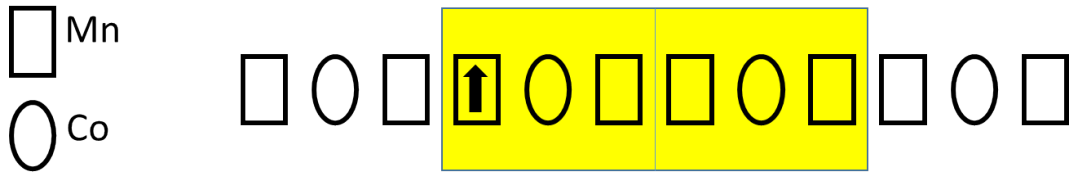


Figure B.2 – Représentation schématique de la structure de la chaîne, constituée d'un empilement régulier d'octaèdres (Mn^{4+}) et de prismes trigonaux (Co^{2+}). Les environnements octaédriques et prismatiques sont schématisés par un rectangle et une ellipse respectivement. "L'unité de répétition de spin" est marquée par la case jaune qui contient deux unités nucléaires. Le spin du premier site est arbitrairement choisi pour être $\uparrow$.

Avec six sites de spins adjacents (boîte jaune sur la figure B.2), il existe en principe 64 configurations possibles. Pour une orientation de l'un des spins fixé ($\uparrow$ dans le premier site) sans perte de généralité, cela réduit le nombre de configurations à 32. Ensuite, comme les interactions sont majoritairement AF, il est évident que les configurations énergétiquement favorables ne peuvent pas présenter un déséquilibre trop prononcé entre les spins $\uparrow$ et $\downarrow$. Les configurations de spins avec (6 $\uparrow$) ou (5 $\uparrow$ et 1 $\downarrow$) sont très improbables. Par conséquent, nous nous limiterons aux configurations (4 $\uparrow$ et 2 $\downarrow$) et (3 $\uparrow$ et 3 $\downarrow$). En éliminant les configurations équivalentes (via des miroirs horizontaux ou verticaux comme l'exemple illustré sur la figure B.3), il ne reste que 15 configurations de spins différentes (voir Fig. B.4).

En utilisant les estimations de J_1, J_2 et J_3, les énergies d'échange associées à chacune d'elles sont tracées en fonction de J_4 sur la figure B.5.

On observe que l'état fondamental peut correspondre à quatre configurations de spin différentes, en fonction de la valeur de J_4. Sur la figure B.6 est représenté un agrandissement de la figure B.5 limité à ces états fondamentaux potentiels, ainsi que la nature de ces 4 états de spin.

Lorsque l'on considère les valeurs les plus probables de J_4 (interaction AF d'amplitude proche de l'autre interaction seconds-voisins, c'est-à-dire J_3), il reste deux configurations possibles qui

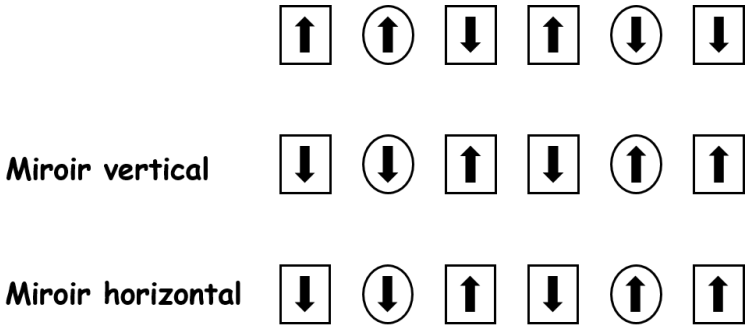


Figure B.3 – Représentation schématique d'une configuration de spins, équivalente aux deux autres configurations via des miroirs horizontaux et verticaux.

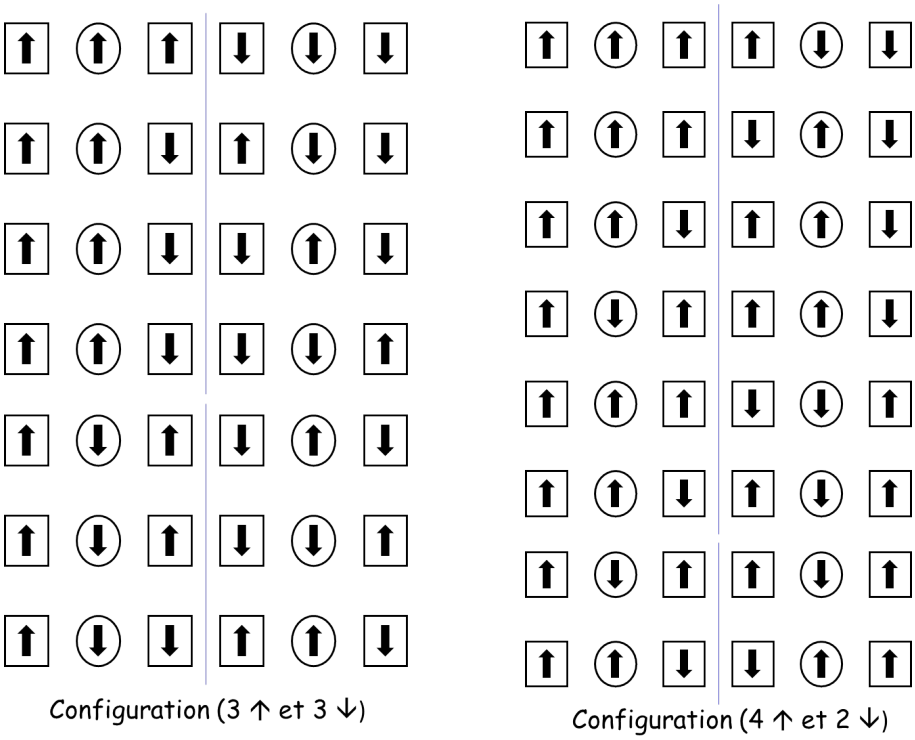


Figure B.4 – Représentation schématique des 7 configurations possibles de spins 3 ↑ et 3 ↓ et 8 configurations possibles de spins 4 ↑ et 2 ↓.

sont caractérisées par la même énergie d'échange indépendante de J_4. Ces configurations étiquetées ① et ③ sont illustrées sur la figure B.6.

La configuration de spin ① correspond à l'ordre (↑↓↑) précédemment rapportée dans la première publication [11] (se référant à une unité Mn-Co-Mn). Elle a une aimantation nette associée aux spins Co^{2+}. La configuration ③ correspond à un ordre AF ; une telle structure magnétique doit être caractérisée par un doublement de paramètre (non trouvé expérimentalement dans les expériences de diffraction des neutrons) et elle doit avoir une aimantation nette nulle (en contradiction avec les données d'aimantation expérimentales). En conséquence, la seule configuration de spin compatible avec la présente analyse et les données expérimentales est la configuration ①. Même si ① et ③ sont dégénérés en champ nul (et en limitant les interactions jusqu'aux seconds-voisins), on constate que ① est favorisé par l'application du champ magnétique, grâce au terme d'énergie Zeeman.

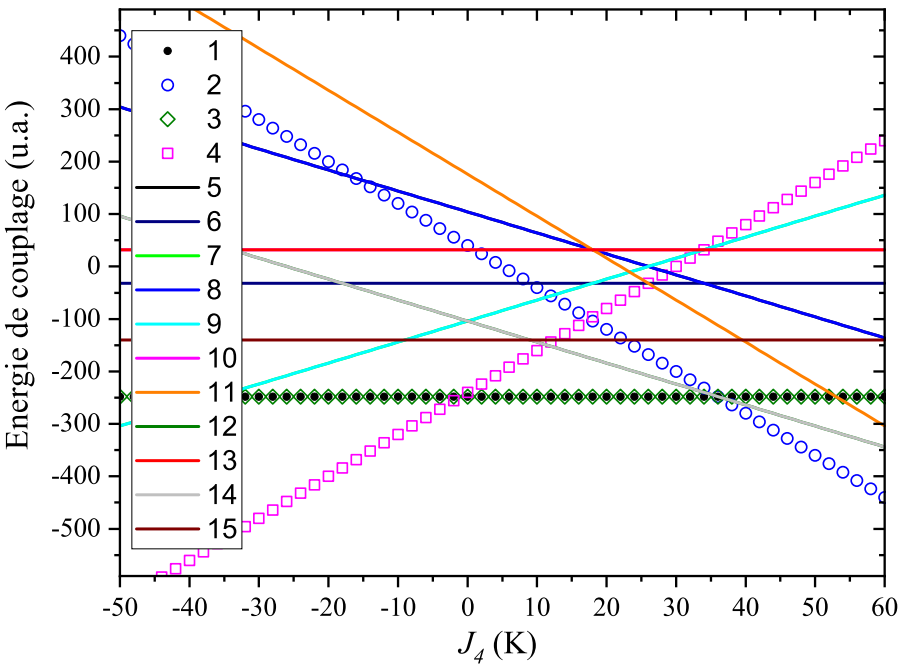


Figure B.5 – Énergie d'échange associée à l'unité de répétition de spin indiquée sur la figure B.2, calculée pour les 15 configurations de spins possibles, en fonction du paramètre inconnu J_4. Pour les énergies J_1, J_2 et J_3, nous avons utilisé les estimations dérivées des composés, appartenant à la même famille d'oxydes (voir texte).

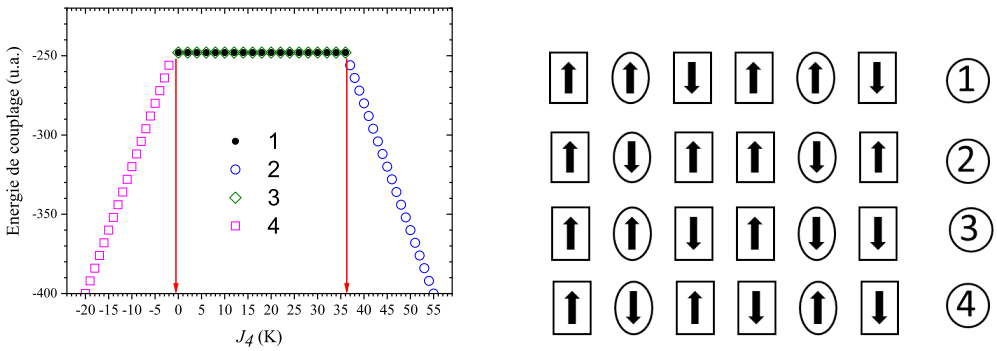


Figure B.6 – Agrandissement de la figure B.5 en se concentrant sur les 4 configurations susceptibles d'être l'état fondamental. Ces configurations de spin sont indiquées à droite de cette figure (les ellipses représentent les Co^{2+} et les rectangles sont les Mn^{4+}).

B.2 Phénomène de striction d'échange

Abordons maintenant l'origine d'une réponse magnéto-électrique dans $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Dans ce qui suit, nous étudions la possibilité d'un mécanisme similaire à celui décrit dans le composé de même famille Ca_3CoMnO_6, où la polarisation électrique provient de dipoles élémentaires non compensés entre des cations de charges différentes (Co^{2+} et Mn^{4+}) [37]. Le mécanisme sous-jacent est fondamentalement un phénomène de striction d'échange dans lequel le système de spin peut réduire son énergie d'échange en déplaçant les positions respectives entre certains cations le long des chaînes.

En regardant la configuration de spin ①, on observe que les interactions J_1 et J_3 sont toutes les deux pleinement satisfaites, alors que ce n'est pas le cas pour J_2 et J_4. Par la suite, nous nous limitons aux mécanismes susceptibles d'induire des dipoles électriques, c'est-à-dire

différentes longueurs liées entre Co^{2+} et Mn^{4+}. Nous utilisons également l'hypothèse raisonnable que l'intensité de couplage entre toute paire de spins augmente à mesure que l'inter-distance entre elles diminue. En partant de la configuration de spin ①, il s'avère que l'énergie d'échange peut être encore optimisée (c'est-à-dire diminuée) en écartant le spin aux positions de graduation indiquées sur la figure B.7, soit aux positions supérieures (lignes continues) pour gagner de l'énergie via J_2 ou aux plus bas (lignes pointillées) pour gagner de l'énergie via J_4.

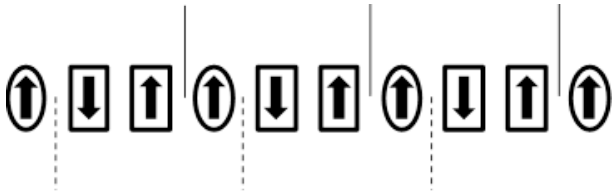


Figure B.7 – Configuration de spins de l'état fondamental (①) avec Co^{2+} en ellipses et Mn^{4+} en rectangles. Les lignes marquent les positions pour lesquelles des espacements supplémentaires peuvent être bénéfiques en termes d'énergie d'échange (voir texte).

Pour être plus quantitatif, adoptons les hypothèses suivantes :

— La longueur totale de la chaîne est maintenue constante et les positions Co sont fixes.

— Il y a un décalage global de la paire Mn_2. Un Mn s'éloigne d'un Co voisin, tandis que le second Mn se rapproche du Co voisin.

— Par conséquent, J_1 et J_3 ne sont pas modifiées, tandis que J_2 se divise en (J_2 - dJ_2) et (J_2 + dJ_2), ainsi que J_4 en (J_4 - dJ_4) et (J_4 + dJ_4).

— Tous les J_i et les dJ_i sont positifs.

Les calculs des énergies d'échange sont alors effectués comme précédemment. Avec une séparation inter-cationique accrue au niveau des positions supérieures, l'énergie d'échange devient :

$$E_{ex} = E_{①} - 8(dJ_2 - dJ_4).$$

Une telle distorsion est donc autorisée si $dJ_2 > dJ_4$, conduisant à la structure de spins modifiée (a) sur la figure B.8. Pour les espacements des lignes inférieures,

$$E_{ex} = E_{①} - 8(dJ_4 - dJ_2),$$

ce qui rend une telle distorsion favorable pour $dJ_4 > dJ_2$. Cela induit la structure (b) de la figure B.8, qui correspond également à (b') (équivalent via un miroir vertical).

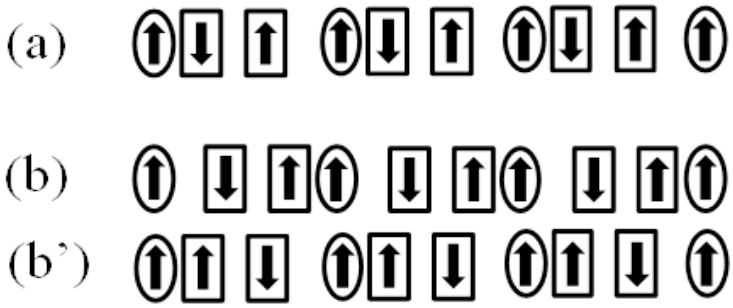


Figure B.8 – Représentations schématiques des structures de la chaîne de spin, résultant des effets de striction d'échange appliqués à la configuration de l'état fondamental ① (voir texte).

Dans les deux cas, on observe le même type de trimérisation impliquant des unités Co-Mn-Mn. En pratique, on peut donc raisonnablement s'attendre à ce qu'un mécanisme de striction d'échange ((a) ou (b)) puisse avoir lieu dans $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, à condition que J_2 ne soit pas strictement égale à J_4. Il faut cependant garder à l'esprit que nous n'avons traité de l'énergie d'échange que dans l'analyse ci-dessus, alors que le début de la striction d'échange nécessite également que le gain en énergie magnétique dépasse le coût en énergie élastique (associé à la distorsion de la structure de la chaîne). Ceci n'est pas pris en compte dans la présente approche.

Annexe C

Données cristallographiques

Cette annexe propose quelques démonstrations des formules évoquées dans le chapitre 5 ainsi que les paramètres d'affinement structuraux des deux monocristaux X=3/8 (noté monocristal I) et X=1/3 (monocristal II) de la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, étudiés dans les paragraphes 5.3.2 et 5.3.3 du même chapitre.

C.1 Démonstrations des formules

Relations entre X, n et m :

La formulation générale d'oxydes est donnée par la relation :

$$A_{3n+3m}(A'_nB_{3m+n})O_{9m+6n}. \tag{C.1}$$

Elle peut également se mettre sous la forme :

$$A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3. \tag{C.2}$$

avec :

$$X = \frac{n}{3m+2n}. \tag{C.3}$$

Pour retrouver C.2, il suffit juste de diviser tous les termes en m et n dans la relation C.1 par $(3m+2n)$; c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} A_{(\frac{3n+3m}{3m+2n})}A'_{(\frac{n}{3m+2n})}B_{(\frac{3m+n}{3m+2n})}O_{(\frac{9m+6n}{3m+2n})} &\Longrightarrow A_{(\frac{3m+2n+n}{3m+2n})}A'_{(\frac{n}{3m+2n})}B_{(\frac{3m+2n-n}{3m+2n})}O_3 \\ &\Longrightarrow A_{1+(\frac{n}{3m+2n})}A'_{(\frac{n}{3m+2n})}B_{1-(\frac{n}{3m+2n})}O_3. \end{aligned}$$

Pour $X = n/(3m+2n)$, on retrouve bien la composition $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$.

À partir de ces deux formulations (C.1 et C.2), le nombre de prismes et d'octaèdres est donné par :

$$\boxed{\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{n}{3m+n} = \frac{X}{1-X}}. \tag{C.4}$$

Relation entre X et γ (Relation 5.4 dans le chapitre 5) :

Selon l'étude de la grande famille de matériaux $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$, il a été démontré que la composition X est liée à la structure cristalline par la relation γ=(1+X)/2 [43, 41]. Lorsque la valeur de γ est rationnelle et égale à 2/3, cela signifie que le composé peut être exprimé avec précision sous la forme $A_4A'B_2O_9$. Une méthode possible peut être utilisée pour dériver la relation γ=c_1/c_2=(1+X)/2 [110]. Elle est basée sur la formule chimique $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$ qui exprime à la fois l'équilibre de charges et le caractère composite du cristal : la maille élémentaire hexagonale a, b, c_1 contient une couche anionique O_3, c'est-à-dire 3 $[A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3]$ unités, tandis que la maille élémentaire hexagonale a, b, c_2 contient deux couches A, soit 6/(1+X) $[A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3]$ unités, ce qui donne γ=c_1/c_2=(1+X)/2.

Relation entre le nombre d'unités adjacentes n et γ (Relation 5.8 dans le chapitre 5) :

Ici, le n correspond au nombre d'unités adjacentes le long des chaînes (exprimée en nombre de motifs $CoMn_2O_9$) et non pas le n utilisé ci-dessus, caractérisant le nombre de couches $A_3A'O_6$ dans la famille C.1.

On sait que $\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{X}{1-X}$. De plus, pour $X < 1/3$, on a $\gamma < 2/3$ et les "défauts" sont de type 1TP-3Oh au lieu de 1TP-2Oh. On a ainsi le taux des octaèdres qui augmente dans les chaînes. Cela peut se traduire de la façon suivante :

$$\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{n}{2n+1} = \frac{X}{1-X} \Longrightarrow \boxed{n = \frac{X}{1-3X}}. \tag{C.5}$$

Pour $X > 1/3$, on a $\gamma > 2/3$ et les "défauts" sont de type 1TP-1Oh au lieu de 1TP-2Oh, ce qui implique une diminution du taux d'octaèdres dans les chaînes ; c'est-à-dire :

$$\frac{N_{TP}}{N_{Oh}} = \frac{n}{2n-1} = \frac{X}{1-X} \Longrightarrow \boxed{n = \frac{X}{3X-1}}. \tag{C.6}$$

En combinant ces deux formules de n avec la relation X=2γ-1, on obtient finalement :

$$n = \left|\frac{2\gamma-1}{6\gamma-4}\right|. \tag{C.7}$$

Cette relation est valable uniquement pour des compositions X entre 1/4 et 1/2, c'est-à-dire pour des γ comprises entre 5/8 et 3/4.

Formules dérivées à partir de la composition $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$ (Relations 5.10, 5.11 et 5.13 dans le chapitre 5) :

La composition nominale s'écrit :

$$Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}. \tag{C.8}$$

Notre modèle expliquant l'incommensurabilité de la structure se base sur la présence de lacunes sur les sites cationiques, ce qui nous a conduit à reformuler la composition nominale C.8 comme :

$$Sr_{1+y}\left[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\,\square_z\right]O_3. \tag{C.9}$$

Pour conserver cette composition nominale (formule C.8), les ratios Sr/(Mn+Co) et Mn/Co doivent être maintenus ; c'est-à-dire :

$$\frac{1+X}{X+1-X} = \frac{1+X}{1} = \frac{1+y}{(X+1-X)(1-z)} \Longrightarrow \boxed{1+X = \frac{1+y}{1-z}} \tag{C.10}$$

À partir des C.8 et C.9, le taux de lacunes z est :

$$z = 1 - \frac{1+y}{1+X} = \frac{X-y}{1+X}. \tag{C.11}$$

La teneur en oxygène δ est donnée par :

$$\frac{Sr_{(compo.C.8)}}{Sr_{(struc.C.9)}} = \frac{O_{(compo.C.8)}}{O_{(struc.C.9)}} \Longrightarrow \frac{1+X}{1+y} = \frac{3+\delta}{3}, \tag{C.12}$$

d'où :

$$\boxed{\delta = \frac{3(X-y)}{1+y}}. \tag{C.13}$$

C.2 Paramètres d'affinement des monocristaux étudiés dans le chapitre 5

	Monocristal I	Monocristal II
Composition affinée	$Sr_{4/3}[(Co_{0.064}Mn_{0.602})Co_{0.301}\square_{0.032}]O_3$	$Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_3$
Sous-réseau 1		
Paramètres de maille (Å)	a_1=9.58782(18)	a_1=9.5799(6)
	b_1=9.58723(13)	b_1=9.5810(3)
	c_1=2.6019(1)	c_1=9.5778(5)
Vecteur d'incommensurabilité	γ_1=2/3	γ_1=0.659(1)
Groupe du super-espace	R-3m(00γ_1)s0	R-3m(00γ_1)s0
Sous-réseau 2		
Paramètres de maille (Å)	a_2=9.58782(18)	a_2=9.5799(6)
	b_2=9.58723(13)	b_2=9.5810(3)
	c_2=3.90291(7)	c_2=3.9105(4)
Vecteur d'incommensurabilité	γ_2=3/2	γ_2=1.517(1)
Groupe du super-espace	X-3c1(00γ_2)000	X-3c1(00γ_2)000
Rint	0.072	0.0289
Logiciel d'affinement	Jana2006 [58]	Jana2006
Approche super-maille :		
Groupe d'espace	P321	
Facteur de précision	4.98	
Paramètres d'affinement	62	
Approche super-espace :		
Paramètres d'affinement	24	23
Réflexions avec $l \geq 3\sigma(l)$/ Facteur d'accord (%)		
Principale	344/5.04	288/3.72
Satellites d'ordre 1	470/6.35	361/8.45
Satellites d'ordre 2	353/10.98	266/20.94
Satellites d'ordre 3	98/14.70	193/29.05
Satellites d'ordre 4	17/12.14	

Tableau C.1 – Détails d'affinement pour les monocristaux **I** et **II**.

	Monocristal I		Monocristal II
	Chaîne A	Chaîne B	Chaîne A ≡ Chaîne B
Trimères "2Oh-1TP"			
d Co-Mn	2.626(8)	2.581(8)	$2.567 \leq d \leq 2.608$
d Mn-Mn	2.554(6)	2.570(6)	$2.55 \leq d \leq 2.56$
d Mn-Co	2.626(8)	2.655(8)	$2.567 \leq d \leq 2.608$
Tétramères "3Oh-1TP"			
d Co-Mn			$2.607 \leq d \leq 2.608$
d Mn-Mn /			$2.561 \leq d \leq 2.566$
d Mn-Mn			$2.561 \leq d \leq 2.566$
d Mn-Co			$2.607 \leq d \leq 2.608$

Tableau C.2 – Distances inter-cationiques le long de l'axe c des chaînes (exprimées toutes en Å). Le monocristal **I** est de formulation $Sr_{4/3}[(Co_{0.064}Mn_{0.602})Co_{0.301}\square_{0.032}]O_3$ et le monocristal **II** correspond à la composition $Sr_{4/3}Co_{1/3}Mn_{2/3}O_{3+\delta}$. La figure 5.16 dans le chapitre 5 montre les valeurs détaillées des distances métal-métal dans le monocristal **II**.

	Monocristal I		Monocristal II
	Chaîne A	Chaîne B	Chaîne A ≡ Chaîne B
d M-O	3× [1.873(8)]	3× [1.895(9)]	3× $[1.780(6) \leq d \leq 2.061(6)]$
	3× [1.942(6)]	3× [1.926(7)]	
		3× [2.006(7)]	
		3× [1.83(1)]	
d M'-O	3× [2.160(8)]	3× [2.143(9)]	3× $[1.779(6) \leq d \leq 2.247(8)]$
	3× [2.160(8)]	3× [2.162(8)]	
Taille TP	3.063(1)	3.063(1)	3× $[3.072(1) \leq d \leq 3.074(1)]$
d O-O			

Tableau C.3 – Distances M-O et M'-O (en Å) et la taille du prisme trigonal (TP) pour les monocristaux **I** et **II**.

Communications scientifiques au cours de la thèse

Publications scientifiques

❶ Pretransitional short-range ordering in a triangular lattice of Ising spin chains.
V. Hardy, V. Caignaert, O. Pérez, L. Hervé, N. Sakly, B. Raveau, Md. M. Seikh, and F. Damay, Phys. Rev. B 98, 144414 (2018).

❷ Effect of thermal treatment upon the structure incommensurability and magnetism of the spin chain oxide $Sr_3CaMn_2CoO_{9+\delta}$.
Md. M. Seikh, V. Caignaert, N. Sakly, O. Perez, B. Raveau, and V. Hardy, J. Alloys Compd. 790 (2019) 572-576.

❸ Physical properties of a quasi-1D Ising $S = 1/2$ spin system : $Ba_4CoPt_2O_{9+\Delta}$.
N. Sakly, V. Caignaert, O. Pérez, L. Hervé, B. Raveau, and V. Hardy, J. Magn. Magn. Mater. 508 (2020), 166877.

❹ Oxygen over stœchiometry in the 2H-perovskite related structure : the route to a large family of cation deficient Ising chain oxides $Sr_{1+y}[(Mn_{1-x}Co_x)_{1-z}\square_z]O_3$.
V. Caignaert, O. Pérez, P. Boullay, Md. M. Seikh, N. Sakly, V. Hardy, and B. Raveau, J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 14559-14569.

❺ Magnetoelectric coupling and multi-blocking effect in Ising-chain magnet $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$.
T. Basu, N. Sakly, A. Pautrat, F. Veillon, O. Pérez, V. Caignaert, B. Raveau, and V. Hardy, soumis au Physical Review Materials (2020).

Communications orales

Single-Molecule Magnet and Single-Chain Magnet in Ising chain oxides $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, CRISMAT/CNRT, Décembre 2018 (**Séminaire)**.

N. Sakly, V. Hardy, V. Caignaert, B. Raveau, O. Pérez, Md. M. Seikh, and T. Basu, Single-Molecule Magnet and Single-Chain Magnet in Oxides, Réunion plénière du GDR MEETICC, Dunkerque, Janvier 2019 (**Poster)**.

Table des figures

1.1 Représentation schématique des différentes échelles (macroscopique, mésoscopique et nanoscopique) en fonction du spin total S. La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué présente un cycle d'hystérésis dont la nature est complètement différente selon le domaine. Pour le magnétisme de la molécule (à droite), il est dominé par des phénomènes quantiques. Figure extraite de [13]. 6

1.2 (a) Représentation de la structure du complexe $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4]$ (dit aussi Mn_{12}-ac). Les ions Manganèse Mn(IV) ($S = 3/2$) occupent le noyau moléculaire (en orange), avec une structure de type cubique, et entourés de 8 autres Mn(III) ($S = 2$) disposés en forme d'anneaux. Tous ces ions Mn sont reliés par des oxoanions et ligands acétates pour compléter la coordination et assurer la cohésion entre eux. (b) montre le cycle d'hystérésis du complexe Mn_{12}-ac, mettant en évidence les caractères classique (aimantation rémanente et champ coercitif) et quantique. Figure extraite de [13]. 7

1.3 Représentation de la chaîne du composé $[Co(hfac)_2(NITPhOMe)]$. Les atomes d'hydrogène et de fluor ont été enlevés pour plus de clarté. Les couleurs violet, noir, bleu et rouge marquent les atomes Co, C, N, et O, respectivement. Image extraite de [19]. 8

1.4 Représentation schématique de l'anisotropie magnétique uniaxiale. La flèche noire représente l'orientation possible du moment magnétique (elle peut aussi être dirigée vers le bas ($-z$)). Les axes rouges correspondent aux axes du repère xyz. L'axe z est dit de facile aimantation ou axe d'anisotropie. 9

1.5 (a) représente une distribution des niveaux d'énergie sur une barrière quasi-parabolique (Δ) en champ nul pour le SMM Mn_{12}-ac avec $S_T = 10$. La figure (b) est une représentation avec un double puits de potentiel. En champ nul et à basse température, les SMMs (indiqués chacune par une flèche) sont bloquées au fond des puits dans les états fondamentaux $m_S = \pm 10$. Figure adaptée de [22]. 9

1.6 Exemple de la variation de la susceptibilité magnétique alternative pour le composé Mn_{12}-ac en fonction de la température et pour différentes fréquences. Les différents symboles reliés par des lignes représentent la variation de la partie en phase de la susceptibilité χ', et les lignes continues représentent la variation de la partie en quadrature de phase de la susceptibilité χ''. Image extraite de [21]. . . . 10

1.7 Évolution du temps de relaxation de l'aimantation en fonction de la température de la molécule Mn_{12}. Figure extraite de [21]. 10

1.8 Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une forte anisotropie magnétique axiale. Le moment magnétique est schématisé par une flèche bleue. Les trois différents mécanismes possibles de retournement de spin sont : l'activation thermique, l'effet tunnel purement quantique et l'effet tunnel thermiquement activé (voir texte). 11

1.9 Représentation schématique des voies de relaxation spin-réseau dans les SMMs. Les lignes bleues représentent les états de spins. La ligne grise représente un état virtuel par lequel la relaxation Raman se déroule. Le vert correspond à l'état fondamental de QTM, le rouge est le QTM thermiquement activé (noté TA-QTM), le violet est la relaxation d'Orbach et le gris est la relaxation Raman. Figure extraite de [23]. 12

1.10 Représentation d'une chaîne de spins Ising en interaction ferromagnétique. Cette chaîne est composée des unités magnétiques portant un spin S_T (flèches bleues). a est le paramètre de maille de la chaîne et 2 ξ représente la taille d'un domaine, où ξ est la longueur de corrélation des interactions magnétiques. Les rectangles en vert marquent la position des parois séparant les domaines. 12

1.11 Représentation schématique d'une chaîne de spins S_T Ising en interaction ferromagnétique dans le régime infini ($2\ \xi \ll L$) (a) et dans le régime fini ($2\ \xi \gg L$) (b). Les spins sont représentés par des flèches bleues. Les cercles noirs marquent les défauts où les interactions magnétiques sont coupées. Les rectangles en vert marquent la position des parois séparant les différents domaines de taille 2 ξ. L étant la taille des segments de chaîne séparés par des défauts. 13

2.1 Représentation des couches de [AO_3], [A_3O_9] et [$A_3A'O_6$]. Les cercles blancs, noirs et verts correspondent respectivement aux atomes O, A et A'. Figure adaptée de [42]. 19

2.2 Structure cristallographique de la sous-famille $A_3A'BO_6$. Les chaînes, le long de l'axe c, sont constituées des prismes trigonaux $A'O_6$ (en orange) et des octaèdres BO_6 (en bleu) reliés par les faces. Les cations A, assurant la cohésion de la structure, sont en vert. Image extraite de [28]. 20

2.3 Représentation de la structure cristallographique idéale de la sous-famille $A_4A'B_2O_9$. Les prismes trigonaux $A'O_6$ sont en orange et les octaèdres BO_6 sont en bleu. Les cations A sont en vert. Ces chaînes sont le long de l'axe c. Image extraite de [28]. 20

2.4 Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique et à deux températures fixées à 2 K (cercles noirs) et 50 K (carreaux noirs) du composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Figure adaptée de [38]. 21

2.5 Évolution des parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique alternative χ_{ac} en fonction de la température et pour différentes fréquences (de 10^{-1} Hz à 10^4 Hz) du composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Le point d'interrogation marque l'existence des anomalies à basse température (en cercle rouge). Figure adaptée de [38]. 21

2.6 Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et à température ambiante du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2). Les diagrammes en noir et rouge correspondent respectivement au diagramme mesuré et affiné par la méthode de Rietveld. La différence entre ces deux derniers est en bleu. Les traits verts verticaux marquent les pics de Bragg. 22

2.7 (a) vue perpendiculaire de la distribution des deux types de chaînes A et B dans un réseau triangulaire, et qui sont séparées par la distance d^*. (b) représente une chaîne constituée par la répétition d'un motif d'un prisme trigonal (en rouge et occupé par Co^{2+}) et deux octaèdres (en cyan, rempli chacun par Mn^{4+}) le long de l'axe c. Les distances inter-cationiques caractéristiques sont : d_1, d_2 et d'_2, et les interactions intra-chaînes mises en jeu sont notées : J_1, J_2, J_3 et J_4. 23

2.8 Représentation schématique des environnements prismatique (à gauche) et octaédrique (à droite) occupés par les cations Co^{2+} (configuration $3d^7$) et Mn^{4+} (configuration $3d^3$) respectivement. Les deux cations sont haut spin, $S = 3/2$. . . 23

2.9 Diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$, enregistrés à 5 K (en rouge) et à température ambiante (en bleu). L'intensité (axe Y) est en échelle logarithmique permettant de mettre en évidence les faibles réflexions magnétiques observées à 5 K. Les trois principales réflexions magnétiques sont indexées (1 0 1), (2 0 1) et (2 1 1). 25

2.10 Affinement de la structure magnétique du spectre de diffraction des neutrons, obtenu par différence entre les données à 5 K et à température ambiante ([NPD(5 K) - NPD(RT)], avec NPD = Neutron Powder Diffraction) du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. L'affinement (en noir) est réalisé en utilisant un état antiferromagnétique partiellement désordonné (état PDA), qui s'est révélé cohérent avec les données expérimentales (points rouges). 25

2.11 (a) représente la configuration de spins (↑↓↑), trouvée la plus favorable pour (J_2 - J_3) $\leqslant J_4 \leqslant$ (J_1 - J_2 + J_3). Les cations Co^{2+} et Mn^{4+} sont marqués respectivement par les flèches rouge et cyan. Les rectangles en gris marquent une unité trimérique ($2Mn^{4+}$ + $1Co^{2+}$). (b) représente les chaînes ferrimagnétiques libres (F) dans le composé x=0 mettant en évidence l'absence de LRO. (c) est une représentation de la structure d'un état PDA, dont la chaîne du milieu est incohérente (composé x=2). 26

2.12 Évolution de la partie en phase de la susceptibilité alternative, χ'_{ac}, en fonction de la température aux fréquences fixes 10^1, 10^2, 10^3 et 10^4 Hz pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides). Les numéros 1, 2 et 3 caractérisent les trois mécanismes observés dans ces composés (voir texte). 27

2.13 Évolution de la partie en phase χ'_{ac} (a) et en quadrature de phase χ''_{ac} (b) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température et pour différentes fréquences du composé x=0. Ces fréquences sont : 10, 21, 46, 100, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz. 28

2.14 Évolution de χ'_{ac} (a) et χ''_{ac} (b) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température et pour différentes fréquences du composé x=2. Ces fréquences sont : 10, 21, 46, 100, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz. 28

2.15 Variation de la partie imaginaire de la susceptibilité, $\chi''_{ac}(T)$, à 10^2 Hz et 10^4 Hz pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides). 28

2.16 Courbes de susceptibilité alternative en quadrature de phase en fonction de la fréquence et à des températures constantes du composé x=0. 29

2.17 Courbes de susceptibilité alternative en quadrature de phase en fonction de la fréquence et à des températures constantes du composé x=2. 29

2.18 Variation de la partie imaginaire de la susceptibilité $\chi''_{ac}(f)$ à température fixe (2, 6 et 10 K) pour les composés x=0 (symboles remplis) et x=2 (symboles vides). . 29

2.19 Représentation graphique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour les composés x=0 et x=2. Le régime 1 de x=0 correspond à un SCM suivant une loi d'Arrhénius et le régime 2 correspond à un SIM dans les 2 composés. Ces 2 régimes sont ajustés avec les équations 2.3 et 2.4 (lignes continues). Le régime 3 est dérivé des maximas de $\chi''_{ac}(T)$ à haute température du composé x=2, et décrit l'ordre magnétique au sein de ce composé. Les lignes+symboles vides $\diamond$ en vert et en rouge marquent les lignes de blocage pour x=0 et x=2 respectivement. Ces points ont été extraits à partir des maximas de $\chi'_{ac}(T)$ pour le SCM dans x=0 et le SIM dans x=2 (voir Fig. 2.22). 30

2.20 Temps de relaxation de l'aimantation τ en fonction de l'inverse de la température du premier composé découvert [Co(hfac)$_2$NitPhOMe], qui met en évidence un comportement de chaîne-aimant (SCM). Les paramètres d'ajustement obtenus à l'aide de la loi d'Arrhénius (formule 2.3) sont $\tau_0 \sim 3(\pm 0.5)\ 10^{-11}$ s et Δ=154($\pm$2) K. Figure extraite de [21]. 31

2.21 (a) est la chaîne de spins $CoMn_2$ de configuration (↑↓↑), où les cations Co^{2+} et Mn^{4+} sont marqués respectivement par les flèches rouge et cyan. Les rectangles en gris marquent une unité trimérique ($2Mn^{4+}$ + $1Co^{2+}$). L'ellipse en pointillés indique l'environnement local de chaque cation Co^{2+} (jusqu'au second-voisin). (b) montre le fait que, dans les chaînes A où tous les couplages Co-Mn sont identiques, le retournement de spin Co^{2+} peut se réaliser sans aucun coût en énergie de couplage (l'énergie d'interaction globale est la même). 31

2.22 Courbes de susceptibilité en phase en fonction de la température et pour 4 fréquences fixes pour les deux composés x=0 (a) et x=2 (b). Les cercles jaunes marquent le début de la baisse de χ'_{ac} quand T diminue. Ils correspondent aux effets de blocage SCM et SIM dans x=0 et x=2, respectivement (ces positions maximales sont tracées sur la figure 2.19). 32

2.23 Courbes d'aimantation enregistrées à T = 2, 5 et 10 K et sur l'intervalle du champ -9 T $\leqslant \mu_0 H \leqslant$ +9 T du composé x=0. 33

2.24 Courbes d'aimantation enregistrées à T = 2 K et 10 K et sur l'intervalle du champ -9 T $\leqslant \mu_0 H \leqslant$ +9 T du composé x=2. 33

2.25 Variation de la susceptibilité χ_{dc} en modes ZFC (symboles remplis) et FCC (symboles vides) en fonction de la température et à 0.1 T pour les composés x=0 (a) et x=2 (b). La température de blocage est notée T_b pour les deux composés. La température où l'ordre magnétique prend place dans x=2 est notée T_N. 34

2.26 Courbes ZFC (symboles remplis)/FCC (symboles vides) du composé x=0, enregistrées sur l'intervalle de température 2 K - 60 K et pour différents champs magnétiques statiques, compris entre 1 T et 7 T. L'étoile marque la température de blocage T_b associée au SCM. 34

2.27 Courbes ZFC (symboles remplis)/FCC (symboles vides) du composé x=2, enregistrées sur l'intervalle de température 2 K - 60 K et pour différents champs magnétiques statiques, compris entre 1 T et 7 T. L'étoile marque la température de blocage T_b associée au SIM. 34

2.28 Dépendance en champ de la température de blocage T_b pour les composés x=0 (en vert) et x=2 (en rouge). 34

2.29 Courbes de dérivées de l'aimantation en fonction du champ à 2, 5 et 10 K pour le composé x=2. 35

2.30 Variation de l'aimantation rémanente, extraite après un demi-cycle d'hystérésis 0 → 9T → 0, en fonction de la température pour les composés x=0 et x=2. 35
2.31 Évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température dans les composés x=0 (en vert) et x=2 (en rouge). La réponse qu'on observe à basse température dans x=0 correspond juste la réponse paramagnétique sous le petit champ d'environ 1 Oe. 35
2.32 Aimantation en fonction de la température du système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$ enregistrée à 0.3 T pour les composés $0 \leqslant x \leqslant 2.7$. Les symboles vides et remplis correspondent respectivement aux modes ZFC et FC. 36
2.33 Courbes de mesures de la chaleur spécifique à champ nul pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5. Les triangles remplis marquent l'anomalie détectée au sein des composés $x \geqslant 1.5$. 36
2.34 Évolution de la partie en phase de la susceptibilité dynamique χ'_{ac} en fonction de la température pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5 aux fréquences 10^2, 10^3 et 10^4 Hz. 37
2.35 Évolution de la partie en quadrature de phase de la susceptibilité dynamique χ''_{ac} en fonction de la température pour x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5 à 10^2, 10^3 et 10^4 Hz (voir texte pour les flèches, les étoiles et les lignes pointillées rouges). 37
2.36 Plot Arrhénius du temps de relaxation de spins pour les composés x=0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5. Les symboles remplis et vides représentent respectivement les signatures SCM et SIM. En inset, le comportement SCM ajusté avec l'équation 2.3 pour les composés $x \leqslant 1$. 38
2.37 Évolution avec x des températures caractéristiques dérivées à partir des courbes de $\chi''_{ac}(T)$ aux fréquences 10^2 Hz (symboles pleins) et 10^4 Hz (symboles vides). Ces températures sont les températures de blocage T_b associées aux SCM (symboles ◇) et SIM (symboles □) et les températures de transition vers l'ordre magnétique à longue distance (symboles ∘). 39
2.38 Parties réelle (c) et imaginaire (d) de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température du mono-cristal $Ca_3Co_{2-x}Mn_xO_6$ (x=0.96). Ces mesures sont réalisées à trois fréquences constantes (10^2, 10^3 et 10^4 Hz), et pour un champ d'excitation *ac* de 5 Oe. L'inset de la figure (c) montre l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température. Image extraite de [37]. . . 40

4.1 Images MEB des exemples des cristaux obtenus par méthode de flux. Ils présentent des formes et tailles différentes. 45
4.2 Exemples de différentes morphologies de grains obtenues par MEB, présentant des formes et tailles diverses. 47
4.3 Exemple d'analyse EDS d'un monocristal synthétisé par méthode de flux : À gauche est le spectre de quantification réalisée sur une zone définie du monocristal (en inset). À droite, il s'agit du tableau de la quantification montrant les différents éléments présents dans l'échantillon analysé, et leurs proportions massiques (% Masse) et atomiques (% Atomique). 48
4.4 Exemple d'échantillon sous forme de barreau, placé dans un papier et fixé avec du scotch dans la paille. Ici, l'échantillon est placé au centre de la paille pour des mesures au SQUID. 49
4.5 Cristaux fixés l'un à côté de l'autre avec du scotch le long d'une paille en plastique. Ici, les cristaux présentent une forme d'aiguille. 49

4.6 (1) Susceptomètre permettant de mesurer l'aimantation et la susceptibilité dynamique à l'aide du PPMS (option ACMS). (2) Un exemple d'échantillon placé au bout d'une paille en plastique et qui est ensuite scotché au bout de la canne de mesure (la tige en noir) pour des mesures au PPMS. 49
4.7 Schémas des systèmes de détection du SQUID (à gauche) et du PPMS (à droite). Figure adaptée de [62]. 50
4.8 Exemple d'évolution de $\chi'(T)$ de la susceptibilité ac pour les champs alternatifs $h_{ac} = 0.1$, 1, 3, 5, 7 et 10 Oe et pour une fréquence fixée à 10^4 Hz. 53
4.9 Exemple de chevauchement entre les données de $\chi_{ac}(f)$ enregistrées à 6 K à l'aide du PPMS (cercles rouges) et du SQUID (cercles verts). Ici, on peut se limiter jusqu'à la fréquence $f^* \simeq 30$ Hz pour les données du SQUID. 54
4.10 Évolution de la partie imaginaire χ''_{ac} en fonction de la partie réelle χ'_{ac} (graphique d'Argand) pour différentes températures fixées entre 2 K et 10 K du composé $Sr_4CoMn_2O_9$. 54
4.11 Graphique Arrhénius d'un exemple de composé de formulation $Sr_4CoMn_2O_9$. Les triangles verts pleins et vides représentent les données des maximas de $\chi''(T)$ et $\chi''(f)$, respectivement. 55
4.12 Graphique Arrhénius d'un exemple de composé de formulation $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (investigué dans le chapitre 7). Les cercles verts correspondent aux dérivés des maximas de $\chi''(f)$. Les carreaux gris représentent les données brutes des maximas de $\chi''(T)$ (avant correction). La ligne discontinue est la première étape de correction, caractérisant les maximas de $\chi''(T)/(\chi_T(T) - \chi_S(T))$. Les carreaux roses sont les maximas corrigés par un décalage de ~ 0.15 K des scans de $\chi''(f)$. 56
4.13 Puck de mesure de la chaleur spécifique sur son support de manipulation : Le Puck (en jaune) est fixé à l'aide d'un bras de verrouillage pour la préparation des dépôts de la graisse et de l'échantillon sur la plateforme. Cette dernière (au centre du Puck) est maintenue à l'aide de 8 fils conducteurs, quatre de chaque côté. Le bras est lié à une pompe pour la stabilité de la plateforme. 57
4.14 Schéma de l'évolution de la température en fonction du temps pour une mesure de relaxation. La montée caractérise l'échauffement à une puissance constante et la descente correspond au refroidissement de l'échantillon (puissance nulle). . . . 58
4.15 Exemple d'évolution de la température mesurée (en noir) et ajustée (en magenta) en fonction du temps. Image extraite de [66]. 58
4.16 (a) Échantillon contacté à laque d'argent tel un condensateur plan. Les fils de cuivre connectés à chacune des faces sont ensuite soudés sur le porte-échantillon (b). 59
4.17 Diffractomètre 2-axes G4.1 du LLB (Saclay). 60
4.18 Diffractomètre de diffraction des neutrons polarisés D7 de l'ILL (à gauche). La figure de droite est un exemple de séparation des sections efficaces de diffraction des neutrons nucléaire (en vert), magnétique (en bleu) et incohérente de spin (en rouge), à partir d'un échantillon poudre de volborthite par analyse de polarisation XYZ. Image extraite de [67]. 61

5.1 Répartition des différentes compositions nominales (en bleu) de la série $(Sr, Ca)_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_3$, investiguées dans ce chapitre avec des valeurs de X comprises entre 2/7 et 2/5. 64

5.2 Structure idéale des chaînes commensurables de la sous-famille $A_4CoMn_2O_9$ (m=1 et n=3 dans la relation 5.1 ou X=1/3 dans la formule 5.2 et γ=2/3 dans 5.4). Les prismes trigonaux (en rose) et les octaèdres (en bleu turquoise) sont occupés par les cations Co^{2+} et Mn^{4+}, respectivement. Les atomes d'oxygène sont en bleu. Pour plus de clarté, les cations A sont enlevés (il s'agit de la structure commensurable du composé $Sr_4CoMn_2O_9$ dont les propriétés physiques sont investiguées dans le chapitre 6). 66

5.3 Exemple de chaînes incommensurables des phases $A_4CoMn_2O_{9(+\delta)}$ où les "défauts" se présentent sous la forme d'un octaèdre de plus par prisme ($X < 1/3$ et $\gamma < 2/3$) (en cercles rouges), et qui sont périodiques le long des chaînes (il s'agit de la structure incommensurable du composé étudié $Ba_4CoPt_2O_{9+\delta}$ faisant l'objet de la récente publication [56]). 66

5.4 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Sr_3CaCoMn_2O_{9+\delta}$ (en noir) et affinés à l'aide de la méthode de Le Bail (en rouge) : (a) et (b) correspondent respectivement aux diagrammes des échantillons Q-1450 et A-1300. L'inset de gauche de la figure (b) montre l'affinement de l'échantillon A-1300 en utilisant des paramètres de maille commensurable (γ=2/3). Quant à l'inset de droite de la même figure correspond à un affinement avec des paramètres de maille incommensurable (γ=0.6631). Les traits bleus verticaux du haut et du bas marquent respectivement les réflexions principales $(hkl0)/(hk0m)$ et réflexions satellites $(hklm)$. 68

5.5 Structure cristallographique commensurable du composé $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ (X=2/7 et δ=0 dans la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$). Les chaînes sont formées par des trimères "$CoMn_2O_9$" (1TP-2Oh) et tétramères "$CoMn_3O_{12}$" (1TP-3Oh) où les prismes trigonaux CoO_6 (en orange) sont reliés aux octaèdres MnO_6 (en bleu) par les faces. Les chaînes sont le long de l'axe c et séparées par les cations Sr^{2+} (en vert). Image extraite de [28]. 69

5.6 Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé X=7/20 de la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$. 71

5.7 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés X=2/7 (a), X=7/20 (b) et X=3/8 (c) de la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, agrandis sur l'intervalle d'angle 53° - 58° et montrant le décalage des pics et réflexions satellites obtenus. 71

5.8 Évolution des paramètres de maille a, c_1 et c_2 des oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) en fonction de la teneur en cobalt X (voir tableau 5.2). 72

5.9 Évolution de la valeur de γ des oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$) en fonction de la teneur en cobalt X. La ligne rouge correspond à la relation entre le vecteur d'incommensurabilité γ et la composition X, donnée par la formule $\gamma = (1+X)/2$ (Eq. 5.4). 73

5.10 Représentation schématique d'une chaîne d'octaèdres (en rouge) et de prismes trigonaux (en bleu), montrant une lacune sur le site prismatique (rectangle vide) (voir texte). 73

5.11 Évolution des paramètres de maille a, c_1 et c_2 des oxydes $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$ en fonction de y (voir tableau 5.3). 74

5.12 Représentation de la structure commensurable de $Sr_{4/3}[(Co_{0.364}Mn_{0.606})\square_{0.03}]O_3$. (a) est une projection de la structure dans le plan (001). (b) montre la projection le long de [120] de la partie en rectangle pointillé violet sur la figure 5.12 (a). Deux sortes de chaînes A et B sont représentées. Les distances inter-atomiques M-M et M-M' entre les octaèdres MO_6 (en bleu) et les prismes $M'O_6$ (en rouge) le long de l'axe c sont rapportées. 76

5.13 Évolution de la teneur en oxygène δ (calculée à partir de la relation 5.13) en fonction de la teneur en cobalt X de la série $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ ($2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$). 78

5.14 Évolution des paramètres de maille c_1 et c_2 en fonction de y. 80

5.15 Structure incommensurable du monocristal (X=1/3 et $\delta \sim 0.03$), de référence Cr-Air (1500 °C). Les chaînes A et B, séparées par les cations Sr^{2+} (en vert), montrent la répétition d'une séquence de trois octaèdres (en bleu et encerclés en cyan) par prisme (en rouge) environ chaque 7 motifs de $M'M_2O_9$ (M et M' représentent les sites Oh et TP respectivement). 80

5.16 Représentation schématique de l'évolution des distances inter-cationiques M-M et M-M' (ou M'-M) le long de l'axe c pour l'échantillon monocristallin incommensurable X=1/3 (γ=0.659, $\delta \sim 0.03$ et $z \sim 0.01$). Les courbes en bleu caractérisent les distances M-M en fonction du paramètre interne t, et les courbes en rouge-bleu pointillées marquent l'évolution des distances M-M' dans les chaînes A ou B. Trois zones différentes sont identifiées en fonction des distances observées. Une analyse parallèle de la figure 5.15 permet d'attribuer chaque zone aux unités concernées : Zone 1 : distances M-M et M-M' pour une unité $M'M_2O_9$ (1TP-2Oh). Zone 2 : Distances M-M pour un groupe de 3 octaèdres appartenant aux unités tétramères $M'M_3O_{12}$. Zone 3 : Distances M-M' pour les groupes Oh-TP-Oh, reliant deux unités trimères $M'M_2O_9$ ou une unité $M'M_2O_9$ et une unité $M'M_3O_{12}$. 81

5.17 Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2), obtenu à température ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les traits bleus verticaux marquent les différentes positions des pics de Bragg. L'inset est un agrandissement du diagramme sur l'intervalle d'angle 40°-50°. 83

5.18 Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$: Les chaînes sont formées par un arrangement de motifs de 1TP (en rouge), occupé par les cations Co^{2+}, et deux octaèdres (en bleu), occupés chacun par un cation Mn^{4+}, le long de l'axe c. Les chaînes sont séparées par un mélange de cations Sr^{2+} et Ca^{2+} (cercles verts). Il existe trois sous-classes de chaînes, notées 1 (catégorie A), 2 et 3 (catégorie B). (a) montre une vue perpendiculaire de ces chaînes, et (b) illustre la structure de ces chaînes avec la distribution de ses trois sous-classes, qui se différencient par un décalage relatif le long de l'axe c. 83

5.19 Représentation schématique de la disposition spatiale entre les chaînes A et B sur le réseau triangulaire. Si les chaînes A sont prises comme référence pour la coordonnée z (Δ_z=0), les chaînes B sont décalées de $\sigma \sim 1.9$ Å dans les deux directions opposées. 84

5.20 Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Dans les chaînes A (sous-classe 1), les distances Mn-Co et Co-Mn, supérieures à celle du Mn-Mn (d_1), sont égales (d_2=d'$_2$). Le long des chaînes B (sous-classes 2 et 3), les deux distances d_2 et d'$_2$ sont proches, et supérieures à d_1 (Mn-Mn). Dans les deux chaînes (A et B), les Mn sont très décentrés dans les octaèdres (en turquoise), contrairement aux Co, bien centrés dans les prismes trigonaux (en violet). 85

6.1 Photographie d'un exemple de produit obtenu en utilisant le flux KOH. Il s'agit ici des cristaux (quelques uns encerclés), sous forme d'aiguilles, avec de la poudre. 90

6.2 Exemples des deux produits obtenus en utilisant le mélange KCl et K_2CO_3. Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles, mélangés avec de la poudre (à gauche), et des plaquettes (à droite). 90

6.3 Photographie de cristaux triés de la phase Sr-Co-Mn-O, obtenus par méthode de flux. Ici, il s'agit de la préparation (5) du tableau utilisant NaCl et Na_2CO_3 comme mélange de fondants. 91

6.4 Diagramme de diffraction des rayons X des cristaux, enregistré à température ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé par la méthode de Le Bail. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les positions des pics de Bragg sont marquées par des traits bleus verticaux. 91

6.5 Images MEB des monocristaux obtenus de la phase Sr-Co-Mn-O. 92

6.6 Courbes d'aimantation en fonction du champ et à $T = 2$ K des cristaux, mesurées parallèlement (courbe bleue) et perpendiculairement (courbe verte) au champ magnétique appliqué H. 93

6.7 Schéma du cycle thermique employé pour la synthèse de la céramique x=0 en tube scellé. 94

6.8 Diagramme de diffraction des rayons X du composé x=0 commensurable, enregistré à l'ambiante. Les couleurs noires et rouges correspondent respectivement aux diagrammes expérimental et calculé par la méthode de Le Bail. La différence entre les deux diagrammes est en bleu. Les traits bleus verticaux marquent les positions des pics de Bragg. L'inset présente un agrandissement de l'intensité des raies sur l'intervalle $40° \leqslant 2\theta \leqslant 50°$. 95

6.9 Structure des chaînes commensurables du composé x=0. Les prismes trigonaux, occupés par les ions Co^{2+}, sont en rose et les octaèdres, occupés par les ions Mn^{4+}, sont en cyan. Les atomes d'oxygène sont en bleu. 95

6.10 Aimantation en fonction du champ du composé x=0 commensurable, enregistrée à 2 K. 96

6.11 Courbes de susceptibilité magnétique en phase ((a)) et en quadrature de phase ((b)) du composé x=0 commensurable en fonction de la température et pour 10 fréquences fixes (f = 10, 21, 46, 100, 215, 464, 1000, 2154, 4641 et 10000 Hz). Le cercle pointillé noir caractérise le processus SIM très marquant au sein de ce composé (voir texte). 97

6.12 Courbes de susceptibilité magnétique alternative du composé x=0 commensurable en fonction de la fréquence et pour des températures allant de 2 K à 11 K (T = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 K). 97

6.13 Partie imaginaire de la susceptibilité alternative à $T = 6$ K pour le composé x=0 commensurable. Les numéros 1 et 2 marquent les positions des pics caractérisant les processus SIM et SCM respectivement (voir texte). 98
6.14 Temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température, $1/T$, du composé x=0 commensurable ($\gamma = 2/3$). Les triangles noirs remplis et verts vides sont les positions maximales des pics à partir des données de $\chi''_{ac}(T)$ et $\chi''_{ac}(f)$ respectivement. La ligne continue en rouge marque l'ajustement du régime SCM en utilisant la loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$. 98
6.15 Évolution de la susceptibilité statique $\chi_{dc}(T)$ en modes ZFC (cercles noirs vides) et FC (cercles verts remplis) à 0.1 T du composé x=0 commensurable. La température de blocage T_b est marquée par la ligne noire continue (à 8 K). En inset, l'inverse de la courbe de χ_{dc} en mode ZFC en fonction de la température. La ligne rouge correspond à un ajustement Curie-Weiss du domaine paramagnétique (150 K - 400 K). 99
6.16 Courbes de C/T en fonction de la température des deux composés x=0 commensurable (γ=2/3 et en rouge) et incommensurable ($\gamma = 0.6590$ et en noir), enregistrées à champ magnétique nul et montrant des anomalies à la température de blocage T_b. L'inset montre la courbe de $C_p(T)$ du composé commensurable. . 100
6.17 Courbes de C/T à champ nul et de χ_{dc} en mode ZFC à 0.1 T en fonction de la température du composé commensurable x=0 ($\gamma = 2/3$). L'anomalie observée en C/T est plutôt reliée au blocage de spins observé sur les données de χ_{dc}. La température de blocage est notée T_b. 101
6.18 Courbes de C/T à champ nul et de χ_{dc} en mode ZFC à 0.1 T en fonction de la température du composé incommensurable x=0 ($\gamma = 0.6590$). L'anomalie observée en C/T est plutôt reliée au blocage de spins observé sur les données de χ_{dc}. La température de blocage est notée T_b. 101
6.19 Diagrammes de diffraction des neutrons de x=0 obtenus à 1.5, 12, 16, 20 et 40 K en utilisant l'instrument G4.1 : il n'y a pas d'apparition de pics de Bragg d'origine magnétique jusqu'à la température 40 K. 102
6.20 Différence entre les diagrammes de diffraction des neutrons (en vert), obtenue à partir des diagrammes enregistrés à 1.5 K (en noir) et 40 K (en rouge). 102
6.21 Mesures de diffraction neutronique effectuées sur l'instrument D7 à quatre températures différentes (1.6, 12, 40 et 80 K) du composé x=0 : l'intensité du signal magnétique est en rouge. Les courbes noires montrent les affinements Monte-Carlo inverse (RMC) réalisés en utilisant un modèle d'Ising (le long de l'axe c) à l'aide du programme SPINVERT [70]. 103
6.22 Essais d'affinement du signal magnétique obtenu à 40 K (en noir). Les courbes en rouge montrent les affinements réalisés à l'aide d'un modèle d'Ising le long de l'axe c (a), un modèle d'Ising le long de l'axe a (b), un modèle de Heisenberg (c) et dans le plan (a, b) (d). 103
6.23 Niveau de désaccord entre l'affinement et les données expérimentales en fonction du nombre de déplacement par spin (voir paragraphe 4.4 du chapitre 4). Ici, l'exemple est donné pour une température fixée à 12 K. 104
6.24 Évolution des corrélations de spins en fonction de la température dans le composé $Sr_4CoMn_2O_9$. Les cercles en pointillés rouge et vert indiquent respectivement les corrélations AF et F intra-chaînes (le long de l'axe c). Le cercle en bleu montre les corrélations inter-chaînes F/AF qui disparaissent à 80 K. 104

6.25 Corrélations intra-chaînes au sein du composé x=0 : À gauche, les corrélations premiers-voisins intra-chaînes de type AF (marquées par un cercle pointillé rouge sur la figure 6.24). Cinq distances sont possibles : deux distances différentes dans les chaînes A (notées ① et ②) et 3 dans les chaînes B (③, ④ et ⑤). À droite, les corrélations seconds-voisins intra-chaînes de type F (marquées par un cercle pointillé vert sur la Fig. 6.24). Il existe 5 distances possibles le long des chaînes (2 distances différentes dans les chaînes A et 3 distances dans B). Dans les deux cas, les chaînes d'octaèdres (en turquoise) et de prismes trigonaux (en violet) sont le long de l'axe c, et les spins sont schématisés par des flèches noires. 105

6.26 Corrélations inter-chaînes de type F ou AF (en fonction de la distance cationique), marquées par un cercle pointillé bleu sur la figure 6.24. Pour les deux types de corrélations, il y a au moins 20 distances inter-chaînes. Quatre exemples de ces distances sont représentés sur cette figure (flèches rouges et marrons). Les flèches rouges indiquent les distances inter-chaînes Mn(A)-Co(B) et Mn(A)-Mn(B), et les flèches marrons montrent les distances entre Co(A)-Mn(B) et Co(A)-Co(B). Les flèches noires marquent la répartition des spins. Les Co et Mn sont en violet et turquoise respectivement. 105

6.27 Évolution de la susceptibilité $\chi''_{ac}(T)$ à 10^4 Hz pour quatre différents composés x=0, de références S1, S2, S3 et S4. Leur valeurs de γ sont regroupées dans le tableau 6.3. Les numéros "1" et "2" marquent les deux réponses dynamiques SCM et SIM respectivement (voir texte). 106

6.28 Évolution de la susceptibilité $\chi''_{ac}(T)$ à 10^4 Hz pour trois composés x=0 préparés dans les mêmes conditions de synthèse (1275 °C/24 h et sous air). Ces échantillons de référence E1, E2 et E3 ont des valeurs de γ égales à 0.6522, 0.6578 et 0.65694, respectivement. Ils correspondent à des composés incommensurables ($\gamma < 2/3$). 107

6.29 Schéma de la procédure employée pour la synthèse de poudre de la phase x=0. Le grand lot (GL) subit un premier traitement thermique - la décarbonatation (à 975 °C) - noté T0, puis trois autres traitements, notées T1 (à 1050 °C), T2 (à 1100 °C) et T3 (à 1200 °C). L'échantillon A n'a subi aucun traitement. Les échantillons B et C ont subi respectivement un (T1 à 1350 °C) et deux (T1 à 1300 °C et T2 à 1420 °C, sous argon) traitements thermiques. 108

6.30 Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à température ambiante pour les trois composés x=0 du même lot, de référence A (= GL-T3, $\gamma = 0.6476$, $n = 3$), A-T1 ($\gamma = 0.6523$, $n = 4$) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$, $n = 44$). 110

6.31 Aimantation en fonction du champ des deux échantillons A ($\gamma = 0.6476$, $n = 3$) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$, $n = 44$) enregistrée à $T = 2$ K. 111

6.32 Susceptibilité magnétique statique en fonction de la température pour les échantillons A ($\gamma = 0.6476$) (a) et C-T2 ($\gamma = 0.6654$) (b), en modes ZFC (cercles noirs remplis) et FC (cercles noirs vides), enregistrée sous champ de 0.1 T. La température T_b marque la température de blocage pour les deux échantillons. La ligne bleue en pointillé correspond à la position de la T_b pour A et qui se déplace vers les basses températures pour C-T2. 112

6.33 Susceptibilité χ_{dc} en fonction de la température pour les échantillons A (γ = 0.6476) (a) et C-T2 (γ = 0.6654) (b), en modes ZFC (cercles noirs remplis) et FC (cercles rouges vides), enregistrée à 3 et 5 T. La ligne bleue en pointillé montre le décalage de T_b entre les deux échantillons. En inset, l'inverse de χ_{ZFC} en fonction de la température pour 5 T. Les lignes rouges correspondent à l'ajustement Curie-Weiss du domaine paramagnétique (voir tableau 6.5). 112

6.34 Évolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température des deux composés x=0 de référence A (γ = 0.6476) (courbes (a) et (c)) et C-T2 (γ = 0.6654) (courbes (b) et (d)). Les fréquences sont 10^1, 10^2, 10^3 et 10^4 Hz. Les cercles jaunes sur les données de $\chi'_{ac}(T)$ sont associés à la température de blocage. 113

6.35 Temps de relaxation des spins des deux composés A et C-T2. Les triangles oranges correspondent aux maximas des données de $\chi''_{ac}(f)$ pour C-T2 et les triangles bleus remplis et vides correspondent aux maximas des données de $\chi''_{ac}(T)$ pour C-T2 et A, respectivement. Les lignes rouges représentent l'ajustement du comportement SCM par la loi d'Arrhénius. 114

6.36 Représentation schématique d'une chaîne d'octaèdres (en rouge) et de prismes trigonaux (en bleu) montrant "un défaut" (de type un octaèdre de plus) après trois motifs adjacents de 1TP-2Oh (cas du composé A). 115

7.1 Structure des chaînes du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Les prismes trigonaux en violet sont remplis par Co^{2+} et les octaèdres en cyan sont occupés par Mn^{4+}. Les chaînes sont le long de l'axe c. 118

7.2 Représentation schématique de la disposition spatiale entre les chaînes A et B sur le réseau triangulaire. Si les chaînes A sont prises comme référence pour la coordonnée z (Δ_z=0), les chaînes B sont décalées de $\sigma \sim 1.9$ Å dans les deux directions opposées. 118

7.3 Intensité magnétique obtenue par différence entre les données de diffraction des neutrons à 1.5 K et 28 K du composé x=2. Il faut préciser que l'intensité obtenue à 1.5 K contient les contributions magnétique et nucléaire, tandis que l'intensité obtenue à 28 K contient uniquement la contribution nucléaire, presque égale à la contribution nucléaire à 1.5 K. La différence entre les deux intensités à 1.5 K et 28 K donne la contribution magnétique présentée sur cette figure. La courbe en noir caractérise l'affinement du signal magnétique (points rouges) en utilisant le modèle PDA. La courbe en bleu est la différence entre le signal expérimental et le modèle utilisé. Les traits verts marquent les positions des pics de Bragg magnétiques. 119

7.4 Représentation de la structure d'un état PDA dans $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ dont la chaîne A du milieu reste incohérente. 119

7.5 Évolution des deux pics magnétiques (1 0 1) et (2 0 1) en fonction de la température. Les barres d'erreurs verticales représentent l'incertitude expérimentale. Les positions des températures T_N et T^* sont marquées par des traits continu et pointillé, respectivement. 120

7.6 Partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction de la température aux fréquences 10, 100 et 1000 Hz pour le composé x=2. La zone grise (basse température) correspond au régime dynamique de spins, attribué au SIM (voir texte). . 121

7.7 Agrandissement de l'intervalle de température montrant la forme de double-pic. Les courbes de χ'_{ac} sont représentées pour 14 fréquences comprises entre 10^{-1} Hz (courbe noire) et 10^4 Hz (courbe bleue). L'aimantation spontanée est également représentée sur cette figure (axe droit). Elle est mesurée lors du refroidissement pour un champ $dc \sim 1.5$ Oe. La ligne continue marque la position du pic à la T_N, pratiquement indépendante de la fréquence. La ligne pointillée correspond à la montée de $M_{spon}(T^*)$. Les pics dépendant de la fréquence ($T_p(f)$) se positionnent entre T_N et T^*. 121
7.8 Partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction de la température aux fréquences 10, 100 et 1000 Hz pour le composé x=2. La zone basse température ($T \leqslant 10$ K) correspond au régime dynamique de spins, attribué au SIM (voir texte). 122
7.9 Évolution de la susceptibilité statique χ_{dc} du composé x=2, enregistrée à 10^2 (courbe rouge) et 10^4 Oe (courbe verte), en mode FCC (Field Cooled Cooling). Les positions des températures T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé, respectivement. 123
7.10 Agrandissement des courbes de susceptibilités ac et dc, en fonction de la température, dans le régime double pic. χ_{dc} est mesurée en modes ZFC/FCC pour les deux valeurs du champ 10 (courbes vertes) et 1000 Oe (courbes noires). La susceptibilité χ_{ac} (courbe en rose) est enregistrée à $f = 0.1$ Hz (la plus basse accessible) avec $h_{ac} = 10$ Oe. 123
7.11 Courbe d'aimantation rémanente (en échelle logarithmique) en fonction de la température pour le composé x=2. Les températures caractéristiques T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé respectivement. 124
7.12 Boucles d'hystérésis du composé x=2, enregistrées à $T = 30$, 31 et 32 K sur l'intervalle du champ -80 Oe - +80 Oe. 125
7.13 Évolution de $\chi_{2\omega}$ (a) et $\chi_{3\omega}$ (b) en fonction de la température et pour des fréquences fixes, allant de 10^1 à 10^3 Hz pour le composé x=2. 126
7.14 Courbes de deuxième et troisième harmoniques de la susceptibilité alternative, $\chi_{2\omega}$ et $\chi_{3\omega}$, en fonction de la température et à la fréquence constante $f = 46$ Hz du composé x=2 ($h_{ac} = 10$ Oe). 126
7.15 Courbes de $\chi''_{ac}(T)$ du composé x=2 enregistrées à 13 fréquences fixes, variant entre 10^{-1} et 10^4 Hz. 127
7.16 Courbes de $\chi''_{ac}(f)$ du composé x=2 enregistrées sur l'intervalle de fréquence 10^{-1} - 10^4 Hz et pour les températures 31.5, 31.6, 31.7, 31.8 et 31.9 K. 127
7.17 Dépendance en température du temps de relaxation de spins τ associé au pic à la T_p, obtenu à partir des données de $\chi''_{ac}(f)$ (cercles cyans) et $\chi''_{ac}(T)$ (carreaux gris avant correction et orange après correction). La ligne continue en noir montre l'ajustement de $\tau(1/T)$ à l'aide de la loi de Vogel-Fulcher (Eq. 7.1). Les barres d'erreurs pour les scans de $\chi_{ac}(f)$ correspondent à la largeur des ellipses, marqués sur la figure 7.16, qui représentent la principale source d'incertitude. Pour les scans de $\chi_{ac}(T)$, la position des pics est bien définie, de telle sorte que les barres d'erreur affichées correspondent juste à la moitié de l'espacement entre les points de données, soit ± 0,05 K. Les valeurs sur l'axe horizontal en haut marquent les températures T. 128
7.18 Courbe de chaleur spécifique du composé x=2 enregistrée à champ magnétique nul. Les positions des T_N et T^* sont indiquées par des traits continu et pointillé, respectivement. 129

7.19 Températures caractéristiques T_N, T_p et T^* dérivées à partir des données de $\chi'_{ac}(T)$ à la fréquence 10^2 Hz. 129

7.20 (a) montre la structure de la chaîne le long de l'axe c avec les quatre interactions à prendre en considération : J_1 (Mn-Mn premiers-voisins), J_2 (Mn-Co premiers-voisins), J_3 (Mn-Mn seconds-voisins) et J_4 (Mn-Co seconds-voisins). Les Mn^{4+} et Co^{2+} occupent les polyèdres cyan et violet, respectivement. (b) représente une vue perpendiculaire montrant l'arrangement des chaînes A (∘ bleus) et B (⋄ rouges) avec les deux types d'interactions entre elles j_{AB} et j_{BB}. 130

7.21 Représentation schématique de l'arrangement de spins le long des chaînes A (sous-classe 1) et B (sous-classes 2 et 3). Lorsque $T \geqslant T^*$ (à droite), les chaînes A et B ne sont pas organisées. Elles sont à l'état paramagnétique. Lorsque la température diminue vers T^* (représentation du milieu), les chaînes B tendent vers un arrangement AF, tandis que les chaînes A subissent des interactions antagonistes de ses 6 chaînes B. Lorsque la température tend vers T_N (à gauche), toutes les chaînes sont organisées de façon AF, et le système se trouve à l'état PDA (chaînes A du milieu incohérentes) (voir texte). 131

7.22 Évolution de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de χ_{ac} en fonction de la température, à la fréquence fixe $f = 10^4$ Hz, et pour différents champs magnétiques (0 - 80 kOe) pour le composé x=2. 133

7.23 Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ϵ' (a) et les pertes tanδ (b) en fonction de la température, à la fréquence fixe $f = 11.1$ kHz, et pour différents champs magnétiques (0 - 80 kOe) pour le composé x=2. 134

7.24 Évolution du changement fractionnaire de la constante diélectrique $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon'$=($\epsilon'(H)$ - $\epsilon'(0)$)/$\epsilon'(0)$) en fonction du champ magnétique et pour différentes températures pour le composé x=2. La fréquence est fixée à 71 kHz. 134

7.25 Courbes de susceptibilité magnétique statique en mode FCC (Field Cooled Cooling), enregistrées en fonction de la température et pour différents champs magnétiques pour x=2. L'état paramagnétique n'est observé qu'à partir des températures supérieures à $\sim$ 50 K, bien au-dessus de la température T_N. 135

7.26 Courbes de la partie en phase de la susceptibilité magnétique χ_{ac} (a) et de la constante diélectrique ϵ (b), enregistrées pour différentes fréquences et à champ magnétique constant $H = 10$ kOe. Les zones vertes marquent le domaine de température où l'effet de blocage prend place (qui commence au-dessous de la température de blocage $T_p(f)$). Le pic à haute température marque la position de la T_N (indiquée par une flèche sur les figures (a) et (b)). 136

7.27 Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la susceptibilité magnétique χ_{ac}, enregistrée sous un champ magnétique de 10 kOe et à la fréquence fixe 10^4 Hz. Les courbes (c) et (d) correspondent respectivement à la partie en phase ϵ', et en quadrature de phase, ϵ'', de la constante diélectrique enregistrée sous le même champ magnétique et à une fréquence très proche de 10^4 Hz (11.1 kHz). Les deux lignes en pointillées correspondent à la position des T_b et T_N et montrent une parfaite correspondance entre les données magnétiques et diélectriques dans x=2. 137

7.28 Temps de relaxations dipolaire et de spins, $\tau(1/T)$, obtenus à partir des maximas de $\chi''_{ac}(T)$ et $\epsilon''(T)$ en champ nul et à 10 kOe du composé x=2. La ligne rouge correspond à l'ajustement de la partie haute température de ces données en utilisant une loi d'Arrhénius de la forme $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta/T\}$. 137

7.29 Système de chaînes Ising arrangées en ↑↑↓↓ (Mn^{4+}-Co^{2+}-Mn^{4+}-Co^{2+}), dans lequel la polarisation électrique est induite par striction d'échange symétrique. Les deux configurations magnétiques possibles conduisant aux polarisations opposées sont représentées. Les cercles en pointillés marquent les positions atomiques dans les chaînes non déformées. Figure extraite de [37]. 138

7.30 Représentation schématique de l'alternance des cations Co^{2+} et Mn^{4+} le long des chaînes (axe c). (a) met en évidence les 4 couplages qui doivent être pris en compte. (b) correspond à l'état paramagnétique ; les spins ne sont pas ordonnés et le dipôle électrique entre Co^{2+} et Mn^{4+} s'annule (flèches blanches). (c) montre l'ordre de spins qui prend place pour les 2/3 des chaînes en dessous de T_N. (d) montre la striction d'échange accompagnant l'ordre de spin (voir texte), ce qui induit un déséquilibre entre les dipôles électriques autour de chaque Co^{2+} (flèches vertes). Cela donne l'apparition d'une polarisation nette le long de la chaîne. . . 139

7.31 Vues de dessus du réseau de chaînes triangulaires, pour différents régimes de champ appliqué, à $T < T_N$. Les symboles + et - correspondent à une chaîne obéissant à une configuration ↑↓↑ (comme montré sur la Fig. 7.30 (c)) avec le spin Co^{2+} orienté respectivement vers le haut ou vers le bas. Le symbole 0 fait référence aux chaînes incohérentes de l'ordre PDA, ayant une aimantation nette nulle. (a) correspond à l'état PDA en champ nul ; (b) Les champs magnétiques modérés ($0 < H < 2$ T) ont tendance à polariser les chaînes incohérentes sans affecter le couplage antiferromagnétique entre les chaînes + et - ; (c) Des champs élevés ($H > 2$ T) peuvent rompre le couplage inter-chaîne antiferromagnétique, conduisant à une polarisation complète de toutes les chaînes. 139

8.1 Exemple d'une gélule, remplie de mélange de poudre + résine, insérée dans une paille et fixée à l'aide des deux bloqueurs en plastique. 145

8.2 Protocole d'alignement des grains sous champ magnétique : (1) correspond à la répartition aléatoire des grains (ici sous forme de plaquettes rectangulaires) dans la gélule (de forme cylindrique). Le champ d'alignement ($H_a = 14$ T) exerce un couple magnétique $\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{H}$ sur les grains pour conduire à tourner les axes de facile aimantation (axes c) de chaque grain avec le champ ($\vec{c} \,//\, \vec{H_a}$). Après l'alignement, l'échantillon devrait présenter la forme donnée dans (2). 145

8.3 Images MEB des grains, issus de trois synthèses différentes de la phase x=0. Les grains sont de formes différentes (rondes dans (a) et (b) et allongées dans (c)) et de faibles tailles. Dans les trois exemples, ils forment des amas, collés les uns aux autres, ce qui rend leur alignement impossible. 147

8.4 Images MEB des grains des deux différents échantillons x=0, notés (1) et (2). Les termes $T1$ et $T2$ désignent les traitements thermiques 1 et 2 que subissent les deux échantillons (voir tableau 8.1). Pour chaque échantillon, deux images des grains sont données après le $T2$. Ils sont tamisés à plus de 50 μm pour éliminer les "miettes" de grains. 147

8.5 Images MEB des deux synthèses différentes de la poudre x=0, réalisées à des températures entre 1450 °C et 1500 °C, montrant des formes et tailles différentes de grains. 148

8.6 Images des échantillons alignés sous champ magnétique. Dans (a), les grains sont de moins de 25 μm et répartis dans tout l'échantillon. Dans (b), les grains, de taille entre 50 et 100 μm, ont été décantés au fond de la gélule (zone noire en bas). La partie transparente en haut est la résine. Ici, les gélules ont été enlevées après l'alignement et les échantillons ne sont pas encore coupés en tronçons. . . . 150

8.7 Préparation des tronçons aligné et non aligné pour la caractérisation par DRX : (1) est le support de type céramique utilisé. (2) correspond au dépôt de la lame en verre, fixée au support à l'aide de la pâte à modeler (en vert). Sur cette lame est fixé le tronçon (en noir) au centre du support à l'aide aussi d'un bout de pâte à modeler ((3)). 150

8.8 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre x=0, enregistré à l'ambiante. 150

8.9 Comparaison des diagrammes de DRX de la poudre (en noir et donné sur la Fig. 8.8) et du tronçon aligné (noté "Ech-A" et représenté en vert). (a) montre les deux pics (0 0 0 2) ($\sim$ 45.8°) et (0 0 0 4) ($\sim$ 103°) de l'enregistrement transversal du tronçon (plan *ab* et schématisé en inset de cette figure). (b) est un agrandissement de l'intervalle d'angle 10° - 50° mettant en évidence la raie (0 0 0 2) qui se superpose parfaitement avec celle de la phase. Ici les grains alignés sont de taille supérieure à 100 μm, et présentent la forme illustrée sur l'image 8.5 (b). 151

8.10 Comparaison des diagrammes de DRX de la poudre (en noir et donné sur la Fig. 8.8) et du tronçon non aligné (noté "Ech-NA" et représenté en bleu) mettant en évidence la non orientation des grains. Les pics de l'échantillon non-aligné sont presque tous superposés aux pics de la phase x=0. Un agrandissement de l'intervalle d'angle 26° - 80° est donné sur la figure (b). Ici les grains utilisés sont de taille supérieure à 100 μm, et présentent la forme illustrée sur l'image 8.5 (b). 152

8.11 Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre commensurable x=2 (en noir avec un ajustement en rouge), du tronçon aligné (en vert) et non aligné (en bleu), enregistrés tous à l'ambiante. Les pics en vert du tronçon aligné, marqués par des flèches en noir, indiquent respectivement les raies (0 0 0 2), (0 0 0 4) et (0 0 0 6). Les pics du tronçon non aligné sont presque à la même position des pics de la phase indiquant la non orientation de la poudre. Ici, les grains utilisés sont de plus de 100 μm et présentent la morphologie donnée sur l'image en inset. . . 152

8.12 Représentation schématique des mesures parallèles (H_{mes} // H_a) (a) et perpendiculaires ($H_{mes} \perp H_a$) (b) au champ d'alignement H_a du tronçon aligné et non aligné sous champ magnétique. 153

8.13 Aimantation en fonction du champ des tronçons aligné et non aligné sous champ magnétique, mesurée à 2 K : (a) correspond aux mesures parallèles (H // H_a) des deux tronçons. (b) montre les mesures parallèles et perpendiculaires du tronçon orienté uniquement. Ces données correspondent à l'alignement des petits amas de grains, tamisés à moins de 25 μm, et dont la morphologie est donnée sur l'image 8.3 (a). 154

8.14 Aimantation maximale obtenue à 14 T et à T = 2 K des différents composés céramiques x=0 avec des valeurs de γ différentes. La dépendance en γ de M_{max} est bien claire sur cette courbe. 155

8.15 Courbes d'aimantation de la poudre x=0 orientée et non orientée sous champ magnétique, et mesurée parallèlement au champ d'alignement (H // H_a) à T = 2 K (le signal de la résine a été soustrait). Les courbes (a) correspondent aux $M_p(H)$ des gélules alignée (en rouge) et non alignée (en noire) dont les grains sont de plus de 100 μm. Les courbes (b) montrent les $M_p(H)$ des gélules alignée et non alignée dont les grains ont été tamisés entre 50 et 100 μm. La morphologie de ces grains est donnée sur l'image 8.4 (2)-T2. 156

8.16 Aimantation de la poudre x=0 orientée sous champ magnétique, et mesurée parallèlement au champ d'alignement (H // H_a) à 2 K (le signal de la résine a été soustrait). Les courbes bleue et cyan correspondent respectivement aux $M_p(H)$ des grains tamisés à plus de 100 μm et entre 25 et 50 μm (morphologie donnée sur l'image 8.5 (b)). — Précision : La courbe en bleu est différente à la courbe (a) en rouge sur la figure 8.15. Il s'agit des deux composés x=0 différents —. . . 157

8.17 Aimantation en fonction du champ du tronçon aligné sous champ magnétique. Les courbes en bleu et gris correspondent respectivement aux mesures parallèles (H // H_a) et perpendiculaires ($H \perp H_a$) et à T = 2 K. 158

8.18 Aimantation en fonction du champ du tronçon non aligné sous champ magnétique et d'une céramique x=0. Les courbes en vert et noir correspondent respectivement aux mesures parallèles (H // H_a) et perpendiculaires ($H \perp H_a$). La courbe rose représente l'aimantation d'un échantillon céramique x=0. Toutes ces données ont été enregistrées à 2 K. 158

8.19 Susceptibilité statique de la poudre x=0 dans le tronçon aligné sous champ (la contribution de la résine a été enlevée). Pour H // H_a, les courbes ZFC et FC sont marquées par des triangles en noirs et cyans respectivement. Pour $H \perp H_a$, elles sont représentées par des cercles noirs remplis et vides respectivement. La ligne verte marque la position de la température de blocage ($\sim$ 8.7 K). 158

8.20 Courbe de $\ln(\chi_{mes}T)$ en fonction de l'inverse de la température du tronçon orienté sous champ magnétique (χ_{mes} est donnée par la relation 8.6 où $\chi_{//}$ correspond au mode ZFC, enregistré à 0.1 T). La courbe en vert correspond à l'intervalle 9-20 K d'application de la relation 8.6. La courbe bleue correspond à l'affinement permettant de déduire les paramètres $g_{//}$, J et J' (voir texte). 160

A.1 Diagramme de niveaux d'énergie illustrant l'effet d'un faible champ cristallin et d'un couplage spin-orbite sur l'ion Co^{2+} ($3d^7$). 165

A.2 Représentation schématique d'un prisme trigonal CoO_6 isolé (à gauche) et l'occupation des états d de spins $\downarrow$ pour l'ion Co^{2+} haut spin, $S = 3/2$ (à droite). Image extraite de [108]. 166

A.3 (a) représente la structure moléculaire du complexe $[HNEt_3][Co(II)Co(III)_3L_6]$. (b) montre la configuration électronique simplifiée d^7 pour l'ion Co(II) avec symétrie D_3. (c) montre l'environnement de coordination de l'ion central Co(II) (coordination six). Figure extraite de [51]. 166

B.1 Représentation schématique de la structure des chaînes du système d'oxydes $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$. La figure de gauche met l'accent sur sa structure, faite d'un empilement régulier d'octaèdres (noté O, en cyan), occupés par Mn^{4+}, et de prismes trigonaux (noté TP, en violet), occupés par Co^{2+}, reliés par les faces. La figure de droite montre les quatre types d'interactions d'échange impliqués dans la dérivation de la configuration de spin intra-chaîne. Elles correspondent à J_1 et J_2 premiers-voisins et J_3 et J_4 seconds-voisins. 167
B.2 Représentation schématique de la structure de la chaîne, constituée d'un empilement régulier d'octaèdres (Mn^{4+}) et de prismes trigonaux (Co^{2+}). Les environnements octaédriques et prismatiques sont schématisés par un rectangle et une ellipse respectivement. "L'unité de répétition de spin" est marquée par la case jaune qui contient deux unités nucléaires. Le spin du premier site est arbitrairement choisi pour être ↑. 168
B.3 Représentation schématique d'une configuration de spins, équivalente aux deux autres configurations via des miroirs horizontaux et verticaux. 169
B.4 Représentation schématique des 7 configurations possibles de spins 3 ↑ et 3 ↓ et 8 configurations possibles de spins 4 ↑ et 2 ↓. 169
B.5 Énergie d'échange associée à l'unité de répétition de spin indiquée sur la figure B.2, calculée pour les 15 configurations de spins possibles, en fonction du paramètre inconnu J_4. Pour les énergies J_1, J_2 et J_3, nous avons utilisé les estimations dérivées des composés, appartenant à la même famille d'oxydes (voir texte). . . . 170
B.6 Agrandissement de la figure B.5 en se concentrant sur les 4 configurations susceptibles d'être l'état fondamental. Ces configurations de spin sont indiquées à droite de cette figure (les ellipses représentent les Co^{2+} et les rectangles sont les Mn^{4+}). 170
B.7 Configuration de spins de l'état fondamental (①) avec Co^{2+} en ellipses et Mn^{4+} en rectangles. Les lignes marquent les positions pour lesquelles des espacements supplémentaires peuvent être bénéfiques en termes d'énergie d'échange (voir texte).171
B.8 Représentations schématiques des structures de la chaîne de spin, résultant des effets de striction d'échange appliqués à la configuration de l'état fondamental ① (voir texte). 171

Liste des tableaux

2.1 Paramètres τ_0 et Δ obtenus par un ajustement Arrhénius du comportement SCM des composés x=0, 1 et 1.5. 39

4.1 Principaux agents fondants utilisés pour la croissance des monocristaux (Marque Alfa Aesar). 45

5.1 Paramètres cristallographiques du composé $Sr_3CaCoMn_2O_{9+\delta}$ (il correspond à la substitution x=1 dans le système $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_{9+\delta}$, dérivée de la formulation $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$). Ici, les trois échantillons présentent une structure incommensurable avec des valeurs de $\gamma < 2/3$. Le nombre d'unités adjacentes n (Eq. 5.8) correspond à $\sim$ 72, 15 et 12 pour Q-1450, A-1300 et S-1400 respectivement. 68

5.2 Paramètres structuraux des composés $2/7 \leqslant X \leqslant 2/5$ de la série d'oxydes de formulation $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$. La valeur de γ est déterminée à partir du rapport c_1/c_2. 72

5.3 Paramètres structuraux des composés 2/7 (=0.2857) $\leqslant X \leqslant$ 2/5 (=0.40) de la série d'oxydes de formulation $Sr_{1+y}[(Co_XMn_{1-X})_{1-z}\square_z]O_3$ (peut aussi s'écrire sous la forme $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$, avec les paramètres donnés dans le tableau 5.2). 74

5.4 Paramètres structuraux des composés commensurables X=3/8 de la série d'oxydes $Sr_{1+X}(Co_XMn_{1-X})O_{3+\delta}$ (qui se présentent sous la forme d'un monocristal et polycristal (poudre synthétisée)), et de la composition X=1/3 obtenue par Boulahya et al. [38]. 75

5.5 Températures et atmosphères de synthèse des 6 composés $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3). Les références des échantillons sont P (**P**ristine), R-P-Air (**R**ecuit de la **P**ristine sous **Air**), Cr-Air (**Cr**istal recuit sous **Air**), R-P-Ar (**R**ecuit de la **P**ristine sous **Ar**gon), R-Ar (**R**ecuit sous **Ar**gon), et TS (**T**ube **S**cellé). 79

5.6 Paramètres structuraux des composés $Sr_{4/3}(Co_{1/3}Mn_{2/3})O_{3+\delta}$ (X=1/3), formulés aussi $Sr_{1+y}[(Co_{1/3}Mn_{2/3})_{1-z}\square_z]O_3$. 79

5.7 Données cristallographiques obtenues pour le composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. 82

5.8 Distances inter-cationiques dans les chaînes A et B du composé $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$. Trois distances sont possibles, notées d_1 (Mn-Mn), d_2 (Mn-Co) et d'_2 (Co-Mn). 84

6.1 Exemples des tentatives de synthèses réalisées par méthode de flux pour la formation des monocristaux de la phase $Sr_4CoMn_2O_9$. Chaque tentative de synthèse a été refaite plusieurs fois en variant à chaque fois (i) le(s) précurseur(s) $Sr(OH)_2$. $8H_2O$ par $SrCO_3$ et/ou Mn_2O_3 par MnO ou encore MnO_2, ou partir directement de la poudre synthétisée de $Sr_4CoMn_2O_9$, (ii) les proportions massiques des précurseurs et fondants, et (iii) la vitesse de descente en température de la réaction. 89
6.2 Données cristallographiques du composé x=0 commensurable. 94
6.3 Température du dernier traitement thermique, valeur du vecteur d'incommensurabilité γ et nombre d'unités adjacentes n de chaque composé x=0 (référencés S1, S2, S3 et S4). 107
6.4 Paramètres de maille, valeur du vecteur d'incommensurabilité γ, et nombre d'unités adjacentes n des échantillons A (= GL-T3), B-T1 et C-T2. Les références T1 et T2 correspondent respectivement aux traitements T1 de l'échantillon B et T2 de l'échantillon C (voir schéma 6.29). 109
6.5 Paramètres de Curie-Weiss obtenus par affinement des régions hautes températures de l'inverse de $\chi(T)$ à 5 T des deux composés x=0 de la même synthèse (voir inset de la figure 6.33). Les paramètres C et θ correspondent respectivement aux constantes et températures de Curie-Weiss, et μ_{eff} indique le moment effectif calculé à partir de la valeur de C obtenue. 113
6.6 Paramètres τ_0 et Δ obtenus par un affinement Arrhénius du mécanisme SCM des deux composés A et C-T2, issus de la même synthèse. 114

8.1 Conditions de synthèse des deux composés x=0 de références (1) et (2). Les traitements thermiques sont notés $T1$ et $T2$, réalisés tous sous air, et après décarbonatation à 975 °C (24 h) pour les deux échantillons. 146

C.1 Détails d'affinement pour les monocristaux **I** et **II**. 176
C.2 Distances inter-cationiques le long de l'axe c des chaînes (exprimées toutes en Å). Le monocristal **I** est de formulation $Sr_{4/3}[(Co_{0.064}Mn_{0.602})Co_{0.301}\square_{0.032}]O_3$ et le monocristal **II** correspond à la composition $Sr_{4/3}Co_{1/3}Mn_{2/3}O_{3+\delta}$. La figure 5.16 dans le chapitre 5 montre les valeurs détaillées des distances métal-métal dans le monocristal **II**. 177
C.3 Distances M-O et M'-O (en Å) et la taille du prisme trigonal (TP) pour les monocristaux **I** et **II**. 177

Bibliographie

[1] Ballou R. Gatteschi D. Sessoli R. Barbara B. Thomas L., Lionti F. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383 :145–147, September 1996. 1

[2] Dante Gatteschi and Roberta Sessoli. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(3) :268–297, 2003. 1

[3] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, and G. Christou. Quantum Phase Interference and Spin-Parity in Mn_{12} Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :037203, Jul 2005. 1

[4] Roberta Sessoli Dante Gatteschi and Jacques Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, 2006. 1

[5] W. Haase. Oliver kahn : Molecular magnetism. vch-verlag, weinheim, new york 1993. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 98(9) :1208–1208, 1994. 1

[6] Talal Mallah Jean-Noël Rebilly. *Synthesis of Single-molecule Magnets Using Metallocyanates*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. 1

[7] A. Caneschi M. A. Novak R. Sessoli, D. Gatteschi. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, 365 :141–143, 1993. 1, 7, 9

[8] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Youkoh Kaizu. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29) :8694–8695, 2003. PMID : 12862442. 1, 8

[9] W. Hill Harman, T. David Harris, Danna E. Freedman, Henry Fong, Alicia Chang, Jeffrey D. Rinehart, Andrew Ozarowski, Moulay T. Sougrati, Fernande Grandjean, Gary J. Long, Jeffrey R. Long, and Christopher J. Chang. Slow Magnetic Relaxation in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51) :18115–18126, 2010. 1, 8

[10] Andrea Caneschi, Dante Gatteschi, Nikolia Lalioti, Claudio Sangregorio, Roberta Sessoli, Giovanni Venturi, Alessandro Vindigni, Angelo Rettori, Maria G. Pini, and Miguel A. Novak. Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(9) :1760–1763, 2001. 1, 8, 30, 32, 92

[11] Md. Motin Seikh, Vincent Caignaert, Olivier Perez, Bernard Raveau, and Vincent Hardy. Single-ion and single-chain magnetism in triangular spin-chain oxides. *Phys. Rev. B*, 95 :174417, May 2017. 1, 18, 21, 22, 37, 40, 64, 95, 120, 135, 169

[12] Md. Motin Seikh, Vincent Caignaert, Olivier Perez, Bernard Raveau, and Vincent Hardy. Interplay between single-ion magnetism, single-chain magnetism and long-range ordering in the spin chain oxides $Sr_{4-x}Ca_xMn_2CoO_9$. *J. Mater. Chem. C*, 6 :3362–3372, March 2018. 1, 18, 36, 64, 120

[13] M. Verdaguer and F. Villain. How molecules become magnetic ... and the resulting wonderland. 2007. 6, 7, 181

[14] T. Lis. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallographica Section B*, 36(9) :2042–2046, Sep 1980. 7

[15] Peter D. W. Boyd, Qiaoying. Li, John B. Vincent, Kirsten. Folting, Hsiu Rong. Chang, William E. Streib, John C. Huffman, George. Christou, and David N. Hendrickson. Potential building blocks for molecular ferromagnets : $[Mn_{12}O_{12}(O_2CPh)_{16}(H_2O)_4]$ with a S = 14 ground state. *Journal of the American Chemical Society*, 110(25) :8537–8539, 1988. 7

[16] Andrea Caneschi, Dante Gatteschi, Roberta Sessoli, Anne Laure Barra, Louis Claude Brunel, and Maurice Guillot. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band epr evidence for a ground S = 10 state in $[Mn_{12}O_{12}(Ch3COO)_{16}(H_2O)_4].2CH_3COOH.4H_2O$. *Journal of the American Chemical Society*, 113(15) :5873–5874, 1991. 7

[17] Roberta Sessoli, Hui Lien Tsai, Ann R. Schake, Sheyi Wang, John B. Vincent, Kirsten Folting, Dante Gatteschi, George Christou, and David N. Hendrickson. High-spin molecules : $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. *Journal of the American Chemical Society*, 115(5) :1804–1816, 1993. 7

[18] George Christou, Dante Gatteschi, David N. Hendrickson, and Roberta Sessoli. Single-molecule magnets. *MRS Bulletin*, 25(11) :66–71, 2000. 7

[19] Clérac R. Coulon C., Miyasaka H. *Structure and Bonding*, volume 122. 2006. 8, 12, 13, 14, 181

[20] Oliver Waldmann. A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets. *Inorganic Chemistry*, 46(24) :10035–10037, 2007. 9

[21] M.A. Novak, W.S.D. Folly, J.P. Sinnecker, and S. Soriano. Relaxation in magnetic nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294(2) :133 – 140, 2005. 9, 10, 30, 31, 181, 184

[22] Diana Codreanu Siretanu. *Fonctionnalisation de Matériaux Moléculaires Magnétiques : vers des systèmes soluble et cristaux liquides*. PhD thesis, L'Université Bordeaux 1, 2011. 9, 181

[23] Jamie M. Frost, Katie L. M. Harriman, and Muralee Murugesu. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism : towards materials from molecules ? *Chem. Sci.*, 7 :2470–2491, 2016. 10, 12, 166, 182

[24] Dante Gatteschi, Roberta Sessoli, and Andrea Cornia. Single-molecule magnets based on iron(iii) oxo clusters. *Chem. Commun.*, pages 725–732, 2000. 11

[25] B. Barbara. Properties of narrow domain walls in ferromagnetic substances with strong anisotropy. *J. Phys. France*, 34 :1039 – 1046, 1973. 13

[26] M.E. Fisher. Magnetism in One-Dimensional Systems The Heisenberg Model for Infinite Spin. *American Journal of Physics*, 32(5) :343–346, 1964. 14

[27] K.E Stitzer, J Darriet, and H.-C zur Loye. Advances in the synthesis and structural description of 2h-hexagonal perovskite-related oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(6) :535 – 544, 2001. 18

[28] Hans-Conrad zur Loye, Qingbiao Zhao, Daniel E. Bugaris, and W. Michael Chance. 2H-perovskite related oxides : Synthesis, structures, and predictions. *CrystEngComm*, 14 :23–39, 2012. 18, 19, 20, 69, 182, 187

[29] Hiroshi Kageyama, Kazuyoshi Yoshimura, Koji Kosuge, Masaki Azuma, Mikio Takano, Hiroyuki Mitamura, and Tsuneaki Goto. Magnetic anisotropy of $Ca_3Co_2O_6$ with ferromagnetic ising chains. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(12) :3996–4000, 1997. 18, 122

[30] S. Aasland, H. Fjellvåg, and B. Hauback. Magnetic properties of the one-dimensional $Ca_3Co_2O_6$. *Solid State Communications*, 101(3) :187 – 192, 1997. 18

[31] A. Maignan, C. Michel, A. C. Masset, C. Martin, and B. Raveau. Single crystal study of the one dimensional $Ca_3Co_2O_6$ compound : five stable configurations for the ising triangular lattice. *Eur. Phys. J. B*, 15(4) :657–663, 2000. 18

[32] Hua Wu, Z. Hu, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng. Insulating state and the importance of the spin-orbit coupling in Ca_3CoRhO_6. *Phys. Rev. B*, 75 :245118, Jun 2007. 18

[33] S. Niitaka, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Nishi, and K. Kakurai. Partially disordered antiferromagnetic phase in Ca_3CoRhO_6. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :177202, Oct 2001. 18, 122

[34] E. V. Sampathkumaran and Asad Niazi. Superparamagnetic-like ac susceptibility behavior in the partially disordered antiferromagnetic compound Ca_3CoRhO_6. *Phys. Rev. B*, 65 :180401, Apr 2002. 18

[35] V. Kiryukhin, Seongsu Lee, W. Ratcliff, Q. Huang, H. T. Yi, Y. J. Choi, and S-W. Cheong. Order by static disorder in the ising chain magnet $Ca_3Co_{2-x}Mn_xO_6$. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :187202, May 2009. 18

[36] Z. W. Ouyang, N. M. Xia, Y. Y. Wu, S. S. Sheng, J. Chen, Z. C. Xia, L. Li, and G. H. Rao. Short-range ferromagnetic correlations in the spin-chain compound Ca_3CoMnO_6. *Phys. Rev. B*, 84 :054435, Aug 2011. 18

[37] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong. Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :047601, Jan 2008. 18, 39, 40, 138, 170, 185, 195

[38] K. Boulahya, M. Parras, J. M. González-Calbet, and J. L. Martínez. Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Study of $Sr_4Mn_2CoO_9$. *Chemistry of Materials*, 15(18) :3537–3542, 2003. 18, 20, 21, 22, 64, 75, 182, 199

[39] K. Boulahya, M. Hernando, M. Parras, and J. M. González-Calbet. New stabilized phases in the Sr/Ca–Mn–Co–O system : structural–magnetic properties relationship. *J. Mater. Chem.*, 17 :1620–1626, 2007. 18, 21

[40] J. Darriet and M. A. Subramanian. Structural relationships between compounds based on the stacking of mixed layers related to hexagonal perovskite-type structures. *J. Mater. Chem.*, 5 :543–552, 1995. 19, 64

[41] J. M. Perez-Mato, M. Zakhour-Nakhl, F. Weill, and J. Darriet. Structure of composites $A_{1+x}(A'_xB_{1-x})O_3$ related to the 2H hexagonal perovskite : relation between composition and modulation. *J. Mater. Chem.*, 9 :2795–2807, 1999. 19, 20, 64, 65, 71, 174

[42] Fabien Grasset. *Propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine à empilements mixtes dérivés de la structure perovskite.* PhD thesis, L'Université Bordeaux 1, 1998. 19, 182

[43] M. Evain, F. Boucher, O. Gourdon, V. Petricek, M. Dusek, and P. Bezdicka. Incommensurate versus Commensurate Description of the A_xBX_3 Hexagonal Perovskite-Type Structure. $Sr_{1.2872}NiO_3$ Incommensurate Composite Compound Example. *Chemistry of Materials*, 10(10) :3068–3076, 1998. 20, 65, 174

[44] Mirvat Zakhour-Nakhl, John B. Claridge, Jacques Darriet, Francois Weill, Hans-Conrad zur Loye, and Juan Manuel Perez-Mato. Structure Determination of Two New Incommensurate Compounds, $Ba_{1+x}[(Cu_xRh_{1-x})O_3]$ with x = 0.1605 and x = 0.1695, Using a General Method Based on the Superspace Group Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 122(8) :1618–1623, 2000. 20, 65

[45] A El Abed, E Gaudin, J Darriet, and M.-H Whangbo. Magnetic susceptibility and spin exchange interactions of the hexagonal perovskite-type oxides $Sr_{4/3}(Mn_2/3Ni_{1/3})O_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 163(2) :513 – 518, 2002. 24, 167

[46] Y. Zhang, H. J. Xiang, and M.-H. Whangbo. Interplay between jahn-teller instability, uniaxial magnetism, and ferroelectricity in Ca_3CoMnO_6. *Phys. Rev. B*, 79 :054432, Feb 2009. 24, 138, 167

[47] Tian-Fu Liu, Dan Fu, Song Gao, Yuan-Zhu Zhang, Hao-Ling Sun, Gang Su, and Yong-Jiang Liu. An azide-bridged homospin single-chain magnet : [Co(2,2'-bithiazoline)(N3)2]n. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46) :13976–13977, 2003. 30, 92

[48] Jian-Yong Zhang, Kun Wang, Xiu-Bing Li, and En-Qing Gao. Magnetic coupling and slow relaxation of magnetization in chain-based MnII, CoII, and NiII coordination frameworks. *Inorganic Chemistry*, 53(17) :9306–9314, 2014. 30, 31, 92

[49] Valentin V. Novikov, Alexander A. Pavlov, Yulia V. Nelyubina, Marie-Emmanuelle Boulon, Oleg A. Varzatskii, Yan Z. Voloshin, and Richard E.P. Winpenny. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31) :9792–9795, 2015. 31

[50] Joseph M. Zadrozny and Jeffrey R. Long. Slow magnetic relaxation at zero field in the tetrahedral complex [Co(SPh)4]2–. *Journal of the American Chemical Society*, 133(51) :20732–20734, 2011. 31

[51] Yuan-Yuan Zhu, Chang Cui, Yi-Quan Zhang, Jun-Hua Jia, Xiao Guo, Chen Gao, Kang Qian, Shang-Da Jiang, Bing-Wu Wang, Zhe-Ming Wang, and Song Gao. Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(II) ion : a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier. *Chem. Sci.*, 4 :1802–1806, 2013. 31, 166, 197

[52] Susanne Wöhlert, Tomasz Fic, Zbigniew Tomkowicz, Stefan G. Ebbinghaus, Michał Rams, Wolfgang Haase, and Christian Näther. Structural and magnetic studies of a new Co(II) thiocyanato coordination polymer showing slow magnetic relaxations and a metamagnetic transition. *Inorganic Chemistry*, 52(22) :12947–12957, 2013. 31

[53] Hitoshi Miyasaka, Miguel Julve, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac. Slow Dynamics of the Magnetization in One-Dimensional Coordination Polymers : Single-Chain Magnets. *Inorganic Chemistry*, 48(8) :3420–3437, 2009. 38

[54] Wei-Xiong Zhang, Ryuta Ishikawa, Brian Breedlove, and Masahiro Yamashita. Single-chain magnets : beyond the Glauber model. *RSC Adv.*, 3 :3772–3798, 2013. 38

[55] Hitoshi Miyasaka, Karin Takayama, Ayumi Saitoh, Sachie Furukawa, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac. Three-Dimensional Antiferromagnetic Order of Single-Chain Magnets : A New Approach to Design Molecule-Based Magnets. *Chemistry – A European Journal*, 16(12) :3656–3662, 2010. 39

[56] N. Sakly, V. Caignaert, O. Pérez, L. Hervé, B. Raveau, and V. Hardy. Physical properties of a quasi-1d ising S = 1/2 spin system : $Ba_4CoPt_2O_{9+Delta}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 508 :66877, 2020. 41, 66, 166, 168, 187

[57] in : R. Delhez E.J. Mittenmeijer (Ed.) T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. WinPLOTR : A windows tool for powder diffraction patterns analysis. pages 118–123. Materials Science Forum. 46

[58] Václav Petrícek, Michal Dusek, and Lukáš Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006 : General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229, 05 2014. 46, 176

[59] Armel Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications : A retrospection. *Powder Diffraction*, 20(4) :316–326, 2005. 46

[60] Charles William Oatley. *The scanning electron microscope*. Cambridge University Press, 1972. 46

[61] J. Wiley J. P. Eberhart and Sons. *Structural and Chemical Analysis of Materials*. Cambridge University Press, 1991. 46

[62] Quantum-Design-Manual. *Magnetic Property Measurement System/MPMS 3 User's Manual*. Quantum Design, 2015. 50, 186

[63] Gordon A. Bain and John F. Berry. Diamagnetic corrections and pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4) :532, 2008. 52

[64] Kenneth S. Cole and Robert H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 9(4) :341–351, 1941. 54

[65] Zhong-Ming Sun, Andrey V. Prosvirin, Han-Hua Zhao, Jiang-Gao Mao, and Kim R. Dunbar. New type of single chain magnet based on spin canting in an antiferromagnetically coupled Co(II) chain. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :10B305, 2005. 56

[66] Quantum-Design-Manual. *Physical Property Measurement System : Heat Capacity Option User's Manual*. Quantum Design, 2004. 58, 186

[67] J. R. Stewart, P. P. Deen, K. H. Andersen, H. Schober, J.-F. Barthélémy, J. M. Hillier, A. P. Murani, T. Hayes, and B. Lindenau. Disordered materials studied using neutron polarization analysis on the multi-detector spectrometer, D7. *Journal of Applied Crystallography*, 42(1) :69–84, Feb 2009. 60, 61, 101, 186

[68] Joseph A. M. Paddison and Andrew L. Goodwin. Empirical magnetic structure solution of frustrated spin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :017204, Jan 2012. 60, 62, 101

[69] R. L. McGreevy and L. Pusztai. Reverse Monte Carlo Simulation : A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Molecular Simulation*, 1(6) :359–367, 1988. 60, 101

[70] Joseph A M Paddison, J Ross Stewart, and Andrew L Goodwin. spinvert : a program for refinement of paramagnetic diffuse scattering data. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(45) :454220, oct 2013. 61, 101, 103, 190

[71] K. Ukei, A. Yamamoto, Y. Watanabe, T. Shishido, and T. Fukuda. Structure of the incommensurate composite crystal $[Ba]_x[Pt,Cu]O_3$. *Acta Crystallographica Section B*, 49(1) :67–72, Feb 1993. 65

[72] Md. Motin Seikh, Vincent Caignaert, Nahed Sakly, Olivier Perez, Bernard Raveau, and Vincent Hardy. Effect of thermal treatment upon the structure incommensurability and magnetism of the spin chain oxide $Sr_3CaMn_2CoO_{9+delta}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 790 :572 – 576, March 2019. 67

[73] M. Huvé, C. Renard, F. Abraham, G. Van Tendeloo, and S. Amelinckx. Electron microscopy of a family of hexagonal perovskites : One-dimensional structures related to $Sr_4Ni_3O_9$. *Journal of Solid State Chemistry*, 135(1) :1 – 16, 1998. 67

[74] F Grasset, F Weill, and J Darriet. Reinvestigation and structural approach of the Ba–Pt–O system for 43<Y=Ba/Pt<52. *Journal of Solid State Chemistry*, 140(2) :194 – 200, 1998. 67

[75] Ralph C Layland and Hans-Conrad zur Loye. Synthesis, characterization, and magnetic properties of a commensurate and incommensurate phase of Sr_3ZnRhO_6 : zinc in trigonal prismatic coordination. *Journal of Alloys and Compounds*, 299(1) :118 – 125, 2000. 67

[76] Tapas Kumar Mandal, Artem M. Abakumov, Joke Hadermann, Gustaaf Van Tendeloo, Mark Croft, and Martha Greenblatt. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $Sr_{1.31}Co_{0.63}Mn_{0.37}O_3$: A Derivative of the Incommensurate Composite Hexagonal Perovskite Structure. *Chemistry of Materials*, 19(25) :6158–6167, 2007. 67

[77] Nicola A. Jordan, Peter D. Battle, Sander van Smaalen, and Markus Wunschel. Structural chemistry and magnetic properties of incommensurate $Sr_{1+x}(Co_xMn_{1-x})O_3$. *Chemistry of Materials*, 15(22) :4262–4267, 2003. 69, 70, 77

[78] K. Boulahya, M. Parras, J. M. Gonzalez Calbet, and J. L. Martinez. Structural magnetic properties relationship in a new commensurate material : $Sr_9Mn_5Co_2O_{21}$. *Chemistry of Materials*, 16(25) :5408 – 5413, 2004. 69, 70, 77

[79] Raymond Frésard, Christian Laschinger, Thilo Kopp, and Volker Eyert. Origin of magnetic interactions in $Ca_3Co_2O_6$. *Phys. Rev. B*, 69 :140405, Apr 2004. 84

[80] V. Hardy, V. Caignaert, O. Pérez, L. Hervé, N. Sakly, B. Raveau, Md. M. Seikh, and F. Damay. Pretransitional short-range ordering in a triangular lattice of ising spin chains. *Phys. Rev. B*, 98 :144414, Oct. 2018. 118

[81] Mamoru Mekata. Antiferro-ferrimagnatic transition in triangular ising lattice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 42(1) :76–82, 1977. 119

[82] Toshikazu Satō and Yoshihito Miyako. Nonlinear Susceptibility and Specific Heat of $(Pd_{0.9966}Fe_{0.0034})_{0.95}Mn_{0.05}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(5) :1394–1400, 1982. 126

[83] Laurent P. Lévy and Andrew T. Ogielski. Nonlinear dynamic susceptibilities at the spin-glass transition of Ag :Mn. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :3288–3291, Dec 1986. 126

[84] Masaki Mito, Masashi Ogawa, Hiroyuki Deguchi, Masahiro Yamashita, and Hitoshi Miyasaka. ac field-switchable magnetic properties of two-dimensional networked nanosize magnets. *Journal of Applied Physics*, 107(12) :124316, 2010. 127

[85] J. Souletie and J. L. Tholence. Critical slowing down in spin glasses and other glasses : Fulcher versus power law. *Phys. Rev. B*, 32 :516–519, Jul 1985. 127

[86] W. M. Saslow. Scenario for the vogel-fulcher "law". *Phys. Rev. B*, 37 :676–678, Jan 1988. 127

[87] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar, and P. A. Joy. Static and dynamic response of cluster glass in $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$. *Phys. Rev. B*, 54 :9267–9274, Oct 1996. 128

[88] J. A. Mydosh. *Spin Glasses : An Experimental Introduction*. 1993. 128

[89] H. T. Diep, M. Debauche, and H. Giacomini. Exact solution of an anisotropic centered honeycomb ising lattice : Reentrance and partial disorder. *Phys. Rev. B*, 43 :8759–8762, Apr 1991. 130

[90] M. L. Plumer, A. Caillé, and H. Kawamura. Chiral tetracritical behavior in a partially frustrated triangular antiferromagnet : Application to ABX_3 compounds. *Phys. Rev. B*, 44 :4461–4466, Sep 1991. 130

[91] M. E. Zhitomirsky, O. A. Petrenko, and L. A. Prozorova. Magnetic transitions in triangular antiferromagnets with distorted exchange structure. *Phys. Rev. B*, 52 :3511–3520, Aug 1995. 130

[92] Nishiwaki Y. Iio K. Kato T. Mitsui T. Tojo T. Atake T. Yamanaka, K. Specific heat study of the complex phase transitions in magnetism and dielectricity on triangular lattice antiferromagnets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70 :371–378, Sept 2002. 130

[93] Yoichi Nishiwaki, Tota Nakamura, Akira Oosawa, Kazuhisa Kakurai, Norikazu Todoroki, Naoki Igawa, Yoshinobu Ishii, and Tetsuya Kato. Partial Disordered Phase of Ising Spin System in Distorted Triangular Lattice $RbCoBr_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(10) :104703, 2008. 130

[94] L. J. de Jongh, C. A. M. Mulder, R. M. Cornelisse, A. J. van Duyneveldt, and J. P. Renard. Energy absorption from an oscillating magnetic driving field by soliton motions in the quasi one-dimensional ferromagnet $[(CH_3)_4N]NiCl_3$(TMNC). *Phys. Rev. Lett.*, 47 :1672–1675, Dec 1981. 132

[95] Dušan A. Pejaković, Jamie L. Manson, Joel S. Miller, and Arthur J. Epstein. Photoinduced Magnetism, Dynamics, and Cluster Glass Behavior of a Molecule-Based Magnet. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1994–1997, Aug 2000. 132

[96] M. Evangelisti, J. Bartolomé, L. J. de Jongh, and G. Filoti. Magnetic properties of α-iron(II) phthalocyanine. *Phys. Rev. B*, 66 :144410, Oct 2002. 132

[97] Iyer Kartik K. Singh Kiran Sampathkumaran E. V. Basu, Tathamay. Novel dielectric anomalies due to spin-chains above and below néel temperature in $Ca_3Co_2O_6$. *Scientific Reports*, 3(3104) :2045–2322, 2013. 135

[98] Emerson and Stycast 1266 A/B Cuming. *STYCAST® 1266 A/B : Two Component, Low Viscosity, Epoxy Encapsulant*. 144, 145

[99] L. J. Azevedo. Magnetic susceptibility of stycast 1266 epoxy. *Review of Scientific Instruments*, 54(12) :1793–1793, 1983. 144

[100] Sung Hoon Kim B. Ndiaye Moohee Lee J. Y. Kim B. K. Cho Kihyeok Kang, B. J. Mean. Orientation of a MgB_2 Powder in a Magnetic Field. *Journal of the Korean Physical Society*, 57(6) :1675–1678, 2010. 145, 155

[101] Sanders S. C. Finnemore D. K. Hyun, O. B. Grain alignment and magnetization anisotropy of $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$. *Journal of Superconductivity*, 2(4) :529–535, 1989. 145, 155

[102] Tsunehisa Kimura. Study on the Effect of Magnetic Fields on Polymeric Materials and Its Application. *Polymer Journal*, 35(11) :823–843, 2003. 145

[103] Tsunehisa Kimura, Masafumi Yamato, Wataru Koshimizu, Minako Koike, and Takahiko Kawai. Magnetic Orientation of Polymer Fibers in Suspension. *Langmuir*, 16(2) :858–861, 2000. 145

[104] Chika Matsunaga, Tetsuo Uchikoshi, Tohru S. Suzuki, Yoshio Sakka, and Motohide Matsuda. Orientation control of mordenite zeolite in strong magnetic field. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 :188 – 194, 2011. 145, 155

[105] B. Bleaney A. Abragam. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press, Oxford, 1970. 165

[106] Takehiko Oguchi. Theory of magnetism in $CoCl_2 \cdot 2H_2O$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 20(12) :2236–2243, 1965. 165

[107] T. Burnus, Z. Hu, Hua Wu, J. C. Cezar, S. Niitaka, H. Takagi, C. F. Chang, N. B. Brookes, H.-J. Lin, L. Y. Jang, A. Tanaka, K. S. Liang, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. X-ray absorption and X-ray magnetic dichroism study on Ca_3CoRhO_6 and Ca_3FeRhO_6. *Phys. Rev. B*, 77 :205111, May 2008. 165

[108] Myung-Hwan Whangbo, Elijah E. Gordon, Hongjun Xiang, Hyun-Joo Koo, and Changhoon Lee. Prediction of spin orientations in terms of HOMO–LUMO Interactions Using Spin–Orbit Coupling as Perturbation. *Accounts of Chemical Research*, 48(12) :3080–3087, 2015. 165, 166, 197

[109] Yan Peng, Tilmann Bodenstein, Karin Fink, Valeriu Mereacre, Christopher E. Anson, and Annie K. Powell. Magnetic anisotropy of a CoII single ion magnet with distorted trigonal prismatic coordination : theory and experiment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :30135–30143, 2016. 165

[110] Eric Quarez, Pascal Roussel, Olivier Pérez, Henri Leligny, Abdelaziz Bendraoua, and Olivier Mentré. Crystal structure of the mixed Mn^{4+}/Mn^{5+} 2H-perovskite-type $Ba_4Mn_2NaO_9$ oxide. *Solid State Sciences*, 6(9) :931 – 938, 2004. 174

Investigations structurale et physique du système d'oxydes à chaînes de spins Ising (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$

Résumé : Ce manuscrit présente l'étude expérimentale des propriétés structurales et physiques d'une série de composés à chaînes de spins $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, appartenant à la famille d'oxydes $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$. Dans cette série, les chaînes 1D sont constituées des octaèdres MnO_6 et prismes trigonaux CoO_6 reliés par les faces, et réparties sur un réseau triangulaire avec un couplage antiferromagnétique entre elles. Ces chaînes présentent une forte anisotropie magnétique de type Ising provenant du cation Co^{2+} (HS, $3d^7$, $S = 3/2$). D'abord, l'étude structurale de ces chaînes révèle qu'elles peuvent être incommensurables, à cause d'un changement de degré d'oxydation du cobalt en fonction des conditions de synthèse. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude des deux composés $Sr_4CoMn_2O_9$ (x=0) et $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x=2). Le composé x=0 commensurable a montré l'absence de mise en ordre magnétique à longue distance (LRO) et des réponses dynamiques de relaxation de spins, typiques des Single-Ion Magnet (SIM) et Single-Chain Magnet (SCM) dont l'amplitude de leurs pics caractéristiques dépend de la (in)commensurabilité. En revanche, dans x=2, seule la réponse SIM a été observée à basse température, et qui coexiste avec le LRO à $T_N \sim 28$ K. Les données de diffraction des neutrons montrent que cet LRO est compatible avec un état antiferromagnétique partiellement désordonné (PDA). Un régime pré-transitionnel particulier a été aussi observé entre T_N et T^* (~ 32.5 K), qui a été considéré comme un effet précurseur de LRO. D'un autre côté, un couplage magnéto-électrique a été également mis en évidence au sein de ce composé, dont l'origine a été interprétée par un phénomène de striction d'échange. Finalement, nous avons étudié l'anisotropie magnétique dans des échantillons orientés, dont la morphologie des grains a été optimisée par différents traitements thermiques.
Mots-clés : Oxydes, chaînes de spins Ising, frustration géométrique, ordre magnétique, aimants de blocage, molécule-aimant, chaîne-aimant, commensurabilité/incommensurabilité structurale.

Structural and physical investigations of the Ising spin chain oxides (Sr, Ca)$_{1+X}$Co$_X$Mn$_{1-X}$O$_3$

Abstract: This manuscript presents the experimental study of structural and physical properties of a spin chain compounds $Sr_{4-x}Ca_xCoMn_2O_9$, belonging to the large oxides family $A_{1+X}(A'_XB_{1-X})O_3$. In this series, the 1D chains are made up of the octahedra MnO_6 (Mn^{4+}) and trigonal prisms CoO_6 (Co^{2+}) connected by the faces, and distributed over a triangular lattice with an antiferromagnetic coupling between them. These chains exhibit a strong Ising-type magnetic anisotropy, originating from the cation Co^{2+} (HS, $3d^7$, $S = 3/2$). First of all, the structural study of these chains reveals that they can be immcommensurate, due to a change in the degree of oxidation of cobalt depending on the synthesis conditions. Then, we were interested in the study of the two compounds $Sr_4CoMn_2O_9$ (x = 0) and $Sr_2Ca_2CoMn_2O_9$ (x = 2). The x=0 compound showed the absence of long-range magnetic ordering (LRO) and dynamic spin relaxation responses, typical of Single-Ion Magnet (SIM) and Single-Chain Magnet (SCM), of which the amplitude of their characteristic peaks depends on the (in) commensurability. On the other hand, in x = 2, only the SIM response was observed at low temperature, and which coexists with the LRO at $T_N \sim 28$ K. The neutron diffraction data show that this LRO is compatible with a partially disordered antiferromagnetic state (PDA). A particular pre-transitional regime was also observed between T_N and T^* (~ 32.5 K), which was considered to be a precursor effect of LRO. Furthermore, a magneto-electric (ME) coupling has also been demonstrated within this compound. The mechanism of this ME coupling has been discussed as a result of exchange-striction phenomenon. Finally, we studied the magnetic anisotropy in oriented samples, whose grain morphology was optimized by different heat treatments.
Keywords: Oxides, Ising spin chains, geometric frustration, magnetic order, blocking magnets, Single-molecule magnet, Single-chain-magnet, structural commensurability/incommensurability.

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT - UMR 6508
CNRS, ENSICAEN, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX 4, France.