

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
Faculté des Sciences de Rabat

Thèse sur le thème

**Structures magnétiques dans quelques
phosphates d'éléments de transition**

Présentée pour l'obtention du doctorat d'Etat es Sciences Physiques

par

EL KHAYATI Naïma

Soutenue le 08 décembre 2001 devant le jury :

MM. M. LFERDE	Professeur, Faculté des Sciences, Rabat	président
A. BENYOUSSEF	Professeur, Faculté des Sciences, Rabat	rapporteur
A. BOUKHARI	Professeur, Faculté des Sciences, Rabat	examineur
Mmes F. BOUREE	Chercheur Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay	examineur
R. CHERKAOUI EL MOURSILI	Professeur, Faculté des Sciences, Rabat	rapporteur
MM. B. MALAMAN	Professeur, Université H. Poincarré, Nancy1	rapporteur
A. REGGOUG	Professeur, Faculté des Sciences, Rabat	examineur
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL	Chercheur, Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay	examineur

INTRODUCTION GENERALE

Le sous-sol marocain recèle les plus riches réserves de phosphates du monde, estimées à 60 milliards de tonnes. Elles constituent la première richesse du pays. La production annuelle, autour de 20 millions de tonnes, provient principalement des gisements des Ouled Abdoun et des Ganntour. La transformation sur le sol marocain et la valorisation des phosphates représentent le principal objectif du traitement, ce but est atteint pour plus du tiers de la production totale grâce à la mise en fonctionnement d'unités de production de haut niveau. Le phosphate et ses dérivés constituent le principal poste des exportations (plus de 80% des recettes) du Maroc. En plus du développement des engrais et de l'acide phosphorique, les phosphates sont présents dans plusieurs domaines tels verres, céramiques... Ils sont étudiés aussi pour leurs propriétés électriques, magnétiques, catalytiques, optiques ... Nous nous sommes intéressés au comportement magnétique des phosphates.

Le terme phosphate désigne un composé dans lequel les atomes de phosphore (pentavalent) sont entourés par un tétraèdre délimité par les positions de quatre atomes d'oxygène ^{1,2}. Dans le cas où un ou plusieurs de ces atomes d'oxygène sont remplacés par d'autres atomes (F, S, ..), ces derniers composés sont dits « phosphates substitués ». A. Durif effectue une classification, dans le cas des « phosphates normaux », il identifie trois groupes principaux :

- ✓ Les monophosphates ou sels dérivés de l'acide H_3PO_4 , et caractérisés par une entité anionique très simple : un groupement $(PO_4)^{3-}$ isolé. Ces groupements consistent en un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre quasi-régulier.

1 D.E.C. Corbridge, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94, 271, 1971.

2 Crystal chemistry of condensed phosphates ; A. Durif ; Plenum Press ; 1995.

- ✓ Les phosphates condensés, qui correspondent à des entités anioniques variables constituées de tétraèdres PO_4 partageant un sommet. Dans cette famille de sels, le rapport O/P dans l'anion est compris dans l'intervalle]2.5, 4[. Ces composés sont caractérisés par l'existence de la liaison P-O-P.
- ✓ Les oxyphosphates, qui contiennent des atomes d'oxygène n'appartenant pas à une entité anionique $(\text{PO}_4)^{3-}$. Dans les exemples observés, l'anion phosphorique $(\text{PO}_4)^{3-}$ est placé dans un tétraèdre PO_4 isolé. Ces composés sont alors définis comme ayant une formule globale correspondant au rapport O/P > 4.

Le présent travail entre dans le cadre de la formation des chercheurs et universitaires marocains aux techniques de diffusion neutronique, techniques qu'ils seront amenés à développer et utiliser auprès du réacteur de recherche mis en place, au Maroc, par le Centre National des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN).

La diffraction de neutrons est l'instrument de choix pour la détermination des structures magnétiques. Nous avons eu accès aux appareils de diffraction de neutrons sur poudre implantés autour du réacteur ORPHEE du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) Saclay (France) et appartenant au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA/Saclay).

Les interactions de superéchange (SE) dans les matériaux isolants font intervenir un anion (X) médiateur entre deux cations (M–X–M') ayant une couche électronique incomplète. Ce type d'interaction a été longuement étudié dans les matériaux isolants et une série de règles (Goodenough-Kanamori-Anderson)³⁻⁵ permet d'en estimer le signe et, qualitativement, la force. Les interactions de super-superéchange (SSE), qui font participer deux médiateurs au moins (M–X–X'–M'), sont en principe plus faibles et font intervenir un chemin d'interaction plus complexe. L'étude des matériaux magnétiques présentant des interactions de SSE est très peu développée ; aussi nous sommes-nous intéressés au problème de résolutions magnéto-structurales dans des phosphates de métaux de transition, dans le but de relier le type de structure magnétique observée au chemin d'échange au sein du matériau (distances, angles de liaison). Notre intérêt va vers des systèmes où l'échange entre éléments magnétiques se produit via des ponts de superéchange (M–O–M') et de super-superéchange (M–O–O–M') par l'intermédiaire de groupements phosphates ($\text{MO}_n\text{-PO}_4\text{-M}'\text{O}_n$).

3 J.B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond (1963) Wiley, New York.

4 Junjiro Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 1959. Vol. 10 p. 87.

5 P. W. Anderson, Magnetism, vol IIB, Rado et Suhl ed. (1962) Wiley, New York.

Notre but a été de contribuer à l'étude des interactions d'échange magnétique et de leur variation, en fonction de l'élément magnétique considéré, de son environnement et de la topologie de la matrice phosphatée. Nous avons choisi de travailler sur des matrices de phosphates contenant des éléments de transition, dont la charpente est constituée de groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$ ou $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ pour essayer de dégager une systématique dans les interactions d'échange et les chemins qu'elles empruntent. Les chemins effectifs d'échange sont M-O-P-O'-M'. Les deux anions O^{2-} participant aux interactions par super-superéchange (notées M-O-O'-M' dans ce qui suit) appartiennent à un tétraèdre de phosphore $(\text{PO}_4)^{3-}$. Nous présentons les résultats obtenus pour trois familles de composés $(\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2)$, B : Sr, Pb ; MFePO_5 , M : Fe, Co, Ni et Cu et $\text{MFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, M : Cu).

La synthèse des échantillons de poudre de phosphate représente la première étape expérimentale. La fabrication des échantillons avec un bon degré de pureté et en quantité suffisante ($\sim 2 \text{ cm}^3$) pour la diffraction de neutrons nécessite une bonne maîtrise de la chimie correspondante. La collaboration dans ce domaine a impliqué plusieurs laboratoires universitaires (Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée de la Faculté des Sciences de Rabat ; Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université Paris XI, Unité de Cristallogénèse du Laboratoire Léon Brillouin, Faculté des sciences d'El Jadida, Faculté des sciences de Tetouan).

L'étude magnétique commence par des mesures de susceptibilité magnétique. Nous avons mis à contribution l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et le Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université Paris XI.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre (LLB, CEA/Saclay) ont été exploitées pour résoudre la structure magnétique et aussi pour déterminer ou confirmer la structure cristallographique. Ces expériences ont été réalisées en deux étapes pour chaque échantillon. Une première mesure a été effectuée sur un spectromètre de haute résolution (3T2 ou G4-2) pour les études de structure cristallographique. La deuxième étape consiste en des mesures en température sur un spectromètre à haut flux de neutrons (G4-1 ou G4-2). L'échantillon est placé dans un cryostat, sa température pouvant varier entre 1.5 et 300 K.

Les diagrammes de diffraction de neutrons collectés sont ensuite traités par la méthode d'analyse de profil de Rietveld mise en application dans le programme FullProf.

Le diagramme de phase magnétique a été ensuite déterminé sur la base de la minimisation de l'énergie d'interaction magnétique donnée par un Hamiltonien classique de Heisenberg. Les matrices d'échange entre métaux (3d) magnétiques sont déterminées par le programme SIMBO et la minimisation de l'énergie d'échange est réalisée par le programme ENERMAG.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Après une introduction générale les chapitres 1, 2 et 3 sont associés chacun à une famille de composés. Le terme famille désigne ici des composés de même structure cristallographique dont l'un des éléments a subi une substitution.

Le chapitre 1, présente l'étude de la famille $B^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$, où la substitution concerne un élément non magnétique (B : Sr, Pb). Les cations Sr^{2+} ou Pb^{2+} , placés en site de coordinence huit, présentent un rayon ionique de même ordre de grandeur. La maille cristallographique triclinique (P-1) contient deux éléments magnétiques (Fe^{3+}) en sites octaédriques. La structure des composés $B^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ (B : Sr, Pb) a été déterminée par A. Boufessi et al. en 1995 et 1996 ^{6,7}. Les deux sites de fer appartiennent à des chaînes qui se croisent. Les tétraèdres entourant le phosphore sont reliés par un sommet, et forment un groupement $(P_2O_7)^{4-}$. Ces groupements sont de conformation éclipsée. Nous traiterons les interactions d'échanges qui se produisent dans ces composés analytiquement et par le programme de calcul.

Le deuxième chapitre concerne l'étude des d'oxyphosphates $M^{II}Fe^{III}PO_5$ (M = Fe, Co, Ni et Cu). Les oxyphosphates présentent un anion O^{2-} non connecté à un tétraèdre de phosphore, ils sont (pour cette raison) moins stables que les phosphates condensés ⁸.

6 A. Boufessi and A. Boukhari ; Acta Cryst. C51, 346-348, 1995.

7 A. Boufessi, A. Boukhari and E. M. Holt ; Acta Cryst. C52, 1594-1597, 1996.

8 Anhydrous iron phosphates and oxyphosphates ; C. Gleitzer, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. T. 28, p. 77-91, 1991.

MFePO₅ (M = Fe, Co, Ni et Cu) de même structure cristallographique, sont orthorhombiques de groupe d'espace Pnma. Le premier composé de cette série α -Fe₂PO₅, a été étudié par Modaressi en 1981⁹, les autres composés ont été étudiés par Touaiher^{10,11} et Chemseddine¹² en 1994 et 1999.

L'étude magnétique du composé CuFe₂(P₂O₇)₂ est détaillée dans le chapitre 3 : ce composé étudié par A. Boufessi en 1996¹³ présente une topologie particulière : les ions Fe³⁺ sont présents dans des couches triangulaires parallèles. Les ions Cu²⁺, en site plan carré, assurent le lien entre les surfaces ...Fe-Fe... Les carrés plans (CuO₄)⁶⁻ forment avec deux octaèdres (FeO₆)⁹⁻ des trimères isolés, chaque ion Fe³⁺ de ce trimère appartient à une surface (Fe)ⁿ distincte. Les tétraèdres (PO₄)³⁻ sont groupés deux à deux par un sommet et forment des groupements (P₂O₇)⁴⁻ de conformation décalée.

La conclusion générale résume les résultats obtenus et présente les perspectives à moyen terme.

Trois annexes sont jointes à ce mémoire où sont brièvement présentés :

- ✓ La diffraction de neutrons sur poudre
- ✓ Le traitement des données de diffraction, la méthode de Rietveld et les aspects d'utilisation du programme FullProf
- ✓ Les interactions d'échange et l'utilisation des programmes SIMBO et ENERMAG

9 A. Modaressi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman et C. Gleitzer. Journal of Solid State Chemistry 40, 301-311, 1981.

10 M. Touaiher, A. El Hajbi, Physical Chemistry of Solid State Materials REMCES VI, Advanced Materials Research Vols.1-2 pp. 215-222, 1994.

11 Mostapha Touaiher, Thèse de Diplôme d'Etudes Supérieures, Université Chouaïb Doukkali, Faculté des Sciences El Jadida, 1995.

12 E. Chemseddine, A. El Hajbi. Ann. Chim. Sci. Mat. 24, pp 241-244, 1999.

13 A. Boufessi, A. Boukhari et E. M. Holt, Acta Cryst. C52, 1597-1599, 1996.

CHAPITRE 1

STRUCTURE MAGNETIQUE et ANALYSE des INTERACTIONS d'ECHANGE dans les COMPOSES $B^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ (B = Sr ou Pb)

1. INTRODUCTION

Les composés isotypes $B^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$, B = Sr ou Pb, ont été caractérisés par A. Bouffessi¹⁻² en 1995. La structure est triclinique appartenant au groupe d'espace $P\bar{1}$ ($n^\circ 2^3$)^{1,2}. Les atomes de fer occupent des positions spéciales (au milieu de l'axe \bar{c} et au centre du plan (\bar{a}, \bar{b})). Ils sont dans des sites octaédriques aux sommets desquels se trouvent des ions O^{2-} (figures 1.1-1.2). La structure se présente comme des chaînes d'octaèdres $(FeO_6)^{3-}$ alternés avec des polyèdres à huit sommets au centre desquels se trouve l'atome B $[(BO_8)^{14-}$; B : Pb, Sr]. Les deux sites de fer appartiennent à des chaînes qui se croisent. Le phosphore occupe deux sites tétraédriques reliés par un sommet, et formant un groupement $(P_2O_7)^{4-}$. Ces groupements sont de conformation éclipsée. La distance minimale fer-fer est de 4.798 Å pour Sr et 4.806 Å pour le composé au plomb. Les cations Fe^{3+} interagissent par super-superéchange, figure 1.3.

Ces deux composés présentent chacun un cation, B^{II} , non magnétique différent en site $1a$: le strontium (Sr^{2+}) et le plomb (Pb^{2+}). Sr^{2+} et Pb^{2+} sont dans un polyèdre à huit sommets BO_8 où leur rayon ionique effectif⁴ est : 1.26Å (Sr^{2+}) et 1.29Å (Pb^{2+}). Ces cations différents vont-ils modifier le comportement des échanges entre ions Fe^{3+} ? La structure magnétique nous donnera une indication.

2. PREPARATION des ECHANTILLONS

Les poudres $BFe_2(P_2O_7)_2$ ont été synthétisées selon les réactions^{1,2} :

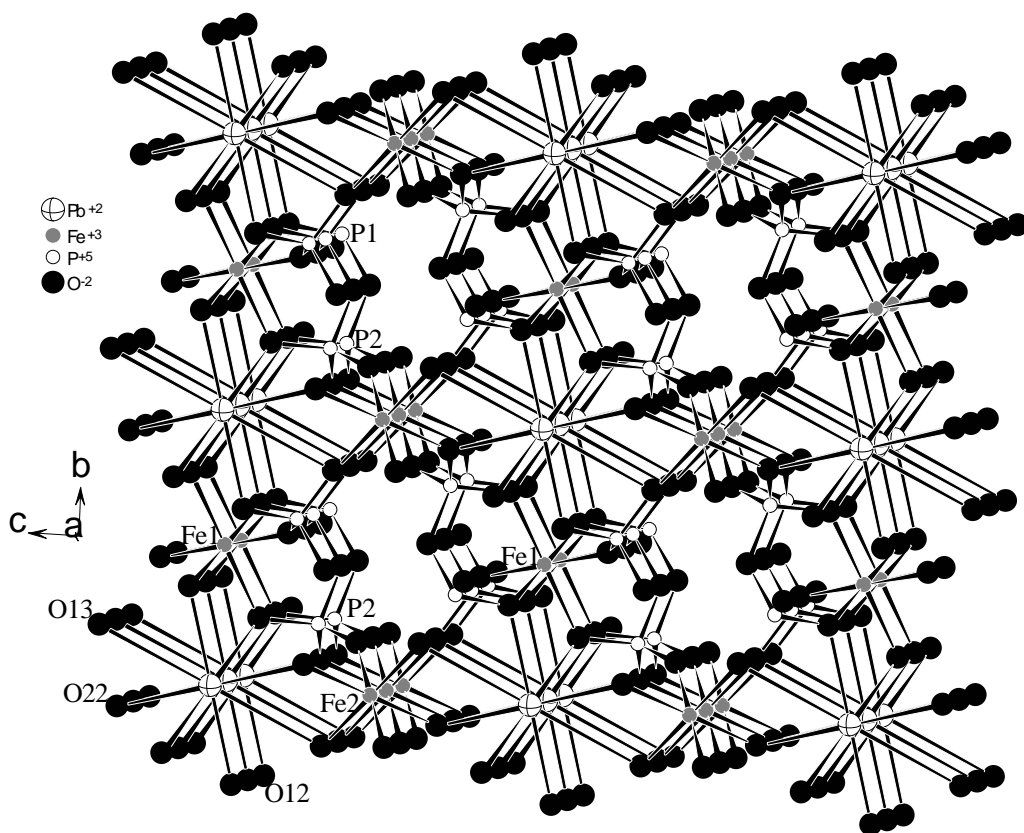
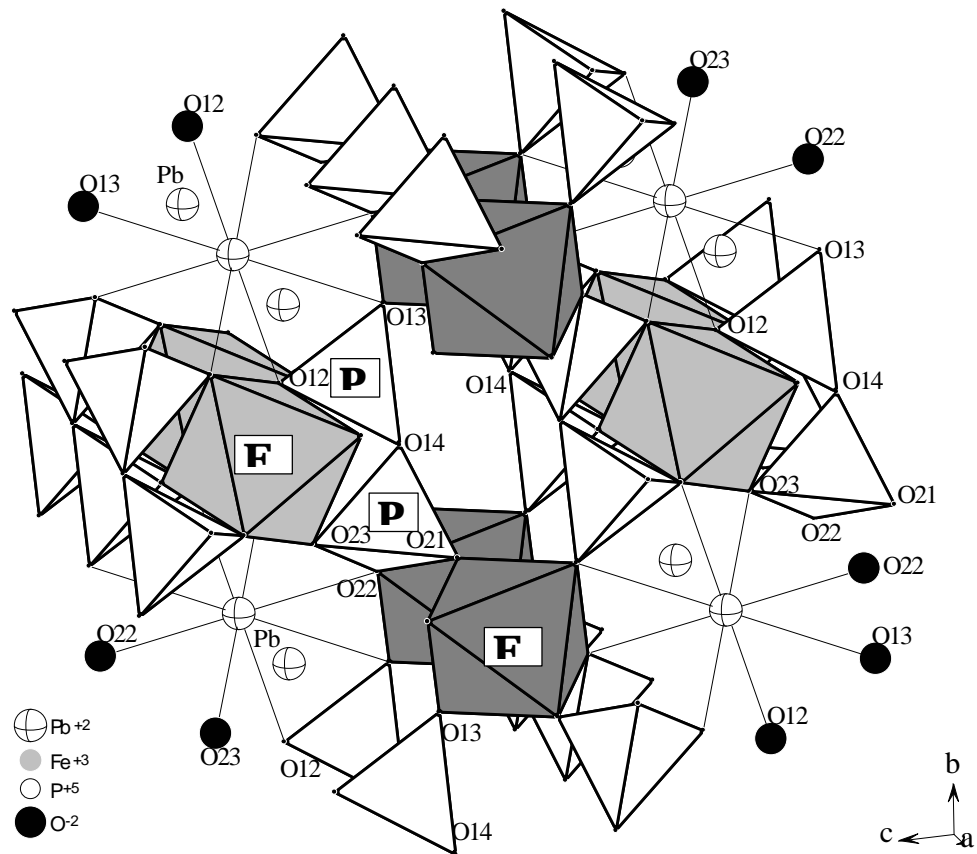


Figure 1.1-a et 1.1-b : Structure cristallographique des composés $BFe^{III}_2(P_2O_7)_2$ (B=Pb ou Sr) : disposition des polyèdres.

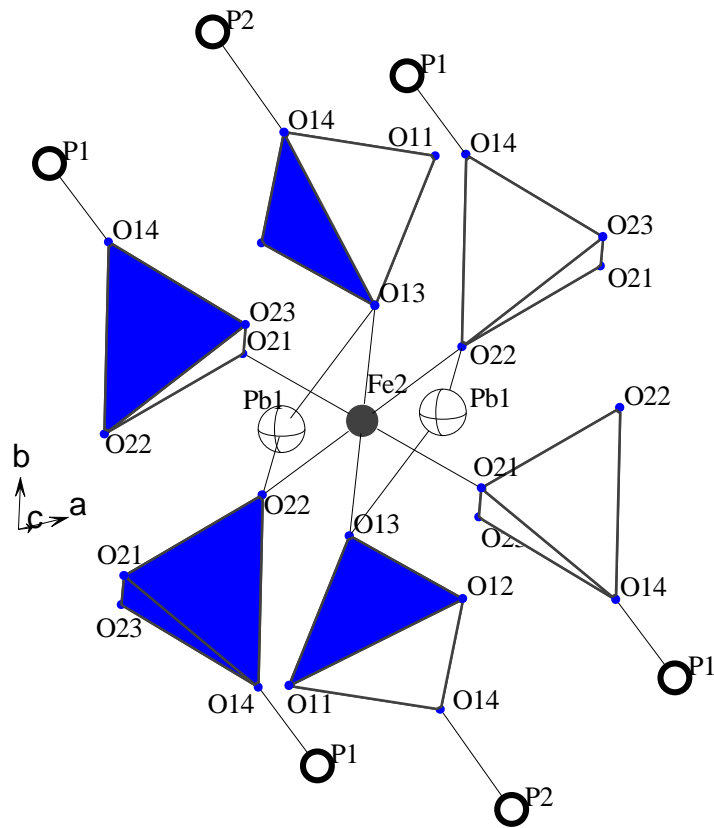


Figure 1.2 : $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: environnement d'un cation Fe^{3+} en position $(0, 0, \frac{1}{2})$. L'octaèdre (FeO_6) est connecté à six groupements (P_2O_7) et à deux polyèdres (PbO_8).

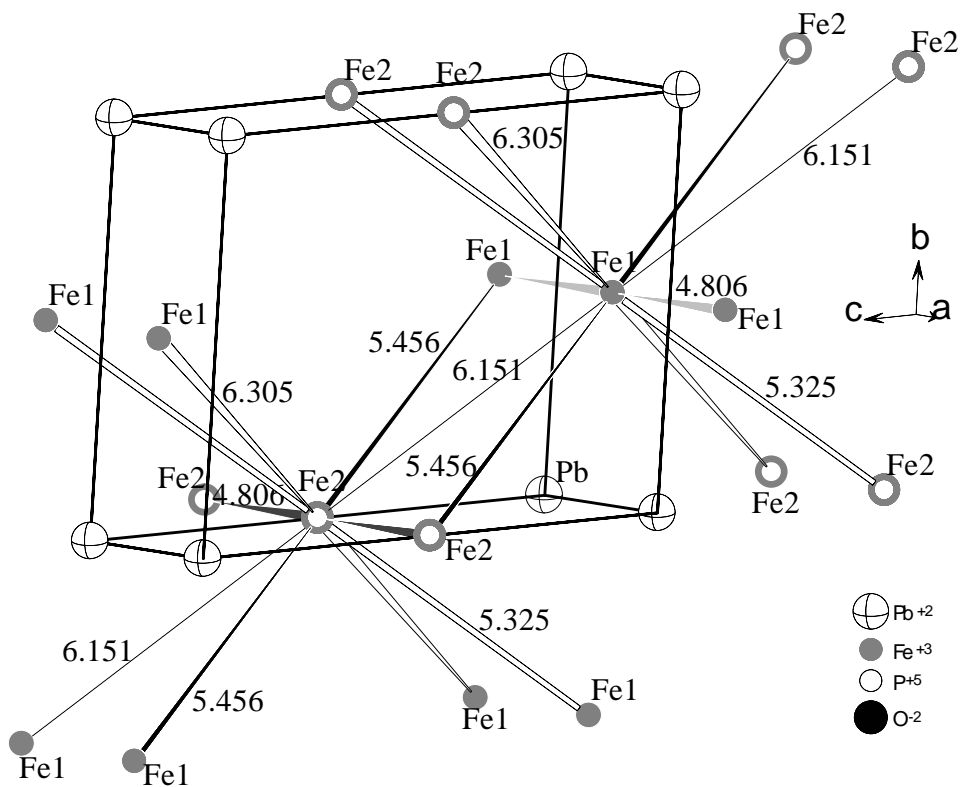
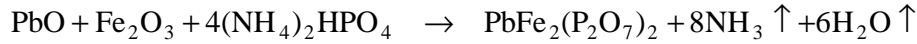


Figure 1.3 : $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (cas $\text{B}=\text{Pb}$) : Environnement magnétique des ions Fe^{3+} dans un rayon de 7\AA .



et



Les deux composés ont été soumis à divers broyages et traitements en température. La température finale de synthèse est 900°C pour Sr et Pb. Les deux poudres sont de couleur blanche.

3. MESURES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES

$\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: L'ajustement de l'inverse de la susceptibilité magnétique (emu/g) en fonction de la température (K) (figure 1.4), dans le domaine paramagnétique ($T > 30$ K), se fait par la droite d'équation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C} = 0.14205 \cdot T + 8.785$$

La température de Curie paramagnétique, θ_p , est égale à -62 K, ce qui indique des interactions à caractère anti-ferromagnétique. La température d'ordre $T_N = (26 \pm 2)$ K est déduite de la courbe de susceptibilité.

La constante de Curie paramagnétique⁵ a pour valeur : $C = 7.040$ K · uem/g

Le moment paramagnétique effectif expérimental : $n_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot C} = 7.50 \mu_B$

Nombre effectif théorique de magnétons de Bohr par formule unité :

$n_{\text{eff}}^{\text{th}} = g \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)}$; où g est le facteur de Landé (=2) et en négligeant la contribution du moment orbital, le moment de spin, $S = 5/2 \mu_B$ pour Fe^{3+} .

$$n_{\text{eff}}^{\text{th}} [\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2] = \sqrt{[n_{\text{eff}}^{\text{th}}(\text{Fe1})]^2 + [n_{\text{eff}}^{\text{th}}(\text{Fe2})]^2} = 8.37 \mu_B$$

Le nombre effectif de magnétons de Bohr déduit de la mesure de susceptibilité magnétique du composé $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ est inférieur à la valeur calculée.

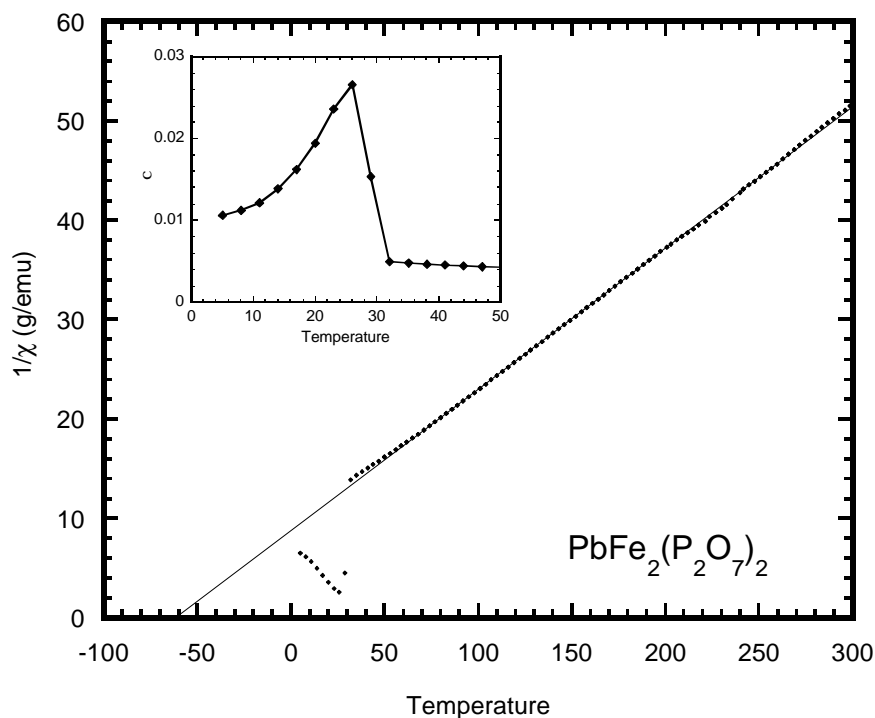


Figure 1.4 : $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique [g/emu] en fonction de la température ; détail du maxima de la susceptibilité en dessous de T_N et ajustement dans le domaine paramagnétique ($T > 40$ K) par une droite.

4. DIFFRACTION de NEUTRONS sur POUDRE

4.1 Mesure à température ambiante

Des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre, à température ambiante, ont été collectés pour les deux échantillons $\text{BFe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{B}=\text{Sr}, \text{Pb}$). Ces mesures, effectuées sur les instruments 3T2 et G4-2, ont permis de confirmer les structures cristallographiques publiées par A. Bouffessi et col. en 1995 et 1996^{1,2} (voir tableaux 1.1, 1.2 et figure 1.5). Les valeurs des paramètres de maille et positions atomiques obtenues par affinement des diagrammes de diffraction de neutrons à température ambiante reproduisent avec une bonne précision les données de la littérature^{1,2} mesurées par diffraction X sur monocristal. Les facteurs de déplacement isotrope (Debye-Waller) sont systématiquement plus faibles sur nos résultats.

La figure 1.5 montre la présence d'une phase parasite dans les deux composés. Cette phase a été identifiée comme étant le composé FePO_4 ^{6,7}. La quantité de FePO_4 est de l'ordre de 1 % dans $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ et de 5 % dans le composé au strontium.

Tableau 1.1 : Paramètres cristallographiques $\text{BFe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B=Pb ou Sr) obtenus par affinement de diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres mesurés à température ambiante, et données de la littérature ; le groupe d'espace des composés est $P\bar{1}$

$\text{SrFe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$								$\text{PbFe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$								
A. Bouffessi ¹				Travail présent				A. Bouffessi ²				Travail présent				
PARAMETRES DE MAILLE																
a (Å)	4.791 (1)			4.7982 (2)			4.785 (2)			4.8056 (1)						
b (Å)	7.108 (1)			7.1125 (2)			7.097 (2)			7.1170 (2)						
c (Å)	7.830 (2)			7.8360 (3)			7.851 (3)			7.8721 (2)						
α (°)	89.83 (3)			89.816 (2)			89.71 (2)			89.734 (2)						
β (°)	87.59 (3)			87.590 (2)			87.53 (3)			87.480 (2)						
γ (°)	73.11 (3)			73.132 (2)			73.54 (2)			73.484 (2)						
Volume maille [Å ³]	255.13 (9)			255.68 (2)			255.5 (2)			257.87 (1)						
POSITIONS ATOMIQUES ET PARAMETRES DE DEPLACEMENT ISOTROPE																
Atome	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)
B 1a	0	0	0	2.13 (8)	0	0	0	1.15 (5)	0	0	0	2.13 (8)	0	0	0	1.75(10)
Fe1 1e	½	½	0	1.34 (8)	½	½	0	0.54 (4)	½	½	0	0.89 (8)	½	½	0	0.71 (10)
Fe2 1b	0	0	½	1.42 (8)	0	0	½	0.41 (3)	0	0	½	0.79 (8)	0	0	½	0.51 (8)
P1 2i	0.0346 (2)	0.3797 (2)	0.2454 (1)	1.42 (8)	0.0339 (6)	0.3803 (4)	0.2448 (3)	0.54 (3)	0.0332(4)	0.3810 (3)	0.2475 (2)	0.71 (8)	0.0319 (10)	0.3808 (7)	0.2469 (6)	0.69 (7)
P2 2i	0.3816 (2)	0.2307 (2)	0.7012 (1)	1.34 (8)	0.3820 (6)	0.2292 (4)	0.7006 (3)	0.54 (3)	0.3813(5)	0.2305 (3)	0.7011 (2)	0.87 (8)	0.3819 (10)	0.2326 (6)	0.7023 (6)	0.69 (7)
O11 2i	0.3114 (7)	0.4347 (5)	0.2077 (4)	1.74 (8)	0.3110(5)	0.4349 (4)	0.2077 (3)	0.71 (2)	0.3062(14)	0.4372 (9)	0.2062 (7)	1.26(16)	0.3073 (9)	0.4382 (6)	0.2062 (6)	0.77 (5)
O12 2i	0.1156 (7)	0.6478 (4)	0.0818 (4)	1.56 (8)	0.1156 (6)	0.6476 (4)	0.9178 (3)	0.71 (2)	0.1225(13)	0.6476 (9)	0.9150 (7)	1.18(16)	0.1196 (9)	0.6472 (6)	0.9151 (5)	0.77 (5)
O13 2i	0.0887 (7)	0.1938 (4)	0.3457 (4)	1.89 (8)	0.0880 (5)	0.1943 (4)	0.3471 (3)	0.71 (2)	0.0891(14)	0.1971 (10)	0.3513 (7)	1.42(16)	0.0892 (8)	0.1978 (6)	0.3507 (5)	0.77 (5)
O14 2i	0.1896 (7)	0.4469 (4)	0.6496 (4)	1.66 (8)	0.1911 (5)	0.4461 (4)	0.6493(3)	0.71 (2)	0.1875(14)	0.4453 (9)	0.6499 (6)	1.18(16)	0.1908 (8)	0.4457 (6)	0.6491	0.77 (5)
O21 2i	0.3792 (7)	0.8196 (4)	0.4337 (4)	1.74 (8)	0.3785 (6)	0.8205 (4)	0.4338 (3)	0.71 (2)	0.3731 (12)	0.8198 (8)	0.4312 (6)	0.87(16)	0.3765 (9)	0.8203 (6)	0.4316 (5)	0.77 (5)
O22 2i	0.1801 (7)	0.0993 (4)	0.7067 (4)	1.66 (8)	0.1782 (5)	0.0993 (4)	0.7057 (3)	0.71 (2)	0.1839(13)	0.0979 (9)	0.7045 (6)	1.11(16)	0.1805 (8)	0.0985 (6)	0.7038 (5)	0.77 (5)
O23 2i	0.4876(7)	0.2412 (4)	0.8831 (4)	1.58 (8)	0.4888 (5)	0.2417 (3)	0.8833 (4)	0.71 (2)	0.4818(14)	0.2427 (9)	0.8839 (7)	1.18(16)	0.4832 (9)	0.2439 (5)	0.8834 (6)	0.77 (5)
CONDITIONS DE L'AFFINEMENT																
Longueur d'onde neutrons	1.225 Å								2.343 Å							
Région affinée	[8.0°; 107.7°]								[10.0°; 144.1°]							
Nombre de réflexions	1228								285							
Paramètres structuraux	55 (32 dépendants de l'intensité)								46 (32 dépendants de l'intensité)							
Facteur R-Bragg (%)	2.3								3.3							
χ^2 (contribution de Bragg)	2.2								2.6							

Tableau 1.2 : Longueurs de liaisons et coordinence des éléments Sr, Pb, Fe, et P dans les composés $BFe_2(P_2O_7)_2$ (B=Sr, Pb) ⁸⁻⁹

Composé	$SrFe_2(P_2O_7)_2$		$PbFe_2(P_2O_7)_2$	
	Distance(Å)	Valence	Distance(Å)	valence
B-O12	2.485 (3)	0.371 (2)	2.499 (4)	0.351 (3)
B-O12	2.485 (3)	0.371(2)	2.499 (4)	0.351 (3)
B-O13	3.154 (3)	0.061 (1)	3.204 (4)	0.052 (1)
B-O13	3.154 (3)	0.061 (1)	3.204 (4)	0.052 (1)
B-O22	2.593 (3)	0.277 (2)	2.616 (4)	0.256 (3)
B-O22	2.593 (3)	0.277 (2)	2.616 (4)	0.256 (3)
B-O23	2.746 (3)	0.183 (1)	2.784 (4)	0.163 (2)
B-O23	2.746 (3)	0.183 (1)	2.784 (4)	0.163 (2)
$R(O^{2-})+R(B^{+2})$ [Å] ⁴	2.66		2.69	
Distance moyenne	2.745 (3)		2.776 (4)	
Distorsion	85.434×10^{-4}		92.788×10^{-4}	
Somme des Valences	1.78 (2)		1.65 (2)	
Fe1 : Fe ^{III} -O11 <i>1e</i>	1.949 (3)	0.598 (4)	1.945 (5)	0.605 (7)
Fe ^{III} -O11	1.949 (3)	0.598 (4)	1.945 (5)	0.605 (7)
Fe ^{III} -O12	1.973 (3)	0.562 (4)	1.974 (4)	0.559 (6)
Fe ^{III} -O12	1.973 (3)	0.562 (4)	1.974 (4)	0.559 (6)
Fe ^{III} -O23	2.071 (3)	0.431 (2)	2.067 (4)	0.435 (4)
Fe ^{III} -O23	2.071 (3)	0.431 (2)	2.067 (4)	0.435 (4)
Distance moyenne	1.997 (3)		1.995 (5)	
Distorsion	6.953×10^{-4}		6.780×10^{-4}	
Somme des Valences	3.18 (2)		3.20 (4)	
Fe2 : Fe ^{III} -O13 <i>1b</i>	1.952 (3)	0.594(4)	1.957 (4)	0.585 (6)
Fe ^{III} -O13	1.952 (3)	0.594(4)	1.957 (4)	0.585 (6)
Fe ^{III} -O21	1.943 (3)	0.608(4)	1.950 (5)	0.597 (7)
Fe ^{III} -O21	1.943 (3)	0.608(4)	1.950 (5)	0.597 (7)
Fe ^{III} -O22	2.074 (3)	0.427(3)	2.072 (4)	0.430 (4)
Fe ^{III} -O22	2.074 (3)	0.427(3)	2.072 (4)	0.430 (4)
Distance moyenne	1.990 (3)		1.993 (5)	
Distorsion	8.980×10^{-4}		7.784×10^{-4}	

Somme des Valences	3.26 (3)		3.22 (4)	
$R(O^{2-})+R(Fe^{+3})$ [Å] ⁴	2.045			
P-O11	1.507 (4)	1.346 (13)	1.511 (7)	1.333 (22)
P-O12	1.529 (4)	1.269(12)	1.537 (6)	1.242 (20)
P-O13	1.507 (4)	1.347(12)	1.500 (6)	1.373 (20)
P-O14	1.593 (4)	1.068 (10)	1.589 (6)	1.079 (16)
Distance moyenne	1.534 (4)		1.534 (7)	
Distorsion	5.236×10^{-4}		5.051×10^{-4}	
Somme des Valences	5.03 (5)		5.03 (8)	
P-O14	1.609 (4)	1.022 (9)	1.601 (6)	1.044 (15)
P-O21	1.490 (4)	1.411 (14)	1.498 (6)	1.380 (23)
P-O22	1.527 (4)	1.274 (12)	1.539 (6)	1.234 (19)
P-O23	1.552 (4)	1.193 (11)	1.537 (7)	1.240 (21)
Distance moyenne	1.544 (4)		1.544 (7)	
Distorsion	7.845×10^{-4}		5.730×10^{-4}	
Somme des Valences	4.90 (5)		4.90 (8)	
$R(O^{2-})+R(P^{+5})$ [Å] ⁴	1.57			
Fe1-Fe1 × 2	4.798 (1)		4.806 (1)	
Fe2-Fe2 × 2	4.798 (1)		4.806 (1)	
Fe1-Fe2 × 2	5.301 (1)		5.326 (1)	
Fe1-Fe2 × 2	5.432 (1)		5.456 (1)	
Fe1-Fe2 × 2	6.150 (1)		6.151 (1)	
Fe1-Fe2 × 2	6.292 (1)		6.305 (1)	
Fe1-Fe1 × 2	7.113 (1)		7.117 (1)	
Fe2-Fe2 × 2	7.113 (1)		7.117 (1)	
Fe1-P1 × 2	3.179 (3)		3.197 (5)	
Fe1-P1 × 2	3.184 (3)		3.198 (5)	
Fe1-P2 × 2	3.211 (3)		3.196 (5)	
Fe2-P1 × 2	3.396 (3)		3.393 (5)	
Fe2-P2 × 2	3.237 (3)		3.264 (5)	
Fe2-P2 × 2	3.277 (3)		3.301 (5)	

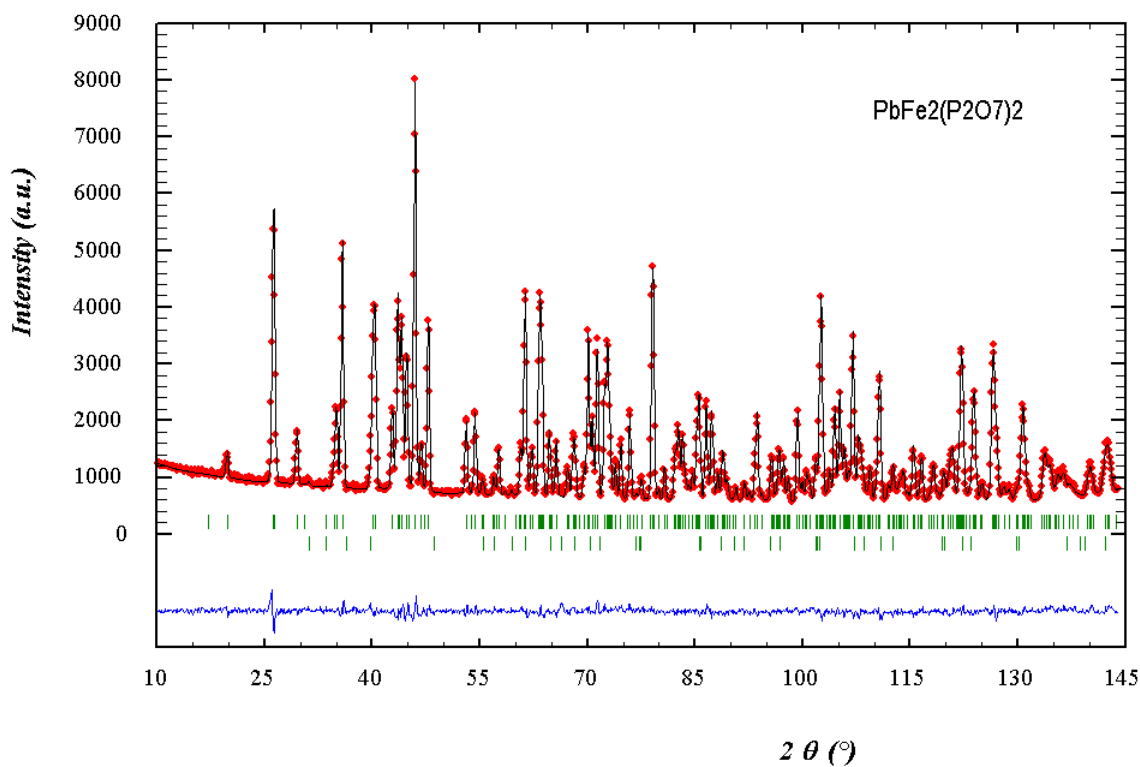
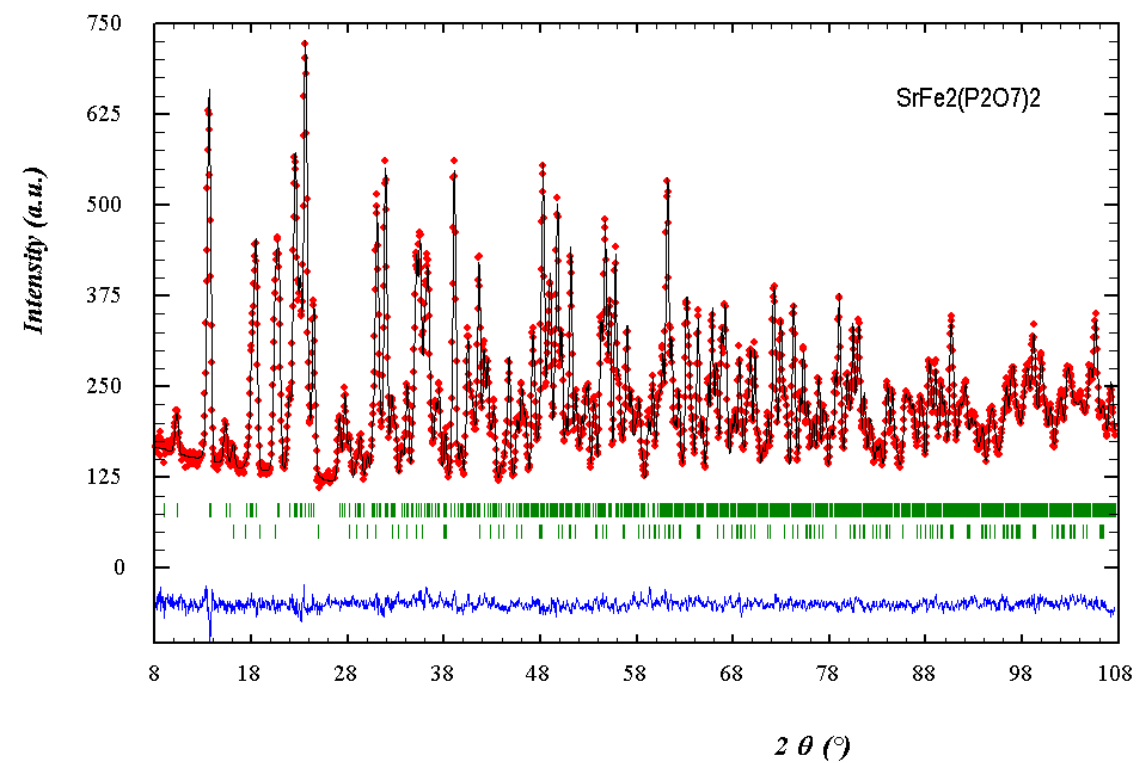


Figure 1.5 : Figure de diffraction de neutrons des échantillons de $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (longueurs d'onde neutrons : Sr 1.22 Å, Pb 2.34 Å ; température ambiante). Points mesurés, diagramme affiné, courbe différence et positions des réflexions nucléaires. Sur la dernière ligne sont marquées les positions des réflexions nucléaires du composé FePO_4 présente dans les poudres.

4.2 Mesures à basses températures : structure magnétique

Un diagramme de diffraction de neutrons du composé $\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ collecté à 10K, sur l'instrument 3T2, a été exploité pour affiner les paramètres cristallographiques de la structure à basse température.

Les mesures en température des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre ont été effectuées sur le diffractomètre G4-1. L'observation de l'évolution des diagrammes de diffraction lors de la descente en température a permis de situer les zones de températures où se produisent les transitions de phase magnétique pour les deux composés étudiés.

La mise en ordre, à longue portée, des moments magnétiques de spin des atomes de fer ($3d^5$) fait apparaître de nouvelles réflexions à bas angles et augmente l'intensité des pics de diffraction, déjà présents dans la phase cristalline. Les intensités de ces réflexions magnétiques sont maximales à la plus basse température de mesure (figure 1.6). Elles diminuent lorsque la température augmente pour s'annuler à 34 K pour Sr et 27.5 K dans le cas du plomb. La maille magnétique conserve les dimensions de la maille nucléaire. Le vecteur de propagation \vec{k} est nul.

Le facteur de structure magnétique s'écrit pour les composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sous la forme :

$$\begin{aligned}\vec{F}_{\text{magn}} &= \sum_i \vec{q}_i p_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \\ &= p_{\text{Fe}^{3+}} [\vec{q}_1 \exp\{\pi i(h+k)\} + \vec{q}_2 \exp\{\pi i l\}]\end{aligned}\quad (\text{i})$$

i indice représentant les atomes magnétiques de la maille (tableau 1.3)

h, k et l , indices de Miller du plan de réflexion.

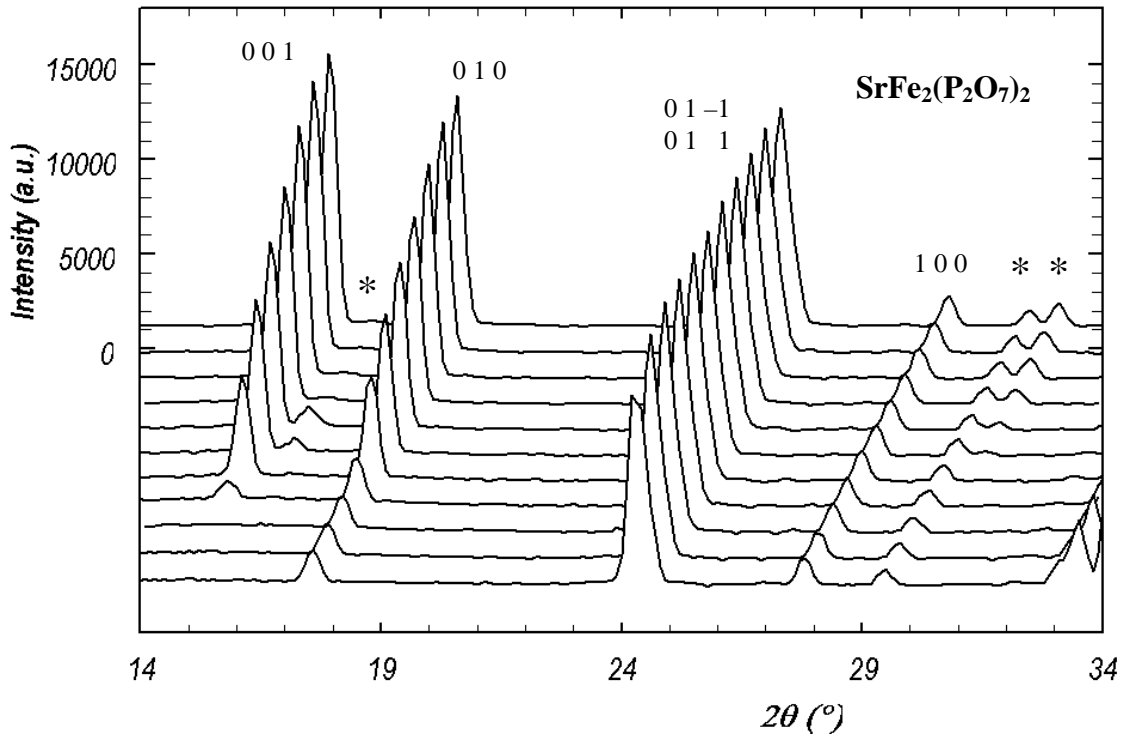
x_i, y_i et z_i : positions atomiques de Fe dans la maille cristalline

\vec{q}_i : vecteur d'interaction magnétique $\vec{q} = \vec{u}_\perp (\vec{u}_\perp \cdot \vec{u}_m) - \vec{u}_m$

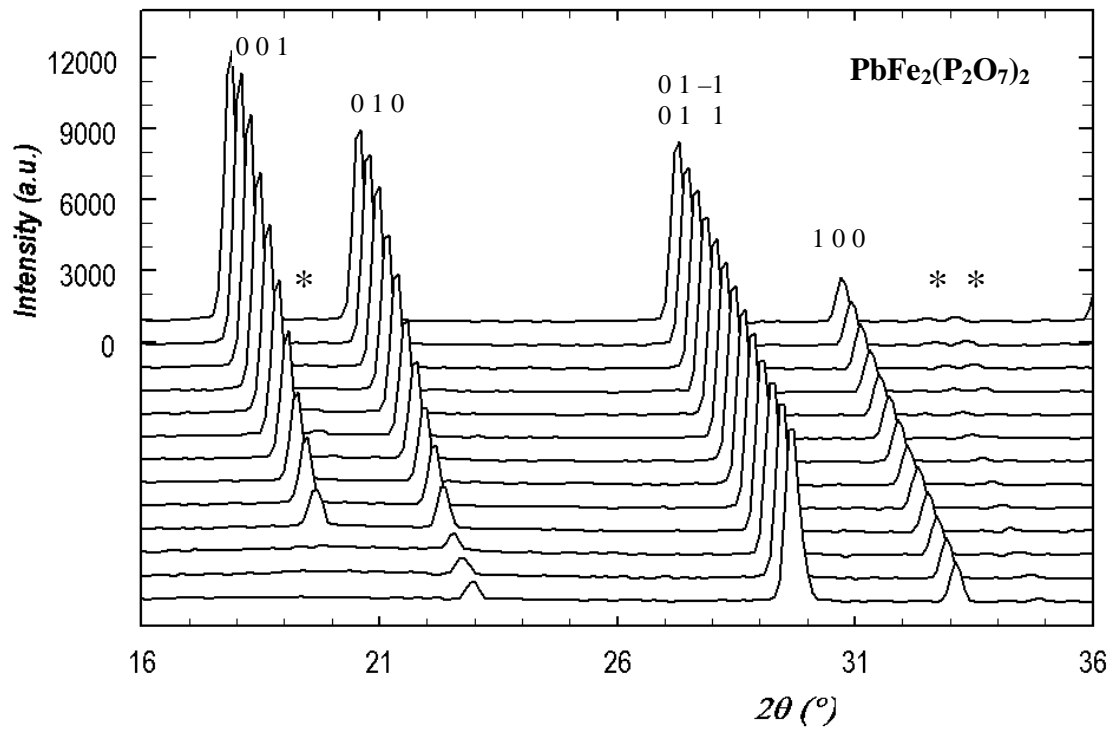
\vec{u}_m : vecteur unitaire dans la direction du moment magnétique de spin

\vec{u}_\perp : vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire aux plans de diffraction.

p_i : amplitude de diffusion magnétique de Fe^{3+} .



a- Températures : 1.4 ; 6 ; 11 ; 16 ; 19 ; 22 ; 25 ; 28 ; 34 ; 36 et 45 K.



b- Températures : 1.5 ; 5 ; 10 ; 14.5 ; 17 ; 20 ; 22 ; 24 ; 24.5 ; 25.5 ; 26.5 ; 27.5 et 39K

Figure 1.6 : $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B : Sr, Pb) : évolution des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres en fonction de la température et indexation des principales réflexions ; les astérisques indiquent des réflexions de la phase d'impureté FePO_4 .

$$\vec{F}_{\text{magn}} \neq \vec{0} \Rightarrow \bar{q}_1 \exp\{\pi i(h+k)\} + \bar{q}_2 \exp\{\pi i l\} \neq \vec{0}$$

En supposant les moments magnétiques des deux cations Fe^{3+} colinéaires, deux cas particuliers se présentent :

$$1/ \bar{q}_1 = \bar{q}_2$$

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{magn}} \neq \vec{0} &\Rightarrow \bar{q}_1 [\exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i l\}] \neq \vec{0} \\ \Rightarrow (-1)^{h+k} + (-1)^l &\neq 0 \Rightarrow \begin{cases} h+k = 2n, l = 2n' & \text{ou} \\ h+k = 2n+1, l = 2n'+1 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{ii})$$

$$2/ \bar{q}_1 = -\bar{q}_2$$

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{magn}} \neq \vec{0} &\Rightarrow \bar{q}_1 [\exp\{\pi i(h+k)\} - \exp\{\pi i l\}] \neq \vec{0} \\ \Rightarrow (-1)^{h+k} - (-1)^l &\neq 0 \Rightarrow \begin{cases} h+k = 2n, l = 2n'+1 & \text{ou} \\ h+k = 2n+1, l = 2n' \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{iii})$$

Les principales réflexions apparaissant sur les diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre à basse température (figure 1.6) ont pour indices, dans la maille cristallographique, 001 et 010 ce qui permet de penser que la composante du moment magnétique suivant la direction \vec{a} est prédominante et que les moments magnétiques sont colinéaires et de sens contraire.

Les moments magnétiques s'ordonnent en dessous de T_N suivant le modèle antiferromagnétique décrit dans le tableau 1.3 et sur la figure 1.7.

Tableau 1.3 : structures magnétiques des composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B= Sr ou Pb) à 1.5 K et valeurs des moments des ions Fe^{3+} :

Elément	Position atomique			$\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ à 1.4K						$\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ à 1.5K		
				Moments magnétiques (μ_B)								
	x	y	z	M_x	M_y	M_z	M_x	M_y	M_z			
Fe(1)	1 e	½	½	0	-4.75(4)	1.52(11)	0	-4.49(5)	1.52(12)	0		
Fe(2)	1 b	0	0	½	4.75(4)	-1.52(11)	0	4.49(5)	-1.52(12)	0		

Les éléments magnétiques sont placés au centre de la face ab de la maille et à mi-côte de c . Les moments magnétiques portés par ces deux éléments sont colinéaires dans le plan (001), de sens opposés et de modules égaux. Les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons mesurés à 1.5 K sont présentés en tableau 1.4 et figure 1.8. L'ordre est ferromagnétique dans les trois plans de la maille cristallographique. Les plans ferromagnétiques (100), (010) et (001) sont distants de $a/2$, $b/2$ et $c/2$ et alternent antiferromagnétiquement. Ce modèle de structure magnétique reproduit les diagrammes de diffraction de neutrons expérimentaux d'une manière satisfaisante (facteur de Bragg : 4.4 et 4.8 %, facteur de Bragg magnétique : 3.2 et 4.6 % et χ^2 : 28.6 et 34.6, pour Sr et Pb), voir tableau 1.4 et figure 1.8. Les grandes valeurs de χ^2 sont dues à l'impossibilité de modéliser de façon adéquate les profils de réflexions produites par l'instrument G4-1 et à la bonne statistique du comptage.

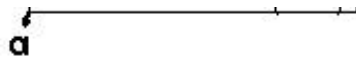


Figure 1.7 : Schéma de la structure magnétique des composés $BFe_2(P_2O_7)_2$ (B :Sr, Pb).

Les affinements des différents diagrammes ont permis de déterminer la valeur des moments magnétiques en fonction de la température. Le module du moment magnétique décroît lorsque la température augmente. Il est de $4.55(4) \mu_B$ (Sr) et $4.31(5) \mu_B$ (Pb), à 1.5 K. Ces valeurs sont inférieures au moment de l'ion libre égal à $5 \mu_B$. Ce résultat concorde avec la mesure de susceptibilité magnétique présentée en section 3. Cette variation indique un caractère fortement covalent de la liaison Fe-O. On peut voir sur le tableau 1.2 que les octaèdres (FeO_6) sont « resserrés » autour de Fe^{3+} donnant une valence effective plus grande que 3+. Sur le tableau 1.5 sont indiquées les valeurs des moments magnétiques des éléments fer dans les positions 1 e et 1 b , en fonction de la température. L'ajustement de la courbe de variation thermique des moments magnétiques par la

fonction de Brillouin ¹⁰⁻¹¹ (normalisée à la valeur à saturation du moment magnétique) en fonction de la température indique que la température d'ordre, en dessous de laquelle commence l'orientation des moments de spin portés par les atomes de fer, est (30.5 ± 0.5) K pour $\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ et (28.5 ± 0.5) K pour $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (figure 1.9). Cette dernière valeur ne reproduit pas tout à fait la réalité car sur le diffractogramme du composé $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ collecté à 27.5 K la contribution de l'ordre magnétique à longue distance n'est plus détectable (figure 1.6).

Tableau 1.4 : Résultats d'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons des composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mesurés à 1.4 K pour B=Sr et 1.5 K pour B=Pb. Description du niveau de confiance des affinements par quelques paramètres :

Paramètres	$\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
PARAMETRES STRUCTURAUX		
a (Å)	4.7919 (5)	4.7938 (4)
b (Å)	7.1186 (6)	7.1173 (6)
c (Å)	7.8139 (6)	7.8420 (6)
α (°)	89.897 (6)	89.783 (5)
β (°)	87.742 (5)	87.720 (5)
γ (°)	72.954 (6)	73.293 (5)
V (Å ³)	254.6 (1)	256.1 (1)
ANALYSE DE L'AFFINEMENT		
Régions affinées en 2θ	[12.0°; 90.6°]	[12°; 90.3°]
Longueur d'onde	2.4266 Å	2.4266 Å
Nombre de réflexions	107	107
Nombre de réflexions magnétiques	107	107
Nombre de paramètres affinés	12 (2 dépendants de l'intensité)	15 (2 dépendants de l'intensité)
Facteur de Bragg (%)	4.4	4.8
Facteur de Bragg magnétique (%)	3.2	4.6
χ^2 (contribution de Bragg)	28.6	34.6

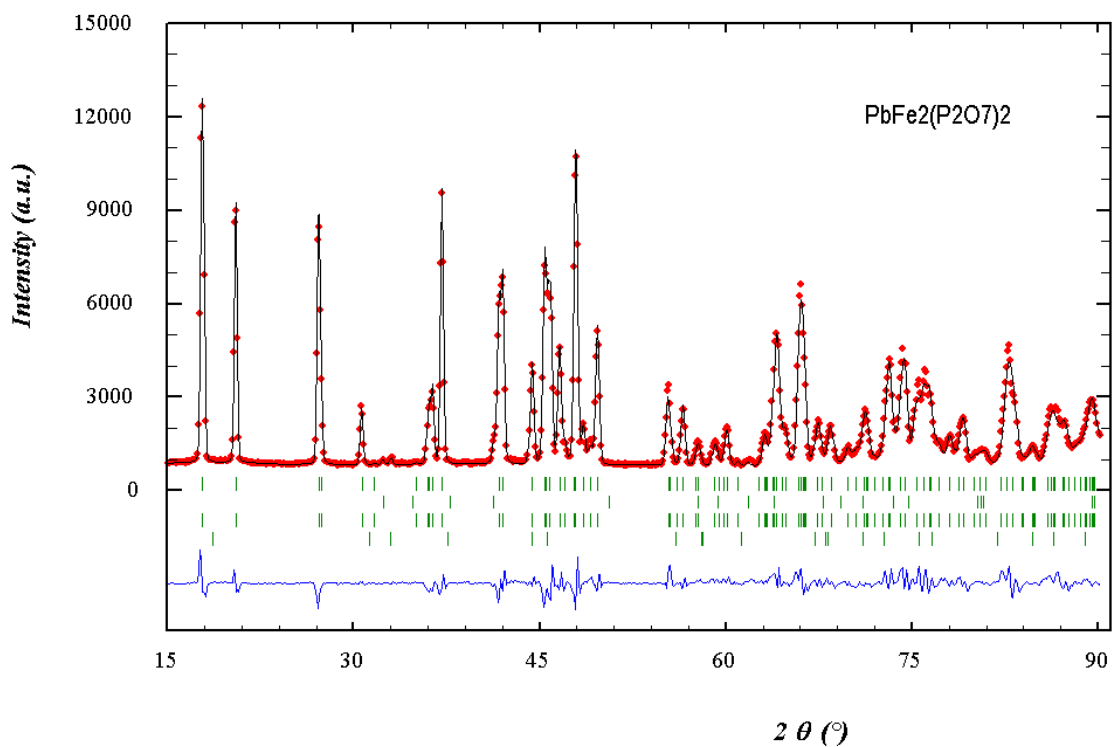
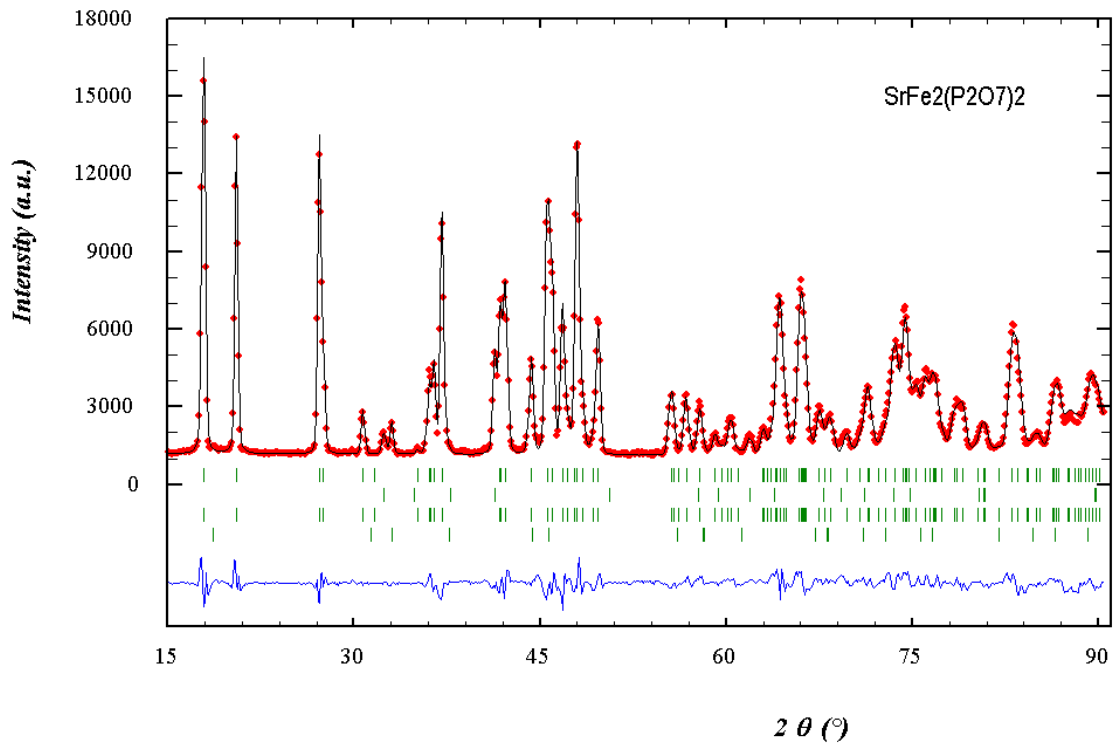


Figure 1.8 : Diagrammes de diffraction de neutrons (2.43 Å) sur poudre des échantillons de $BFe_2(P_2O_7)_2$ (B : Sr, Pb) à 1.5K. Points mesurés, diagramme affiné, courbe différence et positions des réflexions (nucléaires $BFe_2(P_2O_7)_2$ et de l'impureté $FePO_4$; magnétiques $BFe_2(P_2O_7)_2$ et $FePO_4$).

Tableau 1.5 : variation des modules des composantes du moment magnétique porté par l'ion Fe^{3+} dans la matrice $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$:

Température	$\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$			Température	$\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$		
(K)	M_x (μ_B)	M_y (μ_B)	M (μ_B)	(K)	M_x (μ_B)	M_y (μ_B)	M (μ_B)
1.4	4.75 (4)	1.52 (11)	4.55 (4)	1.5	4.49 (5)	1.52 (12)	4.31 (5)
6	4.71 (4)	1.44 (12)	4.50 (4)	5	4.48 (4)	1.61 (12)	4.30 (4)
11	4.61 (4)	1.44 (12)	4.41 (4)	10	4.30 (4)	1.40 (12)	4.12 (5)
16	4.24 (4)	1.23 (12)	4.06 (4)	14.5	4.03 (4)	1.41 (12)	3.87 (4)
19	3.89 (4)	1.16 (13)	3.72 (4)	17	3.74 (4)	1.20 (13)	3.58 (4)
22	3.47 (4)	1.12 (12)	3.32 (4)	20	3.39 (4)	1.13 (13)	3.25 (4)
25	2.84 (4)	0.73 (15)	2.71 (4)	22	3.05 (5)	0.99 (15)	2.92 (5)
28	1.34 (7)	0.44 (25)	1.28 (7)	24	2.59 (5)	0.83 (15)	2.48 (5)
34	Absence ordre longue distance			24.5	2.27 (5)	0.79 (15)	2.18 (5)
				25.5	1.72 (6)	0.70 (17)	1.66 (6)
				26.5	Non mesurable		
				27.5	Absence ordre longue distance		

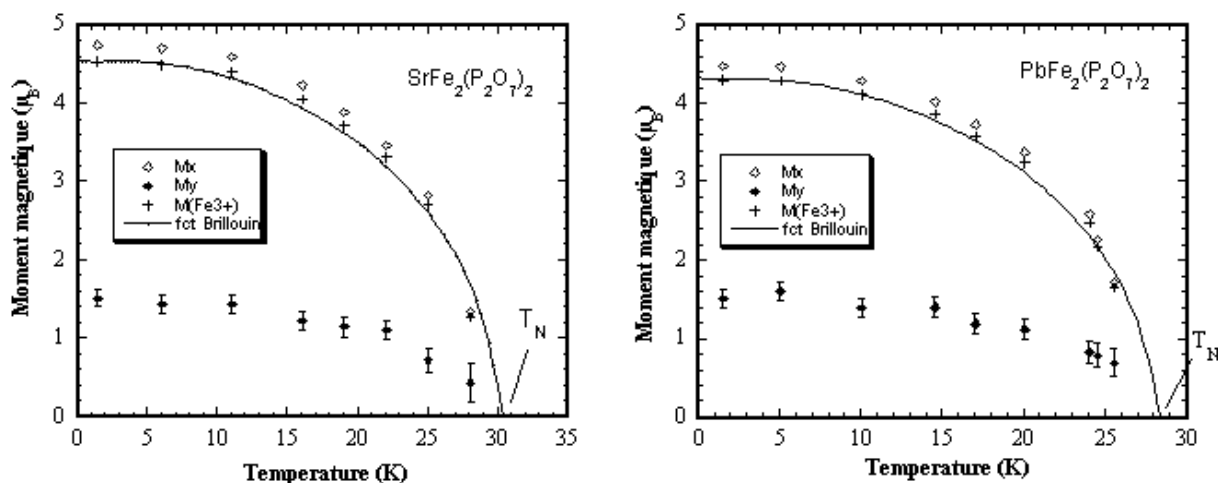


Figure 1.9 : variation thermique de l'intensité du moment magnétique porté par les ions Fe^{3+} dans la matrice $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B : Sr, Pb). Composantes dans le plan ab , module total et affinement par la fonction de Brillouin pour un moment à saturation de $4.54 \mu_B$ (Sr) et $4.31 \mu_B$ (Pb). La température d'ordre $T_N = 30$ (1) K (Sr) et 28 (1) K (Pb), facteur de Landé $g = 2$.

La structure cristalline et la structure magnétique de la phase d'impureté FePO_4 est introduite dans les modèles d'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons traités ci-dessus. Ces diagrammes (plus clairement dans $\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) mesurés sur G4-1 en

fonction de la température (figure 1.6) reproduisent les pics de diffraction induits par l'arrangement des moments de spin de Fe^{3+} dans la structure magnétique de FePO_4 , telle qu'elle a été décrite par P. D. Battle et collaborateurs ⁷.

5. INTERACTIONS d'ÉCHANGE MAGNETIQUE

5.1 Description des chemins d'échange

La maille élémentaire des composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Sr, Pb) contient deux cations magnétiques Fe^{3+} , placés en sites *1e* et *1b*. Ces éléments sont entourés par des ions O^{2-} disposés aux sommets d'un octaèdre. Considérons dans l'ordre des distances croissantes les interactions entre ces ions. Les distances et angles indiqués ci-dessous (voir aussi le tableau 1.6) représentent les valeurs moyennes sur les deux composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B=Sr, Pb). La distance minimale entre deux ions Fe^{3+} est égale à 4.802 (4) Å, ce qui exclut une interaction par échange direct (rayon ionique effectif de Fe^{3+} en site octaédrique : 0.645 Å⁴). A défaut de chemin, l'interaction par superéchange est aussi absente. Examinons alors le super-superéchange $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ qui se transmet à travers deux éléments oxygène distants de moins de 3 Å (rayon ionique effectif de $\text{O}^{2-} = 1.40$ Å⁴). Les distances croissantes séparant deux cations Fe^{3+} se répartissent comme suit : 4.802 (4) Å, 5.314 (13) ; 5.444 (13) ; 6.150 (1) ; 6.298 (7) ; 7.115 (3) Å ...

- ✓ Les deux premières interactions concernent des ions Fe^{3+} distants du côté *a* de la maille triclinique (= 4.802 (4) Å). Ces interactions nommées **1** et **2** relient par super-superéchange magnétique deux ions Fe^{3+} en site *1e* et deux ions Fe^{3+} en site *1b* (figure 1.10). Ces interactions sont représentées par les constantes J_1 et J_2 . Les angles $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'$ et $\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ sont égaux à 100.5(5)° (J_1 : 103.5(1)) et 136.5(5)° (J_2 : 128.3(5)). L'angle de torsion ramenant une liaison $\text{Fe}-\text{O}$ dans le plan des liaisons $\text{O}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{Fe}$ (du même chemin) est égal à 78.6(5)° (J_2 : 78.6(5)). Les interactions **1** et **2** ne suffisent pas à induire la structure magnétique observée. Considérons alors les échanges entre éléments Fe^{3+} plus éloignés.
- ✓ Introduisons l'interaction **3** couplant un ion Fe^{3+} en position *1e* à un ion Fe^{3+} en position *1b* à la distance 5.314 (13) (voir figure 1.10). L'interaction **3**, exprimée par la constante d'échange J_3 , présente des angles $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'$ et $\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ égaux à 121 (1)° et 119.7 (1)° et un angle de torsion de 103.1 (1)°
- ✓ J_4 est la constante décrivant l'échange **4** entre deux éléments Fe^{3+} , l'un en site *1b* et le second en site *1e*, distants de 5.444 (13) Å (illustration figure 1.10). Les valeurs moyennes des angles $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'$, $\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ et de torsion sont respectivement : 139.2 (1)°, 133.1 (1)° et 55.3 (1)°.
- ✓ Vient ensuite l'interaction numéro cinq (voir figure 1.10) réunissant deux éléments Fe en sites *1e* et *1b* distants de 6.150 (1) Å (J_5) et présentant les angles moyens $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'$, $\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ et de torsion suivants : 146.0 (1)°, 165.7 (0)° et 112.8 (0)°, ces valeurs ne sont pas affectées par la présence de l'élément B (Sr ou Pb) dans la matrice.
- ✓ La constante J_6 représente l'échange entre éléments Fe^{3+} distants de 6.298(7) Å (voir figure 1.10). Les angles $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}'$, $\text{O}-\text{O}'-\text{Fe}'$ et de torsion ont pour valeurs : 143.6(1)° ;

163.8(1)° et 92.4(1)°. Cet angle de torsion (? 90°) ne favoriserait pas, à priori, l'échange puisque le recouvrement orbital n'est pas optimal.

- ✓ Finalement, les interactions **7** (et **8**) intervenant entre éléments Fe³⁺ en sites 1e (et 1b) ; distants du côté *b* de la maille cristalline (= 7.115 (3) Å) ne sont concernées par aucun chemin de super-superéchange ; nous négligerons ces interactions.

Les liaisons formant l'interaction **4** présentent l'angle de torsion le plus éloigné de 90°, ce qui suppose un meilleur recouvrement orbital des cations en interaction.

Les longueurs de liaisons correspondent aux distances Fe–O dans les octaèdres FeO₆ et aux distances O–O' dans les tétraèdres PO₄. Les tétraèdres PO₄ sont réguliers. Le tableau 1.2, présente les longueurs moyennes de liaisons P–O (1.534 (P1) et 1.544 (P2)) très proches de la valeur prévue (1.534 Å). Les distorsions des octaèdres FeO₆ sont plus prononcées : les longueurs moyennes des liaisons Fe–O (1.995Å (Fe1) et 1.993Å (Fe2)) s'écartant de la valeur 2.016 Å prévue. Les octaèdres sont, de ce fait, plus resserrés autour des cation Fe³⁺ (rayons ioniques de Fe³⁺ et O²⁻ donnés dans le tableau 1.2) cela confirme le caractère fortement covalent de la liaison Fe–O dans ces composés.

Nous disposons donc d'une gamme de six échanges (voir figures 1.3 et 1.10) représentés par six constantes (J₁, ..., J₆) pour décrire les interactions magnétiques au sein de la structure BFe₂(P₂O₇)₂ (B = Sr, Pb). Les interactions **1** et **2** se produisent entre

Tableau 1.6 : Interactions d'échange dans la matrice $BFe_2(P_2O_7)_2$. (B= Sr, Pb) entre ions Fe^{3+} dans un rayon de 7 Å. Présentation des chemins d'échange, longueurs des liaisons, angles oxygène au sommet et angles de torsions correspondant à chaque intégrale.

Constante d'interaction d'échange	Description	Chemins d'échange	$SrFe_2(P_2O_7)_2$		$PbFe_2(P_2O_7)_2$	
			Distance [Å]	distances Å–angles–angle de torsion–longueur totale des liaisons Å	Distance [Å]	distances Å–angles–angle de torsion–longueur totale des liaisons Å
J₁ : Fe1–Fe1	Fe1(x,y,z)-Fe1(x±1,y,z) Fe1 participe à deux échanges 1	Fe1–O11–O12–Fe1 Fe1–O12–O11–Fe1	4.7982	1.94 ; 2.52 ; 1.96; 100.1° ; 136.0°; 78.5 6.4272 1.96 ; 2.52 ; 1.94; 136.0 101.1; 78.5 6.4272	4.8056 = a	1.94 ; 2.53 ; 1.97 ; 100.8° ; 136.1° ; 78.6° ; 6.4445 1.97 ; 2.53 ; 1.94 ; 136.1° ; 100.8° ; 78.6° ; 6.4445
J₂ : Fe2–Fe2	Fe2 participe à deux échanges 2 Fe2(x,y,z)-Fe2(x±1,y,z)	Fe2–O21–O22–Fe2 Fe2–O22–O21–Fe2	4.7982	1.94 ; 2.55 ; 2.07; 128.2° ; 103.6°; 78.2°; 6.5541 2.07 ; 2.55 ; 1.94. 103.6° ; 128.2°; 78.2°; 6.5541	4.8056 = a	1.95 ; 2.55 ; 2.07 ; 128.3° ; 103.4° ; 78.3° ; 6.5706 2.07 ; 2.55 ; 1.95 ; 103.4° ; 128.3° ; 78.3° ; 6.5706
J₃ : FE1–FE2	Chaque élément Fe(x,y,z) participe à deux échanges 3 : avec Fe(x±½,y±½,z±½).	Fe1–O23–O21–Fe2	5.3010	2.06 ; 2.54; 1.94 ; 120.9°; 119.7°; 103.0° ; 6.5429	5.3259	2.07 ; 2.55 ; 1.95 ; 121.1° ; 119.6° ; 103.1° ; 6.5674
J₄ : Fe1–Fe2	Chaque élément Fe(x,y,z) participe à deux échanges 4 : avec Fe(x±½,y±½,z±½)	Fe1–O12–O13–Fe2	5.4317	1.96 ; 2.46 ; 1.96 ; 139.1° ; 133.0°; 55.2° ; 6.3849	5.4561	1.97 ; 2.47 ; 1.96 ; 139.2° ; 133.1° ; 55.4° ; 6.4073
J₅ : Fe1–Fe2	Chaque élément Fe participe à deux échanges 5 .	Fe1–O11–O13–Fe2	6.1502	1.94 ; 2.50 ; 1.96 ; 146.0° ; 165.7° ; 112.8° ; 6.3928	6.1505	1.94 ; 2.49 ; 1.96 ; 145.9° ; 165.7° ; 112.8° ; 6.3949
J₆ : Fe1–Fe2	Chaque Fe ³⁺ participe à deux échanges 6 .	Fe1–O23–O22–Fe2	6.2916	2.06 ; 2.50 ; 2.07 ; 143.7° ; 163.7° ; 92.3° ; 6.6234	6.3049	2.07 ; 2.50 ; 2.07 ; 143.5° ; 163.8° ; 92.4° ; 6.6390
J₇ : Fe1–Fe1	Fe-Fe à la distance <i>b</i> Fe(x,y,z)–Fe(x,y±1,z)	Pas de chemin	7.1125	Interaction négligée	7.1170	Interaction négligée
J₈ : Fe2–Fe2	Fe-Fe à la distance <i>b</i> Fe(x,y,z)–Fe(x,y±1,z)	Pas de chemin	7.1125	Interaction négligée	7.1170	Interaction négligée

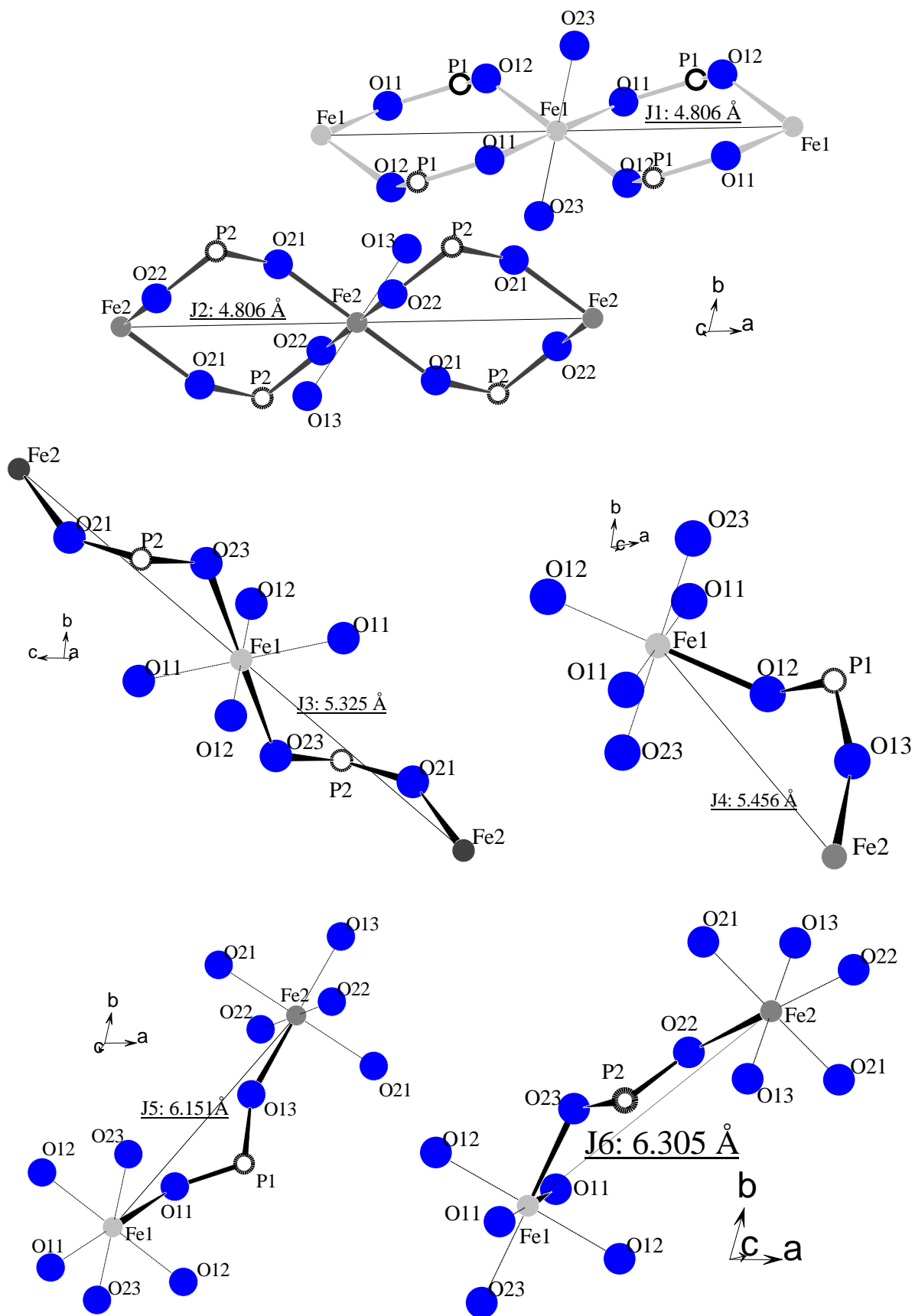


Figure 1.10 : $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Illustration des chemins d'échange dans le cas des interactions **1** (Fe-Fe : 4.806 \AA), **2** (Fe-Fe : 4.806 \AA), **3** (Fe-Fe : 5.325 \AA), **4** (Fe-Fe : 5.456 \AA), **5** (Fe-Fe : 6.151 \AA), et **6** (Fe-Fe : 6.305 \AA).

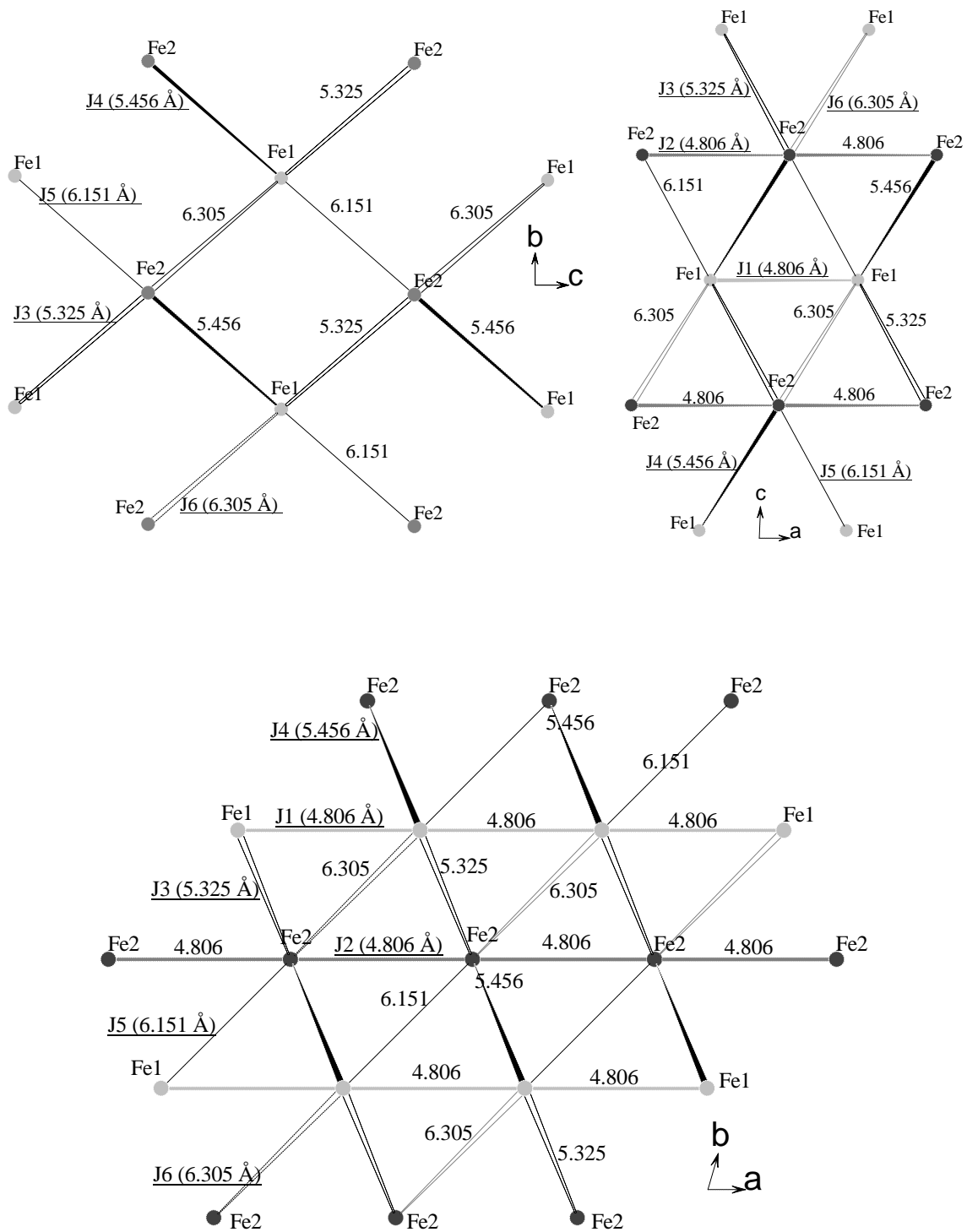


Figure 1.11 : Projection dans les plans (100), (010) et (001) des réseaux d'interaction Fe-Fe dans la structure $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ et mise en évidence des réseaux triangulaires déformés.

éléments de même site cristallographique. Elles relient des plans (100) successifs. Toutes les autres interactions considérées réunissent deux éléments Fe^{3+} placés dans des sites cristallographiques différents. Elles interviennent entre deux plans consécutifs dans l'une des directions [010] ou [001]. La figure 1.11 indique la participation des cations ferriques à des réseaux triangulaires, d'où de possibles effets de frustration à prévoir.

5.2 Diagramme de phase magnétique

La description des échanges magnétiques dans le composé $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ revient à décrire l'échange entre les deux éléments Fe^{3+} présents dans la maille cristallographique. La matrice d'échange $\xi(\vec{k}, \mathbf{J})$ est une matrice hermitienne ($\xi^* = \xi$) 2x2 (voir annexe 3).

$$\xi(\vec{k}, \mathbf{J}) = \begin{pmatrix} \xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) & \xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J}) \\ \xi_{21}(\vec{k}, \mathbf{J}) & \xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) \end{pmatrix}$$

où la composante, ξ_{ij} , de la matrice représente la transformée de Fourier inverse des intégrales d'échange entre éléments i et j . \vec{k} est un vecteur dans l'espace réciproque limité à la première zone de Brillouin. \mathbf{J} , ensemble des constantes d'échange.

Dans l'hypothèse d'échange isotrope les intégrales d'échange sont assimilées à des constantes scalaires. Six interactions d'échange magnétique sont mises en évidence dans un rayon de 6.5 Å dans les composés $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B : Sr, Pb).

L'énergie magnétique minimale du système correspond à la valeur propre minimale de la matrice $\xi(\vec{k}, \mathbf{J})$ (annexe 3) qui s'obtient à partir de l'équation :

$$\det(\xi(\vec{k}, \mathbf{J}) - \lambda \mathbf{I}) = 0$$

où \mathbf{I} représente la matrice unité 2x2.

$$\text{La résolution de l'équation : } \det(\xi(\vec{k}, \mathbf{J}) - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad [1]$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) - \lambda & \xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J}) \\ \xi_{21}(\vec{k}, \mathbf{J}) & \xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad [2]$$

$$\Rightarrow \lambda^2 - \lambda \{ \xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) + \xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) \} + \xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) \xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) - \xi_{21}(\vec{k}, \mathbf{J}) \xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J}) = 0 \quad [3]$$

équation du second degré en λ ; dont la solution est donnée par (on élimine la dépendance explicite en \vec{k}, \mathbf{J}) :

$$\lambda = \frac{(\xi_{11} + \xi_{22}) \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\text{avec : } \Delta = (\xi_{11} + \xi_{22})^2 - 4(\xi_{11}\xi_{22} - \xi_{21}\xi_{12}) = (\xi_{11} - \xi_{22})^2 + 4\xi_{21}\xi_{12} \quad [4]$$

En considérant les interactions dans un rayon de 6.5 Å, les composantes de la matrice d'échange s'écrivent (voir annexe 3) :

$$\xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_1 (e^{2i\pi X} + e^{-2i\pi X}) \quad [5]$$

$$\xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_3 (e^{2i\pi(-X+Z)} + e^{-2i\pi Y}) - J_4 (e^{-2i\pi X} + e^{2i\pi(-Y+Z)}) - J_5 (1 + e^{2i\pi(-X-Y+Z)}) - J_6 (e^{2i\pi Z} + e^{-2i\pi(X+Y)}) \quad [6]$$

$$\xi_{21}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_3 (e^{2i\pi(X-Z)} + e^{2i\pi Y}) - J_4 (e^{2i\pi X} + e^{2i\pi(Y-Z)}) - J_5 (1 + e^{2i\pi(X+Y-Z)}) - J_6 (e^{-2i\pi Z} + e^{2i\pi(X+Y)}) \quad [7]$$

$$\xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_2 (e^{2i\pi X} + e^{-2i\pi X}) \quad [8]$$

où, J_1, \dots, J_6 sont les constantes d'échange décrites tableau 1.6 ; et X, Y, Z les composantes du vecteur \vec{k} .

Les interactions magnétiques dans le système $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sont décrites par un ensemble de six interactions $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. Pour simplifier le problème, les interactions sont réparties en deux groupes. Le premier contient les échanges **1** et **2** qui relient (chacun) à travers le coté a de la maille, deux ions Fe^{3+} dans des positions cristallographiques équivalentes. Le second groupe contient les échanges **3**, **4**, **5**, et **6**. Ces interactions surviennent entre deux cations Fe^{3+} , l'un placé en site $1e$ et le second en site $1b$.

$$\text{On pose : } \begin{aligned} J_{\text{I}} &= J_1 = J_2 \\ J_{\text{II}} &= J_3 = J_4 = J_5 = J_6 \end{aligned} \quad [9]$$

Les termes [5] et [7] deviennent :

$$\xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) = \xi_{22}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -2J_I \cos(2\pi X) \quad [10]$$

et le termes [6] et [8]

$$\xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_{II} \left\{ e^{2i\pi(-X+Z)} + e^{-2i\pi Y} + e^{-2i\pi X} + e^{2i\pi(-Y+Z)} + 1 + e^{2i\pi(-X-Y+Z)} + e^{2i\pi Z} + e^{-2i\pi(X+Y)} \right\} \quad [11]$$

$$\xi_{21}(\vec{k}, \mathbf{J}) = -J_{II} \left\{ e^{2i\pi(X-Z)} + e^{2i\pi Y} + e^{2i\pi X} + e^{2i\pi(Y-Z)} + 1 + e^{2i\pi(X+Y-Z)} + e^{-2i\pi Z} + e^{2i\pi(X+Y)} \right\} \quad [12]$$

tandis que le terme [4] s'écrit : $\Delta = 4J_I^2 J_{II}^2 = 4J_{II}^* J_{II}^2 \Rightarrow \Delta \geq 0$

et
$$\Delta = 4 \left[8J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z \right]^2$$

les solutions de l'équation [3] prennent la forme :

$$\lambda = \xi_{11}(\vec{k}, \mathbf{J}) \pm \sqrt{\xi_{12}^*(\vec{k}, \mathbf{J}) \xi_{12}(\vec{k}, \mathbf{J})}$$

ce qui après simplification aboutit à :

$$\lambda = -2J_I \cos 2\pi X \pm 8J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z \quad [13]$$

Recherchons le minimum d'énergie :

? Calcul des dérivées premières :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial X} = 8\pi \sin \pi X [J_I \cos \pi X \pm (-)J_{II} \cos \pi Y \cos \pi Z] \quad [14a]$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial Y} = \pm(-8\pi)J_{II} \cos \pi X \sin \pi Y \cos \pi Z \quad [14b]$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial Z} = \pm(-8\pi)J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \sin \pi Z \quad [14c]$$

? Calcul des dérivées partielles secondes :

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} = 8\pi^2 J_I \cos 2\pi X \pm (-8\pi^2) J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z \quad [15a]$$

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial X} = \pm 8\pi^2 J_{II} \sin \pi X \sin \pi Y \cos \pi Z \quad [15b]$$

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial X} = \pm 8\pi^2 J_{II} \sin \pi X \cos \pi Y \sin \pi Z \quad [15c]$$

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y^2} = \pm (-8\pi^2) J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z \quad [15d]$$

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial Y} = \pm 8\pi^2 J_{II} \cos \pi X \sin \pi Y \sin \pi Z \quad [15e]$$

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z^2} = \pm (-8\pi^2) J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z \quad [15f]$$

Considérons chaque solution :

1^{er} cas : $\lambda_1 = -2J_I \cos 2\pi X + 8J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z$

Les valeurs de X, Y Z sont limitées à l'intérieur de la première zone de Brillouin, dans le cas d'un réseau primitif $-\frac{1}{2} \leq X, Y, Z \leq \frac{1}{2}$. λ_1 représente un extremum si les dérivées partielles du système [14] sont nulles, ce qui implique :

$$[14a] \Rightarrow \begin{cases} X = 0, \text{ ou} \\ J_I \cos \pi X - J_{II} \cos \pi Y \cos \pi Z = 0 \end{cases} \quad [16a]$$

$$\text{et [14b]} \Rightarrow \begin{cases} X = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Y = 0, \text{ ou} \\ Z = \frac{1}{2} \end{cases} \quad [17a]$$

$$\text{et [14c]} \Rightarrow \begin{cases} X = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Y = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Z = 0 \end{cases} \quad [18a]$$

la valeur propre λ_1 est un extremum si le vecteur $\vec{k}(X, Y, Z)$ correspondant vérifie à la fois, les conditions [16a], [17a] et [18a], c'est le cas du vecteur $\vec{k}(0,0,0)$.

λ_1 est un minimum si \vec{k} vérifie les conditions suivantes, pour $\vec{k} = (000)$:

$$D_1 = \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} = 8\pi^2 J_I \cos 2\pi X + (-8\pi^2) J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z > 0$$

$$\Rightarrow J_I - J_{II} > 0 \quad [19a]$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial X} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Y} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y^2} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Rightarrow -J_{II}(J_I - J_{II}) > 0 \quad \Rightarrow \quad J_{II} < 0 \quad [20a]$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial X} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial X} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Y} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial Y} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Z} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial Z} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z^2} \end{vmatrix} > 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} J_I - J_{II} & 0 & 0 \\ 0 & -J_{II} & 0 \\ 0 & 0 & -J_{II} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Rightarrow (J_I - J_{II}) \cdot J_{II}^2 > 0 \quad [21a]$$

finalement, pour le vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$, la valeur propre λ_1 représente un minimum d'énergie si les constantes d'échange (J_I et J_{II}) vérifient les conditions suivantes :

$$\lambda_1 = -2J_I \cos 2\pi X + 8J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z = -2J_I + 8J_{II}$$

$$\begin{aligned} J_I - J_{II} &> 0 \\ J_{II} &< 0 \end{aligned}$$

Le vecteur propre correspondant à λ_1 vérifie :

$$\xi(\vec{k}, \mathbf{J})\vec{v} = \lambda_1\vec{v} \Rightarrow \begin{pmatrix} -2J_I & -8J_{II} \\ -8J_{II} & -2J_I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_I \\ v_{II} \end{pmatrix} = (-2J_I + 8J_{II}) \begin{pmatrix} v_I \\ v_{II} \end{pmatrix} \Rightarrow v_I = -v_{II}$$

La valeur propre λ_1 représente un minimum d'énergie lorsque $(J_I - J_{II} > 0)$ et $(J_{II} < 0)$. L'ordre magnétique est alors antiferromagnétique ($v_I = -v_{II}$) entre les deux ions Fe^{3+} présents dans la structure $BFe_2(P_2O_7)_2$.

2^{ème} cas : $\lambda_2 = -2J_I \cos 2\pi X - 8J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z$

la valeur solution de l'énergie représente un extremum si les dérivées partielles du système [14] sont nulles, ce qui entraîne :

$$[14a] \Rightarrow \begin{cases} X = 0, \text{ ou} \\ J_I \cos \pi X + J_{II} \cos \pi Y \cos \pi Z = 0 \end{cases} \quad [16b]$$

$$\text{et [14b]} \Rightarrow \begin{cases} X = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Y = 0, \text{ ou} \\ Z = \frac{1}{2} \end{cases} \quad [17b]$$

$$\text{et [14c]} \Rightarrow \begin{cases} X = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Y = \frac{1}{2}, \text{ ou} \\ Z = 0 \end{cases} \quad [18b]$$

λ_2 est un extremum si le vecteur $\vec{k}(X, Y, Z)$ vérifie à la fois les conditions [16b], [17b] et [18b], c'est le cas du vecteur $\vec{k} = (0,0,0)$

λ_2 est un minimum si $\vec{k}(X, Y, Z)$ vérifie les conditions suivantes :

pour $\vec{k} = (0,0,0)$

$$D_1 = \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} = 8\pi^2 J_I \cos 2\pi X + 8\pi^2 J_{II} \cos \pi X \cos \pi Y \cos \pi Z > 0$$

$$\Rightarrow J_I + J_{II} > 0 \quad [19b]$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial X} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Y} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y^2} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Rightarrow J_{II}(J_I + J_{II}) > 0 \Rightarrow J_{II} > 0 \quad [20b]$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial X} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial X} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Y} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z \partial Y} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial X \partial Z} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Y \partial Z} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial Z^2} \end{vmatrix} > 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} J_I + J_{II} & 0 & 0 \\ 0 & J_{II} & 0 \\ 0 & 0 & J_{II} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Rightarrow (J_I + J_{II}) \cdot J_{II}^2 > 0 \quad [21b]$$

finalement, pour le vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$, la valeur propre λ_2 représente un minimum d'énergie si les constantes d'échange vérifient les conditions suivantes :

$$\lambda_2 = -2J_I - 8J_{II} :$$

$$J_{II} + J_I > 0$$

$$J_{II} > 0$$

Le vecteur propre correspondant à λ_2 vérifie :

$$\xi(\vec{k}, \mathbf{J}) \vec{v} = \lambda_2 \vec{v} \Rightarrow \begin{pmatrix} -2J_I & -8J_{II} \\ -8J_{II} & -2J_I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_I \\ v_{II} \end{pmatrix} = (-2J_I - 8J_{II}) \begin{pmatrix} v_I \\ v_{II} \end{pmatrix} \Rightarrow v_I = v_{II}$$

La valeur propre λ_2 représente un minimum d'énergie lorsque $(J_I + J_{II} > 0)$ et $(J_{II} > 0)$. L'ordre magnétique est alors ferromagnétique entre les deux ions Fe^{3+} présents dans la structure $BFe_2(P_2O_7)_2$.

Les deux valeurs propres λ_1 et λ_2 définissent les domaines 1 et 2 (voir figure 1.12) du diagramme de phase magnétique du système $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Les conditions [16], [17] et [18] peuvent s'écrire sous forme d'ensembles de régions à l'intérieur de la zone de Brillouin (ZB)

$$[16] : A = \{ (0YZ); (XYZ) / J_I \cos \pi X \mp J_{II} \cos \pi Y \cos \pi Z \}$$

$$[17] : B = \{ (\frac{1}{2}YZ); (X0Z); (XY \frac{1}{2}) \}$$

$$[18] : C = \{ (\frac{1}{2}YZ); (X \frac{1}{2}Z); (XY0) \}$$

L'intersection de ces ensembles donne les régions de la ZB dans lesquelles des structures 3D sont éventuellement possibles.

$$A \cap B \cap C = \{ (000); (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}); (\frac{1}{2} YZ) \} \text{ avec } \cos \pi Y \cos \pi Z = 0$$

L'équation [13] donne l'énergie magnétique en fonction du vecteur \vec{k} et des intégrales d'échange. Nous constatons que l'énergie est dégénérée pour les vecteurs de la forme $(0 \frac{1}{2} Z)$ et $(\frac{1}{2} YZ)$; en effet :

$$\lambda(0 \frac{1}{2} Z) = -2J_I = \lambda(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$\lambda(\frac{1}{2} YZ) = 2J_I$$

La non-dépendance de Z et de Y, Z dans les deux cas fait qu'on obtient des surfaces d'énergie constante sans point minimum stable.

Seulement le vecteur $\vec{k}(0,0,0)$ avec une énergie $\lambda(0,0,0) = -2J_I \pm 8J_{II}$ donne les deux régions 1 et 2 (antiferro et ferromagnétique) déjà étudiées. La région 3, définie par les équations $J_I < 0$ et $J_I < -|J_{II}|$, est donc une région de désordre magnétique.

Le système adopte la structure magnétique définie par le vecteur de propagation nul et un couplage antiferromagnétique des moments des deux cations Fe^{3+} . Cette configuration implique que l'énergie est minimale pour la solution λ_1 , et impose aux constantes d'échange J_I et J_{II} de respecter les contraintes suivantes : $(J_I - J_{II} > 0)$ et $(J_{II} < 0)$. Ces résultats sont résumés sur la figure 1.12. Ce diagramme de phase magnétique est reproduit par le programme ENERMAG.

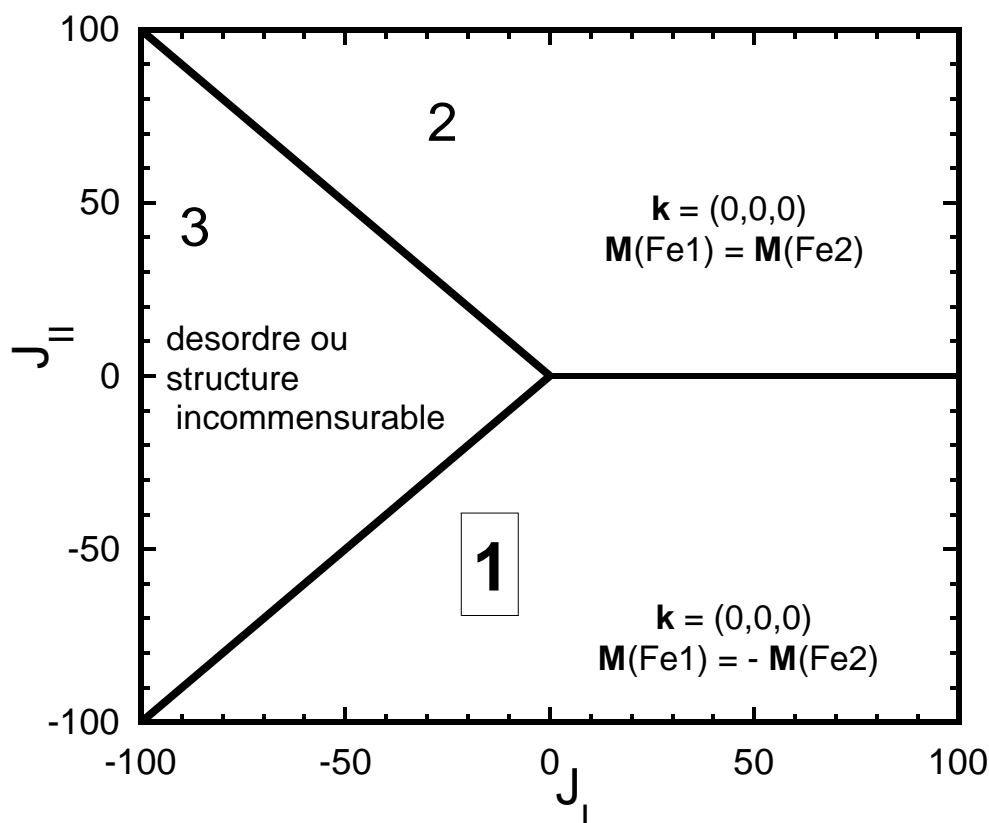


Figure 1.12 : $BFe_2(P_2O_7)_2$: diagramme de phase magnétique; Interactions considérées dans un rayon de 6.5 Å. Groupement des interactions Fe-Fe : d'un même site cristallographique ($J_I = J_1 = J_2$); et entre deux sites cristallographiques différents ($J_{II} = J_3 = J_4 = J_5 = J_6$). Le système s'ordonne suivant la structure numérotée 1.

6. CONCLUSION

Nous avons étudié dans cette partie, les composés $BFe_2(P_2O_7)_2$ (B : Sr et Pb). Les mesures de diffraction de neutrons à température ambiante ont permis de confirmer la structure cristalline déterminée par A. Bouffessi et al. sur monocristal. Nous avons déterminé grâce à la diffraction de neutrons sur poudre, à basse température, la structure magnétique (invariante en fonction du cation B^{2+}) de ces deux composés. La maille magnétique conserve les dimensions de la maille nucléaire. Nous n'avons pas observé de modification, dans les chemins d'interaction entre les cations Fe^{3+} , due à la substitution du strontium (Sr^{2+}) par le plomb (Pb^{2+}). Il est vrai que les rayons ioniques des cations Sr^{2+} et Pb^{2+} placés dans un polyèdre à huit sommets, sont comparables. La structure magnétique est colinéaire, et le moment des cations se trouve dans le plan (001).

Les températures de Néel, déduites de l'évolution des moments magnétiques en fonction de la température, sont voisines pour les deux composés ; 27 (1) K (Pb) et 30 (1) K (Sr). Dans le cas de $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, T_N correspondant à la valeur donnée par la mesure de susceptibilité magnétique.

Les interactions d'échange magnétique sont exclusivement des interactions de type super-superéchange. L'observation de la topologie de $\text{BFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ fait ressortir six interactions magnétiques. Les cations Fe^{3+} sont dans des réseaux triangulaires déformés. La présence de deux cations magnétiques dans la maille et la répartition des six interactions répertoriées en deux groupes nous ont permis de déterminer analytiquement le diagramme de phase magnétique en minimisant l'expression de l'énergie du système. Ce calcul combiné au modèle de structure magnétique montrent que la constante d'interaction entre deux sites cristallographiques différents, J_{II} , est négative et reste supérieure, en valeur absolue, à la valeur de constante d'échange J_I entre deux cations placés dans un même site cristallin et distants du côté a de la maille. Si les interactions sont antiferromagnétiques, il semble surprenant que $|J_I| < |J_{II}|$ alors que la distance présente un écart supérieur à 0.5 Å. L'orientation de deux octaèdres FeO_6 en interaction le long de a est identique. On constate aussi que tous les anions O^{2-} sont dans un plan incliné. Malgré le super-superéchange, l'interaction est similaire à celle qu'on aurait si les deux octaèdres étaient unis par une arête : orbitales orthogonales (90°) donc interaction plus faible que les interactions entre orbitales formant des angles plus ouverts ($\sim 180^\circ$). Alors, si $J_I > 0$ et $J_{II} < 0$, la structure magnétique observée correspond au minimum d'énergie, On pourrait observer la structure antiferromagnétique tout en gardant $J_I < 0$ mais avec $J_I > J_{II}$ c'est à dire $|J_I| < |J_{II}|$. Le diagramme de phases établi est parfaitement reproduit par ENERMAG.

REFERENCES

- 1 A. Boutfessi and A. Boukhari ; Acta Cryst. (1995), C51, 346-348.
- 2 A. Boutfessi, A. Boukhari and E. M. Holt ; Acta Cryst. (1996). C52, 1594-1597.
- 3 International Tables for Crystallography, T. Hahn, V. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1983.
- 4 R. D. Shannon, Acta Cryst. (1976). A 32, 751.

- 5 Selected topics in Solid State Physics. Volume VIII Experimental Magnetochemistry Non metallic magnetic materials. Appendix 1 (p. 485) : Definitions and conversions of units. Michael M. Schieber. E. P. Wohlfarth. North-Holland Published Company. (1967).
- 6 Hok Nam Ng and Crispin Calvo ; Can. J. Chem. (1975) Vol. 53, 2064-2067.
- 7 P. D. Battle, A. K. Cheetham, C. Gleitzer, W.T.A. Harrison, G.J. Long and G. Longworth ; J. Phys. Solid State Phys. (1982) 15 L919-L924.
- 8 I. D. Brown, Acta Cryst. (1992), B 48, 553-572
- 9 programme BONDSTR se basant sur la référence ⁸ J. Rodríguez-Carvajal, non publié.
- 10 C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, troisième édition, Dunod, Paris 1972.
- 11 Programme BRILLOUIN, F. Bourée, non publié.

CHAPITRE 2

STRUCTURES CRISTALLINES, STRUCTURES MAGNETIQUES, INTERACTIONS d'ECHANGE dans les COMPOSES $M^{II}Fe^{III}PO_5$ (M = Fe, Co, Ni et Cu)

1. INTRODUCTION

La famille $M^{II}Fe^{III}PO_5$ (M = Fe, Co, Ni et Cu) présente une bonne diversité de substitutions d'éléments métalliques, de configuration électronique variant de $3d^6$ à $3d^9$, dans un même site cristallographique (M^{2+})¹⁻³. Les composés $MFePO_5$ (M = Co, Ni et Cu) sont isotypes de la phase α - Fe_2PO_5 ¹⁻³. Fe_2PO_5 existe sous deux formes cristallographiques connues. La phase β ⁴⁻⁶ stable à basse température, quadratique, de groupe d'espace $I4_1/amd$, $a=5.298$ (1) Å, $c=12.087$ (3) Å, $Z = 4$ ⁴. Au-dessus de 800 °C une transition irréversible de la phase β en phase α se produit.

1.1 Description de la structure α - Fe_2PO_5

La structure de la phase α a été étudiée par A. Modaressi et al.¹ et par J. K. Warner et al.^{6-6'}. L'étude rayons X sur monocristal de α - Fe_2PO_5 ¹ indique un composé orthorhombique ($Pnma$) de paramètres cristallins $a=7.378$ (1) Å, $b=6.445$ (3) Å et $c=7.471$ (1) Å, $Z = 4$, les positions atomiques et facteurs d'agitation thermique sont présentés dans la section 3.2.1. Les atomes de fer sont dans des octaèdres déformés. Dans le site (4a) le fer (2^+) occupe un centre de symétrie. Les octaèdres ($Fe^{2+}O_6$) correspondants partagent des arêtes et forment des files (ou rubans) parallèles à l'axe \bar{b} . Dans le site (4c), le fer (3^+) se trouve sur un miroir perpendiculaire à la direction \bar{b} ; deux des atomes d'oxygène qui l'entourent sont à une distance relativement grande et appartiennent également à l'octaèdre centré sur le site (4a). Les deux types d'octaèdres partagent une

face commune. Ces octaèdres ($M^{II}O_6$), accolés par une arête, partagent une face avec deux octaèdres ($Fe^{III}O_6$) différents. L'ensemble forme des chaînes en zigzag qui s'allongent selon la direction \vec{b} de la maille orthorhombique, voir figure 2.1. Le phosphore est au centre de tétraèdres PO_4 . Les octaèdres ($Fe^{III}O_6$) sont liés des deux cotés, alternativement, aux rubans ($Fe^{II}O_6$) et aux tétraèdres de phosphore (PO_4)^{1, 6}. L'enchaînement des polyèdres est illustré sur la figure 2.1. Dans α - Fe_2PO_5 , deux atomes d'oxygène appartenant aux octaèdres $Fe^{2+}O_6$ se déplacent en direction de Fe^{3+} pour faire passer sa coordination de 4 à 6 avec des distances $Fe^{3+}-O^{2-}$ relativement longues (tableau 2.3).

Les composés $MFePO_5$ (M : Co, Ni et Cu) sont isotypes de la phase α - Fe_2PO_5 ¹⁻³. Ils s'indexent dans le groupe $Pnma$ avec pour paramètres de mailles (a : 7.337, 7.174, 7.151 ; b : 6.410, 6.391, 6.390 ; et c : 7.477, 7.482, 7.505 Å ; pour Co, Ni et Cu à 300K)²⁻³. Le groupement PO_4 est régulier, le phosphore occupe un seul site cristallographique et les distances P-O sont régulières.

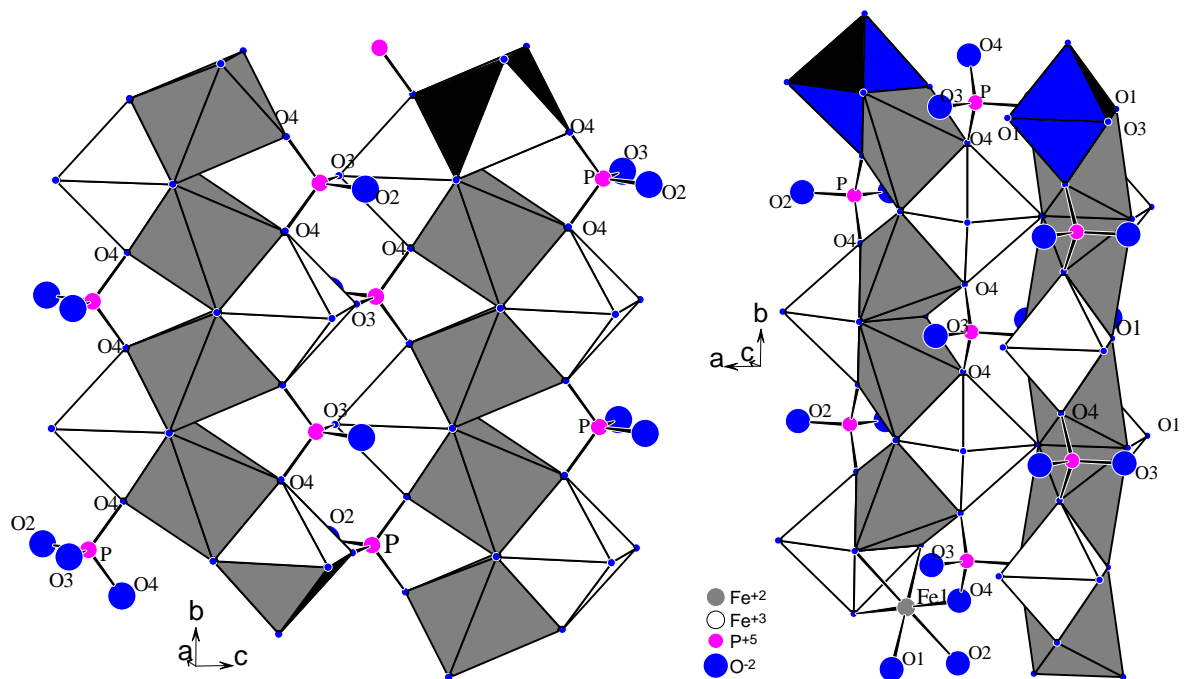


Figure 2.1 : Phosphate de fer de valence mixte α - Fe_2PO_5 ($Fe^{2+}Fe^{3+}PO_5$) ; enchaînement des polyèdres ($Fe^{II}O_6$) et ($Fe^{III}O_6$) dans le composé α - Fe_2PO_5 .

1.2 Propriétés magnétiques

α -Fe₂PO₅ présente un comportement antiferromagnétique en dessous de 250 K¹. M. Touaiher et al. indiquent un comportement antiferromagnétique, des composés MFePO₅ (M = Ni et Cu)²⁻³, basé sur des mesures de susceptibilité magnétique, figure 2.2. Le composé CoFePO₅³ a un comportement antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique figure 2.3. La constante de Curie et les températures de Curie paramagnétique et de Néel sont reportées dans le tableau 2.1. Nous avons programmé les expériences de diffraction de neutrons sur poudre, sur les composés MFePO₅ (M= Co, Ni et Cu), sur la base de ces données.

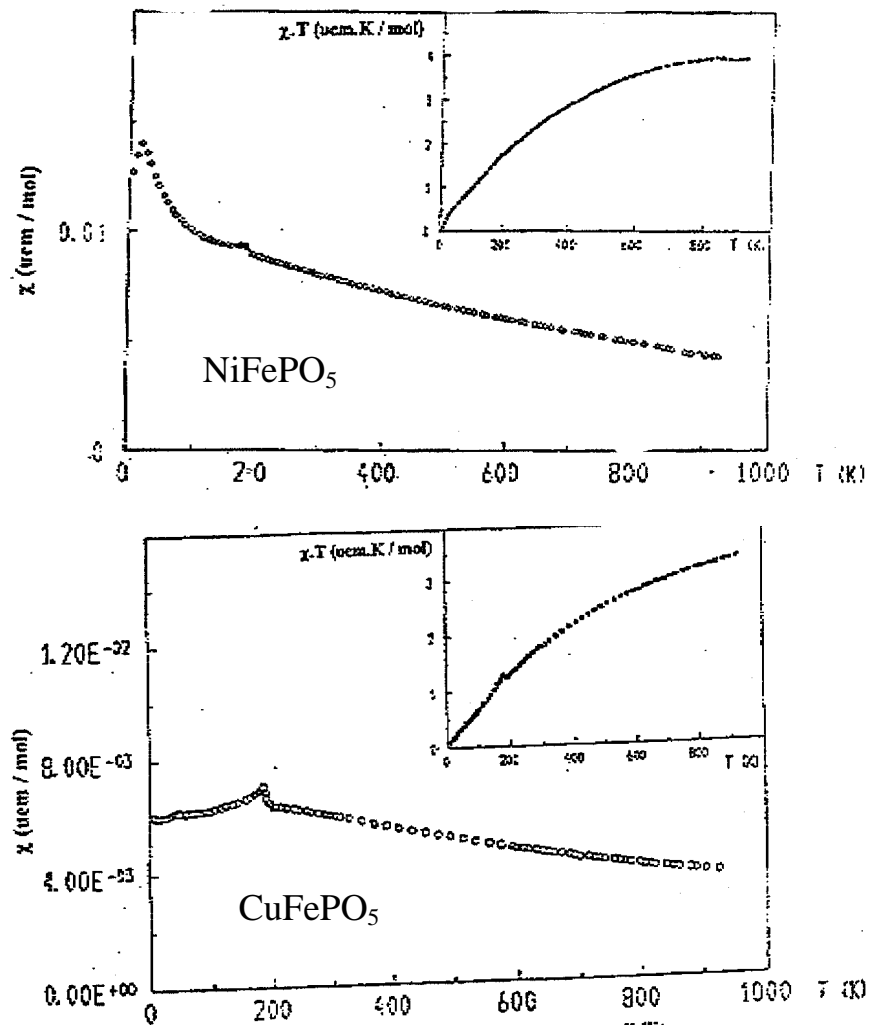


Figure 2.2 : Courbes de dépendance en température de la susceptibilité magnétique et du produit susceptibilité température pour les composés NiFePO₅ et CuFePO₅²⁻³.

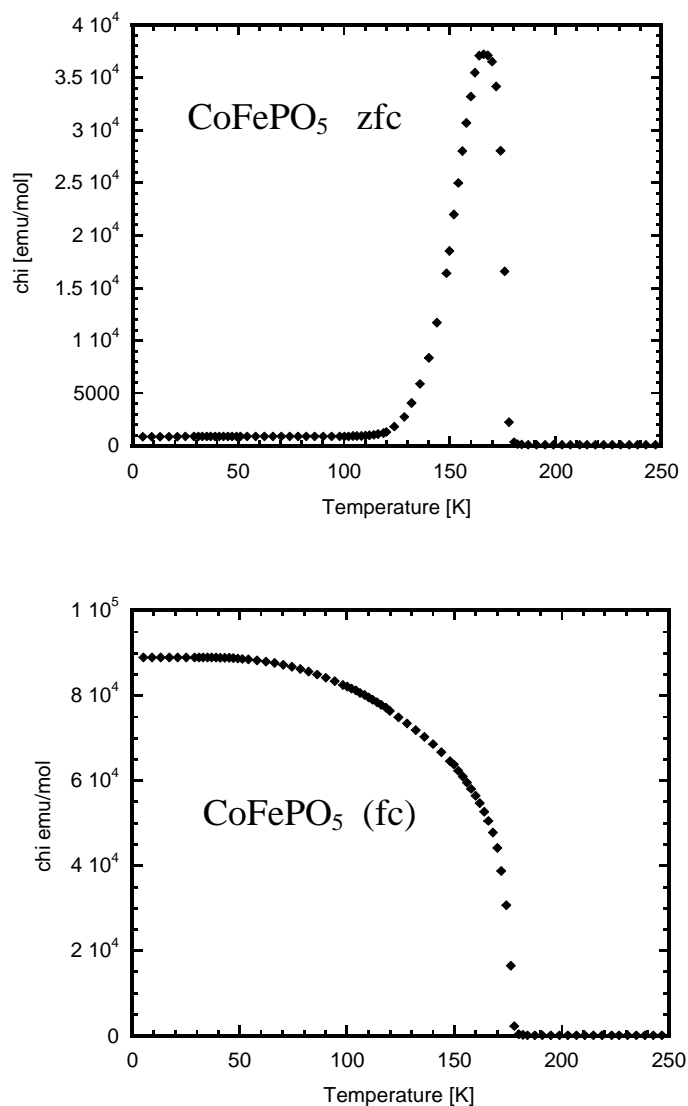


Figure 2.3 : Courbes de dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour le composé CoFePO_5 : refroidissement à champ nul (zfc) et refroidissement sous champ magnétique (fc), 100 Gauss.

Tableau 2.1 : Températures de Curie paramagnétique, de Néel et constante de Curie des différents composés MFePO_5 (M= Fe, Co, Ni et Cu):

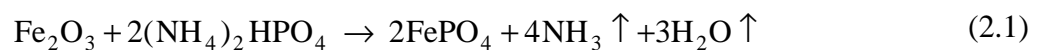
Composé	θ_p [K]	C_{exp} [uem K/mol]	$C_{\text{cal}} (L=0)$ [uem K/mol]	Température de Néel T_N [K]
Fe_2PO_5 ¹	-350	7.12	7.38 ($L(\text{Fe}^{\text{II}}) ? 0$)	250
CoFePO_5 ³	-200	6.80	6.25	165
NiFePO_5 ²	-540	7.14	5.38	176
CuFePO_5 ²	-650	5.98	4.75	182

Les interactions magnétiques dans $MFePO_5$ (Co, Ni, Cu) sont à caractère covalent ²⁻³. Selon E. Chemseddine et col. ⁹ les interactions d'échange entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont ferromagnétiques dans $\alpha-Fe_2PO_5$. L'interaction d'échange intra-chaîne ⁹ (entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} premiers voisins) est prédominante, positive et égale à 32.51 cm^{-1} pour des valeurs du facteur g telles que $g(Fe^{2+})=3.63$ et $g(Fe^{3+})=2.06$.

Les mesures de résonance paramagnétique électronique ³ indiquent que le composé $CoFePO_5$ ne possède pas d'éclatement électronique à champ nul. Les trois électrons célibataires de l'ion Co^{2+} , sont dans une distribution d'état de haut spin à 4 K ³. Co^{2+} présente une forte anisotropie de la valeur de g ($g_{//} = 6.42$ et $g_{\perp} = 1.43$) due à la combinaison du couplage spin orbite et à une distorsion du site octaédrique de Co^{2+} . Le décalage important entre les températures paramagnétiques de Curie et les températures de Néel indique une frustration magnétique, dans les systèmes $MFePO_5$, plus prononcée dans les cas du nickel et du cuivre.

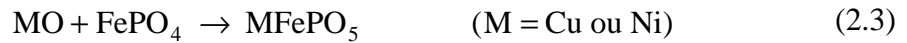
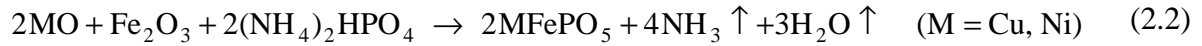
2. PREPARATION des POUDRES $MFePO_5$ (M : Co, Ni, Cu)

La participation effective à la fabrication des échantillons poudre de la famille $MFePO_5$ (M : Co, Ni, Cu) au sein du service de cristallogénèse du LLB a constitué un volet important de ce travail. Les synthèses ont été réalisées à l'état solide à partir de réactifs commerciaux de haute pureté : oxydes NiO, CuO, Fe_2O_3 , Co_3O_4 , carbonate $CoCO_3$, et phosphate diammonique $(NH_4)_2HPO_4$. Nous avons tout d'abord préparé le phosphate de fer, de formule $FePO_4$, pour l'utiliser dans la synthèse des composés $MFePO_5$ (M= Co, Ni et Cu) recherchés. La synthèse de $FePO_4$ a été obtenue selon la réaction (2.1) :



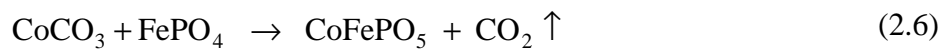
Le mélange de réactifs placé dans une nacelle en alumine a subi plusieurs traitements thermiques, à des températures croissantes, alternés avec des étapes de broyage et d'homogénéisation intensifs pour être finalement recuit à 800°C pendant 24 h. La poudre $FePO_4$ est de couleur sable.

$MFePO_5$ (M= Ni, Cu) ont chacun été préparés d'après les réactions suivantes :



Les mélanges en quantités stœchiométriques sont homogénéisés et broyés. Ils ont subi plusieurs traitements thermiques, à des températures croissantes, entrecoupés de broyages pour assurer leur homogénéité et favoriser la diffusion à l'état solide. Ils ont finalement été portés à la température de synthèse de 950°C et 850°C pour les composés au nickel et au cuivre, pendant environ deux jours dans un creuset en platine. Une trempe à l'air est effectuée en fin de recuit. Les poudres d'oxyphosphates NiFePO₅ et CuFePO₅ sont de couleurs brune et jaune ocre.

Le composé CoFePO₅ a été obtenu par les trois réactions suivantes :

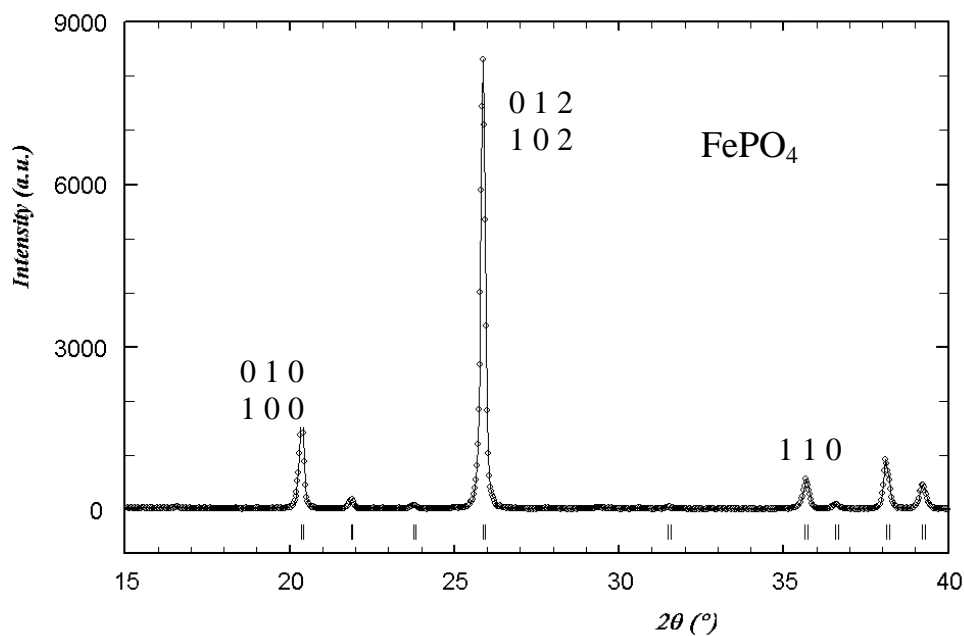


Il a subi le même traitement que les deux autres composés. Sa température de synthèse est 1000°C, sa couleur gris anthracite.

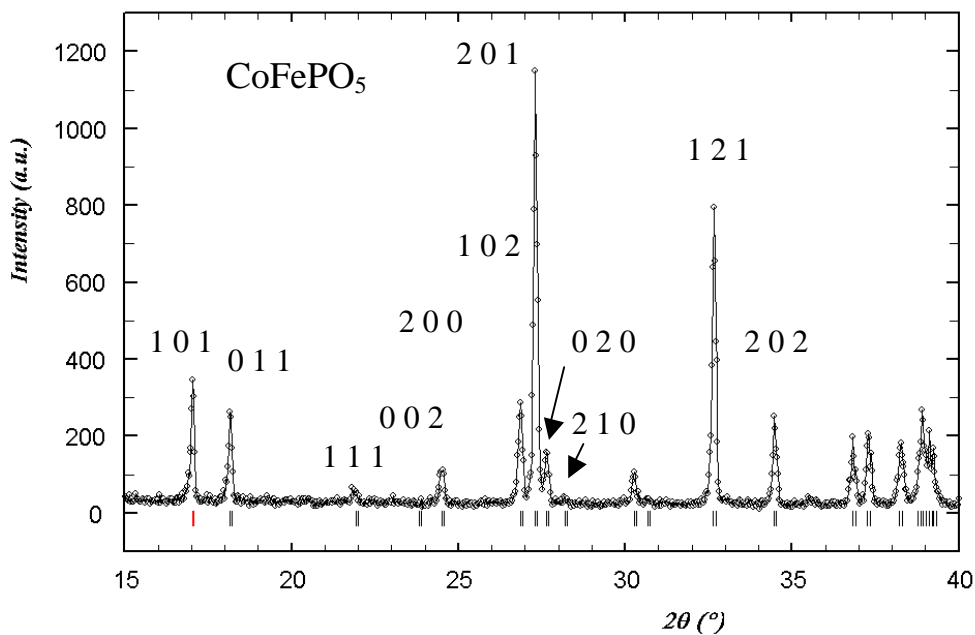
Les phases ainsi préparées ont été contrôlées par diffraction de rayons X sur un diffractomètre Philips PW 1730 pour s'assurer d'un bon degré de pureté. La longueur d'onde du rayonnement X est celle du doublet K_α du cuivre $I_1=1.5407 \text{ \AA}$ et $I_2=1.5444 \text{ \AA}$ dans une proportion $I(I_2)/I(I_1)=0.507$. Les diagrammes de rayons X collectés sont présentés (figure 2.4) pour les composés FePO₄, CoFePO₅, NiFePO₅ et CuFePO₅. Les phases synthétisées sont bien celles recherchées puisque ces diffractogrammes ne laissent apparaître aucune phase parasite.

Les diffractogrammes X sont similaires pour un même composé préparé par les différentes méthodes. Pour satisfaire des contraintes de quantité de poudre et de temps, nous avons étudié par diffraction de neutrons les échantillons obtenus par la réaction (2.3) dans le cas du nickel et du cuivre ; et par la réaction (2.5) dans le cas du cobalt.

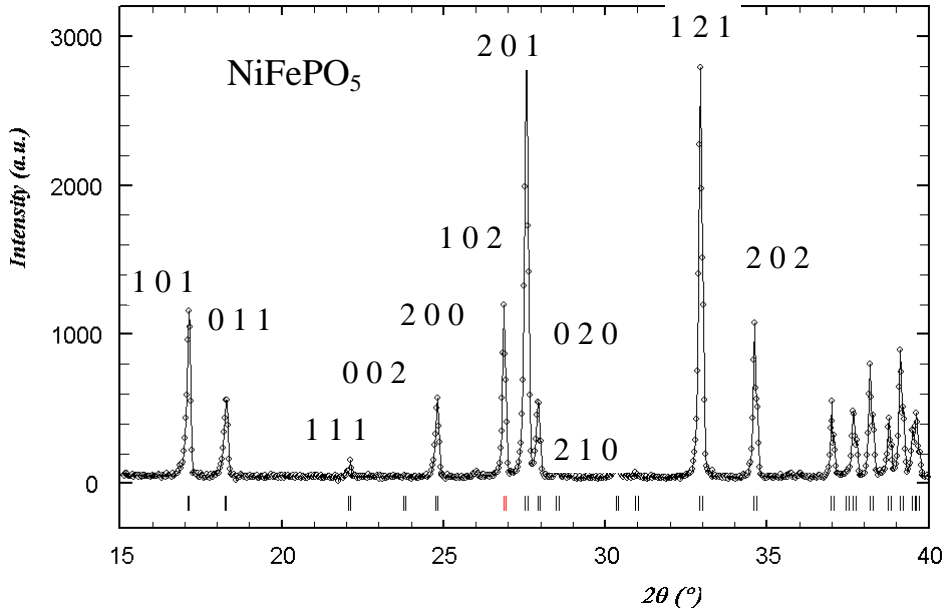
De nombreuses tentatives de substitution d'un élément non magnétique à l'un des éléments de transition n'ont pu aboutir. Nous avons tenté sans succès d'autres substitutions de l'élément M et de Fe^{3+} (M^{II} : Cu, Ni, Zn ; et M^{III} : Fe, Al ; Ga).



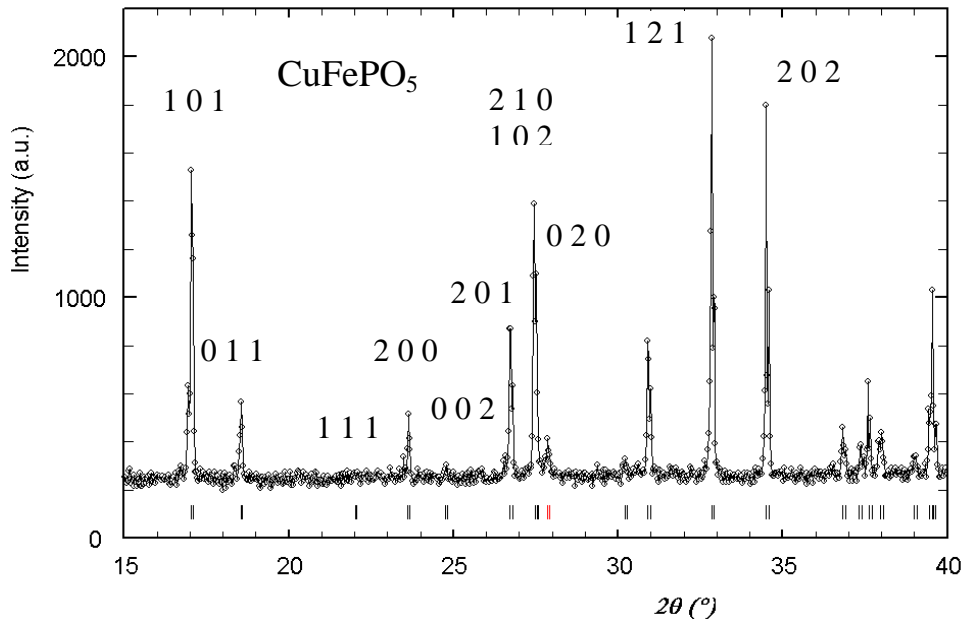
2.4-a



2.4-b



2.4-c



2.4-d

Figure 2.4 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre des composés FePO_4 et MFePO_5 (M : Co, Ni et Cu) ($\mathbf{I}_1=1.5407 \text{ \AA}$, $\mathbf{I}_2=1.5444 \text{ \AA}$ avec $I(\mathbf{I}_2)/I(\mathbf{I}_1)=0.507$) à température ambiante.

3. DIFFRACTION de NEUTRONS sur POUDRE

3.1 Mesures

Les expériences de diffraction de neutrons (annexe 1) sur poudre ont été réalisées sur les diffractomètres poudre haute résolution G4-2 (longueur d'onde utilisée $\lambda = 2.34 \text{ \AA}$)

et 3T2 ($\lambda=1.22\text{\AA}$) et sur le diffractomètre deux axes à haut flux de neutrons G4-1 ($\lambda=2.43\text{\AA}$).

Une première mesure à la température ambiante est effectuée sur l'un des diffractomètres poudre haute résolution (G4-2 ou 3T2) pour chaque échantillon. Ce diagramme est utilisé pour affiner les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique. Les résultats de ces affinements sont présentés dans le tableau 2.2 et sur la figure 2.5. Une série de diagrammes a ensuite été mesurée pour chaque échantillon, sur le diffractomètre G4-1, dans une gamme de températures allant de 1.4 K au domaine paramagnétique du composé. Nous avons ainsi effectué des séries de mesures, présentées en section 3.2.2, dans la gamme 1.4-219 K pour le composé CoFePO_5 , 1.5-219 K, pour le composé NiFePO_5 , et 1.4-224 K, pour le composé CuFePO_5 . A basse température de nouvelles réflexions apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Elles représentent la diffraction magnétique des neutrons par les électrons périphériques des éléments de transition (Fe, Co, Ni et Cu présents dans les composés étudiés) qui donnent lieu à un ordre spatial à longue distance en dessous de la température d'ordre magnétique T_N .

Une fois les paramètres structuraux connus, par affinement de la phase paramagnétique, il reste à déterminer la structure magnétique de chaque composé. Une analyse de symétrie ¹⁰ permet de définir les modèles de structures magnétiques possibles pour la structure cristalline concernée. L'affinement de ces modèles est effectué par la méthode de Rietveld ¹¹ en utilisant le programme FullProf ¹² (annexe 2). L'affinement des différentes structures possibles a permis de déterminer le modèle de structure magnétique adapté à chaque cas.

3.2 Résultats

3.2.1 Mesures à température ambiante

Les résultats d'affinement des diagrammes (figures 2.5) de diffraction de neutrons sur poudre à température ambiante des échantillons MFePO_5 (M= Co, Ni et Cu) sont présentés dans le tableau 2.2. Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été déterminés avec un bon niveau de confiance pour les trois composés.

Tableau 2.2 : Résultats des affinements des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre des composés MFePO₅ (M= Co, Ni et Cu) mesurés à température ambiante ; et données de la littérature α -Fe₂PO₅ :

a-Fe₂PO₅¹		CoFePO₅				NiFePO₅				CuFePO₅							
PARAMETRES DE MAILLE																	
Groupe d'espace		<i>Pnma</i> (N° 62)				<i>Pnma</i> (N° 62)				<i>Pnma</i> (N° 62)				<i>Pnma</i> (N° 62)			
a (Å)		7.378 (1)				7.2548 (2)				7.1875 (5)				7.5159 (4)			
b (Å)		6.445 (3)				6.4471 (2)				6.3918 (5)				6.3953 (3)			
c (Å)		7.471 (1)				7.4570 (2)				7.4840 (6)				7.1724 (4)			
Volume maille [Å ³]		355.25 (27)				348.74 (3)				343.82 (8)				344.75 (6)			
POSITIONS ATOMIQUES																	
Atome	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	
M <i>4a</i>	0	0	0	0.50 (1)	0	0	0	0.14 (6)	0	0	0	0.76 (5)	0	0	0	0.90 (6)	
Fe <i>4c</i>	0.1563 (1)	¼	0.7123 (1)	0.43 (1)	0.1502 (2)	¼	0.7112 (2)	0.53 (2)	0.1443 (3)	¼	0.7074 (3)	0.42 (6)	0.1734 (3)	¼	0.7125 (3)	0.55 (6)	
P <i>4c</i>	0.3784 (2)	¼	0.1296 (2)	0.29 (2)	0.3760 (3)	¼	0.1359 (3)	0.51 (3)	0.3719 (6)	¼	0.1425 (6)	0.87 (8)	0.3885 (5)	¼	0.1312 (5)	0.47 (7)	
O1 <i>4c</i>	0.4018 (4)	¼	0.6422 (5)	0.51 (5)	0.4001 (3)	¼	0.6470 (3)	0.67 (3)	0.3989 (5)	¼	0.6459 (5)	0.66 (8)	0.4114 (5)	¼	0.6306 (5)	0.87 (7)	
O2 <i>4c</i>	0.2104 (5)	¼	0.0051(11)	0.62 (5)	0.2036 (3)	¼	0.0158 (3)	0.72 (4)	0.1942 (5)	¼	0.0253 (5)	0.60 (8)	0.2306 (4)	¼	0.9967 (5)	0.78 (8)	
O3 <i>4c</i>	0.0520 (5)	¼	0.4772 (5)	0.81 (6)	0.0503 (3)	¼	0.4757 (3)	0.90 (4)	0.0436 (5)	¼	0.4728 (5)	0.95 (9)	0.0656 (4)	¼	0.4710 (4)	0.94 (8)	
O4 <i>8d</i>	0.3682 (3)	0.0597 (3)	0.2522 (3)	0.60 (3)	0.3687 (2)	0.0582 (2)	0.2582 (2)	0.70 (2)	0.3677 (4)	0.0568 (3)	0.2633 (3)	0.85 (6)	0.3749 (3)	0.0563 (3)	0.2590 (3)	0.58 (5)	
CONDITIONS DE L'AFFINEMENT																	
Région affinée		[6.1° 108.4°]				[18.0°; 144.5°]				[20.0°; 161.7°]							
Longueur d'onde neutrons		1.225 Å				2.343 Å				2.343 Å							
Nombre de réflexions		458				108				123							
Paramètres structuraux		20				20				20							
Facteur R-Bragg (%)		4.1				4.0				2.5							
χ^2 (contribution de Bragg)		7.0				6.7				6.7							

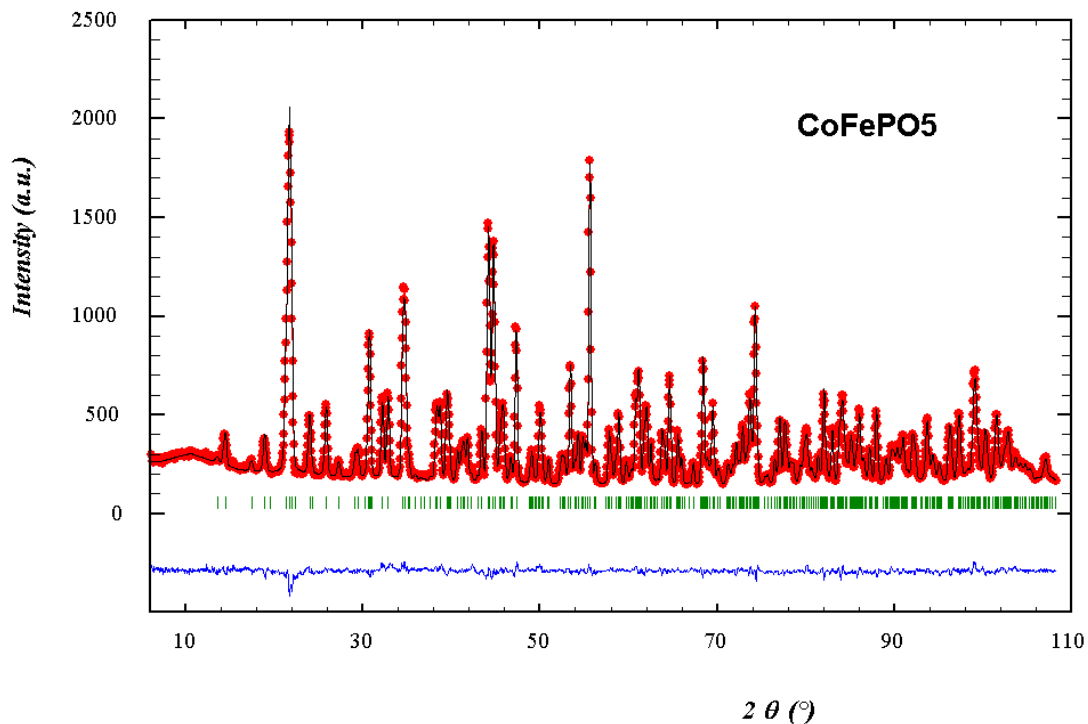


Figure 2.5-a : Diagramme de diffraction de neutrons par le composé CoFePO_5 poudre à température ambiante ($3\text{T}2$, $\lambda=1.225 \text{ \AA}$): points expérimentaux, diagramme calculé (ligne continue), position des pics et différence. Apparaît à bas angles de diffraction une contribution d'ordre à courte distance.

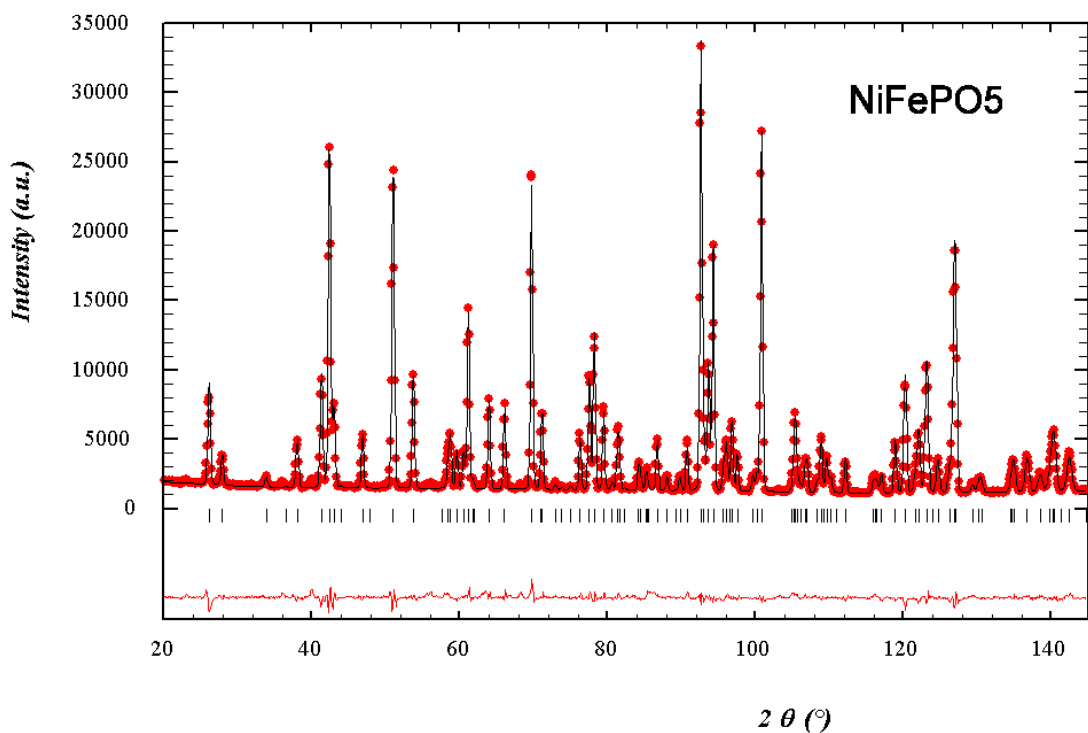


Figure 2.5-b : Diagramme de diffraction de neutrons par le composé NiFePO_5 poudre à température ambiante ($\text{G}4\text{-}2$, $\lambda=2.343 \text{ \AA}$): points expérimentaux, diagramme calculé (ligne continue) position des pics et courbe différence.

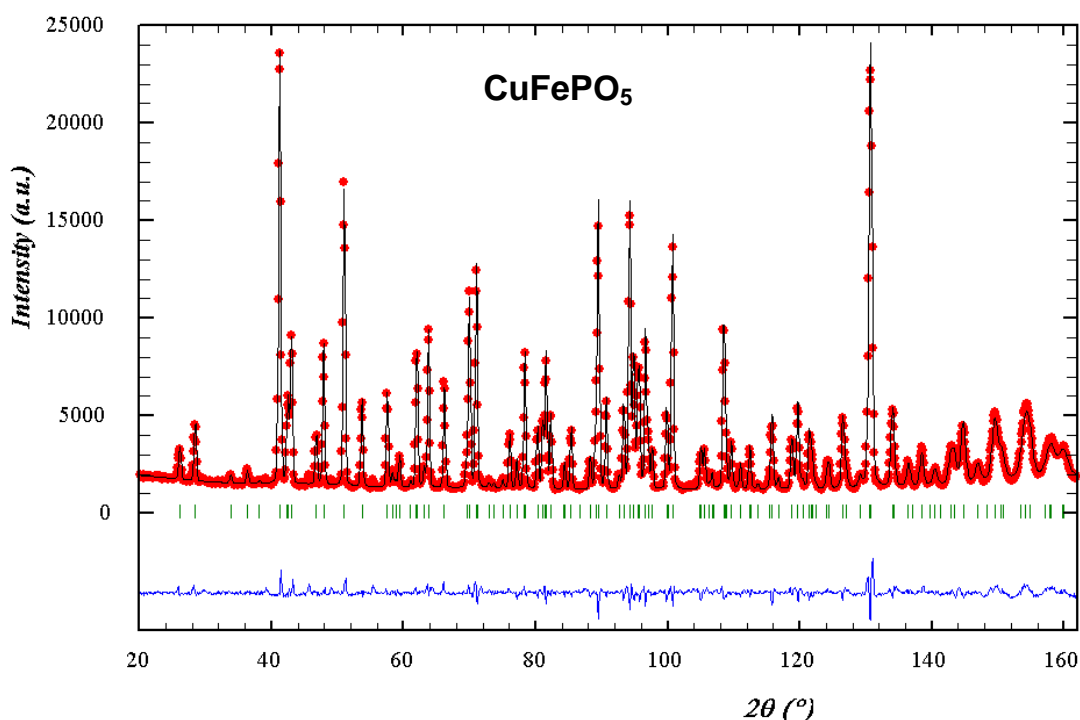


Figure 2.5-c : Diagramme de diffraction de neutrons par le composé CuFePO_5 poudre à température ambiante (G4-2, $\lambda=2.343 \text{ \AA}$): points expérimentaux, diagramme calculé (ligne continue) position des pics et différence.

Le domaine exploré dans l'espace réciproque, par G4-2, [1.5 \AA^{-1} ; 5.5 \AA^{-1}], est réduit par rapport à celui exploré par 3T2, [0.5 \AA^{-1} ; 8.5 \AA^{-1}], alors que le nombre de paramètres structuraux affinés reste le même d'un diagramme à l'autre. Le nombre de réflexions traité pour CoFePO_5 (3T2) est 458 contre 108 et 123 pour NiFePO_5 et CuFePO_5 (G4-2).

Ces résultats confirment l'isotypie avec la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{PO}_5$. Les octaèdres $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ sont disposés en rubans et partagent une arête (figures 2.1 et 2.6). Les octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ sont reliés (de part et d'autre) aux rubans $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ et aux tétraèdres PO_4 alternativement. L'ensemble forme des chaînes d'octaèdres suivant la direction \vec{b} de la maille (figures 2.1 et 2.6).

La comparaison de la géométrie des sites équivalents dans les composés MFePO_5 (M=Fe, Co, Ni et Cu) montre que l'octaèdre entourant l'ion Ni^{2+} est le plus régulier tandis que l'octaèdre entourant l'ion Cu^{2+} est le plus distordu (figure 2.6). Cette distorsion s'explique par l'effet Jahn-Teller¹². D'autre part, l'octaèdre Fe^{3+}O_6 présente la plus forte distorsion du site dans le composé NiFePO_5 .

Tableau 2.3 : Longueurs de liaisons et coordinence des éléments Fe, Co, Ni, Cu et P dans les composés $MFePO_5$ ($M=Fe, Co, Ni$ et Cu)⁷ : La distorsion d'un polyèdre BO_N de distance moyenne $\langle d \rangle$, est calculée par la formule $\Delta = (1/N) \sum_{n=1,N} \{ (d_n - \langle d \rangle) / \langle d \rangle \}^2$. Rayon ionique $O^{2-} = 1.4 \text{ \AA}$ ⁸.

Composé	$\alpha\text{-FeFePO}_5$ ¹		$CoFePO_5$		$NiFePO_5$		$CuFePO_5$	
Liaison	Distance(Å)	Valence	Distance(Å)	valence	Distance(Å)	valence	Distance(Å)	Valence
M-O1	2.061 (2)	0.413 (3)	2.079 (1)	0.352 (1)	2.067 (3)	0.327 (2)	1.969 (2)	0.456 (2)
M-O1	2.061 (2)	0.413 (3)	2.079 (1)	0.352 (1)	2.067 (3)	0.327 (2)	1.969 (2)	0.456 (2)
M-O2	2.237 (2)	0.256 (2)	2.188 (2)	0.262 (1)	2.130 (3)	0.276 (2)	2.358 (2)	0.160 (1)
M-O2	2.237 (2)	0.256 (2)	2.188 (2)	0.262 (1)	2.130 (3)	0.276 (2)	2.358 (2)	0.160 (1)
M-O4	2.126 (2)	0.346 (2)	2.066 (2)	0.364 (1)	2.043 (3)	0.350 (2)	2.001 (2)	0.419 (2)
M-O4	2.126 (2)	0.346 (2)	2.066 (2)	0.364 (1)	2.043 (3)	0.350 (2)	2.001 (2)	0.419 (2)
$R(O^{2-})+R(M^{2+})$ [Å] ⁸	2.18		2.145		2.09		2.13	
Distance moyenne	2.141 (2)		2.111 (2)		2.080 (3)		2.109 (2)	
Distorsion	$11.546 \cdot 10^{-4}$		$6.698 \cdot 10^{-4}$		$3.124 \cdot 10^{-4}$		$69.787 \cdot 10^{-4}$	
Valence somme	2.03 (1)		1.95 (1)		1.91 (1)		2.07 (1)	
Fe ^{III} -O1	1.885 (3)	0.710 (6)	1.878 (2)	0.724 (4)	1.887 (4)	0.708 (8)	1.883 (4)	0.716 (6)
Fe ^{III} -O1	2.170 (3)	0.330 (3)	2.097 (2)	0.401 (2)	2.079 (4)	0.422 (4)	2.267 (4)	0.253 (2)
Fe ^{III} -O2	2.223 (4)	0.285 (6)	2.304 (2)	0.229 (1)	2.406 (4)	0.174 (2)	2.085 (4)	0.414 (3)
Fe ^{III} -O3	1.917 (4)	0.651 (7)	1.901 (3)	0.682 (4)	1.899 (4)	0.685 (7)	1.911 (3)	0.663 (5)
Fe ^{III} -O4	2.026 (2)	0.486 (3)	2.023 (1)	0.489 (1)	2.006 (2)	0.513 (3)	2.020 (2)	0.493 (2)
Fe ^{III} -O4	2.026 (2)	0.486 (3)	2.023 (1)	0.489 (1)	2.006 (2)	0.513 (3)	2.020 (2)	0.493 (2)
$R(O^{2-})+R(Fe^{3+})$ [Å] ⁸	2.045		2.045		2.045		2.045	
Distance moyenne	2.041 (3)		2.038 (2)		2.047 (4)		2.031 (4)	
Distorsion	$35.892 \cdot 10^{-4}$		$47.826 \cdot 10^{-4}$		$71.956 \cdot 10^{-4}$		$38.423 \cdot 10^{-4}$	
Valence somme	2.95 (2)		3.01 (1)		3.01 (2)		3.03 (1)	
P-O2	1.550 (4)	1.20 (2)	1.538 (3)	1.24 (1)	1.549(6)	1.20(2)	1.530 (4)	1.27 (2)
P-O3	1.509 (4)	1.34 (2)	1.514 (3)	1.32 (1)	1.506(6)	1.35(2)	1.515 (4)	1.32 (2)
P-O4	1.533 (2)	1.26 (1)	1.542 (2)	1.22 (1)	1.532(4)	1.26(2)	1.545 (3)	1.21 (1)
P-O4	1.533 (2)	1.26 (1)	1.542 (2)	1.22 (1)	1.532(4)	1.26(2)	1.545 (3)	1.21 (1)
Distance moyenne	1.531 (2)		1.534 (2)		1.530 (3)		1.534 (2)	
Distorsion	$0.891 \cdot 10^{-4}$		$0.690 \cdot 10^{-4}$		$0.998 \cdot 10^{-4}$		$0.675 \cdot 10^{-4}$	
Valence somme	5.05 (3)		5.01 (2)		5.06 (3)		5.01 (3)	
M-Fe × 2	2.923 (1)		2.901 (1)		2.903 (2)		2.917 (2)	
M-Fe × 2	3.397 (2)		3.395 (1)		3.391 (2)		3.302 (2)	
M-M × 2	3.223 (2)		3.223 (1)		3.196 (1)		3.197 (1)	
Fe-Fe × 2	3.732 (2)		3.673 (2)		3.650 (4)		3.796 (3)	
M-P × 2	3.326 (2)		3.283 (2)		3.251 (4)		3.204 (3)	
M-P × 2	3.366 (2)		3.325 (2)		3.291 (4)		3.461 (3)	

Les sommes des valences des liaisons pour les ions P^V , Fe^{III} , M^{II} , sont proches ou égales aux valeurs 5, 3 et 2 prévues (tableau 2.3).

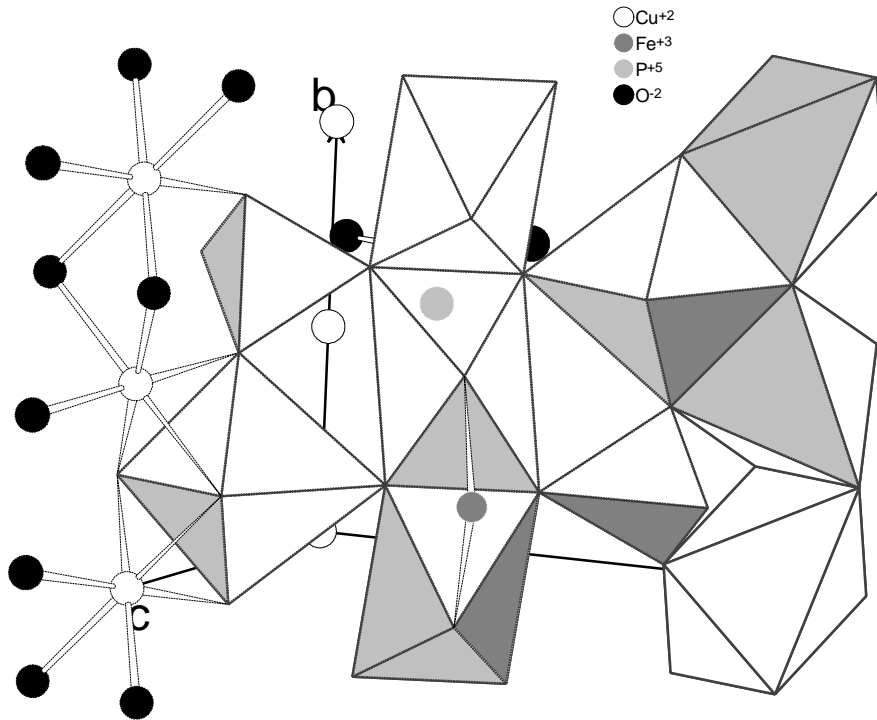


Figure 2.6 : $CuFePO_5$: représentation de la structure cristalline où apparaissent les octaèdres distordus centrés sur Cu^{2+} et Fe^{3+} .

3.2.2 Mesures à basse température : structures magnétiques

L'observation des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre, à basse température, des composés $MFePO_5$ ($M= Co, Ni$ et Cu) montre l'existence de réflexions non présentes sur les diagrammes mesurés à la température ambiante, figure 2.7. Ces raies apparaissent en dessous de 176 K, 190 K et 204 K respectivement pour les composés au Co, au Ni et au Cu. Leurs intensités augmentent au fur et à mesure que la température de mesure diminue. D'autres raies déjà présentes dans la phase paramagnétique voient leur intensité renforcée. Ces contributions sont dues à une mise en ordre particulière dans l'espace à trois dimensions des moments magnétiques portés par les éléments de transition présents dans les différentes matrices, soit les ions Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} .

Les réflexions magnétiques nouvelles s'indexent dans la même maille orthorhombique $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$ que les réflexions nucléaires pour les trois composés (Co, Cu et Ni) ; de telle sorte que l'ordre magnétique peut être décrit par un seul vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$. Les atomes magnétiques présents dans les mailles cristallographiques sont les ions M^{2+} (Co, Ni ou Cu) et Fe^{3+} . Ces éléments sont en positions de Wyckoff $4a$ (M) et $4c$ (Fe) dans la maille élémentaire du groupe d'espace $Pnma$ (n°62¹⁴). La maille cristalline contient quatre cations M^{2+} et quatre cations Fe^{3+} . La structure magnétique a été déterminée en testant les différentes fonctions de base des représentations irréductibles du groupe d'espace $Pnma$ pour le vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$ données tableau 2.4 (Bertaut¹⁰).

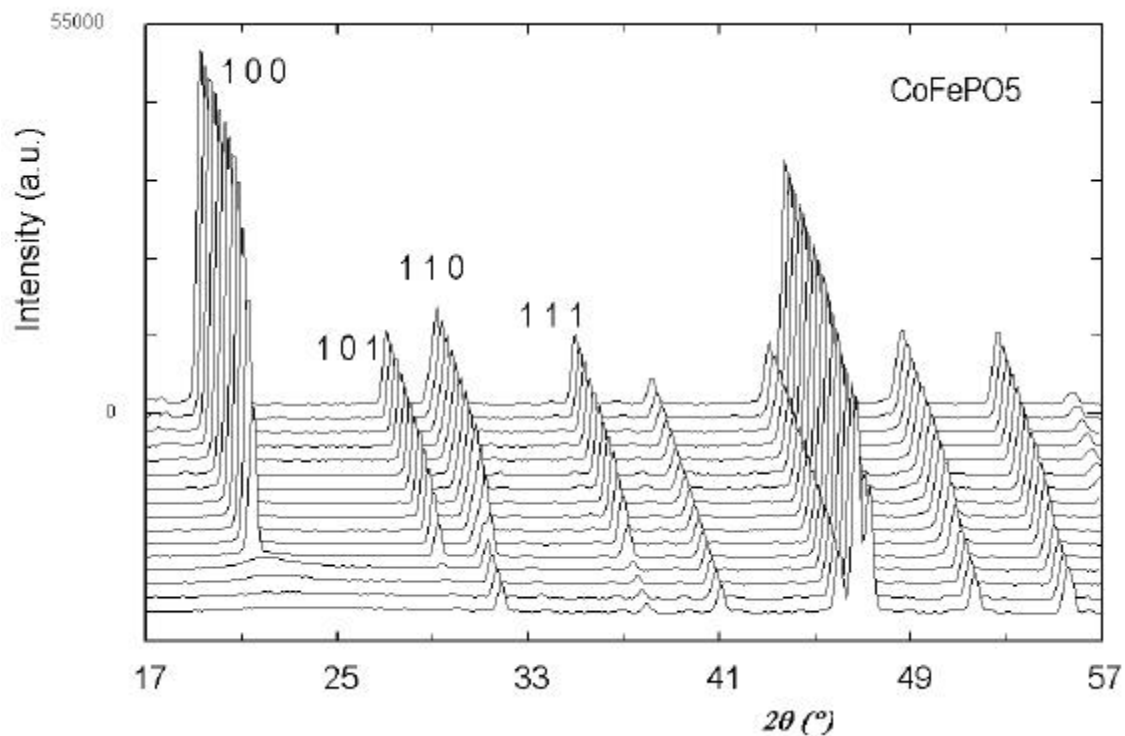


Figure 2.7-a : Evolution en température du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre du composé $CoFePO_5$ (G4-1, $\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$, $T = 1.4 ; 10 ; 20 ; 25 ; 29.5 ; 36 ; 39 ; 49 ; 69 ; 99 ; 129 ; 159 ; 176 ; 189 ; 209$ et 219 K).

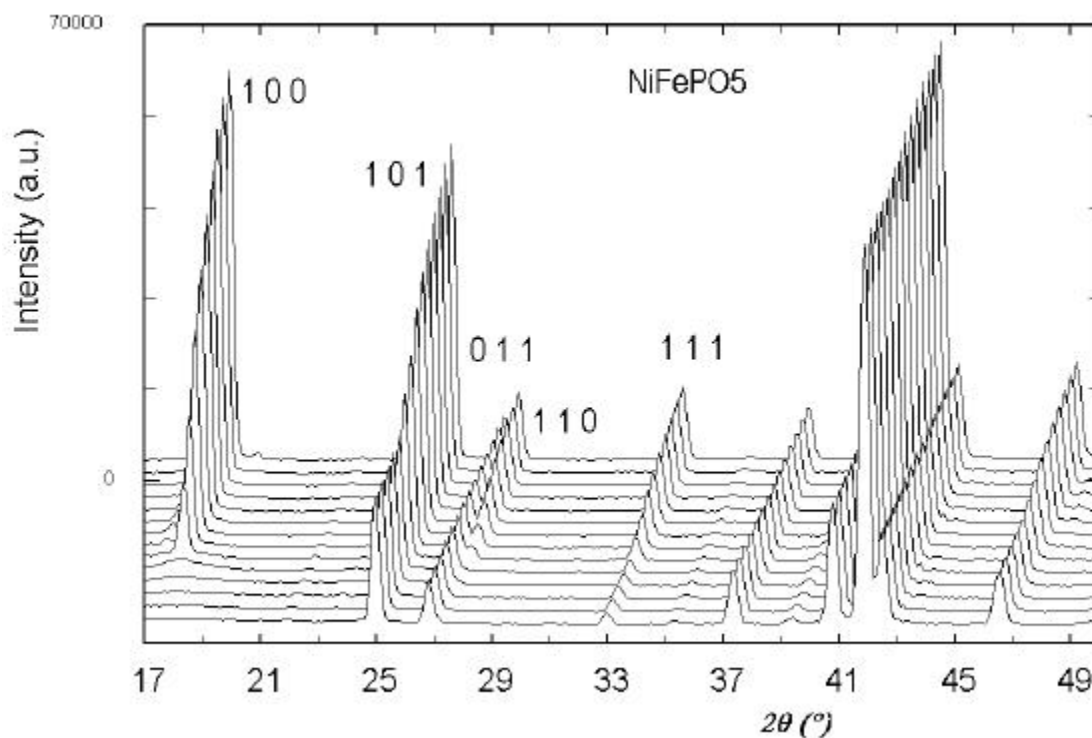


Figure 2.7-b : Evolution en température du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre du composé NiFePO_5 (G4-1, $\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$, $T = 1.5 ; 38 ; 61 ; 82 ; 101 ; 121 ; 140 ; 160 ; 170 ; 180 ; 190 ; 200 ; 209 ;$ et 219 K).

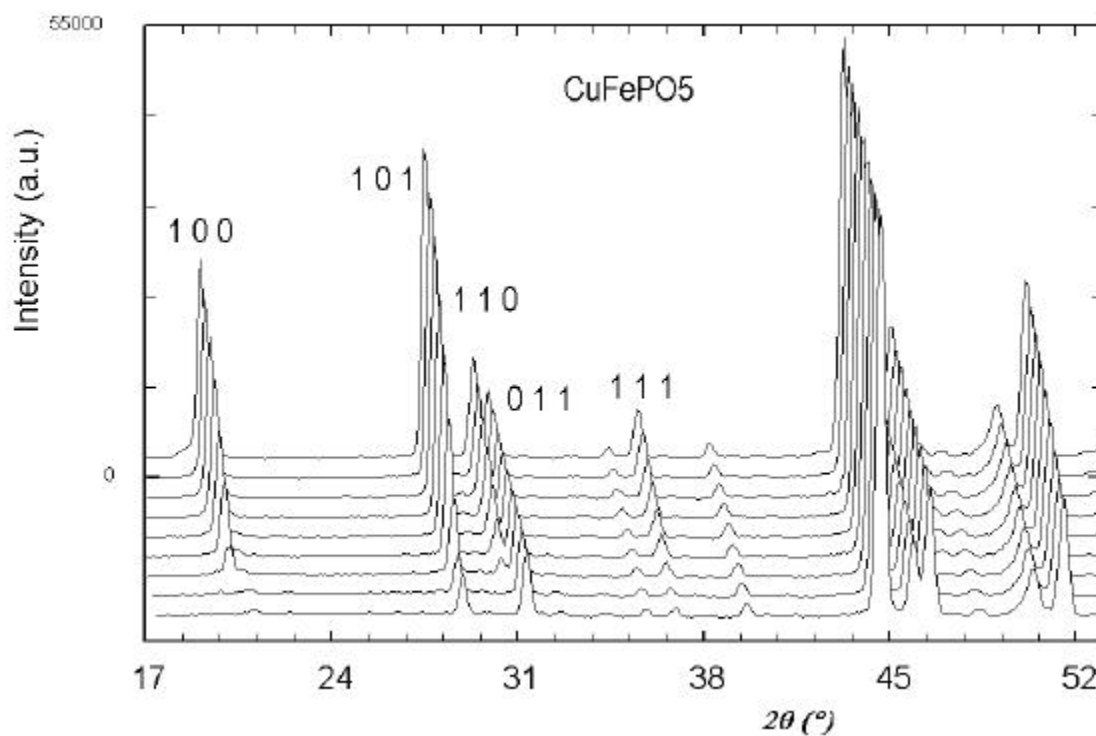


Figure 2.7-c : Evolution du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre du composé CuFePO_5 en fonction de la température (G4-1, $\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$, $T = 1.4 ; 54 ; 85 ; 114 ; 144 ; 164 ; 184 ; 204$ et 224 K).

Le facteur de structure magnétique ¹⁵ du composé MFePO₅, s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{\text{magn}} &= \sum_i \bar{q}_i p_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \\
 &= p_M [\bar{q}_{M1} + \bar{q}_{M2} \exp\{\pi i(h+1)\} + \bar{q}_{M3} \exp\{\pi ik\} + \bar{q}_{M4} \exp\{\pi i(h+k+1)\}] + \\
 & p_{\text{Fe}} \left[\bar{q}_{\text{Fe1}} \exp\left\{2\pi i\left(hx + \frac{k}{4} + lz\right)\right\} + \bar{q}_{\text{Fe2}} \exp\left\{2\pi i\left(h\left(\frac{1}{2}-x\right) + \frac{3k}{4} + l\left(\frac{1}{2}+z\right)\right)\right\} + \right. \\
 & \left. \bar{q}_{\text{Fe3}} \exp\left\{2\pi i\left(h(1-x) + \frac{3k}{4} + l(1-z)\right)\right\} + \bar{q}_{\text{Fe4}} \exp\left\{2\pi i\left(h\left(\frac{1}{2}+x\right) + \frac{k}{4} + l\left(\frac{1}{2}-z\right)\right)\right\} \right] \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

où :

i indice représentant les atomes de la maille (tableau 2.5)

h, k et l, indices de Miller du plan de réflexion.

x_i, y_i et z_i : coordonnées atomiques

x, y, z coordonnées du cation Fe1 dans la maille cristalline.

a, b, et c : paramètres de maille cristallographique.

\bar{q}_i : vecteur d'interaction magnétique $\bar{q} = \bar{u}_\perp (\bar{u}_\perp \cdot \bar{u}_m) - \bar{u}_m$

\bar{u}_m : vecteur unitaire dans la direction du moment magnétique de spin

\bar{u}_\perp : vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire aux plans effectifs de réflexion.

p_i : amplitude de diffusion magnétique.

a/ Structure magnétique des composés MFePO₅ (M= Ni et Cu)

On observe, figures 2.7b et 2.7c, que les diagrammes de diffraction magnétique des composés au nickel et au cuivre sont similaires. Les réflexions h00 et 00l ne sont observées que lorsque h ou l sont impairs tandis que les réflexions 0k0 ne sont jamais observées. Annuler le facteur de structure magnétique dans ces trois cas revient à dire que : les composantes de moments magnétiques des éléments Cu1 et Cu2 (Cu3 et Cu4) sont de signe contraire suivant les directions \vec{a} et \vec{c} ; les composantes de moment magnétique des cations Fe³⁺ respectent la séquence (+ - + -) pour Fe1, Fe2, Fe3 et Fe4 suivant les directions \vec{a} et \vec{b} ; tandis que la composante suivant \vec{c} change de signe en passant de Fe1 à Fe4 et de Fe2 à Fe3.

Tableau 2.4 : Structures magnétiques possibles pour les composés $MFePO_5$ (Pnma) et le vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$. Les séquences ci-dessous respectent l'ordre du tableau 2.5 pour les positions des cations M^{2+} (M : Fe, Co, Ni, Cu) et Fe^{3+} :

Représentations	opérations de symétrie								site 4a (M^{2+})			site 4c (Fe^{3+})		
	1	2_{1z}	2_{1y}	2_{1x}	$\bar{1}$	a	m	n	x	y	z	x	y	z
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	(+ - - +)	(+ - - -)	(+ + - -)		(+ - - -)	
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1				(+ - - +)		(+ - - -)
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	(+ + - -)	(+ + + +)	(+ - - -)		(+ + + +)	
Γ_4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1				(+ + - -)		(+ - - +)
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(+ + + +)	(+ + - -)	(+ - - -)	(+ + + +)		(+ - - -)
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1					(+ + - -)	
Γ_7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	(+ - - -)	(+ - - +)	(+ + + +)	(+ - - -)		(+ + + +)
Γ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1					(+ - - -)	

Le meilleur accord observé-calculé est obtenu pour la structure magnétique décrite par la représentation Γ_1 (tableau 2.4) avec les fonctions de base : $[A_x, G_y, C_z]$ pour le site $4a$ et $[0, G'_y, 0]$ pour la position $4c$, avec des moments magnétiques parallèles à l'axe b , soit le modèle colinéaire $[0, G_y, 0] [0, G'_y, 0]$, tableau 2.5, figures 2.8-a, 2.9-b et 2.9-c. Les symboles $A(+ - - +)$, $C(+ + - -)$, $F(+ + + +)$ et $G(+ - + -)$ correspondent à la notation de Bertaut¹⁰. Les facteurs de Bragg magnétiques sont égaux à 5.0% pour Ni et 6.9 % pour Cu, respectivement (tableau 2.6). Les valeurs de χ^2 sont élevées. Ce phénomène est lié à la statistique importante des comptages et à la difficulté de modéliser correctement les profils des raies de G4-1. Sur la figure 2.9-b et 2.9-c sont représentés les diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres, correspondants aux composés $MFePO_5$ ($M = Ni$ ou Cu), observés (points) et calculés (lignes continues), les réflexions nucléaires (première ligne de barres verticales) et magnétiques (seconde ligne de barres verticales), et le diagramme différence entre mesure et calcul.

Le modèle magnétique final adopté concorde avec les hypothèses déduites de l'annulation du facteur de structure magnétique des raies éteintes.

Tableau 2.5 : $MFePO_5$ ($M = Co, Ni$ et Cu) : Positions dans la maille cristallographique des atomes magnétiques et valeurs des moments magnétiques (m_B) (portés par chacun) à basse température (voir position de Fe(1) en tableau 2.2).

Elément	Position atomique			CoFePO ₅ à 1.4K			NiFePO ₅ à 1.5 K			CuFePO ₅ à 1.4K		
				Moments magnétiques (m_B)								
	x	y	z	M_x	M_y	M_z	M_x	M_y	M_z	M_x	M_y	M_z
M(1)	0	0	0	0	-0.77 (9)	3.36 (5)	0	2.03 (4)	0	0	0.95 (4)	0
M(2)	½	0	½	0	-0.77 (9)	-3.36 (5)	0	-2.03 (4)	0	0	-0.95 (4)	0
M(3)	0	½	0	0	0.77 (9)	3.36 (5)	0	2.03 (4)	0	0	0.95 (4)	0
M(4)	½	½	½	0	0.77 (9)	-3.36 (5)	0	-2.03 (4)	0	0	-0.95 (4)	0
Fe(1)	x	¼	z	0	0	4.22 (5)	0	4.09 (4)	0	0	4.28 (4)	0
Fe(2)	½ - x	¾	½ + z	0	0	-4.22 (5)	0	-4.09 (4)	0	0	-4.28 (4)	0
Fe(3)	1 - x	¾	1 - z	0	0	4.22 (5)	0	4.09 (4)	0	0	4.28 (4)	0
Fe(4)	½ + x	¼	½ - z	0	0	-4.22 (5)	0	-4.09 (4)	0	0	-4.28 (4)	0

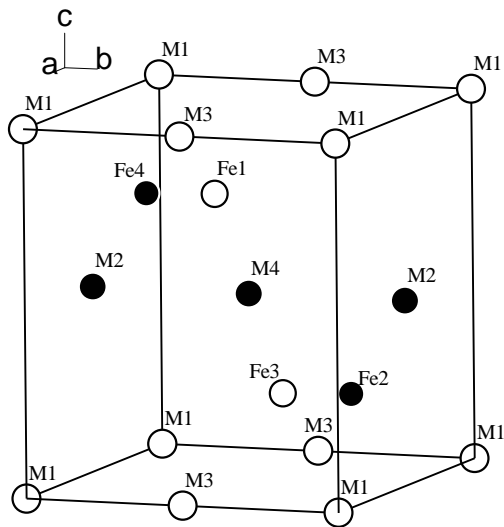


Figure 2.8-a : Représentation schématique de la structure magnétique des composés $MFePO_5$ ($M^{II} = Ni$ ou Cu). Les symboles ouverts ou fermés représentent un sens de moment parallèle ou antiparallèle à l'axe b .

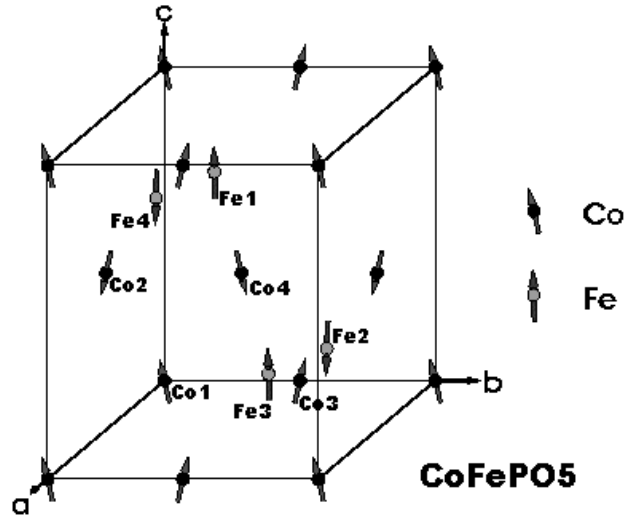


Figure 2.8-b : $CoFePO_5$: Orientation des moments magnétiques des éléments Co^{2+} et Fe^{3+} dans la maille magnétique, $\vec{k} = (0,0,0)$.

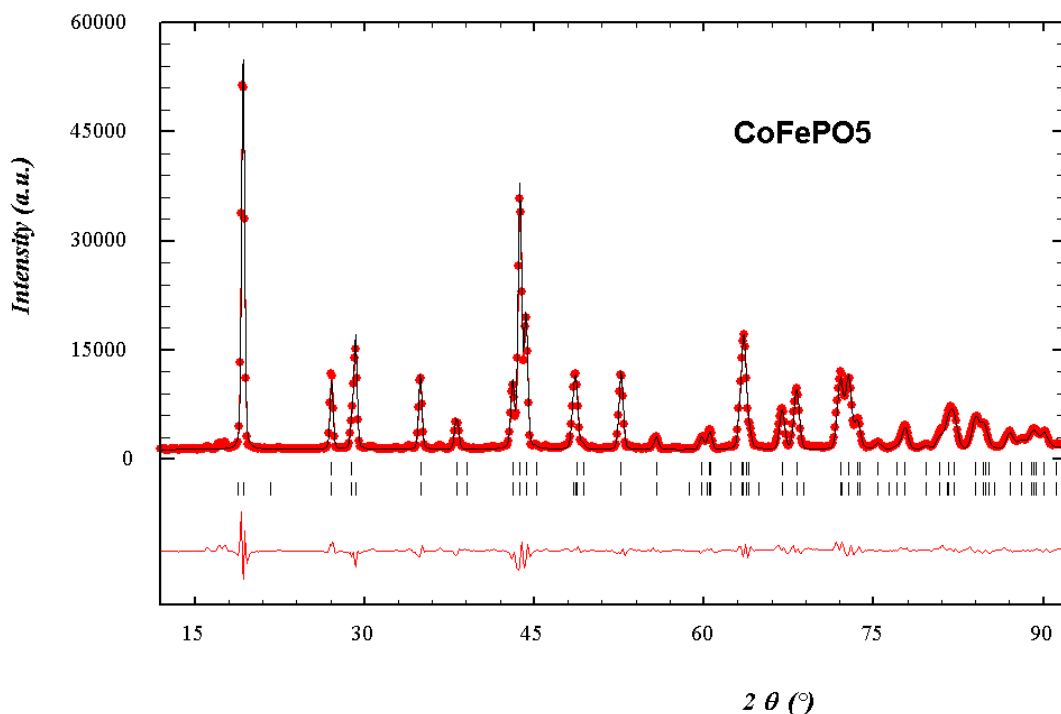


Figure 2.9-a : Diffraction de neutrons sur poudre, composé $CoFePO_5$ à 1.4 K (G4-1, $\lambda = 2.426 \text{ \AA}$) : diagramme de diffraction (cercles) diagramme calculé (ligne continue), position des réflexions nucléaires et magnétiques (barres verticales, première et deuxième lignes) et courbe différence entre mesure et calcul.

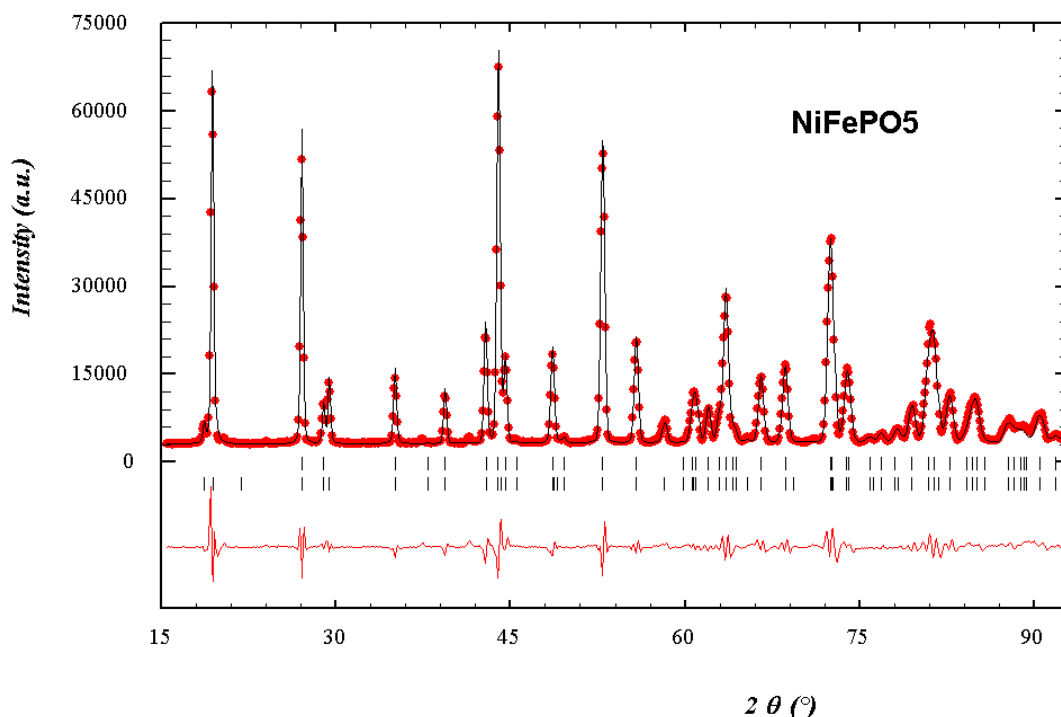


Figure 2.9-b : Diffraction de neutrons sur poudre, composé NiFePO₅ à 1.5 K (G4-1, $\lambda=2.426\text{\AA}$) : diagramme de diffraction (cercles) diagramme calculé (ligne continue), position des réflexions nucléaires et magnétiques (barres verticales, première et deuxième lignes) et courbe différence entre mesure et calcul.

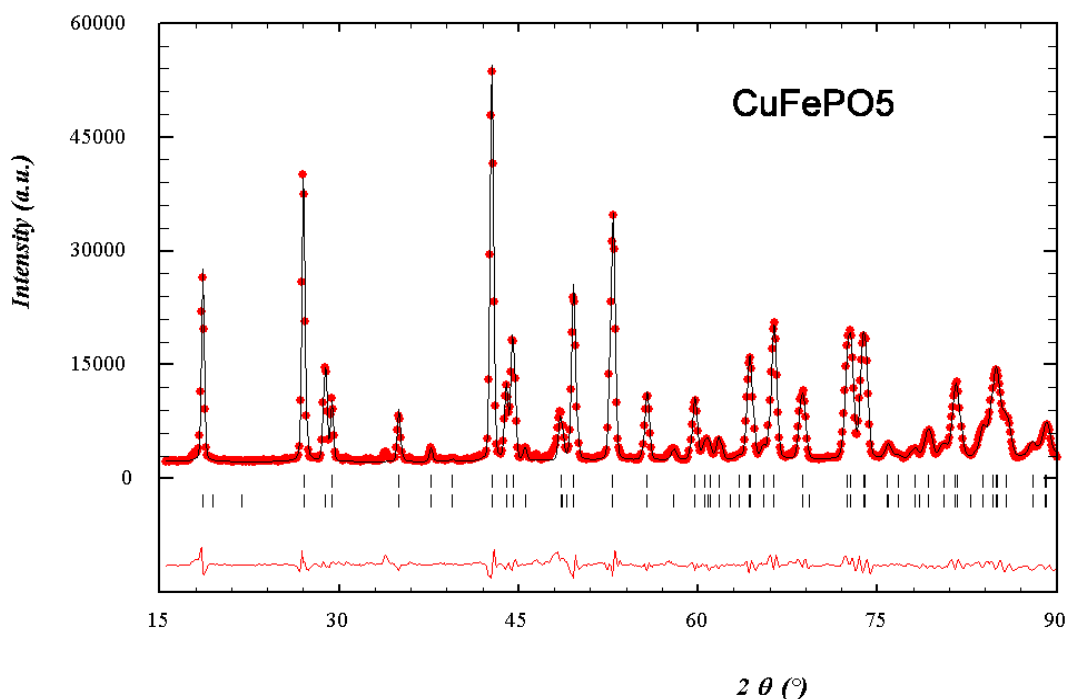


Figure 2.9-c : Diffraction de neutrons sur poudre, composé CuFePO₅ à 1.4 K (G4-1, $\lambda=2.426\text{\AA}$) : diagramme de diffraction (cercles) diagramme calculé (ligne continue), position des réflexions nucléaires et magnétiques (barres verticales, première et deuxième lignes) et courbe différence entre mesure et calcul.

Tableau 2.6 : Résultats d’affinement des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre à basse température des composés isotypes $MFePO_5$ (M= Co, Ni et Cu):

	COFEPO ₅ (T=1.4K)	NIFEPO ₅ (T=1.5K)	CUFEPO ₅ (T=1.4K)
PARAMETRES DE MAILLE			
Groupe d’espace	<i>Pnma</i> (N° 62)	<i>Pnma</i> (N° 62)	<i>Pnma</i> (N° 62)
a (Å)	7.2514 (7)	7.2004 (6)	7.5099 (6)
b (Å)	6.4412 (5)	6.4017 (4)	6.4050 (4)
c (Å)	7.4265 (7)	7.4789 (6)	7.1860 (5)
CONDITIONS DE L’AFFINEMENT			
Région angulaire affinée	[12 ; 91.9°]	[16.0°; 93.4°]	[16.0°; 90.7°]
Longueur d’onde neutrons	2.426 Å	2.426 Å	2.426 Å
Nombre de réflexions	45 nucléaires ; 49 magnétiques	45 nucléaires ; 49 magnétiques	43 nucléaires ; 49 magnétiques
Paramètres structuraux	4	2	2
Facteur R-Bragg (%)	7.3	2.8	4.5
Facteur magnétique (%)	6.1	5.0	6.9
χ^2 (contribution de Bragg)	92.8	66.3	30.9

b/ Structure magnétique du composé CoFePO_5

Les réflexions magnétiques $h00$ sont observées seulement lorsque h est impair. Les réflexions $0k0$ ne sont pas observées pour k impair. Les réflexions $00l$ ne sont pas observées du tout. Annuler le facteur de structure magnétique dans ces cas entraîne que les composantes des moments magnétiques des éléments Co1 et Co2 (Co3 et Co4, Fe1 et Fe4, Fe2 et Fe3) sont de signe contraire suivant les directions \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} .

Le meilleur accord est obtenu pour la structure magnétique décrite par la représentation Γ_5 avec les fonctions de base: $[F_x, C_y, G_z]$ pour le site $4a$ et $[F'_x, 0, G'_z]$ pour la position $4c$. L'affinement de la composante ferromagnétique suivant l'axe x donne une valeur faible peu précise. Cette composante, qui domine les mesures de susceptibilité magnétique, est trop faible pour être mesurée par diffraction de neutrons sur poudre. En fixant à zéro la composante M_x (suivant la direction \bar{a} de la maille) du moment magnétique de Co^{2+} et Fe^{3+} , la structure reste bien décrite par le modèle plan $[0, C_y, G_z]$ et $[0, 0, G'_z]$, facteur de Bragg magnétique de 6.1%, figures 2.8-b, 2.9-a et tableau 2.6.

c/ discussion

L'évolution en température des moments magnétiques portés par les éléments M^{II} ou Fe^{III} permet de déterminer la température d'ordre magnétique tableau 2.7, figure 2.10. Les moments magnétiques du nickel et du cuivre, à 1.5 K, sont proches des moments correspondants aux configurations électroniques des ions libres concernés. La configuration électronique de Ni^{2+} , état de haut spin, présente deux électrons non appariés contribuant avec $2 \mu_B$ (la valeur expérimentale est $2.03(4) \mu_B$). Cu^{2+} a pour configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^3$, où un électron célibataire non apparié occupe l'une des orbitales d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ de moment $1 \mu_B$. Le moment magnétique porté par Cu^{2+} mesuré dans CuFePO_5 est de $0.95(4) \mu_B$. Le moment calculé de l'ion Fe^{3+} dans sa configuration haut spin est $5 \mu_B$, alors que l'observé est seulement de $4.09(5) \mu_B$ et $4.28(4) \mu_B$ pour les composés à base de

Ni et de Cu, respectivement. Cette diminution de moment est probablement due au caractère fortement covalent des liaisons $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ dans ces composés.

A la température 1.5 K, le moment magnétique du cobalt, $3.45 (5) \mu_B$, est supérieur au moment correspondant à l'ion libre concerné. En effet, Co^{2+} haut spin de configuration électronique $t_{2g}^5 e_g^2$, a un moment magnétique calculé égal à $3 \mu_B$. Ce comportement s'explique par le couplage spin orbite mesuré par Touaiher³. Le moment magnétique observé de l'ion Fe^{3+} est seulement de $4.22 (5) \mu_B$. La structure magnétique du composé CoFePO_5 suit une représentation différente de celle adoptée par les composés MFePO_5 (M= Fe, Ni et Cu). Cette modification est attribuée à l'anisotropie magnétocristalline^{3, 16} de l'ion Co^{2+} .

Tableau 2.7 : Evolution, en fonction de la température, du module du moment magnétique porté par les éléments M (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) et Fe^{3+} des composés MFePO_5 :

CoFePO ₅			NiFePO ₅			CuFePO ₅		
Température (K)	Moments magnétiques (μ_B)		Température (K)	Moments magnétiques (μ_B)		Température (K)	Moments magnétiques (μ_B)	
	Co^{+2}	Fe^{+3}		Ni^{+2}	Fe^{+3}		Cu^{+2}	Fe^{+3}
1.4	3.45 (5)	4.22 (5)	1.5	2.03 (4)	4.09 (5)	1.4	0.95 (4)	4.28 (4)
10	3.52 (5)	4.27 (5)	38	2.00 (4)	4.00 (5)	54.	0.89 (4)	4.11 (4)
20	3.52 (5)	4.23 (5)	61	1.96 (4)	3.94 (5)	85.	0.83 (4)	3.85 (4)
25	3.52 (5)	4.25 (5)	82	1.87 (4)	3.78 (5)	114	0.79 (4)	3.54 (4)
29.5	3.47 (5)	4.23 (5)	101	1.77 (4)	3.59 (5)	144	0.71 (4)	3.16 (5)
36	3.51 (5)	4.24 (4)	121	1.66 (4)	3.37 (5)	164	0.61 (4)	2.69 (5)
39	3.51 (5)	4.22 (4)	140	1.51 (4)	3.05 (5)	184	0.34 (5)	1.92 (5)
49	3.45 (5)	4.19 (5)	160	1.29 (4)	2.56 (6)	204	Paramagnétique	
69	3.29 (5)	4.12 (5)	170	1.10 (5)	2.01 (7)			
99	3.23 (5)	3.94 (4)	180	Ordre courte distance				
129	2.89 (5)	3.89 (4)	200	Paramagnétique				
159	2.24 (5)	2.80 (4)						
176	Ordre courte distance							
209	Paramagnétique							

On voit sur le tableau 2.5 que, dans un même composé, les composantes principales du moment magnétique des ions M^{2+} et Fe^{3+} ont la même direction. Les

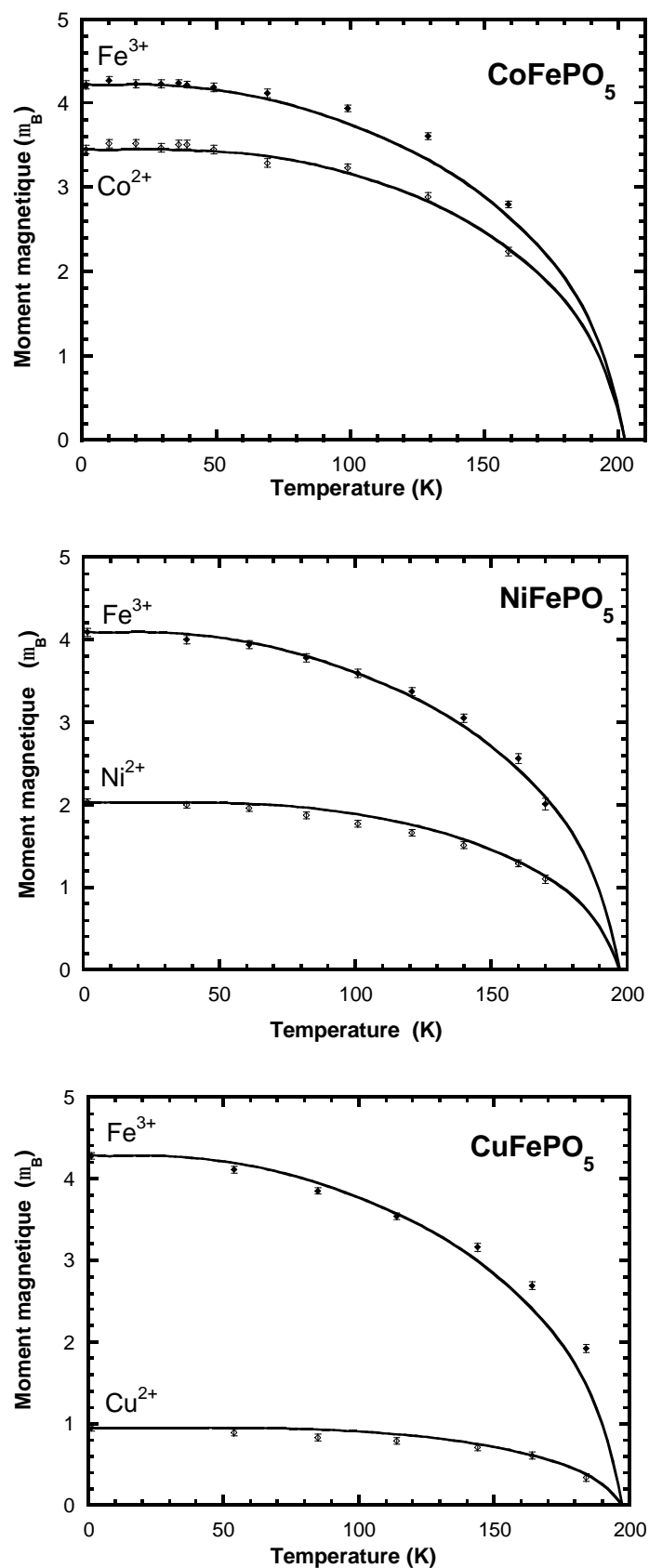


Figure 2.10 : MFePO_5 (M: Co, Ni et Cu) Variation du moment magnétique (de M^{2+} et Fe^{3+}) en fonction de la température. La température d'ordre magnétique T_N (Température de Néel) a pour valeurs 202 (5), 197 (5) et 197 (5) K, respectivement.

composantes principales du moment sont parallèles à l'axe \vec{b} dans $MFePO_5$ (Fe, Ni et Cu) et suivent la direction \vec{c} pour $CoFePO_5$. La séquence des signes des moments magnétiques, relative aux positions atomiques, reste la même pour tous ($M = Fe, Co, Ni$ et Cu). Cette observation permet de considérer que les interactions d'échanges sont similaires dans cette famille de composés ($M = Fe, Co, Ni$ et Cu) et que les signes des intégrales d'échange sont identiques.

Les températures d'ordre magnétique sont déterminées à partir des figures de représentation graphique du moment magnétique en fonction de la température (tableau 2.7 et figure 2.10). Ce qui aboutit aux températures de Néel $T_N = 175$ (5), 178 (5) et 195 (5) K pour les composés $CoFePO_5$, $NiFePO_5$ et $CuFePO_5$. L'évolution du moment magnétique, en fonction de la température, ajustée par la fonction de Brillouin (figure 2.10) aboutit aux valeurs $T_N = 202$ (5), 197(5) et 197(5) K pour les composés Co , Ni et Cu respectivement. Ces valeurs de la température de Néel sont trop élevées en particulier pour $CoFePO_5$, si nous considérons que T_N est la température à laquelle l'ordre magnétique à longue distance est mis en place comme il apparaît sur la figure 2.7. Il apparaît sur ces figures aussi, une contribution diffuse autour de la réflexion 100 qui atteste de la présence d'un ordre magnétique à courte distance aux basses températures. L'approximation du champ moyen dans le présent cas est donc inapproprié.

4. ANALYSE GEOMETRIQUE des CHEMINS d'ECHANGE de la STRUCTURE α - Fe_2PO_5 : cas de $M^{II}Fe^{III}PO_5$ ($M : Fe, Co, Ni, Cu$)

Les composés $MFePO_5$ ne présentent pas de nouvelle transition magnétique en dessous de la température d'ordre T_N ; le premier état ordonné correspond alors à l'état fondamental¹⁷. L'énergie magnétique est obtenue en fonction du vecteur de propagation \vec{k} (sur la surface ou à l'intérieur de la zone de Brillouin) et des intégrales d'échange. Le vecteur de propagation du premier état ordonné correspond au minimum absolu de l'énergie magnétique pour un ensemble donné d'intégrales d'échange.

Nous nous proposons de préciser le domaine de définition de la structure magnétique, que nous mesurons expérimentalement, en fonction des intégrales d'échange entre éléments

de transition. Pour cela, définissons les échanges mis en jeu dans les composés $MFePO_5$. L'échange i entre deux éléments de transition situés à une distance d_i est décrit par la constante J_i dans l'hypothèse d'échanges isotropes.

Les composés $M^{II}Fe^{III}PO_5$ ($M = Co, Ni$ et Cu) sont de même structure cristallographique que $\alpha-Fe_2PO_5$. Les cations M^{II} et Fe^{III} sont placés dans des sites octaédriques aux sommets desquels se trouvent des anions O^{2-} . Les éléments Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sont de configuration $3d^6$, $3d^7$, $3d^8$, et $3d^9$; tandis que Fe^{3+} est de configuration $3d^5$. Les structures magnétiques, déterminées par diffraction de neutrons sur poudres, indiquent que les ions Fe^{II} , Co^{II} et Ni^{II} se trouvent tous dans un état de *haut spin*. Le remplissage des orbitales électroniques des cations Fe^{III} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} et Cu^{II} correspond à $t_{2g}^3 e_{2g}^2$, $t_{2g}^4 e_{2g}^2$, $t_{2g}^5 e_{2g}^2$, $t_{2g}^6 e_{2g}^2$ et $t_{2g}^6 e_{2g}^3$.

Le tableau 2.8 reproduit l'analyse topologique de la structure effectuée à l'aide du programme SIMBO. Les échanges magnétiques sont considérés dans un rayon de 4 Å autour des cations, tout échange à une distance supérieure est négligé. La première interaction négligée a lieu entre deux ions Fe^{3+} distants 4.92 Å. Cet écart de distance, avec la précédente interaction, supérieur à un angström est considéré suffisamment important pour négliger les interactions correspondant à des distances supérieures à 4Å, (voir tableau 2.8).

4.1 Echange direct cation-cation

Les octaèdres $M^{II}O_6$ partagent une face avec deux octaèdres $Fe^{III}O_6$ voisins. Les orbitales t_{2g} , partiellement remplies pour Fe^{3+} , Fe^{2+} et Co^{2+} sont stabilisées par le champ cristallin induit par les oxygènes environnants. Si le recouvrement est assez étendu, un échange direct (M-Fe) pourrait avoir lieu mais il serait faible ⁶ dû à la distance moyenne M-Fe d'environ 2.91 (1)Å pour les composés $MFePO_5$ ($M = Fe, Co, Ni$ et Cu). Les rayons ioniques ⁸ des différents éléments sont donnés dans le tableau 2.3.

4.2 Echange indirect ou superéchange

4.2.1 Description des chemins d'échange dans un rayon de 4 Å

Les échanges entre cations dans un rayon de 4 Å sont décrits par quatre interactions J_1 , J_2 , J_3 et J_4 (figures 2.11 et 2.12).

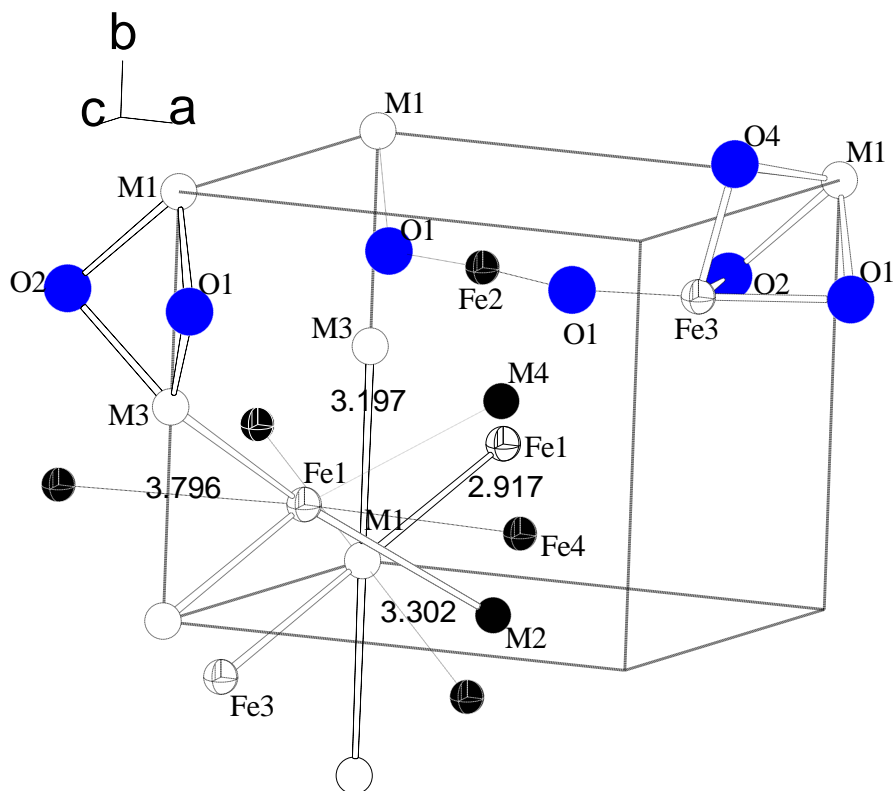


Figure 2.11 : $MFePO_5$: représentation des éléments magnétiques dans la maille et schématisation des chemins d'échange entre éléments magnétiques voisins. Cas particulier de $CuFePO_5$.

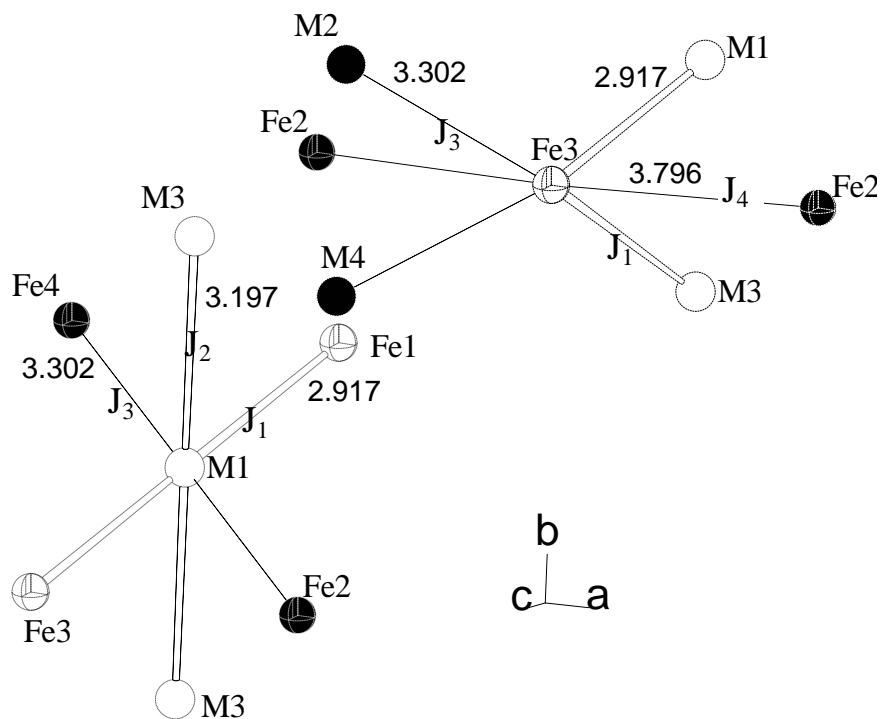


Figure 2.12 : $MFePO_5$: Schéma représentant les distances entre éléments magnétiques voisins et constantes de superéchange considérées, rapportées aux éléments M^{II} et Fe^{III} . Cas de $CuFePO_5$.

- ✓ J_1 , représente l'échange entre un élément M^{2+} et un atome Fe^{3+} proches voisins à une distance moyenne (sur les quatre composés) de 2.91(1) Å. Les octaèdres $M^{II}O_6$ et $Fe^{III}O_6$ ont une face en commun. Les distances séparant ces deux éléments et les angles oxygène au sommet sont présentés sur les tableaux 2.8 et 2.9 pour les composés Fe, Co, Ni et Cu. Ces deux ions sont reliés à travers un triple pont de superéchange, dont les moyennes sur les quatre composés des angles oxygène au sommet sont : 88 (2)°, 81 (2)° et 91 (2)°. (les moyennes sont effectuées sur les quatre composés $MFePO_5$, $M = Co, Ni$ et Cu). L'interaction est ferromagnétique ($J_1 > 0$) d'après les règles de Goodenough-Kanamori ¹⁶ et d'après l'application du modèle de chaînes de spins alternés sur $\alpha-Fe_2PO_5$ ⁹.
- ✓ La constante J_2 décrit l'interaction d'échange entre deux atomes M^{II} à travers un double pont oxygène. La moyenne des distances (sur les quatre composés) $M^{II}-M^{II}$ est de 3.21 (3) Å et les angles oxygène au sommet ont pour valeurs moyennes , 104(5)° et 92(7)°. Les règles de Goodenough-Kanamori prédisent aussi une interaction ferromagnétique ($J_2 > 0$).

Les intégrales J_1 et J_2 représentent des échanges intr chaîne.

- ✓ La constante J_3 , concerne quant à elle l'échange entre des éléments M^{II} et Fe^{III} seconds voisins. Les deux éléments magnétiques interagissent à travers leur liaison avec un atome oxygène intermédiaire. La distance moyenne M-Fe est de 3.36(7)Å, et l'angle moyen M-O-Fe est 118.0 (1)°. Cet angle représente une constante structurale des quatre composés, tableau 2.9. Les règles de Goodenough ne permettent pas de prédire le signe de J_3 .
- ✓ J_4 , représente l'interaction d'échange reliant deux atomes de fer proches voisins. Ces deux atomes sont situés à une distance moyenne 3.71(9) Å et interagissent à travers un atome oxygène dont la moyenne de l'angle au sommet (sur les quatre composés) est de 134 (2)°. Les règles de Goodenough-Kanamori laissent présager une interaction antiferromagnétique.

J_3 et J_4 décrivent des interactions inter-chaînes.

Tableau 2.8 : Interactions d'échange dans la matrice $MFePO_5$ (Fe, Co, Ni et Cu) entre éléments de transition dans un rayon de 4\AA . Présentation des chemins d'échange, longueurs des liaisons et angles oxygène au sommet correspondant à chaque intégrale.

Interaction	Description	Chemins d'échange	$a\text{-Fe}_2\text{PO}_5^6$		CoFePO_5		NiFePO_5		CuFePO_5	
			d [Å]	Distances Å- angle - longueur totale des liaisons [Å]	d [Å]	distances Å- angle - longueur totale des liaisons [Å]	d [Å]	distances Å- angle - longueur totale des liaisons Å	d [Å]	distances Å- angle - longueur totale des liaisons [Å]
J₁ : M-Fe	MO_6 et FeO_6 : une face commune.	M-O1-Fe M-O2-Fe M-O4-Fe	2.914	2.05 ; 2.15 ; 87.8° ; 4.2025 2.23 ; 2.21 ; 82.0° ; 4.4409 2.12 ; 2.02 ; 89.6° ; 4.1351	2.901	2.08 ; 2.10 ; 88.0° ; 4.1752 2.19 ; 2.30 ; 80.4° ; 4.4919 2.07 ; 2.02 ; 90.4° ; 4.0897	2.903	2.07 ; 2.08 ; 88.9° ; 4.1462 2.13 ; 2.41 ; 79.3° ; 4.5363 2.04 ; 2.01 ; 91.6° ; 4.0487	2.917	1.97 ; 2.27 ; 86.7° ; 4.2361 2.36 ; 2.09 ; 81.8° ; 4.4433 2.00 ; 2.02 ; 93.0° ; 4.0210
J₂ : M(x,y,z)- M(x,y+1/2,z)	MO_6 et $\text{M}'\text{O}_6$: même chaîne d'octaèdres, partagent une arête.	M-O1-M M-O2-M	3.216	2.05 ; 2.05 ; 103.1° ; 4.1058 2.23 ; 2.23 ; 92.3° ; 4.4613	3.223	2.08 ; 2.08 ; 101.7° ; 4.1567 2.19 ; 2.19 ; 94.9° ; 4.3758	3.196	2.07 ; 2.07 ; 101.2° ; 4.1351 2.13 ; 2.13 97.2° ; 4.2603	3.197	1.97 ; 1.97 ; 108.5° ; 3.9391 2.36 ; 2.36 ; 85.4° ; 4.7158
J₃ : M-Fe	MO_6 et FeO_6 : un sommet oxygène en commun.	M-O1-Fe	3.395	2.05 ; 1.90 ; 118.4° ; 3.9517	3.395	2.08 ; 1.88 ; 118.1° ; 3.9573	3.391	2.07 ; 1.89 ; 118.0° ; 3.9541	3.302	1.97 ; 1.88 ; 118.0° ; 3.8527
J₄ : Fe(x,y,z)- Fe(1/2+x,y,1/2-z)	FeO_6 et $\text{Fe}'\text{O}_6$: partagent un sommet O. Les deux éléments de fer appartiennent à deux chaînes différentes.	Fe-O1-Fe	3.724	2.15 ; 1.90 ; 133.7° ; 4.0484	3.673	2.10 ; 1.88 ; 134.9° ; 3.9758	3.650	2.08 ; 1.89 ; 134.0° ; 3.9651	3.796	2.27 ; 1.88 ; 132.2° ; 4.1496

d : distance

Tableau 2.9 : Variation des angles [°] oxygène et phosphore au sommets X-O-X (X=M^{II} ou Fe^{III}) et O-P-O dans les composés MFePO₅ (M=Fe, Co, Ni et Cu) :

Angle	Fe ₂ PO ₅ ¹	CoFePO ₅	NiFePO ₅	CuFePO ₅	Moyenne
M-O ₁ -M	102.8 (2)	101.7 (1)	101.2 (1)	108.5 (1)	104 (5)
M-O ₁ -Fe	118.7 (3)	118.1 (1)	118.0 (2)	118.0 (1)	118.2 (5)
M-O ₁ -Fe	87.4 (2)	88.0 (1)	88.9 (2)	86.7 (1)	88 (2)
Fe-O ₁ -Fe	133.8 (2)	134.9 (1)	134.0 (2)	132.1 (2)	134 (2)
M-O ₂ -M	92.1 (2)	94.9 (1)	97.2 (1)	85.4 (1)	92 (7)
M-O ₂ -Fe	81.9 (3)	80.4 (1)	79.3 (1)	81.8 (1)	81 (2)
M-O ₂ -P	124.4 (3)	125.4 (2)	126.2 (3)	124.5 (2)	125 (2)
Fe-O ₃ -P	145.6 (3)	145.7 (2)	147.3 (4)	143.8 (3)	146 (2)
M ₁ -O ₄ -Fe ₃	89.5 (1)	90.4 (1)	91.6 (1)	93.0 (1)	91 (2)
M ₁ -O ₄ -P	130.0 (2)	130.4 (1)	130.3 (3)	128.8 (2)	130 (2)
Fe-O ₄ -P	134.8 (2)	133.2 (1)	131.7 (1)	133.7 (1)	133 (2)
O ₂ -P-O ₃	111.2 (5)	111.1 (2)	110.6 (4)	112.3 (3)	111 (2)
O ₂ -P-O ₄	108.6 (5)	108.6 (2)	108.6 (3)	108.7 (3)	108.6 (1)
O ₃ -P-O ₄	111.0 (3)	110.8 (2)	110.7 (3)	110.2 (2)	110.7 (5)
O ₄ -P-O ₄	106.3 (3)	106.6 (1)	107.6 (2)	106.5 (2)	106.7 (9)

Considération faite de tous ces critères, tentons de déterminer le domaine de définition de la phase magnétique des composés présents, sous l'hypothèse d'échanges isotropes, et de définir une classification des constantes d'échange considérées J_1 , J_2 , J_3 et J_4 .

J. K. Warner et al.⁶ considèrent que dans le composé α -Fe₂PO₅, l'échange se fait principalement par les voies M-O₄-Fe (J_1) et M-O₁-M (J_2) qui présenteraient les principaux chemins d'échange ferromagnétique grâce à leurs distances de liaison minimales par rapport aux autres chemins. E. Chemseddine⁹ considère que l'échange J_1 est prédominant et montre qu'il est positif.

4.2.2 Matrice d'échange

Dans l'hypothèse d'échanges isotropes, la résolution de l'équation aux valeurs propres par diagonalisation de la matrice d'échange, $\xi(\vec{k}, \mathbf{J})$, permet de minimiser l'énergie d'échange du système. Ce calcul est effectué (annexe 3) sous les conditions suivantes : les échanges entre éléments magnétiques sont considérés consécutifs dans

un rayon de 4 Å, tandis que les recouvrements orbitaux directs entre atomes d'oxygène sont pris en compte dans un rayon de 3Å. La matrice d'échange du composé MFePO₅ (M=Fe, Co, Ni et Cu) est présentée dans le tableau 2.10.

4.2.3 Résultats : diagramme de phase magnétique

Pour obtenir le diagramme de phases, fixons J_4 à une valeur constante de référence. Nous considérons les deux cas où J_4 est une constante unité positive ou négative ($J_4 = \pm 1$), J_1 , J_2 , et J_3 variant indépendamment dans l'intervalle $[-20 ; 20]$. Une évolution similaire du diagramme de phases en fonction de J_1 , J_2 , et J_3 est observée pour les deux cas ($J_4 = \pm 1$) figure 2.13. Dans les deux cas de figures ($J_4 = \pm 1$) cinq domaines coexistent dans le diagramme de phases, figure 2.13. Quatre d'entre eux numérotés de **1** à **4** sont associés à une structure magnétique de vecteur de propagation $\vec{k} = (0,0,0)$. La séquence des signes des moments magnétiques, des éléments M^{II} (Fe, Co, Ni et Cu) et Fe^{III}, suivant une même direction est présentée dans le tableau 2.11. Le cinquième domaine comprend tous les cas de structures incommensurables et le cas où la frustration empêche l'ordre magnétique de s'établir. Les domaines où sont définies les différentes phases magnétiques respectives évoluent en trois étapes, en fonction de J_2 , de la manière suivante :

1^{ère} région : les cinq domaines coexistent, le domaine **5** a une forme de « pyramide à base parallélépipédique » dont la base est maximale pour J_2 minimale ($= -20$) et s'annule pour une valeur J_2' donnée de J_2 ($J_2' = -7.4 |J_4|$ pour $J_4 = \pm 1$).

2^{ème} région : A partir du moment où J_2 est supérieur à J_2' , les quatre structures magnétiques présentées ci-dessus, restent en compétition. Le domaine **5** se transforme en un plan constituant une frontière entre les domaines **1** et **3** ($J_4 = -1$) ou **2** et **4** ($J_4 = +1$). Le segment de droite correspondant à ce plan dans l'espace(J_1 , J_3) devient de plus en plus petit (lorsque J_2 augmente) pour devenir ponctuel à $J_2'' = 4.3 |J_4|$ pour $J_4 = \pm 1$.

3^{ème} région : Dès que J_2 devient supérieur à la valeur limite J_2'' , les quatre phases magnétiques (déjà présentées) se partagent l'espace des phases, indépendamment désormais de la valeur de la constante d'échange J_2 . La figure 2.13 montre des coupes de diagramme de phases pour des constantes d'échange J_2 constantes.

Tableau 2.10 : Matrice d'échange des composés MFePO₅ dont la maille élémentaire contient 8 éléments magnétiques (ordre des atomes). Les échanges entre éléments magnétiques isotropes sont considérés dans un rayon de 4 Å. J₁, J₂, J₃ et J₄ sont les constantes d'interaction d'échange définies tableau 2.8 :

$$\xi(\vec{k}, \mathbf{J}) = \begin{matrix} \text{M1} & \text{M2} & \text{M3} & \text{M4} & \text{Fe1} & \text{Fe2} & \text{Fe3} & \text{Fe4} \\ \left(\begin{array}{cccccccc} 0 & 0 & J_2(1+e^{2\pi i Y}) & 0 & J_1 e^{2\pi i Z} & J_3 e^{2\pi i(X+Z)} & J_1 e^{2\pi i(X+Y)} & J_3 e^{2\pi i Y} \\ 0 & 0 & 0 & J_2(1+e^{-2\pi i Y}) & J_3 & J_1 & J_3 & J_1 \\ J_2(1+e^{-2\pi i Y}) & 0 & 0 & 0 & J_1 e^{2\pi i Z} & J_3 e^{2\pi i(X+Z)} & J_1 e^{2\pi i X} & J_3 \\ 0 & J_2(1+e^{2\pi i Y}) & 0 & 0 & J_3 & J_1 & J_3 e^{2\pi i Y} & J_1 e^{2\pi i Y} \\ J_1 e^{-2\pi i Z} & J_3 & J_1 e^{-2\pi i Z} & J_3 & 0 & J_4(1+e^{2\pi i X}) & 0 & 0 \\ J_3 e^{-2\pi i(X+Z)} & J_1 & J_3 e^{-2\pi i(X+Z)} & J_1 & J_4(1+e^{-2\pi i X}) & 0 & 0 & 0 \\ J_1 e^{-2\pi i(X+Y)} & J_3 & J_1 e^{-2\pi i X} & J_3 e^{-2\pi i Y} & 0 & 0 & 0 & J_4(1+e^{-2\pi i X}) \\ J_3 e^{-2\pi i Y} & J_1 & J_3 & J_1 e^{-2\pi i Y} & 0 & 0 & J_4(1+e^{2\pi i X}) & 0 \end{array} \right) \end{matrix}$$

où : X, Y et Z sont les composantes, en unités \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* de l'espace réciproque, du vecteur de propagation \vec{k} .

Tableau 2.11 : MFePO₅ (M= Fe, Co, Ni et Cu) séquences des signes des moments magnétiques des éléments M1, M2, M3, M4, Fe1, Fe2, Fe3 et Fe4 (correspondants aux positions atomiques du tableau 2.5) suivant une même direction. La structure 3 correspond à celle obtenue expérimentalement.

Structure	Séquences des signes des moments magnétiques suivant un même axe							
	\mathbf{M}_{M1}	\mathbf{M}_{M2}	\mathbf{M}_{M3}	\mathbf{M}_{M4}	\mathbf{M}_{Fe1}	\mathbf{M}_{Fe2}	\mathbf{M}_{Fe3}	\mathbf{M}_{Fe4}
1 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	-	+	-	-	+	-	+
2 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	+	+	+	+	+	+	+
3 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	-	+	-	+	-	+	-
4 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	+	+	+	-	-	-	-
5 :	Cas de structures non ordonnées ou incommensurables							

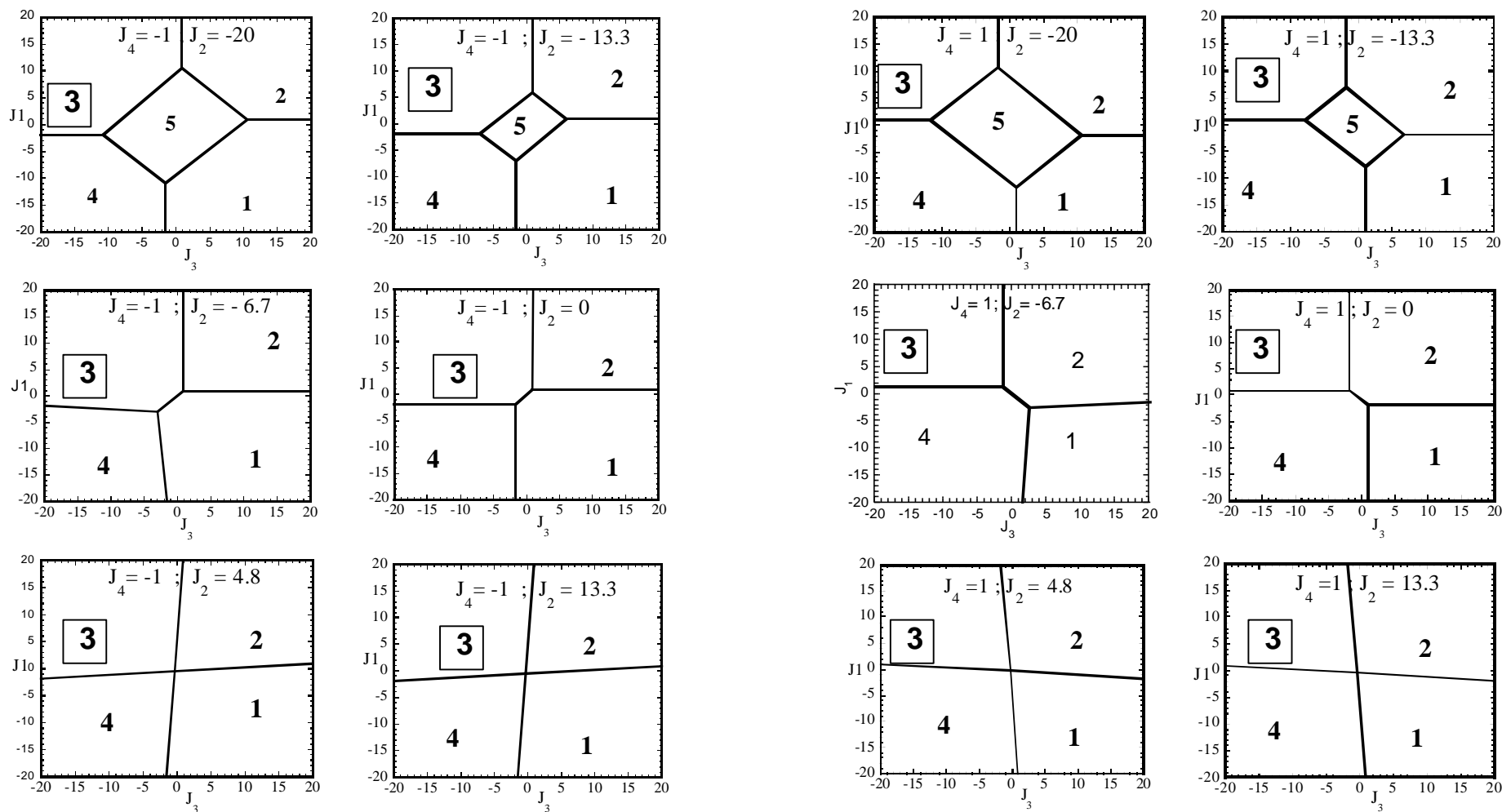


Figure 2.13 : MFePO₅ (M=Fe, Co, Ni et Cu) : diagramme de phase magnétique pour $J_4 = \pm 1$. Les phases 1, 2, 3, et 4 sont décrites par : $\vec{k} = (0,0,0)$; les séquences des signes des moments magnétiques des éléments $M_1, M_2, M_3, M_4, Fe_1, Fe_2, Fe_3$ et Fe_4 suivant une même direction sont telles que : 1 : + - + - - + - + ; 2 : + + + + + + + + ; 3 : + - + - - + - + ; 4 : + + + + - - - - ; 5 : structures incommensurables ou non ordonnées.

Discussion :

L'expérience montre que les composantes principales des moments magnétiques des cations dans la famille MFePO_5 correspondent à la structure numérotée 3 dans le tableau 2.11. La structure magnétique du composé CoFePO_5 , tout en étant différente de celle des trois autres composés, présente le même vecteur de propagation et la même séquence de signes de la composante principale des moments magnétiques.

Les règles de Goodenough-Kanamori^{16,18} de prédiction du signe des constantes d'échange en fonction de l'angle de superéchange imposent aux constantes J_1 et J_2 d'être positives. Ces critères limitent le domaine 5 à un plan ou une droite.

Il est alors possible de décrire le domaine de définition de la structure 3 dans ce cas particulier ($J_1 > 0$ et $J_2 > 0$) par :

$$J_1 > 0$$

$$J_2 > 0$$

$$J_3 \leq 1.4 \cdot |J_4|$$

$$J_4 = -1$$

Ou par :

$$J_1 > 0.4 \cdot |J_4|$$

$$J_2 > 0$$

$$J_3 \leq -0.4 \cdot |J_4|$$

$$J_4 = +1$$

Au moins une des constantes J_3 et J_4 est négative. Ce sont donc elles qui imposent (l'une ou l'autre ou ensemble) le caractère antiferromagnétique de la structure magnétique à basse température.

5. CONCLUSION

Ce travail a permis de compléter les données structurales des composés MFePO_5 (Co, Ni et Cu) en précisant les positions atomiques des constituants de ces matériaux. L'isotypie des trois structures avec la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{PO}_5$ est confirmée. Les paramètres de mailles cristallines définis par Touaiher^{2,3} sont retrouvés. A l'exception des paramètres a et c qui

sont inversés dans la matrice CuFePO_5 par rapport aux données de la littérature ². Nous avons ensuite déterminé les structures magnétiques des différents composés. Les composés MFePO_5 (Ni et Cu) s'ordonnent, à basse température, selon le même modèle que $\alpha\text{-Fe}_2\text{PO}_5$ ⁶; tandis que les moments magnétiques de spin suivent une seconde représentation dans CoFePO_5 tout en conservant une même séquence de signes pour les composantes principales de moments magnétiques. Cette variante dans la structure magnétique de CoFePO_5 est attribuée à l'anisotropie de l'ion Co^{2+} ³. Nous n'observons pas de transition de phase magnétique autre que celle observée à T_N .

Un autre volet de ce travail a concerné l'étude du diagramme de phase magnétique de MFePO_5 (Fe, Co, Ni et Cu). Nous avons considéré les échanges entre ions magnétiques dans un rayon de 4 Å. La résolution des équations aux valeurs propres de l'Hamiltonien d'échange détermine un modèle de structure stable dans une région donnée du domaine de phases. Le diagramme de phases ainsi déterminé précisé en se référant aux travaux de Goodenough ¹⁶ et Kanamori ¹⁸. Nous en déduisons que les structures magnétiques établies dans les matériaux MFePO_5 (Fe, Co, Ni et Cu) existent pour des interactions d'échange positives au sein des chaînes en zigzag $\text{MO}_6\text{-FeO}_6$ combinées avec une interaction d'échange (au moins une) négative inter-chaînes.

REFERENCES

1. A. Modaressi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman et C. Gleitzer. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 40, 301.
2. M. Touaiher, A. El Hajbi, *Physical Chemistry of Solid State Materials REMCES VI, Advanced Materials Research*, 1994, Vols.1-2 pp. 215.
3. Mostapha Touaiher, Thèse de Diplôme d'Etudes Supérieures, Université Chouaïb Doukkali, Faculté des Sciences El Jadida. (1995).
4. B. Ech-Chahed, F. Jeannot, B. Malaman et C. Gleitzer. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 74, 47.
5. M. Ijjaali, B. Malaman and C. Gleitzer. *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 86, 195.
6. J. K. Warner, A. K. Cheetham, D. E. Cox and R. Von Dreele. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6074-6080.

- 6'. M. Ijjaali, B. Malaman, G. Venturini, C. Gleitzer, G Long and F. Grandjean. *J. Phys. Condens. Matter* 3, 1991, 9597.
7. I. D. Brown, *Acta Cryst.* 1992, B 48, 553-572
8. R. D. Shannon, *Acta Cryst.* 1976, A 32, 751.
9. E. Chemseddine, A. El Hajbi. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 1999, 24, pp 241-244.
10. E. F. Bertaut, *Acta Crystallogr.* 1968, A 24, 217.
11. H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 1967, 22, 151.
12. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, 192, 55-69.
13. The Jahn-Teller effect, Bersuker I. PLENUM New York 1984
14. International tables for cristallography, T. Hahn, V. A, D. Reidel Publishing Compagny, Dordrecht 1983.
15. Neutron diffraction, G. E. Bacon, Clarendon Press Oxford, third edition 1975.
16. J. B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publishers, J. Wiley, 1963.
- 17 M. J. Freizer, *Physical Review*, 1961, vol. 123, n° 6, pp 2003.
18. Junjiro Kanamori. *J. Phys. Chem. Solids*. Pergamon Press 1959. Vol. 10, pp. 87-98.

CHAPITRE 3

INTERACTIONS d'ÉCHANGE et STRUCTURE MAGNETIQUE du COMPOSE $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente l'étude des propriétés et de la structure magnétiques du système $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'analyse et de la décomposition des chemins d'échange magnétique entre les éléments de transition présents dans une matrice phosphatée en fonction du pont qui les relie, et de la nature de la matrice qui les contient. La charpente de la matrice étant constituée de groupements P_2O_7 .

Le composé $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ est monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/n$ ($n^\circ 14$ ¹), le nombre de formules unité contenu dans une maille est $Z = 2$ ². La structure se caractérise par des trimères linéaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ centrosymétriques (figures 3.1-3.2) dont le cuivre central est de coordinence plan carré. L'ion Fe^{3+} , en position générale, occupe un site octaédrique. Les deux polyèdres partagent une arête. Le phosphore, P^{5+} , est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont groupés deux à deux par un sommet et forment ainsi des groupements $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Ces groupements sont de conformation décalée ; ils forment un pont reliant les trimères d'éléments de transition $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (figures 3.1 et 3.2).

Cette structure est caractérisée par des interactions de superéchange (Cu-O-Fe) au sein du trimère Fe-Cu-Fe et par des interactions de super-superéchange (Cu-O-O'-Fe et Fe-O-O'-Fe') en passant d'un trimère à un autre trimère. Les anions O^{2-} constituant les sommets des polyèdres environnant les sites des cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et P^{5+} .

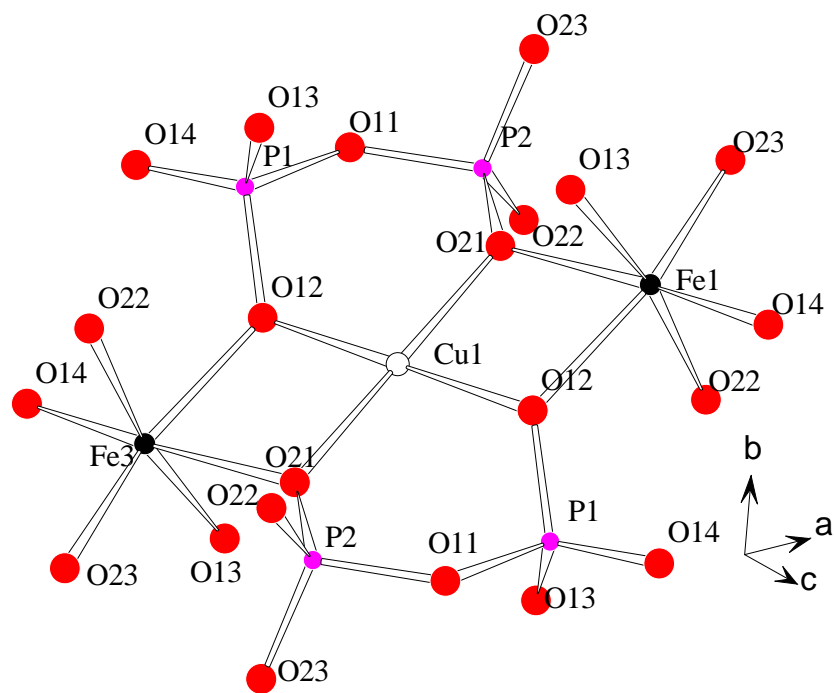


Figure 3. 1 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Disposition d'un trimère Fe-Cu-Fe et des groupements P_2O_7 environnants

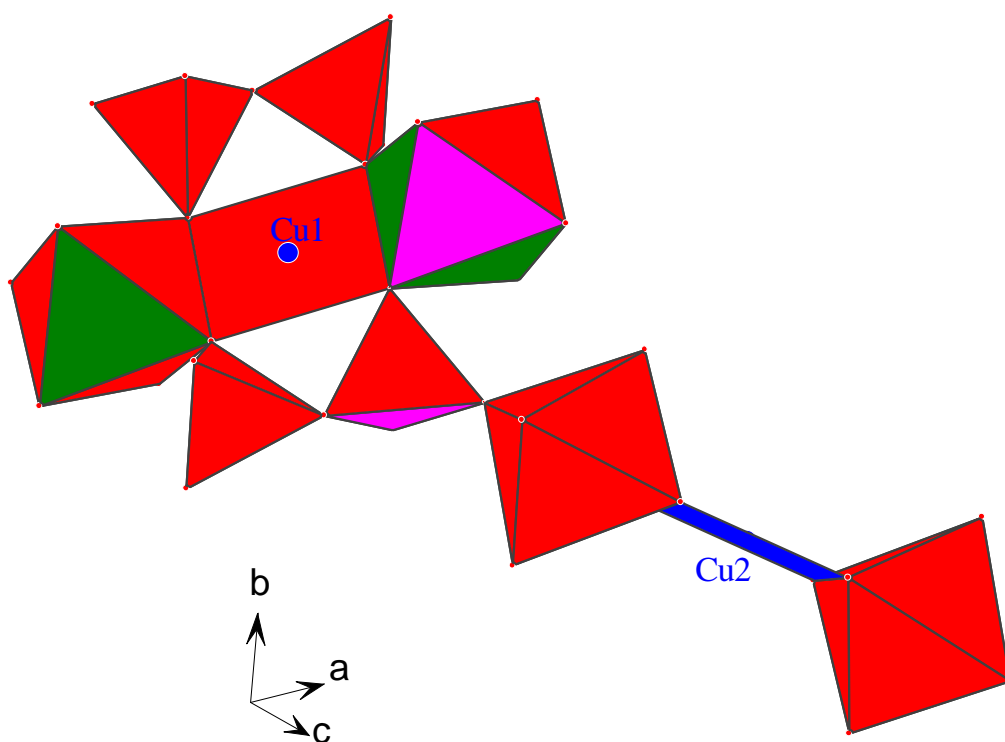
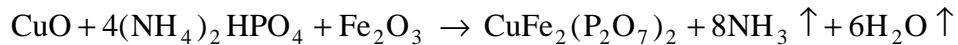


Figure 3. 2 : Représentation graphique des polyèdres $(\text{CuO}_4)^{6-}$; $(\text{FeO}_6)^{9-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$ composants la structure cristallographique de $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Les trimères $(\text{FeO}_6)^{9-}-(\text{CuO}_4)^{6-}-(\text{FeO}_6)^{9-}$ présentent deux orientations différentes.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Synthèse

L'échantillon, sous forme de poudre, a été préparé au laboratoire de chimie du solide de la Faculté des Sciences de Rabat, selon la réaction ²⁻³ :



Le composé a été obtenu par mélange des réactifs en quantités stoechiométriques après séchage à l'étuve. Le mélange a subi plusieurs broyages et traitements thermiques pour enfin séjourner à 900 °C pendant 24 h. La poudre obtenue est de couleur bleu turquoise. Un diffractogramme de rayons X a permis de s'assurer de la formation du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ dans un bon état de pureté.

Les tentatives de synthèse du composé $\text{CuCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ³ (en quantité suffisante pour les expériences de neutrons) de même structure cristallographique que $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ n'ont pas abouti.

2.2 Propriétés magnétiques macroscopiques : susceptibilité magnétique

La variation de la susceptibilité magnétique molaire, χ_M , en fonction de la température est représentée sur la figure 3.3 ; elle indique un comportement anti-ferromagnétique en dessous de 17 K ³. χ_M a été corrigée du diamagnétisme. L'ajustement dans le domaine paramagnétique ($T > 25$ K) de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (figure 3.3), se fait par la droite d'équation :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \Rightarrow \frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_C}{C} = aT + b = 0.10693 \cdot T + 2.9748$$

$$\text{à la position } \frac{1}{\chi} = 0 \Rightarrow T = -\frac{b}{a} = -28 \text{ K} = \theta_C$$

La température de Curie paramagnétique, θ_C , négative indique la prédominance des interactions d'échange négatives. La constante de Curie, C, est donnée par :

$$C = \frac{1}{a} ; \text{ soit } C = 9.35 \text{ (uem} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{K}$$

Et le moment paramagnétique effectif expérimental ⁴, n_{eff} , est :

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot C} \quad \text{soit } n_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 8.65 \mu_B \text{ par formule unité.}$$

D'autre part, l'ion Cu^{2+} ($3d^9$), a un électron célibataire en couche 3d, le moment à saturation est de $1 \mu_B$. Il porte un spin $S = \frac{1}{2} \Rightarrow n_{\text{eff}}^{\text{th}} = g\sqrt{S(S+1)} = 1.73 \mu_B$, où $g \approx 2$ facteur gyromagnétique de Landé. L'ion Fe^{3+} ($3d^5$) présente cinq électrons non appariés sur la couche 3d. Il porte un spin de $S = \frac{5}{2}$. Le moment à saturation est $5 \mu_B$, et le moment paramagnétique effectif est : $n_{\text{eff}}^{\text{th}} = 5.92 \mu_B$. Ce qui aboutit, pour le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, à un moment paramagnétique théorique total de :

$$n_{\text{eff}}^{\text{th}} = \sqrt{2 \cdot [n_{\text{eff}}^{\text{th}}(\text{Fe}^{3+})]^2 + [n_{\text{eff}}^{\text{th}}(\text{Cu}^{2+})]^2} \Rightarrow n_{\text{eff}}^{\text{th}} = 8.54 \mu_B \text{ par formule unité.}$$

La valeur expérimentale du moment paramagnétique correspond à la valeur théorique.

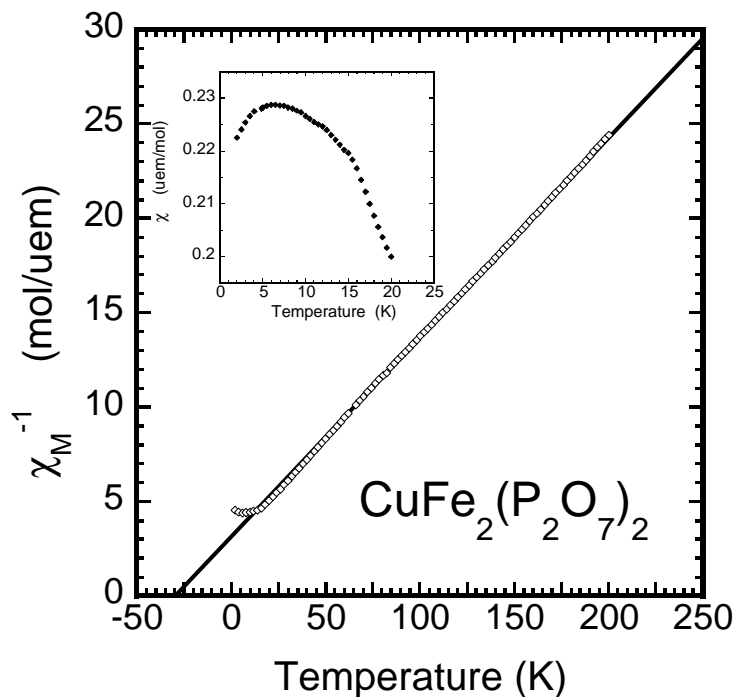


Figure 3. 3 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, corrigée du diamagnétisme et sous un champ de 2000 Gauss. Affinement par une droite dans le domaine paramagnétique ($T > 25 \text{ K}$). En médaillon variation à basse température de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (deux températures particulières 6 et 16K).

2.3 Diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre deux axes de poudre haute résolution G4-2 (annexe 1).

2.3.1 Mesure à température ambiante

La mesure d'un premier diagramme de diffraction de neutrons sur poudre (longueur d'onde $\lambda=1,80 \text{ \AA}$) à température ambiante a servi à affiner les paramètres décrivant la structure cristallographique (figure 3.4). L'affinement concerne la phase $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ et porte sur 733 réflexions indépendantes dans la région en 2θ allant de 5° à 160° . Les paramètres affinés sont au nombre de 46 (facteur d'échelle, paramètres de maille, positions atomiques, facteurs de température, formes pseudo-Voigt de raies ...). Le rapport, R, du nombre effectif de réflexions au nombre de paramètres affinés dépendant de l'intensité est égal à 4.4 lorsque l'on considère superposées deux réflexions se trouvant dans un intervalle égal à la largeur à mi-hauteur. Le diffractogramme contient des réflexions faibles non indexées par le modèle de structure cristalline de $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ et attribuées à une phase d'impureté non identifiée. Les résultats obtenus après affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre, mesuré à température ambiante (tableau 3.1 et figure 3.4), sont en accord avec la littérature². Dans le tableau 3.2 sont présentées les longueurs de liaisons⁵⁻⁶ anion-cation. Les anions, O^{2-} , étant placés aux sommets de polyèdres entourant les cations Cu^{2+} , Fe^{3+} et P^{5+} . La somme des valences⁵⁻⁶ déterminée pour chacun de ces cations est : 1.93 (2), 3.14 (3), 5.11 (6) (P1) et 5.16 (6) (P2). Ces valeurs sont très proches de valences prévues 2, 3 et 5 pour les ions Cu^{2+} , Fe^{3+} et P^{5+} respectivement (tableau 3.2). Dans le tableau 3.3 sont indiqués les angles M-O-M' (M, M' = Cu ou Fe) et O-P-O'. Les résultats obtenus par diffraction de neutrons sur poudres concordent avec ceux de la littérature. La structure cristalline est parfaitement confirmée.

Tableau 3.1 : CuFe₂(P₂O₇)₂ : Paramètres cristallographiques de la littérature et ceux obtenus par affinement du diagramme de diffraction de neutrons (1.80 Å) sur poudre à température ambiante. Description de la fiabilité de l'affinement :

BOUTFESSI ² sur MONOCRISTAL par RAYONS X					TRAVAIL PRESENT				
PARAMETRES DE MAILLE									
a (Å)	6.589 (1)				6.5921 (3)				
b (Å)	5.163 (1)				5.1606 (2)				
c (Å)	15.633 (3)				15.6397 (6)				
β (°)	91.99 (3)				91.983 (3)				
V (Å ³)	531.52 (8)				531.73 (12)				
POSITIONS ATOMIQUES									
Atome	x	y	z	B* (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)	
Cu 2a	0	0	0	2.05 (8)	0	0	0	0.88(11)	
Fe 4e	0.3348 (1)	0.2430 (1)	0.1195 (1)	1.66 (8)	0.3344 (5)	0.2423 (9)	0.1199 (2)	0.71 (6)	
P2 4e	0.3365 (1)	0.2781 (2)	-0.0947 (1)	1.66 (8)	0.3544 (9)	0.2754 (13)	-0.0949 (4)	0.55 (7)	
P1 4e	-0.0515 (1)	0.2541 (2)	-0.1686 (1)	1.66 (8)	-0.0501 (8)	0.2529 (15)	-0.1688 (3)	0.55 (9)	
O21 4e	0.2440 (4)	0.2024 (6)	-0.0130 (3)	1.97 (8)	0.2452 (9)	0.2076 (12)	-0.0134 (4)	1.15 (4)	
O11 4e	0.1895 (4)	0.2815 (6)	-0.1708 (2)	2.05 (8)	0.1902 (9)	0.2838 (12)	-0.1697 (4)	1.15 (4)	
O12 4e	-0.0814 (4)	-0.0036 (5)	-0.1191 (2)	1.89 (8)	-0.0811 (8)	-0.0021 (13)	-0.1204 (4)	1.15 (4)	
O13 4e	-0.1324 (4)	0.4751 (5)	-0.1180 (2)	2.05 (8)	-0.1320 (9)	0.4755 (12)	-0.1178 (4)	1.15 (4)	
O14 4e	-0.1287 (4)	0.2281 (6)	-0.2587 (2)	2.13 (8)	-0.1299 (9)	0.2253 (13)	-0.2578 (4)	1.15 (4)	
O22 4e	0.5118 (4)	0.0828 (6)	-0.1171 (2)	2.21 (8)	0.5080 (9)	0.0828 (11)	-0.1178 (4)	1.15 (4)	
O23 4e	0.4357 (4)	0.5519 (6)	-0.0876 (2)	2.05 (8)	0.4354 (9)	0.5528 (11)	-0.0867 (4)	1.15 (4)	
ANALYSE DE L'AFFINEMENT									
Domaine d'affinement					[5.0°, 29.1] ? [30.4 , 160.8°]				
Nombre de réflexions					733				
Nombre de paramètres ajustés					46 (34 : intensité-dépendants)				
Facteur R de Bragg (%)					5.1				
χ ² (contribution de Bragg)					3.0				

* : déduit de la référence² par $B = 8\pi^2 \cdot U_{eq}$

Tableau 3.2 : Longueurs de liaisons et coordinence des éléments Fe, Cu et P dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ⁵ :

Liaison	Distance(Å)	Valence
Cu-O21	1.956 (6)	0.473 (7)
Cu-O21	1.956 (6)	0.473 (7)
Cu-O12	1.940 (6)	0.473 (7)
Cu-O12	1.940 (6)	0.473 (7)
Distance moyenne	1.948 (6)	
Distorsion	0.176 10^{-4}	
Somme des valences	1.93 (3)	
$R(\text{O}^{2-})+R(\text{Cu}^{2+})$ [Å] ⁷	1.97	

Liaison	Distance(Å)	Valence
P1-O11	1.593 (8)	1.07 (3)
P1-O12	1.535 (10)	1.25 (4)
P1-O13	1.509 (9)	1.34 (4)
P1-O14	1.478 (7)	1.46 (3)
Distance moyenne	1.529 (9)	
Distorsion	7.582 10^{-4}	
Somme des valences	5.12 (12)	
$R(\text{O}^{2-})+R(\text{P}^{+5})$ [Å] ⁷	1.57	

Liaison	Distance(Å)	Valence
Fe^{III} -O21	2.154 (7)	0.34 (1)
Fe^{III} -O12	2.080 (7)	0.42 (1)
Fe^{III} -O13	1.975 (7)	0.56 (1)
Fe^{III} -O14	1.925 (6)	0.64 (1)
Fe^{III} -O22	1.974 (7)	0.56 (2)
Fe^{III} -O23	1.935 (7)	0.62 (2)
Distance moyenne	2.007 (7)	
Distorsion	16.932 10^{-4}	
Somme des valences	3.14 (6)	
$R(\text{O}^{2-})+R(\text{Fe}^{+3})$ [Å] ⁷	2.045	

Liaison	Distance(Å)	Valence
P2-O21	1.525 (8)	1.28 (3)
P2-O11	1.567 (8)	1.14 (3)
P2-O22	1.472 (9)	1.48 (4)
P2-O23	1.532 (9)	1.26 (3)
Distance moyenne	1.524 (9)	
Distorsion	5.027 10^{-4}	
Somme des valences	5.16 (13)	
$R(\text{O}^{2-})+R(\text{P}^{+5})$ [Å] ⁷	1.57	

Tableau 3.3 : Variation des angles oxygène et phosphore au sommets X-O-X' (X, X' = Cu^{2+} , Fe^{3+} ou P^{+5}) et O-P-O' dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$:

Angle	[°]
Cu-O21-Fe	98.1 (3)
Cu-O21-P2	129.1 (5)
Fe-O21-P2	131.9 (5)
P1-O11-P2	130.7 (7)
Cu-O12-Fe	101.2 (3)
Cu-O12-P1	115.9 (5)
Fe-O12-P1	129.3 (6)
Fe-O13-P1	143.7 (7)
Fe-O14-P1	162.6 (5)
Fe-O22-P2	160.9 (7)
Fe-O23-P2	139.7 (6)

Angle	[°]
O11-P1-O12	103.9 (7)
O11-P1-O13	107.6 (7)
O11-P1-O14	108.9 (7)
O12-P1-O13	109.6 (8)
O12-P1-O14	109.4 (7)
O13-P1-O14	116.7 (7)
O11-P2-O21	107.3 (6)
O11-P2-O22	107.5 (7)
O11-P2-O23	105.4 (7)
O21-P2-O22	113.4 (7)
O21-P2-O23	108.6 (7)
O22-P2-O23	114.2 (7)

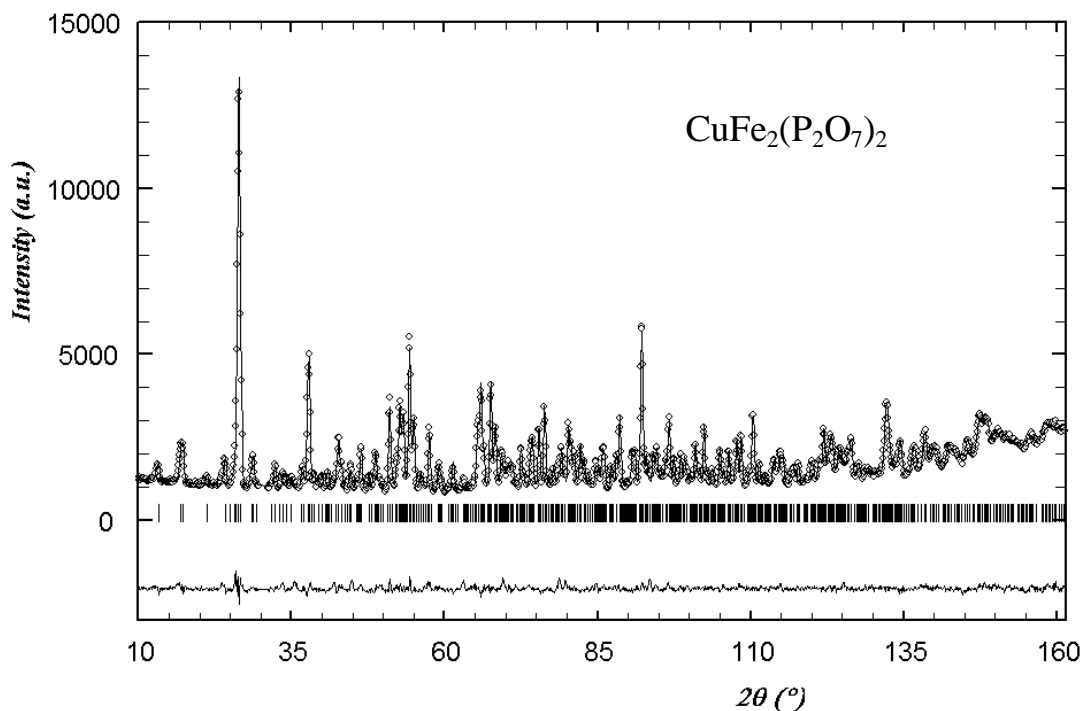


Figure 3. 4 : Diffraction de neutrons sur poudre du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ à température ambiante (G4-2, $\lambda=1.80 \text{ \AA}$): points expérimentaux, profil calculé (ligne continue), position des réflexions nucléaires et courbe différence. 34 paramètres dépendants de l'intensité sont affinés pour 733 réflexions; le facteur de Bragg est égal à 3.0 % and $\chi^2=5.1$. Les raies non indexées, attribuées à une impureté inconnue, sont exclues.

2.3.2 Mesures à basse température

L'échantillon a été refroidi jusqu'à la température 1.4 (1) K, et ensuite chauffé. Des mesures ont été effectuées, pendant la montée en température, à différents paliers entre 1 et 20 K, pour une longueur d'onde de neutrons de 2.343 Å, figure 3.5.

a/ Domaine paramagnétique

L'exploitation du diagramme de diffraction de neutrons mesuré à 20 K montre qu'il n'y a pas de transition de phase cristallographique dans le domaine paramagnétique (au-dessus de 20 K). Les paramètres structuraux correspondent à ceux de la littérature pour la température ambiante (voir tableau 3.4 et figure 3.6). Il est à noter toutefois une légère diminution du volume de maille due à la dilatation thermique.

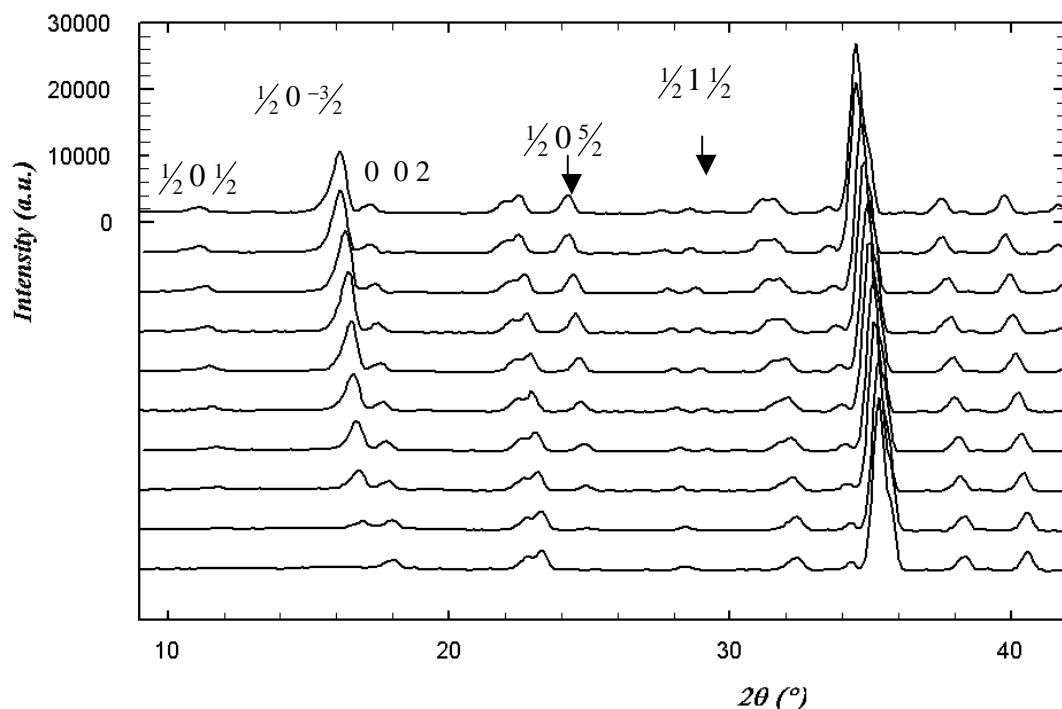


Figure 3. 5 : Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ aux températures 1.4; 1.9; 2.5 ; 2.8 ; 5.7 ; 8.6 ; 10.6 ; 12.6 ; 14.6 et 16.6 K : évolution des pics magnétiques ; (G4-2, longueur d'ondes neutrons $\lambda=2.343 \text{ \AA}$).

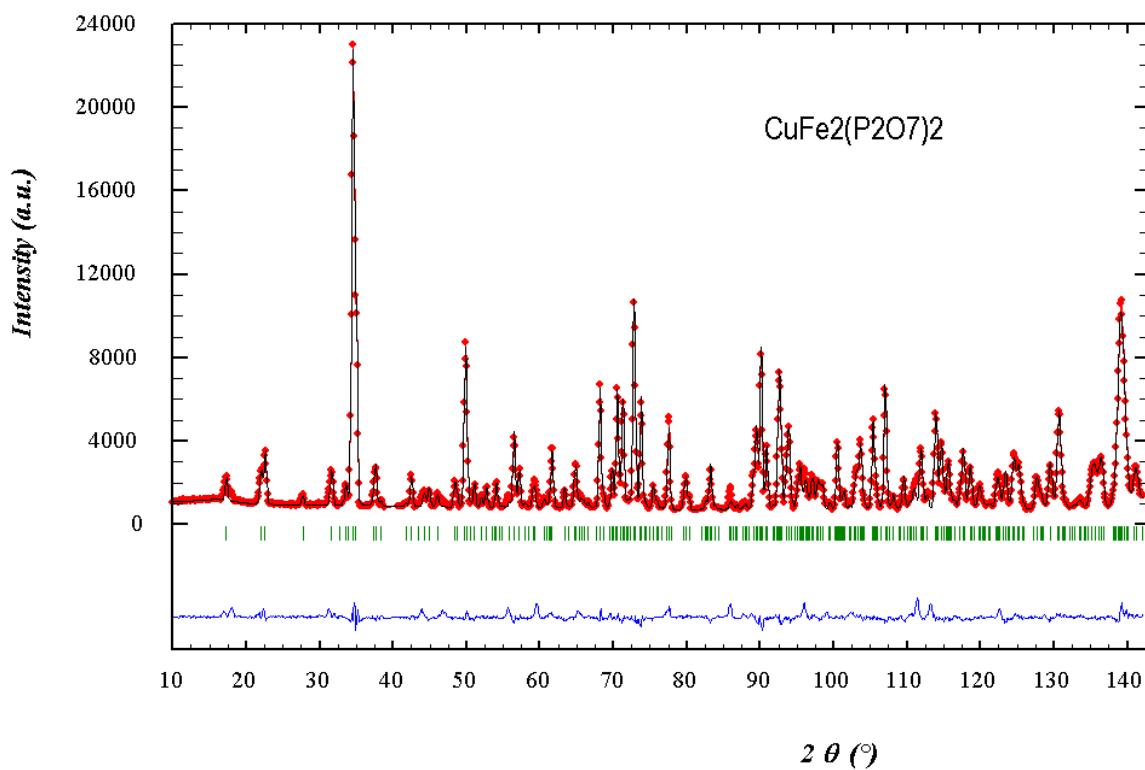


Figure 3. 6 : Diagramme de diffraction de neutrons à 20 K (G4-2, $\lambda=2.343 \text{ \AA}$): points expérimentaux, profil calculé (ligne continue), position des réflexions nucléaires et courbe différence. Le facteur de Bragg est égal à 6.2 % and $\chi^2=10.4$.

Tableau 3.4 : Paramètres cristallographiques obtenus après affinement du diagramme de diffraction mesuré à 20 K pour une longueur d'onde de neutrons de 2,343 Å et paramètres descriptifs de la fiabilité de l'affinement :

PARAMETRES DE MAILLE				
a (Å)	6.5844 (2)			
b (Å)	5.1556 (2)			
c (Å)	15.6204 (5)			
β (°)	91.990 (2)			
V (Å ³)	529.94 (8)			
POSITIONS ATOMIQUES				
Atome	x	y	z	B (Å ²)
Cu	0	0	0	0.08 (4)
Fe	0.3353 (6)	0.2402 (11)	0.1201 (3)	0.08 (4)
P2	0.3559 (10)	0.2779 (16)	-0.0951 (5)	0.08 (4)
P1	-0.0475 (10)	0.2538 (18)	-0.1679 (4)	0.08 (4)
O21	0.2451 (10)	0.2084 (15)	-0.0129 (4)	0.08 (4)
O11	0.1897 (10)	0.2858 (14)	-0.1712 (4)	0.08 (4)
O12	-0.0804 (10)	-0.0059 (14)	-0.1200 (4)	0.08 (4)
O13	-0.1336 (10)	0.4721 (14)	-0.1180 (4)	0.08 (4)
O14	-0.1350 (10)	0.2266 (14)	-0.2582 (4)	0.08 (4)
O22	0.5111 (11)	0.0851 (13)	-0.1189 (5)	0.08 (4)
O23	0.4327 (10)	0.5522 (14)	-0.0864 (5)	0.08 (4)
ANALYSE DE L'AFFINEMENT				
Domaine d'affinement	[5,0 ; 38.8]? [40.5 ;142.2]			
Longueur d'onde neutrons	2,343 Å			
Nombre de réflexions	293			
Paramètres ajustés	43 (30 :intensité-dépendants)			
Facteur de Bragg (%)	6.19			
χ^2	10.4			

b/ Domaine magnétique : structure magnétique

A basse température (figure 3.5 : $T \leq 14.6$ K) des pics de diffraction nouveaux inexistant à température ambiante apparaissent. L'intensité de ces raies est maximale à 1.4 K et décroît lorsque la température augmente. Ces réflexions sont dues à la mise en ordre à longue distance des moments magnétiques portés par les cations Cu^{2+} et Fe^{3+} . Les réflexions magnétiques s'indexent dans l'espace

réciroque à l'aide du vecteur de propagation : $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{a}^* + \frac{1}{2}\vec{c}^*$. La maille magnétique est doublée suivant les cotés a et c relativement aux dimensions de la maille cristallographique. Le paramètre selon l'axe monoclinique reste inchangé. Le tableau 3.5 présente les indices des principales réflexions magnétiques observées.

Tableau 3.5 : Indices de réflexions, positions et intensités de quelques raies magnétiques observées :

h	k	l	2q (°)	Intensités à 1.4 K
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	11.22	592
$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{3}{2}$	16.22	5848
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	24.30	1512
$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	28.65	286
$\frac{3}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	31.13	1119
$\frac{3}{2}$	0	$-\frac{5}{2}$	37.44	109
$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{7}{2}$	41.74	342

La résolution de la structure magnétique à l'aide de la théorie des groupes⁸⁻⁹ aboutit aux différentes configurations présentées dans le tableau 3.6. La numérotation des atomes magnétiques dans la maille unité est donnée dans le tableau 3.7. La structure magnétique correspond aux fonctions de base de la représentation $\Gamma_2 : [F_x, A_y, F_z]$ pour Cu^{2+} en site $2a$ et $[F'_x, G'_y, F'_z]$ pour Fe^{3+} en site $4e$. La maille magnétique est de dimensions $(2a, b, 2c, 90, \beta, 90^\circ)$; où a, b, c et β sont les paramètres de la maille monoclinique cristallographique du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (figure 3.7). L'affinement du diagramme de diffraction de neutrons mesuré à 1.4 K montre que la structure magnétique est bien décrite par les fonctions de base $[0, A_y, 0]$ pour le site $2a$ et $[0, G'_y, 0]$ pour le site $4e$: tous les moments magnétiques sont colinéaires à l'axe monoclinique \vec{b} (suivant l'ordre antiferromagnétique décrit dans le tableau 3.7 et sur la figure 3.7) et les composantes de moment magnétique dans le plan $\vec{a} \cdot \vec{c}$ sont nulles. Les trois ions constituant un même trimère sont ordonnés ferromagnétiquement. L'ordre inter-trimères est antiferromagnétique. Les résultats d'affinement à 1.4 K sont présentés dans le tableau 3.8 et sur la figure 3.8.

Tableau 3.6 : Structures magnétiques possibles pour le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{P2}_1/\text{n}$) et le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Les séquences ci-dessous respectent l'ordre du tableau 3.7 pour les positions des cations Cu^{2+} et Fe^{3+} :

représentation	Opérations de symétrie				Cu^{2+}			Fe^{3+}		
	1	2_1y	-1	n	x	y	z	x	y	z
Γ_1	1	1	1	1	$A_x(+ -)$	$F_y(+ +)$	$A_z(+ -)$	$G_x(+ - - -)$	$F_y(+ + + +)$	$G_z(+ - - -)$
Γ_2	1	-1	1	-1	$F_x(+ +)$	$A_y(+ -)$	$F_z(+ +)$	$F_x(+ + + +)$	$G_y(+ - - -)$	$F_z(+ + + +)$
Γ_3	1	1	-1	-1	0	0	0	$A_x(+ - - +)$	$C_y(+ + - -)$	$A_z(+ - - +)$
Γ_4	1	-1	-1	1	0	0	0	$C_x(+ + - -)$	$A_y(+ - - +)$	$C_z(+ + - -)$

Tableau 3.7 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Positions dans la maille cristallographique des atomes magnétiques (positions du fer tableau 3.1). Description de la structure magnétique et valeurs des moments magnétiques (μ_B) portés par chaque atome à 1.4 K :

Elément	Position atomique			Moments magnétiques (m_B)		
	x	y	z	M_x	M_y	M_z
Cu(1)	0	0	0	0	-0.83 (6)	0
Cu(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.83 (6)	0
Fe(1)	x	y	z	0	-4.88 (4)	0
Fe(2)	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$	0	4.88 (4)	0
Fe(3)	$1 - x$	$1 - y$	$1 - z$	0	-4.88 (4)	0
Fe(4)	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$	0	4.88 (4)	0

L'ion Cu^{2+} ($3d^9$), en site plan carré, est de configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^3$ et présente un électron célibataire dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Le moment magnétique de saturation de l'ion libre est $1\mu_B$. L'ion Fe^{3+} ($3d^5$), en site octaédrique, présente cinq électrons célibataires en configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^2$ et un moment magnétique de $5\mu_B$.

Les moments magnétiques, des éléments Cu^{2+} et Fe^{3+} , sont obtenus après affinement des diagrammes de diffraction de neutrons mesurés à différentes températures. Les valeurs respectives des moments portés par les ions Fe^{3+} et Cu^{2+} présentent une décroissance en fonction de la température (tableau 3.9). La

température d'ordre magnétique ($T_N = 15.5$ (5) K) du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ est déduite graphiquement de la variation thermique des moments magnétiques. La figure 3.9 présente un ajustement de la variation des moments magnétiques des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} par la fonction de Brillouin¹⁰⁻¹¹ pour les valeurs des moments magnétiques à saturation et pour la température $T_N=15.5$ K.

```
Title: structure.fig
Creator: fig2dev Version 3.1 Patchlevel 2
CreationDate: Thu Apr 2 12:33:31 1998
```

Figure 3. 7 : Projection dans le plan (a,c) de la structure magnétique du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\vec{k} = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$; Les symboles ouverts et fermés représentent des moments magnétiques respectivement parallèles et antiparallèles à l'axe monoclinique b (Pour des raisons de simplicité du dessin, l'angle monoclinique β est égal à 90°).

Tableau 3.8 : résultats d'affinement du diagramme de diffraction sur poudre à 1.4 K du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ pour la longueur d'onde de neutrons de 2.343 Å. Les régions exclues contiennent des contributions de l'impureté ou de l'appareillage :

PARAMETRES DE MAILLE		CONDITIONS DE L'AFFINEMENT	
a (Å)	6.5845 (2)	Région affinée	[6 ; 38.9°] ? [40.4 ; 58.2] ? [60.7 ; 110.0] ? [113.3 ; 142.30]
b (Å)	5.1555 (2)	Nombre de réflexions	nucléaires : 280 ; magnétiques : 543
c (Å)	15.6189 (4)	Paramètres structuraux	11
α (°)	90.0	Facteur R-Bragg (%)	4.6
β (°)	91.994 (2)	Facteur R magnétique (%)	8.6
γ (°)	90.0	χ^2 (contribution de Bragg)	7.9

Tableau 3.9 : Evolution thermique du module des moments magnétiques portés par les éléments Cu^{2+} et Fe^{3+} dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$:

Température (K)	Moments magnétiques (μ_B)	
	Cu^{2+}	Fe^{3+}
1.4	0.83 (6)	4.88 (4)
1.9	0.89 (6)	4.78 (5)
2.5	0.86 (6)	4.74 (4)
2.8	0.83 (7)	4.83 (5)
5.7	0.81 (6)	4.32 (5)
8.6	0.81 (7)	3.90 (5)
10.6	0.76 (7)	3.53 (5)
12.6	0.62 (9)	2.98 (5)
14.6	0.19 (11)	2.10 (6)
16.6		
20.0	Paramagnétique	

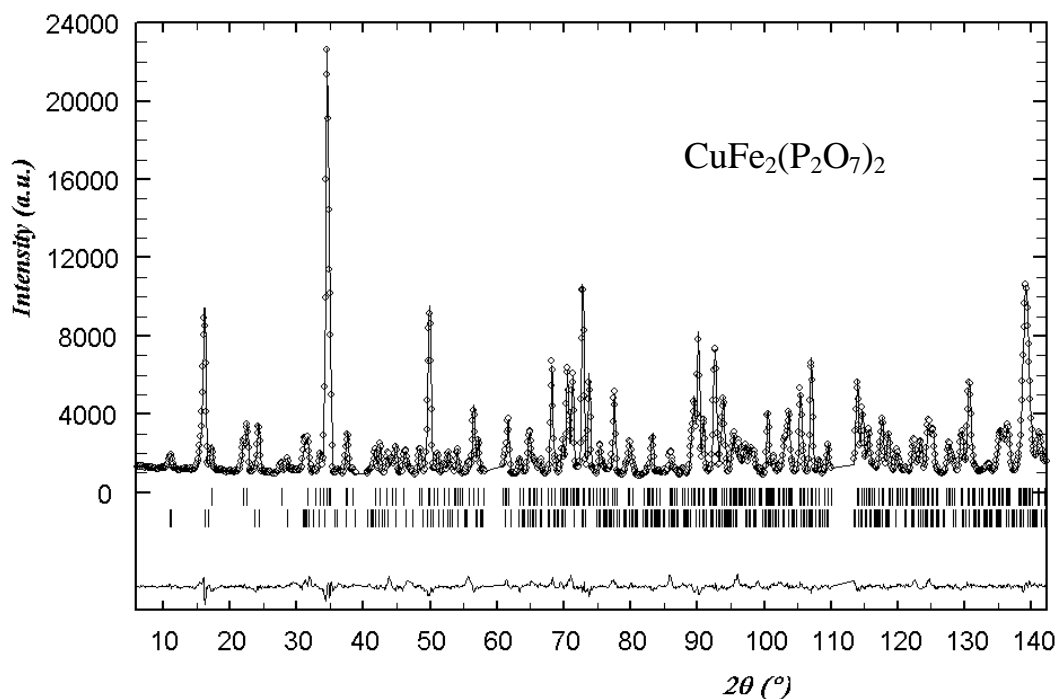


Figure 3.8 : Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (G4-2, 1.4 K ; $\lambda=2.343 \text{ \AA}$) : points expérimentaux, courbe calculée (ligne continue), position des pics nucléaires et magnétiques courbe différence. 12 paramètres dépendants de l'intensité affinés pour un total de 280 réflexions nucléaires et 543 réflexions magnétiques. Le facteur de Bragg est égal à 4.6 %, le facteur R magnétique à 8.6 % et $\chi^2 = 7.9$.

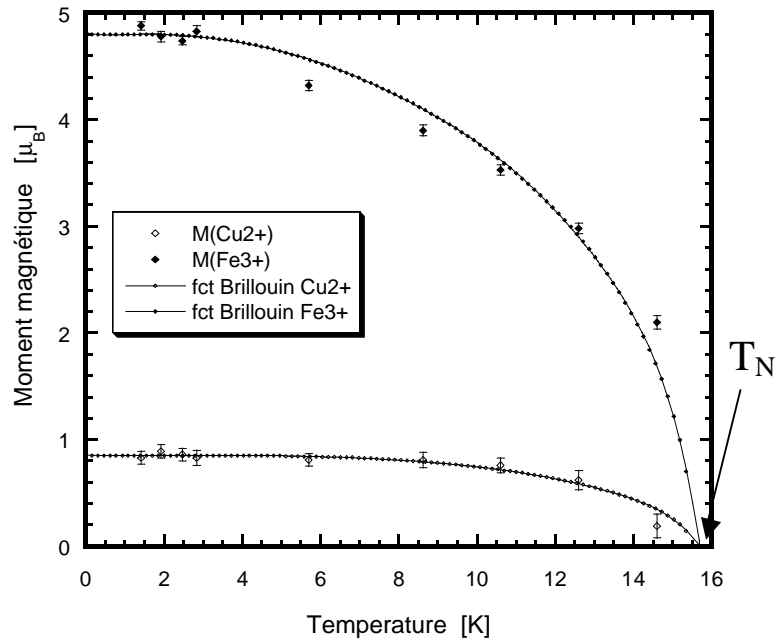


Figure 3.9 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Evolution thermique des valeurs expérimentales des moments magnétiques des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} . Ajustement par la fonction de Brillouin pour $T_N = 15.5 \text{ K}$ $M_0(\text{Cu}) = 0.85\mu_B$ et $M_0(\text{Fe}) = 4.80\mu_B$.

3. ETUDE des CHEMINS d'ÉCHANGE

Aucune nouvelle transition de phase magnétique n'est observée en dessous de la température $T_N = 15.5 \text{ K}$. Le premier état ordonné, caractérisé par le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ est aussi l'état fondamental magnétique. Les interactions d'échange déterminent le premier état ordonné (voir annexe 3). Dans l'hypothèse d'échanges isotropes, nous noterons J_i ($i = 1, 2, \dots$) l'interaction d'échange entre deux ions magnétiques¹²⁻¹⁵. L'indice i est croissant en fonction de la distance. Effectuons une énumération de ces interactions J_i en fonction des distances croissantes séparant deux éléments magnétiques. Un premier échange a lieu entre un ion Cu^{2+} et un ion Fe^{3+} placés à 3.108 \AA . Les distances suivantes séparant deux ions magnétiques sont égales à : 4.836 \AA (Cu–Fe), 4.976 \AA (Fe–Fe), 4.990 \AA (Cu–Fe), 5.066 \AA (Fe–Fe), 5.145 \AA (Fe–Fe), 5.161 \AA (Cu–Fe et Fe–Fe), 6.152 \AA (Cu–Fe), 6.215 \AA (Fe–Fe) ... Les interactions magnétiques que nous considérons dans cette analyse sont limitées à celles réunissant deux ions distants de moins de 5.17 \AA , soit huit interactions. L'interaction I par superéchange se produit à la distance 3.108 \AA . Du deuxième au huitième échange (tableaux 3.10-3.11), les distances varient dans un intervalle de 0.33 \AA , ce qui rend difficile l'estimation

de la priorité des échanges en se basant sur le critère de l'éloignement uniquement. La considération des angles de superéchange (tableau 3.11) ne permet pas non plus de distinguer les échanges dominants ni de déterminer leur signe. Considérons alors l'ensemble des échanges qui ont lieu entre ions magnétiques distants de 3.10 à 5.17 Å. Le tableau 3.10 et la figure 3.11 présentent les éléments magnétiques voisins des cations Cu^{2+} et Fe^{3+} intervenant dans ces huit échanges. La description individuelle de chaque chemin est présentée en section 3.1.

Tableau 3.10 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: éléments magnétiques proches voisins dans un rayon de 6 Å autour d'un ion Cu^{2+} et d'un ion Fe^{3+} . Distances des phosphores premiers voisins de ces éléments magnétiques :

Eléments voisins de Cu^{2+}	Distance (Å)	Eléments voisins de Fe^{3+}	Distance (Å)
$\text{Fe}^{3+} \times 2$	3.107 (4)	$\text{Cu}^{2+} \times 1$	3.107 (4)
$\text{Fe}^{3+} \times 2$	4.836 (4)	$\text{Cu}^{2+} \times 1$	4.836 (4)
$\text{Fe}^{3+} \times 2$	4.990 (3)	$\text{Fe}^{3+} \times 2$	4.976 (5)
$\text{Cu}^{2+} \times 2$	5.161 (1)	$\text{Cu}^{2+} \times 1$	4.990 (3)
$(\text{P}1)^{5+} \times 2$	2.953 (6)	$\text{Fe}^{3+} \times 1$	5.065 (5)
$(\text{P}2)^{5+} \times 2$	3.149 (6)	$\text{Fe}^{3+} \times 1$	5.146 (5)
		$\text{Fe}^{3+} \times 2$	5.161 (7)
		$(\text{P}1)^{5+} \times 1$	3.275 (8)
		$(\text{P}2)^{5+} \times 1$	3.258 (8)

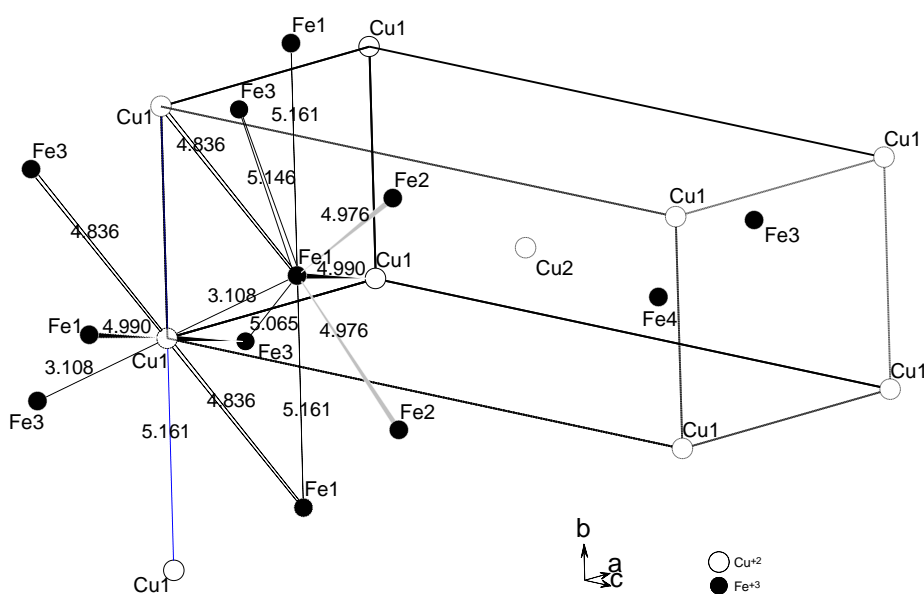


Figure 3.10 : Eléments magnétiques voisins dans un rayon de 6 Å autour des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

3.1 Description des chemins d'échange magnétique dans un rayon de 6 Å

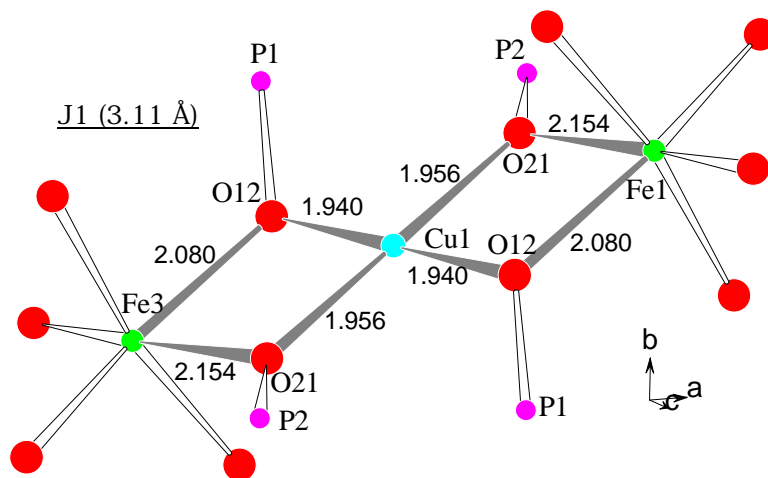
Dans le tableau 3.11 sont résumés la description suivante des chemins d'échange. Les figures 3.11(a-g) représentent les chemins à travers lesquels se produisent les échanges **1** à **7** décrits ci-dessous :

- ✓ Les éléments magnétiques premiers proches voisins dans la maille du $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sont distants de 3.108 Å. C'est un couple d'ions $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$. Deux ions Fe^{3+} sont disposés symétriquement par rapport au cation Cu^{2+} à la distance de 3.108 Å. L'ion Fe^{3+} n'a qu'un voisin Cu^{2+} à cette même distance. L'interaction électronique se fait à travers un double pont de superéchange dont les angles Cu-O-Fe sont égaux à 98° et 101° , figure 3.11-a. J_1 est la constante décrivant cet échange. Les angles proches de 90° laissent supposer, selon les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson¹⁶⁻¹⁹, que J_1 est positive et que l'échange **1** est faible et ferromagnétique. L'interaction **1** assure la cohésion du trimère Fe-Cu-Fe.
- ✓ A la distance de 4.836 Å, sont situés symétriquement autour de Cu^{2+} deux ions Fe^{3+} . L'échange **2** (J_2) se fait par l'intermédiaire de deux liaisons oxygène consécutives M-O-O'-Fe, dont les angles M-O-O' et O-O'-Fe sont 91° et 145° , figure 3.11-b. L'angle de torsion qui « ramène la branche » Cu-O12 dans le plan défini par les liaisons O12-O13 et O13-Fe est égal à 107° . Un ion Fe^{3+} participe à un seul échange de ce type. L'angle de torsion proche de 90° ne favorisant pas l'échange électronique.
- ✓ Toujours dans le sens croissant des distances, l'échange **3** (décrit par la constante d'échange J_3) intervient entre deux ions Fe^{3+} éloignés de 4.976 Å. Chaque Fe^{3+} est associé à deux interactions **3** (J_3) ; où les deux ions Fe^{3+} sont symétriques par rapport au plan (\vec{a}, \vec{c}) qui contient l'ion central Fe^{3+} considéré. Cet échange se fait à travers un double chemin de super-superéchange, figure 3.11-c. Les deux anions O^{2-} de chaque chemin constituent deux sommets d'un même tétraèdre $(\text{P}\text{O}_4)^{3-}$. Les angles Fe-O-O' et O-O'-Fe sont égaux à de 102° et 156° pour un chemin, et 144° et 113° pour l'autre. Les angles de torsion correspondants sont 58° et 35° . Ces deux chemins ont, d'une part, un angle proche de 90° (102 et 113) favorisant l'échange ferromagnétique ; et d'autre part, un angle qui tend vers 180° (156 et 144) avantageant l'échange antiferromagnétique. L'angle de torsion de 60° est moins favorable au superéchange que l'angle de torsion de 35° du second chemin.

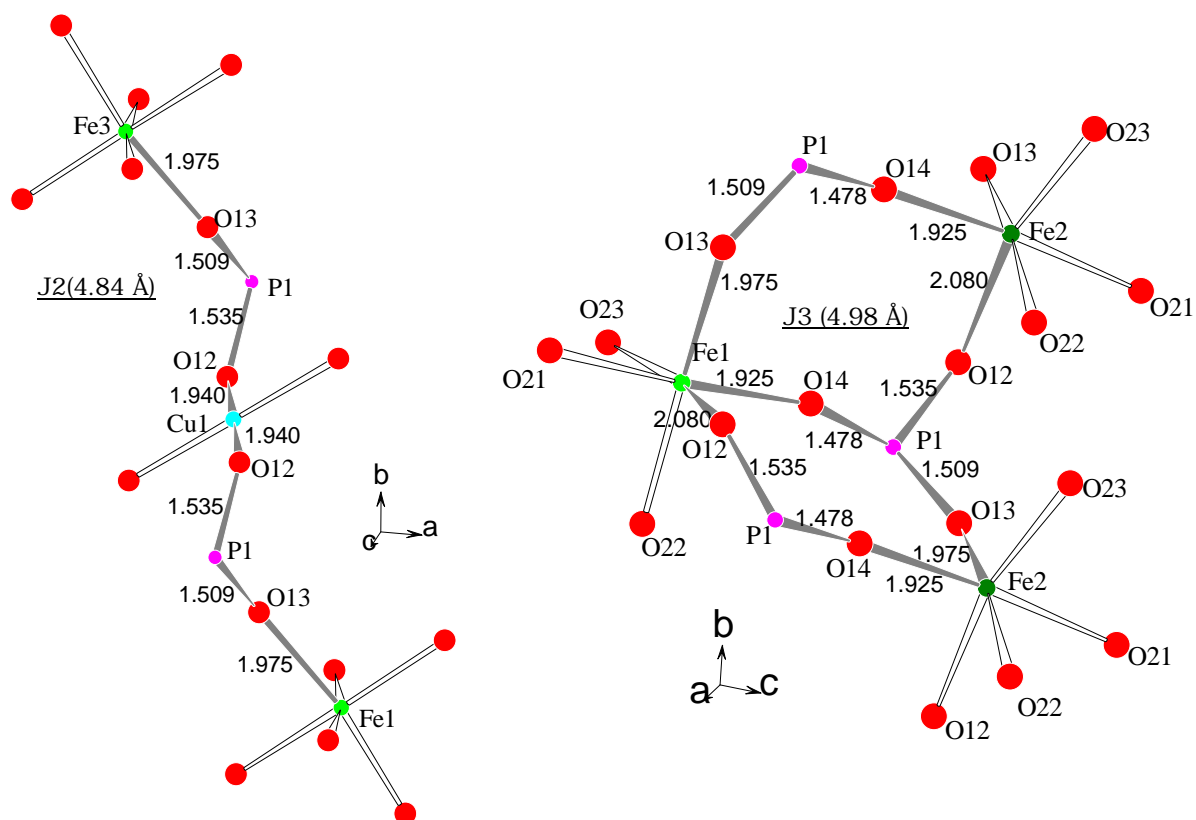
- ✓ Le quatrième échange représenté par J_4 , se produit entre Cu^{2+} et Fe^{3+} distants de 4.990 Å, figure 3.11-d. Participent à cet échange, deux O^{2-} intermédiaires qui forment l'arête d'un tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ (pour P2). Les angles de liaisons Cu-O21-O22 et O21-O22- Fe^{3+} égaux à 121° et 127°. L'angle de torsion est de 60°. Chaque ion Cu^{2+} prend part à deux échanges **4**, avec deux ions Fe^{3+} , symétriques par rapport à Cu^{2+} . L'ion Fe^{3+} , quant à lui, contribue à un seul échange de ce type. L'angle de torsion de 60° indiquerait une interaction d'importance relative.
- ✓ J_5 , décrit l'échange entre deux ions Fe^{3+} distants de 5.065 Å. Ces deux entités sont reliées par un chemin dédoublé de super-superéchange dont les intermédiaires sont des anions O^{2-} qui appartiennent à un même tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ (pour P2), figure 3.11-e. Les angles d'échange Fe-O21-O22 et O21-O22- Fe^{3+} sont égaux à 119° et 127°. L'angle de torsion d'une liaison périphérique par rapport au plan défini par les deux autres liaisons est 62°.

Les échanges **4** et **5** (J_4 et J_5) empruntent des chemins similaires ; les angles M–O–O' (Fe–O–O') et O–O'–Fe et angles de torsion ont des valeurs identiques ou voisines. La différence principale entre ces échanges est la nature des ions magnétiques participants.

- ✓ L'échange **6** suivant passe par deux ions O^{2-} , entre deux éléments Fe^{3+} à la distance 5.146 Å, figure 3.11-f. L'échange intervient à travers deux chemins identiques inversés. Les angles de liaison Fe–O21–O23, O21–O23–Fe sont égaux à 105° et 158°. L'angle de torsion qui déplace une liaison Fe-O dans le plan défini par la seconde liaison Fe-O et la liaison O-O équivaut 52°. Il est tout aussi difficile de prédire le signe de la constante J_6 en se basant sur ces données.
- ✓ J_7 est la constante d'échange de la septième et dernière interaction que nous considérons ici. Elle se produit entre deux ions Fe^{3+} à une distance de $b = 5.161$ Å, figure 3.11-g. Chaque ion $\text{Fe}^{3+(x,y,z)}$ contribue à deux échanges de ce type avec deux ions Fe^{3+} en position $(x, y+1, z)$ et $(x, y-1, z)$. Le double chemin d'échange passe, d'une part, à travers deux ions O^{2-} formant l'arête d'un tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ (pour P1) et, d'autre part, à travers deux oxygènes appartenant au même tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ (pour P2). Les angles Fe–O–O', O–O'–Fe sont 119° et 145° pour l'un des chemins et 157° et 108° pour le second chemin. Les angles de torsion correspondants sont 4° et 46°. Ces valeurs d'angle de torsion seraient plus favorables à l'échange que les valeurs rencontrées pour les précédentes interactions.
- ✓ Aucun chemin impliquant des anions O^{2-} ne relie deux ions Cu^{2+} distants de $b = 5.161$ Å. J_8 est négligée.

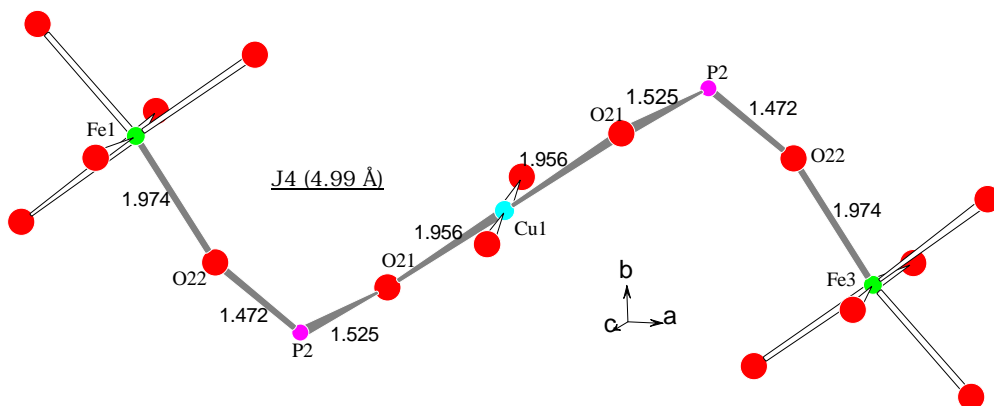


3.11-a : Interaction Cu-Fe intra-trimère à la distance 3.1075 Å (J_1)

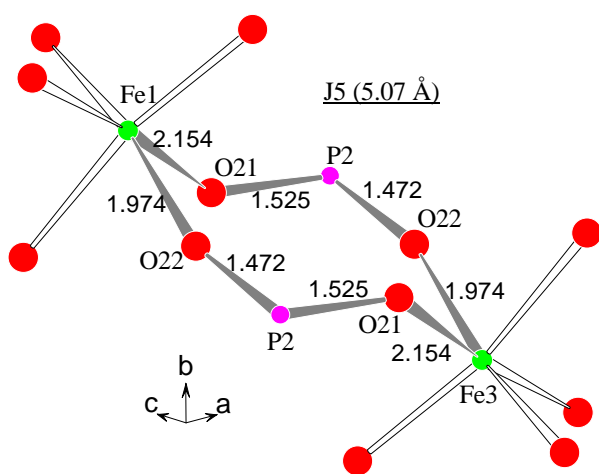


3.11-b : Interaction Cu-Fe (J_2) à la distance 4.8358 Å

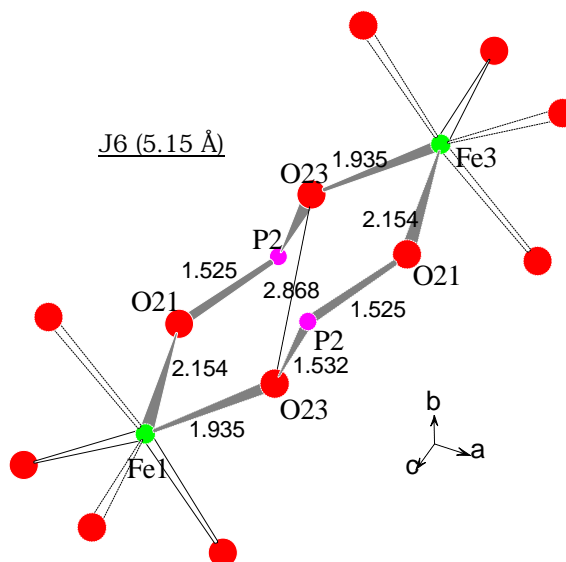
3.11-c : Interaction (J_3) entre deux ions Fe^{3+} distants de 4.9762 Å



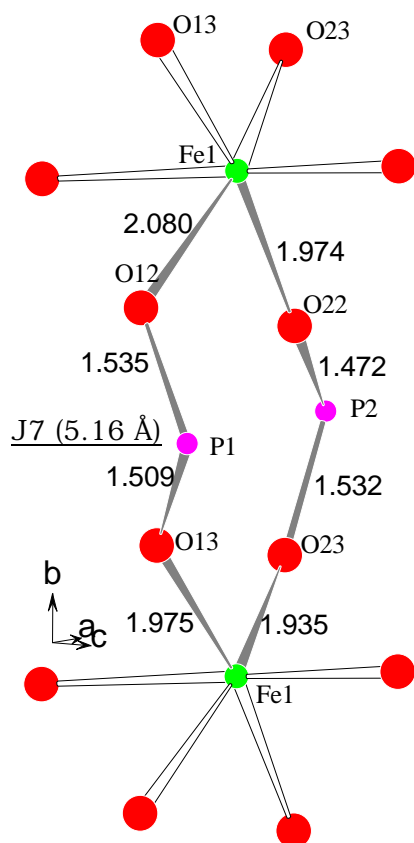
3.11-d : Chemin de super-super-échange reliant Cu^{2+} et Fe^{3+} distants de 4.9903 Å (J_4)



3.11-e : Chemin d'échange pour l'interaction J_5 entre Fe^{3+} et Fe^{3+} distants de 5.0656 Å



3.11-f : Chemin d'échange entre deux ions Fe^{3+} distants de 5.1463 Å (J_6)



3.11-g : Illustration du chemin d'échange reliant deux cations Fe^{3+} distants $5.1608 \text{ \AA} (=b) J_7$

Figure 3.11 : 11-a à 11-g : schématisation des sept premiers chemins d'échange, par ordre de distance croissante, entre éléments magnétiques dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Les interactions ont lieu à travers des tétraèdres PO_4 dont les phosphores se trouvent en position P1 pour les interactions 2 et 3, en position P2 pour 4, 5 et 6, seul les échange 1 et 7 fait intervenir à la fois P1 et P2.

L'échange 1 (Cu-O-Fe) assure la cohésion du trimère Fe-Cu-Fe ; l'interaction 2 (Cu-O-O'-Fe) relie deux trimères distants du côté b de la maille (comme l'interaction 7 (Fe-O-O'-Fe')), l'interaction 3 (Fe-O-O'-Fe') relie des trimères (distants de $\left\| \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2} \right\|$) situés sur la diagonale de la maille cristallographique et l'interaction 4 (Cu-O-O'-Fe) relie deux trimères voisins dont les centres sont situés sur l'axe a (comme l'interaction 5 (Fe-O-O'-Fe')) l'interaction 6 (Fe-O-O'-Fe') raccorde deux trimères distants de $\left\| \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \right\|$.

En considérant que les sept échanges (J_1, \dots, J_7) décrits ci-dessus participent à la mise en place de la structure magnétique observée, la matrice d'échange magnétique s'écrit : (voir tableau 3.12)

Tableau 3.11 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Interactions d'échange entre éléments de transition dans un rayon de 6Å. Présentation des chemins d'échange, longueurs des liaisons et angles oxygène au sommet correspondant à chaque intégrale

Interaction	Description	Chemins d'échange	Distance Å	Distances (Å) angles (°) angle de torsion (°) longueur totale des liaisons (Å)	observations
J₁ : Cu-Fe	Super échange. CuO_4 et FeO_6 : une arête commune. J₁ Exprime l'interaction dans un même trimère.	✓ Cu-O21-Fe ✓ Cu-O12-Fe	3.1075	✓ 1.96 2.15 98.1 4.1109 ✓ 1.94 2.08 101.2 4.0199	Les angle d'échange sont de 98.1° et 101.2°, L'échange d'après Goodenough est probablement ferromagnétique et faible, $J_1 > 0$.
J₂ : Cu-Fe	Liaison de super-super-échange à travers deux sommets d'un tétraèdre PO_4 . Cu^{2+} et Fe^{3+} appartiennent à deux trimères dont les centres sont distants de b. (une partie du chemin d'échange est commune à l'interaction J_7). Deux trimères distants de b interagissent par l'intermédiaire de deux échanges J_2 , et deux échanges J_7 (au moins).	Cu-O12-O13-Fe	4.8358	1.94 2.49 1.97 90.6 145.3 107.64033.	Les angles sont de 90.6° et 145.3° ; le premier correspondant à un échange ferromagnétique, de signe positif, et le second serait plus près d'un échange négatif. L'angle de torsion égal à 107° indiquerait une interaction très faible.
J₃ : Fe-Fe	Interaction entre deux ions de Fe^{3+} à travers un double pont de super-super-échange. Les deux ions Fe^{3+} appartiennent à deux trimères Fe-Cu-Fe dont les cuivres centraux sont aux positions (x,y,z) et (x+1/2,y+1/2,z+1/2) ou (x-1/2,y-1/2,z-1/2) ; Chaque Fe^{3+} participe à deux interactions J_3 (avec deux ions Fe^{3+} différents) en même temps.	✓ Fe-O12-O14-Fe ✓ Fe-O14-O13-Fe	4.9762	✓ 2.08 2.46 1.93 101.9 156.5 58.5 6.4649 ✓ 1.93 2.54 1.97 143.8 112.6 34.5 6.4432	Les angles de super échange sont de 102° et 156.5° pour le premier chemin; tandis que le second chemin passe à travers des angles égaux à 144° et 113°. Difficile de trancher en faveur d'un signe ou d'un autre.
J₄ : Cu-Fe	Décrit l'interaction entre un ion Cu^{2+} et un ion Fe^{3+} appartenant à deux trimères dont les cuivres centraux sont situés à la distance 6.5923Å (= a). Chaque trimère est relié par une double interaction J_4 à chacun des deux trimères distants de a.	Cu-O21-O22-Fe	4.9903	1.96 2.51 1.97 121.4 127.3 59.7 6.4356	Deux angles d'échange voisins : 121 et 127°.
J₅ : Fe-Fe	Interaction entre deux ions Fe^{3+} , à travers un double pont de super-superéchange. Les deux cations appartiennent à deux trimères dont les éléments cuivre centraux sont distants de a.	Fe-O21-O22-Fe Fe-O22-O21-Fe	5.0656	2.15 2.51 1.97 118.7 127.3 61.8 6.6335 1.97 2.51 2.15 127.3 118.7 61.8 6.6335	Les deux chemins sont équivalents. Les deux angles (119 et 127°) intervenants dans l'échange sont voisins. Le signe de l'interaction n'est pas prédit par les règles de Goodenough.
J₆ : Fe-Fe	Interaction entre deux ions Fe^{3+} à travers un double pont par super-superéchange. Les centres des deux trimères sont aux positions (x,y,z) et (x+1, y+1,z).	✓ Fe-O21-O23-Fe ✓ Fe-O23-O21-Fe ✓ Fe-O23-O23-Fe	5.1463	✓ 2.15 2.48 1.94 105.2 158.4 51.8 6.5720 ✓ 1.94 2.48 2.15 158.4 105.2 51.8 6.5720 ✓ 1.94 2.87 1.94 98.5 98.5 0.0 6.7387	Un double pont de super-superéchange identique relie les deux ions Fe^{3+} .
J₇ : Fe-Fe	Représente une interaction d'échange entre deux ions Fe^{3+} distants de b (=5.1608Å). L'échange se fait à travers deux chemins de super-super-échange simultanés. Chaque ion Fe^{3+} participe à deux interactions du type J_7 .	✓ Fe-O12-O13-Fe ✓ Fe-O22-O23-Fe	5.1608	✓ 2.08 2.49 1.97 118.8 145.3 3.8 6.5430 ✓ 1.97 2.52 1.94 157.5 108.5 46.0 6.4322	Double chemin de super échange à travers deux arêtes de tétraèdres PO_4 . Pour le phosphore en position P1 et P2
J₈ :	Interaction entre deux éléments Cu^{2+} distants de b (coté de la maille monoclinique)	Pas de chemin de super-superéchange	5.1608		Interaction négligée

Tableau 3.12 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Matrice d'échange magnétique. La maille élémentaire contient 6 cations magnétiques. Les échanges entre ces éléments sont considérés dans un rayon de 6.0 Å : ($J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, J_6, J_7$ et J_8) avec $J_8 = 0$

$$\xi(\vec{k}, J_{ij}) = \begin{matrix} & \text{Cu(2)} & \text{Cu(2)} & \text{Fe(1)} & \text{Fe(2)} & \text{Fe(3)} & \text{Fe(4)} \\ \text{Cu(1)} & \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & \xi_{13} & 0 & \xi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \xi_{24} & 0 & \xi_{26} \\ \xi_{31} & 0 & \xi_{33} & \xi_{34} & \xi_{35} & 0 \\ 0 & \xi_{42} & \xi_{43} & \xi_{44} & 0 & \xi_{46} \\ \xi_{51} & 0 & \xi_{53} & 0 & \xi_{55} & \xi_{56} \\ 0 & \xi_{62} & 0 & \xi_{64} & \xi_{65} & \xi_{66} \end{array} \right) \end{matrix}$$

En posant :

$$\begin{cases} A = e^{2\pi i X} \\ B = e^{2\pi i Y} \\ C = e^{2\pi i Z} \end{cases} ;$$

X, Y et Z sont les coordonnées du vecteur de propagation \vec{k} dans l'espace réciproque, $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$.

la matrice d'échange s'écrit :

$$\xi(\vec{k}, J_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & J_1 + J_2 B + J_4 A & 0 & J_1 A B C + J_2 A C + J_4 B C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_1 + J_2 B + J_4 A^* & 0 & J_1 + J_2 B^* + J_4 A \\ J_1 + J_2 B^* + J_4 A^* & 0 & J_7 (B + B^*) & J_3 (1 + B) & J_5 B C + J_6 C & 0 \\ 0 & J_1 + J_2 B^* + J_4 A & J_3 (1 + B^*) & J_7 (B + B^*) & 0 & J_5 A + J_6 A B^* \\ J_1 A^* B^* C^* + J_2 A^* C^* + J_4 B^* C^* & 0 & J_5 B^* C^* + J_6 C^* & 0 & J_7 (B + B^*) & J_3 (1 + B^*) \\ 0 & J_1 + J_2 B + J_4 A^* & 0 & J_5 A^* + J_6 A^* B & J_3 (1 + B) & J_7 (B + B^*) \end{pmatrix}$$

3.2 Diagramme de phase pour la topologie du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Le grand nombre d'échanges auxquels participent les éléments magnétiques dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ rend difficile l'évaluation de l'importance de chacun dans la mise en place de l'ordre magnétique qu'adopte le système en dessous de la température de Néel. Le trop grand nombre de paramètres complique l'utilisation du programme *ENERMAG* (annexe 3) qui détermine pour un minimum local d'énergie le vecteur de propagation et la séquence des moments magnétiques (colinéaires) correspondants.

Sept échanges différents se produisent entre éléments magnétiques dans un rayon de 6 Å. L'échange noté **1** est de nature de superéchange. Les six autres interactions (notées de **2** à **7**) se produisent à travers un ou deux ponts de super-superéchange. L'observation des chemins d'échange ne permet pas de trancher quant à l'importance de leurs contributions respectives dans l'établissement de l'ordre magnétique décrit par le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et la séquence suivante des moments magnétiques [Cu(1) : + ; Cu(2) : - ; Fe(1) : + ; Fe(2) : - ; Fe(3) : + ; Fe(4) : -] notée (+ - + - + -), voir tableau 3.7. La structure magnétique étudiée ne peut pas être obtenue comme état ordonné en considérant seulement l'action de l'échange **1** et d'un second échange.

Une analyse approfondie de la topologie du réseau magnétique concernant les ions Fe^{3+} nous montre que ces ions se trouvent dans des couches constituant des réseaux triangulaires quasi-plans et les interactions Fe-Fe (**3**, **5**, **6** et **7**) relient les ions appartenant à une même couche triangulaire.

Les interactions Fe-Fe (**3**, **5**, **6** et **7**) relient des ions Fe^{3+} appartenant à une même couche triangulaire, figure 3.12. Ces couches parallèles sont reliées par l'intermédiaire des interactions (**1**, **2** et **4**) entre cations Cu^{2+} et Fe^{3+} , figure 3.13. Les couches d'ions Fe^{3+} sont perpendiculaires aux plans (0 1 0). La distance minimale entre ions Fe^{3+} appartenant à deux plans consécutifs est égale à la longueur du trimère Fe-Cu-Fe soit 6.125 Å.

En nous appuyant sur ces constatations, nous pouvons simplifier la description du diagramme de phases. La même valeur est attribuée aux quatre échanges intra-couches et l'ensemble des sept interactions présenté tableau 3.11 est réparti de la manière suivante :

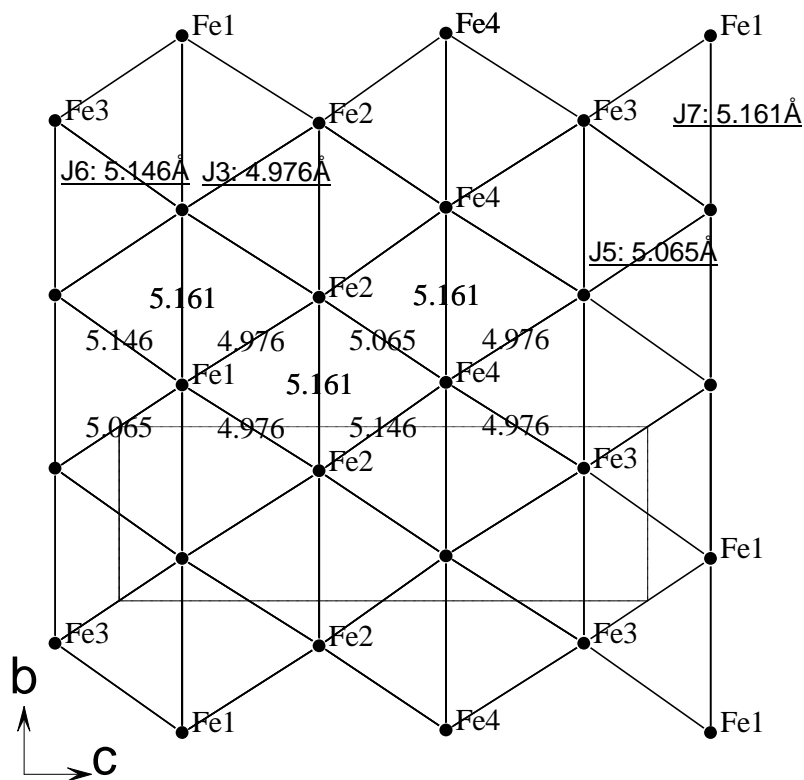
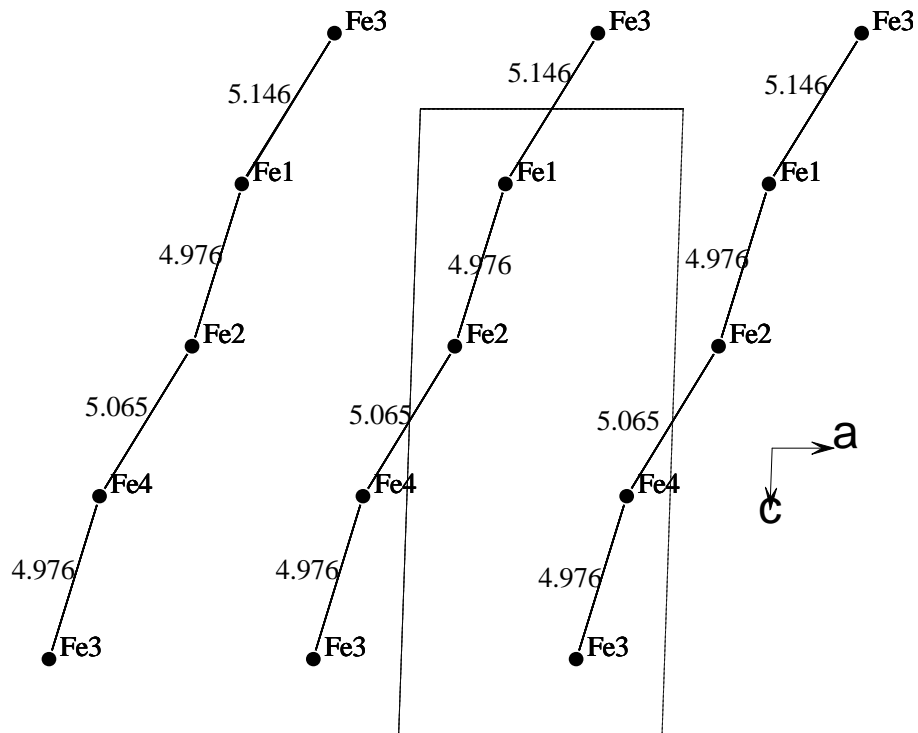


Figure 3.12 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: disposition des cations Fe^{3+} en « couches » parallèles (projection $\vec{c} \cdot \vec{a}$) et mise en évidence des associations triangulaires à travers les interactions 3, 5, 6, et 7 ; (projection dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) de la maille cristalline).

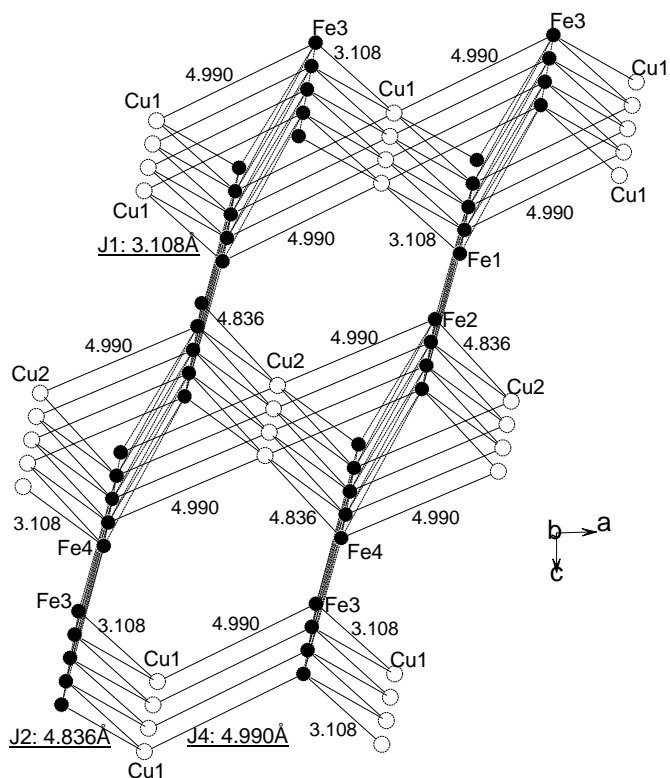
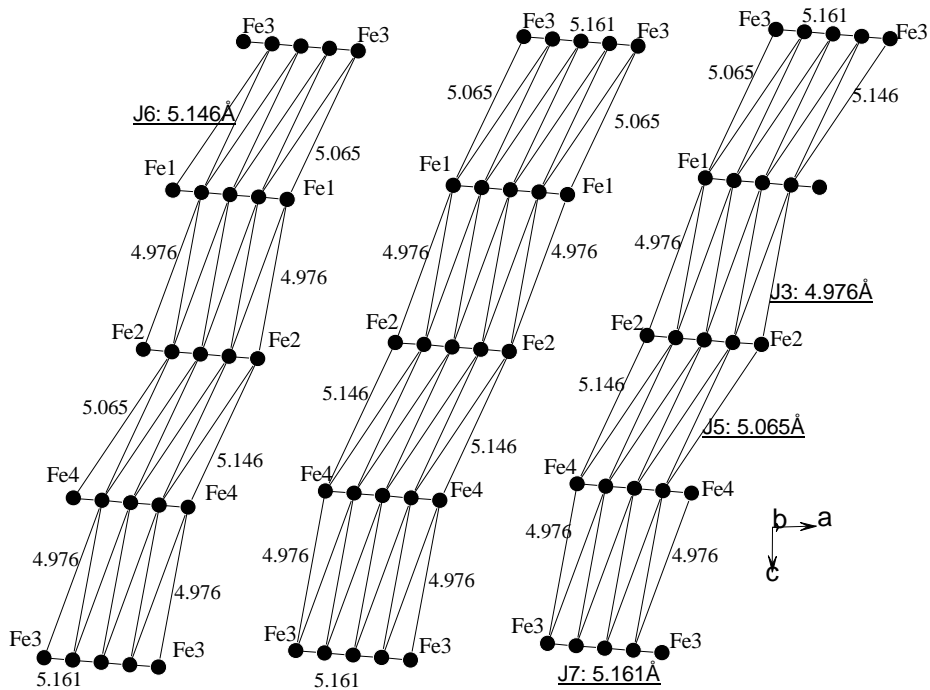


Figure 3.13 : Empilement de couches ..Fe-Fe.. dans le composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: a- interactions Fe-Fe intra-couche (3, 5, 6 et 7), b- Interconnexions de couches à travers les interactions 1, 2, et 4 entre cations Cu^{2+} et Fe^{3+} .

$$\begin{aligned}
j_1 &= J_1 \\
j_2 &= J_2 \\
j_3 &= J_3 = J_5 = J_6 = J_7 \\
j_4 &= J_4
\end{aligned}$$

La matrice d'échange magnétique prend alors la forme présentée dans le tableau 3.13. La minimisation de l'énergie d'échange, par le programme ENERMAG, pour le système $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, aboutit au diagramme de phase magnétique présenté dans la figure 3.14. Il ressort de ce diagramme que la structure magnétique observée expérimentalement et qui correspond à la structure n° 6 du tableau 3.14, impose les contraintes suivantes aux constantes d'échange voir tableau 3.15 :

Dans le diagramme de phases on constate la présence de larges régions sans ordre magnétique ou avec des structures incommensurables, ceci survient fondamentalement pour les cas où $J_{3,5,6,7} \equiv j_3 < 0$ dans lesquels la frustration dans les réseaux triangulaires domine l'ensemble des interactions. Si l'on regarde l'ordre magnétique dans le sous réseau du fer, en particulier dans une couche triangulaire, on observe l'alternance de files ferromagnétiques le long de b couplées antiferromagnétiquement. En effet la direction [010] est parallèle aux couches triangulaires

Le système minimise la frustration en adoptant la configuration alternée, pour satisfaire aussi les interactions inter-couches au travers des ions Cu^{2+} .

Tableau 3.13 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Matrice d'échange magnétique. La maille élémentaire contient 6 cations magnétiques. Les échanges entre ces éléments sont considérés dans un rayon de 6.0 \AA : $(J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, J_6, J_7 \text{ et } J_8)$; avec $j_1 = J_1, j_2 = J_2, j_3 = J_3 = J_5 = J_6 = J_7, j_4 = J_4 \text{ et } J_8 = 0$

$$\xi(\vec{k}, J_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & j_1 + j_2 B + j_4 A & 0 & j_1 ABC + j_2 AC + j_4 BC & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j_1 + j_2 B + j_4 A^* & 0 & j_1 + j_2 B^* + j_4 A \\ j_1 + j_2 B^* + j_4 A^* & 0 & j_3(B + B^*) & j_3(1 + B) & j_3(BC + C) & 0 \\ 0 & j_1 + j_2 B^* + j_4 A & j_3(1 + B^*) & j_3(B + B^*) & 0 & j_3(A + AB^*) \\ j_1 A^* B^* C^* + j_2 A^* C^* + j_4 B^* C^* & 0 & j_3(B^* C^* + C^*) & 0 & j_3(B + B^*) & j_3(1 + B^*) \\ 0 & j_1 + j_2 B + j_4 A^* & 0 & j_3(A^* + A^* B) & j_3(1 + B) & j_3(B + B^*) \end{pmatrix}$$

Avec : $A = e^{2\pi i X}$; $B = e^{2\pi i Y}$ et $C = e^{2\pi i Z}$; où, X, Y et Z sont les coordonnées du vecteur de propagation \vec{k} dans l'espace réciproque, $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$.

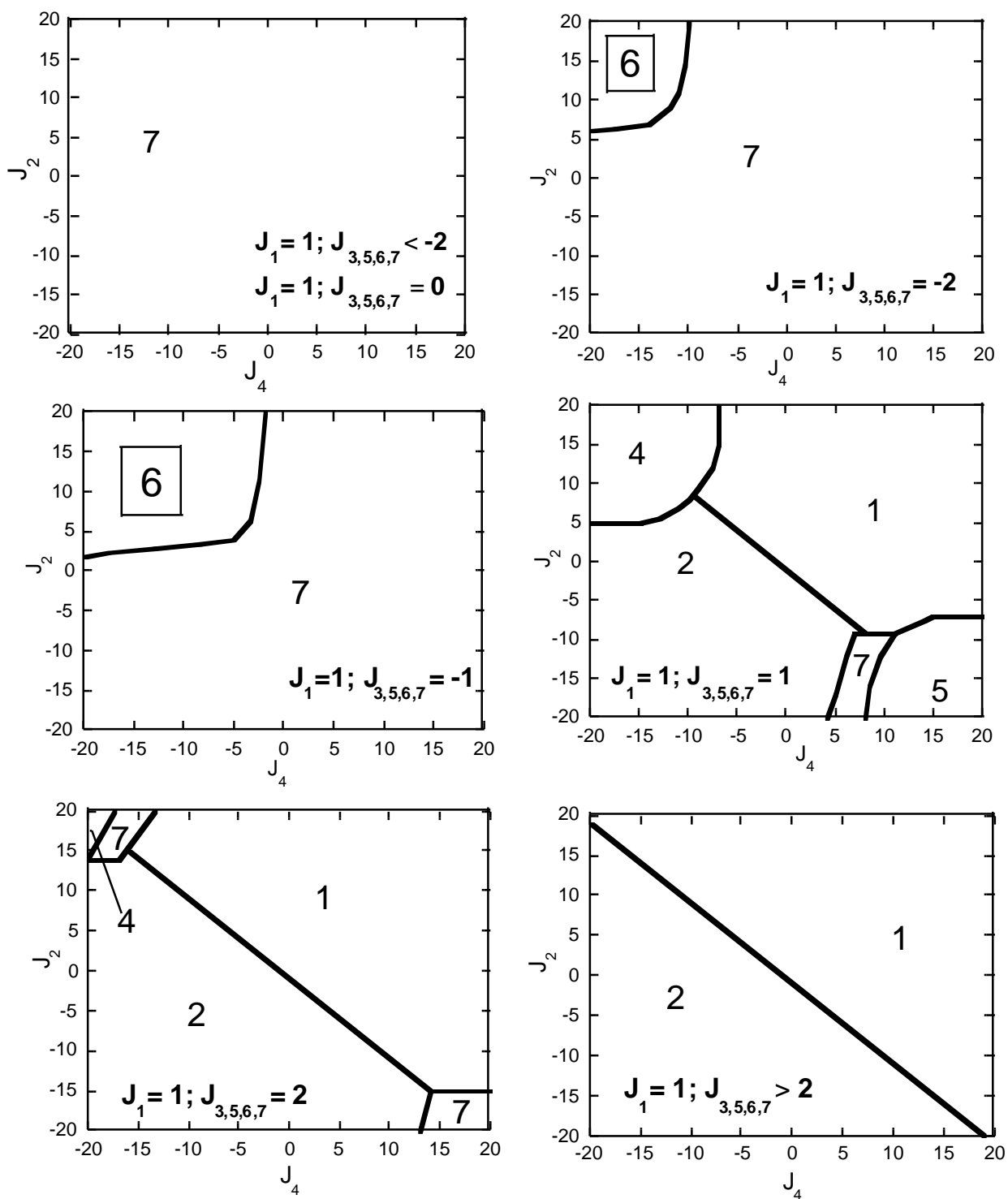


Figure 3.14 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: sections du diagramme de phase magnétique. La constante d'échange J_1 est posée égale à 1, variation des constantes $J_2, J_3=J_5=J_6=J_7$ et J_4 dans le domaine $[-20, 20]$ par pas de 1. Les différentes structures magnétiques numérotées de 1 à 7 sont décrites dans le tableau 3.14. La structure observée correspond à la région 6.

Tableau 3.14 : $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ séquences des signes des moments magnétiques des éléments Cu_1 , Cu_2 , Fe_1 , Fe_2 , Fe_3 et Fe_4 (correspondants aux positions atomiques du tableau 3.7) suivant une même direction. La structure 6 correspond à celle obtenue expérimentalement :

Séquences des signes des moments magnétiques suivant un même axe						
Structure	\mathbf{M}_{Cu1}	\mathbf{M}_{Cu2}	\mathbf{M}_{Fe1}	\mathbf{M}_{Fe2}	\mathbf{M}_{Fe3}	\mathbf{M}_{Fe4}
1 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	+	+	+	+	+
2 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	+	-	-	-	-
3 : $\mathbf{k}=(0,0,0)$	+	-	+	-	+	-
4 : $\mathbf{k}=(\frac{1}{2},0, \frac{1}{2})$	+	+	+	+	+	+
5 : $\mathbf{k}=(\frac{1}{2},0, \frac{1}{2})$	+	+	-	-	-	-
<u>6</u> : $\mathbf{k}=(\frac{1}{2},0, \frac{1}{2})$	+	-	+	-	+	-
7 :	Cas de structures non ordonnées ou incommensurables					

Tableau 3.15 : Domaine de définition de la structure magnétique n° 6 (tableau 3.14) observée expérimentalement dans le cas du composé $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (voir définition des J_i tableau 3.11)

Constantes d'interaction	Conditions satisfaites dans le cas de la structure <u>6</u>
$j_1 = J_1$	$j_1 > 0$
$j_2 = J_2$	$j_2 > j_1$
$j_3 = J_3 = J_5 = J_6 = J_7$	$j_3 < 0 \quad (j_3 \sim j_1)$
$j_4 = J_4$	$j_4 + j_1 < 0$

4 CONCLUSION

La diffraction de neutrons sur poudre $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ à température ambiante a permis de confirmer la structure cristallographique connue de ce composé. Les diffractogrammes enregistrés à basse température montrent que cette structure ne présente pas de transition de phase structurale en fonction de la température. La température d'ordre magnétique déterminée égale à 15.5 (5) K correspond aussi aux résultats de mesures magnétiques macroscopiques de la littérature. Les diagrammes de diffraction de neutrons mesurés entre 1.4 et 14.6 K présentent les mêmes raies de diffraction ; ce qui nous a conduit à conclure que le premier état magnétique ordonné correspond à l'état fondamental. Pour une même valeur des paramètres cristallins b et β , la maille magnétique est doublée sur les cotés a et c par rapport à

la maille nucléaire. L'ordre intra-trimère Fe-Cu-Fe est ferromagnétique tandis que les trimères s'ordonnent antiferromagnétiquement avec le vecteur de propagation $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Les échanges entre éléments magnétiques sont multiples et complexes. Nous avons considéré la propagation des échanges dans une limite de 6 Å. Dans ce rayon d'action, les cations Cu^{2+} participent à deux échanges au sein d'un même trimère et à quatre autres avec des trimères différents. L'ion Fe^{3+} contribue à une interaction intra-trimère et à six autres interactions inter-trimères. Les cations Fe^{3+} se répartissent en couches triangulaires empilées reliées par les ions Cu^{2+} (Fe-O-Cu-O-Fe') formant le centre des trimères décrits par A. Bouffessi et al. L'interaction intra-couche Fe-O-O'-Fe' est à dominante antiferromagnétique ; tandis que les interactions inter-couches sont positives pour les cas **1** et **2** et négative pour l'interaction **4**.

Le fait d'observer la structure $\underline{G} \left\{ \vec{k} = \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right) ; + - + - + - \right\}$ dans le domaine où $j_3 < 0$ implique que l'arrangement dans le réseau triangulaire ne satisfait pas toutes les interactions ; ce qui indique des configurations de spin frustrées.

REFERENCES

- 1 International Tables for Crystallography ; Volume A : Space-Group Symmetry, D. Reidler Publishing Compagny 1983.
- 2 A. Bouffessi, A. Boukhari et E. M. Holt, Acta Cryst. 1996, C52, 1597-1599.
- 3 A. Bouffessi, Thèse, Faculté des Sciences de Rabat (1998).
- 4 Selected topics in Solid State Physics. Volume VIII Experimental Magnetochemistry Non metallic magnetic materials. Appendix 1. Michael M. Schieber. E. P. Wohlfarth. North-Holland Published Company. (1967).
- 5 I. D. Brown, Acta Cryst. 1992, B 48, 553-572
- 6 Programme BONDSTR se basant sur la référence 5 ; J. Rodríguez-Carvajal, non publié.
- 7 R. D. Shannon, Acta Cryst. 1976. A 32, 751.
- 8 E.F. Bertaut, Acta Crystallogr. 1968, A24, 217.
- 9 Yu. A. Izyumov, V. E. Naish and R. P. Ozerov, Neutron Diffraction of Magnetic Materials, Plenum Publishing Corporation 1991.
- 10 Neutron diffraction, G.E. Bacon, Clarendon Press Oxford, 1975 third edition.
- 11 Programme BRILLOUIN, F. Bourée, non publié.
- 12 A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan 1959, **14**, 807.

- 13 J. Villain, J. Phys. Chem. Solids, 1959, **11**, 303.
- 14 D. H. Lyons and T. A. Kaplan, Physical Review, 1960, **120**, 1580.
- 15 M. J. Freiser, Physical Review, 1961, vol. 123, n° 6, 2003.
- 16 J. B. Goodenough, Magnetism and chemical bond, Interscience Publishers, J. Wiley, 1963.
- 17 Les oxydes des métaux de transition, J.B. Goodenough, A. Casalot, Gauthiers-Villard éditeurs, Paris 1973.
- 18 J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 1959, **10**, 87.
- 19 P. W. Anderson, Magnetism A Treatise on Modern Theory and Materials Vol. **1**, pp. 25-83, (Academic Press 1963).

CONCLUSION GENERALE

Au début de ce travail, notre but était de contribuer à établir une systématique régissant les interactions d'échange magnétique, qui permettrait la prédiction de structures magnétiques à partir de la description de la topologie pour des composés de phosphates contenant des éléments de transition 3d. L'objectif ambitieux d'étudier la systématique complète ne peut être atteint seulement avec le travail développé dans cette thèse et sera difficilement réalisable avec un travail d'analyse purement empirique. Nous avons néanmoins atteint l'objectif initial en dégagant quelques observations sur les interactions d'échange dans ces systèmes.

Dans ce but, nous avons effectivement étudié trois topologies cristallographiques distinctes, présentées dans les trois chapitres de ce mémoire.

Le chapitre 1, est associé aux composés $BFe_2(P_2O_7)_2$ (B : Sr, Pb) de même structure triclinique. La substitution Sr-Pb ne modifie pas la structure magnétique : la maille magnétique conserve les dimensions de la maille cristalline, la structure antiferromagnétique déterminée est colinéaire, le moment des cations Fe^{3+} est situé dans le plan (001).

Les interactions d'échange magnétique sont ici exclusivement des interactions de type super-superéchange. Les cations Fe^{3+} sont dans des réseaux triangulaires déformés. Les six interactions d'échange magnétique considérées sont réparties en deux catégories, une interaction (J_I) reliant des cations Fe^{3+} distants du côté a de la maille ; et une interaction décrivant globalement les échanges (J_{II}) entre deux cations Fe^{3+} , en positions cristallographiques différentes, à des distances supérieures à a . Nous avons déterminé analytiquement le diagramme de phase magnétique du système et montré par ce calcul que la constante d'interaction J_{II} est négative et, en valeur absolue, supérieure à J_I ($|J_{II}| > J_I$). L'interaction J_{II} est plus forte que l'interaction J_I alors que l'écart de distance cation-cation est supérieur à 0.5 Å. Nous observons que :

- ✓ La force des interactions magnétiques de super-superéchange n'est pas proportionnelle à la distance séparant les cations (Fe^{3+}).

- ✓ L'interaction de super-superéchange **I** semble se comporter comme si on avait deux octaèdres unis par une arête, c'est à dire comme une interaction de superéchange pour un angle proche de 90° : interaction faible de signe incertain.

Dans le chapitre 2, l'isotypie structurale des composés $MFePO_5$ (M : Co, Ni, Cu) avec la phase α - Fe_2PO_5 , orthorhombique, a été confirmée. Nous avons déterminé les structures magnétiques de ces différents composés. La maille magnétique est dans tous les cas, identique à la maille cristalline. $NiFePO_5$ et $CuFePO_5$ adoptent, à basse température, la même structure magnétique colinéaire que α - Fe_2PO_5 . Dans $CoFePO_5$ les composantes principales de moments magnétiques de Co^{2+} et Fe^{3+} respectent la séquence de signe présente dans les trois autres composés même si la structure magnétique en est différente. Cette modification de la structure magnétique de $CoFePO_5$ a été attribuée à l'anisotropie de l'ion Co^{2+} qui présente un moment orbital non négligeable dû au couplage spin-orbite.

Nous avons répertorié quatre interactions de superéchange dans cette structure : deux interactions intra-chaîne assurant la cohésion interne des chaînes en zig-zag $..(MO_6)..(FeO_6)..$ et deux interactions inter-chaînes reliant les chaînes $(MO_6)..(FeO_6)$. La minimisation de l'énergie d'interaction magnétique conduit à un échange intra-chaîne positif et à une interaction inter-chaîne à prédominance antiferromagnétique. Ces résultats sont en accord avec les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, pour le superéchange cation-anion-cation, à des angles proches de 90° et de 180° . Nous constatons que :

- ✓ L'angle intermédiaire, où bascule le signe de l'interaction de superéchange de positif à négatif, probablement inférieur à 118° .

Dans le troisième chapitre, les expériences de diffraction de neutrons sur poudre $CuFe_2(P_2O_7)_2$ ont confirmé la structure cristallographique monoclinique et la température d'ordre magnétique connues de ce composé. La structure antiferromagnétique obtenue est de vecteur de propagation $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. L'ordre intra-trimère Fe-Cu-Fe est ferromagnétique. Les échanges entre éléments magnétiques sont multiples et complexes. Cette structure présente à la fois une interaction (intra-trimère) de superéchange et des interactions (inter-trimères) de super-superéchange. Les cations Fe^{3+} se répartissent en couches triangulaires empilées reliées par les ions Cu^{2+} ($Fe-O-Cu-O'-Fe'$) formant le centre des trimères décrits par A. Bouffessi et al. L'interaction intra-couche $Fe-O-O'-Fe'$ est globalement négative ; tandis que les interactions inter-couches sont positives pour les cas **1** ($Cu-O-Fe$) et **2** ($Cu-O-O'-Fe$) et négative pour l'interaction **4** ($Cu-O-O'-Fe$). La présence d'une interaction globale intra-

couche Fe-Fe négative ($j_3 < 0$) implique que l'arrangement dans le réseau triangulaire ne satisfait pas toutes les interactions ce qui indique des configurations de spin frustrées.

L'interaction de superéchange satisfait encore une fois les règles de Goodenough dans le cas d'un angle de superéchange proche de 90° .

Nous pouvons voir sur le diagramme de phases magnétique de $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, que :

- ✓ Une interaction de superéchange à travers un angle de 90° est ferromagnétique faible, tel que l'énonce Goodenough ; elle est néanmoins de l'ordre de grandeur de l'interaction, d^5-d^5 , de super-superéchange
- ✓ Les constantes d'interaction de super-superéchange sont plus grandes, en valeur absolue, que la constante d'interaction de superéchange J_1 .
- ✓ Dans le cas d'une interaction $3d^9-3d^5$: Cu^{2+} en site plan carré et Fe^{3+} en site octaédrique on constate que :
 - pour des angles Cu-O-O' de 90° et O-O'-Fe de 145° , et un angle de torsion de 107° , l'interaction cation-anion-anion-cation (Cu-O-O'-Fe) est positive.
 - pour des angles Cu-O-O' de 121° et O-O'-Fe de 128° , et un angle de torsion de 60° , l'interaction cation-anion-anion-cation (Cu-O-O'-Fe) est négative.

Lors de la réalisation de ce travail, la première difficulté rencontrée a été la synthèse de poudre de qualité, en quantité suffisante, pour la diffraction de neutrons ($\sim 2\text{cm}^3$). Une fois cet obstacle surmonté, la caractérisation des propriétés magnétiques, la mesure des diagrammes de diffraction et le traitement des données ont été réalisés avec des techniques standards. Notre méthodologie pour l'analyse de la structure magnétique finale s'est basée sur l'identification (du point de vue théorique) des principales interactions cation-cation participant aux échanges magnétiques. Une étude approfondie de la topologie est indispensable. Nos critères de sélection ont été :

- ✓ La distance cation-cation
- ✓ Les longueurs de liaison M-O et O-O', dictées par les rayons ioniques
- ✓ Les angles de superéchange et la géométrie (angles et distances des unités M-O-O'-M') des chemins de super-superéchange.

La réalisation de ce travail, a été l'occasion d'acquérir des connaissances dans le domaine de la diffraction neutronique sur poudre, et de mettre en application ces techniques.

D'un point de vue plus théorique, sont envisagées des modifications du programme ENERMAG pour incorporer des interactions anisotropes (tant de type « single ion », comme d'échange). Cela permettra de briser la dégénérescence de rotation de la structure magnétique prédite pour un ensemble de paramètres d'échange et fournira une structure magnétique (orientation des moments par rapport aux axes de la maille) directement comparable à celle déterminée expérimentalement. Egaleme nt une analyse poussée des données de la littérature et l'étude de nouveaux systèmes est nécessaire pour dégager un ensemble de règles permettant la prédiction des structures magnétiques dans les phosphates.

La poursuite expérimentale de ce travail est déjà entamée (d'ailleurs nous avons commencé l'étude d'autres séries de phosphates de diverses topologies qui n'ont pas été répertoriés dans ce mémoire par manque de temps) pour élargir la base de données de structures magnétiques des composés de phosphates contenant des éléments de transition 3d.

ANNEXE 1

DIFFRACTION DE NEUTRONS

La diffraction de neutrons est un outil incontournable dans la détermination de structures magnétiques. Nous avons utilisé, pour ce travail, les techniques de diffraction de neutrons sur poudre uniquement. Le neutron est une particule de masse $1.67.10^{-27}$ kg et possédant un spin ($1/2$). De par son spin, le neutron peut interagir avec les électrons non appariés (interaction dipolaire) et permettre une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques. Au-dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction magnétique. Celle-ci s'additionne à la diffusion nucléaire. Les réflexions magnétiques sont identifiées par comparaison des diffractogrammes sur poudre obtenus, au-dessus et au-dessous de la température de transition.

Les neutrons utilisés pour sonder la matière ont des longueurs d'onde λ de l'ordre des distances inter-atomiques. Lors de l'interaction-neutron matière, les neutrons (thermiques) sont diffusés ou absorbés par la matière. La section efficace de diffusion est généralement prépondérante. Les neutrons sont très peu absorbés par la plupart des matériaux, ce qui permet l'étude d'un volume important de matière (quelques mm^3 à quelques cm^3). La diffusion est dite élastique si le neutron conserve la même énergie au cours de la diffusion, elle est dite inélastique dans le cas contraire. L'intensité diffusée s'exprime en fonction de l'angle de diffusion θ ($(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2\theta$) ou du module du vecteur de diffusion $Q = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$; \vec{k}_i

et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde des neutrons respectivement avant et après diffusion. Le phénomène de diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions : d'une part, une interaction « nucléaire » à très courte portée entre les neutrons et les noyaux atomiques, caractérisée par une amplitude de diffusion « b » indépendante de l'angle de diffusion ; b a la dimension d'une longueur. Les isotopes d'un même élément ayant des longueurs de diffusion différentes, une longueur moyenne de diffusion (dite « cohérente ») est définie pour chaque élément. Les fluctuations des valeurs de l'amplitude de diffusion b des atomes individuels autour de la valeur moyenne sont à l'origine d'une diffusion « incohérente », qui se traduit par

un fond continu (en fonction de l'angle de diffusion θ) dans les spectres de diffraction. Les amplitudes de diffusion des rayons X, proportionnelles au nombre atomique Z, sont comparables pour des éléments très proches dans le tableau périodique. A l'opposé, la diffusion neutronique permet de séparer les contributions d'éléments proches (dans le tableau périodique) qui ont des longueurs de diffusion neutronique différentes.

La seconde interaction est « magnétique » entre le spin des neutrons et les moments magnétiques $\vec{\mu}$ des atomes. Elle dépend de la composante du moment magnétique

perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{h} = \frac{\vec{Q}}{2\pi}$ et est caractérisée par une longueur de

diffusion p_α qui dépend de l'angle α entre $\vec{\mu}$ et \vec{h} . $p_a = \frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} f(\vec{h}) \mu \sin \alpha$

où : γ est le facteur gyromagnétique

$\vec{\mu}$: moment magnétique atomique, exprimé en magnétons de Bohr

$\frac{e^2}{m_0 c^2}$: rayon classique de l'électron ($2.818 \cdot 10^{-13}$ cm)

$f(\vec{h})$ est le facteur de forme magnétique, décroît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et varie différemment pour chaque élément du tableau périodique.

Pour un échantillon monocristallin de paramètres de maille $\{\vec{a}_i\}_{i=1,2,3}$ placé dans un faisceau monochromatique de neutrons, la diffusion est non nulle seulement pour des vecteurs de diffusion qui satisfont les conditions de Laue $\vec{h} = \vec{H}$, c'est-à-dire le vecteur de diffusion doit être un vecteur du réseau réciproque :

$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ avec h, k, l entiers et $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$

on parle alors de diffraction cela implique que $|\vec{h}| = |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

c'est la loi de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$

où λ est la longueur d'onde.

La diffraction neutronique sur poudre permet de mesurer l'intensité diffusée aux grands angles par un matériau polycristallin. Les neutrons sont diffusés comme si ils étaient réfléchis par des plans atomiques du réseau cristallin donc dans certaines directions seulement, qui dépendent de la distance réticulaire d_{hkl} , h, k et l étant les indices de Miller. Les raies de

diffraction de Bragg ne se situent donc qu'à certains angles de diffusion θ_{hkl} , caractérisés par la relation de Bragg.

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure cristallographique, celui-ci est donné par la formule suivante :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\vec{h}) \exp\left(\frac{-B_j |\vec{h}|^2}{4}\right) \sum_{s=1}^m T_{js}(\vec{h}) \exp\{2\pi i(\vec{h}^T S_s \vec{r}_j + \vec{h}^T \vec{t}_s)\}$$

n : nombre d'atomes dans l'unité asymétrique

m : nombre d'opérateurs de symétrie du groupe d'espace

O_j : facteur d'occupation

$f_j(\vec{h})$: longueur de diffusion (en 10^{-12} cm pour les neutrons)

B_j : paramètre isotrope de température exprimé en Å^2

\vec{r}_j vecteur position de l'atome j

$\{S_s | \vec{t}_s\} = \{S | \vec{t}\}$ opérateur de symétrie

\vec{h}^T matrice ligne des éléments (hkl)

le facteur de température est donné par :

$$T_{js}(\vec{h}) = \exp\{-\vec{h}^T S_s \beta_j S_s^T \vec{h}\}$$

où β_j est une matrice symétrique représentant les paramètres anisotropes de température de l'atome j .

pour la première position, $S_{s=1} = I$ l'expression de du facteur anisotrope de température est

donné par l'expression $T(hkl) = \exp\left\{-\left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl\right)\right\}$

le facteur isotrope de température

$$T_j(\text{iso}) = \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda)$$

Dans le cas d'un matériau magnétique, la contribution magnétique de la diffusion neutronique vient s'ajouter à la contribution nucléaire. Lorsque le faisceau de neutrons n'est pas polarisé (cas présent) il n'y a pas interférence entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique. L'intensité de chaque raie est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique.

Dans une phase paramagnétique, les différents moments magnétiques sont orientés suivant toutes les directions. Il n'y a alors pas d'interférences et l'intensité diffusée par tout le cristal est la somme des intensités diffusées par les différents atomes. C'est une diffusion incohérente. Lorsque, dans le domaine paramagnétique, les interactions entre moments magnétiques ne sont plus négligeables, il apparaît un ordre à courte distance qui se traduit par une modulation de la diffusion paramagnétique.

Dans un cristal, les moments magnétiques dus aux électrons non appariés interagissent entre eux. L'énergie d'échange E dépend de l'orientation des moments les uns par rapport aux autres. Cette énergie s'écrit pour un cristal :

$$E = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$$

où, J_{ij} est l'interaction d'échange entre les atomes i et j ; dépend de la distance entre atomes et tend en général rapidement vers zéro en fonction de la distance. A basse température, cette interaction entraîne l'orientation des moments magnétiques selon une période qui peut être différente de celle du cristal. Deux manières sont utilisées pour déterminer une structure magnétique. La première décrit principalement l'orientation relative des moments magnétiques pour des mailles magnétiques multiples de la maille cristallographique. La symétrie de la structure magnétique est souvent plus basse que la symétrie du cristal. Le second langage est plus rigoureux et mieux adapté à la diffusion des neutrons. Il décrit les structures en termes de vecteurs de propagation caractéristiques des fonctions propres du groupe de translation.

Dans le cas d'une structure magnétique ordonnée commensurable, il existe en général une maille magnétique définie par l_1, l_2, l_3 , trois translations principales telles que la structure magnétique est invariante par rapport à toute translation de la forme : $n_1 \vec{l}_1 + n_2 \vec{l}_2 + n_3 \vec{l}_3$ (n_i nombre entier). La maille magnétique est un multiple de la maille nucléaire. Il existe dans le cas de composés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques des raies de diffraction qui ne contiennent pas de contribution nucléaire.

En général, dans les structures magnétiques ordonnées, le moment magnétique de l'atome j dans la maille l ($\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{r}_j$) peut s'exprimer sous la forme d'une série de Fourier :

$$\bar{\mu}_{ij} = \sum_{\{\bar{k}\}} \bar{S}_{\bar{k}j} \exp\{-2\pi i \bar{k} \bar{R}_1\}$$

Dans le cas où $\bar{k} = \frac{1}{2} \bar{H}$, la somme est réduite à un seul terme et $\bar{\mu}_{ij} = \bar{S}_{\bar{k}j} (-1)^{\bar{H} \cdot \bar{R}_1}$

Les coefficients de Fourier $\bar{S}_{\bar{k}j}$ sont identifiés directement aux moments magnétiques. Le facteur de structure magnétique vectoriel est donné par :

$$\bar{F}_m(\bar{h}) = \bar{F}_m(\bar{H} + \bar{k}) = p \sum_{j=1}^{n_c} f_j(\bar{H} + \bar{k}) \bar{S}_{\bar{k}j} \exp\{2\pi i (\bar{H} + \bar{k}) \bar{r}_j\}$$

L'intensité magnétique calculée par la formule générale de Halpern et Johnson est proportionnelle à :

$$F_h^2 = |\bar{F}_\perp(\bar{h})|^2 = |\bar{F}_m(\bar{h})|^2 - (\bar{e} \cdot \bar{F}_m(\bar{h}))^2$$

$\bar{h} = h\bar{e} = \bar{H} + \bar{k}$: vecteur de diffusion

\bar{e} : vecteur unitaire le long de \bar{h}

\bar{H} : vecteur du réseau réciproque

\bar{k} : vecteur de propagation

\bar{k} est un vecteur dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque.

$$\bar{k} = k_1 \bar{a}^* + k_2 \bar{b}^* + k_3 \bar{c}^*$$

La somme porte sur tous les atomes magnétiques de la maille cristallographique. La constante

$$p = \left(\frac{r_e \gamma}{2} \right) = 0.2695 \text{ permet la conversion des composantes de Fourier des moments}$$

magnétiques, donnés en magnétons de Bohr (μ_B) en longueurs de diffusion exprimées en 10^{-12} cm.

$f_j(\bar{H} + \bar{k})$ est le facteur de forme magnétique et \bar{r}_j est le vecteur position de l'atome j. Dans

l'expression précédente, les atomes ont été supposés au repos. Si des déplacements thermiques sont considérés, et si des relations de symétrie sont établies pour coupler les différentes composantes de Fourier $\bar{S}_{\bar{k}j}$ nous obtenons l'expression générale du facteur de

structure magnétique utilisée dans FullProf pour des réflexions avec le vecteur de diffusion

$$\bar{h} = \bar{H} + \bar{k} :$$

$$\vec{F}_m(\vec{h}) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(\vec{h}) T_j(\text{iso}) \sum_s M_{js} \vec{S}_{kj} T_{js} \exp\{2\pi i [\vec{h} \{ \vec{S}_{kj} \} \vec{r}_j - \psi_{\vec{k}js}]\}$$

La somme sur j concerne les atomes de l'unité asymétrique magnétique pour le vecteur d'onde \vec{k} (la composante de Fourier indexée par \vec{k} , contribue seulement au satellite k). La somme sur s concerne les différents opérateurs de symétrie du groupe d'espace du cristal qui appartient au groupe du vecteur d'onde. La matrice M_{js} transforme les composantes du terme de Fourier \vec{S}_{kj} du premier atome j1 à l'atome numéroté js dans le voisinage de j. Le facteur de température anisotrope T_{js} , se simplifie dans les calculs aux termes diagonaux ($\beta_{\alpha\alpha}$).

$\psi_{\vec{k}js}$: facteur de phase à deux composantes :

$$\psi_{\vec{k}js} = \Phi_{\vec{k}j} + \phi_{\vec{k}js}$$

$\Phi_{\vec{k}j}$: facteur de phase, ne peut être déterminé par symétrie, facteur affinant significatif seulement pour un ensemble d'atomes magnétiques indépendants par rapport aux autres.

$\phi_{\vec{k}js}$: facteur de phase déterminé par symétrie.

La composante de Fourier, \vec{S}_{kj} , du moment magnétique de l'atome j1 devient :

$$\vec{S}_{\vec{k}js} = M_{js} \vec{S}_{kj} \exp\{-2i\pi\phi_{\vec{k}js}\}$$

le signe de $\phi_{\vec{k}js}$ change pour $-\vec{k}$

Dans le cas général \vec{S}_{kj} est un vecteur complexe (six composantes) les phases magnétiques sont exprimées en fractions de 2π . Pour le vecteur de diffusion $\vec{H} - \vec{k}$, la composante de Fourier est le complexe conjugué de la composante de Fourier utilisée pour calculer le facteur de structure de $\vec{H} + \vec{k}$

Remarque : Dans les cas qui sont traités dans ce mémoire le vecteur de propagation, \vec{k} , est soit nul soit égal à $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Dans ces conditions, le facteur de phase $\psi_{\vec{k}js} = 0$ et \vec{S}_{kj} s'identifie au moment magnétique de l'élément j.

La nature vectorielle du facteur de structure est une caractéristique importante. Deux cas se présentent suivant que la structure est colinéaire ou non. La section efficace est nulle lorsque le vecteur de diffusion est parallèle à la direction des moments magnétiques. Cette remarque

permet de déterminer cette direction lorsque le cristal n'est pas cubique. Lorsque le cristal est cubique, on ne peut observer que la valeur moyenne de $\sin^2(\alpha)$ qui est toujours égale à 2/3. Lorsque la structure magnétique n'est pas colinéaire, il devient difficile de remonter du spectre de diffraction observé à la structure, la solution obtenue n'étant en général pas unique. La recherche au préalable des structures magnétiques possibles est alors requise.

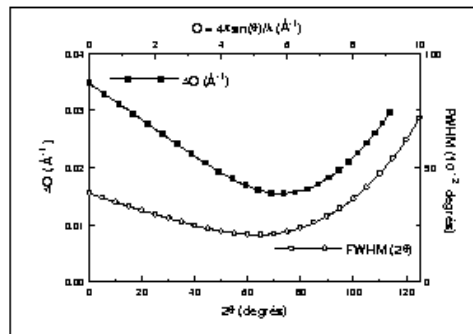
Description des diffractomètres de neutrons sur poudre utilisés

Dans un spectromètre à neutrons, un faisceau parallèle de neutrons sort d'un collimateur et tombe sur un monochromateur (monocristal). Pour un réglage déterminé du cristal, seuls sont réfléchis les neutrons de longueur d'onde λ telle que la condition de Bragg¹ : $2d \sin \theta = \lambda$ soit satisfaite, d étant l'équidistance des plans réticulaires du cristal et 2θ : l'angle de déviation du faisceau (figure 1). Le faisceau réfléchi passe à travers un canal entouré d'une protection. Ce faisceau monochromatique est diffracté par l'échantillon à étudier, placé dans un container cylindrique (1-2 cm³). L'intensité diffractée par l'échantillon est enregistrée au moyen d'un système de détection adapté. Les figures 2-4 représentent les schémas des trois spectromètres de neutrons utilisés dans ce travail. Ils sont désignés par les appellations G4-1, G4-2 et 3T2², et sont tous implantés auprès du réacteur ORPHEE du CEA Saclay. Ces Diffractomètres deux axes, permettent d'étudier des structures cristallographiques ou magnétiques. L'échantillon poudre est placé dans un porte échantillon (en vanadium) cylindrique dans le faisceau de neutrons. L'ensemble des trajectoires des neutrons diffractés par une famille de plans est un cône axé sur le faisceau direct avec un angle 2θ au sommet. Le diagramme de diffraction est collecté par un détecteur se déplaçant dans le plan horizontal qui coupe les cônes les uns après les autres. Il en résulte les pics de diffraction constituant le diffractogramme.

3T2 : diffractomètre poudre haute résolution

Diffractomètre poudre haute résolution, cet instrument, illustré ci-dessous, a permis de déterminer ou de confirmer des structures cristallographiques. Il a parfois été utilisé pour s'assurer de la stabilité de la structure cristallographique lors des traitements en température.

3T2 dispose d'une source de neutrons thermiques, et d'un monochromateur de germanium (335) qui délivre des neutrons de longueur d'onde 1.225 Å. Cette courte longueur d'onde permet d'explorer un domaine important en $\sin(\theta)/\lambda$ (allant jusqu'à 0.7 \AA^{-1}). Il dispose d'un bloc de vingt détecteurs espacés angulairement de 3° . Le temps d'acquisition d'un diagramme est de l'ordre du jour. Les mesures peuvent être effectuées dans un domaine en température allant de 1.5 K à 900 K.



Courbes de résolution : (○) largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de 2θ ;
(■) ΔQ en fonction de Q ($\lambda_0 = 1.225 \text{ \AA}$)

Diffractomètre Poudres Haute Résolution

3 T 2

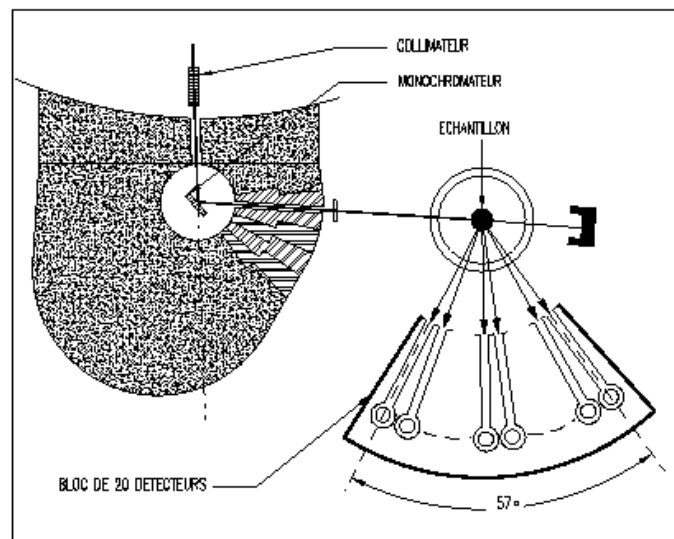


Schéma général du diffractomètre 3 T 2

Figure A1.2 : courbes de résolution et schéma du diffractomètre poudre haute résolution 3T2.

G4-2 : diffractomètre poudre haute résolution

Le faisceau primaire de neutrons est prélevé autour d'une source de neutrons froids. G4-2 dispose d'un monochromateur en germanium qui délivre, au choix selon l'orientation des

plans de diffraction, trois longueurs d'onde. Les longueurs d'onde utilisées lors de ce travail sont 1.80 \AA (115) et 2.343 \AA (004). Le système de détection est constitué de sept sections indépendantes de dix compteurs chacune. Le passage de tous les détecteurs devant chaque point angulaire d'un diffractogramme permet une meilleure élimination des erreurs systématiques³. Les caractéristiques de G4-2 permettent la détermination de structures cristallographiques et magnétiques d'échantillons polycristallins de volume de maille primitive inférieur à 1500 \AA^3 . Dans ce travail, G4-2 a été utilisé pour détermination ou confirmation de structures cristallines et pour l'étude de la phase magnétique de certains composés. Les mesures peuvent être effectuées en température dans l'intervalle 1.5-900 K.

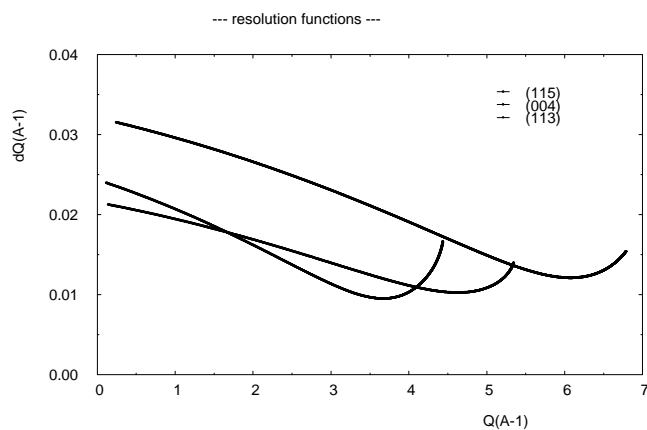
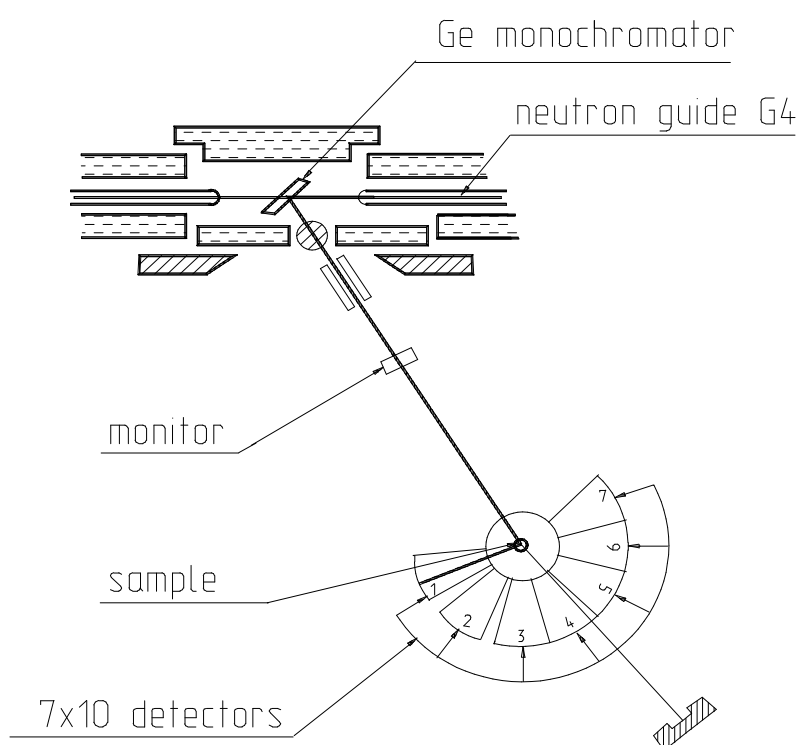


Figure A1.3 : Schéma du diffractomètre poudre G4-2 et courbes de résolution.

G4-1 : diffractomètre deux axes à haut flux

G4-1 dispose d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur de 800 cellules-compteurs couvrant un angle de diffusion de 80° (pas de 0.1° entre les cellules). La longueur d'onde utilisée ici est 2.427 \AA . La résolution instrumentale du spectromètre est maximale aux petits angles de diffusion ($2\theta < 60^\circ$) rendant cet appareil particulièrement adapté à la détermination des structures magnétiques. Les mesures en température sont réalisables dans le domaine 1.5-900 K.

Cet instrument a été utilisé pour des mesures en température lors de l'étude des phases magnétiques de nos échantillons. La collecte d'une série de diagrammes de diffraction a nécessité, en moyenne, deux jours par composé.

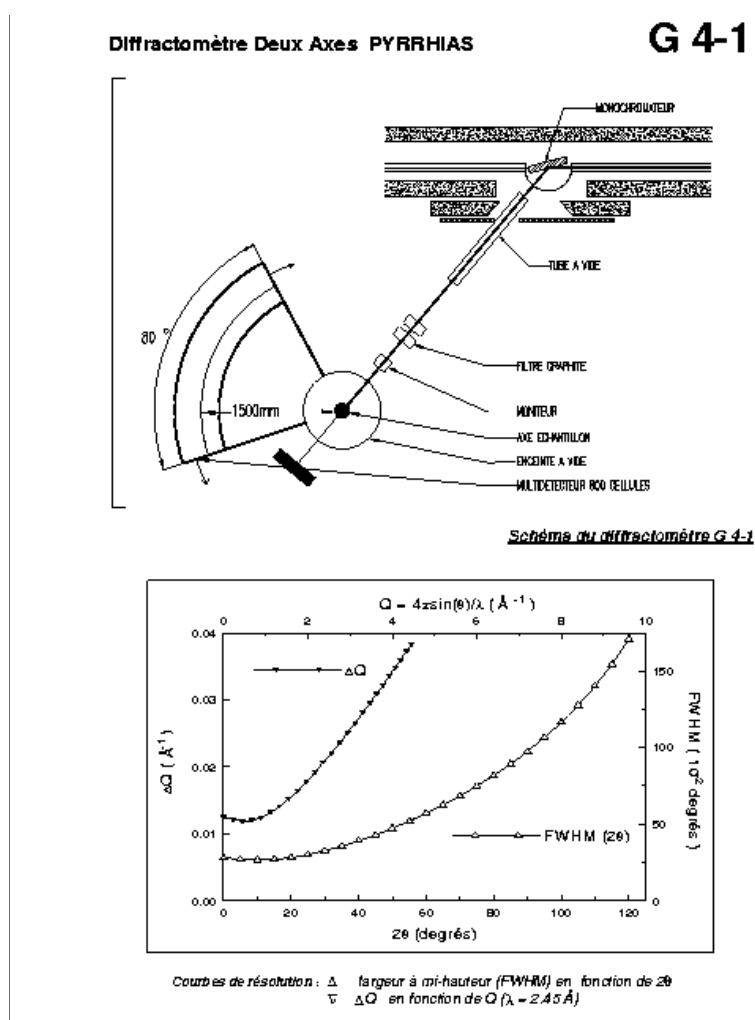


Figure A1.4 : Courbes de résolution et schéma du diffractomètre poudre haute résolution G4-1.

Pour plus d'informations consulter les références suivantes :

Références

- ✓ Théorie du magnétisme. André Herpin. Presses Universitaires de France 1968.
- ✓ Thermal neutron diffraction, B. T. M. Willis, Oxford university Press 1970.
- ✓ Neutron diffraction, G. E. Bacon, third edition, Clarendon Press Oxford, 1975.
- ✓ Thermal neutron scattering, G. L. Squires, Cambridge University Press, 1978.
- ✓ Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies, V. II ; Neutron scattering and magnetic structures ; J. Schweizer ; Les éditions de physique- Springer-Verlag, 1994.
- ✓ J. Rodríguez-Carvajal, « An introduction to the program FullProf » disponible sur le site internet du Laboratoire Léon Brillouin, <http://www-llb.cea.fr>
- ✓ Fascicule d'équipements expérimentaux du Laboratoire Léon Brillouin, édition 1995. www.llb.saclay.cea.fr.
- ✓ Russian-French High Resolution Multi-Section Neutron Powder Diffractometer, A.I.Kurbakov, V.A.Trounov, T.K.Baranova, A.P.Bulkin, R.P.Dmitriev, Ya.A.Kasman, J.Rodriguez-Carvajal, and T.Roisnel, communication privée.

ANNEXE 2

TRAITEMENT DE DONNEES DE DIFFRACTION

METHODE DE RIETVELD ET PROGRAMME FULLPROF

L'analyse des diffractogrammes a été effectuée par la méthode dite de Rietveld ¹⁻³. L'intensité observée en chaque point du diagramme est considérée comme la somme de la contribution de toutes les raies de diffraction. Le traitement des diagrammes de diffraction a été effectivement réalisé à l'aide du programme FullProf ⁴⁻⁶, où la méthode de Rietveld est mise en application. L'interface graphique utilisée est le programme Winplotr ⁷⁻⁸.

Le profil est reproduit en utilisant les valeurs calculées des comptages y_{ci} , à la position i , en sommant les contributions des réflexions de Bragg voisines et du bruit de fond :

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\vec{h}} I_{\phi, \vec{h}} \Omega(T_i - T_{\phi, \vec{h}}) + y_{bi} \quad [A2.1]$$

Le vecteur \vec{h} , représente les réflexions de Bragg

L'indice ϕ , le nombre de phases distinctes

S_{ϕ} : facteur d'échelle de la phase, proportionnel à la quantité d'échantillon dans le faisceau de neutrons.

$$I_{\phi, \vec{h}} = \{LF^2ATPC\}_{\phi, \vec{h}} : \quad \text{Intensité intégrée} \quad [A2.2]$$

$L_{\vec{h}}$: exprime les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité

$F_{\vec{h}}$: facteur de structure

$A_{\vec{h}}$: correction de l'extinction

$T_{\vec{h}}$: facteur de transmission

$P_{\vec{h}}$: fonction d'orientation préférentielle

C : correction définie par l'utilisateur.

Ω : modèle de fonction décrivant les effets instrumentaux et de l'échantillon.

y_{bi} : intensité du bruit de fond à la position i .

Les fonctions de profil sont normalisées à 1 ; $\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1.$

Le programme FullProf réunit tout un ensemble d'applications qui concernent le traitement de données de diffraction sur poudre et monocristal. La description suivante de FullProf est limitée à quelques aspects utilisés dans ce travail, pour plus de détails se reporter à la notice du programme ou aux références cités.

FullProf exécute une palette diversifiée de tâches parmi lesquelles :

- Calcul du diagramme de diffraction pour une structure connue.
- Affinement de paramètres décrivant une structure (cristallographique ou magnétique) en se basant sur le diagramme de diffraction mesuré.
- Calcul par « Profile-Matching » : cette procédure ne nécessite que la connaissance des paramètres de maille et la fonction instrumentale (paramètre de largeur). Les contraintes appliquées à l'affinement sont moins sévères que dans le cas d'un affinement Rietveld.
- Utilisation des rayons X ou des neutrons.
- Choix de la forme de raie (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hasting, ...) pour chacune des différentes phases.
- Utilisation d'une ou deux longueurs d'ondes.
- Utilisation d'un bruit de fond fixé, adaptable au diagramme observé ...
- Traitement simultané de plusieurs phases (seize au plus).
- Prise en compte de l'orientation préférentielle (deux fonctions au choix).
- Correction d'absorption pour un échantillon cylindrique ou de forme plate.
- Mode de calcul au choix : poids par moindres carré standard, maximum de vraisemblance (likelihood),
- Génération automatique des réflexions hkl et des opérateurs de symétrie ; ou par référence à un fichier de données introduit par l'utilisateur.
- Affinement de structure magnétique : description de la structure magnétique dans la maille élémentaire magnétique, ou utilisation du vecteur de propagation en utilisant la maille cristallographique. Représentation dans la maille cristallographique ou représentation en coordonnées sphériques des moments magnétiques.
- Génération automatique des réflexions pour une structure incommensurable pour un maximum de 24 vecteurs de propagation. Affinement des vecteurs de propagation dans la maille unitaire de l'espace réciproque.

- Corrélation de la largeur à mi-hauteur des réflexions hkl avec les micro-contraintes et l'effet de taille des particules.
- Dépendance des réflexions hkl du déplacement de l'effet d'asymétrie
- Analyse quantitative sans besoin de calcul du facteur de structure.
- Possibilité d'adoption de contraintes chimiques ou magnétiques : sur les distances et angles inter-atomiques ou sur les moments magnétiques.
- La fonction de résolution (fonction de Voigt) peut être annexée dans un fichier et utilisée dans les calculs.
- Des données de monocristal ou des intensités intégrées peuvent être utilisées comme des données observées (seules ou combinées à des mesures sur poudre).
- Des données de neutrons et de rayons X peuvent être traitées simultanément
- Une recherche par la méthode de Monte-Carlo de « recuit simulé » des paramètres de départ dans un domaine fini d'intensités intégrées.

Aspects d'utilisation de FullProf

Il revient à l'utilisateur de FullProf d'introduire un ensemble de paramètres qui décrivent précisément les conditions du calcul. Il choisit par exemple la forme de la raie (gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt ...). Le bruit de fond peut être prélevé directement sur le diagramme de diffraction, ou au choix décrit par une fonction polynomiale.

La multitude des paramètres à ajuster et le caractère d'optimisation locale des moindres carrés fait que les paramètres doivent être affinés avec soin sous contrôle de l'utilisateur. L'ordre de priorité suivant d'affinement des paramètres par FullProf ⁵⁻⁶ a été respecté :

- Facteur d'échelle, proportionnel la quantité d'échantillon dans le faisceau de neutrons.
- Position zéro du détecteur : décalage de la position zéro du détecteur
- Premier paramètre du bruit de fond (si le bruit de fond est décrit par un polynôme). Les points de bruit de fond ont été prélevés, aussi souvent que possible, directement sur le diagramme mesuré.
- Paramètres de la maille cristallographique.
- Positions atomiques.

- Facteur général moyen de Debye-Waller décrivant l'effet de la température sur l'oscillation thermique des atomes.
- Paramètres U décrivant la fonction d'appareil en cas d'utilisation du format de raie « Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt » (n° 7).
- Taux d'occupation des sites atomiques.
- Facteurs individuels d'agitation thermique.
- Paramètres supplémentaires (jusqu'à six) du polynôme décrivant le bruit de fond.
- Paramètres décrivant l'effet d'asymétrie sur les pics de diffraction situés à bas angles.
- Paramètres prenant en compte l'orientation préférentielle des grains

Tous les diagrammes de diffraction traités lors de ce travail le sont avec le programme FullProf³⁻⁵ et l'interface graphique WinPlotr⁷⁻⁸. Le bruit de fond a été, généralement, prélevé sur les diffractogrammes. Seuls les modèles de profil de raie pseudo-Voigt (n°5) et Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (n°7) ont été utilisés.

La fonction pseudo-Voigt (pV(x)) est une approximation de la fonction de Voigt (V(x)) définie par la convolution d'une lorentzienne et d'une Gaussienne :

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du$$

où L(x) et G(x) ont des largeurs à mi-hauteur H_L et H_G différentes, respectivement.

La distribution gaussienne est définie par :

$$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad \text{où : } a_G = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad \text{et} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H_G^2}$$

et la lorentzienne par :

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad \text{où : } a_L = \frac{2}{\pi H_L} \quad \text{et} \quad b_L = \frac{4}{H_L^2}$$

La fonction pV(x) est une approximation qui substitue aux deux paramètres de forme H_L et H_G la paire de paramètres (η, H).

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une Lorentzienne (L') et d'une Gaussienne (G') de même largeur à mi-hauteur. La différence entre les profils numérotés 5 et

7 réside dans le fait que dans le cas 7, le paramètre η n'est pas directement affiné mais calculé à partir des largeurs à mi hauteur H_L et H_G . Les profils 5 et 7 sont équivalents :

$$\Omega_5(x) = \Omega_7(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \quad [A2.3] \quad \text{où : } 0 \leq \eta \leq 1$$

La différence entre les fonctions pseudo-Voigt calculées avec les profils numérotés 5 et 7 concerne seulement la paramétrisation de η et H qui se rapportent à des paramètres ayant une signification physique dans le cas du profil 7. La dépendance de la forme de raie apparaît dans d'autres variables tels que : $U, V, W, x, y \dots$

Les largeurs à mi-hauteur des représentations gaussienne (H_G) et Lorentzienne (H_L) sont calculées par :

Fonction n°5 : $\eta = \eta_0 + 2\theta \cdot x$, H , paramètres affinales : ($\eta_0, x, U, V, W, \dots$)

$$H^2 = \left(U + D_{ST}^2 \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

Fonction n°7 : $\eta = \eta(H_G, H_L)$; $H = H(H_G, H_L)$

$$H_G^2 = \left(U + D_{ST}^2 \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = x \tan \theta + \frac{y + F(S_Z)}{\cos \theta}$$

Les paramètres U, V, W et I_G sont exprimés en $(\text{degrés } 2\theta)^2$. U, V et W sont des paramètres dépendant de la géométrie des constituants du diffractomètre et de l'échantillon.

Fiabilité des affinements

En utilisant les principes statistiques des moindres carrés, le programme modifie les paramètres du modèle et le facteur d'échelle, de façon à minimiser la quantité :

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Où : $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i)}$ est le poids affecté à chaque point du diagramme expérimental.

$\sigma^2(y_i)$ variance des mesures

L'accord entre les profils observé et calculé est exprimé par un ensemble de facteurs :

Pour le profil : $\mu = \frac{\sum_i y_i}{N}$

Profil normalisé : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i|^2}{N}}$

En tenant compte du nombre de degrés de liberté de l'affinement la valeur attendue est :

$$\sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i|^2}{N}}$$

où, N : est le nombre de points du diagramme

P : nombre de paramètres affinés lors du calcul

C : nombre de relations de contraintes imposées entre les paramètres affinés.

La qualité global de l'accord entre le profil observé et calculé est exprimée par la valeur de chi2 réduit : $\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{N - P + C}$, qui doit être proche de l'unité pour un affinement parfait.

L'accord des intensités intégrées est donné par le facteur R de Bragg :

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_h |I(obs)_h - I(calc)_h|}{\sum_h |I(obs)_h|}$$

La somme est pour toutes les réflexions de Bragg du diagramme de diffraction. $I(\text{calc})_{\mathbf{h}}$ représente l'intensité intégrée calculée de la réflexion \mathbf{h} . La valeur de l'intensité intégrée observée est obtenue en utilisant la formule de Rietveld³ :

$$'I(\text{obs})_{\mathbf{h}}' = I(\text{calc})_{\mathbf{h}} \sum_i \left\{ \frac{\Omega(T_i - T_{\mathbf{h}})(y_i - b_i)}{(y_{ci} - b_i)} \right\}$$

Dans le cas de la diffraction d'origine magnétique, l'accord entre les intensités intégrées est donné par le résidu R-magnétique calculé sur le même mode que le facteur R-Bragg.

Références

FullProf est disponible sur le site : www.llb.saclay.cea.fr

- 1 H. M. Rietveld, Acta Cryst. 22, 151 (1967).
- 2 H. M. Rietveld, Acta Cryst. 20, 508 (1966).
- 3 H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)
- 4 J. Rodriguez-Carvajal, Physica B, 192, 55-69 (1993).
 - 5 FullProf, Comments on the Examples Kit: /pub/divers/fullp/examples/prc_dat.zip dans la zone ftp-anonyme sur le serveur bali.saclay.cea.fr, J. Rodriguez-Carvajal, (1997)
 - 6 Notice d'utilisation de FullProf.
 - 7 J. Rodriguez-Carvajal, T Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR New Windows95/NT Applications for Diffraction. IUCr Comm. Powder Diffract. Newsletter, 20 (1998) 35.
 - 8 T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, in press.

ANNEXE 3

INTERACTIONS D'ÉCHANGE :

Magnétisme et liaison chimique :

L'interaction d'échange dans un solide a la même origine quantique que celle qui a lieu entre les électrons au sein d'un atome : les corrélations entre deux électrons conduisent à une différence d'énergie entre les configurations parallèles et antiparallèles de leur spin. Ceci provient du principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique. Une des conséquences de ce principe est que les fonctions d'onde à plusieurs électrons doivent être antisymétriques lorsque l'on échange deux électrons. L'interaction d'échange est une conséquence directe de l'antisymétrie des fonctions d'onde et correspond à la différence d'énergie entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques d'espace.

Le couplage spin-spin entre électrons localisés sur deux atomes de transition voisins induit, dans certains cas, un ordre magnétique à grande distance en dessous d'une température critique. Le couplage entre deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j localisés sur deux atomes voisins est donné par la somme des interactions intervenant entre ces deux éléments.

Interactions cation-cation

Les intégrales d'échange direct, dans un isolant, contribuent par un terme relativement faible aux interactions cation-cation, compte tenu de la présence d'anions séparant les cations. Dans le cas particuliers, d'octaèdres partageant une face, l'interaction directe peut être importante.

Magnetism and chemical bond, J.B. Goodenough, Interscience publishers, J. Wiley & Sons, 1963.

M.J. Freiser, Phys.Rev. 1961, **123**, p. 2003.

Junjiro Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 1959, Vol. 10. p. 87.

Interaction cation-anion-cation ou superéchange

Dans les composés magnétiques isolants, les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques. Les ions de transition magnétiques sont alors situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d des ions appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas. L'interaction dans ce cas, a lieu par l'intermédiaire de l'ion non magnétique (O^{2-}), le recouvrement entre les fonctions d'onde 3d et p ($2p$) étant important ¹.

Il faut tenir compte dans le cas de la description de la bande d des intégrales de recouvrement entre les fonctions p et d. Si cette hybridation est faible, les électrons d ou p ne sont plus rigoureusement localisés sur un ion, même si le système est isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur des ions voisins M_1 et M_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des deux électrons d.

La valeur et le signe de cette interaction de superéchange dépendent fortement des types d'orbitales d (e_g ou t_{2g}) en jeu, du nombre d'électrons ainsi que de l'angle M_1-O-M_2 . Le superéchange peut conduire à des températures d'ordre élevées. Des règles semi-empiriques permettent de prévoir le signe de l'interaction de superéchange : celle-ci est souvent négative. Enfin cette interaction est toujours de courte portée, car elle fait intervenir le recouvrement entre orbitales centrées sur des ions voisins ¹.

Plusieurs cas sont distingués dans la littérature :

Interactions de couplage cation-anion-cation à 180°

Ces interactions se produisent entre deux cations situés de part et d'autre d'un anion. Le recouvrement orbital entre les deux cations est faible, l'anion joue le rôle d'intermédiaire. Les conditions précises de symétrie doivent être considérées de chaque côté de l'anion. La figure A3.1 illustre les relations de symétrie entre les orbitales t_{2g} et $p\sigma$, d'un côté et e_g et $p\pi$. L'orbital $p\sigma$ est orthogonale aux orbitales t_{2g} , mais pas aux orbitales e_g de principal recouvrement. Les orbitales $p\pi$ sont orthogonales aux orbitales e_g , mais pas à l'orbitale t_{2g} de recouvrement principal. Ainsi le transfert d'électron ou de covalence partielle ne peut se produire qu'entre une orbitale $p\sigma$ et une orbitale e_g de principal recouvrement, ou entre une orbitale $p\pi$ et l'orbitale principale de recouvrement t_{2g} . Le premier mécanisme est référencé transfert σ , le second transfert π . Le recouvrement

de l'orbitale participant au transfert σ est plus grand que celui du transfert π , les processus incluant un transfert σ sont plus forts. Les trois situations à distinguer sont illustrées en figure A3.2, voir aussi et le tableau A3.1. La contribution prédominante au superéchange provient de la covalence de la liaison σ ; Ainsi plus les liaisons sont ioniques plus faible sera l'interaction cation-anion-cation à 180° .

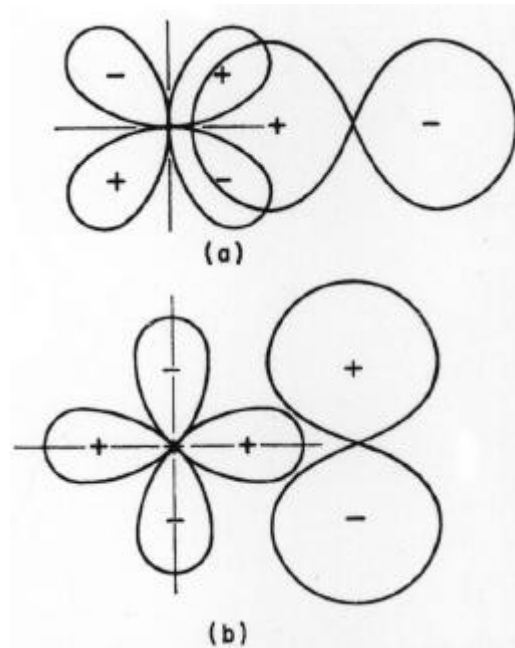


Figure A3.1² : Relations de symétrie entre orbitales (a) t_{2g} et $p\sigma$, (b) e_g et $p\pi$.

- ✓ effet de corrélation : prend en considération la formation de deux liaisons partielles des deux cotés de l'anion. Les spins cationiques sont donc couplés de sorte que les deux électrons $p\sigma$ forment simultanément une liaison partiellement covalente à deux cotés opposés de l'anion.
- ✓ effet de délocalisation : dans ce mécanisme, un électron est supposé se déplacer d'un cation à l'autre. L'intégrale de transfert dépend sensiblement du degré de liaison covalente (étalement de l'orbitale d sur l'anion).
- ✓ effet de polarisation : cet effet peut être non linéaire en $S(S+1)$ et cela ne peut pas être inclus dans un Hamiltonien de type Heisenberg. Cet effet est négligeable devant les effets de corrélation et de délocalisation.

CASE	OUTER-ELECTRON CONFIGURATION	CORRELATION SUPEREXCHANGE		DELOCALIZATION SUPEREXCHANGE		SUM	STRENGTH *K (OXIDES)
		pσ	pπ	pσ	pπ		
#1		STRONG ↑↑	WEAK ↑↑	STRONG ↑↑	WEAK ↑↑	↑↑	~750
#2		WEAK TO MODERATE ↑↑	WEAK ↑↑	—	WEAK ↑↑	↑↑	≈300
#3		MODERATE ↑↑	WEAK ↑↑	MODERATE ↑↑	WEAK ↑↑	↑↑	~400

Figure A3.2²: Trois interactions cation-anion-cation à 180° possibles entre cations en sites octaédriques. (Les orbitales p_π ne sont pas indiquées sur le diagrammes dans les cas 2 et 3).

Tableau A3.1³: Interactions à 180° entre cations en sites octaédriques.

Number of 3d-electrons of interacting cations	Species of interacting cations	Relevant bond and mechanism	Resultant superexchange interaction	Total superexchange interaction
d ³ -d ³	Mn ⁴⁺ -Mn ⁴⁺ Cr ³⁺ -Cr ³⁺	σ-bond and π-bond A, G, A-H, S	Antiferro.	Antiferro.
d ⁸ -d ⁸	Ni ²⁺ -Ni ²⁺	σ-bond A, G, A-H, S	Antiferro.	Antiferro.
d ⁵ -d ⁵	Mn ²⁺ -Mn ²⁺ Fe ³⁺ -Fe ³⁺	σ-bond A, G, A-H, S π-bond G, A-H, S π-bond A	Antiferro. Antiferro. (weak) Uncertain (weak)	Antiferro.
d ⁸ -d ³	Ni ²⁺ -V ²⁺	σ-bond and π-bond A, G, A-H, S	Ferro.	Ferro.
d ⁵ -d ³	Fe ³⁺ -Cr ³⁺	σ-bond A, G, A-H, S π-bond G, A-H π-bond A, S	Ferro. Antiferro. (weak) Uncertain (weak)	Ferro.
d ⁴ -d ⁴	Mn ³⁺ -Mn ³⁺	*		
d ⁶ -d ⁶	FeO	σ-bond A, G, A-H, S π-bond	Antiferro. Uncertain (weak)	Antiferro.
d ⁷ -d ⁷	CoO	σ-bond A, G, A-H, S π-bond	Antiferro. †	Antiferro.

*: Depends on the direction of the line of superexchange

†: Weak, but dependent on the direction of the line of superexchange

A = Anderson's mechanism, G = Goodenough's mechanism, A-H = Anderson and Hasegawa's mechanism, S = Slater's mechanism.

L'effet de corrélation, l'effet de délocalisation et l'effet de polarisation sont les principales contribution au superéchange.

Les interactions cation-anion-cation à 90°

Si deux octaèdres entourant deux cations voisins partagent une arête commune, il y a alors un recouvrement direct des orbitales d_{xy} (ou d_{yz} ou d_{zx}) des deux cations (figure A3.3) . L'anion joue dans ce cas un rôle dans la délocalisation du superéchange : l'intégrale de transfert pour des électrons t_{2g} varie comme le recouvrement des orbitales t_{2g} des deux cations au lieu de varier comme leur recouvrement respectif de l'orbitale de l'anion. La force de l'intégrale d'échange est très sensible à la distance séparant les deux cations.

Le superéchange délocalisé entre une orbitale e_g et un cation à 90° ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de l'orbitale d'un anion. Même si elle est considérablement plus faible, l'amplitude de l'intégrale de transfert augmente avec le degré de covalence comme pour l'échange à 180°. Quelques cas d'interactions à 90° sont illustrées figure A3.3 et tableau A3.2.

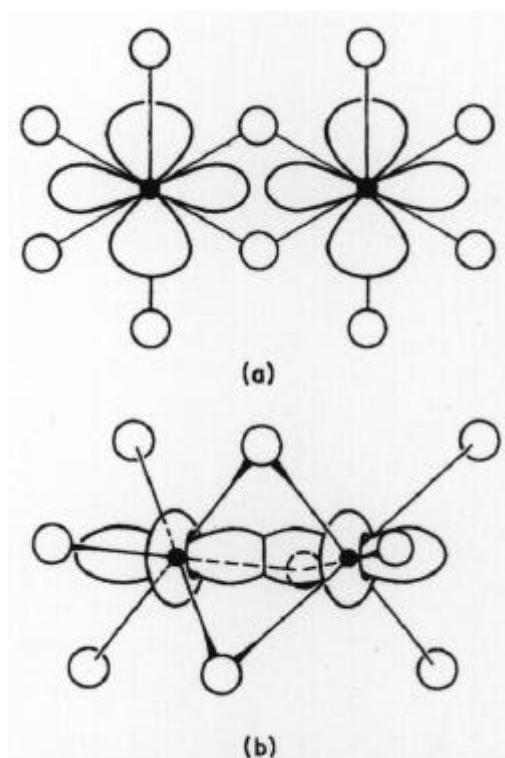


Figure A3.3²: Relations de symétrie pour des recouvrements orbitaux de cations en sites octaédriques partageant (a) une arête commune, (b) une face commune.

CASE	OUTER-ELECTRON CONFIGURATION	DELOCALIZATION SUPEREX.			CORRELATION SUPEREX.			SUM	
		$t_{2g}-t_{2g}$	e_g-t_{2g}	e_g-e_g	via s	via $p\sigma, p\pi$	via $p\sigma, p\sigma'$	OXIDES	CHLORIDES
#1		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\downarrow]$	$\uparrow\downarrow$ ~200°K	$\uparrow\downarrow$ ~50°K
#2		$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\downarrow]$	—	$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\downarrow]$	$[[\uparrow\downarrow]]$	$\uparrow\downarrow$ ~300°K	$\uparrow\uparrow$ ~50°K
#3		$\uparrow\downarrow$	$(\uparrow\downarrow)$	$[\uparrow\downarrow]$	$\uparrow\uparrow$	$(\uparrow\downarrow)$	$[[\uparrow\downarrow]]$	$\uparrow\downarrow$ ~100°K	?
#4		—	$[\uparrow\downarrow]$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	$[\uparrow\downarrow]$	$\uparrow\downarrow$ AND $\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ ~50°K

Figure A3.3² : (c) Quatre illustrations de l'interaction de super échange à 90°.

Tableau A3.2³ : Interactions à 90° entre cations en sites octaédriques.

Number of 3d-electrons of interacting cations	Species of interacting cations	Relevant bond and mechanism	Resultant superexchange interaction	Total superexchange interaction
d^8-d^8	$Ni^{2+}-Ni^{2+}$	$p\sigma-d\gamma$ bond A, G, S $s-d\gamma$ -bond A, G, A-H, S	Ferro. Uncertain Antiferro.	Ferro.
d^5-d^5	$Mn^{2+}-Mn^{2+}$ $Fe^{3+}-Fe^{3+}$		Uncertain	*
d^3-d^3	$Cr^{3+}-Cr^{3+}$	$p\sigma-d\gamma$ and $p\sigma-d\epsilon'$ A, G, A-H, S $p\pi-d\epsilon$ and $s-d\gamma$ A, G, A-H, S	Ferro. Antiferro. (weak)	Ferro.
d^8-d^3	$Ni^{2+}-V^{2+}$	$p\sigma-d\gamma$ and $p\sigma-d\epsilon'$ A, G, A-H, S $p\pi-d\epsilon'$ and $s-d\gamma'$, $s-d\gamma'$ A, G, A-H	Antiferro. Uncertain (weak) Ferro. (weak)	Antiferro.

*: Tendency towards antiferromagnetic interaction with decreasing number of 3d-electrons.

A = Anderson's mechanism. G = Goodenough's mechanism, A-H = Anderson and Hasegawa's mechanism, S = Slater's mechanism.

Interactions cation-anion-cation à angle intermédiaire

Les interactions à angle intermédiaire entre 90° et 180° sont fréquentes. Les simples relations d'orthogonalité présentées, figure A3.1, ne sont plus valables. Le nombre d'orbitales considérées devient difficile à définir.

Le signe de l'interaction est donné par un angle cation-anion-cation $\alpha_c < 180^\circ$, le couplage d-d bascule d'une interaction ferromagnétique à une interaction antiferromagnétique.

Interactions cation-anion-anion-cation ou super-superéchange

Dans cette interaction, les orbitales d du cation recouvrent entièrement l'anion avec lequel le cation forme une liaison covalente. Les corrélations par superéchange sont affaiblies par le facteur de corrélation anion-anion. Goodenough considère que les règles d'interaction établies dans le cas des interactions cation-anion-cation à 180° sont toujours valables et que la force des interactions est probablement réduite d'un ordre de grandeur.

Superéchange anisotrope

Moriya a inclus la contribution du couplage spin-orbite dans l'échange, ce qui entraîne une perturbation du second ordre dans l'énergie du type :

$$\Delta E_{ij} = J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \vec{D}_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] + \vec{S}_i \mathbf{G}_{ij} \vec{S}_j$$

où :

Le scalaire J_{ij} décrit l'échange isotrope

$\vec{D}_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$ représente le terme de couplage antisymétrique de spin que Dzialoshinski a introduit à partir d'arguments de symétrie.

\vec{D}_{ij} est une constante vectorielle, invariante par rapport aux opérations de symétrie, qui favorise les configurations de spin cantées par rapport aux configurations colinéaires.

L'ordre de grandeur de $|\vec{D}_{ij}| \sim J_{ij} \frac{\Delta g}{g}$

Où, g , rapport gyromagnétique et Δg , sa déviation de la valeur correspondant à l'électron libre $g = 2$.

Le terme $\vec{S}_i \mathbf{G}_{ij} \vec{S}_j$ représente un terme pseudo-dipolaire d'interaction, car l'échange anisotrope est symétrique $\mathbf{G}_{ij} = \mathbf{G}_{ji}$.

Et l'ordre de grandeur est donné par : $\mathbf{G}_{ij} \sim J_{ij} \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2$

Etat fondamental, Premier état ordonné d'un système de spins classique

Il n'est pas aisé de décrire l'état fondamental d'un système de spins classiques en interaction isotrope d'échange. Le premier état ordonné est plus simple à décrire et peut être déterminé à partir de la généralisation du théorème de Villain pour un réseau de Bravais développé par Freiser.

L'énergie d'interaction, dans un cristal, des moments de spin de l'atome i dans la maille \mathbf{R}_n avec l'atome j dans la maille \mathbf{R}_m est donnée par l'expression de Heisenberg :

$$E_{ij}(\vec{\mathbf{R}}_n, \vec{\mathbf{R}}_m) = J_{ij}(\vec{\mathbf{R}}_n, \vec{\mathbf{R}}_m) \vec{S}_i(\vec{\mathbf{R}}_n) \vec{S}_j(\vec{\mathbf{R}}_m) \quad [\text{A3.1}]$$

Dans l'approximation classique, le spin s'écrit sous la forme :

$$\vec{S}_i(\vec{\mathbf{R}}_n) = S_i \vec{s}_i(\vec{\mathbf{R}}_n)$$

où, $\vec{s}_i(\vec{\mathbf{R}}_n)$ est un vecteur unitaire.

On peut inclure la valeur du spin dans l'intégrale d'échange :

$$J_{ij}(\vec{\mathbf{R}}_n, \vec{\mathbf{R}}_m) = J_{ij}(\vec{\mathbf{R}}_n, \vec{\mathbf{R}}_m) S_i S_j$$

(H.M. James and T.A. Keenan, J. Chem. Phys. **31**, 12, (1959))
 J. Villain, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 1959, Vol. 11. Pp303-309
 M.J. Freiser, Physical Review, Vol. 123 n°6, p 2003.

L'énergie d'interaction peut s'écrire en fonction des angles sphériques définissant l'orientation du vecteur unitaire parallèle au spin : $\omega_i = (\theta_i, \phi_i)$

La symétrie de translation est exprimée par :

$$J_{ij}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_p, \vec{R}_m - \vec{R}_p) \quad [A3.2]$$

ou $J_{ij}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$

L'approximation classique du champ moyen suppose que la fonction de distribution, $p_i(\omega_i)$, de l'orientation du spin i est donnée par la valeur normalisée sur l'angle solide

$$\int p_i(\omega_i) d\omega_i = 1 \quad [A3.3]$$

L'énergie interne et l'entropie du système de spins sont :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d\omega_i \int d\omega_j p_i(\omega_i) p_j(\omega_j) E_{ij}(\omega_i, \omega_j) \quad [A3.4]$$

$$S = -k \sum_i \int d\omega_i p_i(\omega_i) \ln(p_i(\omega_i)) \quad [A3.5]$$

La minimisation de l'énergie libre relativement à tous les p_i vérifiant la condition de normalisation entraîne :

$$p_i(\omega_i) = \frac{\exp\left\{-\beta \sum_j \int d\omega_j p_j(\omega_j) E_{ij}(\omega_i, \omega_j)\right\}}{\int d\omega_k \exp\left\{-\beta \sum_j \int d\omega_j p_j(\omega_j) E_{kj}(\omega_k, \omega_j)\right\}} \quad [A3.6]$$

$$\beta = 1/kT$$

Ecrivons explicitement l'énergie d'interaction entre les spins des atomes i et j dans les mailles n et m . Les indices i et j varient maintenant entre 1 et le nombre d'atomes magnétiques dans une maille cristallographique, les indices n et m sont des indices collectifs représentant les coordonnées des origines des toutes les mailles du cristal :

$$E_{ij}(\omega_i, \omega_j, \vec{R}_n, \vec{R}_m) = \vec{S}_i(\vec{R}_n) \cdot J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \vec{S}_j(\vec{R}_m)$$

en utilisant les termes de spin moyen du spin de l'atome i dans la maille n on a l'expression :

$$\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) = \int d\omega_i^{\vec{R}_n} \vec{S}_i(\vec{R}_n) p_i(\omega_i^{\vec{R}_n})$$

dans laquelle le symbole pour la différentielle, $d\omega_i^{\vec{R}_n}$, montre explicitement que le spin i est dans la maille de vecteur de position \vec{R}_n . En remplaçant la fonction de distribution $p_i(\omega_i^{\vec{R}_n})$ par une expression similaire à [A3.6] on obtient :

$$\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) = \int d\omega_i^{\vec{R}_n} \vec{S}_i(\vec{R}_n) p_i(\omega_i^{\vec{R}_n}) = \frac{\int d\omega_i^{\vec{R}_n} \vec{S}_i(\vec{R}_n) \exp\{\beta \vec{S}_i(\vec{R}_n) \vec{H}_{i,n}\}}{\int d\omega_k^{\vec{R}_p} \exp\{\beta \vec{S}_k(\vec{R}_p) \vec{H}_{k,p}\}} \quad [A3.7]$$

où :

$$\vec{H}_{i,n} = -\sum_{j,m} J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \vec{\sigma}_j(\vec{R}_m) \quad [A3.8]$$

Le spin moyen de l'atome i dans la maille n est parallèle au champ moléculaire $\vec{H}_{i,n}$, et son amplitude est donnée par :

$$\sigma_{i,n} = S_{i,n} L(\beta S_{i,n} H_{i,n})$$

où L est la fonction de Langevin (ou de Brillouin dans le cas quantique). A toutes les températures, l'équation [A3.7] présente la solution $\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) = \vec{0}$ représentant l'état désordonné. A basse température, l'équation [A3.7] présente diverses solutions avec $\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) \neq \vec{0}$ dont chacune tend vers $\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) = \vec{0}$ lorsque la température augmente. La température à laquelle une solution disparaît est appelée « branching temperature » T_b . Dans le voisinage de T_b , la fonction exponentielle de l'équation [A3.7] peut s'exprimer sous forme polynomiale de $\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n)$. Lorsque $\bar{\sigma}_i(\vec{R}_n)$ est petit, seul le premier terme non nul est retenu ; on obtient l'équation :

$$\sum_{jm} J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \bar{\sigma}_j(\vec{R}_m) = \lambda \bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) = 3kT_b \bar{\sigma}_i(\vec{R}_n) \quad [A3.9]$$

pour $\mathbf{J}_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = J_{ij}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \mathbf{I}$, l'équation précédente est satisfaite par les trois composantes du spin moyen, en raison de l'isotropie supposée des interactions,

La symétrie par translation implique que l'équation [A3.9] présente un ensemble complet de solutions de la forme :

$$\sigma_i(\vec{R}_m)_\alpha = \sigma_{j\alpha} \exp\{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_m\} \quad [\text{A3.10}]$$

en substituant cette expression dans [A3.9] et en utilisant [A3.2] on obtient l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\sum_j \left(\sum_m J_{ij}(\vec{R}_0 - \vec{R}_m) \exp\{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_m\} \right) \sigma_{j\alpha} = \lambda(\vec{k}) \sigma_{i\alpha} \quad [\text{A3.11}]$$

qui s'écrit encore :

$$\sum_j \xi_{ij}(\vec{k}) \sigma_{j\alpha} = \lambda(\vec{k}) \sigma_{i\alpha} \quad [\text{A3.11}']$$

Si l'équation [A3.11'] est satisfaite par les spins $\sigma_{i\alpha}$, le premier état magnétique correspond à la valeur propre maximale (température de branchement maximale) de la matrice Hermitienne représentant la transformée de Fourier des interactions d'échange :

$$\xi_{ij}(\vec{k}) = \sum_m J_{ij}(\vec{R}_0 - \vec{R}_m) \exp\{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_m\} \quad [\text{A3.12}]$$

où les indices i et j indiquent la numérotation des atomes magnétiques dans la maille primitive. Le vecteur \vec{R}_0 correspond à l'origine de la maille de référence et peut être pris comme nul, de sorte que l'expression utilisée en pratique pour la matrice d'éléments $\xi_{ij}(\vec{k})$, appelée ici matrice d'échange, en tenant compte de l'invariance de translation, $J_{ij}(\vec{R}_m) = J_{ij}(-\vec{R}_m)$, est :

$$\xi_{ij}(\vec{k}) = \sum_m J_{ij}(\vec{R}_m) \exp\{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_m\} \quad [\text{A3.13}]$$

dans laquelle l'intégrale d'échange $J_{ij}(\vec{R}_m)$ correspond à l'interaction entre le spin de l'atome i dans la maille de référence (à l'origine) et le spin j de l'atome j dans la maille ayant comme origine le vecteur de position \vec{R}_m .

Description des programmes SIMBO et ENERMAG

Le programme SIMBO analyse la structure cristalline d'un isolant en termes de chemins de superéchange M_1-X-M_2 et de super-superéchange $M_1-X_1-X_2-M_2$. Ce programme nécessite la connaissance des coordonnées atomiques dans l'unité asymétrique, des charges ioniques, des moments magnétiques à saturation, du groupe d'espace et des paramètres de maille.

Le programme utilise ces informations pour calculer les distances, angles et chemins d'échange. L'utilisateur peut introduire des contraintes concernant la géométrie du chemin d'échange recherché dans le but d'éviter des boucles ou des répétitions.

SIMBO fournit un premier fichier contenant la liste de chemins reliant les entités magnétiques de la structure et attribue des symboles classifiant les interactions en fonction des distances inter-atomiques.

SIMBO fournit aussi une description de la transformée de Fourier des interactions d'échange isotrope sous forme matricielle $n \times n$; où n représente le nombre d'ions magnétiques dans la maille primitive. Cette information est résumée dans un fichier utilisé en entrée du programme ENERMAG.

L'énergie d'interaction entre deux spins considérée dans le programme ENERMAG est :

$$W_{ij} = -J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = -J_{ij} S_i S_j \vec{s}_i \vec{s}_j = -J_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j \quad [\text{A3.14}]$$

tel que $J_{ij}(\vec{R}_m)$ comprend le module des spins et \vec{s}_i un vecteur unitaire

Cette convention correspond à l'usage commun de J négatif pour désigner un couplage antiferromagnétique.

Le premier état ordonné est obtenu, en fonction du vecteur de propagation \vec{k} (sur la surface ou à l'intérieur de la zone de Brillouin) et des intégrales d'échange, pour le vecteur propre correspondant à la valeur propre minimale de l'opposé de la matrice des intégrales d'échange dans l'espace réciproque ³⁻⁶ :

$$\xi_{ij}^0(\vec{k}) = -\xi_{ij}(\vec{k}) = -\sum_m J_{ij}(\vec{R}_m) \cdot \exp\{-2\pi i \vec{k} \vec{R}_m\} \quad [\text{A3.15}]$$

Les indices i et j se rapportent aux ions magnétiques dans la maille primitive ; $J_{ij}(\vec{R}_m)$ représente l'interaction d'échange isotrope entre les spins des atomes i et j dans des mailles distantes de \vec{R}_m dans laquelle il est inclus l'amplitude des spins.

Le programme ENERMAG effectue la diagonalisation de la matrice [A3.14], fournie dans le fichier de sortie de SIMBO, puis résout l'équation :

$$\xi(\vec{k}, \mathbf{J})\vec{v}(\vec{k}, \mathbf{J}) = \lambda(\vec{k}, \mathbf{J})\vec{v}(\vec{k}, \mathbf{J}) \quad [\text{A3.16}]$$

Où \mathbf{J} représente l'ensemble des interactions d'échange $\{J_{ij}\}$, et \vec{k} est un vecteur de l'unité asymétrique de la zone de Brillouin. Pour un ensemble \mathbf{J} donné, et en l'absence de dégénérescence, la valeur propre minimale $\lambda_{\min}(\vec{k}_0, \mathbf{J})$ parmi toutes les valeurs obtenues dans la zone de Brillouin correspond à une valeur particulière de \vec{k}_0 . Le vecteur propre correspondant $\vec{v}_{\min}(\vec{k}_0, \mathbf{J})$ décrit la configuration des spins dans le premier état ordonné. L'utilisateur peut fixer la valeur de l'interaction d'échange et étudier l'énergie magnétique en fonction de \vec{k} dans la zone de Brillouin selon des lignes, des plans ou dans l'ensemble de la zone. ENERMAG peut générer aussi un « diagramme de phase magnétique » en fonction des paramètres d'échange. Le programme explore, pour chaque point dans l'espace des \mathbf{J} , l'unité asymétrique de la zone de Brillouin et détecte les valeurs de $\vec{k} = \vec{k}_0$ pour lesquelles l'énergie est minimale et égale à $\lambda_{\min}(\vec{k}_0, \mathbf{J})$. Le vecteur propre $\vec{v}_{\min}(\vec{k}_0, \mathbf{J})$ donne les coefficients de Fourier de la structure magnétique pour les paramètres d'échange \mathbf{J} .

Les références suivantes fournissent de plus amples détails.

Références

- 1 Magnétisme, T1 Fondements, E. du Trémolet de Lacheisserie, Presses Universitaires de Grenoble 1999.
- 2 J.B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond (1963) Wiley, New York.
- 3 Junjiro Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 1959. Vol. 10 p. 87.
- 4 A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan **14**, 807 (1959)
- 5 J. Villain, J. Phys. Chem. Solids **11**, 303 (1959).

- 6 D. H. Lyons and T. A. Kaplan, *Physical Review* **120**, 1580 (1960).
- 7 M.J. Freiser, *Phys. Rev.* **123**, 2003 (1961)
- 8 Programmes SIMBO et ENERMAG, J. Rodríguez-Carvajal, non publié.
- 9 H.J. Zeger, G. W. Pratt, *Magnetic interactions in solids* (1973) Clarendon Press, New York.
10. P. W. Anderson, *Magnetism*, vol IIB, Rado et Suhl ed. (1962) Wiley, New York.
- 11 Les oxydes des métaux de transition, J.B. Goodenough, A. Casalot, Gauthier-Villards Editeurs 1973, Paris.
- 12 *Théorie du magnétisme*, A. Herpin, Presses universitaires de France, 1968.