



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de nouveaux types de systèmes magnétiques quasi monodimensionnels dans les fluorures de type usovite

Xu Qiang

► **To cite this version:**

Xu Qiang. Contribution à l'étude de nouveaux types de systèmes magnétiques quasi monodimensionnels dans les fluorures de type usovite. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1987. Français. NNT : 1987BOR10609 . tel-00628080

**HAL Id: tel-00628080**

**<https://theses.hal.science/tel-00628080>**

Submitted on 30 Sep 2011

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

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

N° d'ordre : 162

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR**

PAR

**XU QIANG**

---

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE NOUVEAUX TYPES DE SYSTÈMES MAGNÉTIQUES  
QUASI-MONODIMENSIONNELS DANS DES FLUORURES DE TYPE USOVITE.**

---

*Soutenue le 17 novembre 1987, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. DARRIET .....	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU .....	
R. GEORGES .....	
O. KHAN .....	
J.L. SOUBEYROUX .....	
A. TRESSAUD .....	

---

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE NOUVEAUX TYPES DE SYSTEMES  
MAGNETIQUES QUASI MONODIMENSIONNELS DANS DES  
FLUORURES DE TYPE USOVITE.**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de BORDEAUX I sous la direction de Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury de thèse.*

*Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, a bien voulu participer à mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Monsieur le Professeur O. KAHN de l'Université de PARIS-SUD a accepté de participer à mon jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en venant juger ce travail.*

*Je suis heureux d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. GEORGES qui m'a fait bénéficier de sa grande compétence et dont les conseils judicieux m'ont permis de mener à bien la mise en place de modèles théoriques. En particulier il a été l'instigateur des chapitres III et IV de la deuxième partie de ce travail.*



Monsieur **A. TRESSAUD**, Directeur de Recherche au CNRS, m'a fait profiter de sa compétence et de sa grande expérience dans le domaine de la chimie du fluor. Qu'il soit assuré de toute ma sincère reconnaissance pour son aide généreuse et efficace.

Les études par diffraction de neutrons ont été menées à bien grâce à Monsieur **J.L. SOUBEYROUX**, Chargé de recherche au CNRS. Je tiens à le remercier pour son étroite collaboration et pour l'accueil qu'il m'a réservé à l'I.L.L.

Monsieur **Jacques DARRIET**, Directeur de Recherche au CNRS, m'a initié à la recherche avec une grande pédagogie et une compréhension à toute épreuve. Pour la gentillesse et l'efficacité avec lesquelles il a dirigé ce travail, pour ses conseils avisés et éclairés, qu'il reçoive ici ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **M. DRILLON**, Directeur de Recherche au CNRS, pour ses conseils judicieux et l'accueil qu'il m'a réservé à l'E.H.I.C.S-D.S.M. à STRASBOURG. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **B. LESTIENNE** et Madame **L. PADEL** qui m'ont fait profiter de leur compétence en informatique.

J'associe dans la même pensée tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à **MM. CHAMINADE, FOURNES, LOZANO, TRUT, CAZORLA** et Madame **LAFITTE-BARROU** qui a assuré la dactylographie de cette thèse.

**I N T R O D U C T I O N**

7

Dans les premières étapes de l'exploration des substances magnétiques il a été observé que les interactions entre les moments magnétiques élémentaires dépendent fortement de leur distance mutuelle et de leur orientation par rapport au segment les joignant. Ces interactions peuvent être de nature dipolaire. En effet, dans un système cristallin, chaque ion magnétique est entouré d'autres ions magnétiques dont les plus proches sont situés à des distances variant entre 3 et 8 Å. Comme le champ qui agit sur un ion et qui est produit par ses voisins est de l'ordre de  $\beta r^{-3}$ , quantité voisine de  $10^2$  G, l'interaction entre ces ions peut être appréciable. Elle est connue sous le nom de **couplage dipôle-dipôle** puisque c'est, en première approximation, la même que celle due au couplage entre deux aimants localisés. D'après la théorie classique, l'énergie entre deux dipôles magnétiques ponctuels  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  distants de  $\vec{r}$  est :

$$W = r^{-3} \{ \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - 3r^{-2} (\vec{m}_i \cdot \vec{r}) (\vec{m}_j \cdot \vec{r}) \}$$

Si  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  sont deux dipôles électroniques isotropes, on peut écrire  $\vec{m}_i = -g_i \beta \vec{S}_i$  et  $\vec{m}_j = -g_j \beta \vec{S}_j$  et l'expression précédente peut se mettre sous forme d'opérateurs. Cette interaction aura des effets différents selon la configuration des moments. Si les moments magnétiques sont antiparallèles, la force sera attractive alors qu'elle sera

répulsive pour des moments parallèles.

Cette interaction est proportionnelle à  $r^{-3}$  et peut donc être considérée comme une interaction à longue distance par rapport à l'interaction d'échange. En effet, pour la plupart des substances magnétiques, le mécanisme d'interaction prépondérant est celui de **l'échange et/ou superéchange**. Ces interactions résultent d'un recouvrement des fonctions d'onde électronique. Dans le cas du recouvrement direct des fonctions d'onde, on parlera **d'échange direct** et dans le cas où interviennent des ions non magnétiques de **superéchange**. Ce sujet a fait l'objet de très nombreux travaux. Signalons seulement que le premier modèle a été proposé par Anderson (1,2). Il est supposé que l'interaction principale peut se mettre sous la forme d'un produit scalaire :  $H_{\text{éch.}} = - 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  où  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  sont les opérateurs de spin et  $J_{ij}$  le paramètre d'échange. Les distances entre plus proches voisins magnétiques sont très variables d'un système à un autre et donc entraînent de très grandes différences dans les valeurs des paramètres d'échange observées. Il faut cependant souligner que si le rôle de la distance entre les porteurs de moment est important, le problème de la symétrie des orbitales engagées dans les mécanismes d'échange est primordial. De plus dans certains composés les distances entre les plus proches voisins magnétiques peuvent être aussi différentes selon

certaines directions. Afin de décrire la très grande variété des composés, des modèles ont été établis selon que les paramètres d'échange sont égaux ou nuls dans certaines directions (3). De cette façon les matériaux magnétiques seront classés en fonction du nombre de directions ( $d$ ) selon lesquelles les interactions magnétiques ne sont pas nulles.

- Le groupe  $d = 0$  correspond à des moments magnétiques isolés, c'est-à-dire aux composés paramagnétiques. Dans ce groupe peuvent être également rattachés les systèmes caractérisés par des entités paramagnétiques à plusieurs centres.

- $d = 1$  correspond à un réseau monodimensionnel,
- $d = 2$  à un système bidimensionnel et
- $d = 3$  à un réseau tridimensionnel.

La dimensionalité du système est très souvent étroitement liée à celle du réseau cristallin mais il n'y a aucune systématique.

De la même façon que les interactions magnétiques peuvent différer selon les trois directions de l'espace, elles peuvent également être différentes pour les trois composantes du moment. Ceci peut résulter, soit d'une anisotropie du mécanisme d'échange, soit de l'ion lui-même

dans son environnement. L'effet du champ cristallin est d'entraîner un éclatement des niveaux d'énergie des électrons non appariés. De cette façon une ou plusieurs composantes du moment angulaire du spin peuvent être favorisées. Très souvent pour les ions de transition, il y a blocage du moment orbital et le moment magnétique est colinéaire avec le moment angulaire de spin. Il en résulte une réduction du nombre de composantes engagé dans le mécanisme de l'échange c'est-à-dire une réduction de la dimensionalité de spin ( $n$ ). Ainsi donc, au sein de chaque classe, il faudra distinguer trois cas selon le nombre  $n$  de composantes de spin à considérer ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ). Par exemple

- $n = 1$  correspond au modèle type Ising et
- $n = 2$  au modèle XY.

Ces différents modèles ont servi de base au développement de théories sur les transitions magnétiques et d'une façon plus générale sur les transitions de phase. Selon les cas, il a été possible de prévoir l'existence de température critique et d'expliquer le comportement au voisinage de cette température.

L'hamiltonien d'échange sous sa forme la plus générale peut être écrit :

$$H_{\text{éch.}} = - 2 \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j \quad \text{où}$$

$J_{ij}$  est un tenseur. Sous le signe  $\Sigma$  seule les paires d'ions plus proches voisins sont uniquement considérées, compte tenu que l'interaction d'échange varie de façon exponentielle avec la distance.

Dans le cas particulier d'une anisotropie d'interaction uniaxiale, l'hamiltonien précédent se simplifie :

$$H_{\text{éch.}} = - 2 \sum_{\langle i,j \rangle} \{ J_{\perp} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J_{//} S_i^z S_j^z \}$$

$J_{\perp}$  et  $J_{//}$  sont les constantes d'échange perpendiculaire et parallèle à l'axe d'anisotropie,  $S^x$ ,  $S^y$ ,  $S^z$  les composantes du spin. A partir de cet hamiltonien, trois modèles théoriques différents peuvent être obtenus. Le modèle isotrope ou modèle de Heisenberg correspond à  $J_{\perp} = J_{//} = J$ . Le modèle Ising est obtenu pour  $J_{\perp} = 0$  and  $J_{//} = J$  et le modèle XY pour  $J_{//} = 0$  et  $J_{\perp} = J$ . En fait ces modèles idéaux ne se rencontrent pas dans la réalité mais très souvent il est possible de rattacher une situation expérimentale à l'un de ces cas théoriques. De plus, il faut également considérer la dimensionalité du réseau (d) et donc certaines simplifications dans la résolution de l'hamiltonien.

Dans cette thèse, notre attention s'est portée sur de nouvelles familles de systèmes magnétiques



**quasi-monodimensionnels dérivées de l'Usovite.** l'Usovite est un composé fluoré naturel de formulation  $Ba_2CaMgAl_2F_{14}$ .

La première partie est relative à une description générale de la structure cristalline. Il est envisagé diverses substitutions cationiques au sein du réseau cristallin propices à la formation de chaînes magnétiques originales.

La deuxième partie porte sur des considérations théoriques et la mise en place de nouveaux modèles. Après quelques notions très générales sur les propriétés statiques de système 1-d, un chapitre est consacré à la résolution du nouveau modèle de Heisenberg classique pour une chaîne bimétallique désordonnée. Les chapitres III et IV sont relatifs à la résolution des modèles classiques de Heisenberg et d'Ising pour une chaîne de forme losange. L'extension à une chaîne d'anneaux a été envisagée. L'éclatement à champ nul a été introduit au chapitre IV.

La troisième partie est relative à l'étude et la modélisation du comportement magnétique des différents types de chaînes mis en évidence. Le premier cas étudié est celui de la chaîne simple antiferromagnétique de type Heisenberg dans  $BaMnAlF_7$  et  $BaMnGaF_7$ . Le remplacement partiel de  $Mn^{2+}$  par  $Fe^{2+}$  avec la formation de chaînes bimétalliques dans

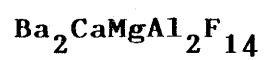
$Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  est envisagé au chapitre III. Le chapitre IV est consacré à l'étude des composés  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$  et  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$  dans lesquels les ions magnétiques constituent un nouveau type de chaînes à base de losanges. Une transition métamagnétique est observée dans le cas du cobalt qui résulte de la très forte anisotropie de cet ion. Enfin dans un dernier chapitre le cas particulier de l'ion  $Cu^{2+}$  sera traité pour les composés  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$  et  $Ba_2CaCuCr_2F_{14}$ . L'affaiblissement de certaines interactions au sein de la chaîne résulte dans la formation de trimères hétéronucléaires quasi isolés à caractère ferrimagnétique.

La deuxième partie de cette thèse qui est relative à des considérations purement théoriques, peut être évitée dans une première lecture par les spécialistes plus préoccupés par les résultats expérimentaux que par des problèmes faisant appel à des traitements mathématiques.

L'ensemble de ce travail fait partie d'un contrat européen de stimulation entre notre laboratoire, l'Université de MARBURG (RFA, Pr. D. BABEL) et l'Université de LEIDEN (Hollande, Pr. L.J. de JONGH).

PREMIÈRE PARTIE

RAPPELS SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'USOVITE



Les fluorures de baryum de formule générale  $BaMM'F_7$  peuvent être groupés en trois types structuraux principaux.

Le premier est relatif au composé  $BaMnFeF_7$  (4). Les ions de transition occupent uniquement des sites octaédriques. Les atomes de manganèse constituent des dimères  $[Mn_2F_{10}]$  qui sont connectés entre eux par des octaèdres  $[FeF_6]$  formant ainsi un réseau tridimensionnel. Les phases  $BaMnVF_7$  (5),  $BaMnCrF_7$  (5),  $BaFe_2F_7$  (6) et la variété basse température de  $BaZnFeF_7$  (4) cristallisent selon le même type structural.

Le second type structural est relatif à la variété haute température de  $BaZnFeF_7$  (7). L'unité de base est le dimère ordonné  $[ZnFeF_{10}]$  constitué de deux octaèdres liés par une arête commune. Ces dimères sont associés entre eux par des sommets communs et forment un réseau tridimensionnel.

Le troisième type structural est celui du composé naturel  $Ba_2CaMgAl_2F_{14}$  appelé Usovite. La symétrie de la maille est monoclinique et le groupe spatial  $C2/c$  (8). La structure est constituée de feuillets  $[CaMgAl_2F_{14}]$  perpendiculaires à l'axe  $\vec{a}$  et séparés les uns des autres par les atomes de baryum (Fig.1). La coordinence du baryum est de 12 atomes de fluor.

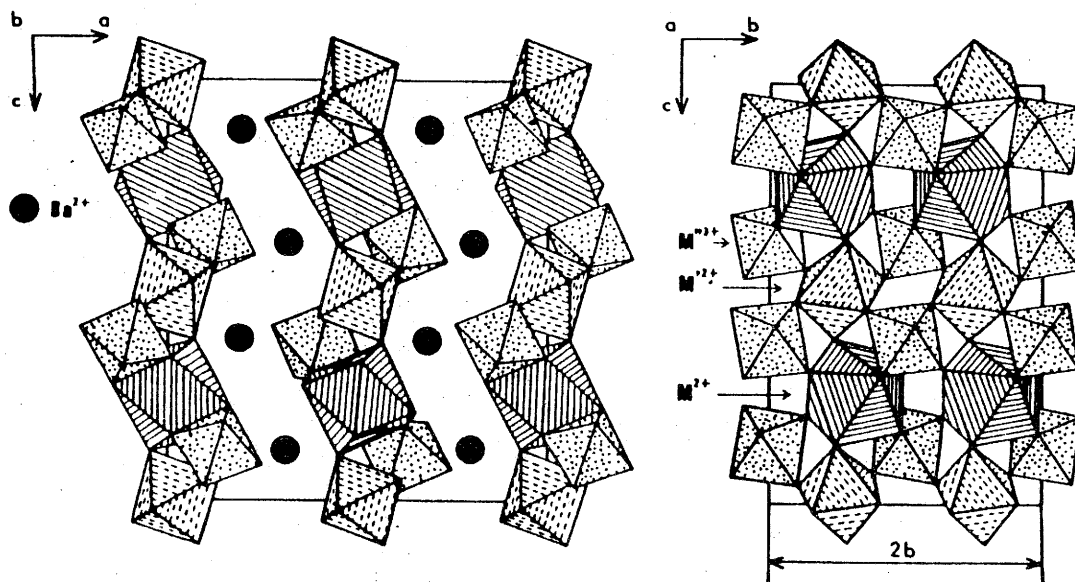


Fig.1 - Représentation schématique de la structure Usovite.

Au sein des feuillets les cations occupent trois sites cristallographiques différents. Le motif de base a pour formulation générale  $Ba_2M^{2+}M'^{2+}M''^{3+}F_{14}$ . Les atomes de calcium (position  $M^{2+}$ ) sont liés à 8 atomes de fluor qui forment un antiprisme carré très distordu. les atomes de magnésium (position  $M'^{2+}$ ) et d'aluminium (position  $M''^{3+}$ ) occupent des sites octaédriques (Fig.1).

Holler et al. (9-11) ont récemment fait une étude cristallographique approfondie d'une série de composés isotypes résultant de substitutions cationiques (Tableau I). Pour la plupart des composés la répartition cationique dans les divers sites a été déterminée par R.X. Il a été montré que dans la phase  $BaMnAlF_7$  par exemple, la moitié du

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )	Condition	
						Couleur	préparation Temps (h) Temp. (°C)
Ba <sub>2</sub> CaMgAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,567(1)	5,200(4)	14,577(10)	91,83(7)	1207,9	blanc	
Ba <sub>2</sub> CdMgAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,697(1)	5,207(1)	14,482(3)	91,46(1)	1025,7	blanc	60   800
Ba <sub>2</sub> CdMnAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,741(1)	5,250(1)	14,462(2)	91,70(1)	1055,8	blanc	60   800
Ba <sub>2</sub> CdFeAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,692(3)	5,250(1)	14,594(6)	91,73(4)	1048,6	beige-clair	2   850
Ba <sub>2</sub> CdCoAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,668(2)	5,230(1)	14,562(3)	91,70(1)	1040,5	violet	60   850
Ba <sub>2</sub> CaNiAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,623(2)	5,216(1)	14,654(3)	91,97(1)	1040,7	jaune	60   900
Ba <sub>2</sub> CdNiAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,614(1)	5,209(1)	14,504(3)	91,53(1)	1028,2	jaune	84   800
Ba <sub>2</sub> CdCoGa <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,736(2)	5,316(1)	14,690(6)	91,31(2)	1072,4	violet	24   800
Ba <sub>2</sub> CaCuGa <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,760(2)	5,340(1)	14,743(3)	91,76(1)	1082,8	gris-clair	60   750
Ba <sub>2</sub> CaCoV <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,697(4)	5,384(1)	14,916(2)	91,49(2)	1099,6	vert-foncé	60   800
Ba <sub>2</sub> CdMnFe <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	13,812(2)	5,372(1)	14,895(5)	91,11(2)	1105,0	beige	2   760
BaMnVF <sub>7</sub> (H.P.)	13,799(2)	5,342(1)	14,776(3)	91,03(1)	1089,0	vert	3   500
BaMnFeF <sub>7</sub> (H.P.)	13,809(2)	5,337(1)	14,754(5)	90,81(3)	1087,2	blanc	4   500

Tableau I - Paramètres cristallins de certaines phases de type Usovite (réf.11).

manganèse occupe la position  $M^{2+}$  de coordinence 8, résultat qui est assez exceptionnel pour des fluorures. Il faut remarquer également qu'un traitement sous haute pression (50 kbars, 500°C) de  $BaMnFeF_7$  ou  $BaMnVF_7$  type I, permet d'obtenir la variété de type Usovite. La coordinence du manganèse passe de 6 à 8 avec une diminution du volume de maille de l'ordre de 2,5 %.

Les diverses possibilités de substitution cationique au sein du réseau cristallin de l'Usovite laissent donc présager l'existence de systèmes magnétiques de basse dimensionalité.

En effet si  $M^{2+}$  et  $M'^{2+}$  sont des ions magnétiques et  $M''^{3+}$  un ion diamagnétique, les chaînes magnétiques sont parallèles à la direction [001] (Fig.1). C'est le cas des phases  $BaMnAlF_7$  et  $BaMnGaF_7$  dans lesquelles les ions  $M^{2+}$  sont localisés dans des chaînes de polyèdres liés par des sommets communs qui sont alternativement des octaèdres et des antiprismes distordus. L'étude magnétique de ces composés fait l'objet du chapitre II de la troisième partie. Par substitution de  $Mn^{2+}$  en site octaédrique par  $Fe^{2+}$ , il a été possible de préparer le composé original  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  dans lequel la chaîne magnétique est de type alterné du fait de la configuration des spins (chapitre III de la troisième partie).

Un autre type de système magnétique envisageable est celui dans lequel les ions diamagnétiques comme  $Ca^{2+}$  ou

$\text{Cd}^{2+}$  occupent la position  $\text{M}^{2+}$  et des ions magnétiques les sites  $\text{M}'^{2+}$  et  $\text{M}''^{3+}$ . Dans ce cas il apparaît un nouvel arrangement de chaînes magnétiques complexes parallèles à la direction  $[010]$  (Fig.1). Dans ces chaînes, les ions magnétiques  $\text{M}'^{2+}$  et  $\text{M}''^{3+}$  ont respectivement deux et quatre proches voisins. Le réseau des interactions d'échange forment des losanges qui, associés par des sommets communs, constituent des chaînes. Ce type d'arrangement cationique a été mis en évidence dans les composés originaux  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$  et  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  (voir chapitre IV de la troisième partie). Enfin dans le chapitre V le cas particulier de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est envisagé. L'anisotropie de la configuration électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) a pour effet de favoriser certaines interactions d'échange. Il s'en suit que le comportement magnétique à basse température est original et son analyse particulière.



**DEUXIEME PARTIE**

**NOUVEAUX TYPES DE SYSTEMES 1-d**

**ASPECT THEORIQUE**

**I - RAPPELS SUR LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SYSTEMES  
MAGNETIQUES 1-d MONO - ET BIMETALLIQUES :**

De nombreux physico-chimistes ont développé des recherches tant expérimentales que théoriques sur les propriétés magnétiques de petits groupements de spins (12-17) qui ont été étendues aux chaînes infinies de spins appelées systèmes magnétiques 1-d (3,18-22).

Pour des entités magnétiques isolées, des modèles microscopiques sur l'ensemble complet des spins en interaction ont été établis et les propriétés magnétiques (ou thermodynamiques) ont été calculées exactement en utilisant une approche quantique. Les paramètres microscopiques comme, par exemple, les intégrales d'échange peuvent être ainsi déterminés.

Ces modèles justifiés expérimentalement peuvent servir de base à l'établissement de modèles théoriques dans le cas de chaînes étendues de spins. Les propriétés magnétiques des chaînes peuvent ainsi être complètement caractérisées par des paramètres microscopiques à partir de modèles bien établis dont les solutions peuvent être analytiques (23) ou numériques (24). La notion d'ensemble complet de spins en interaction est alors celle d'un système coopératif (25) dans la limite thermodynamique où le nombre de spins  $N \rightarrow \infty$ .

En raison du caractère fort isolant des fluorures des métaux de transition, les moments magnétiques des ions de transition sont traités comme des moments localisés. Un hamiltonien de spin phénoménologique est en général utilisé pour décrire le comportement thermodynamique du système 1-d.

Dans un champ extérieur nul, l'hamiltonien de spin est composé de deux contributions (18,19,22) :

- contribution du couplage des spins :

$$\mathbf{H}_c = - \sum_{i < j} E(\vec{S}_i, \vec{S}_j),$$

- contribution du champ cristallin :

$$\mathbf{H}_{cc} = - \sum_i V(\vec{S}_i)$$

La première contribution est souvent caractérisée par des couplages entre proches voisins, et pour une chaîne nous avons :

$$\mathbf{H}_c = - \sum_i E(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1})$$

Pour une interaction d'échange isotrope,  $E(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1})$  est de la forme  $E(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1})$ , elle dépend donc uniquement de l'angle entre les deux spins.

Il est à noter que le couplage biquadratique de la forme  $-J_b (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1})^2$  est souvent négligeable devant l'interaction d'échange quadratique  $-\sum_{u=x,y,z} J_{uu} S_i^u S_{i+1}^u$  (37).

La deuxième contribution traduit l'effet du champ cristallin qui, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, agit sur le moment magnétique. Pour les ions de transition, les moments orbitaux sont très souvent bloqués, de sorte que le couplage LS est souvent considéré comme une perturbation qui, en première approximation, peut être négligée.

L'interaction dipolaire a suscité quelques réflexions de la part des théoriciens (38-41), elle a été longtemps traitée par une théorie du champ moléculaire compte tenu qu'elle est proportionnelle à  $\langle r_{ij} \rangle^{-3}$ . Cette interaction anisotrope tridimensionnelle est de l'ordre de la constante de structure fine de Sommerfeld  $\alpha^2$  et par conséquent elle est souvent négligée par rapport à une forte interaction d'échange. Il est à noter cependant que l'étude de l'aspect anisotrope de cette interaction conduit à une correction en logarithme du paramètre d'ordre. Cette correction due aux fluctuations anisotropiques dipolaires peut être non négligeable dans le cas où l'interaction d'échange est faible (43).

Pour les ions de transition les plus simples comme  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ,  $S = 5/2$ ), le moment orbital est nul du fait que les cinq orbitales d sont occupées. Un échange isotrope du type  $E(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}) = J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  peut être considéré comme une très bonne approximation.

Pour  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ,  $S = 1/2$ ), le moment orbital est généralement assez bien bloqué de sorte que le spin est un

bon nombre quantique. Comme l'effet de champ cristallin doit être invariant par renversement du temps :  $\vec{S}_n \rightarrow -\vec{S}_n$ ,  $V$  est une constante (18). L'échange peut être considéré comme isotrope, l'anisotropie due à l'effet Jahn-Teller sera envisagée dans le chapitre V de la troisième partie.

Pour des ions tels que  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  le problème est plus complexe. Même en symétrie octaédrique, il n'existe pas de théorie générale. Des calculs détaillés ont montré que ces ions sont anisotropes, l'interaction d'échange prenant la forme  $E(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) = \sum_{u=x,y,z} J_{uu} S_i^u S_{i+1}^u$  et  $V = D(S_i^z)^2 + \text{const.}$

## I-1- Les chaînes monoatomiques

### I-1-1- Nomenclature

Nous voulons ici préciser tout d'abord quelques définitions utiles afin d'éviter des confusions que l'on pourrait commettre dues au nombre colossal de publications apparues sur le sujet (26). Considérons un hamiltonien de la forme générale :

$$H = - 2 \sum_{i < j} J_{xx} S_i^x S_j^x + J_{yy} S_i^y S_j^y + J_{zz} S_i^z S_j^z - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad [1-1]$$

où  $J_{xx}$ ,  $J_{yy}$  et  $J_{zz}$  sont les paramètres d'échange et  $D$  le paramètre d'anisotropie. Selon les différentes valeurs aux limites de  $D$ , nous pouvons définir la dimensionnalité de spin  $n$  qui définit l'espace dans lequel pourrait varier le spin.

- i)  $D = 0$ ,  $n = 3$ , en l'absence d'échange, le spin est dans un environnement isotrope et  $\langle (S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 + (S_i^z)^2 \rangle = S(S+1)$ .
- ii)  $D \rightarrow -\infty$ ,  $n = 2$ , en l'absence d'échange, le spin est contraint de varier dans le plan xy,  $\langle (S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 \rangle = S(S+1)$ .
- iii)  $D \rightarrow \infty$ ,  $n = 1$ , en l'absence d'échange, le spin n'a qu'une seule composante selon l'axe z,  $S_i^z = \pm S$ ,  $\langle (S_i^z)^2 \rangle = S(S+1)$

Dans un système physique réel, la valeur de  $D$  est finie. Dans le cas où elle est positive ou négative, le comportement à  $T = 0K$  correspond respectivement aux cas limites  $D = \infty$ ,  $n = 1$  et  $D = -\infty$ ,  $n = 2$ .

Une nomenclature relative aux situations les plus simples et les plus étudiées est donnée au tableau II.

Il faut noter que le modèle d'Ising et le modèle de couplage ZZ ont des significations physiques différentes. Cependant leur mode de couplage d'échange se ressemble, nous les appellerons dorénavant le modèle de type Ising.

Par la suite, la convention suivante a été choisie : une valeur positive du paramètre d'échange correspond à une interaction ferromagnétique sinon l'interaction est antiferromagnétique.

Tableau II - Nomenclature de différents modèles.

Anisotropie	Dimensionnalité	de spin	n	Interaction	Modèles	$S = \infty$	$S = \frac{1}{2}$	$S > \frac{1}{2}$	Références
D = 0	3			$J_{xx} = J_{yy} = J_{zz}$	Heisenberg	27, 25	29	30	
				$J_{xx} = J_{yy}, J_{zz} = 0$	XY	-	31	-	
				$J_{xx} = J_{yy} = 0, J_{zz} \neq 0$	ZZ	32	-	33	
D → -∞	2			$J_{xx} = J_{yy}$	planaire	27, 34, 35	-	-	
				$J_{xx} \neq 0, J_{yy} = 0$	Ising planaire	26			
D → ∞	1			$J_{zz} \neq 0$	Ising	27	-	36	

### I-1-2- Modèles classiques

L'hamiltonien de spin de départ d'une chaîne de  $N$  spins interagissant uniquement entre premiers proches voisins est une matrice carrée de dimension  $(2S+1)^N$ . Pour une chaîne contenant seulement 10 centres magnétiques de spin  $1/2$ , la dimension sera déjà de 1024. La résolution de cet hamiltonien, c'est-à-dire trouver ses fonctions propres et valeurs propres constitue, dans l'étude des propriétés statiques, le premier problème à résoudre qui, en général, n'a pas de solutions analytiques et encore moins de solutions exactes. C'est pourquoi, dans la limite où  $N$  est grand (la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ ), il est nécessaire d'établir des modèles élaborés en faisant certaines approximations raisonnables comme celle du modèle de spins classiques.

Soit  $H$  l'hamiltonien total du système écrit de la façon suivante :

$$H = - \sum_i H(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) \quad [1-2]$$

Si le commutateur  $[H(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}), H(\vec{S}_j, \vec{S}_{j+1})] = 0$  quels que soient  $i$  et  $j$ , l'hamiltonien a perdu son caractère quantique de sorte qu'une méthode de transfert peut être utilisée. Deux cas s'appliquent à cette situation : le modèle de spins classiques et le modèle de type Ising avec  $H//z$ . Ce dernier cas sera considéré au chapitre IV de la deuxième partie dans un contexte plus général. Dans ce paragraphe, nous



considérons uniquement le cas du modèle de spins classiques.

Dans la limite classique, le nombre quantique  $S \rightarrow \infty$  la constante de Planck  $\hbar \rightarrow 0$  et  $S\hbar \rightarrow 1$ . Les opérateurs de spins peuvent alors être considérés comme des vecteurs classiques de module unitaire. En pratique, les ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont traités par leur nature isotrope comme porteurs de spin classique compte tenu de la valeur élevée de leur spin ( $S = 5/2$ ), une correction semi-quantique pourra être effectuée en utilisant la correspondance (45) :

$$S^2 \rightarrow S(S+1) \quad [1-3a]$$

$$g \rightarrow g \sqrt{S(S+1)} \quad [1-3b]$$

$$J \rightarrow JS(S+1) \quad [1-3c]$$

Considérons maintenant le cas général où les spins sont des vecteurs classiques dans l'espace  $R^v$  ( $v$  entier). L'hamiltonien est de la forme [1-2] et la fonction de partition est définie par :

$$Z_N = \omega^{-N} \int \int d\Omega_1 d\Omega_{B+1} K^{(B)}(S_1, S_B) \quad [1-4]$$

où  $d\Omega_i$  est l'élément de l'angle solide de  $\vec{S}_i$ .

$\omega = 2 \pi^{v/2} / (v/2)$  est la surface d'une hypersphère unitaire dans l'espace  $R^v$ .  $B$  est la condition aux bornes :

$$\text{bornes ouvertes} \quad \neq \quad B = N - 1$$

$$\text{bornes fermées} \quad \neq \quad B = N \quad \text{et} \quad \vec{S}_{N+1} = \vec{S}_1$$

Nous avons également :

$$K^{(P)}(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+p}) = \omega^P \int \dots \int d\Omega_{i+1} \dots d\Omega_{i+p} \prod_{n=1}^P K(\vec{S}_n, \vec{S}_{n+1}) \quad [1-5]$$

$$\text{avec} \quad K(\vec{S}_n, \vec{S}_{n+1}) = \exp [\beta H(\vec{S}_n, \vec{S}_{n+1})] \quad [1-6]$$

$$\text{où} \quad \beta = 1/kT$$

La valeur moyenne thermodynamique d'une fonction quelconque de spins  $A(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+k})$  est définie comme :

$$\langle A_k \rangle \equiv Z_N^{-1} \text{Tr} [ A(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+k}) e^{-\beta H} ] \quad [1-7]$$

L'évaluation de [1-4] et [1-7] nécessite la résolution de l'équation intégrale du noyau  $K(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1})$  :

$$\int d\Omega_{i+1} K(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) f(\vec{S}_{i+1}) = a f(\vec{S}_i) \quad [1-8]$$

dans laquelle  $K(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1})$  est défini par [1-5]. Cette équation est linéaire en  $f$  et admet donc un ensemble complet orthonormal de solutions  $\{f_{l,m}\}$  (46).

$$\int d\Omega_{i+1} K(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) f_{l,m}(\vec{S}_{i+1}) = a_1 f_{l,m}(\vec{S}_i) \quad [1-9]$$

où  $m$  dénote le numéro de la fonction propre associée à la valeur propre  $a_1$  étant  $h(1, \nu)$  fois dégénérée.

D'après [1-8] et [1-9], on a

$$K^{(p)}(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+p}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{h(1, \nu)} a_1^p f_{lm}(\vec{S}_i) f_{lm}(\vec{S}_{i+p}) \quad [1-10]$$

Pour une chaîne linéaire ouverte nous avons les relations :

$$Z_N = h(0, \nu) a_0^N \quad [1-11]$$

$$\langle A_k \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{h(1, \nu)} (a_1/a_0)^k I(0, m; l, m) \quad [1-12]$$

avec

$$I(l, m; l', m') = \iint d\Omega_i d\Omega_{i+k} A(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+k}) f_{lm}^*(\vec{S}_i) f_{l'm'}(\vec{S}_i) f_{lm}(\vec{S}_{i+k}) f_{l'm'}^*(\vec{S}_{i+1}) \quad [1-13]$$

où  $f_{0,m} = \text{cte}$ , quel que soit  $m$ .

Pour une chaîne bouclée les relations sont :

$$Z_N = \sum_{l=0}^{\infty} h(1, \nu) a_1^N \quad [1-14]$$

$$\text{et } \langle A_k \rangle = Z_N^{-1} \sum_{l,m,l',m'} a_1^{N-k} a_{l'}^k I(1,m;l',m') \quad [1-15]$$

Dans la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ), au-dessus de la température d'ordre à longue distance  $T_c$  nous avons  $a_0 > a_1$  pour tout  $l > 1$ . On retrouve ainsi les expressions [1-11] et [1-12] pour la chaîne bouclée.

L'énergie interne est :

$$U = \langle H \rangle = \sum_{i=1}^B \langle H(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) \rangle \quad [1-16]$$

La chaleur spécifique est :

$$C_H = (\delta U / \delta T)_H = \sum_{i=1}^B (\partial \langle H(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) \rangle / \partial T)_H \quad [1-17]$$

La susceptibilité magnétique dépendant du vecteur d'onde  $k$  est, d'après le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\chi_T^v(k) = \beta (\langle S_0^v S_0^v \rangle - \langle S_0^v \rangle^2 + 2 \sum_{q=1}^{\infty} \cos(qk) (\langle S_0^v S_q^v \rangle - \langle S_0^v \rangle^2))$$

avec  $v = 1, \dots, \nu$ .

Pour  $k = 0$  on obtient la susceptibilité statique et pour  $k = \pi$  la susceptibilité oscillée. L'inverse de la longueur de corrélation est :

$$K_v^2(k) = \beta^{-1} \chi_T^v(k) \left( \sum_{q=0}^{\infty} q^2 \cos(qk) (\langle S_0^v S_q^v \rangle - \langle S_0^v \rangle^2) \right)^{-1},$$

[1-19]

$v = 1, \dots, \nu$

avec  $k = 0$  pour une chaîne ferromagnétique et  $k = \pi$  pour une chaîne antiferromagnétique (voir 1-38).

D'après [1-11-15], ces quatre quantités peuvent s'exprimer en fonction des valeurs propres de [1-9].

Les calculs ont été effectués dans les cas particuliers suivants :

$$(i) \mathbf{H}(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) = 2 \sum_{v=x,y,z} J^{vv} S_i^v S_{i+1}^v + g \mu_B H (S_i^z + S_{i+1}^z) / 2 \\ + (1/2 \sum_{k=1}^{i+1} \{ D [ (S_k^z)^2 - 1/3 ] + E [ (S_k^x)^2 - (S_k^y)^2 ] \}) \quad [1-20]$$

Boersma et coll. ont calculé les fonctions de corrélation et les longueurs de corrélation pour une chaîne bouclée dans  $R^3$ . Les fonctions et les valeurs propres n'ayant pas d'expression analytique, elles sont évaluées numériquement (26).

$$(ii) \mathbf{H}(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) = f(S_i \cdot S_{i+1}) \quad [1-21]$$

Dans ce cas, à l'aide du théorème de Funk-Hecke, on montre que les fonctions propres pourraient être les harmoniques d'hypersurface d'ordre  $(v-2)/2$ , les valeurs propres se réfèrent à des intégrales de polynômes de Gegenbauer. A toute température  $T \neq 0K$ ,  $a_0 > a_1$  pour  $l > 1$ . Donc à  $T \neq 0K$ , un ordre à longue distance ne peut résulter que d'une interaction interchaîne. En l'absence de cette dernière,  $T_c$  est égal à  $0K$  (47,48).

$$(iii) \mathbf{H}(\vec{S}_i, \vec{S}_{i+1}) = J S_i \cdot S_{i+1} \quad [1-22]$$

C'est un cas particulier de [1-21]. Pour  $v = 3$ , les fonctions propres sont les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\vec{S}_i)$  et

les valeurs propres sont données par l'expression suivante :

$$a_1 = 1/2 \int_{-1}^1 e^{\beta J x} P_1(x) dx \quad [1-23]$$

$P_1(x)$  est le polynôme de Legendre.

Pour la chaîne linéaire ouverte, Fisher a calculé la susceptibilité et la chaleur spécifique (27).

$$\chi_N = \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ (N-1) \frac{1+u}{1-u} - 2u \frac{1-u^{N+1}}{(1-u)^2} \right] \quad (\text{chaîne finie}) \quad [1-24]$$

$$\chi_N = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{1+u}{1-u} = \frac{C}{T} \chi_\infty (K) \quad (\text{chaîne infinie}) \quad [1-25]$$

$$C_N/Nk = 1 - K^2/\sinh^2 K \quad (\text{chaîne infinie}) \quad [1-26]$$

$$\text{avec } u = a_1/a_0 = \coth K - K^{-1} \quad [1-27]$$

$$\text{et } K = J/kT.$$

On remarque que  $u = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \rangle$  dans l'équation [1-25]. Cette équation constitue alors une relation directe entre l'ordre à longue distance et l'ordre à courte distance.

Pour une chaîne antiferromagnétique infinie,  $\chi$  passe par un maximum quand  $T$  décroît et est finie à  $T = 0K$ , comme une conséquence de l'isotropie du spin. On a :

$$\chi_{\max}/\chi(0) = 1,2045 \quad [1-28]$$

$$kT_{\max}/|J| = 0,4764 \quad [1-29]$$

On remarque que  $u$  est une fonction impaire de  $K$  et par conséquent on a une relation entre les comportements ferromagnétiques et antiferromagnétiques :

$$\chi_{\infty}^F \cdot \chi_{\infty}^{AF} = 1 \quad [1-30]$$

A partir de cette égalité, on en déduit immédiatement que pour une chaîne ferromagnétique,  $\chi$  diverge en  $T^{-2}$  quand  $T \rightarrow 0K$ . Cette égalité traduit la symétrie des systèmes 1-d classiques. En l'état actuel, on ne sait pas si cette symétrie serait détruite par une fluctuation quantique ni comment elle est satisfaite dans les systèmes 1-d (49)

D'après [1-26] ,  $C_N$  ne tend pas vers zéro quand  $T \rightarrow 0K$ , ce qui est en contradiction avec le troisième principe de la thermodynamique et conduit donc à un échec à très basse température. Dans le paragraphe suivant nous allons illustrer quelques comportements dus à l'effet quantique.

### I-1-3- Modèles quantiques

Seulement quelques modèles de spin 1/2 possèdent des solutions analytiques. Deux méthodes sont alors utilisées :

#### a) Transformation de Jordan-Wigner (50,51)

qui transforme le système de spins en interaction en un système de fermions en général en interaction. Dans le

modèle XY, l'interaction des pseudo-fermions disparaît et la solution est donc exacte analytiquement.

b) Technique de Bethe (52)

A l'aide d'une combinaison linéaire des ondes planes, Bethe a postulé une solution pour les fonctions propres d'une chaîne de spin  $1/2$ . Une formulation analytique et souvent une solution analytique peuvent être obtenues pour les modèles de Heisenberg, XXZ et XYZ.

De nombreuses méthodes sont utilisées selon les différentes circonstances pour obtenir des solutions approchées numériques ou extrapolées. Certaines ont le mérite d'en citer le nom : Approche d'Hartree-Fock (53), Méthode de Monte-Carlo (54,55), Approches des fonctions de Green (56,57), Méthode du groupe de renormalisation (54,58) et Méthode d'extrapolation à partir des chaînes finies.

Suzuki a fait une recherche systématique de l'équivalence entre un système quantique à  $d$  dimensions et un système d'Ising à  $(d+1)$  dimensions (59). Récemment, des résultats encourageants ont été obtenus dans cette voie (60,61).

Rakitin et coll. (62,63) ont utilisé la technique de l'opérateur tensoriel à l'aide des opérateurs intermédiaires de spins  $S_{12} = S_1 + S_2$ ,  $S_{12,3} = S_{12} + S_3, \dots$  etc. pour calculer la susceptibilité et la chaleur

spécifique d'une chaîne ouverte de spin  $S = 1/2, 1, 3/2, 2$  ou  $5/2$ . Leurs résultats extrapolés pour une chaîne infinie sont en accord, d'une part avec les résultats d'une chaîne bouclée calculés par Bonner et Fisher (29) pour  $S = 1/2$  et d'autre part avec les résultats de chaleur spécifique pour une chaîne bouclée de spin  $S = 1/2, 1, 3/2, 2$  ou  $5/2$  calculés par Neef et Blöte (30,64).

Seitz et Klein ont fait les calculs pour une chaîne de spin  $S = 1/2$  en utilisant à la fois la symétrie des groupes de permutations et celle des groupes ponctuels (65). Leurs résultats ont permis d'améliorer ceux pour des chaînes complexes comme les chaînes bimétalliques.

Weng (55) a utilisé, pour des valeurs élevées du spin, la méthode des développements en série de haute température initialement proposée par Rushbrooke et Wood (66). Cette méthode peut être utilisée pour calculer la constante d'échange avec une bonne précision mais ne peut pas bien décrire le comportement à basse température, et de plus, l'anisotropie n'a pas été considérée.

Après ce bref panorama des méthodes usuelles, nous allons illustrer quelques comportements quantiques.

#### 1) Fluctuation quantique au zéro absolu

---

Dans le modèle de Heisenberg d'une chaîne anti-ferromagnétique de spin  $1/2$ , avec l'hamiltonien :

$$H = - 2J \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1},$$



l'état fondamental a pour énergie (68)

$$E/N|J| = - 2\ln 2 + 1/2 = - 0,88629.$$

Cette énergie, nettement différente de l'énergie classique d'un état de Néel

$$E/N|J| = - 1/2,$$

est due à l'effet de fluctuation quantique à  $T = 0K$ .

## 2) Chaleur spécifique

Quand  $T \rightarrow 0K$ , la chaleur spécifique d'une chaîne antiferromagnétique de spin  $1/2$  est donnée par (69) :

$$C/Nk = (1/3)kT/|J|.$$

Elle est totalement différente du comportement classique prédit par l'équation [1-26].

## 3) Conjecture de Haldane (70,71)

Les propriétés statiques d'une chaîne XXZ anti-ferromagnétique sont depuis longtemps considérées comme bien connues. La technique de Bethe fournit un calcul analytique exact pour  $S = 1/2$  et d'autre part les extrapolations de chaînes finies pour  $1/2 \leq S \leq 5/2$  fournissent des résultats satisfaisants. Dans la figure 2, la variation thermique de la chaleur spécifique des chaînes de Heisenberg pour différentes valeurs du spin est illustrée. Dans la figure 3 sont représentées les variations thermiques de la susceptibilité magnétique. Intuitivement, toute chaîne doit avoir un comportement thermodynamique qualitativement

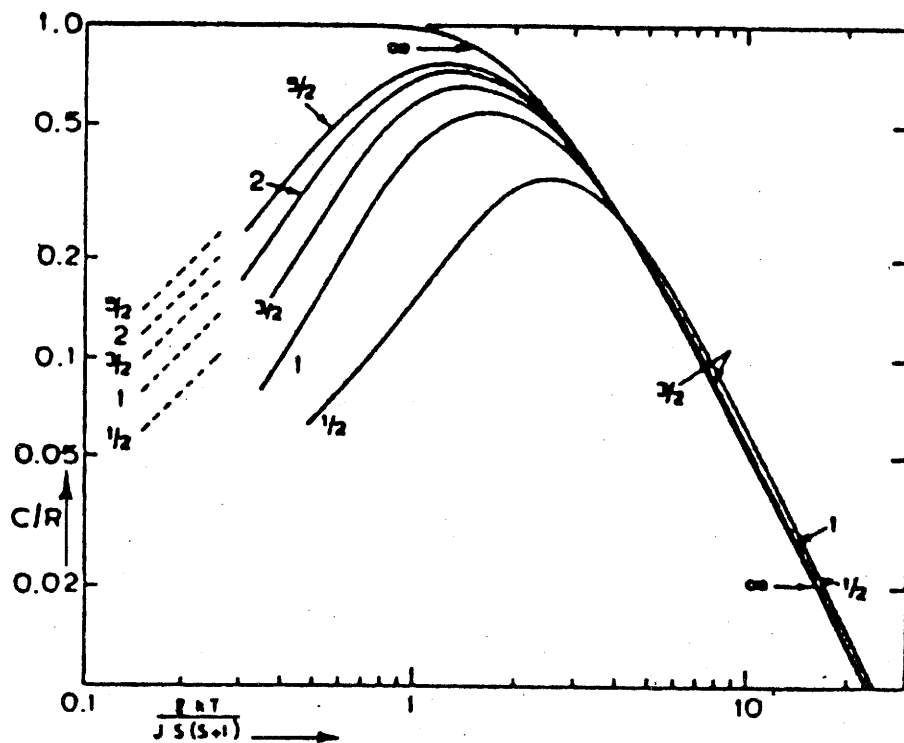


Fig.2 - Chaleur spécifique d'une chaîne infinie antiferromagnétique de Heisenberg pour différentes valeurs du spin. Les traits en tirés indiquent la prédiction selon la théorie de l'onde de spin quand  $T \rightarrow 0K$  (d'après (22)).

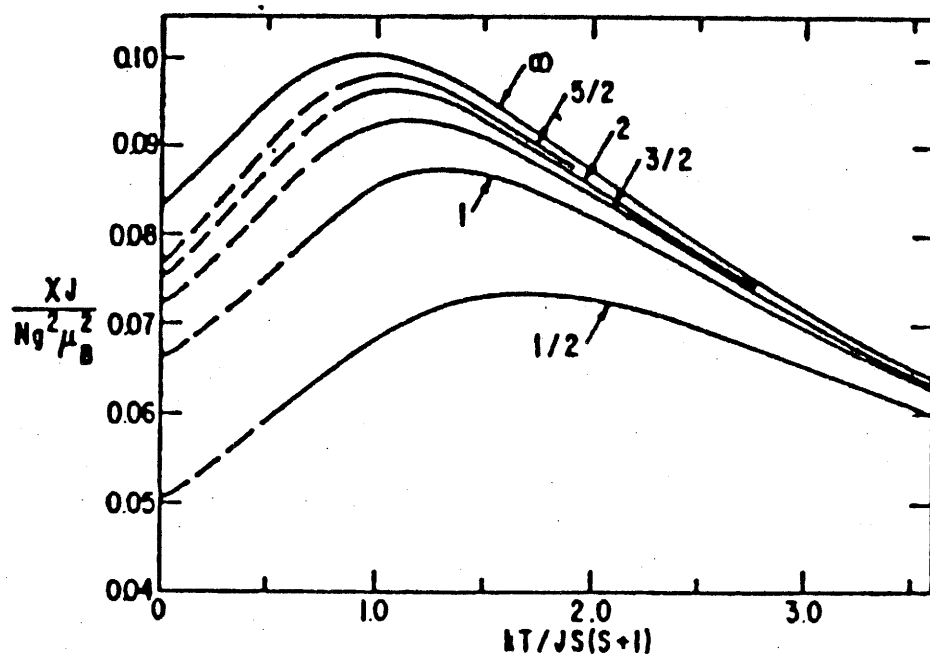


Fig.3 - Susceptibilité à champ nul d'une chaîne antiferromagnétique en fonction de différentes valeurs du spin (d'après (22)).

semblable mais varié quantitativement de façon systématique selon la valeur du spin.

Récemment, Haldane a conjecturé qu'il existe une différence radicale entre les comportements critiques à  $T = 0K$  pour les chaînes XXZ à spins entiers ou demi-entiers. Si pour ces dernières le spectre énergétique est continu, en revanche pour les chaînes à spins entiers on doit observer un gap d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité et ceci est d'autant plus marqué que le modèle est de type Heisenberg.

Considérons l'hamiltonien :

$$H = J \sum_{i=1}^N (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \lambda S_i^z S_{i+1}^z), \quad J > 0 \quad [1-31]$$

où  $\lambda$  est un paramètre qui définit l'anisotropie XXZ ( $\lambda = 0$ , on a le modèle XY,  $\lambda = 1$ , le modèle de Heisenberg et  $\lambda > 1$  l'anisotropie axiale de type Ising). Les niveaux d'énergie sont montrés dans la figure 4 en fonction de  $\lambda$  d'après la prédiction de Haldane.

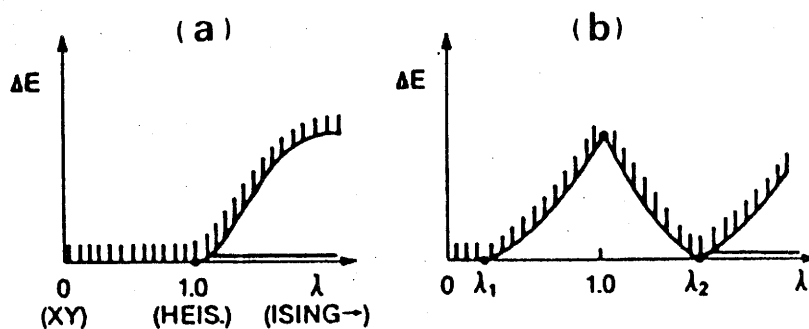


Fig.4 - Diagramme énergétique (schématique) des premiers états excités en fonction du paramètre d'anisotropie en modèle XXZ (a) spin demi-entier  
(b) spin entier(d'après (72))

Les calculs théoriques ont été réalisés pour  $S = 1$  et  $N = 14$  par Parkinson et Bonner (72), et pour  $N = 32$  par Nightingale (73). Ces résultats sont en accord avec la conjecture de Haldane.

L'existence d'un gap  $E_g$  entre l'état fondamental singulet et la bande des états excités va changer les comportements magnétiques habituels. Quand  $T \rightarrow 0K$ , la susceptibilité magnétique tend vers une très petite valeur par rapport à sa valeur maximale à  $T \approx |J|/k$  et de façon indépendante selon l'orientation du champ magnétique. De plus une interaction interchaîne  $J'$  ne peut pas établir un ordre tridimensionnel quand  $(J'/J)$  est petit. Notons que pour une chaîne de Heisenberg antiferromagnétique quasi-unidimensionnelle,  $\chi_{\max}/\chi(0) \approx 1,2$  et  $T_N \approx 2S^2 \sqrt{|J'J|}/k$ .

Récemment, Renard et coll. (74) ont effectué des mesures de susceptibilité magnétique et des expériences de diffraction neutronique sur le composé antiferromagnétique  $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$ , un gap  $E_g/k = 14 \pm 3 K$  a été trouvé et  $\chi(0)$  est estimé seulement à quelques pourcent de  $\chi_{\max}$ . Ces résultats sont en accord avec la conjecture de Haldane.

#### I-1-4- Interactions entre chaînes

Les systèmes 1-d idéaux n'existent pas dans la réalité, il y a toujours une interaction entre chaîne  $J'$ . Cette interaction va établir un ordre tridimensionnel à

longue distance au-dessous d'une certaine température d'ordre  $T_c$ . Au-dessus de cette température, on peut décrire correctement les comportements thermodynamiques des matériaux par des modèles 1-d idéaux à condition que  $|J'/J|$  soit très faible.

En utilisant une simple considération du champ moléculaire, on peut évaluer l'ordre de grandeur de  $T_c$  (18):

$$kT_c \approx |J'|S^2/\kappa \quad [1-32]$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur de corrélation.

Pour une chaîne de Heisenberg

$$kT_c \approx S^2(|J'/J|)^{1/2} \quad [1-33]$$

Pour une chaîne d'Ising

$$kT_c \approx |J| \left( \frac{1}{\log|J/J'|} - \log \frac{1}{\log|J/J'|} \dots} \right) \quad [1-34]$$

Un calcul semi-classique (75) nous donne :

$$kT_c = 2S(S+1) \sqrt{z/3} (|J'/J|)^{1/2} \quad [1-35]$$

pour une chaîne de Heisenberg antiferromagnétique,  $z$  est le nombre de premiers voisins.

Pour une chaîne ferromagnétique de type Heisenberg, au voisinage de  $T_c$ , on peut utiliser la formule de la susceptibilité corrigée (76) :

$$\chi_c = \frac{\chi}{1 - 2zJ'\chi/Ng^2\mu_B^2} \quad [1-36]$$

où  $\chi$  est la susceptibilité de la chaîne isolée.

On remarque que  $T_c$  satisfait la relation :

$$2zJ'X(T_c)/Ng^2\mu_B^2 = 1 \quad [1-37]$$

Cette expression semble rencontrer quelques points divergents en ce qui concerne les chaînes antiferromagnétiques (22) (77).

## I-2- Chaînes bimétalliques

Du point de vue de la chimie du solide, une bonne compréhension des comportements magnétiques des chaînes monoatomiques ne constitue qu'une base pour étudier les matériaux quasi 1-d. Par des processus chimiques appropriés, de nouvelles familles de chaînes hétéropolymétalliques ont été isolées.

Récemment, de nouvelles études ont été entreprises sur les aspects ferrimagnétiques de certains systèmes 1-d. Dans de tels systèmes, deux espèces d'ions magnétiques s'arrangent au sein de la chaîne selon la séquence -M-M'-M-M'-, de sorte que l'on peut considérer une chaîne de spins  $(S_a - S_b)_N$  avec deux réseaux magnétiques (a) et (b) en interaction antiferromagnétique.

Peu de théories existent à l'heure actuelle, elles visent presque toutes aux propriétés statiques. Due à l'introduction d'une seconde espèce d'ions magnétiques, la dimension de l'espace des états dans lequel l'hamiltonien total du système doit être diagonalisé va être augmentée

d'un facteur  $(2S_{b+1})^N$ . Ceci augmente beaucoup les temps de calcul et nécessite une capacité de mémoire de l'ordinateur importante.

Drillon et coll. ont fait les calculs numériques en utilisant une méthode initialement proposée par Bonner et Fisher dans le cas d'une chaîne de Heisenberg avec  $S_a = 1/2$ ,  $S_b = 1$  et  $N = 5$ . Compte tenu de la symétrie de la chaîne, les états de base de l'hamiltonien sont transformés en états de Bloch symétrisés. Ceux-ci forment différentes bases correspondantes aux représentations irréductibles du groupe ponctuel  $D_N$  ce qui réduit énormément les temps de calcul. La susceptibilité magnétique d'une chaîne infinie est obtenue par extrapolation en utilisant la formule :

$\chi_\infty(T) = \chi_N(T) + a(T)/N$  (78). Une extension aux spins

$S_a = 5/2$  et  $S_b = 1$  a été effectuée pour une séquence de  $N$  jusqu'à 3 (79).

Yu Pei et coll. (80) ont proposé à partir des résultats numériques une expression empirique pour une chaîne  $(1/2-1)_N$  avec  $N \rightarrow \infty$  :

$$\begin{aligned} \chi_M T = & (g^2/4)(1,375 + 1,08928X + 1,15046X^2 + 1,05853X^3 \\ & - 0,30149X^4)/(1 + 1,04556X + 3,45447X^2 + 0,92134X^3 \\ & - 0,33125X^4,5) \end{aligned} \quad [1-38]$$

avec  $X = |J|/kT$

Cette expression est valable seulement pour  $J < 0$ ,  $X < 3,38$

et  $g_a = g_b = g$ .

Les solutions exactes existent pour des modèles

classiques simples. Ainsi pour une chaîne de Heisenberg classique avec un hamiltonien de la forme :

$$H = -J \sum_{i=1}^N \vec{S}_{ai} \cdot \vec{S}_{bi} \quad [1-39]$$

Drillon et coll. proposent une expression de la susceptibilité (85) :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left( g_+^2 \frac{1+u(K)}{1-u(K)} + g_-^2 \frac{1-u(K)}{1+u(K)} \right) \quad [1-40]$$

avec  $g_+ = (g_a + g_b)/2$  et  $g_- = (g_a - g_b)/2$  la fonction  $u(K)$  est définie par [1-27] . il est clair que si  $g_a = g_b$ , on retrouve l'équation [1-25].

Si, par exemple,  $S_a = 5/2$  de sorte qu'il puisse être considéré comme un spin classique, la chaîne d'Heisenberg possède une solution exacte dans une considération semi-classique. Seiden (81) a proposé une solution pour  $S_b = 1/2$ . Georges et coll. (82) ont fait une généralisation pour  $S_b$  quelconque entier ou demi-entier. L'hamiltonien dans ce cas est de la forme :

$$H = \sum_i H_i$$

avec  $H_i = -J \vec{s}_i \cdot [ (1+\alpha) \vec{S}_i + (1-\alpha) \vec{S}_{i+1} ]$

$\vec{s}$  possède un nombre quantique  $s$  et  $\vec{S}$  est un vecteur classique unitaire. La susceptibilité magnétique a pour expression :



$$\chi_M = \frac{N\mu^2\beta}{3} \frac{g^2 [s(s+1)(1-P) + 2RQ] + 2gG(R+Q) + G^2(1+P)}{1-P} \quad [1-41]$$

avec

$$P = A_1/A_0$$

$$Q = \beta J [(1+\alpha)B_0 + (1-\alpha)B_1] / A_0$$

$$R = \beta J [(1-\alpha)B_0 + (1+\alpha)B_1] / A_0$$

où

$$A_0 = \frac{2\pi}{\Lambda^2} \sum_{\sigma=-s}^{+s} \sum_{\epsilon=\pm} \frac{\epsilon \exp(\sigma\lambda_\epsilon)}{\sigma^2} (\sigma\lambda_\epsilon - 1)$$

$$A_1 = \frac{\pi}{2\Lambda^2} \sum_{\sigma=-s}^{+s} \sum_{\epsilon=\pm} \frac{\epsilon \exp(\sigma\lambda_\epsilon)}{\sigma^4} \left[ \frac{1-\alpha^2}{2} (\sigma\lambda_\epsilon)^3 + \frac{\alpha^2-5}{2} (\sigma\lambda_\epsilon)^2 + 6(\sigma\lambda_\epsilon-1) \right],$$

$$B_0 = \frac{2\pi}{\Lambda^2} \sum_{\sigma=-s}^{+s} \sum_{\epsilon=\pm} \epsilon \exp(\sigma\lambda_\epsilon)$$

$$B_1 = \frac{\pi}{2\Lambda^2} \sum_{\sigma=-s}^{+s} \sum_{\epsilon=\pm} \frac{\epsilon \exp(\sigma\lambda_\epsilon)}{\sigma^2} \left[ \frac{1-\alpha^2}{2} (\sigma\lambda_\epsilon)^2 - 2\sigma\lambda_\epsilon + 2 \right]$$

et

$$\lambda_+ = -2\beta J,$$

$$\lambda_- = \alpha\lambda_+,$$

$$\Lambda^2 = (1-\alpha^2)\beta^2 J^2$$

Un autre modèle classique qui possède une solution exacte est le modèle d'Ising avec le champ magnétique  $H$  appliqué le long de l'axe de quantification  $z$ . L'hamiltonien est de la forme :

$$H = - J \sum_n S_n^z S_{n+1}^z - \sum_n K_n (S_n^{z2} - S_n^2) - H \mu_B \sum_n g_n S_n^z \quad [1-42]$$

avec la convention :  $S_n$ ,  $g_n$  et  $K_n$  ayant les valeurs  $S_0$ ,  $g_0$ ,  $K_0$  et  $S_1$ ,  $g_1$ ,  $K_1$ , selon que  $n$  est pair ou impair respectivement. La méthode de la matrice de transfert peut être utilisée. Georges et coll. ont étudié le ferrimagnétisme dû aux différents facteurs  $g$  ( $S_0 = S_1 = 1$ ) et celui dû aux différentes valeurs du spin ( $S_0 = 1/2$ ,  $S_1 = 1$ ) (83). Un diagramme de phase en fonction de l'anisotropie a été donné (Fig.5). Une expression générale de la susceptibilité sera donnée au chapitre IV de la deuxième partie.

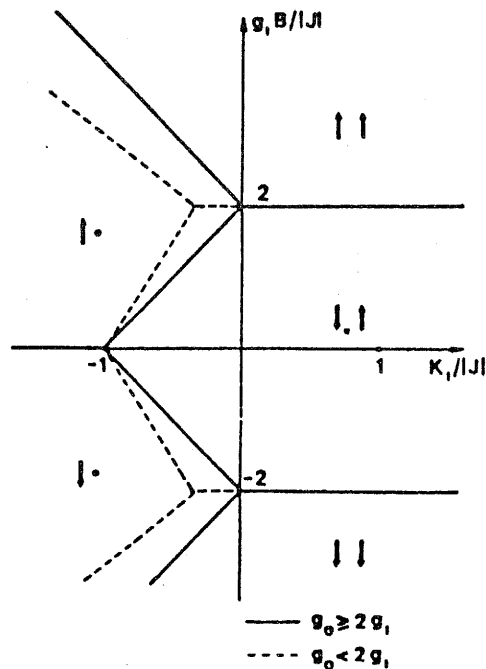


Fig.5 - Diagramme de phase d'une chaîne d'Ising  $(1/2-1)^\infty$  à deux sous-réseaux magnétiques en fonction de l'anisotropie locale (D'après (83)).

Les expressions de la susceptibilité d'une chaîne d'Ising dont un spin de nombre quantique  $s$  est couplé avec un spin classique  $S$  ont été déterminées en fonction de la dimensionalité ( $n$ ) du spin classique (84). Par exemple, pour  $s = 1/2$  et  $n = 3$ , on a :

$$\chi_z = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \{r^2 [3a(a^2+2)sha - 6a(a+sha)cha + 3(a^2+1)sh^2a + a^2(a^2+3)] [(3/2)a^3(a+sha)]^{-1} - (2r/a^2)(acha-sha) + a^{-1}sha\} \quad [1.43]$$

avec  $a = -JS/kT$  et  $r = GS/g_s$ .

Finalement il faut signaler le phénomène de compensation dans les chaînes ferrimagnétiques.

Pour le modèle d'Ising, le phénomène se produit pour (83) :

$$r_c^I = g_1 s_1 / g_2 s_2 = 1$$

Pour le modèle d'Heisenberg classique avec une correction semi-quantique, la condition est (85) :

$$r_c^H = g_a \sqrt{S_a(S_{a+1})} / g_b \sqrt{S_b(S_{b+1})} = 1$$

Pour la chaîne quantique  $(1/2-1)_\infty$ , la condition est (78) :

$$r_c = g_a / g_b = 2,66,$$

résultat qui dépend du caractère quantique de la chaîne.

## II - MODELE D'UNE CHAINE BIMETALLIQUE DE SPINS CLASSIQUES DESORDONNES

### II-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux aspects statiques des systèmes 1-d aléatoires. Après un bref rappel des théories existantes, nous allons établir un modèle d'Heisenberg pour une chaîne bimétallique désordonnée.

Les études théoriques des systèmes magnétiques 1-d aléatoires portent surtout sur les modèles d'Ising, XY et d'Heisenberg décrits par l'hamiltonien suivant :

$$H = H_0 + H_z \quad [2-1]$$

avec

$$H_0 = - \sum_i J_{i,i+1} [a S_i^z S_{i+1}^z + b(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)] \quad [2-2]$$

$$H_z = - \mu_B H \sum_i g_i S_i^z \quad [2-3]$$

Les constantes sans unité  $a$  et  $b$  définissent les types de modèles décrits au chapitre précédent, c'est-à-dire :

$$\begin{array}{ll} a = 1, \quad b = 0 & \text{modèle ZZ} \\ a = 0, \quad b = 1 & \text{modèle XY} \\ a = b = 1 & \text{modèle d'Heisenberg.} \end{array}$$

$J_{i,i+1}$ ,  $g_i$  et  $S_i^+$  peuvent être des paramètres aléatoires.

Selon la nature des paramètres aléatoires, les systèmes magnétiques 1-d aléatoires étudiés jusqu'à présent peuvent être divisés en deux catégories :

- chaînes avec échanges aléatoires
- chaînes contenant des impuretés.

La première catégorie a été la mieux étudiée expérimentalement et théoriquement. Au sein d'une telle chaîne, les porteurs magnétiques occupent des sites bien définis alors que les constantes d'échange sont aléatoires et obéissent à une certaine loi de probabilité  $P(J)$ . Les chaînes de cette nature ont été initialement étudiées dans le cas des sels conducteurs de TCNQ (86-89) qui forment des chaînes aléatoires d'Heisenberg antiferromagnétiques. Malgré les différentes origines du désordre (irradiation neutronique, potentiel électrostatique induit par des dipôles électriques ayant des orientations aléatoires, traitement thermique ou dopage chimique, etc), toutes ces chaînes nommées REHAC\* conduisent à l'hamiltonien [2-1] avec  $S = 1/2$  et  $a = b = 1$  (89-91).

Cependant à partir de l'hamiltonien [2-1] avec  $S = 1/2$  et  $a = b = 1$ , on n'est pas en mesure d'obtenir de façon exacte les propriétés thermodynamiques en fonction de  $P(J)$ . Plusieurs approximations ont été faites qui ont donné

\* Abrégé de Random exchange Heisenberg antiferromagnetic chain.

lieu à divers modèles : le modèle phénoménologique de Bulaevskii (92), le modèle en segments finis (93), le modèle de couplage d'échange en paires (94), la technique du groupe de renormalisation (95) et les calculs numériques (96). Ces modèles conduisent à des résultats cohérents qui semblent admettre un caractère quasi-universel, c'est-à-dire que la loi de probabilité  $P(J)$  spécifique a peu d'influence sur les propriétés thermodynamiques statiques (89). La raison de cette universalité est encore mal connue.

Par ailleurs, les calculs sur les composés amorphes  $MM'(EDTA)(H_2O)_4 \cdot 2H_2O$  ont montré qu'un traitement classique en modèle d'Heisenberg permet d'obtenir une solution exacte satisfaisante (97).

Une autre situation qui a été aussi traitée en spin classique est celle d'une impureté I se substituant de façon aléatoire à un anion A créant ainsi une interaction  $J_I$  à la place de  $J_A$ . Cette situation a été envisagée théoriquement dans le modèle d'Heisenberg par Togawa et coll (98).

Dans la deuxième catégorie, il est considéré que certains atomes sont remplacés aléatoirement, soit par des atomes non magnétique (chaîne diluée), soit par des atomes magnétiques (chaîne mixte).

Selon l'état thermodynamique des impuretés, il existe deux cas limites :

- " **annealed limit** " : les impuretés peuvent occuper différents sites, ce qui est un cas relativement facile à traiter et a donc intéressé les théoriciens (98,99).

- " **quenched limit** " : les impuretés n'occupent qu'un seul site à toute température. Ce cas correspond aux systèmes 1-d impurs réels.

Les chaînes d'Ising diluées (100, 101) et mixtes (102,103) n'ont été considérées que théoriquement. En ce qui concerne les chaînes d'Heisenberg, seuls les cas suivants ont de solutions exactes : spin hôte classique et spin de l'impureté égal à zéro (cas de la chaîne diluée) ou à  $s$ ,  $s$  pouvant être quantique ou classique. La susceptibilité magnétique de la chaîne mixte avec spins classiques a été calculée par Tonegawa et coll. (98,104), Thorpe (45) et Krzeminski (105) et celle de la chaîne de spin classique avec le spin de l'impureté égal à  $1/2$  par Richards (106). Une expression théorique générale pour une chaîne de spins classiques et quantiques alternés avec les valeurs des spins et des intégrales d'échange aléatoires a été donnée par Georges et coll. (107). Les travaux sur TMMC dopé par du cadmium ou du cuivre montrent bien la validité de ces théories (106,108-110).

Dans le paragraphe suivant les notions principales des travaux de Thorpe (45) seront rappelées afin d'établir

sur la même base le modèle de la chaîne bimétallique désordonnée dans notre cas spécifique.

## II-2- Théorie de Thorpe (45)

Dans la théorie de Thorpe, chaque site de la chaîne est occupé par deux types d'atomes A et B avec un taux d'occupation  $c$  et  $1-c$  respectivement. L'hamiltonien est décrit par l'expression [2-2] avec  $a = b = 1$ .

$$\mathbf{H} = - \sum_i J_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad [2-4]$$

où  $J_i$  peut être  $J_{AA}$ ,  $J_{AB} = J_{BA}$  ou  $J_{BB}$  selon la combinaison des atomes sur les sites  $i$  et  $i+1$ .  $\vec{S}_i$  est un vecteur classique de module unitaire.

Pour une chaîne ouverte de longueur  $N$ , le logarithme de la fonction de partition dans le cas de la "quenched limit" est donc :

$$\text{Log } Z = \sum_i \text{Log } \lambda_0(\beta J_i) \quad [2-5]$$

$$\text{avec } \lambda_0(\beta J) = \text{sh}(\beta J) / (\beta J) \quad [2-6]$$

En fonction du taux d'occupation l'expression devient :

$$\text{Log } Z = N [c^2 \text{Log } \lambda_0(\beta J_{AA}) + 2c(1-c) \text{Log } \lambda_0(\beta J_{AB}) + (1-c)^2 \text{Log } \lambda_0(\beta J_{BB})] . \quad [2-7]$$



La susceptibilité ramenée à un atome magnétique est définie par :

$$\chi = \frac{1}{3kT} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i,j} g_i g_{i+j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle \quad [2-8]$$

où  $\lim_{N \rightarrow \infty}$  désigne " la limite thermodynamique ".  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle$  est la fonction de corrélation entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_{i+j}$  avec  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle = 3 \langle S_i^z \cdot S_{i+j}^z \rangle$ .

$$\text{Pour une chaîne " pure ", } \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle = [u(\beta J)]^j$$

où  $u(x)$  est la fonction de Langevin :

$$u(x) = \coth(x) - 1/x \quad [2-9]$$

Pour une chaîne aléatoire,  $J$  correspond à  $J_{AA}$ ,  $J_{AB}$  ou  $J_{BB}$  selon la paire d'atomes. Ainsi la fonction de corrélation  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle$  pour une séquence ABABAA...ABB se mettra sous la forme :

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle = u(\beta J_{AB}) u(\beta J_{BA}) u(\beta J_{AB}) \dots u(\beta J_{AB}) u(\beta J_{BB}) \quad [2-10]$$

Par la suite, afin d'alléger les notations, nous écrirons :

$$u(\beta J_{\alpha\beta}) = u_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = A, B) \quad [2-11]$$

L'expression [2-10] devient alors :

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle = u_{AB} u_{BA} u_{AB} u_{BA} u_{AA} \dots u_{AB} u_{BB} \quad [2-12]$$

Le problème est d'insérer cette expression dans [2-8] et d'effectuer les sommations. Cette procédure est envisageable

mais il est commode d'utiliser une moyenne des configurations qui remplace la sommation sur  $i$  dans [2-8] :

$$\chi = (3kT)^{-1} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \overline{g_0 g_j \langle \vec{S}_0 \vec{S}_j \rangle} \quad [2-13]$$

où la barre désigne cette moyenne dont la définition est la suivante :

$$\begin{aligned} \overline{g_0 g_j \langle \vec{S}_0 \vec{S}_j \rangle} &= c [g_A^2 C_j^{AA} c + g_A g_B C_j^{AB} (1-c)] + (1-c) [g_B g_A C_j^{BA} c \\ &+ g_B^2 C_j^{BB} (1-c)] = c M_j^A + (1-c) M_j^B. \end{aligned} \quad [2-14]$$

$C_j^{\alpha\beta}$  dénote une moyenne des configurations supposée effectuée pour les sites  $1, 2, 3, \dots, j-1$  compris entre les sites 0 et  $j$ . Ces derniers sont occupés respectivement pour les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le site 0 est un site de référence arbitrairement choisi. Ainsi nous pouvons obtenir une relation de récurrence pour

$C_j^{\alpha\beta}$  :

$$\begin{aligned} C_{1+1}^{AA} &= C_1^{AA} c u_{AA} + C_1^{AB} (1-c) u_{BA} \\ C_{1+1}^{AB} &= C_1^{AA} c u_{AB} + C_1^{AB} (1-c) u_{BB} \end{aligned} \quad [2-15]$$

Portons [2-14] dans [2-13], nous obtenons :

$$\chi = (3kT)^{-1} \sum_{j=-\infty}^{\infty} c M_j^A + (1-c) M_j^B \quad [2-16]$$

Après avoir résolu les suites couplées  $C_j^{\alpha\beta}$  en fonction des  $u_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = A, B$ ) nous avons d'après [2-16] :

$$\chi = (3kT)^{-1} \{ [cg_A^2 + (1-c)g_B^2] \cdot [1-c(1-c)(u_{AA}u_{BB}-u_{AB}^2)] + [cg_A^2-(1-c)g_B^2] \cdot [cu_{AA} - (1-c)u_{BB}] + 4c(1-c)g_Ag_Bu_{AB} \} / [1 - cu_{AA} - (1-c)u_{BB} + c(1-c)(u_{AA}u_{BB}-u_{AB}^2)] \quad [2-17]$$

### II-3- Mise en place du modèle

Nous allons considérer le problème d'une chaîne bimétallique avec désordre sur les sites. Nous entendons par chaîne bimétallique, une chaîne où deux atomes M et M' occupent respectivement les deux sites A et B de la chaîne (Fig.6).

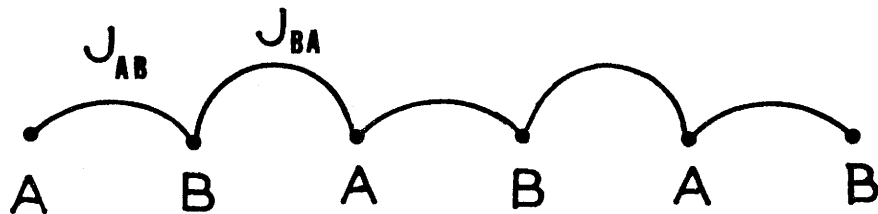


Fig.6 - Représentation schématique d'une chaîne bimétallique avec  $J_{AB} \neq J_{BA}$ .

Le désordre est tel que l'atome M occupe le site B et vice-versa pour l'atome M' en A avec la même concentration  $c$ . Nous considérons le cas où la différence des facteurs  $g$  est due à la nature des ions considérés mais non à la nature des sites.

Les spins sont considérés comme des vecteurs classiques, l'hamiltonien à champ nul pour une telle chaîne s'écrit :

$$H = - \sum_i J_{AB}^i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i + J_{BA}^i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_{i+1} \quad [2-18]$$

où les vecteurs unitaires  $\vec{s}$  et  $\vec{S}$  désignent symboliquement les spins des sites A et B respectivement. Les valeurs de  $J_{AB}^i$  et  $J_{BA}^i$  dépendent de la nature des ions sur les  $i$ -ièmes sites A et B. Dans la suite, nous considérons le cas où  $J_{AB}^i = J_{BA}^i$  quel que soit  $i$ .

Quand  $c = 0$  (ou  $c = 1$ ), les ions sont répartis de façon ordonnée au sein de la chaîne. Ce problème a été résolu par Drillon et coll. (85). Ainsi pour une séquence alternée M-M'-M-...M'-M, la fonction de corrélation s'écrit comme un produit des fonctions de corrélation entre paires voisines :

$$\langle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_{i+j} \rangle = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+j} \rangle = [u(\beta J)]^{2j} \quad [2-19]$$

où toutes les intégrales d'échange ont été considérées égales.

Notons  $u_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = 1, 2$ ) la fonction de corrélation

d'une paire d'ions voisins. Soit l'indice 1 pour un ion de type M et l'indice 2 pour un ion de type M'. Pour une séquence définie par exemple comme M-M-M'...M-M', la fonction de corrélation peut s'écrire  $u_{11}u_{12}\dots u_{12}$ .

Pour une chaîne d'Heisenberg, l'expression de la susceptibilité à champ nul ramenée à une paire d'ions s'écrit :

$$\chi = (3kT)^{-1} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=-N}^N \sum_{j=-N}^N \langle (g_i \vec{s}_i + G_i \vec{S}_i)(g_j \vec{s}_j + G_j \vec{S}_j) \rangle \quad [2-20]$$

$g_i$  et  $G_i$  sont les facteurs  $g$  correspondants aux sites A et B respectivement. Nous pouvons remplacer la sommation sur  $i$  par une moyenne des configurations comme décrit précédemment. Dans la limite thermodynamique, l'expression [2-20] devient :

$$\chi = (3kT)^{-1} \left\{ \overline{g_0^2} + \overline{G_0^2} + 2\overline{g_0 G_0 \langle \vec{s}_0 \vec{S}_0 \rangle} + \sum_{j=1}^{\infty} \left( \overline{g_0 g_j \langle \vec{s}_0 \vec{s}_j \rangle} + \overline{g_0 G_j \langle \vec{s}_0 \vec{S}_j \rangle} + \overline{G_0 g_0 \langle \vec{S}_0 \vec{s}_j \rangle} + \overline{G_0 G_j \langle \vec{S}_0 \vec{S}_j \rangle} \right) \right\} \quad [2-21]$$

Si nous notons  $C_{0,2j}^{11}$  comme étant la moyenne des configurations lorsque  $s_0$  et  $s_j$  correspondent à l'ion M, nous obtenons :

$$\overline{g_0 g_j \langle \vec{s}_0 \vec{s}_j \rangle} = C [c g^2 C_{0,2j}^{11} + (1-c) g G C_{0,2j}^{12}] + (1-c) [c G C_{0,2j}^{21} + (1-c) G^2 C_{0,2j}^{22}] \quad [2-22a]$$

$$\overline{g_0 G_j} \langle \vec{s}_0 \vec{s}_j \rangle = c [(1-c)g^2 C_{0,2j+1}^{11} + cgGC_{0,2j+1}^{12}] + (1-c) [(1-c)gGC_{0,2j+1}^{21} + cG^2 C_{0,2j+1}^{22}] \quad [2-22b]$$

$$\overline{G_0 g_j} \langle \vec{s}_0 \vec{s}_j \rangle = (1-c) [cg^2 C_{1,2j}^{11} + (1-c)gGC_{1,2j}^{12}] + c [cGgC_{1,2j}^{21} + (1-c)G^2 C_{1,2j}^{22}] \quad [2-22c]$$

$$\overline{G_0 G_j} \langle \vec{s}_0 \vec{s}_j \rangle = (1-c) [(1-c)g^2 C_{1,2j+1}^{11} + cgGC_{1,2j+1}^{12}] + c [(1-c)gGC_{1,2j+1}^{21} + cG^2 C_{1,2j+1}^{22}] \quad [2-22d]$$

où  $g$  et  $G$  sont les facteurs  $g$  des ions  $M$  et  $M'$  respectivement.

$C_{0,2j}^{\alpha\beta}$  et  $C_{0,2j+1}^{\alpha\beta}$  peuvent être exprimés en fonction de  $C_{1,2j}^{\alpha\beta}$  et  $C_{1,2j+2}^{\alpha\beta}$ . Par exemple, nous avons :

$$C_{0,2j}^{11} = u_{11} C_{1,2j}^{11} (1-c) + u_{12} C_{1,2j}^{21} c.$$

$C_{1,2j}^{11}$ ,  $C_{1,2j}^{12}$ ,  $C_{1,2j+1}^{11}$  et  $C_{1,2j}^{12}$  sont définis par les relations suivantes :

$$\begin{cases} C_{1,2j}^{11} = C_{1,2j-1}^{11} u_{11} (1-c) + C_{1,2j-1}^{12} u_{21} c \\ C_{1,2j}^{12} = C_{1,2j-1}^{11} u_{12} (1-c) + C_{1,2j-1}^{12} u_{22} c \end{cases} \quad [2-23a]$$

$$\begin{cases} C_{1,2j+1}^{11} = C_{1,2j}^{11} u_{11}^c + C_{1,2j}^{12} u_{21}^{(1-c)} \\ C_{1,2j+1}^{12} = C_{1,2j}^{11} u_{12}^c + C_{1,2j}^{12} u_{22}^{(1-c)} \end{cases} \quad [2-23b]$$

$$\begin{cases} C_{1,2}^{11} = u_{11} \\ C_{1,2}^{12} = u_{12} \end{cases} \quad [2-23c]$$

Si nous portons l'expression [2-23b] dans l'expression [2-23a] et posons  $u_n = C_{1,2n}^{11}$  et  $v_n = C_{1,2n}^{12}$ , nous obtenons un système de suites couplées ayant la forme ci-dessous :

$$\begin{cases} u_n = a_{11} u_{n-1} + a_{12} v_{n-1} \\ v_n = a_{21} u_{n-1} + a_{22} v_{n-1} \end{cases} \quad [2-24a]$$

$$\begin{cases} u_1 = u \\ v_1 = v \end{cases} \quad [2-24b]$$

Par des opérations algébriques, nous obtenons la solution suivante :

$$\begin{aligned} u_n &= (x^+ - x^-)^{-1} [ (A_+)^{n-1} I_+ - (A_-)^{n-1} I_- ] \\ v_n &= (x^- - x^+)^{-1} [ x^- (A_+)^{n-1} I_+ - x^+ (A_-)^{n-1} I_- ] \end{aligned} \quad [2-25]$$

$$\text{avec } x^{\pm} = \{a_{11} - a_{22} \pm [(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21}]^{1/2}\} (2a_{12})^{-1} \quad [2-26]$$

$$A_{\pm} = 2^{-1} \{a_{11} + a_{22} \pm [(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21}]^{1/2}\} \quad [2-27]$$

$$\text{et } I_{\pm} = x^{\pm} u + v \quad [2-28]$$

Nous avons mentionné précédemment que  $u_{12} = u_{21}$ . Les coefficients peuvent être définis sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{11} = u_{11}^2 c(1-c) + u_{12}^2 c^2 \\ a_{12} = u_{11}u_{12}(1-c)^2 + u_{12}u_{22}c(1-c) \\ a_{21} = u_{11}u_{12}c(1-c) + u_{12}u_{22}c^2 \\ a_{22} = u_{12}^2(1-c) + u_{22}^2c(1-c) \end{array} \right. \quad [2-29]$$

$C_{1,2j+1}^{11}$  et  $C_{1,2j+1}^{12}$  sont calculés à partir de

l'expression [2-23b]  $C_{1,2j}^{21}$ ,  $C_{1,2j}^{22}$ ,  $C_{1,2j+1}^{21}$  et  $C_{1,2j+1}^{22}$  sont calculés par " l'opération miroir " suivante : à partir de  $C_{n,m}^{\alpha\beta}$ , on remplace  $(g,c,1)$  par  $(G,1-c,2)$  et vice versa. On obtient ainsi  $\bar{C}_{n,m}^{\alpha\beta}$ . L'expression de la susceptibilité magnétique par une paire d'ions peut alors s'écrire :

$$\chi = \chi' + \chi'' \quad [2-30]$$



$$\begin{aligned} \text{avec } \chi' = & (3kT)^{-1} \{ g^2 + 2 [g^2 c(1-c)u_{11} + gGc^2 u_{12}] \\ & + 2 [c(u_{11}P + u_{12}P') + Q] \cdot [(1-a_{22})u_{11} + a_{12}u_{12}] \\ & [(1-a_{11})(1-a_{22}) - a_{12}a_{21}] + 2 [(1-c)(u_{12}P + u_{22}P') + Q'] \\ & [a_{21}u_{11} + (1-a_{11})u_{12}] \cdot [(1-a_{11})(1-a_{22}) - a_{21}a_{12}]^{-1} \} \quad [2-31] \end{aligned}$$

$$\text{où } P = g^2(1-c)^2(1+cu_{11}) + gG(1-c)^3u_{12} \quad [2-32]$$

$$P' = gG(1-c)c(1+cu_{11}) + G^2c(1-c)^2u_{12} \quad [2-33]$$

$$Q = g^2c(1-c)(1+cu_{11}) + gGc(1-c)^2u_{12} \quad [2-34]$$

$$Q' = gG(1-c)^2(1+cu_{11}) + G^2(1-c)^3u_{12} \quad [2-35]$$

$\chi''$  est obtenue par application de " l'opération miroir " à  $\chi'$ .

On peut démontrer que les expressions de la susceptibilité pour  $c = 0$  et  $c = 1$  sont identiques et se ramènent à celle de la susceptibilité d'une chaîne bimétallique régulière (85). On peut démontrer également que  $\chi(c) = \chi(1-c)$  si les facteurs  $g$  ne dépendent que de la nature des ions considérés quel que soit le site. Enfin si  $g = G$  et  $J_{AA} = J_{AB} = J_{BB}$ , la susceptibilité est celle d'une chaîne monoatomique antiferromagnétique qui est évidemment indépendante de  $c$ .

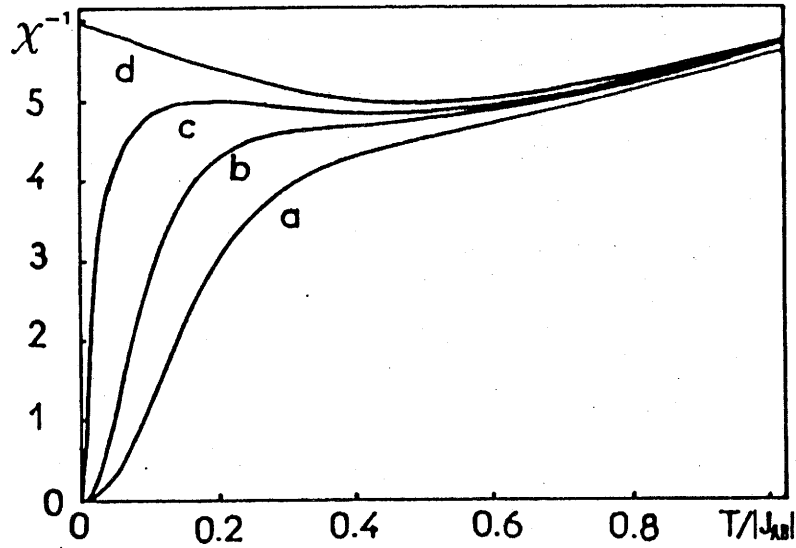


Fig.7 - Variation thermique de  $\chi^{-1}$  en fonction de  $c$  pour  $g = 1,8$ ,  $G = 2,2$ ,  $J_{MM}/k = J_{MM'}/k = J_{M'M'}/k = -1K$   
 (a)  $c = 0$  (b)  $c = 0,25$ ,  $c = 0,75$  (c)  $c = 0,5$   
 (d)  $g = G = 2$ ,  $c$  quelconque.

Sur la figure 7 nous avons porté la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  pour différentes valeurs de  $c$ . Numériquement l'égalité  $\chi(c) = \chi(1-c)$  est satisfaite. On peut constater que l'effet du désordre (qui est mesuré par  $c$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ) tend à former et à étendre un plateau de  $\chi^{-1}$  à basse température ( $T \leq |J_{AB}|$ ). L'apparition d'un minimum à  $T_m \sim 0,5|J_{AB}|$  de  $\chi^{-1}$  au voisinage de  $c = 0,5$  a été observée (courbe c). Ce minimum est caractéristique d'une chaîne antiferromagnétique classique. Fisher a montré que  $T_m \sim 0,4764|J_{AB}|$  (27). La

courbe d'une telle chaîne avec un moment magnétique caractérisé par  $\bar{G} = (g+G)/2$  est aussi tracée dans la figure 7 (courbe d). Le maximum de la courbe c à basse température peut être considéré comme un résultat d'une compétition entre le désordre et le comportement ferrimagnétique. En effet le désordre favorise le comportement d'une chaîne de moment moyen  $\bar{G}\vec{S}$  avec une interaction moyenne  $J = (J_{AA}+J_{BB}+J_{AA})/3$  antiferromagnétique dans notre cas (Fig. 7d). D'autre part le comportement ferrimagnétique intervenant la différence entre les deux moments décroît avec c ( $0 < c < 0,5$ ) et apparaît à très basse température. Par conséquent pour  $T > T_{\max}$  on a un comportement antiferromagnétique et pour  $T < T_{\max}$ , il est de type ferrimagnétique; ce dernier se manifeste à plus haute température lorsque c décroît. Le maximum peut être masqué jusqu'à même disparaître.

#### II-4- Discussion

La méthode dite de Thorpe que nous venons d'appliquer pour étudier l'effet du désordre est basée sur une relation de récurrence [2-23]. La moyenne statistique d'un segment de la chaîne dépend de la nature de distribution de tous les sites du segment. En effet, nous avons d'abord effectué une statistique sur les sites en fonction de laquelle a été basée la statistique des

paramètres d'échange, ce qui rend le calcul extrêmement lourd.

Une autre méthode consisterait à faire la statistique sur un motif élémentaire constituant la base de l'hamiltonien [2-18]. Les quatre paramètres caractérisant ce motif sont  $g_A$ ,  $g_B$ ,  $J_{AB}$  et  $J_{BA}$  qui sont considérés comme variables aléatoires. En réalité, il n'y a pas de raison que la nature du désordre de ce motif dépende de celle des autres. D'autre part, si l'on admet que chaque variable est indépendante, on peut alors considérer la loi de probabilité suivante :

$$\begin{aligned}
 P(g_A, g_B, J_{AB}, J_{BA}) = & [c \delta(g_A - g) + (1-c) \delta(g_A - G)] [(1-c) \delta(g_B - g) \\
 & + c \delta(g_B - G)] [(1-c) \delta(J_{AB} - j) + (c^2 + (1-c)^2) \delta(J_{AB} - \bar{J}) \\
 & + c(1-c) \delta(J_{AB} - J)]. [c(1-c) \delta(J_{BA} - j) + (c^2 + (1-c)^2) \delta(J_{BA} - \bar{J}) \\
 & + (1-c)c \delta(J_{BA} - J)]. \quad [2-36]
 \end{aligned}$$

$j$  correspond à l'interaction M-M ,

$J$  correspond à l'interaction M'-M',

$\bar{J}$  correspond à l'interaction M-M'.

On a :

$$\langle J_{AB} \rangle_P = \langle J_{BA} \rangle_P = c(1-c)j + (c^2 + (1-c)^2)\bar{J} + c(1-c)J \quad [2-37]$$

$$\langle g_A \rangle_P = cg + (1-c)G \quad [2-38]$$

$$\langle g_B \rangle_P = (1-c)g + cG \quad [2-39]$$

$\langle X \rangle_P$  est la valeur moyenne d'une grandeur  $X$  dépendant des

variables aléatoires :

$$\langle X \rangle_P = \int_D X(p)P(p)dp \quad [ 2-40 ]$$

$D$  est ce qu'on appelle le domaine de distribution :  $p = (p_1, \dots, p_l) \in D$ .

A partir de l'expression [2-20] on peut écrire la susceptibilité magnétique du système ramené a une paire d'ions sous la forme :

$$\langle \chi \rangle_P = (3kT)^{-1} \{ \langle g_A^2 \rangle + \langle g_B^2 \rangle + 2 \langle g_A g_B u_{AB} \rangle + 2 [ \langle g_A u_{AB} u_{BA} \rangle + \langle g_B u_{BA} \rangle ] [ \langle g_A \rangle + \langle g_A u_{AB} \rangle ] (1 - \langle u_{AB} u_{BA} \rangle)^{-1} \} \quad [ 2-41 ]$$

soit

$$\langle \chi \rangle_P = (3kT)^{-1} [ g^2 + G^2 + 2 \langle g_A \rangle \langle g_B \rangle \langle u_{AB} \rangle + 2 ( \langle g_A \rangle + \langle g_B \rangle \langle u_{AB} \rangle ) ( \langle g_A \rangle \langle u_{AB} \rangle^2 + \langle g_B \rangle \langle u_{AB} \rangle ) (1 - \langle u_{AB} \rangle^2)^{-1} ] \quad [ 2-42 ]$$

avec

$$\langle u_{AB} \rangle = c(1-c)u_{11} + [c^2 + (1-c)^2]u_{12} + c(1-c)u_{22} \quad [ 2-43 ]$$

et

$$u_{11} = u(\beta j), \quad u_{22} = u(\beta J), \quad u_{12} = u(\beta \bar{J}).$$

L'inverse de la susceptibilité en fonction de  $c$  est porté sur la figure 8 pour  $j \neq J \neq \bar{J}$ ,  $g = 1,8$ ,  $G = 2,2$ . La courbe de  $\chi^{-1}$ , déterminée par la méthode de Thorpe, pour  $c = 0,5$  est également représentée (courbe d). Dans le cas où  $j = J = \bar{J}$ ,  $\langle \chi \rangle_P$  aura la même expression que la susceptibilité obtenue par la méthode de Thorpe.

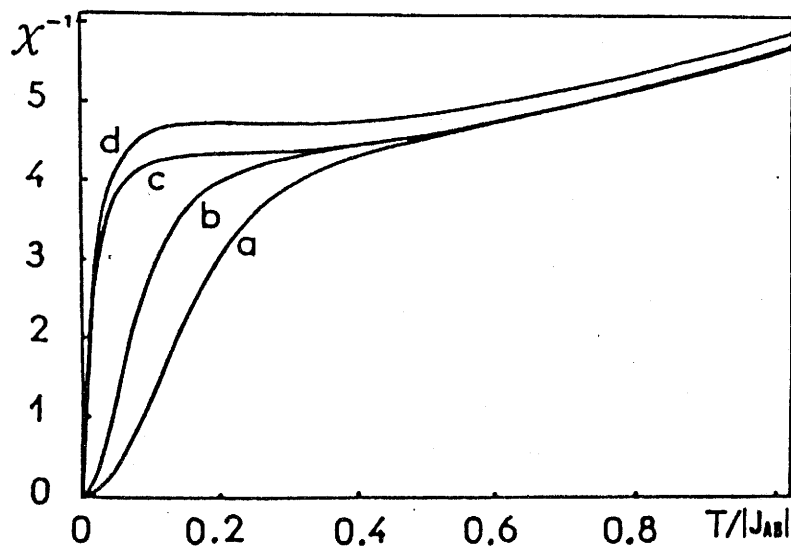


Fig.8 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité.  $\langle \chi \rangle_p^{-1}$  en fonction de la concentration  $c$  pour  $g = 1,8$ ,  $G = 2,2$ ,  $j/k = -0,5K$ ,  $\bar{J}/k = -1K$  et  $J/k = -1,5K$ . (a)  $c = 0$ , (b)  $c = 0,25$ , (c)  $c = 0,50$ ; (d) variation thermique de  $\chi^{-1}$  pour  $c = 0,50$ .

Il est à noter qu'une différence entre  $\langle \chi \rangle_p^{-1}$  et  $\langle \chi^{-1} \rangle$  a été observée (courbes c et d). Elle est due à la définition de la loi de probabilité [2-36]. En effet, l'influence due à la distribution sur les sites A et B du paramètre d'échange, n'a été considérée que comme un effet moyen. Une analyse plus fine utilisant des techniques plus élaborées comme la technique du groupe de renormalisation permettrait d'avoir une probabilité mieux définie, mais

alors l'avantage pris par rapport à la méthode de Thorpe serait perdu par la complexité.

Cette méthode est puissante si l'on connaît une forme précise de la loi de probabilité car l'expression [2-41] est toujours valable. L'unique hypothèse est que le motif élémentaire peut être traité individuellement. Plus la loi de probabilité  $P(g_A, g_B, J_{AB}, J_{BA})$  sera complexe et plus cette méthode aura des avantages du fait que les moyennes à effectuer sont relativement simples. Pour notre problème, l'intérêt de la méthode de Thorpe est qu'elle fournit directement une solution exacte.

### III - CHAÎNE DE FORME LOSANGE DANS LE MODELE D'HEISENBERG

#### III-1- Introduction

Au sein de la phase  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$  de structure Usovite, les ions magnétiques constituent un nouveau type de chaîne ferrimagnétique. Si l'on considère que la chaîne est constituée par des motifs répétés le long de la chaîne, les interactions d'échange entre premiers voisins forment un losange. Le modèle envisagé considère que deux ions de nature différente (caractérisés par les spins  $\vec{S}_{i2}$  et  $\vec{S}'_{i2}$ ) occupent deux sommets opposés (Fig.9).

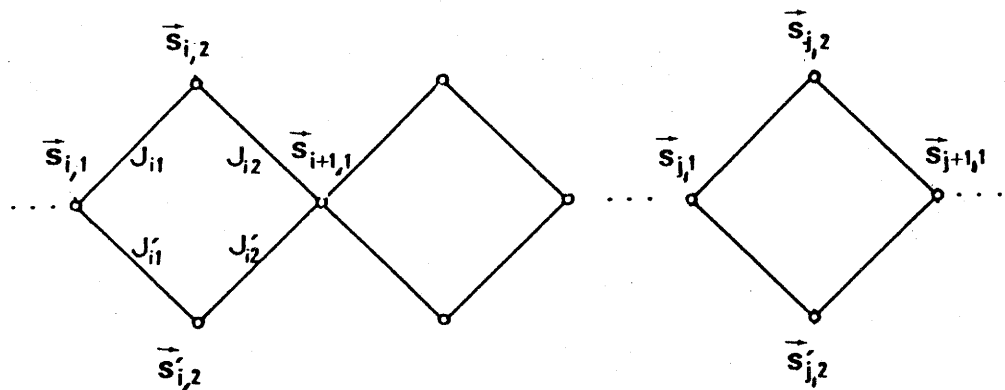


Fig.9 - Représentation schématique d'un segment fini d'une chaîne en forme de losange, le segment est limité par le i-ième et le j-ième motif .

Nous allons porter notre attention sur les nouveaux aspects de ce type de chaîne en remarquant au



préalable deux points importants :

- Il peut y avoir quatre interactions d'échange différentes  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J'_1$  et  $J'_2$  dans le motif élémentaire.

- Dans ce système de spins en interaction, le spin  $\vec{S}_{i1}$  au " noeud " de la chaîne a 4 premiers voisins tandis que les spins  $\vec{S}_{i2}$  et  $\vec{S}'_{i2}$  n'en ont que deux.

Notre première préoccupation est de mettre au clair le mécanisme joué par les quatre interactions d'échange. Il est donc intéressant de considérer un modèle classique d'Heisenberg qui, comme nous verrons plus loin, d'une part, correspond bien aux propriétés des ions magnétiques considérés et d'autre part, peut être résolu de façon exacte.

### III-2- Mise en place du problème

#### III-2-1- Hamiltonien

En suivant la convention précédemment décrite, l'hamiltonien pour le modèle classique d'Heisenberg peut se mettre sous la forme générale :

$$H = \sum_i H_i \quad [3-1]$$

avec

$$H_i = - (J_{i,1} \vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i,2} + J_{i,2} \vec{S}_{i,2} \cdot \vec{S}_{i+1,1} + J'_{i,1} \vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}'_{i,2} + J'_{i,2} \vec{S}'_{i,2} \cdot \vec{S}_{i+1,1}) \quad [3-2]$$

Les spins sont considérés comme des vecteurs classiques de module unitaire. Nous pouvons écrire [ 3-2 ] sous la forme condensée :

$$H_i = - \sum_{n=1}^r (J_{in} \vec{S}_{in} \cdot \vec{S}_{in+1} + J'_{in} \vec{S}'_{in} \cdot \vec{S}'_{in+1}) \quad [ 3-3 ]$$

$$\text{avec } \vec{S}_{i,r+1} = \vec{S}'_{i,r+1} = \vec{S}_{i+1,1}, \quad \vec{S}'_{i1} = \vec{S}_{i1} \text{ et } r = 2. \quad [ 3-4 ]$$

Si la chaîne est régulière comme dans le cas du composé  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ , nous avons  $J_{in} = J_n$  et  $J'_{in} = J'_n$  quel que soit  $i$ .

### II-2-2- Fonction de partition

Il faut tout d'abord rappeler deux expressions très importantes. La première est bien connue (45) :

$$\exp(\beta J_{in} \vec{S}_{in} \cdot \vec{S}_{i,n+1}) = \sum_{l,m} E_l(K_{in}) Y_{lm}^*(\vec{S}_{in}) Y_{lm}(\vec{S}_{i,n+1}) \quad [ 3-5 ]$$

$$\text{avec } E_l(K_{in}) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_l(x) \exp(xK_{in}) dx \quad [ 3-6 ]$$

$\sum_{l,m}$  signifie  $\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l$ ,  $Y_{lm}(\vec{S}_{in})$  est la fonction harmonique sphérique,  $P_l(x)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $l$  et  $K_{in} = \beta J_{in} = J_{in}/kT$ .

La deuxième est (Annexe I) :

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{S}) Y_{lm}(\vec{S}) = \frac{2l+1}{4\pi} \quad [ 3-7 ]$$

La fonction de partition d'une chaîne finie allant du  $i$ -ième jusqu'au  $j$ -ième losange ( $i < j$ ) est définie par la relation:

$$Z_{i,j} = \int \left[ \prod_{k=i}^j (4\pi)^{-3} d\vec{S}_{k1} d\vec{S}_{k2} d\vec{S}'_{k2} \right] (4\pi)^{-1} d\vec{S}'_{j+1} e^{-\beta \sum_{k=i}^j \mathbf{H}_k} \quad [3-8]$$

En développant  $e^{-\beta \sum_{k=1}^j \mathbf{H}_k}$  selon l'expression [3-5] et en intégrant ensuite sur tous les spins, à l'aide des propriétés des harmoniques sphériques, on obtient la relation :

$$Z_{ij} = \prod_{k=1}^j Z_{k,k} \quad [3-9]$$

avec 
$$Z_{k,k} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \prod_{n=1}^2 E_1(K_{kn}) E_1(K'_{kn}) \quad [3-10]$$

qui est la fonction de partition du  $k$ -ième losange. A partir de l'expression [3-9] on peut en déduire toutes les fonctions thermodynamiques

- Energie libre  $F = -kT \sum_{k=i}^j \ln Z_{k,k} \quad [3-11]$

- Energie magnétique  $U_m = kT^2 \sum_{k=i}^j Z_{k,k}^{-1} (\partial Z_{k,k} / \partial T) \quad [3-12]$

- Chaleur spécifique  $C = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{H=0} = kT^2 \sum_{k=1}^j \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial Z_{k,k}}{\partial T} \cdot \frac{1}{Z_{k,k}} \right) \quad [3-13]$

### III-2-3- Fonction de corrélation

Par définition, la fonction de corrélation de deux spins selon la composante  $z$  est :

$$\langle S_{im}^z S_{jn}^z \rangle = Z_{i,j}^{-1} \int \prod_{k=1}^j (4\pi)^{-3} d\vec{S}_{k1} d\vec{S}_{k2} d\vec{S}'_{k2} ]$$

$$(4\pi)^{-1} d\vec{S}_{j+1} (S_{im}^z S_{jn}^z) e^{-\beta \sum_{k=1}^j H_k} \quad [3-14]$$

$$(S_{im}^z = S_{i1}^z, S_{i2}^z, S'_{i2}^z \text{ ou } S_{i+1,1}^z ; S_{jn}^z = S_{j1}^z, S_{j2}^z, S'_{i2}^z \text{ ou } S_{j+1,1}^z).$$

Dans un modèle d'Heisenberg, en raison du caractère isotrope du système, on a la relation :  $\langle \vec{S}_{im} \cdot \vec{S}_{jn} \rangle = 3 \langle S_{im}^z \cdot S_{jn}^z \rangle$ . Il faut distinguer deux situations :

- (1) les spins appartiennent au même losange,
- (2) les spins appartiennent à différents losanges.

#### - Première situation

Deux spins  $\vec{S}_{km}$  et  $\vec{S}_{kn}$  sont corrélés par deux chemins définis par les interactions d'échange. Notons  $C_k(m,n)$  l'un des chemins possible et  $\bar{C}_k$  son complémentaire défini sous la forme :

$$\bar{C}_k = \{ J_{k1}, J_{k2}, J'_{k1}, J'_{k2} \} - C_k(m,n).$$

Par exemple, les spins  $\vec{S}_{k1}$  et  $\vec{S}_{k2}$  sont corrélés d'une part par le chemin défini par  $J_{k1}$  et d'autre part par le chemin défini par  $J_{k2}, J'_{k1}$  et  $J'_{k2}$ . Si nous désignons  $C_k(1,2) = \{ J_1 \}$  alors  $\bar{C}_k(1,2) = \{ J_{k2}, J'_{k1}, J'_{k2} \}$ .

Pour un spin classique, on a la relation :

$$S^z = \sqrt{3/4\pi} Y_1^0(\hat{S}) \quad 3-15$$

En utilisant l'expression [ 3-5 ] et les propriétés

orthonormées des fonctions harmoniques sphériques, on en déduit l'expression de la fonction de corrélation au sein d'un losange :

$$\begin{aligned} \langle \vec{S}_{km} \vec{S}_{kn} \rangle &= Z_{k,k}^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (1+l) [ C_k^{\Pi}(m,n) E_{l+1}(K_k) \bar{C}_k^{\Pi}(m,n) E_l(\bar{K}_k) \\ &+ C_k^{\Pi}(m,n) E_l(K_k) \bar{C}_k^{\Pi}(m,n) E_{l+1}(\bar{K}_k) \end{aligned} \quad [ 3-16 ]$$

avec  $K_k = \beta J_k$  et  $\bar{K}_k = \beta \bar{J}_k$ .

$C_k^{\Pi}(m,n) E_{l+1}(K_k)$  signifie que le produit sera effectué entre tous les termes  $E_{l+1}(K_k)$  avec  $J_k \in C_k(m,n)$ .  $\bar{C}_k^{\Pi}(m,n) E_l(\bar{K}_k)$  est défini de façon analogue. Si  $m = n$ ,  $\bar{C}_k$  sera vide par convention. Dans ce cas  $\bar{C}_k^{\Pi}(m,n) E_l(\bar{K}_k) = 1$  quel que soit  $l$  et par conséquent  $\langle \vec{S}_{km} \vec{S}_{kn} \rangle = 1$ .

- Deuxième situation :

On peut démontrer que (Annexe II) :

$$\begin{aligned} &\sum_{m=-1}^1 Y_{1m}(\vec{S}_{k+1,1}) Y_{1m}^*(\vec{S}_{k+1,1}) \int d\vec{S}_{k,n} Y_{1m}(\vec{S}_{k,n}) Y_{1'm}^*(\vec{S}_{k,n}) Y_{10}(\vec{S}_{k,n}) \\ &= \frac{(1+1)}{4\pi} \delta(1',1+1) Y_{10}(\vec{S}_{k+1,1}) \end{aligned} \quad [ 3-17 ]$$

Les intégrations dans [3-14] sont effectuées en commençant par le  $i$ -ième losange jusqu'au  $j$ -ième. A partir de l'expression [3-15] et en utilisant les propriétés

orthonormées des fonctions harmoniques sphériques, on obtient pour  $i < j$  :

$$\langle \vec{S}_{im} \cdot \vec{S}_{jn} \rangle = \langle \vec{S}_{im} \cdot \vec{S}_{i+1,1} \rangle \left( \prod_{k=i+1}^{j-1} \langle \vec{S}_{k,1} \cdot \vec{S}_{k+1,1} \rangle \right) \langle \vec{S}_{j,1} \cdot \vec{S}_{j,n} \rangle \quad [3-18]$$

La convention a été prise que si  $j-1 < i+1$ , le produit entre parenthèse est égal à l'unité.

### III-2-4- Susceptibilité à champ nul

Considérons une chaîne comportant  $j-i+1$  losanges numérotés  $i, i+1, \dots, j-1$  et  $j$ . La susceptibilité magnétique à champ nul d'une telle chaîne est directement liée aux fluctuations du moment total de la chaîne par la relation ( $i < j$ ) :

$$\chi_{ij} = \beta \langle M_{ij}^2 \rangle / 3 \quad 3-19$$

Avant de poursuivre la démonstration, une notion importante doit être précisée. Un motif élémentaire magnétique (MEM) est défini comme étant un motif caractérisé par un ensemble élémentaire de paramètres nécessaires à la détermination des propriétés magnétiques de la chaîne.

Il est clair que si chaque losange de la chaîne, appelé sous-motif, ne possède pas d'équivalent autre que lui-même, les propriétés magnétiques seront déterminées par un MEM qui doit être la réunion de  $j-i+1$  sous-motifs caractérisés chacun par un sous-ensemble  $P_k$ . Ce MEM est noté  $E$  :

$$E = \sum_k P_k \quad [3-20]$$

$$\text{avec } P_k = \{J_{k1}, J_{k2}, J'_{k1}, J'_{k2}, g_{k1}, g_{k2}, g'_{k2}\} \quad [3-21]$$

où  $g_{k1}$ ,  $g_{k2}$  et  $g'_{k2}$  sont les facteurs  $g$  relatifs au  $k$ -ième losange.

Par contre, si tous les losanges sont équivalents, c'est-à-dire que tous les  $P_k$  ( $k = i, \dots, j$ ) sont équivalents, les paramètres d'un seul sous-motif peuvent décrire les propriétés magnétiques de la chaîne. Le MEM est le sous-motif considéré.

Les situations intermédiaires peuvent aussi être envisagées. Ce serait, par exemple, le cas où le MEM est la réunion d'un certain nombre de sous-motifs consécutifs. Une discussion approfondie de ces situations intermédiaires serait une digression dans cette thèse.

On définit le moment magnétique du  $k$ -ième sous-motif sinon du MEM comme étant :

$$\vec{M}_k = \mu_B (g_{k1} \vec{S}_{k1} + g_{k2} \vec{S}_{k2} + g'_{k2} \vec{S}'_{k2}) \quad [3-22]$$

$\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

L'expression [3-19] peut être développée à l'aide de [3-22] sous la forme :

$$\chi_{ij} = (\beta/3) \sum_{k=i}^j \sum_{l=i}^j \langle \vec{M}_k \vec{M}_l \rangle \quad (i < j) \quad [3-23]$$

Si tous les losanges sont équivalents, la susceptibilité relative au MEM est :

$$\chi_m(i, j) = \chi_{ij} / (j-i+1) \quad [3-23a]$$

Cette susceptibilité dépend uniquement des paramètres caractéristiques du MEM et de la longueur de la chaîne  $j-i+1$ . Pour des chaînes infinies,  $j \rightarrow \infty$  (opération appelée parfois limite thermodynamique), on obtient :

$$\chi_m = \lim_{j \rightarrow \infty} \chi_{ij} / (j-i) \quad [3-23b]$$

Pour les chaînes aléatoires, chaque chaîne constitue un MEM ayant des valeurs aléatoires des paramètres. Une statistique sur l'ensemble des chaînes permet de définir une loi statistique de la distribution de ces MEM. Autrement dit, il existe une loi de distribution statistique  $D(E)$  pour l'ensemble des paramètres  $E$ . Dans la limite thermodynamique, la susceptibilité peut s'écrire :

$$\chi_m^{i, I} = \lim_{j \rightarrow \infty} \chi_{ij} / (j-i) \quad [3-24]$$

qui dépend non seulement de  $i$  (le numéro du sous-motif au sein de la chaîne) mais aussi de la chaîne considérée (soit  $I$  son numéro).

En fait c'est le comportement moyen de toutes les chaînes qu'il est intéressant de déterminer. Considérons la situation dans laquelle tous les sous-motifs sont statistiquement équivalents. On peut définir deux quantités:

$$\chi_m(i) = \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \sum_{I=1}^N \chi_m^{i, I} \quad [3-25a]$$



et

$$\chi_m = \lim_{N \rightarrow \infty} (2N+1)^{-1} \sum_{i=-N}^N \chi_m(i) \quad [3-25b]$$

$\chi_m$  est la susceptibilité moyenne ramenée à un sous-motif.

Le calcul de cette susceptibilité est assez direct si tous les sous-motifs sont statistiquement indépendants. Il est alors possible de définir une loi de distribution  $\rho$  sur  $P_k$  indépendante de  $k$  :

$$D(E) = \prod_K \rho(p_k) \quad [3-26]$$

Les  $\chi_m(i)$  sont identiques et donc  $\chi_m = \chi_m(i)$ . Le choix de  $i$  n'est plus important pour le calcul de  $\chi_m(i)$  et par commodité,  $i = 0$  est choisi comme motif de référence.

Cette situation est assez particulière et peu d'exemples expérimentaux s'avèrent en accord avec elle. Comme il a été signalé au chapitre II, seuls quelques composés organométalliques amorphes entrent dans cette catégorie. Seules les interactions d'échange ont été considérées comme des variables aléatoires étant de plus indépendantes statistiquement.

De façon générale les sous-motifs ne sont pas indépendants et il n'existe pas a priori de loi de distribution  $\rho$ . Toutefois, par des processus d'approximation, comme la méthode de renormalisation (111), par exemple, il est possible de trouver une loi de distribution  $\rho_e$  effective sur  $P_k$  telle que :

$$D(E) = \prod_k \rho_e(P_k) \quad [3-27]$$

D'après les expressions [3-20-21] et [3-24-27] ,  
l'expression de la susceptibilité moyenne par sous-motif  
peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi_m = & (\beta/3)\mu_B^2 [\overline{g_{01}^2 + g_{02}^2 + g'_{02}{}^2} + 2(\overline{g_{01}g_{02} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle} + g_{01}g'_{02} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle \\ & + \overline{g_{02}g'_{02} \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle}) + 2(\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{u=1}^3 \overline{g_{0u} \langle \vec{S}_{0u} \cdot \vec{S}_{11} \rangle} \prod_{n=1}^{k-1} \overline{\langle \vec{S}_{n1} \cdot \vec{S}_{n+1,1} \rangle} \\ & \langle \vec{S}_{k1} \cdot \vec{S}_{kv} \rangle g_{kv})] \end{aligned} \quad [3-28]$$

avec  $\vec{S}_{k3} = \vec{S}'_{k2}$  et  $g_{k3} = g'_{k2}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ).

La barre désigne une moyenne statistique. Pour une fonction  
relative au k-ième losange  $F_k$ , on a :

$$\overline{F_k} = \int F_k \rho_e(P_k) dP_k.$$

On note que si les sous-motifs sont indépendants,  
 $\rho_e$  sera égale à  $\rho$ .

Au-dessus de la température d'ordre à longue  
distance  $T_c$ ,  $\overline{\langle \vec{S}_{n1} \cdot \vec{S}_{n+1} \rangle} < 1$  pour tout n. On remarque que

$$\overline{\langle \vec{S}_{n1} \cdot \vec{S}_{n+1} \rangle} = \overline{\langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle}, \quad [3-29a]$$

$$\overline{\langle \vec{S}_{ku} \cdot \vec{S}_{kv} \rangle} = \overline{\langle \vec{S}_{0u} \cdot \vec{S}_{0v} \rangle} \quad [3-29b]$$

On obtient finalement :

$$\begin{aligned} \chi_m = & (\beta/3)\mu_B^2 [\overline{g_{01}^2 + g_{02}^2 + g'_{02}{}^2} + 2(\overline{g_{01}g_{02} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle} + g_{01}g'_{02} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle \\ & + \overline{g_{02}g'_{02} \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle}) + 2(1 - \overline{\langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle})^{-1} (\overline{g_{01} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle} + g_{02} \overline{\langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}_{11} \rangle} \\ & + \overline{g'_{02} \langle \vec{S}'_{02} \cdot \vec{S}_{11} \rangle}) (\overline{g_{01} + g_{02} \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle} + \overline{g'_{02} \langle \vec{S}'_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle})] \end{aligned} \quad [3-30]$$

Dans le cas de l'ordre parfait, il suffit de supprimer la barre dans l'expression [3-30] pour obtenir la solution.

### III-2-5- Applications du modèle

Seul, le cas où chaque sous-motif est équivalent et constitue le MEM d'une chaîne ordonnée, a été envisagé. L'indice  $k$  du sous-motif caractérisé par l'ensemble des paramètres  $P_k$  peut être supprimé. La susceptibilité réduite  $\chi_n$ , ayant la propriété que pour  $T \rightarrow \infty$ ,  $\chi_n \cdot T \rightarrow 1$ , peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi_n = T^{-1} (g_1^2 + g_2^2 + g'_2)^{-1} [ & g_1^2 + g_2^2 + g'_2 + 2(g_1 g_2 \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle + g_1 g'_2 \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle \\ & + g_2 g'_2 \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle) + 2(1 - \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle)^{-1} (g_1 \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle + g_2 \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}_{11} \rangle \\ & + g'_2 \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}'_{11} \rangle) \cdot (g_1 + g_2 \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle + g'_2 \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle)] . \end{aligned} \quad [3-31]$$

Les fonctions de corrélation définies par [3-16] ne dépendent que des paramètres d'échange du sous-motif 0; nous les noterons  $J_1 = J_{01}$ ,  $J_2 = J_{02}$ ,  $J_3 = J'_{01}$  et  $J_4 = J'_{02}$ . Nous noterons également que  $\vec{S}_u = \vec{S}$  ou  $(u = 1, 2)$ ,  $\vec{S}_3 = \vec{S}_{11}$  et  $\vec{S}_4 = \vec{S}'_{02}$ .

Considérons le cas où toutes les interactions sont antiferromagnétiques avec  $|J_1| = |J_3| \gg |J_2| = |J_4|$ . A basse température, les spins  $\vec{S}'_{i-1,2}$ ,  $\vec{S}_{i1}$  et  $\vec{S}_{i2}$  (Fig.9) ont une

forte tendance à la formation d'un ordre de sorte que l'on peut considérer la chaîne comme une chaîne de trimères couplés. Chaque trimère portera un moment magnétique résultant de module  $M = |g_1 - g_2 - g'_2|$  à  $T = 0K$ . Le couplage effectif entre ces moments est ferromagnétique. Ce fait montre l'importance d'une analyse en détail des interactions réelles du système étudié. En effet, seule une analyse complète du système permet de ne pas tomber dans le piège de l'apparence des phénomènes effectifs. Sur la figure 10 est représentée la variation thermique de la susceptibilité magnétique pour différents rapports  $r$  des facteurs  $g$  ( $r = g_2/g_1 = g'_2/g_1$ ).

Il est à noter que  $r$  possède une valeur critique  $r_c = 1/2$  pour laquelle à  $T \rightarrow 0K$  le moment magnétique résultant de chaque trimère tend vers zéro. Il y a donc phénomène de compensation. Pour des valeurs de  $r \neq r_c$ , l'état fondamental de la chaîne possède un moment magnétique non compensé et  $\chi_n T$  de même que  $\chi_n$  divergent aux basses températures (Fig.10).

Si  $J_2$  et  $J_4$  changent de signe (Fig.11), le couplage effectif entre les trimères voisins est devenu antiferromagnétique et la susceptibilité tend vers une valeur finie pour  $T \rightarrow 0K$  ( $\chi_n T$  s'annule linéairement avec  $T$ ).

Le rôle joué par les couplages d'échange entre trimères, surtout quand les valeurs des interactions d'échange  $J_2/k$  et  $J_4/k$  sont proches de  $0K$ , est représenté à

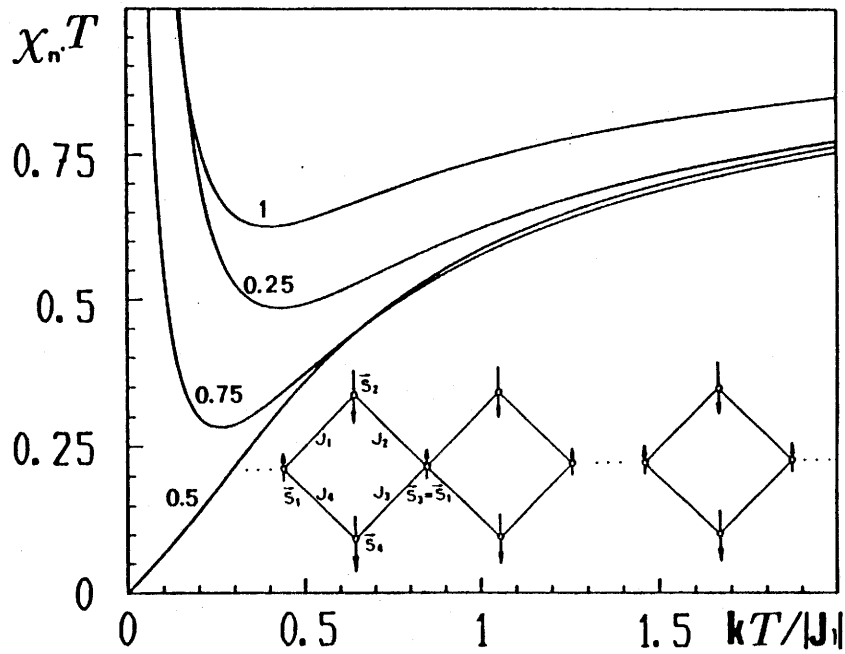


Fig.10 - Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour quelques valeurs de  $r = g_2/g_1 = g'_2/g_1$  :  $J_1/k = J_3/k = -1K$ ,  $J_2/k = J_4/k = -0,2K$ . La configuration des spins à l'état fondamental est illustrée. La susceptibilité est tracée en unité réduite (voir le texte).

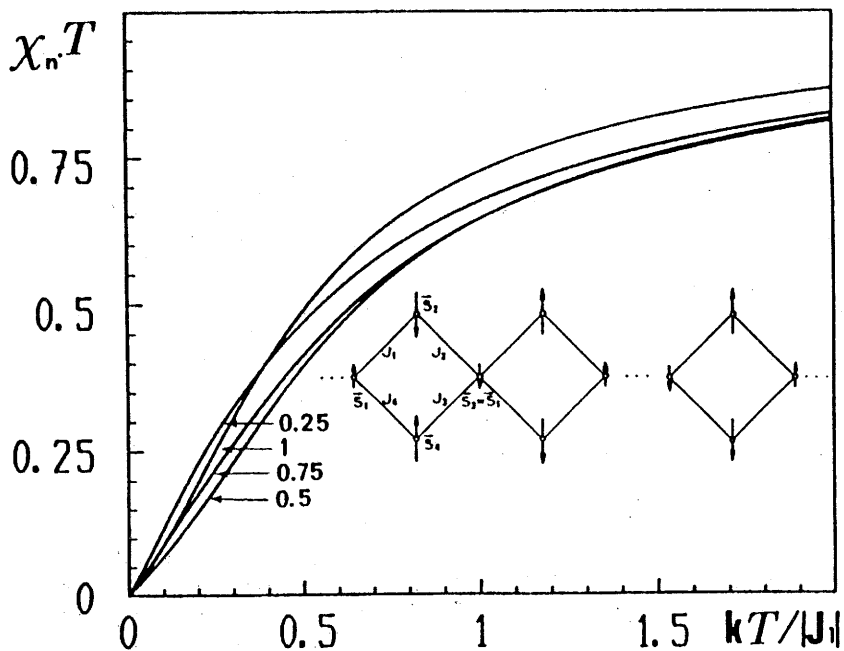


Fig.11 - Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour quelques valeurs de  $r$ , avec  $J_1/k = J_3/k = -1K$ ,  $J_2/k = J_4/k = 0,2 K$ . La configuration des spins à 0K est illustrée.

à la figure 12.  $J_2/k = J_4/k = 0K$  correspond au cas des trimères isolés. Pour  $g_1 = g_2 = g'_2$ , le produit  $\chi_n T$  a pour valeur  $1/3$  à  $T = 0K$ . Il est à noter qu'une très faible valeur des couplages intertrimères joue un rôle capital sur le comportement à basse température.

A la figure 13 le phénomène de compensation est illustré dans le cas d'une chaîne de forme losange régulière dans laquelle les quatre interactions d'échange sont antiferromagnétiques et égales. Il faut noter que les résultats sont très proches de ceux des chaînes de trimères couplés (Fig.10).

La chaîne de forme losange se réduit à une chaîne de type "peigne" si l'une des interactions d'échange ( $J_4$ ) est nulle. Dans ce cas  $E_1(K_4) = 0$  sauf pour  $l = 0$  et  $E_1(K_k)/E_0(K_k) = L(K_k)$  ( $k = 1, 2, 3$ ).  $L(K_k)$  n'est autre que la fonction de Langevin d'argument  $K_k$ .

D'après [3-30], il vient :

$$\chi_m = (\beta/3)\mu_B^2 (1-L(K_1)L(K_2))^{-1} [g_1^2 + g_2^2 + g'_2{}^2 + (g_1^2 + g_2^2 + g'_2{}^2)(2L^2(K_3) - 1)]$$

$$(L(K_1)L(K_2) + 2g_1g_2(L(K_1) + L(K_2)) + 2g_1g'_2L(K_3)(1 + L(K_1)L(K_2)))$$

$$+ 2g_2g'_2L(K_3)(L(K_1) + L(K_2))] \quad [3-33]$$

Les variations thermiques du produit  $\chi_n \cdot T = 3\chi_m [\beta\mu_B^2 (g_1^2 + g_2^2 + g'_2{}^2)]$  en fonction de diverses valeurs de  $J_3/k$  est montrée dans la figure 14.

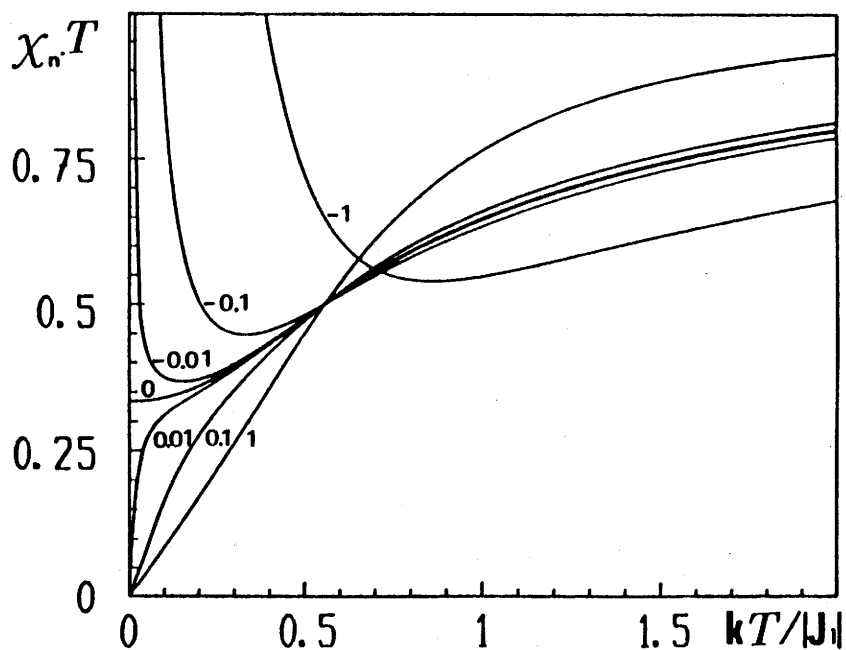


Fig.12 - Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour  $J_1/k = J_3/k = -1K$  en fonction de  $J_2/k = J_4/k$  pour  $r = 1$ .

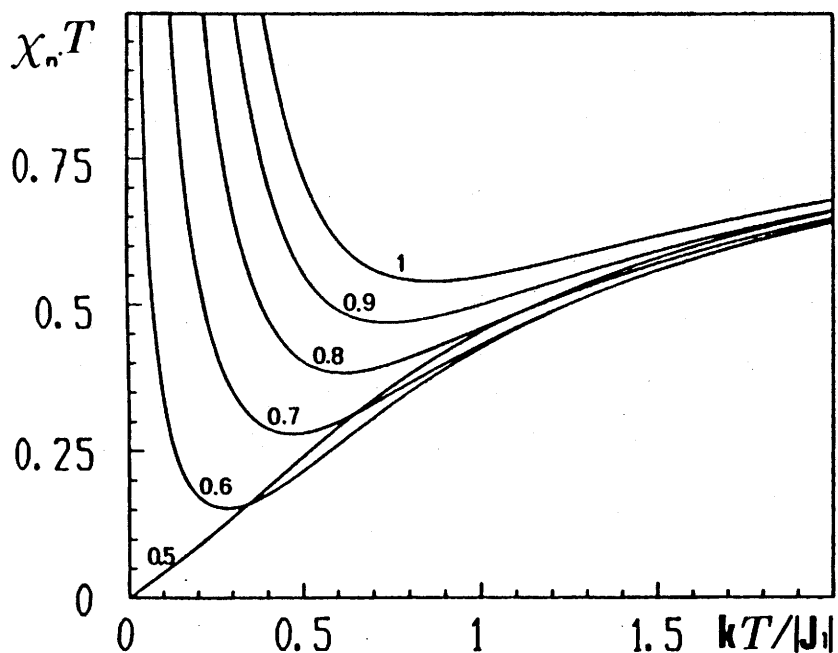


Fig.13 - Variation thermique du produit  $\chi_n T$  d'une chaîne de forme losange régulière pour quelques valeurs de  $r$  avec  $J_1/k = J_2/k = J_3/k = J_4/k = -1K$

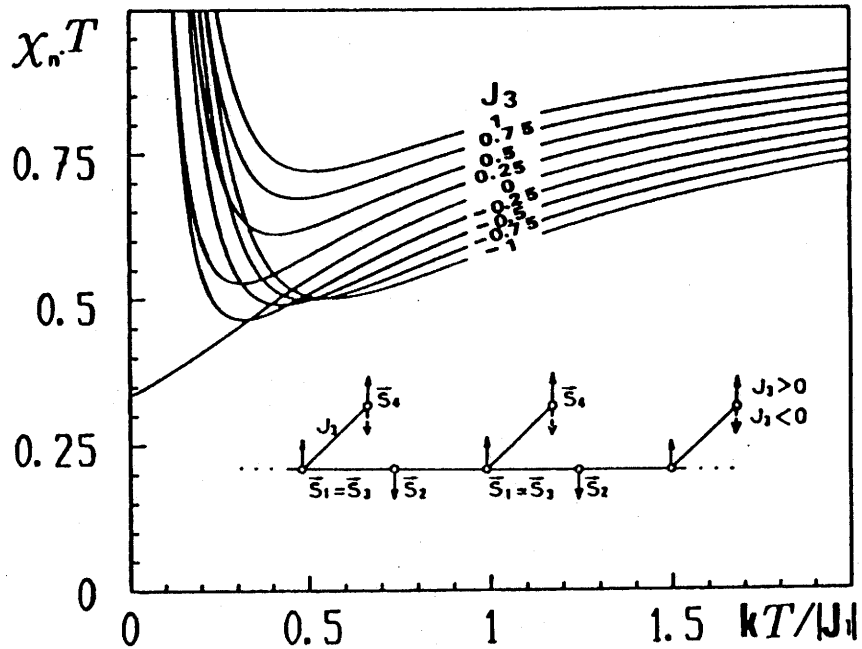


Fig.14 - Comportement magnétique d'une chaîne de type "peigne" ( $J_1/k = J_2/k = -1K$ ,  $J_4/k = 0K$ ) pour quelques valeurs de  $J_3/k$ . La configuration des spins à  $T = 0K$  est représentée.

Les facteurs  $g$  sont considérés comme égaux.

Enfin pour  $J_3 = J_4 = 0K$ , on obtient la chaîne bimétallique d'Heisenberg dont la susceptibilité a pour expression :

$$\chi_m = (\beta/3)\mu_B^2 (1-L(K_1)L(K_2))^{-1} [(g_1^2 + g_2^2)(1+L(K_1)L(K_2)) + 2g_1g_2L(K_1)L(K_2)] \quad [3-34]$$



Si maintenant  $J_1 = J_2$  nous retrouvons l'expression bien connue, donnée par Drillon et coll. (85). Les comportements magnétiques sont illustrés pour  $J_1/k = -1K$  et différentes valeurs du rapport  $J_2/J_1$  dans les figures 15a et 15b. Pour faciliter l'observation des effets de dimérisation, la valeur du rapport  $g_2/g_1$  a été choisie proche de l'unité.

### III-3- Discussion et remarques.

Dans ce chapitre, a été établie d'une façon assez générale, l'expression de la susceptibilité magnétique à champ nul pour une chaîne de forme de losange dans un modèle classique d'Heisenberg. Les distributions aléatoires d'ions et d'interactions d'échange ont été également considérées, mais le problème n'a pas été approfondi, compte tenu du manque de support expérimental.

Les caractères principaux de ce modèle sont que les ions magnétiques et les interactions d'échange ont été considérés comme isotropes. La situation anisotrope comme dans le modèle d'Ising sera considérée au chapitre suivant.

Comme il a été mentionné précédemment, une discussion académique des applications du présent modèle sur un très grand nombre de réseaux magnétiques quasi-unidimensionnels pourrait être engagée. Dans un souci de cohérence, la discussion a été limitée aux comportements

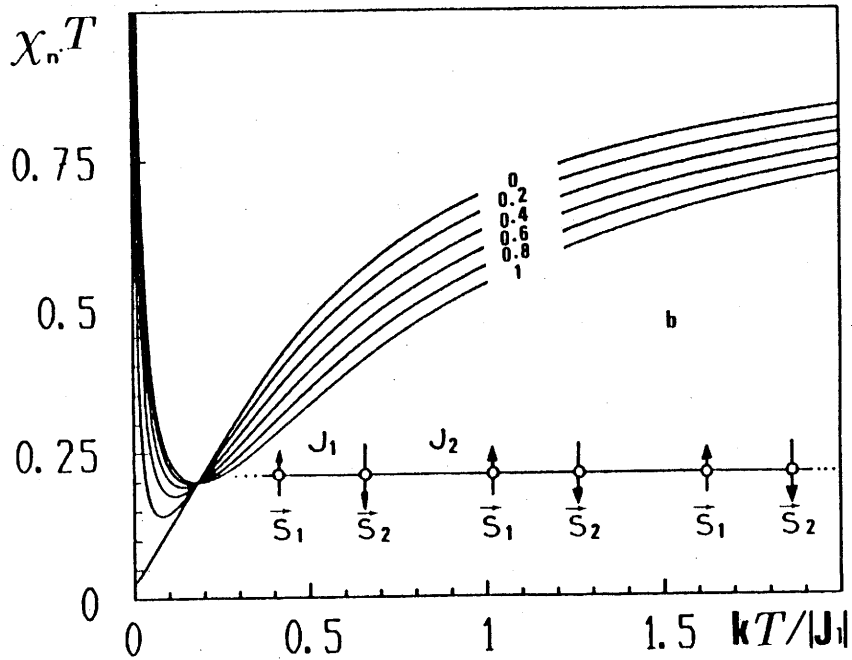
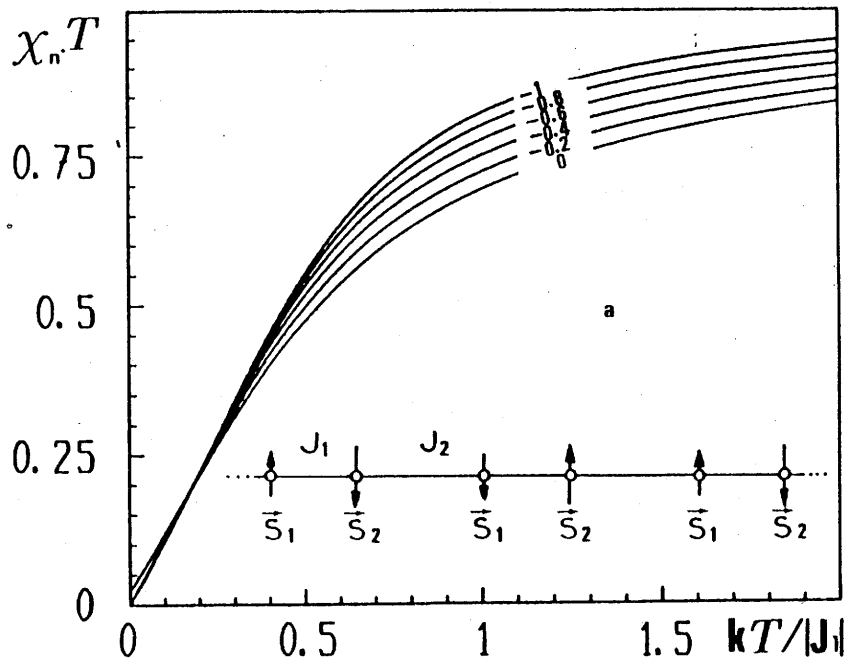


Fig.15 - Comportement magnétique d'une chaîne bimétallique non compensée avec deux types d'interactions d'échange alternées pour quelques valeurs de  $J_2/J_1$  ( $J_1/k = -1K$ ,  $J_3/k = J_4/k = 0K$ ;  $g_1 = 2,2$ ,  $g_2 = 1,8$ ,  $g'_2 = 0$ )  
 (a)  $J_2/J_1 < 0$ , (b)  $J_2/J_1 > 0$ .

magnétiques de la chaîne de forme losange et aux deux nouvelles chaînes dérivées : chaîne de type " peigne " et chaîne bimétallique à interactions d'échange alternées.

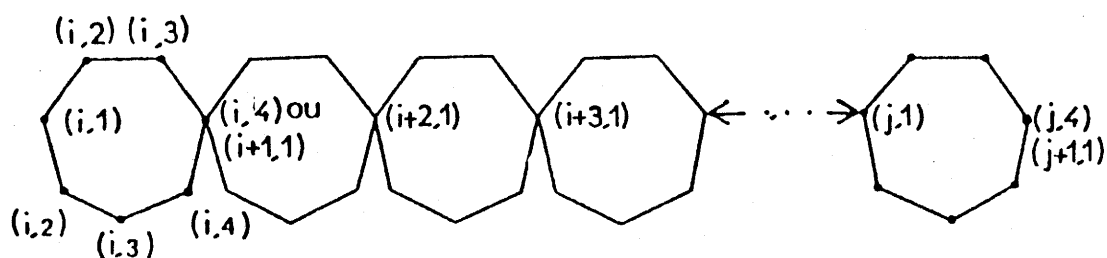


Fig.16 - Chaîne d'anneaux. Chaque anneau comporte sept ions.

Enfin, une extension aux chaînes d'anneaux peut être faite à la lumière des résultats obtenus. Les anneaux sont constitués chacun par un nombre fini d'ions magnétiques, ils sont liés deux à deux par un ion commun (noeud) (Fig.16).

L'hamiltonien est de la forme (voir expressions [3-1] et [3-3] ) :

$$\mathbf{H}_A = \sum_i \mathbf{H}_i \quad [3-35]$$

$$\mathbf{H}_i = - \sum_{m=1}^r J_{im} \vec{S}_{im} \cdot \vec{S}_{im+1} - \sum_{n=1}^{r'} J'_{in} \vec{S}'_{in} \cdot \vec{S}'_{in+1} \quad [3-36]$$

avec  $\vec{S}'_{i1} = \vec{S}_{i1}$  et  $\vec{S}_{i,r+1} = \vec{S}_{i,r'+1} = \vec{S}_{i+1,1}$ .

Dans la figure 16, il a été considéré que  $r = 3$  et  $r' = 4$ .

Les calculs sont similaires aux précédents. Ils conduisent à l'expression de la susceptibilité ramenée à un anneau :

$$\chi_A = (\beta/3)^{\mu} \left[ \sum_{m=0}^r g_{0m}^2 + \sum_{n=2}^{r'} g'_{0n}{}^2 + 2 \sum_{\substack{a,b \\ a \neq b}} g_{0a} g_{0b} \langle \vec{S}_{0a} \cdot \vec{S}_{0b} \rangle + 2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{a,b} g_{0a} \langle \vec{S}_{0a} \cdot \vec{S}_{11} \rangle \prod_{n=0}^{k-1} \langle \vec{S}_{n1} \cdot \vec{S}_{n+1 1} \rangle \langle \vec{S}_{k1} \cdot \vec{S}_{kb} \rangle g_{kb} \right] \quad [3-40]$$

$\sum_{a,b}$  signifie que la somme sera effectuée pour tous les spins et les facteurs  $g$  correspondants dans un anneau :

$\vec{S}_m$  ( $m = 1, \dots, r$ ),  $\vec{S}'_n$  ( $n = 2, \dots, r'$ ),  $g_m$  ( $m = 1, \dots, r$ ) et  $g'_n$  ( $n = 2, \dots, r'$ ).

On remarque que dans l'expression [3-40], seules les fonctions de corrélation des spins au sein d'un même anneau sont à calculer. Pour l'anneau  $k$ , deux spins  $\vec{S}_{ka}$  et  $\vec{S}_{kb}$  définissent une partition  $(C_{k(a,b)}, \bar{C}_{k(a,b)})$  de l'ensemble  $\{J_{k1}, \dots, J_{kr}, J'_{k1}, \dots, J'_{kr'}\}$  comme il a été décrit précédemment pour  $r = r' = 2$ . Les fonctions de corrélation peuvent donc être calculées à partir de l'expression [3-16] en utilisant les nouvelles partitions.

## IV - CHAÎNE DE FORME LOSANGE DANS UN MODELE DE TYPE ISING

### IV-1- Introduction

L'étude du modèle d'Ising ne cesse de connaître des succès surtout dans le domaine des études de transitions de phases (36,112-116).

L'intérêt le plus fascinant dans l'étude du magnétisme de basse dimensionalité est que dans certains cas on peut obtenir des solutions exactes (25,117-119). Une méthode de résolution très puissante consiste à utiliser les matrices de transfert (120-122). Son principe est de transformer la fonction de partition  $Z$  sous forme d'une trace d'un produit de matrices  $n \times n$  identiques appelées matrices de transfert  $T$ .

$$Z = \text{Tr}(T^N) \quad [4-1]$$

La trace possède deux propriétés suivantes :

$$\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA) \quad [4-2]$$

et 
$$\text{tr}(AB)C = \text{tr} A(BC) \quad [4-3]$$

Donc si  $T$  peut être diagonalisée et admet  $u$  comme matrice de passage, on a la relation :

$$u^{-1}Tu = T_D, \quad [4-4]$$

où  $T_D$  est la matrice diagonale ayant ses éléments de matrice diagonaux  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$  ( $m \leq n$ ) tous distincts. Des expressions [4-2], [4-3] et [4-4] on en déduit l'égalité suivante :

$$Z = \sum_{i=1}^m l_i \lambda_i^N \quad [4-5]$$

avec  $\sum_{i=1}^m l_i = n \quad [4-6]$

$l_i$  est la multiplicité de la valeur propre  $\lambda_i$  de la matrice T.

L'ordre des valeurs propres pour que  $\lambda_i$  soit la plus grande, peut être arrangé et l'on obtient :

$$Z = l_1 \lambda_1^N \left[ 1 + \frac{l_2}{l_1} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N + \dots + \frac{l_m}{l_1} \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_1} \right)^N \right] \quad [4-7]$$

Dans la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ) la fonction de partition par unité de réseau magnétique (qui dépend de la définition de la matrice T) a pour expression exacte

$z = l_1 \lambda_1$ . On peut en déduire toutes les fonctions thermodynamiques par rapport au réseau unitaire :

$$f = -\beta^{-1} \text{Log}(l_1 \lambda_1) \quad [4-8]$$

$$e = -\partial \text{Log} \lambda_1 / \partial \beta \quad [4-9]$$

$$m = \beta^{-1} \partial \text{Log} \lambda_1 / \partial H \quad [4-10]$$

$$s = e/T + k \text{Log}(l_1 \lambda_1) \quad [4-11]$$

$$\chi = \partial m / \partial H \quad [4-12]$$

où  $\beta = kT$ ,  $H, f, e, m, s$  et  $\chi$  sont respectivement le champ magnétique, l'énergie libre, l'énergie interne, l'aimantation, l'entropie et la susceptibilité.

#### IV-2- Mise en place du modèle

Dans le modèle il est considéré que les interactions d'échange sont de type Ising et forme une chaîne de losanges (Fig.17).

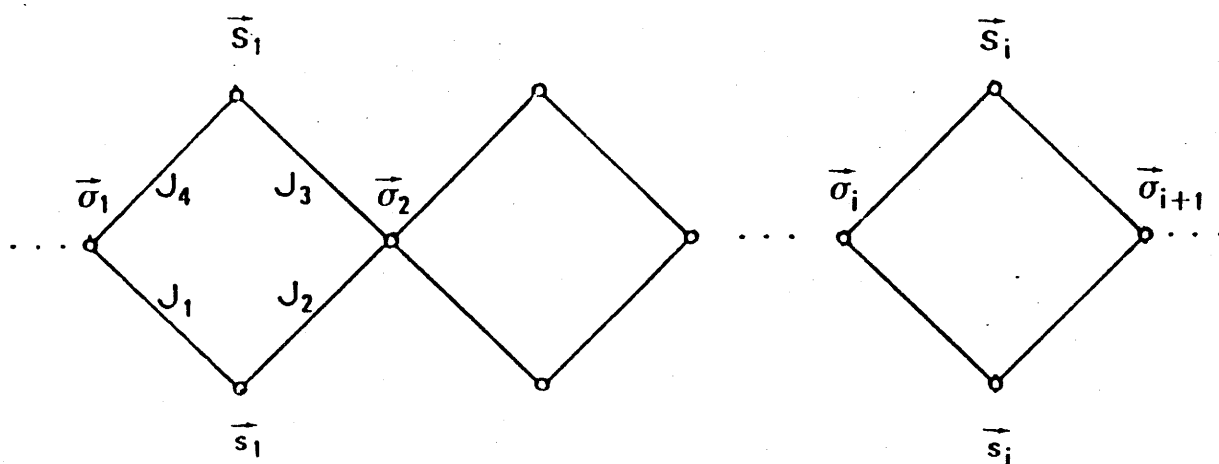


Fig.17 - Représentation schématique de la chaîne de losanges.

Le cas où  $\sigma = s = S = 1/2$  et  $J_1 = J_3 > J_2 = J_4$  a été considéré par Swank et coll. (123). Dans notre cas, les quatre interactions pourront prendre des valeurs réelles quelconques, les valeurs de  $s$  et  $S$  peuvent être entières ou demi-entières. On pose  $\sigma = 1/2$  afin d'obtenir une solution exacte au problème.

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_i H_i \quad [ 4-13 ]$$

$$\text{avec } \mathbf{H}_i = -\sigma_i^z (J_1 s_i^z + J_4 S_i^z) - \mu_B H (g_a s_i^z + G_a S_i^z) - \sigma_{i+1}^z (J_2 s_i^z + J_3 S_i^z) - g_b \mu_B H \sigma_i^z \quad [4-14]$$

$g_a$ ,  $G_a$  et  $g_b$  sont les facteurs  $g$  correspondant aux spins  $\vec{s}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{\sigma}$  respectivement. On suppose également :

$$\vec{\sigma}_{N+1} = \vec{\sigma}_1, \quad [4-15]$$

dans ce cas la chaîne est bouclée. En effet, dans la limite thermodynamique, les propriétés magnétiques seront les mêmes que celles d'une chaîne aux extrémités libérées.

Dans la base  $\bigotimes_{i=1}^N |\sigma_i^z s_i^z S_i^z\rangle = \bigotimes_{i=1}^N |\sigma_i^z\rangle |s_i^z\rangle |S_i^z\rangle$ , la fonction de partition est définie par l'égalité suivante :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathbf{H}} = \frac{\sum}{(N)} [(\langle \sigma_i^z s_i^z S_i^z | \bigotimes_{i=1}^N \rangle) e^{-\beta \mathbf{H}} (\bigotimes_{i=1}^N |\sigma_i^z s_i^z S_i^z\rangle)] \quad [4-16]$$

La sommation sera effectuée pour chaque  $i$  et toutes les valeurs quantiques  $M_o$ ,  $M_s$  et  $M_S$  possibles pour les spins  $\vec{\sigma}_i$ ,  $\vec{s}_i$  et  $\vec{S}_i$  respectivement.

On peut écrire  $e^{-\beta \mathbf{H}}$  sous la forme suivante :

$$e^{-\beta \mathbf{H}} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta \mathbf{H}_i} = e^{-\beta \mathbf{H}_1} \prod e^{-\beta \mathbf{H}_2} \dots \prod e^{-\beta \mathbf{H}_{N-1}} \prod e^{-\beta \mathbf{H}_N} \quad [4-17]$$

en utilisant la fameuse égalité :

$$\prod = \frac{\sum}{(N)} \bigotimes_{i=1}^N |\sigma_i^z s_i^z S_i^z\rangle \langle \sigma_i^z s_i^z S_i^z |, \quad [4-18]$$



On obtient :

$$Z = \text{tr}(T^N) \quad [4-19]$$

T est une matrice 2 x 2 dont les éléments de matrice sont :

$$T(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z) = \sum_{s^z = -M_S}^{M_S} \sum_{S^z = -M_S}^{M_S} e^{-\beta h(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z)} \quad [4-20]$$

avec

$$h(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z) = -\sigma_i^z (J_1 s^z + J_4 S^z) - \mu_B H (g_a s^z + G_a S^z) - \sigma_{i+1}^z (J_2 s^z + J_3 S^z) - \mu_B H g_b \sigma_i^z \quad [4-21]$$

tr désigne la trace de la matrice  $T^N$  qui est ici une matrice 2 x 2. Par souci de clarté,  $\Sigma$  désignera les sommations sur  $s^z$  et  $S^z$ , et  $\Sigma'$  celles sur  $s'^z$  et  $S'^z$ . Ainsi l'expression [4-20] s'écrit encore :

$$T(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z) = \Sigma e^{-\beta h(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z)}$$

La valeur maximale des valeurs propres de la matrice T est

$$\lambda_1 = (1/2) [ T(1/2, 1/2) + T(\overline{1/2}, \overline{1/2}) ] + (1/2) [ T(1/2, 1/2) - T(\overline{1/2}, \overline{1/2}) ]^2 + 4T(1/2, \overline{1/2}) T(\overline{1/2}, 1/2) ]^{1/2} \quad [4-22]$$

A partir de cette expression, on peut calculer toutes les grandeurs thermodynamiques, comme par exemple, la susceptibilité magnétique à champ nul :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} [ (\beta \lambda_1)^{-1} \partial^2 \lambda_1 / H^2 ] \quad [4-23]$$

soit sous la forme explicite :

$$\chi = (1/2) \beta \lambda^{-1} (H=0) [ A'' - (B^2 + 4C)^{3/2} (BB' + 2C')^2 + (B^2 + 4C)^{-1/2} (B'^2 + BB'' + 2C'') ] \quad [4-24]$$

avec  $\lambda_1 (H=0) = (1/2) [ \Lambda + (B^2 + 4C)^{1/2} ] \quad [4-25]$

$$A = 2 \Sigma \operatorname{ch} K_+ \quad [4-26]$$

$$B = 2 \Sigma \operatorname{sh} K_+ \quad [4-27]$$

$$C = \Sigma \Sigma' \exp(K_- - K'_-) \quad [4-28]$$

$$B' = 2 \Sigma [ (g_a s^Z + G_a S^Z) \operatorname{sh} K_+ + (g_b/2) \operatorname{ch} K_+ ] \quad [4-29]$$

$$C' = \Sigma \Sigma' [ g_a (s^Z + s'^Z) + G_a (S^Z + S'^Z) \exp(K_- - K'_-) ] \quad [4-30]$$

$$A'' = 2 \Sigma [ ((g_a s^Z + G_a S^Z)^2 + g_b^2/4) \operatorname{ch} K_+ + (g_a s^Z + G_a S^Z) g_b \operatorname{sh} K_+ ] \quad [4-31]$$

$$B'' = 2 \Sigma [ (g_a s^Z + G_a S^Z)^2 \operatorname{sh} K_+ + (g_a s^Z + G_a S^Z) g_b \operatorname{ch} K_+ + (g_b^2/4) \operatorname{sh} K_+ ] \quad [4-32]$$

$$C'' = \Sigma \Sigma' [ g_a (s^Z + s'^Z) + G_a (S^Z + S'^Z) ]^2 \exp(K_- - K'_-); \quad [4-33]$$

où

$$K_{\pm} = (k_1 \pm k_2) s^Z + (k_4 \pm k_3) S^Z \quad [4-34a]$$

$$K'_{\pm} = (k_1 \pm k_2) s'^Z + (k_4 \pm k_3) S'^Z \quad [4-34b]$$

$$k_i = \beta J_i / 2 \quad (i = 1, 2, 3, 4). \quad [4-35]$$

Considérons le cas particulier où  $J_1 = J_3 \gg J_2 = J_4$   
 $s = S$  et  $g_a = G_a$ . Les spins  $\vec{\sigma}$ ,  $\vec{s}$  et  $\vec{S}$  forment alors un trimère dont les interactions intratrimères sont  $J_1$  et  $J_3$ . Les trimères sont couplés entre eux le long de la chaîne par

deux faibles interactions intertrimères  $J_2$  et  $J_4$  (Fig.17).  
D'après les expressions [4-20, 4-22], on en déduit la relation :

$$B = C' = 0 \quad [4-36]$$

La susceptibilité magnétique à champ nul par trimère s'écrit:

$$\begin{aligned} \chi = & \beta \mu_B^2 \lambda_1^{-1} (H=0) \left\{ 2 \sum_{i=1}^{2S} (2S+1-i) [(g_a^2 i^2 + g_b^2/4) \text{ch}(iU) \right. \\ & + g_a g_b i \text{sh}(iU)] + (2S+1) g_b^2/4 + \left[ \sum_{i=-2S}^{2S} (2S+1-|i|) (g_a i \text{sh}(iU) \right. \\ & + (g_b/2) \text{ch}(iU) ]^2 \left[ 2 \sum_{i=1}^{2S} \text{ch}(iZ) (2S+1-|i|) + 2S+1 \right]^{-1} \\ & + g_a^2 \left[ \sum_{i=-2S}^{2S} (i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{2S-1} \sum_{j=1}^i (j)^2 \text{ch} [(2S-i)Z] \right] \} \quad [4-37] \end{aligned}$$

où  $\Sigma^2$  désigne la sommation avec un pas de 2, et

$$\lambda_1^{-1} (H=0) = 2 \left[ \sum_{i=1}^{2S} (2S+1-i) (\text{ch}(iZ) + \text{ch}(iU) + 2S+1) \right] \quad [4-38]$$

$$U = k_1 + k_2 \quad [4-39a]$$

$$Z = k_1 - k_2 \quad [4-39b]$$

$$f' = \exp [\beta ((s^z)^2 - s^2) + D ((S^z)^2 - S^2)] \quad [4-40]$$

Par exemple nous avons :

$$A = 2 \Sigma f \text{ch} K_+ \quad [4-41]$$

$$C = \Sigma \Sigma' f f' \exp(K_- - K'_-) \quad [4-42]$$

Une valeur positive de  $d$  (ou  $D$ ) favorise la stabilisation de l'état  $s^z = \pm s$  ( $S^z = \pm S$ ), tandis qu'une valeur négative de  $d$  (ou  $D$ ) favorise l'état  $s^z = 0$  ( $S^z = 0$ ) pour des spins entiers et a pour effet de découpler la chaîne (122).

Enfin l'expression [4-24] peut être utilisée même si l'on a affaire à un chaîne d'anneaux pourvu que le spin  $\sigma = 1/2$ , soit un noeud commun à deux anneaux voisins. Dans ce cas les sommations à effectuer dans les expressions [4-26, 4-33] seront remplacées par celles de tous les spins d'un anneau à l'exception de ceux des noeuds.

Les expressions [4-34a] et [4-34b] sont alors remplacées par :

$$K_{\pm} = \left( \sum_i k_i s_i^z \right) \pm \left( \sum_j k_j S_j^z \right) \quad [4-43]$$

$$K'_{\pm} = \left( \sum_i k_i s_i'^z \right) \pm \left( \sum_j k_j S_j'^z \right) \quad [4-44]$$

(i) et (j) désignent respectivement les deux types de " chemin d'interaction " entre les deux noeuds d'un même anneau.

#### IV-3- Discussion et remarques

L'expression [4-24] est tout à fait générale et permet d'étudier différents types de réseaux magnétiques. On peut jouer sur les paramètres d'échange et les facteurs  $g$ ,

cependant l'expression [4-24] n'est valable que pour la susceptibilité parallèle. Pour ne pas tomber dans une discussion académique sans intérêt réel, signalons seulement que pour  $S = 0$  et  $J_3 = J_4 = 0$ , on retrouve l'expression calculée par Georges et coll. (12) pour une chaîne bimétallique alternée.

L'introduction du terme d'éclatement à champ nul dans le modèle proposé est assez immédiate. Si  $d$  et  $D$  sont les constantes d'éclatement à champ nul, l'expression [4-21] devient :

$$h'(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z) = h(\sigma_i^z, \sigma_{i+1}^z) - d (s^z)^2 - s^2 - D (S^z)^2 - S^z \quad [4-40]$$

L'expression [4-24] reste valable, pour cela il suffit de multiplier chaque terme sous le signe  $\Sigma$  dans les expressions  $A, B, C, B', C', A'', B''$  et  $C''$  par le facteur

$$f = \exp [\beta (d((s^z)^2 - s^2) + D((S^z)^2 - S^2))].$$

Pour les expressions  $C, C'$  et  $C''$ , il faut également multiplier chaque terme sous le signe  $\Sigma'$  par le même facteur.

Dans certains cas le modèle d'Ising est utilisé comme moyen d'approximation (124).

**TROISIEME PARTIE**

**RESULTATS ET MODELISATION DU COMPORTEMENT MAGNETIQUE**

**1-D DE FLUORURES DE STRUCTURE USOVITE.**

## I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I-1- Produits de départ

La plupart des fluorures sont des produits commerciaux à 99,9% desséchés sous vide dynamique à 150°C et conservés ensuite sous atmosphère d'argon en boîte à gants.  $\text{CuF}_2$  a nécessité une température de desséchage de 200°C.

Certains fluorures comme  $\text{AlF}_3$  et  $\text{FeF}_2$  sont purifiés par chauffage à 500°C sous courant de gaz fluorhydrique.

Les fluorures  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$  et  $\text{CoF}_2$  sont préparés par une méthode mise au point au laboratoire (125). Elle consiste à chauffer les chlorures correspondants à 500°C sous courant de gaz fluorhydrique.

### I-2- Méthode de synthèse

Toutes les manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les produits de départ sont mélangés stoechiométriquement et broyés. Les réactions sont effectuées dans des tubes d'or ou de platine. Après dégazage sous vide dynamique à 150°C, les tubes sont remplis d'argon sec et scellés. La température du four est contrôlée par un programmeur EURO THERM. Les conditions thermiques de synthèse sont résumées dans le tableau III.

Tableau III - Conditions thermiques de préparation

Produit	$T_{\max}$ (°C)	$T_F$ (°C)*	Mode de chauffage	Couleur
$BaMnGaF_7^{**}$	800	-	2(3h); 3(7°C/h)	blanc
$BaMnAlF_7$	750	862	2(24h); 3(10°C/h)	blanc
$Ba_2MnFeAl_2F_{14}$	750	840	1(30°C/h); 2(6h); 3(6°C/h)	blanc
$Ba_2CaMnFe_2F_{14}$	700	756	1(30°C/h); 2(48h)	beige
$Ba_2CaCoFe_2F_{14}$	800	768	1(10°C/h); 2(4h); 3(6°C/h)	rose
$Ba_2CaCuFe_2F_{14}$	700	750	1(10°C/h); 2(72h)	beige
$Ba_2CaCuCr_2F_{14}$	900	860	2(10h); 4(500°C, 12h)	vert

1- chauffage lent; 2- maintien à la température maximale  $T_{\max}$  ;  
3- refroidissement lent; 4- broyage et recuit.

\*- température de fusion. \*\* - H.Holler, thèse de Ph.D., Univer. de  
Marburg (1983).

### I-3- Diffraction X

Nous avons utilisé cette technique afin d'atteindre les trois objectifs suivants :

1) Identification des phases obtenues afin de



contrôler les étapes intermédiaires de la synthèse aussi bien que le stade final de la réaction. Les spectres de poudre ont été enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS (raie  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

2) Détermination des paramètres cristallins à partir des spectres de poudres enregistrés à la vitesse d'un demi-degré par minute avec étalon interne de silicium de haute pureté.

3) Orientation de monocristaux selon un axe donné pour des mesures magnétiques selon des directions principales.

#### **I-4- Mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques (susceptibilité, aimantation) ont été réalisées grâce à un susceptomètre V.T.S. (S.H.E. Corp.). C'est un magnétomètre muni d'un dispositif supraconducteur SQUID permettant ainsi d'obtenir une meilleure sensibilité et reproductibilité. Deux gammes de champs magnétiques peuvent être utilisées : un mode dit de haute résolution dont le domaine de variation est de 0 à 999,9 G avec une précision de 0,1 G, et un mode dit de basse résolution dont le domaine de variation de 0 à 60 kG a une précision de 0,01 kG. En outre, deux gammes de températures sont utilisées, un mode 2K (1,8 - 10K) et un mode normal (4,2-400K), la précision des mesures de température est

0,01K pour  $T < 70K$  et 0,1K pour  $T > 70K$ . Le champ magnétique appliqué est vertical et permet de réaliser des mesures sur monocristal.

#### I-5- Résonance paramagnétique électronique

Les spectres de RPE ont été obtenus avec un spectromètre BRUKER ER 200tt travaillant en bande X dans une cavité de mode TE 102. La fréquence est déterminée grâce à un fréquencemètre HEWLETT PACKARD 5342 A. Le champ magnétique compris entre 0 et 10 kG est déterminé par un gaussmètre à résonance magnétique nucléaire BRUKER BNM 20. Les mesures à basse température jusqu'à 4,2K ont été effectuées dans un cryostat à circulation associé à une régulation OXFORD INSTRUMENT.

#### I-6- Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de mettre en évidence trois types d'interactions hyperfines : électrique monopolaire (déplacement chimique ou isomérique), magnétique dipolaire (champ hyperfin) et électrique quadrupolaire (éclatement quadrupolaire).

Le déplacement chimique est relativement sensible aux environnements cristallographiques de l'isomère considéré et surtout au degré d'oxydation de l'ion étudié.

Ce phénomène a permis de déterminer les taux d'occupation de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites cristallographiques.

Le spectromètre Mössbauer est constitué des éléments suivants :

1) Une source radioactive fixée sur la tige du vibreur de type HALDER MA 250 commandé par un générateur de mouvement,

2) un compteur,

3) un amplificateur,

4) un discriminateur qui permet de sélectionner le signal correspondant à l'énergie du photon Mössbauer,

5) un analyseur multicanaux (HALDER de type MCA3) permet le stockage des informations relatives aux spectres Mössbauer,

6) sortie des données sur ordinateur pour le traitement et l'affinement des paramètres des spectres.

## I-7- Spectrométrie neutronique

### I-7-1- Description générale

La spectrométrie neutronique est devenue une méthode de base pour l'étude des propriétés physiques du solide. Avec ses techniques variées (diffusion neutronique élastique ou inélastique, nucléaire ou magnétique, etc.), elle offre un moyen puissant pour la compréhension des

propriétés relatives à la structure et à la dynamique des matériaux. Le principe repose sur les propriétés intrinsèques des neutrons :

1) Ayant une neutralité électrique, les neutrons pénètrent assez facilement les échantillons sur une profondeur de 1 à 10 mm, ils peuvent donc servir comme sonde dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

2) Les longueurs d'onde des neutrons thermiques ont des valeurs comparables aux distances interatomiques des matériaux, ce qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline (diffusion nucléaire).

3) Un neutron comporte un moment magnétique qui interagit avec les moments magnétiques dus aux électrons du solide, d'où la possibilité d'obtenir des informations sur la structure magnétique (diffusion magnétique).

4) L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre de grandeur que certaines excitations élémentaires du solide (par exemple : phonons, ondes de spin, etc.). Par une analyse énergétique des neutrons diffusés, on peut obtenir des informations sur ces excitations.

Dans cette thèse seuls les aspects structuraux magnétiques ou nucléaires seront étudiés par diffusion élastique des neutrons thermiques non polarisés. Dans ce cas, la diffusion totale d'un cristal est la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il

y ait interférence entre les deux. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

### I-7-2- Diffusion nucléaire

L'amplitude de la diffusion des neutrons par les noyaux est décrite par la longueur de diffusion cohérente  $\bar{b}$  (exprimé en  $10^{-12}$  cm). Si  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $\bar{b}$  est invariable en fonction de  $Q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ , cependant elle dépend de deux facteurs:

a) la diffusion potentielle qui croît avec la racine cubique de la masse du noyau,

b) la diffusion résonante liée au fait que les neutrons peuvent être capturés et réémis par les noyaux excités. Ce dernier facteur donne un caractère aléatoire à la variation de  $\bar{b}$  en fonction du numéro atomique. Ainsi l'avantage par rapport aux R.X est qu'il est possible par diffraction neutronique de déterminer de manière précise la position des éléments légers en présence d'éléments lourds et de différencier ceux ayant des numéros atomiques voisins et même dans certains cas les isotopes d'un même élément.

Dans une expérience de diffusion neutronique, la grandeur qui est mesurée est le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une

direction déterminée. Pour la diffusion cohérente élastique des neutrons sur poudre, cette intensité intégrée peut s'exprimer par l'expression suivante (126) :

$$P = \phi_0 \frac{d}{2\pi r \sin 2\theta} \cdot \frac{N}{v_0} \frac{\lambda^3}{4 \sin \theta} A(\theta) \sum_{(hkl)} |F_N(hkl)|^2 \quad [ 1-1 ]$$

$\phi_0$  - Intensité du faisceau incident

$N$  - Nombre total de mailles de l'échantillon dans le faisceau incident

$v_0$  - Volume de la maille cristalline

$d$  - Diamètre effectif du détecteur

$r$  - Distance entre l'échantillon et le détecteur

$\lambda$  - Longueur d'onde des neutrons

$\theta$  - Angle de Bragg

$A(\theta)$  - Facteur d'absorption qui est une fonction de  $\mu R$  pour un échantillon de forme cylindrique (127).  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire.  $R$  est le diamètre de l'échantillon.

$F_N(hkl)$  - Facteur de structure nucléaire :

$$F_N(hkl) = \sum_j \bar{b}_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-W_j(\theta)] \quad [ 1-2 ]$$

$\bar{b}_j$  : longueur de diffusion cohérente de l'atome  $j$  au sein de la maille cristalline.

$W_j(\theta)$  : Facteur de Debye-Waller

$(hkl)$  : Indices de Miller

La somme  $\sum_{(hkl)}$  porte sur tous les indices satisfaisant la loi de Bragg  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ ,  $d_{hkl}$  étant la distance réticulaire.

$(x_j, y_j, z_j)$  : Position du j-ième atome de la maille cristallographique.

Les paramètres utilisés en diffraction neutronique sont donnés au tableau IV (128).

Tableau IV - Paramètres utilisés en diffraction neutronique (extrait de la réf. (128)).

Element	Symbole	$\bar{b}$	$\sigma$	$\mu$
HYDROGENE	1H	- 0,374	0,19	
FLUOR	F	0,56	0,006	
ALUMINIUM	AL	0,35	0,13	0,008
CALCIUM	CA	0,47	0,25	0,0057
CHROME	CR	0,363	1,8	0,15
	50CR	- 0,45		
	52CR	0,491		
MANGANESE	MN	- 0,37	7,6	0,60
FER	FE	0,95	1,4	0,12
	54FE	0,42		
	56FE	1,01		
	57FE	0,23		
COBALT	CO	0,28	2,1	1,87
CUIVRE	CU	0,76	2,2	0,19
	63CU	0,67		
	65CU	1,11		
BARIUM	BA	0,52	0,6	0,01

$\bar{b}$  ( $10^{-12}$  cm) : amplitude de diffusion neutronique cohérente.  
 $\sigma$  ( $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) : section efficace totale de diffusion  
 $\mu$  (cm<sup>-1</sup>) : coefficient d'absorption linéaire.

I-7-3- Structure magnétique et diffraction neutro-  
nique

Au-dessous de la température d'ordre magnétique tridimensionnel, la configuration magnétique est stable. Les moments portés par les atomes ou ions du cristal sont dans un état d'équilibre avec un module et une orientation dans l'espace. Un moment magnétique  $\vec{M}_1^j$  d'un atome situé en  $\vec{r}_j + \vec{R}_1$  peut être déterminé à partir du moment  $\vec{M}_0^j$  en  $\vec{r}_j$  par la relation :

$$\vec{M}_1 = \hat{P}(\vec{R}_1 \cdot \vec{K}) \vec{M}_0 \quad [1-3]$$

où  $\vec{R}_1$  est un vecteur du réseau nucléaire,  $\vec{r}_j$  la position atomique par rapport à l'origine de la maille nucléaire,  $\hat{P}$  est un opérateur périodique de période unitaire et  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque nommé vecteur de propagation, qui peut être commensurable ou incommensurable avec la structure nucléaire. Un vecteur  $\vec{K}$  définit un mode particulier de l'ordre (129). Une structure magnétique peut être compatible avec plusieurs modes.

A l'aide d'un formalisme identique à celui de la radiocristallographie, il est possible de calculer les orientations relatives et les valeurs des moments magnétiques et donc de déterminer les structures magnétiques.

Dans le cas d'une diffraction magnétique sur poudre, l'intensité diffractée des neutrons non polarisés



peut s'écrire d'une façon analogue à celle de l'expression [1-1]. Le facteur de structure nucléaire est remplacé par un facteur de structure magnétique relatif à la maille magnétique adéquate :

$$F_M(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N q_j p_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{Q})) \quad [1-4]$$

$\vec{Q}$  : vecteur d'onde résultant de la diffraction

$q_j p_j$  : qui remplace  $\vec{b}_j$  dans [1-2] est la composante du vecteur de diffusion magnétique perpendiculaire au vecteur  $\vec{Q}$ .

Avec :

$q_j = \sin \alpha_j$ , si  $\alpha_j$  est l'angle entre  $\vec{M}^j$  et  $\vec{Q}$ .

$p_j = 0,27 \mu_j f_j$  ( $10^{-12}$  cm)

$\mu_j$  : moment magnétique de l'élément j

$f_j$  : facteur de forme magnétique qui est la transformée de Fourier de la densité électronique des électrons non appariés. Il représente la distribution spatiale de ces électrons.  $f_j$  est une fonction de  $\vec{Q}$  (130).

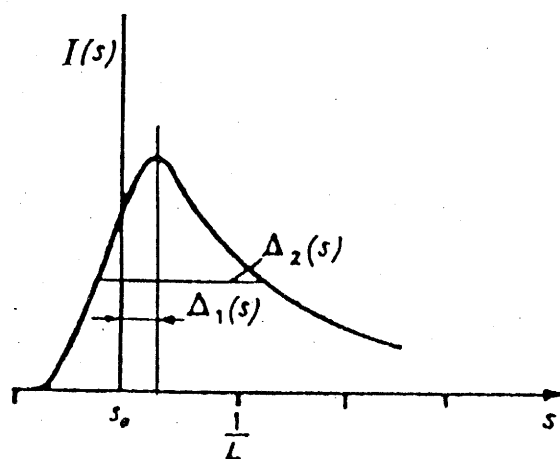
Il apparaît un pic de Bragg magnétique si

$$\vec{Q} = 2\pi (h\vec{a}^{**} + k\vec{b}^{**} + l\vec{c}^{**} + \vec{K})$$

( $\vec{a}^{**}$ ,  $\vec{b}^{**}$ ,  $\vec{c}^{**}$ ) : vecteurs unitaires des axes réciproques.

Remarques

- Dans certains systèmes magnétiques ayant un caractère bidimensionnel (2-d) ou quasi 2d, l'ordre à longue distance commence par s'établir dans des plans magnétiques. L'intensité diffractée par ces plans possède un profil de raie dit pic de Warren. Il est caractérisé par une montée rapide jusqu'au sommet (front) et une descente progressive (queue) qui dépendent de la taille du domaine magnétique (Fig.18). Si le domaine magnétique est relativement étendu, le front est plus prononcé et la queue plus progressive, tandis que pour un petit domaine, il n'en est pas ainsi de sorte qu'à la limite, la raie est devenue une bosse diffuse. Le profil de la raie caractéristique 2-d a été d'abord calculé par Warren (131) puis amélioré par Wilson (132) dans le cadre de la radiocristallographie.



L : dimension des plans

$$\Delta_1(s) = 0,32 L^{-1}$$

$$\Delta_2(s) = 0,57L^{-1}$$

Fig.18 - Profil de la raie de Warren (131)

Il est bien connu qu'au sein d'un système magnétique monodimensionnel, en raison des fluctuations thermiques, il n'existe par d'ordre à longue distance pour  $T \neq 0$  K (3). Les moments magnétiques sont seulement corrélés monodimensionnellement, l'intensité diffractée par un tel système donne naissance à des bosses de diffusion comme dans le cas de la diffusion des RX (133).

#### I-7-4- Techniques expérimentales

Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre DIB de l'Institut Laue-Langevin à GRENOBLE. Ce diffractomètre est installé sur le guide thermique H22. C'est un multidétecteur linéaire courbe de 1,5 m de rayon, constitué de 400 cellules sur un domaine angulaire de  $2\theta \approx 80^\circ$  (Fig.19). Le multidétecteur est fixe et permet d'enregistrer un diagramme de diffraction en quelques minutes avec une bonne statistique de comptage grâce à un grand flux de neutrons ( $1,5 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). La longueur d'onde sélectionnée à l'aide d'un monocristal de graphite est  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ .

Le porte-échantillon est un tube en vanadium dans lequel l'échantillon est sous forme de poudre (3 à 4 grammes). Dans nos expériences, nous avons utilisé un cryostat fonctionnant entre 1 et 300 K par pompage d'un flux d'hélium autour de l'enceinte échantillon. La stabilité et la précision en température sont mesurées à 0,05 K près.

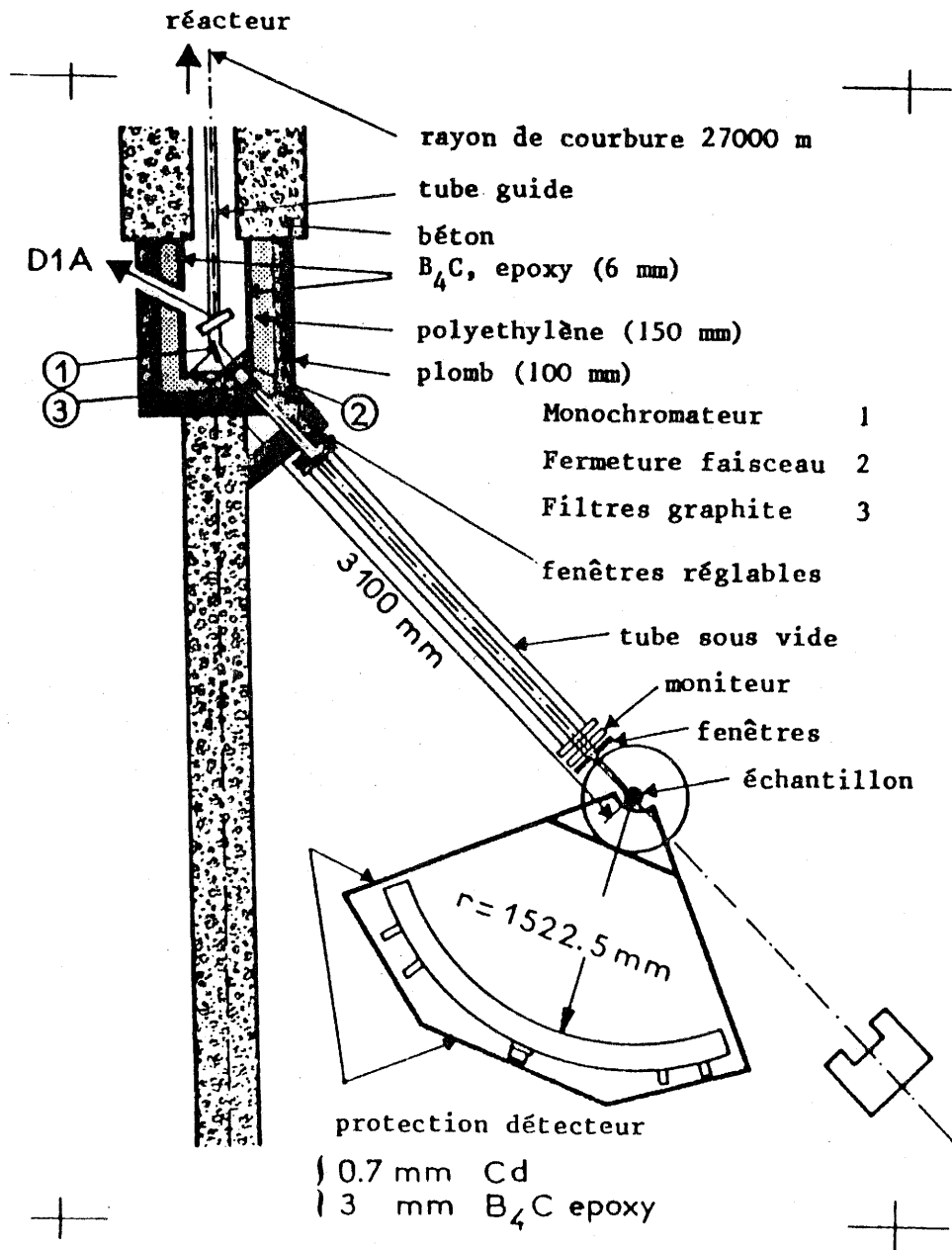


Fig.19 : Vue schématique du diffractomètre D1B.

Les diagrammes de diffraction enregistrés en fonction de la température sont rassemblés dans une représentation à 3 dimensions appelée thermodiffractogramme, avec selon x les angles de diffraction, selon y le nombre de neutrons reçus par le détecteur et selon z la température. Le thermodiffractogramme permet de visualiser les transitions de phases (voir par exemple, le chapitre suivant).

Afin d'affiner les paramètres cristallographiques ou magnétiques, il est nécessaire d'avoir un temps de mesure important pour avoir une bonne statistique de comptage à une température fixe. Les structures cristallographiques et magnétiques ont été résolues par la méthode d'analyse de profil (Rietveld) (134).

## II - CHAINES UNIFORMES ANTIFERROMAGNETIQUES : LES COMPOSES

### BaMnGaF<sub>7</sub> et BaMnAlF<sub>7</sub>

#### II-1 - Préparation et caractérisation

Les composés BaMnAlF<sub>7</sub> et BaMnGaF<sub>7</sub> ont été préparés pour la première fois par de Kozak et coll. (136) et Holler (9). La méthode consiste à chauffer le mélange stoechiométrique des fluorures binaires dans un tube d'or scellé sous atmosphère d'argon sec. Les conditions de préparation sont résumées au tableau III.

Une étude cristallographique par RX sur monocristal de BaMnGaF<sub>7</sub> et sur poudre de BaMnAlF<sub>7</sub> a montré que ces deux composés cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe spatial C2/c. Ils sont isotypes de l'usovite qui est un minéral naturel de formulation Ba<sub>2</sub>CaMgAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub> (8). Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\text{BaMnGaF}_7 : a = 13,779 \overset{\circ}{\text{Å}}, b = 5,295 \overset{\circ}{\text{Å}}, c = 14,661 \overset{\circ}{\text{Å}},$$

$$\beta = 91,55^\circ, Z = 8;$$

$$\text{BaMnAlF}_7 : a = 13,653 \overset{\circ}{\text{Å}}, b = 5,206 \overset{\circ}{\text{Å}}, c = 14,461 \overset{\circ}{\text{Å}},$$

$$\beta = 91,52^\circ, Z = 8.$$

Comme il a été mentionné dans la première partie, les ions Mn<sup>2+</sup> sont localisés dans les sites M<sup>2+</sup> et M'<sup>2+</sup> qui sont respectivement des octaèdres et des antiprismes

distordus (Fig.20). Ces polyèdres mettent en commun un sommet et constituent des chaînes perpendiculaires à l'axe  $\vec{b}$  (Fig.20).

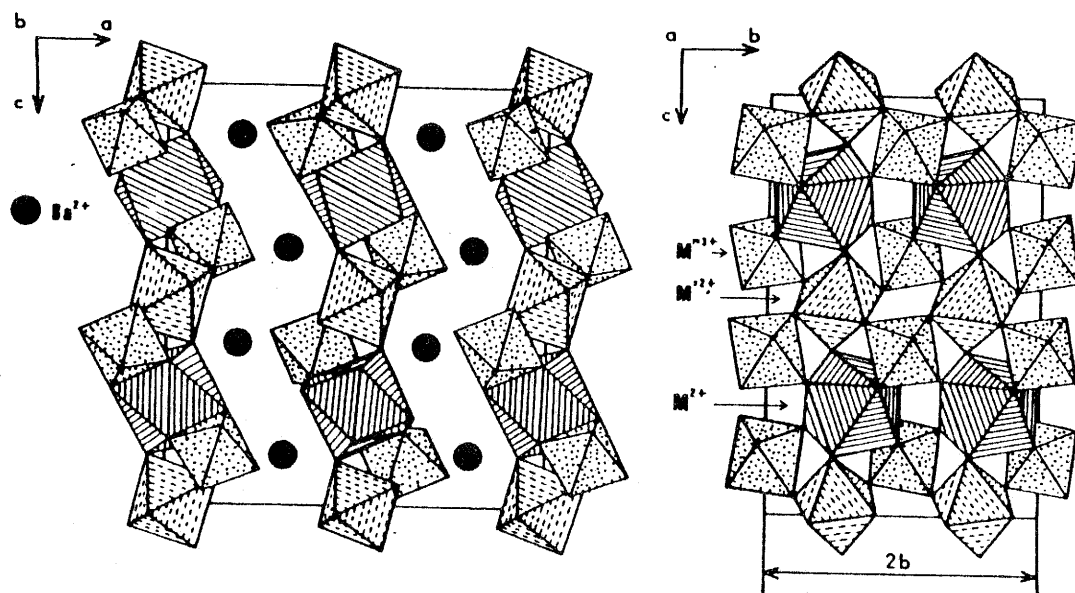


Fig.20 - Représentation schématique de la structure Usovite.

Les positions des atomes légers et l'ordre cationique ont été précisés à partir des spectres de diffraction neutronique. L'affinement de la structure de BaMnAlF<sub>7</sub> réalisé à 300 K confirme la répartition du manganèse dans les sites M<sup>2+</sup>(4e) et M<sup>12+</sup>(4b) avec formation des chaînes décrites précédemment. Les paramètres cristallins et positions atomiques ont été déterminés à partir de 75 réflexions (Tableau V). Les distances interatomiques calculées sont données au tableau VI. Le facteur de reliabilité R<sub>w</sub> observé est de 4,8 %.

Tableau V - Données et paramètres cristallographiques de  
BaMnAlF<sub>7</sub>

Groupe spatial C2/c		a = 13,733(1)Å	b = 5,231(1)Å																																																																										
		c = 14,522(1)Å	β = 91,41(1)°																																																																										
λ = 2,52 Å	q <sub>max</sub> = 3,27 Å <sup>-1</sup>	Nombre de réflexions		75																																																																									
Pics de forme gaussienne			R <sub>w</sub> = 4,8 %																																																																										
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">atome</th> <th style="width: 10%;">site</th> <th style="width: 10%;">X</th> <th style="width: 10%;">Y</th> <th style="width: 10%;">Z</th> <th style="width: 10%;">B(Å<sup>2</sup>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ba</td> <td>8f</td> <td>,191</td> <td>,036</td> <td>,121</td> <td>,6</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>8f</td> <td>,380</td> <td>,513</td> <td>,131</td> <td>,8</td> </tr> <tr> <td>Mn(1)</td> <td>4e</td> <td>0</td> <td>,445</td> <td>1/4</td> <td>1,7</td> </tr> <tr> <td>Mn(2)</td> <td>4b</td> <td>0</td> <td>1/2</td> <td>0</td> <td>,6</td> </tr> <tr> <td>F(1)</td> <td>8f</td> <td>,168</td> <td>,209</td> <td>,283</td> <td>2,1</td> </tr> <tr> <td>F(2)</td> <td>8f</td> <td>,414</td> <td>,327</td> <td>,027</td> <td>,9</td> </tr> <tr> <td>F(3)</td> <td>8f</td> <td>,386</td> <td>,230</td> <td>,205</td> <td>,3</td> </tr> <tr> <td>F(4)</td> <td>8f</td> <td>,377</td> <td>,217</td> <td>,553</td> <td>1,3</td> </tr> <tr> <td>F(5)</td> <td>8f</td> <td>,503</td> <td>,398</td> <td>,658</td> <td>1,2</td> </tr> <tr> <td>F(6)</td> <td>8f</td> <td>,259</td> <td>,445</td> <td>,089</td> <td>,3</td> </tr> <tr> <td>F(7)</td> <td>8f</td> <td>,439</td> <td>,068</td> <td>,373</td> <td>,3</td> </tr> </tbody> </table>						atome	site	X	Y	Z	B(Å <sup>2</sup> )	Ba	8f	,191	,036	,121	,6	Al	8f	,380	,513	,131	,8	Mn(1)	4e	0	,445	1/4	1,7	Mn(2)	4b	0	1/2	0	,6	F(1)	8f	,168	,209	,283	2,1	F(2)	8f	,414	,327	,027	,9	F(3)	8f	,386	,230	,205	,3	F(4)	8f	,377	,217	,553	1,3	F(5)	8f	,503	,398	,658	1,2	F(6)	8f	,259	,445	,089	,3	F(7)	8f	,439	,068	,373	,3
atome	site	X	Y	Z	B(Å <sup>2</sup> )																																																																								
Ba	8f	,191	,036	,121	,6																																																																								
Al	8f	,380	,513	,131	,8																																																																								
Mn(1)	4e	0	,445	1/4	1,7																																																																								
Mn(2)	4b	0	1/2	0	,6																																																																								
F(1)	8f	,168	,209	,283	2,1																																																																								
F(2)	8f	,414	,327	,027	,9																																																																								
F(3)	8f	,386	,230	,205	,3																																																																								
F(4)	8f	,377	,217	,553	1,3																																																																								
F(5)	8f	,503	,398	,658	1,2																																																																								
F(6)	8f	,259	,445	,089	,3																																																																								
F(7)	8f	,439	,068	,373	,3																																																																								



Tableau VI - Principales distances interatomiques (Å) dans BaMnAlF<sub>7</sub>.

Ba - F(1) = 2,70	Ba - F(2) = 2,78	Mn(1)-F(7)x2 = 2,09
Ba - F(1) = 2,71	Ba - F(6) = 2,91	Mn(1)-F(5)x2 = 2,23
Ba - F(6) = 2,72	Ba - F(4) = 2,92	Mn(1)-F(3)x2 = 2,25
Ba - F(7) = 2,74	Ba - F(4) = 2,97	
Ba - F(5) = 2,75	Ba - F(3) = 3,03	Mn(1)-F(1)x2 = 2,65
Al - F(1) = 1,76	Al - F(4) = 1,81	Mn(2)-F(7)x2 = 2,04
Al - F(5) = 1,79	Al - F(3) = 1,82	Mn(2)-F(2)x2 = 2,12
Al - F(6) = 1,80	Al - F(2) = 1,87	Mn(2)-F(4)x2 = 2,19

## II-2- Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique a été déterminée sur un magnétomètre SQUID (S.H.E. Corp.) dans la gamme de température 1,8 - 300 K. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des deux composés, corrigés des diverses contributions diamagnétiques, est représentée aux figures 21 et 22.

Pour BaMnAlF<sub>7</sub>, au-dessus de 50 K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie de 4,4 confirmant ainsi le degré d'oxydation de manganèse (Mn<sup>2+</sup>, S = 5/2, C<sub>théor.</sub> = 4,375). La valeur négative de la

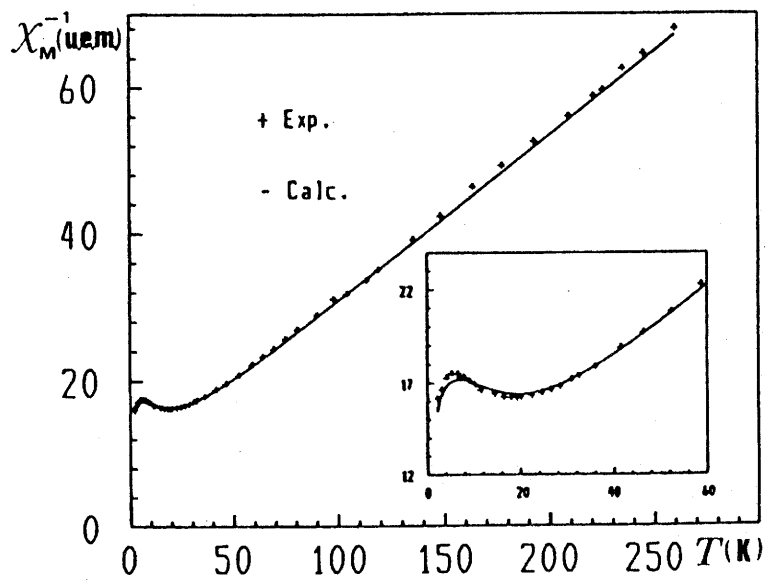


Fig.21 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{BaMnGaF}_7$ .

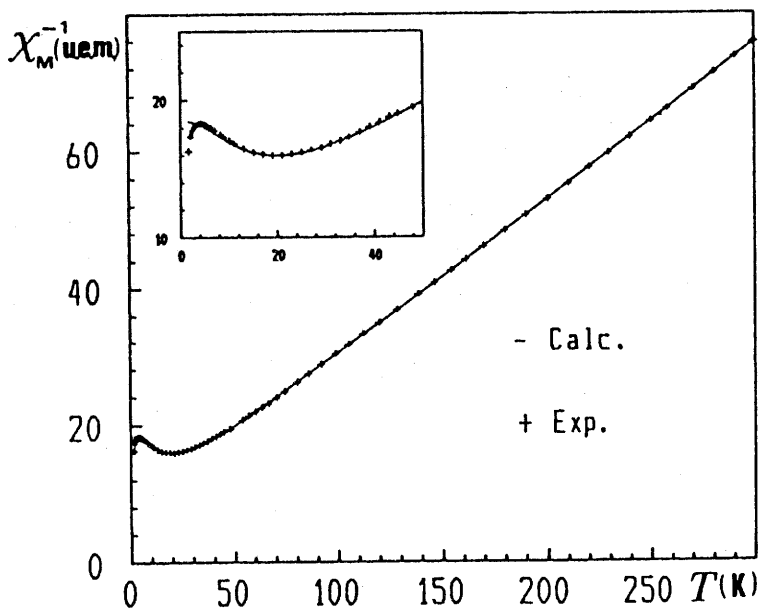


Fig.22 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{BaMnAlF}_7$ .

température de Curie paramagnétique  $\theta_p = - 35$  K, implique une interaction antiferromagnétique au sein des chaînes.

La situation est analogue pour le composé  $\text{BaMnGaF}_7$  avec  $C = 4,48$  et  $\theta_p = - 31$  K.

### II-3- Diffraction neutronique

La figure 23 représente le thermodiffractogramme de  $\text{BaMnAlF}_7$  enregistré entre 1,2 et 50 K. La température d'ordre tridimensionnel est voisine de 1,65 K. Au-dessous de cette température il apparaît des pics magnétiques mentionnés M sur la figure 23.

L'ordre magnétique se décrit en utilisant un vecteur de propagation magnétique unique  $\vec{Q} = (1/2, 1/2, 0)$  qui correspond à une maille magnétique double par rapport à la maille nucléaire selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

Simultanément à cet ordre magnétique tridimensionnel, il existe un ordre magnétique bidimensionnel caractérisé par un pic de Warren (W) avec un front à  $q = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 7,26 \text{ \AA}$ ), c'est-à-dire qu'il correspond à des plans  $0,0,1/2$  (Fig.24).

Entre 1,7 et 12 K, le pic de Bragg principal donne naissance à une bosse de diffraction monodimensionnelle (u) avec un maximum à  $q = 1,05 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 5,82 \text{ \AA}$ ). Le pic magnétique bidimensionnel présent à 1,2 K, ne disparaît que vers 45 K (Fig.23).

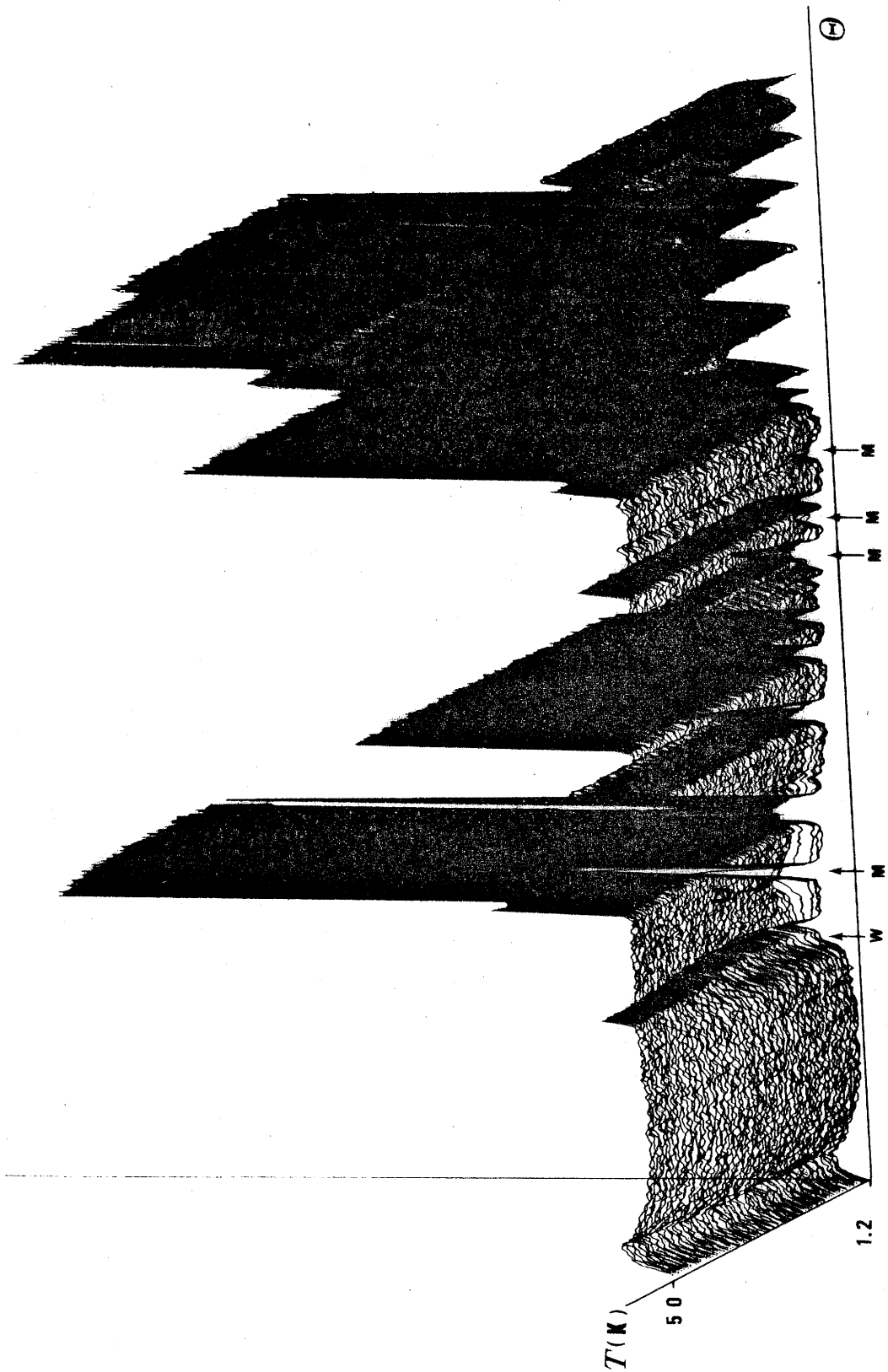


Fig.23 - Thermodiffractogramme de BaMnAlF<sub>7</sub>

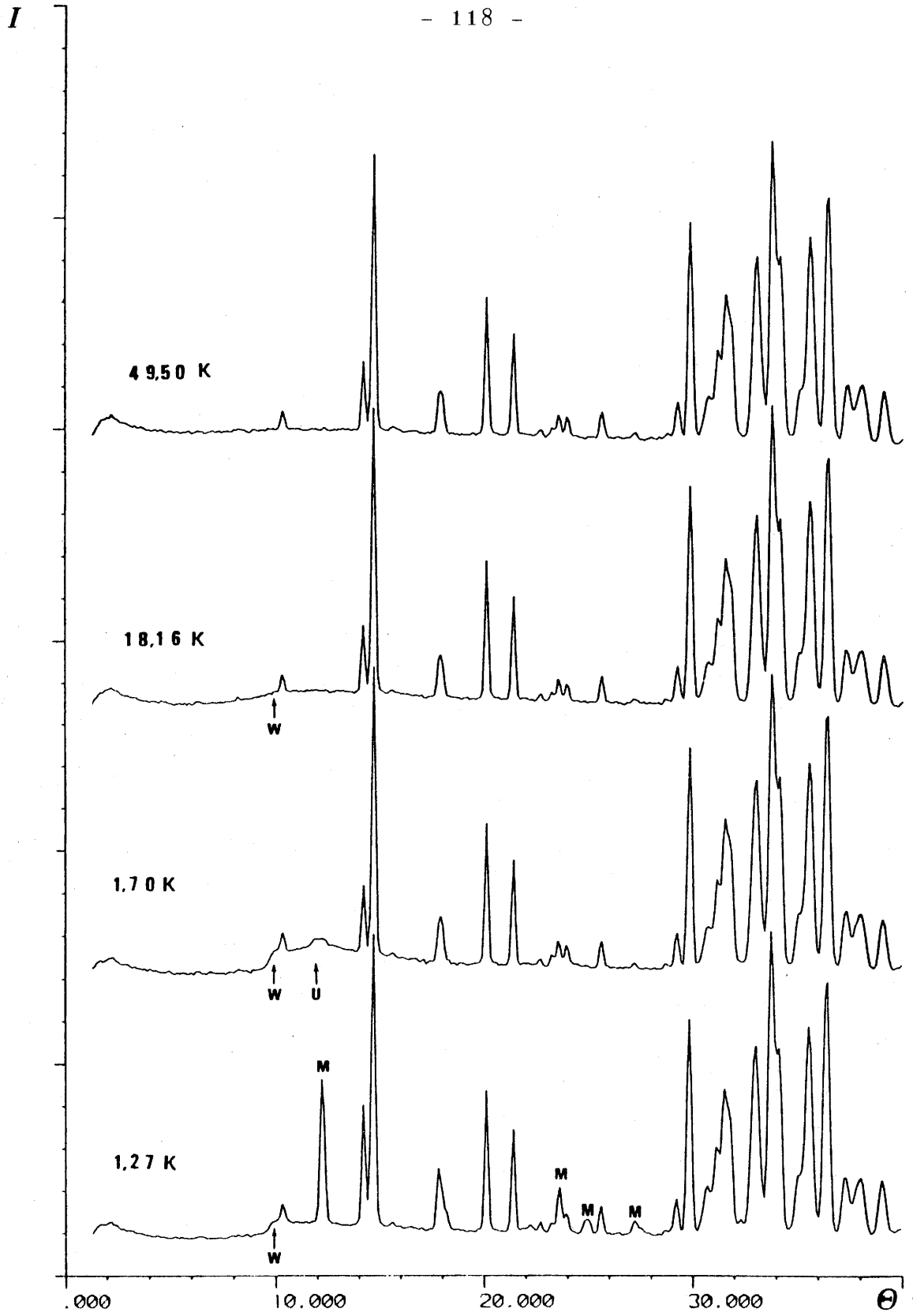


Fig.24 - Diffractogrammes de BaMnAlF<sub>7</sub> à diverses températures.

Au-dessus de 45 K, le diagramme est paramagnétique.

#### II-4- Interprétation

Les résultats cristallographiques obtenus par RX et par diffraction neutronique révèlent trois points importants du point de vue magnétique :

1) Les ions  $Mn^{2+}$  sont localisés dans des plans séparés les uns des autres par des ions diamagnétiques  $Ba^{2+}$

2) Au sein de ces plans, ces ions sont localisés dans des chaînes parallèles à l'axe  $\vec{c}$  séparées les unes des autres par des chaînes d'ions diamagnétiques  $Al^{3+}$  ou  $Ga^{3+}$ .

3) Finalement, dans une chaîne, les ions magnétiques occupent alternativement deux types de sites différents : (a) site octaédrique  $M^{2+}$ , (b) site  $M'^{2+}$  de coordinence 8 (antiprisme distordu). Ces octaèdres et antiprismes sont liés par des sommets communs.

Selon un tel schéma, les interactions magnétiques se développent principalement par superéchange et en première approximation au sein de chaînes à caractère bimétallique dû à l'existence de deux sites.

Dans un premier temps, nous avons utilisé pour interpréter les comportements magnétiques en champ nul, le modèle d'Heisenberg classique d'une chaîne bimétallique

(85). En effet, comme il a été mentionné dans le chapitre I de la deuxième partie, le caractère isotrope et la valeur élevée du spin  $S = 5/2$  de l'ion  $M^{2+}$  permettent d'utiliser un modèle de spin classique (18,136).

L'expression de la susceptibilité ramenée à un ion est :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left[ G^2 \frac{1+F(x)}{1-F(x)} + \delta G^2 \frac{1-F(x)}{1+F(x)} \right]$$

où  $x = JS(S+1)/kT$

$$G = (1/2)(g_A + g_B)(S(S+1))^{1/2}$$

$$\delta G = (1/2)(g_A - g_B)(S(S+1))^{1/2}$$

et  $F(x) = \coth(x) - 1/x$ .

Le meilleur accord a été obtenu pour  $g_A = g_B = 1,99$  et  $J/k = -4,8K$  dans le cas de  $BaMnAlF_7$  (Fig.22). Pour  $BaMnGaF_7$ , la valeur de  $J/k$  est très voisine ( $J/k = -5K$ , Fig.21). Il apparaît donc que les facteurs  $g$  des deux sites A et B sont identiques. La valeur de  $g$  a été confirmée par RPE à 300 K. Ce résultat est peu surprenant car le terme fondamental de l'ion  $Mn^{2+}$  dans les deux types de site est un singlet orbital  ${}^6A_1$ . Le champ cristallin n'a pas d'effet au premier ordre sur la valeur du facteur  $g$ . L'expression de la susceptibilité se réduit à celle de Fisher (27).

Cependant le modèle considéré ne rend pas compte des résultats expérimentaux pour  $T < 5K$ .  $\chi^{-1}$  diminue alors

que le comportement théorique prévoit qu'il tende vers une valeur finie de façon monotone pour  $T \rightarrow 0K$ .

De même les autres modèles de chaînes infinies comme les développements en série de haute température de Rushbrooke et Wood et la technique d'interpolation de Weng, confirment aussi un tel comportement théorique à basse température (137). La diffraction neutronique a permis de déterminer la température d'ordre tridimensionnel  $T_N$  de  $BaMnAlF_7$  ( $T_N = 1,65 \pm 0,05 K$ ). Il semble donc peu probable que la chute de  $\chi^{-1}$  puisse s'expliquer par la prise en compte des interactions interchaînes. Souvent dans la littérature, ce type de comportement est attribué à la présence de défauts ou d'impuretés au sein des chaînes. Il y a formation de chaînes finies à nombre pair ou impair de centres magnétiques. On définit une longueur moyenne des chaînes  $n$ . L'expression de la susceptibilité a été déterminée par Fisher (27).

$$\chi = \frac{N}{n} \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \left[ (n+1) \frac{1+F(x)}{1-F(x)} - 2F(x) \frac{1-F(x)^{n+1}}{(1-F(x))^2} \right]$$

En utilisant ce modèle il a été possible de décrire le comportement magnétique à basse température. Les valeurs de  $n$  sont respectivement  $n = 103$  pour  $BaMnAlF_7$  et  $n = 67$  pour  $BaMnGaF_7$ .

Les spectres de diffraction neutronique ont permis de montrer que les corrélations bidimensionnelles commencent



à devenir importantes au-dessous de 45 K. Il existe donc un effet de cross-over entre ces interactions et l'effet de longueur de chaînes. Cependant l'importance de ces interactions serait difficile à évaluer de façon significative à partir des seuls résultats de susceptibilité sur poudre.

III - CHAINES MAGNETIQUES ALTERNEES : LE COMPOSE



Dans la première partie de cette thèse, il a été montré que des substitutions cationiques appropriées au sein de la structure Usovite laissaient présager l'existence de systèmes magnétiques de basse dimensionalité. C'est dans cet esprit que nous avons envisagé le remplacement partiel du  $\text{Mn}^{2+}$  par un ion de transition au sein de la phase  $\text{BaMnAlF}_7$ . Les composés ont pour formule générale :  $\text{Ba}_2\text{MnM}'^{2+}\text{Al}_2\text{F}_{14}$ . Notre attention s'est portée sur le cas du  $\text{Fe}^{2+}$ . Comme le montre la figure 25, la répartition ordonnée des cations parmi les trois sites cristallographiques permet d'envisager la formation de chaînes magnétiques bimétalliques parallèles à l'axe  $\vec{c}$ . Ce serait ainsi un des premiers exemples de chaîne bimétallique dans des fluorures et plus généralement en chimie du solide.

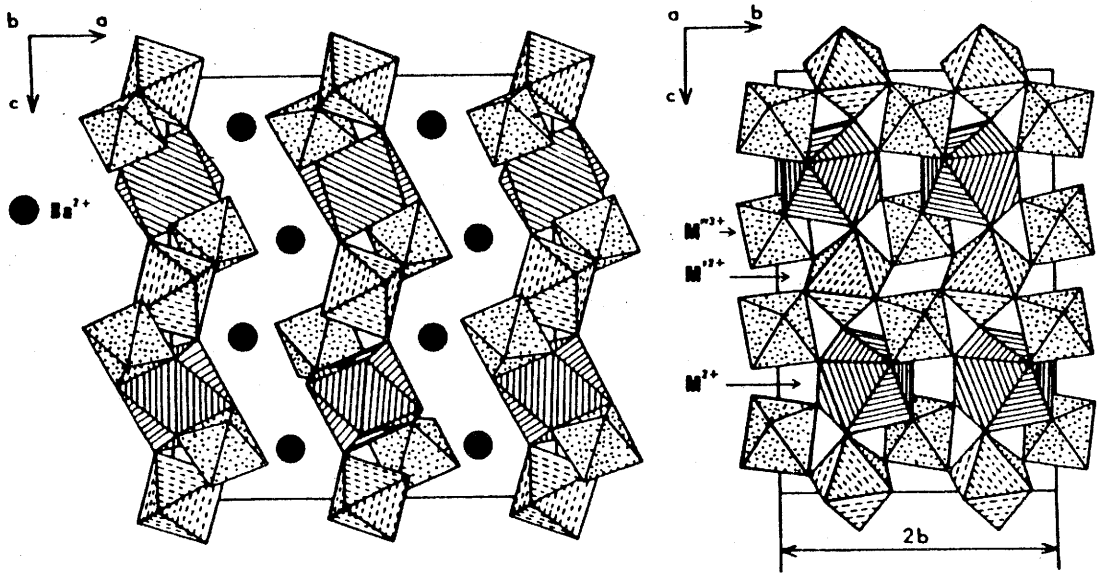


Fig.25 - Représentation schématique de la structure Usovite

### III-1- Préparation et caractérisation

$Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  a été préparé par chauffage à l'état solide de mélanges stoechiométriques de  $BaF_2$ ,  $MnF_2$ ,  $FeF_2$  et  $AlF_3$  dans un tube d'or scellé sous argon sec. La température de préparation a été fixée à  $750^\circ C$  après une montée progressive de  $30^\circ C/h$ . Le palier de température a été maintenu 6 heures. La descente en température est également progressive selon une pente de  $6^\circ C/h$ .  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  se présente sous forme d'une poudre de couleur blanche stable à l'air.

Le spectre X de poudre obtenu à la température ambiante a pu être indexé dans le système monoclinique (groupe spatial C2/c) par isotypie avec celui de  $BaMnAlF_7$  (Tableau VII). L'enregistrement du spectre étalonné avec du silicium a permis de déterminer les paramètres de la maille cristalline :

$$a = 13,648(2)\overset{\circ}{\text{Å}}, b = 5,222(1)\overset{\circ}{\text{Å}}, c = 14,394(2)\overset{\circ}{\text{Å}} \text{ et } \beta = 91,48(2)^\circ$$

La densité mesurée  $d = 4,55 \text{ gr./cm}^3$  correspond à 4 motifs  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  par maille en accord avec la structure de type

Usovite. Le problème qui se pose est de déterminer la répartition du  $Mn^{2+}$  et du  $Fe^{2+}$  parmi les sites  $M^{2+}$  et  $M'^{2+}$  correspondant à la formulation générale  $Ba_2M^{2+}M'^{2+}M''^{3+}F_{14}$ .

Ces deux sites ont respectivement une coordinence de 8 et 6. Il est clair que la détermination de la structure cristalline à partir des rayons X ne permet pas d'atteindre

Tableau VII - Spectre de poudre de  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$

I	$d_{obs.}(\text{Å})$	$d_{cal.}(\text{Å})$	hkl	I	$d_{obs.}(\text{Å})$	$d_{cal.}(\text{Å})$	hkl
6	5,0291	5,0150	$20\bar{2}$	7	2,1862	2,1843	$60\bar{2}$
7	4,8964	4,8877	202			2,1837	315
		4,8767	110			2,1817	$22\bar{3}$
5	4,6310	4,6316	$11\bar{1}$	17	2,1614	2,1656	223
		4,6058	111			2,1599	$11\bar{6}$
21	4,0497	4,0541	$11\bar{2}$	20	2,1145	2,1130	024
		4,0196	112	5	2,0744	2,0732	420
15	3,6085	3,5973	004	4	2,0548	2,0565	$42\bar{1}$
67	3,4358	3,4354	$11\bar{3}$	27	2,0308	2,0285	$51\bar{4}$
		3,4294	310			2,0271	$22\bar{4}$
4	3,3294	3,3215	311	21	1,9884	1,9861	$51\bar{4}$
13	3,2187	3,2163	$20\bar{4}$			1,9860	$40\bar{6}$
100	3,1492	3,1487	204			1,9839	422
27	3,1201	3,1193	$31\bar{2}$	6	1,9439	1,9476	316
18	3,0619	3,0726	312			1,9448	$60\bar{4}$
		3,0517	402	3	1,8717	1,8726	$51\bar{5}$
23	2,9085	2,9077	$11\bar{4}$			1,8689	$22\bar{5}$
16	2,8872	2,8823	114	6	1,7972	1,7986	008
14	2,6121	2,6108	020	7	1,7788	1,7801	$71\bar{2}$
7	2,5077	2,5075	$40\bar{4}$			1,7784	$31\bar{7}$
		2,5066	$31\bar{4}$	7	1,7603	1,7598	712
8	2,4632	2,4685	115	7	1,7134	1,7149	$13\bar{1}$
		2,4585	314			1,7147	620
7	2,4206	2,4183	510			1,7136	131
16	2,3097	2,3158	$22\bar{2}$	7	1,6742	1,6753	$62\bar{2}$
		2,3085	$51\bar{2}$			1,6717	$60\bar{6}$
		2,3029	222	15	1,6225	1,6262	133
		2,2931	023			1,6256	330
10	2,2798	2,2809	$20\bar{6}$			1,6247	$62\bar{3}$
		2,2767	512			1,6228	133
11	2,2476	2,2444	206	11	1,6044	1,6057	$31\bar{8}$
						1,6048	623

L'objectif compte tenu que le manganèse et le fer se suivent dans le tableau périodique des éléments. L'un des moyens pour résoudre le problème a été d'utiliser la spectroscopie Mössbauer sur le  $^{57}\text{Fe}$ . Il est en effet envisageable par cette technique de différencier le ou les sites occupés par le fer.

### III-2- Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  dans  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$  à 293 K est représenté à la figure 26. Il est caractérisé à première vue par un doublet quadrupolaire caractéristique du

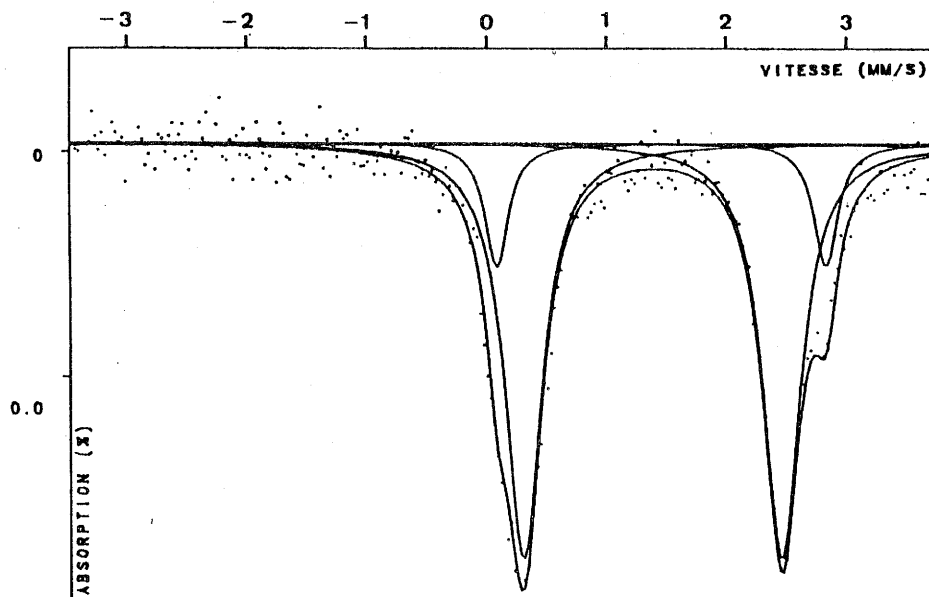


Fig.26 - Spectre Mössbauer de  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$  à 293 K.

fer divalent. En fait une analyse plus approfondie montre qu'il est composé de deux doublets. En effet la déconvolution du spectre n'est possible que selon cette hypothèse. Le rapport des intensités intégrées relatives aux deux doublets est représenté à la figure 26. Le taux d'occupation des sites  $M^{2+}$  et  $M'^{2+}$  par les ions  $Fe^{2+}$  est respectivement de 84,1 % et 15,9 %. Une étude analogue du composé isotype  $Ba_2CdFeAl_2F_{14}$  avait conduit à la même conclusion (9,11). Cependant compte tenu de la différence des rayons ioniques du cadmium et du fer divalent, le taux de désordre est nettement moins important : 94 % du fer divalent occupe le site octaédrique  $M'^{2+}$ . Dans le cas de  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$ , des recuits à plus basse température n'ont pas permis d'améliorer de façon sensible la répartition des cations. Dans le tableau VIII est rassemblé l'ensemble des paramètres Mössbauer de  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$  et de quelques composés fluorés du fer divalent.

Tableau VIII - Paramètres Mössbauer de quelques composés du fer divalent.

Composés	Température (K)	Coordinnence	Déplacement isomérique (mm/s)	Eclatement quadrupolaire (mm/s)
$Ba_2MnFeAl_2F_{14}$	293	6	1,37	2,25
		8	1,45	2,76
$Ba_2FeCdAl_2F_{14}$	T.A.	6	1,26	2,39
		8	-	-
	80	6	1,27	2,68
		8	1,78	2,48
$FeF_2$	298	6	1,26	2,80
		78,2	1,37	2,92
$Rb_2FeF_4$	78	6	1,34	2,80
$KFeF_3$	T.A.	6	1,22	

### III-3- Susceptibilité magnétique - Interprétation

La susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$  a été mesurée entre 1,9 et 300 K (Fig.27). Pour  $T > 50$  K le comportement est paramagnétique avec une loi de Curie-Weiss ( $C_{\text{exp.}} \approx 8,19$ ). Cette valeur est en accord avec celle du  $\text{Mn}^{2+}$  ( $C = 4,37$ ) et du  $\text{Fe}^{2+}$  ( $C = 3,92$ ).

Cependant pour le fer divalent à haut spin, les effets du couplage spin-orbite (1er ordre) et du champ cristallin conduisent à une forte anisotropie qui se traduit par des comportements magnétiques très différents selon les cas considérés. La valeur proposée est donc une valeur moyenne généralement observée pour le  $\text{Fe}^{2+}$ .

Pour  $T < 50$  K les corrélations unidimensionnelles jouent un rôle de plus en plus important. La susceptibilité augmente comme le laisse présager le comportement d'une chaîne ferrimagnétique. Vers  $T = 4$  K, une anomalie est observée qui pourrait correspondre à l'ordre tridimensionnel.

La susceptibilité magnétique a été paramétrée en considérant le modèle d'Heisenberg classique pour une chaîne bimétallique. Dans le modèle il a été tenu compte du désordre cationique sur les deux sites cristallographiques. Toute la théorie a été décrite au chapitre II de la deuxième partie. L'expression de la susceptibilité magnétique à champ nul est :

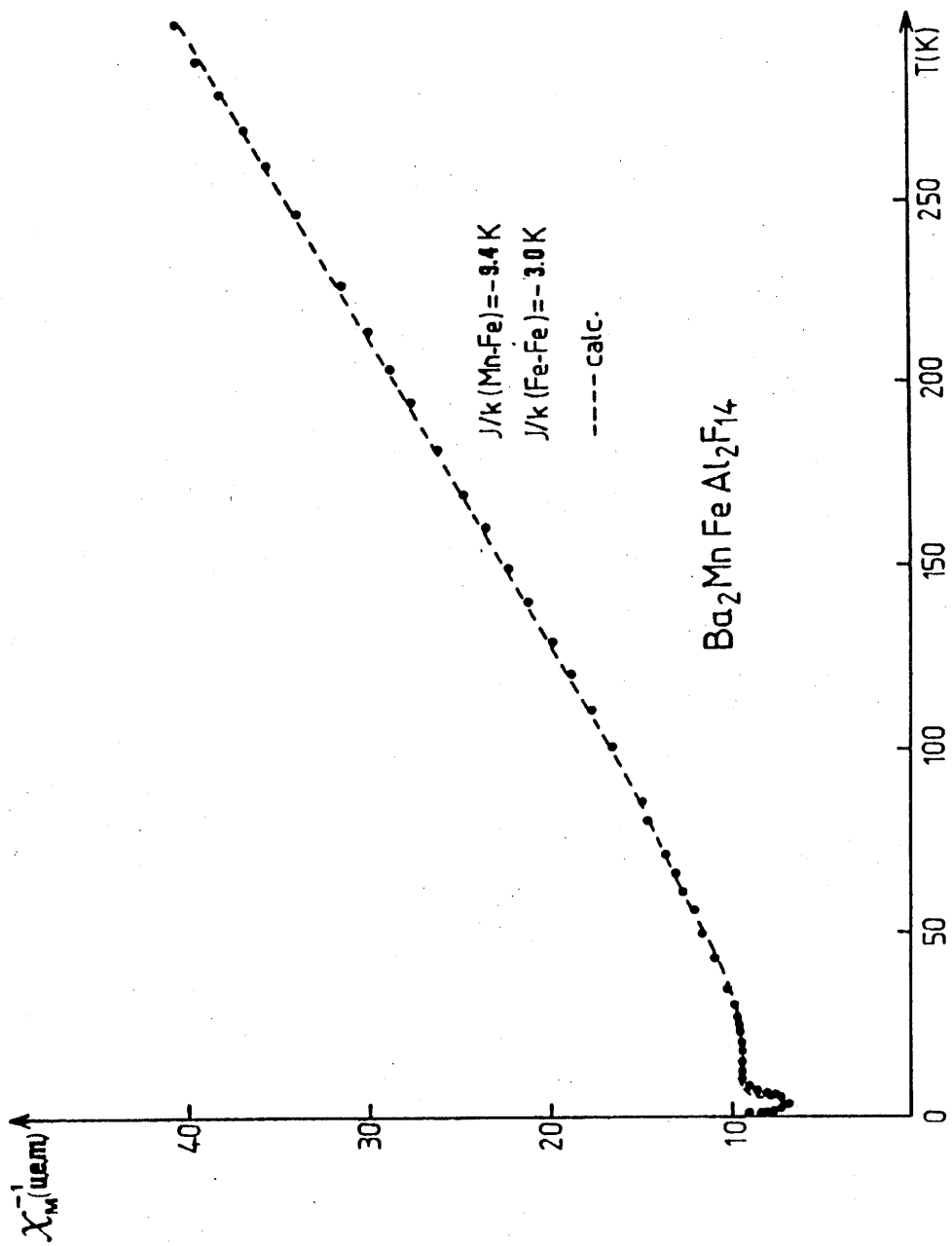


Fig.27 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $Ba_2MnFeAl_2F_{14}$ .



$$\chi = \chi' + \chi''$$

$$\begin{aligned} \text{où } \chi' = & (N\mu_B^2/3kT) \{ g^2 + 2 [ g^2 c(1-c)u_{11} + gGc^2 u_{12} ] \\ & + 2 [ c(u_{11}P + u_{12}P') + Q ] \cdot [ (1-a_{22})u_{11} + a_{12}u_{12} ] \\ & [ (1-a_{11})(1-a_{22}) - a_{12}a_{21} ]^{-1} \\ & + 2 [ (1-c)(u_{12}P + u_{22}P') + Q' ] \cdot [ a_{21}u_{11} + (1-a_{11})u_{12} ] \\ & [ (1-a_{11})(1-a_{22}) - a_{21}a_{12} ]^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } P &= g^2(1-c)^2(1+cu_{11}) + gG(1-c)^3u_{12} \\ P' &= gG(1-c)c(1+cu_{11}) + G^2c(1-c)^2u_{12} \\ Q &= g^2c(1-c)(1+cu_{11}) + gGc(1-c)^2u_{12} \\ Q' &= gG(1-c)^2(1+cu_{11}) + G^2(1-c)^3u_{12} \\ a_{11} &= u_{11}^2c(1-c) + u_{12}^2c^2 \\ a_{12} &= u_{11}u_{12}(1-c)^2 + u_{12}u_{22}c(1-c) \\ a_{21} &= u_{11}u_{12}(1-c)c + u_{12}u_{22}c^2 \\ a_{22} &= u_{12}^2(1-c)^2 + u_{22}^2c(1-c) \end{aligned}$$

$\chi''$  est obtenue à partir de  $\chi'$  par un échange des arguments selon le schéma :

$$\begin{aligned} 1 &\rightarrow 2 \\ 2 &\rightarrow 1 \\ c &\rightarrow (1-c) \\ (1-c) &\rightarrow c \\ g &\rightarrow G \\ G &\rightarrow g \end{aligned}$$

Les  $u_{11}$ ,  $u_{12}$ ,  $u_{21}$ ,  $u_{22}$ ,  $g$  et  $G$  sont définis par les expressions suivantes :

$$u_{11} = \coth A - 1/A$$

$$u_{22} = \coth B - 1/B$$

$$u_{12} = u_{21} = \coth C - 1/C$$

avec

$$A = 6J(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+})/kT$$

$$B = 35 J(\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+})/4kT$$

$$C = \sqrt{210} J(\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+})/2kT ;$$

$$g = \sqrt{6} g(\text{Fe}^{2+})$$

$$G = \sqrt{35} g(\text{Mn}^{2+})/2$$

Le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques a été obtenu pour (Fig.27) :

$$J(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+})/k = - 3,0 \text{ K}$$

$$J(\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+})/k = - 9,4 \text{ K}$$

et

$$g(\text{Fe}^{2+}) = 2,33.$$

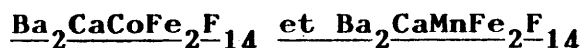
La valeur du paramètre d'échange Mn-Mn a été fixée à  $J(\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+})/k = - 4,8 \text{ K}$  qui est celle obtenue pour  $\text{BaMnAlF}_7$ . Le facteur  $g$  du  $\text{Mn}^{2+}$  n'a pas été affiné, il a été bloqué à  $g = 2$ .

En réalité le modèle proposé est très approximatif du fait qu'à très basse température l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est très anisotrope. Cette anisotropie résulte du couplage spin-orbite et des effets d'abaissement de symétrie du champ

cristallin par rapport à la symétrie cubique. Selon le signe de cette déformation, les moments peuvent être " forcés à évoluer " dans des plans ou selon une direction préférentiels et le modèle d'échange sera alors de type XY ou Ising.

Dans le cas qui nous intéresse, le problème devient extrêmement complexe. Le modèle que nous avons proposé ne constitue en effet qu'un premier pas vers le problème concret. Des essais de remplacement du  $\text{Fe}^{2+}$  par un ion divalent plus isotrope comme  $\text{Ni}^{2+}$  n'ont pas abouti.

#### IV - CHAINES MAGNETIQUES DE FORME LOSANGE : LES COMPOSES



##### IV-1- Préparation et caractérisation

Les conditions et les méthodes de préparation de Ba<sub>2</sub>CaCoFe<sub>2</sub>F<sub>14</sub> et Ba<sub>2</sub>CaMnFe<sub>2</sub>F<sub>14</sub> ont été décrites au chapitre I. Ces phases se présentent sous forme de poudre bien cristallisée, stables à l'air atmosphérique. Des monocristaux de Ba<sub>2</sub>CaCoFe<sub>2</sub>F<sub>14</sub> ont été obtenus par un chauffage à 850°C pendant 2 heures suivi d'un refroidissement lent (5°C/h). Des monocristaux pouvant atteindre une vingtaine de mg ont pu être ainsi obtenus. Ils se présentent sous la forme de blocs de couleur rouge. Leur qualité a été uniquement testée par diffraction X.

Les spectres de diffraction X sur poudre ont été indexés dans le système monoclinique (groupe spatial C2/c) par analogie avec celui de l'Usovite (Tableaux IX et X). Les paramètres cristallins, affinés à partir des spectres étalonnés par du silicium, sont rassemblés au tableau XI.

Tableau IX - Spectre de diffraction X de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$

I	$d_{obs}^{\circ}$ (Å)	$d_{cal}^{\circ}$ (Å)	hkl	I	$d_{obs}^{\circ}$ (Å)	$d_{calc}^{\circ}$ (Å)	hkl
9	6,842	6,861	200	7	2,284	2,287	600
10	5,004	4,997	110	9	2,228	2,226	11 $\bar{6}$
		4,986	202	7	2,210	2,212	116
5	4,741	4,748	11 $\bar{1}$			2,209	51 $\bar{3}$
12	4,154	4,162	11 $\bar{2}$	13	2,176	2,175	024
21	3,713	3,715	004			2,174	513
100	3,480	3,481	310	14	2,062	2,066	224
25	3,297	3,298	204			2,060	514
42	3,234	3,237	204	17	2,028	2,030	40 $\bar{6}$
20	3,171	3,173	31 $\bar{2}$	10	1,920	1,920	22 $\bar{5}$
57	3,133	3,132	312	4	1,861	1,858	008
14	3,089	3,088	402	8	1,798	1,799	317
20	2,995	2,993	114	4	1,779	1,779	712
23	2,970	2,970	114	4	1,741	1,740	620
12	2,684	2,683	020	18	1,702	1,701	62 $\bar{2}$
5	2,639	2,640	021			1,699	60 $\bar{6}$
5	2,562	2,564	11 $\bar{5}$	16	1,667	1,668	133
		2,562	314	9	1,654	1,657	33 $\bar{1}$
8	2,523	2,523	022			1,654	331
9	2,443	2,443	510	8	1,637	1,636	714
3	2,404	2,403	511			1,633	623
4	2,362	2,363	222				
		2,359	023				
6	2,317	2,313	206				

Tableau X - Spectre de diffraction X de  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$

I	$d_{obs}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	hkl	I	$d_{obs}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	hkl
15	5,034	5,028	202	96	2,187	2,190	024
		5,028	110			2,190	513
11	4,779	4,777	111			2,187	602
		4,756	111	22	2,095	2,101	421
15	4,170	4,161	112			2,095	224
15	3,749	3,749	004	25	2,075	2,072	514
9	3,557	3,558	113	27	2,038	2,039	514
100	3,504	3,502	310			2,039	422
7	3,398	3,399	311	50	2,005	2,005	406
36	3,327	3,322	204	10	1,932	1,933	225
40	3,270	3,270	204	7	1,875	1,874	008
30	3,192	3,191	312	9	1,839	1,842	711
24	3,160	3,159	402			1,840	317
		3,154	312			1,840	424
26	3,107	3,111	402	6	1,803	1,806	712
27	3,017	3,016	114	36	1,788	1,790	712
29	2,994	2,995	114	31	1,783	1,784	130
10	2,699	2,699	020			1,779	226
11	2,581	2,584	115	2	1,764	1,768	516
		2,579	314			1,766	226
10	2,540	2,540	314			1,760	118
		2,540	022	5	1,743	1,745	425
7	2,512	2,514	404			1,742	621
		2,514	220	14	1,671	1,676	606
8	2,375	2,378	222			1,676	330
		2,375	023			1,674	802
9	2,333	2,335	206			1,673	714
13	2,299	2,301	600	9	1,636	1,638	332
		2,295	315			1,636	227
14	2,236	2,239	223			1,633	332
		2,231	116	5	1,628	1,629	517
18	2,211	2,212	602			1,629	426

Tableau XI - Paramètres cristallins

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta^\circ$
$\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$	13,725(1)	5,336(1)	14,864(1)	91,28(5)
$\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$	13,806(1)	5,398(1)	14,998(1)	91,15(5)
$\text{Ba}_2\text{CaMgAl}_2\text{F}_{14}$ Usovite	13,565	5,200	14,577	91,50

Dans la structure de l'Usovite, les cations se répartissent dans trois sites cristallographiques indépendants (Fig.28).

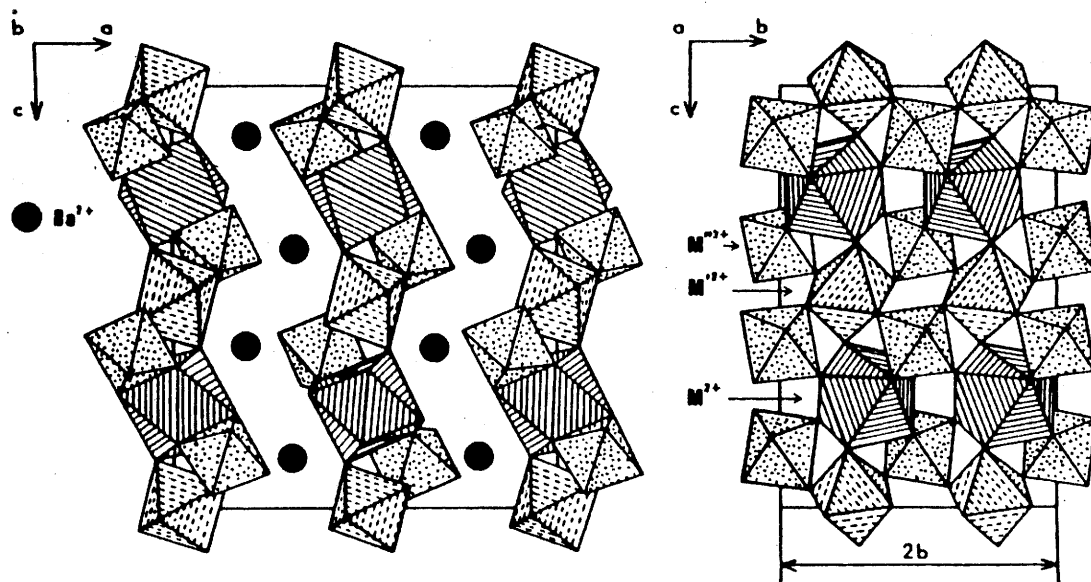


Fig.28 -Représentation schématique de la structure de l'Usovite.

Les cations de grande taille comme  $\text{Ca}^{2+}$  occupent le site de coordinence 8 (position  $\text{M}^{2+}$ ) alors que les autres ions se répartissent dans les positions  $\text{M}'^{2+}$  et  $\text{M}''^{3+}$ . Dans le groupe spatial  $\text{C2/c}$ , ces deux sites correspondent respectivement à des positions 4b et 8f. Pour les phases  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  et  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ , on peut envisager une répartition similaire des cations. Les ions  $\text{Co}^{2+}$  (ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) occuperaient la position  $\text{M}'^{2+}$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  la position  $\text{M}''^{3+}$  et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  la position  $\text{M}^{2+}$ . Dans ce cas il y a formation de chaînes magnétiques polymétalliques isolées les unes des autres. Ces chaînes sont situées dans des plans parallèles à (100) et au sein de ces plans, l'axe principal de la chaîne est parallèle à la direction (010) (Fig.28). Les octaèdres contenant les ions de transition sont liés les uns aux autres par des sommets communs. Chaque octaèdre contenant  $\text{Co}^{2+}$  (ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) est lié à quatre octaèdres relatifs à  $\text{Fe}^{3+}$ . Le motif de base de la chaîne est donc un losange formé de quatre octaèdres contenant alternativement des ions trivalents et divalents. Les noeuds de la chaîne correspondent aux ions divalents.

Afin de confirmer l'hypothèse structurale, une étude par diffraction neutronique a été entreprise sur  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 1,5 et 160 K sur le goniomètre à multidétecteurs DIB de l'I.L.L. ( $\lambda = 2,517 \text{ \AA}$ ). Entre 80 et 160 K, les raies du spectre ont pu être indexées dans le groupe spatial  $\text{C2/c}$  en



accord avec les résultats de diffraction X (Fig.29). L'affinement de la structure réalisé à 80 K grâce à la méthode d'analyse de profil proposée par Rietveld conforme l'ordre cationique envisagé. Les résultats de l'affinement sont reportés au tableau XII et les distances interatomiques au tableau XIII.

#### IV-2- Propriétés magnétiques de $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$

##### IV-2-1- Susceptibilité magnétique sur poudre

Les mesures ont été effectuées entre 1,9 et 300 K sur un magnétomètre SQUID de type S.H.E. La valeur du champ magnétique appliqué a été choisie dans le domaine où l'aimantation est linéaire avec le champ ( $H_{\text{appl.}} = 5 \text{ kG}$ ).

Pour  $T > 100 \text{ K}$ , la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie  $C_{\text{exp.}} = 11,95$  (Fig.30).

Si l'on considère que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont une constante de Curie  $C_{\text{th}} = 4,375$ , on obtient pour celle de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  la valeur 3,20. Cette valeur est en accord avec celles généralement observées pour les composés fluorés dans lesquels l'ion  $\text{Co}^{2+}$  est à haut spin et dans un site octaédrique (138). La variation du produit  $\chi.T$  en fonction de la température est caractéristique de chaînes ferrimagnétiques pour  $T > 30 \text{ K}$  (voir le chapitre III de la

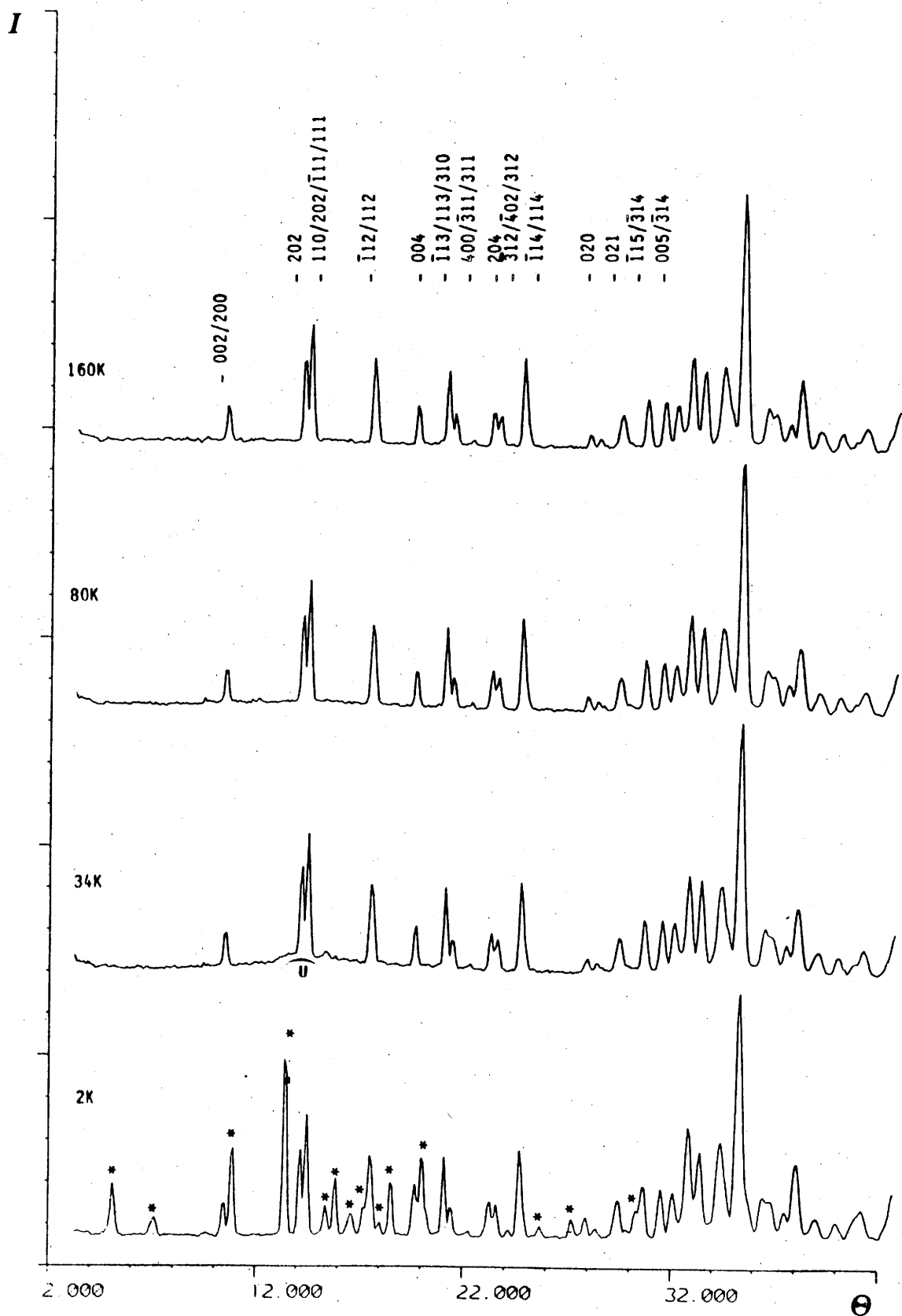


Fig.29 - Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  à diverses températures.

Tableau XII - Données et paramètres cristallographiques de  
Ba<sub>2</sub>CaCoFe<sub>2</sub>F<sub>14</sub>

Groupe spatial C2/c		a = 13,703(1)Å <sup>o</sup>	b = 5,364(1)Å <sup>o</sup>				
		c = 14,883(1)Å <sup>o</sup>	β = 91,31(5)°				
λ = 2,517 Å <sup>o</sup>		q <sub>max</sub> = 3,4 Å <sup>o-1</sup>	Nombre de réflexions		81		
Pics de forme gaussienne			R <sub>w</sub> = 6,6 %				
		-----					
		atome	site	X	Y	Z	B(A) <sup>2</sup>
		-----					
		Ba	8f	,191	,065	,125	,6
		Fe	8f	,387	,491	,125	,8
		Ca	4e	0	,443	1/4	1,7
		Co	4b	0	1/2	0	,6
		F(1)	8f	,172	,202	,282	2,1
		F(2)	8f	,411	,308	,013	1,0
		F(3)	8f	,382	,207	,204	,3
		F(4)	8f	,380	,206	,547	1,3
		F(5)	8f	,512	,427	,660	1,2
		F(6)	8f	,260	,439	,090	,3
		F(7)	8f	,438	,088	,374	,3
		-----					

Tableau XIII - Principales distances interatomiques (Å) dans  
 $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Ba - F(7) = 2,57	Ba - F(6) = 2,88	Ca-F(7)x2 = 2,19	
Ba - F(1) = 2,61	Ba - F(6) = 2,91	Ca-F(3)x2 = 2,24	
Ba - F(5) = 2,63	Ba - F(4) = 2,97	Ca-F(5)x2 = 2,40	
Ba - F(1) = 2,76	Ba - F(4) = 2,99	Ca-F(1)x2 = 2,73	
Ba - F(2) = 2,82	Ba - F(3) = 3,01		
Fe - F(5) = 1,82	Fe - F(2) = 1,97	Co-F(2)x2 = 2,06	
Fe - F(6) = 1,83	Fe - F(1) = 1,97	Co-F(7)x2 = 2,09	
Fe - F(3) = 1,93	Fe - F(4) = 2,00	Co-F(4)x2 = 2,11	

deuxième partie). Le minimum se situe vers 60 K (Fig.30).

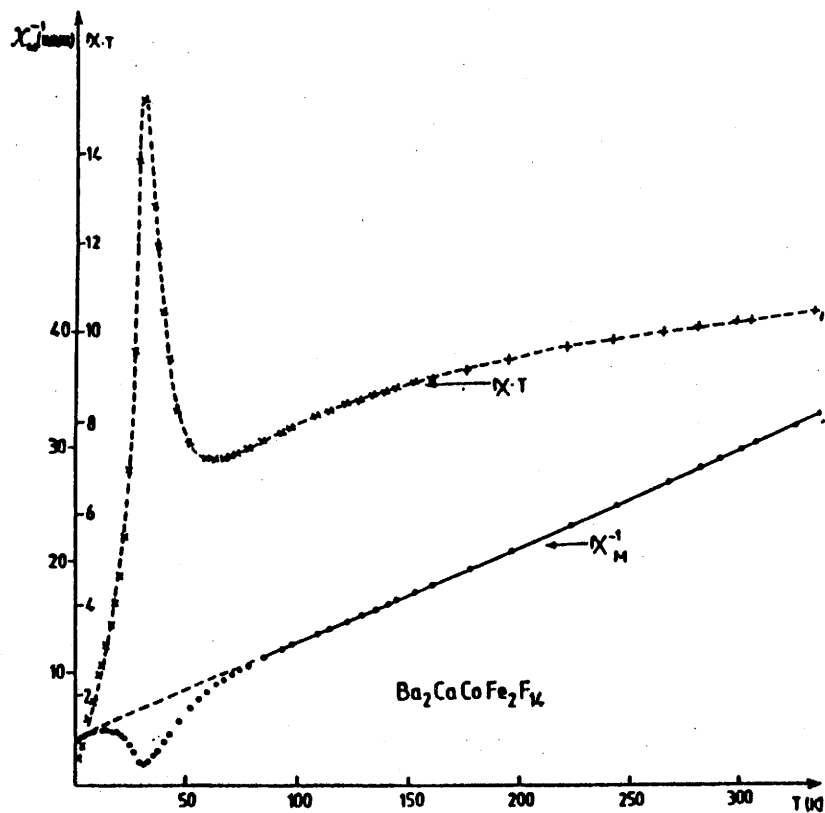


Fig.30 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique sur poudre de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$ .

Pour  $T < 30$  K, la décroissance rapide du produit  $\chi \cdot T$  avec la température résulte des corrélations antiferromagnétiques interchaînes. La température de Néel se situe vers 30 K.

Des mesures d'aimantation sur poudre ( $H_{max} = 60kG$ ) ont permis de mettre en évidence une transition magnétique pour  $T < T_N$  (Fig.31).

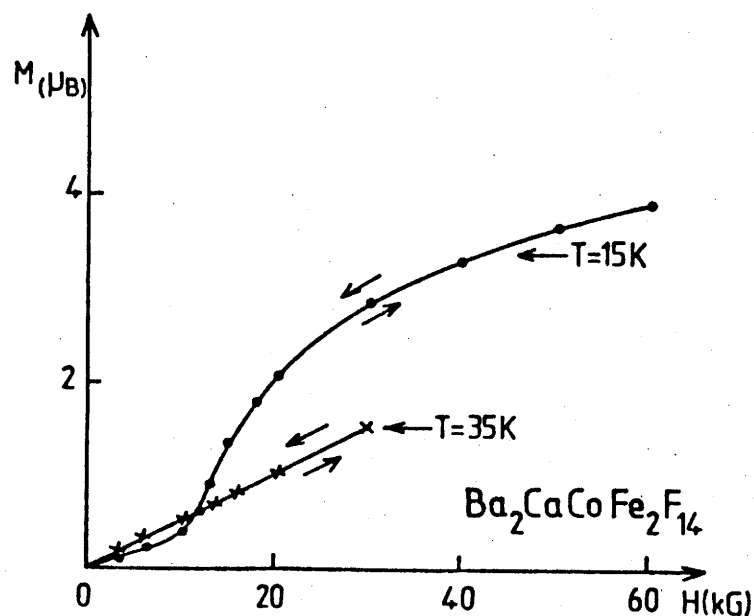


Fig.31 - Aimantation sur poudre de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$ .

Comme il sera montré ultérieurement, par des mesures sur monocristal, cette transition correspond à une transition métamagnétique. Elle résulte de l'anisotropie de l'ion  $Co^{2+}$  en site octaédrique. Avant d'entreprendre l'analyse de cette transition, il était nécessaire de déterminer la structure magnétique dans l'état ordonné.

#### IV-2-2- Structure magnétique

Le thermodiffractogramme de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$  enregistré entre 1,5 et 40 K est donné à la figure 32. A côté des raies nucléaires dont l'intensité est indépendante de la

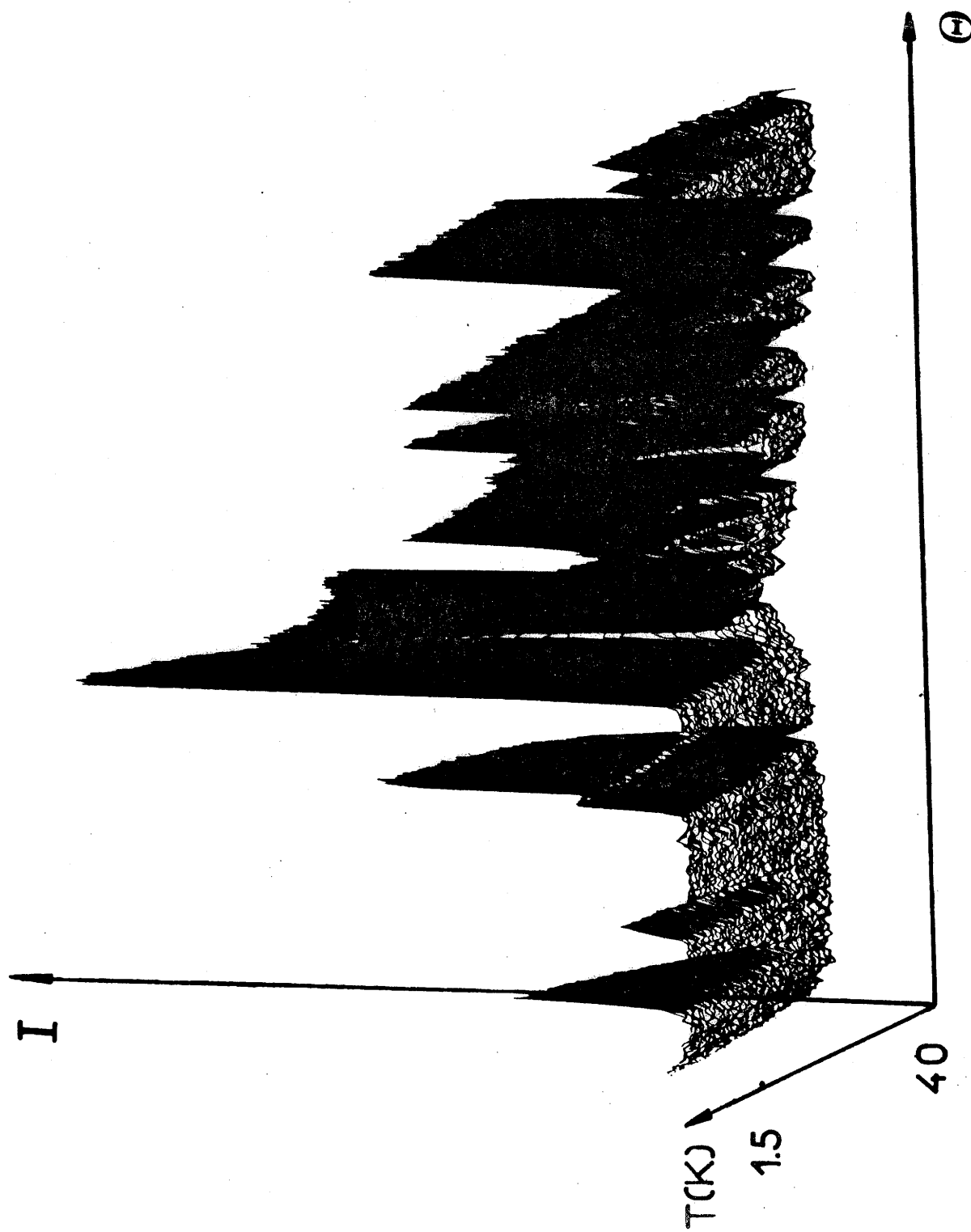


Fig. 32 - Thermodiffractogramme de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$

température, on peut observer des pics de Bragg magnétiques dont l'intensité décroît lorsque la température croît. La disparition de ces raies se situe vers 30 K. La variation thermique de l'intensité de la raie magnétique (010) conduit à  $T_N = 30 \pm 0,5K$  en accord avec les résultats de susceptibilité magnétique (Fig.33).

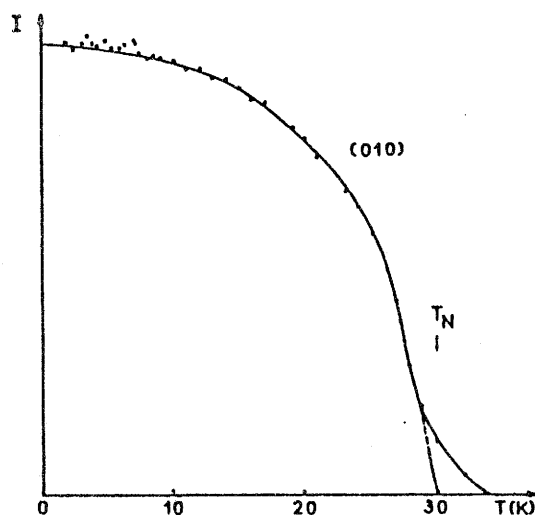


Fig.33 - Variation de l'intensité de la raie magnétique (010) avec la température.

Entre 80 et 33 K, il a été observé une bosse de diffusion centrée à  $q = 2,45 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig.29).  $q = 4 \pi \sin\theta / \lambda$  est le module du vecteur de diffusion. Cette bosse de diffusion, de forme gaussienne, est caractéristique de corrélations magnétiques monodimensionnelles.

L'ensemble des raies magnétiques a pu être indexé dans une maille identique à la maille nucléaire; le vecteur



de propagation de la structure magnétique est  $\mathbf{k} = (0,0,0)$ . La maille magnétique contient huit ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour lesquels il est supposé que les moments magnétiques sont égaux et quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  avec la même hypothèse. Le programme d'affinement de type Rietveld permet d'affiner simultanément les structures nucléaire et magnétique. L'hypothèse colinéaire des moments a été rejetée après un examen systématique de toutes les possibilités. L'affinement à  $T = 2\text{K}$  n'a pu être mené à bien qu'en décrivant les moments par leur arrangement dans l'espace sous la forme :  $\vec{S}_i = (\delta_{ix}S_x, \delta_{iy}S_y, \delta_{iz}S_z)$  et  $\vec{S}_j = (\delta_{jx}S_x, \delta_{jy}S_y, \delta_{jz}S_z)$  pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  respectivement.  $\delta_{i\alpha}$  et  $\delta_{j\alpha}$  désignent les orientations + ou - par rapport aux axes.

Les valeurs affinées des composantes et du module des moments sont données au tableau XIV.

Tableau XIV - Composantes des moments magnétiques

ions	moment en ( $\mu_B$ )			
	$S_x$	$S_y$	$S_z$	S
$\text{Fe}^{3+}$	1,577(130)	1,800(52)	4,244(57)	4,841(69)
$\text{Co}^{2+}$	1,475(170)	1,588(96)	3,660(67)	4,224(85)

La configuration des moments selon la position atomique est donnée dans le tableau XV. Les intensités des raies magnétiques observées et calculées sont rassemblées dans le tableau XVI.

Tableau XV - Configuration et position atomique des moments.

ions	Moments	Position atomique
Fe <sub>1</sub>	S <sub>x</sub> , S <sub>y</sub> , S <sub>z</sub>	x, y, z
Fe <sub>2</sub>	S <sub>x</sub> , -S <sub>y</sub> , S <sub>z</sub>	-x, y, -z+1/2
Fe <sub>3</sub>	S <sub>x</sub> , S <sub>y</sub> , S <sub>z</sub>	-x, -y, -z
Fe <sub>4</sub>	S <sub>x</sub> , -S <sub>y</sub> , S <sub>z</sub>	x, -y, z+1/2
Fe <sub>5</sub>	-S <sub>x</sub> , -S <sub>y</sub> , -S <sub>z</sub>	1/2+x, 1/2+y, z
Fe <sub>6</sub>	-S <sub>x</sub> , S <sub>y</sub> , -S <sub>z</sub>	1/2-x, 1/2+y, -z+1/2
Fe <sub>7</sub>	-S <sub>x</sub> , -S <sub>y</sub> , -S <sub>z</sub>	1/2-x, 1/2-y, 1/2-z
Fe <sub>8</sub>	-S <sub>x</sub> , S <sub>y</sub> , -S <sub>z</sub>	1/2+x, 1/2-y, z+1/2
Co <sub>1</sub>	s <sub>x</sub> , s <sub>y</sub> , s <sub>z</sub>	0 1/2 0
Co <sub>2</sub>	s <sub>x</sub> , -s <sub>y</sub> , s <sub>z</sub>	0 1/2 1/2
Co <sub>3</sub>	-s <sub>x</sub> , -s <sub>y</sub> , -s <sub>z</sub>	1/2 0 0
Co <sub>4</sub>	-s <sub>x</sub> , s <sub>y</sub> , -s <sub>z</sub>	1/2 0 1/2

avec  $x = 0,3827$      $y = 0,4898$      $z = 0,1247$

Tableau XVI- Intensité des raies magnétiques observées et calculées.

h k l	I <sub>m</sub> calc.	I <sub>m</sub> obs.
1 0 0	92012	103069
- 1 0 1	14335	17761
1 0 1	28371	29719
- 1 0 2	160956	159356
1 0 2	550	1310
0 1 0	304275	310958
0 1 1	3524	3339
- 1 0 3	36450	44833
1 0 3	3914	4411
3 0 0	94649	94446
- 3 0 1	30756	26812
0 1 2	22487	25216
3 0 1	1256	1438
2 1 0	45800	44543
- 2 1 1	857	981
2 1 1	17921	18916
- 3 0 2	106111	93870
3 0 2	3944	2360
- 2 1 2	36358	36559
2 1 2	139470	138197
0 1 3	1424	1429
- 1 0 4	26749	30224
1 0 4	527	966
- 3 0 3	2764	2690
3 0 3	2465	3741
- 2 1 3	973	315
2 1 3	8802	7943
0 1 4	10330	10701
- 1 0 5	1289	1951

$$R_n = 2,97 \%$$

$$R_m = 7,45 \%$$

Une représentation spatiale de la structure magnétique est donnée à la figure 34.

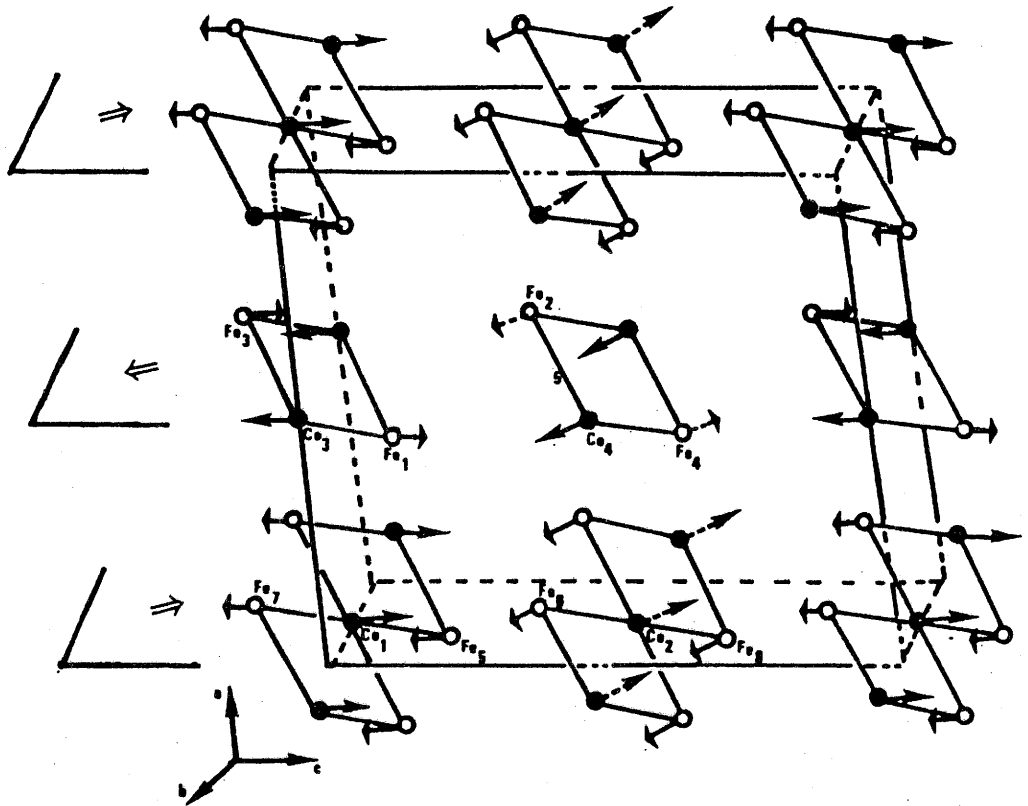


Fig.34 - Structure magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$

Au sein de chaque chaîne les moments sont antiparallèles avec un moment résultant quelconque par rapport aux axes. Cependant la composante la plus grande est selon l'axe  $\vec{c}$  (Tableau XIV). Pour deux chaînes successives dans les feuillets  $[\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}]$  (couple  $\text{Co}_1, \text{Co}_2$  ou  $\text{Co}_3, \text{Co}_4$ ) les moments ne sont pas colinéaires. La résultante est située dans le plan  $ac$ . L'angle par rapport à l'axe  $\vec{c}$  est proche de  $22^\circ$  pour le couple de positions  $\text{Co}_1, \text{Co}_2$ . En

revanche selon l'axe  $\vec{a}$ , le couplage est antiferromagnétique ce qui entraîne que globalement le moment résultant est nul. On peut en conclure que la structure magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  est de type " canting caché " (hidden canting). Pour les structures magnétiques à plus de deux sous-réseaux magnétiques la non-colinéarité des moments n'entraîne pas nécessairement l'existence d'un faible ferromagnétisme (139). Les deux phénomènes physiques qui peuvent entraîner une non-colinéarité des moments magnétiques sont le **couplage antisymétrique** de Dzyaloshinskii-Moriya (140) et la présence **d'une anisotropie locale** différente pour chaque sous-réseau magnétique.

- L'échange antisymétrique ou interaction de Dzyaloshinskii-Moriya résulte de l'effet combiné du couplage spin orbite et de l'interaction d'échange. Il est caractérisé par un vecteur  $d$  qui dépend linéairement de la constante de couplage spin-orbite. Cette interaction ne peut exister que s'il n'y a pas de centre d'inversion entre les ions considérés (139).

- La seconde cause du phénomène peut être l'existence d'une anisotropie locale différente pour les moments appartenant à des sous-réseaux différents. L'anisotropie de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique peut être très importante (141) ce qui fait que l'angle du " canting " peut être grand (142).

Il semblerait que cette dernière explication

puisse être retenue pour  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  pour lequel l'angle est important ( $\approx 44^\circ$ ).

IV-2-3- Transition métamagnétique

Les transitions de phases induites par le champ magnétique pour les systèmes antiferromagnétiques peuvent être classées en deux groupes selon l'importance de l'anisotropie  $H_A$  vis-à-vis du champ d'échange  $H_E$ .

Pour  $H_A \ll H_E$ , le diagramme de phase est représenté à la figure 35a.

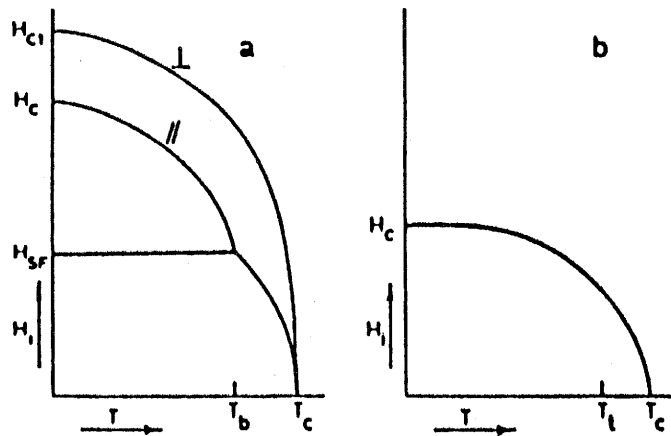


Fig.35 - Diagrammes de phase d'un antiferromagnétique pour:

a)  $H_A \ll H_E$ ,  $H \parallel$  ou  $\perp$  à l'axe facile

b)  $H_A \gg H_E$ .

Supposons que la susceptibilité perpendiculaire soit supérieure à la susceptibilité parallèle comme il est observé pour un antiferromagnétique normal pour  $T < T_c$ . Dans ce cas, le gain en énergie magnétique pour application d'un champ favorise la situation pour laquelle les moments sont perpendiculaires au champ. Si le champ appliqué est parallèle à l'axe facile d'anisotropie, il y aura donc compétition entre cette énergie et l'énergie d'anisotropie qui tend à les maintenir selon l'axe facile. Pour une certaine valeur critique du champ ( $H_{SF}$ ) il y aura donc transition entre ces deux états. Cette transition est appelée transition spin-flop (SF). Dans l'état SF, les moments sont toujours couplés antiferromagnétiquement mais ils sont perpendiculaires au champ. Pour des valeurs plus grandes du champ appliqué, il y aura rotation progressive des moments dans la direction du champ. La saturation est atteinte pour  $H_c$  qui correspond au passage de l'état SF à l'état paramagnétique saturé P. Cette transition est du deuxième ordre alors que la transition spin-flop est du premier ordre pour  $T < T_b$ . Elle correspond à une discontinuité de l'aimantation. Il est évident que lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe facile d'anisotropie, il n'est pas observé de transition spin-flop (Fig. 35).

Par un traitement en champ moyen, les expressions des champs critiques  $H_c$  et  $H_{SF}$  en fonction de  $H_E$  et  $H_A$  ont

été déterminées (139).

Si l'anisotropie est très forte et supérieure à l'énergie d'échange, les moments passent directement de l'état antiferromagnétique AF à l'état paramagnétique saturé P. L'état transitoire SF n'existe plus. La transition AF  $\rightarrow$  P est appelée transition métamagnétique, elle est du premier ordre pour  $T < T_t$  (Fig.35b) (143,144). L'exemple le mieux connu est celui de  $\text{FeCl}_2$  (144).

Les mesures de susceptibilité magnétique sur un monocristal de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  ( $m = 11,68$  mg) ont été faites sur une balance magnétique de type Faraday. Comme le montre la figure 36, l'axe facile est situé dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{b}$  comme le laissait présager la structure magnétique.

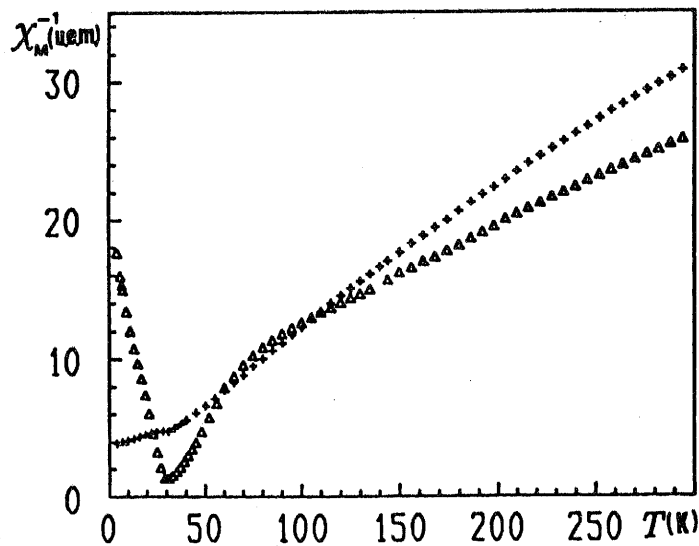


Fig.36 - Variation thermique de  $\chi^{-1} = f(T)$  pour  $H \perp b$  ( $\Delta //$  à l'axe facile;  $+ \perp$  à l'axe facile).



Dans le domaine paramagnétique les points expérimentaux diffèrent selon la direction du champ, ce qui confirme l'anisotropie de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  (anisotropie du facteur  $g$ ). Les mesures d'aimantation selon ces deux directions principales sont représentées à la figure 37. Pour  $H //$  à l'axe facile, la transition de type métamagnétique est observée pour un champ critique de l'ordre de 11 kG. Au fur et à mesure que la température augmente le champ critique évolue et la transition devient de plus en plus étalée comme le prévoit la théorie. La transition disparaît à la température de Néel ( $T_N = 30\text{K}$ ). A  $T = 4,2\text{K}$ , un phénomène de traînage magnétique a été observé. Le cycle d'hystérésis est très marqué à cette température (Fig. 38).

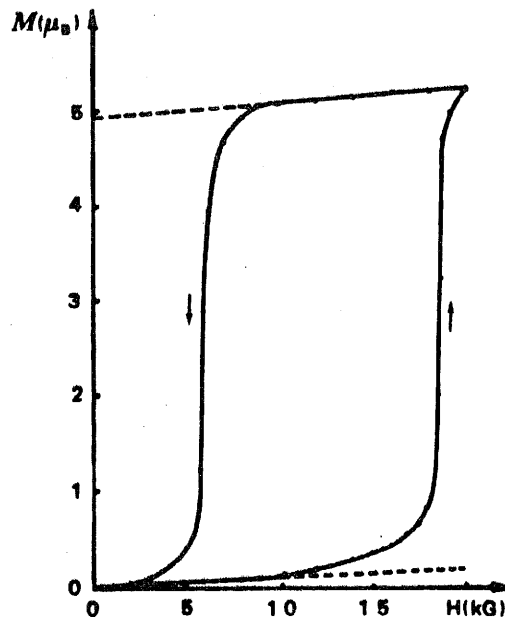


Fig.38 - Cycle d'hystérésis à  $T = 4,2\text{K}$

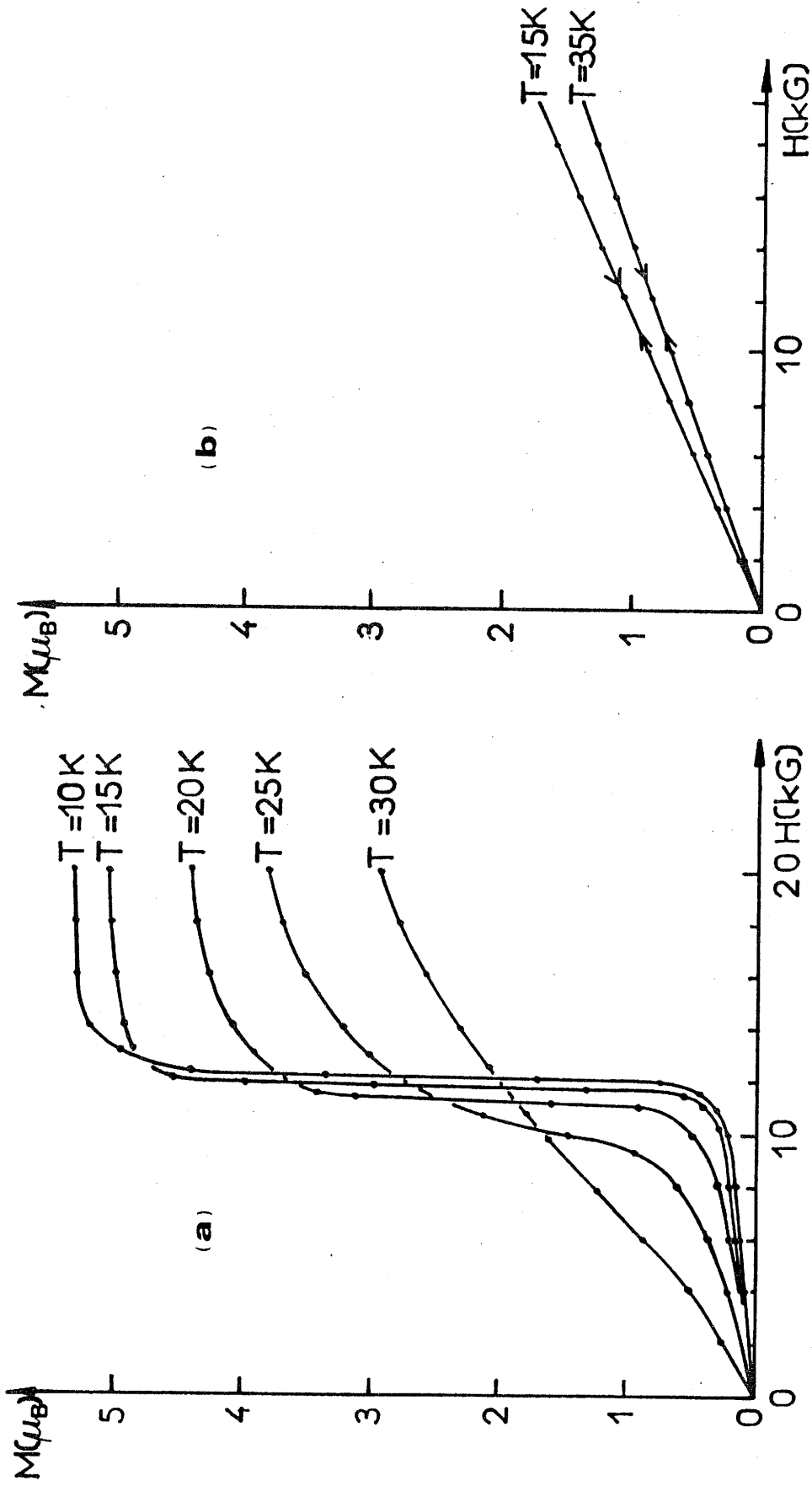


Fig. 37 - Aimantation de  $Ba_2CaCoFe_{214}$  à diverses températures pour

(a)  $H//$  à l'axe facile, (b)  $H\perp$  à l'axe facile

Chaque point expérimental correspond à une mesure après une attente de 30 minutes. L'évolution de l'aimantation à 4,2K en fonction de  $\text{Log}(t)$  ( $t$  en minutes) pour une diminution du champ magnétique de 10 à 5 kG est représentée à la figure 39.

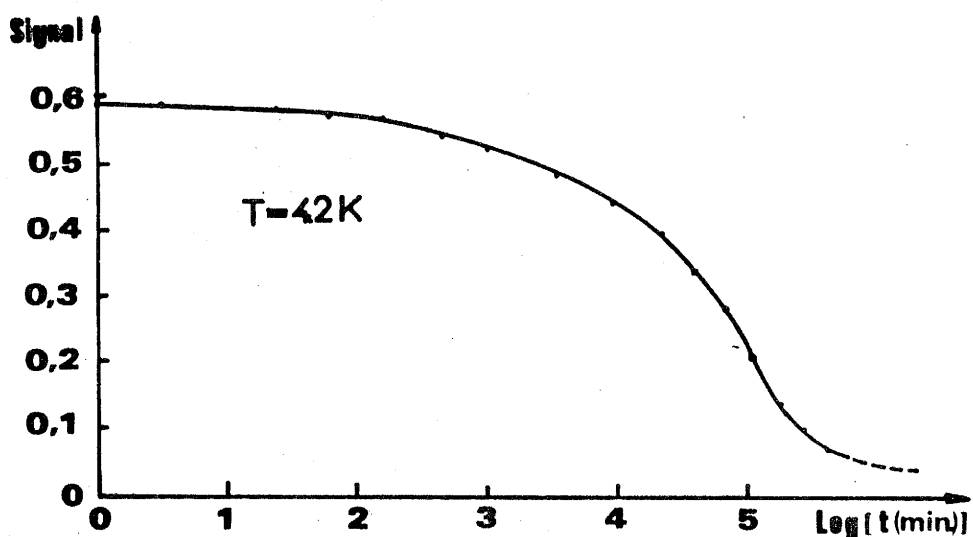


Fig.39 - Evolution du signal en fonction du temps à  $T = 4,2\text{K}$

L'équilibre à cette température ne serait atteint qu'après une attente d'au moins trois heures ! Il semble que dans notre cas, le traînage soit de type diffusif dont l'origine serait la diffusion de défauts cristallins (44).

Le palier d'aimantation, ramené à une mole de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ , correspond à  $5,2 \mu_B$ . Cette valeur est très proche de celle calculée dans l'hypothèse où les moments résultants de chaque feuillet  $[\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}]$  sont parallèles (Fig.34). Le calcul, à partir des résultats de diffraction

neutronique conduit à  $5,1 \mu_B$  (Tableau XIV). La transition observée n'est donc qu'une étape intermédiaire vers la saturation. Cette étape correspond à la " rupture " des interactions entre les feuillets  $[\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}]$ . L'ultime étape serait la saturation des moments au sein de chaque chaîne. Des mesures d'aimantation jusqu'à  $H_{\text{max}} = 60 \text{ kG}$  n'ont pas permis d'observer l'amorce de cette transition. Ce résultat confirme le caractère monodimensionnel de la phase  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  comme il a été observé par diffraction neutronique. Pour  $H$  perpendiculaire à l'axe facile, la variation de l'aimantation est continue comme le prévoit la théorie (Fig.37).

#### IV-3- Propriétés magnétiques de $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$

La susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$  a été mesurée entre 1,9 et 300K (Fig.40).

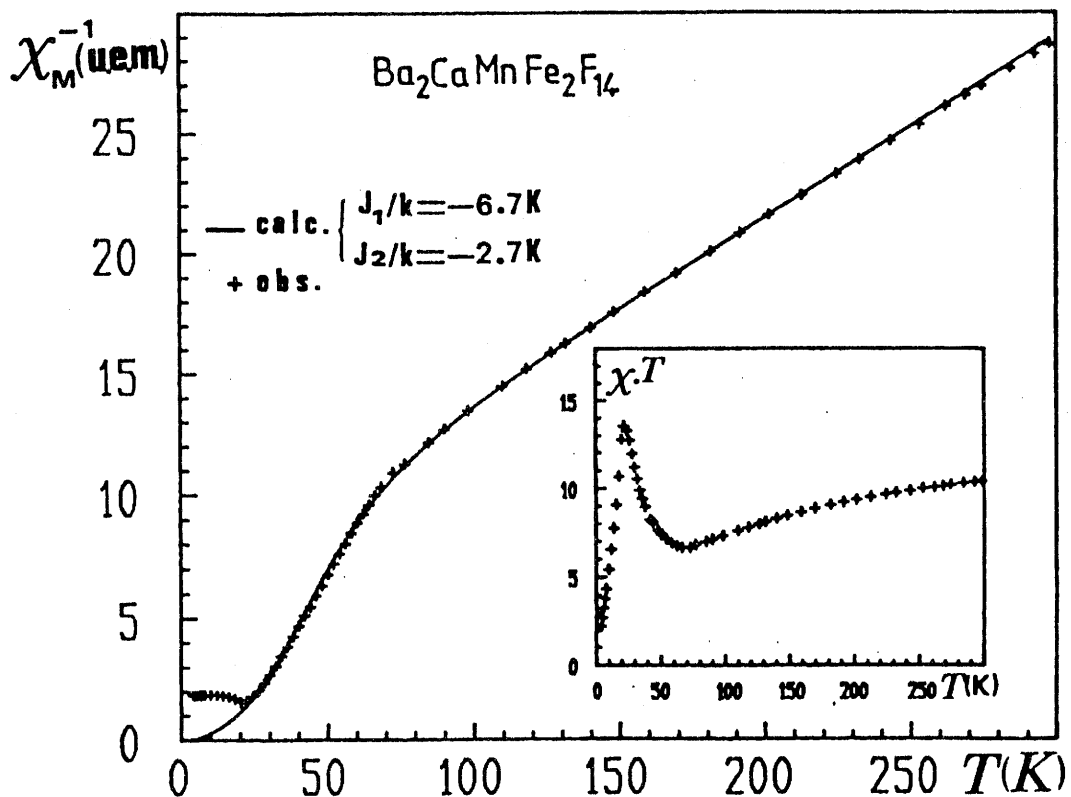


Fig.40 - Susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$

Le comportement magnétique est caractéristique de chaînes ferrimagnétiques avec un minimum du produit  $\chi.T$  vers 65 K et une remontée très marquée lorsque la température décroît. Pour  $T < 22K$ ,  $\chi.T$  décroît lorsque  $T \rightarrow 0K$ . Cette température correspond à la température de Néel comme le montre le thermodiffractogramme neutronique enregistré entre 1,5 et 70K (Fig.41).

Les résultats ont donc une très grande analogie avec ceux obtenus pour la phase  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$ . On peut envisager que les ions de transition forment également des chaînes infinies à base de losanges. En réalité le motif des interactions d'échange entre les ions plus proches voisins est un parallélogramme (Fig.42).

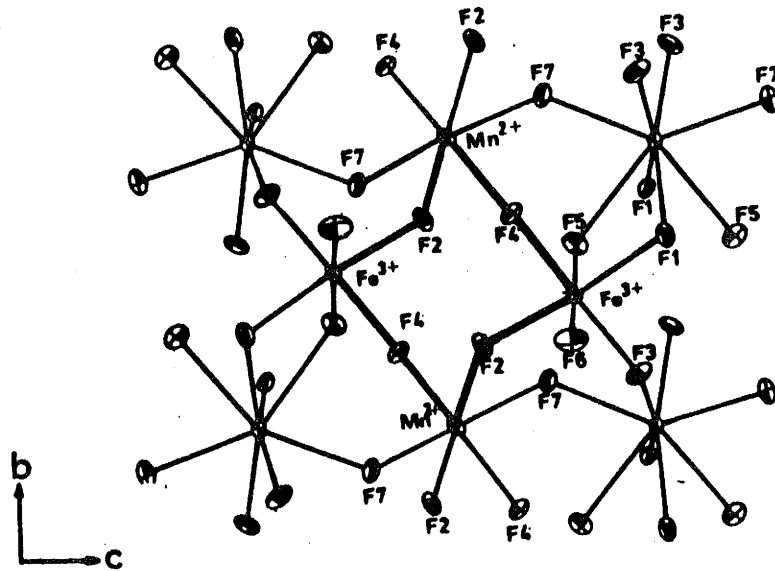


Fig.42 - Motif de base des chaînes infinies dans  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$ .

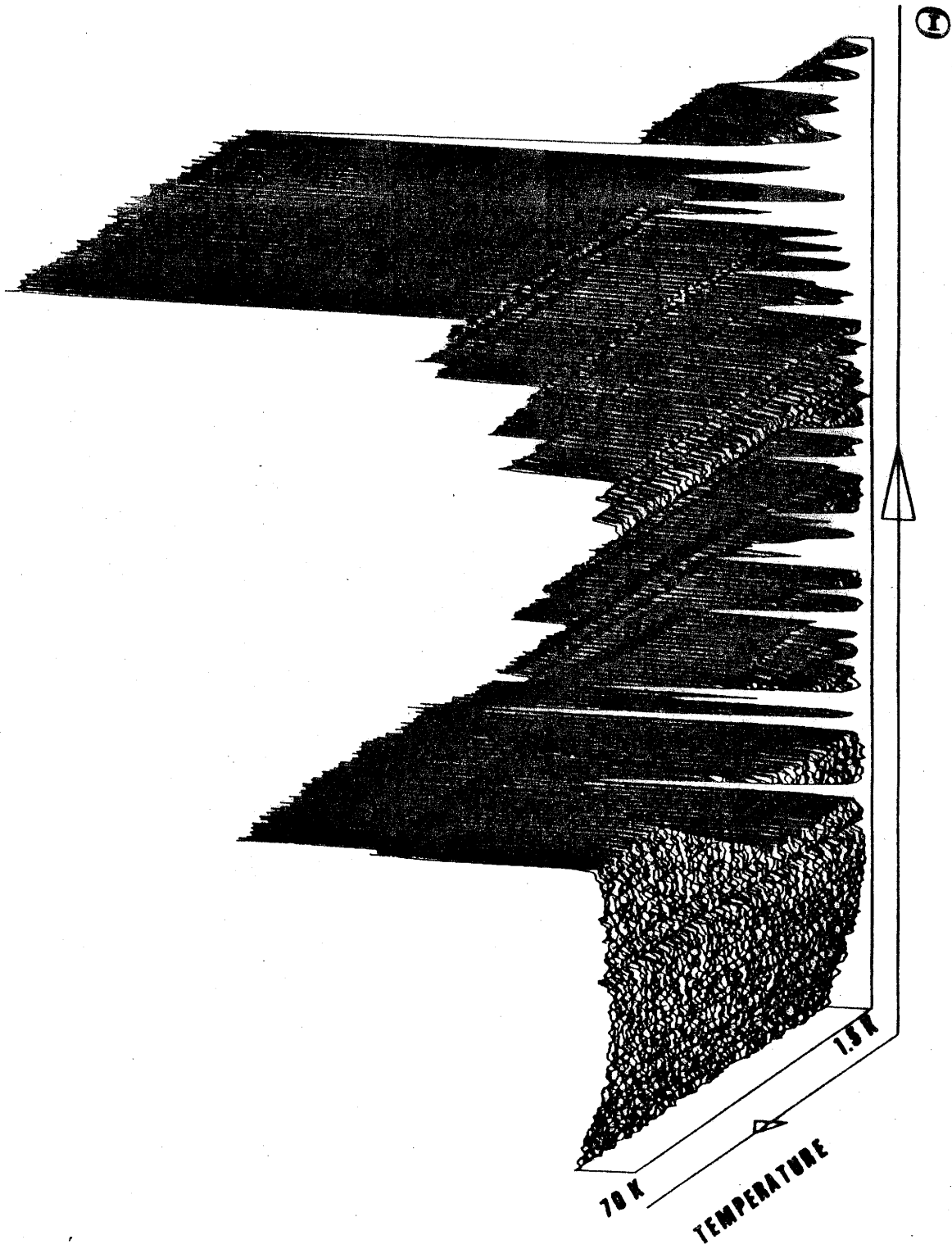


Fig.41 - Thermodiffractogramme de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$

Il y a deux types de distance, le premier correspond à la liaison  $\text{Fe}^{3+}-\text{F}_2-\text{Mn}^{2+}$  et le second à  $\text{Fe}^{3+}-\text{F}_4-\text{Mn}^{2+}$ . Nous avons donc à considérer deux types de paramètres d'échange  $J_1$  et  $J_2$  et un hamiltonien de spin de type Heisenberg compte tenu que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont pour terme fondamental  ${}^6\text{A}_{1g}$ . Le problème du calcul de la susceptibilité a été résolu dans le cas où les spins sont considérés comme des vecteurs classiques (voir chapitre III de la deuxième partie).

Cette hypothèse est parfaitement adaptée à notre cas précis où les spins concernés ont pour valeur  $S = 5/2$ . Il a été de plus considéré que les facteurs  $g$  des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  étaient égaux.

L'expression de la susceptibilité magnétique peut se mettre sous la forme :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \{3+2(R_1+R_2+R_3) [1+(1+R_2+R_3)/(1-R_1)]\}$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $k$  la constante de Boltzman.

Les  $R_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont définis par

$$\begin{aligned} R_1 &= \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{11} \rangle = \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle = W_1/W_0 \\ R_2 &= \langle \vec{S}_{02} \cdot \vec{S}_{11} \rangle = \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}'_{02} \rangle = W_2/W_0 \\ R_3 &= \langle \vec{S}'_{02} \cdot \vec{S}_{11} \rangle = \langle \vec{S}_{01} \cdot \vec{S}_{02} \rangle = W_3/W_0 \end{aligned}$$

$$\text{avec } W_0 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) E_1^2(K_1) E_1^2(K_2)$$

$$W_1 = \sum_{l=0}^{\infty} 2(1+l)E_1(K_1)E_{1+l}(K_1)E_1(K_2)E_{1+l}(K_2)$$

$$W_2 = \sum_{l=0}^{\infty} (1+l)(E_1^2(K_1)E_1(K_2)E_{1+l}(K_2) + E_{1+l}^2(K_1)E_1(K_2)E_{1+l}(K_2))$$

$$W_3 = \sum_{l=0}^{\infty} (1+l)(E_1(K_1)E_{1+l}(K_1)E_1^2(K_2) + E_1(K_1)E_{1+l}(K_1)E_{1+l}^2(K_2))$$

$$K_1 = J_1 S(S+1)/kT \quad K_2 = J_2 S(S+1)/kT \quad \text{et } S = 5/2.$$

$E_l(K_i)$  est une fonction définie par une intégrale du type :

$$E_l(K_i) = 1/2 \int_{-1}^{+1} e^{K_i t} P_l(t) dt \quad \text{où}$$

$P_l(t)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $l$ .

Le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques a été obtenu pour  $J_1/k = -6,7K$  et  $J_2/k = -2,7K$  et  $g = 2$ . La courbe théorique est représentée en trait plein à la figure 40. Il est évident que le modèle ne peut être appliqué pour  $T < T_N$ . Cependant dans le domaine paramagnétique le modèle proposé permet de décrire de façon satisfaisante le comportement magnétique.

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué ( $H_{\text{max.}} = 60 \text{ kG}$ ) est représentée à la figure 43. A très basse température un palier de saturation est observé vers  $5 \mu_B$ .



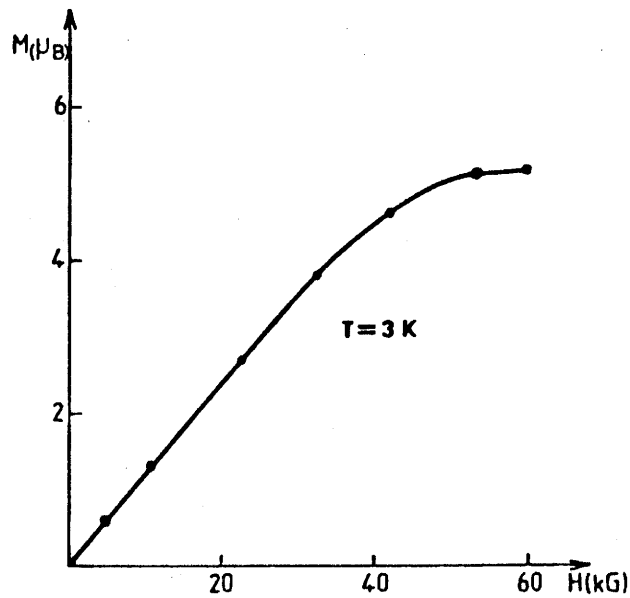


Fig.43 - Aimantation sur poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$

Cette valeur correspond bien à celle du moment résultant de chaque chaîne dans la mesure où les couplages intrachânes sont antiferromagnétiques. Il faut noter également qu'aucune transition de type métamagnétique n'est observée, ce qui apporte une preuve indirecte sur l'origine de cette transition dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

V - TRIMERES HETERONUCLEAIRES, LES COMPOSES  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$  ET  $Ba_2CaCuCr_2F_{14}$

V-1- Préparation et caractérisation

Les méthodes de préparation ont été décrites dans le chapitre I. Les spectres de diffraction X sur poudre ont été indexés par isotypie avec celui de l'Usovite (Tableaux XVII et XVIII). Les paramètres cristallins sont les suivants:

$Ba_2CaCuFe_2F_{14}$	$Ba_2CaCuCr_2F_{14}$
$a = 13,789 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$	$a = 13,781 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$
$b = 5,356 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$	$b = 5,336 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$
$c = 14,838 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$	$c = 14,773 (1) \overset{\circ}{\text{Å}}$
$\beta = 91,03 (5)^\circ$	$\beta = 91,51 (5)^\circ$

L'affinement de la structure nucléaire de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$  a été entrepris à partir du spectre de diffraction neutronique à  $T = 40K$ . Les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  occupent respectivement les positions  $M^{2+}$ ,  $M'^{2+}$  et  $M''^{3+}$  (Fig.28). Les positions atomiques et les principales distances interatomiques sont rassemblées aux tableaux XIX et XX. L'environnement du cuivre est un octaèdre allongé axialement. La plus longue distance correspond à l'atome de fluor noté  $F_{(4)}$  ( $Cu-F_{(4)} = 2,33 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) alors que les deux autres

Tableau XVII - Spectre de poudre de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$

I	$d_{obs.}(\text{Å})$	$d_{cal.}(\text{Å})$	hkl	I	$d_{obs.}(\text{Å})$	$d_{cal.}(\text{Å})$	hkl
6	5,007	5,009	110	6	2,103	2,103	$4\bar{2}1$
5	4,742	4,733	111	16	2,070	2,068	$5\bar{1}4$
9	4,139	4,135	112	7	2,030	2,029	422
10	3,718	3,715	004	4	1,963	1,961	$11\bar{7}$
100	3,491	3,491	310			1,960	$4\bar{2}\bar{3}$
7	3,386	3,383	311	5	1,805	1,805	$20\bar{8}$
11	3,304	3,305	$20\bar{4}$			1,803	$7\bar{1}\bar{2}$
5	3,237	3,234	$204$	6	1,786	1,782	712
15	3,184	3,184	$31\bar{2}$	6	1,711	1,712	425
6	3,094	3,092	402	7	1,674	1,675	$13\bar{3}$
17	2,998	2,998	$11\bar{4}$			1,671	133
12	2,970	2,970	114			1,670	$7\bar{1}\bar{4}$
8	2,689	2,689	020			1,670	330
4	2,566	2,567	$11\bar{5}$	7	1,659	1,661	606
5	2,523	2,519	314			1,661	$33\bar{1}$
4	2,411	2,409	511			1,658	331
7	2,365	2,367	222			1,657	$6\bar{2}\bar{3}$
		2,363	023				
7	2,295	2,295	600				
8	2,228	2,228	$11\bar{6}$				
7	2,213	2,212	116				
17	2,180	2,178	024				
		2,177	513				
		2,176	602				

I	$d_{obs}^{\circ}$ (Å)	$d_{cal}^{\circ}$ (Å)	hkl	I	$d_{obs}^{\circ}$ (Å)	$d_{cal}^{\circ}$ (Å)	hkl
4	6,89	6,89	200			1,950	42 $\bar{3}$
		4,97	110	3	1,950	1,949	11 $\bar{7}$
7	4,97	4,97	202			1,846	710
4	4,70	4,70	111	4	1,846	1,846	008
7	4,11	4,11	112			1,844	42 $\bar{4}$
7	3,69	3,69	004			1,820	31 $\bar{7}$
		3,482	113	3	1,819	1,818	424
100	3,479	3,480	310	3	1,802	1,802	71 $\bar{2}$
5	3,369	3,372	311	5	1,782	1,781	712
12	3,285	3,290	20 $\bar{4}$			1,743	71 $\bar{3}$
4	3,216	3,219	204	3	1,740	1,741	226
15	3,168	3,172	31 $\bar{2}$			1,740	620
5	3,089	3,090	402			1,725	118
9	2,973	2,978	11 $\bar{4}$	3	1,723	1,724	621
8	2,950	2,951	114			1,722	800
6	2,667	2,666	020			1,703	425
3	2,623	2,624	021	4	1,702	1,701	60 $\bar{6}$
		2,558	31 $\bar{4}$			1,701	62 $\bar{2}$
4	2,556	2,552	40 $\bar{4}$			1,661	13 $\bar{3}$
		2,508	022			1,658	133
4	2,505	2,507	314	3	1,658	1,658	330
		2,448	221			1,657	606
4	2,450	2,448	510			1,617	318
2	2,407	2,406	511			1,617	51 $\bar{7}$
4	2,344	2,344	023	4	1,616	1,616	22 $\bar{7}$
		2,299	206			1,614	42 $\bar{6}$
4	2,296	2,296	600			1,614	33 $\bar{2}$
3	2,275	2,274	31 $\bar{5}$			1,577	80 $\bar{4}$
		2,214	11 $\bar{6}$	2	1,576	1,575	33 $\bar{3}$
		2,212	51 $\bar{3}$			1,518	02 $\bar{8}$
10	2,211	2,211	22 $\bar{3}$	3	1,518	1,518	33 $\bar{4}$
		2,209	60 $\bar{2}$			1,516	13 $\bar{5}$
		2,176	60 $\bar{2}$			1,437	821
9	2,176	2,172	513			1,436	2010
4	2,110	2,108	420	3	1,436	1,436	91 $\bar{2}$
4	2,091	2,092	421			1,435	13 $\bar{6}$
12	2,063	2,062	514			1,435	53 $\bar{3}$
		2,019	422			1,434	62 $\bar{6}$
6	2,020	2,019	514			1,408	62 $\bar{6}$
				3	1,408	1,407	71 $\bar{7}$



Tableau XX - Principales distances interatomiques (Å) dans  
 $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Ba - F(7) = 2,70	Ba - F(6) = 2,78	Ca-F(7)x2 = 2,26	
Ba - F(1) = 2,83	Ba - F(6) = 2,90	Ca-F(3)x2 = 2,37	
Ba - F(5) = 2,61	Ba - F(4) = 2,73	Ca-F(5)x2 = 2,37	
Ba - F(1) = 2,80	Ba - F(4) = 2,85	Ca-F(1)x2 = 2,56	
Ba - F(2) = 2,81	Ba - F(3) = 3,00		
Fe - F(5) = 1,88	Fe - F(2) = 1,96	Cu-F(7)x2 = 1,87	
Fe - F(6) = 1,94	Fe - F(1) = 1,99	Cu-F(2)x2 = 2,00	
Fe - F(3) = 1,87	Fe - F(4) = 1,98	Cu-F(4)x2 = 2,33	

distances sont plus courtes ( $\text{Cu-F}_{(2)} = 2,00 \text{ \AA}$  et  $\text{Cu-F}_{(7)} = 1,87 \text{ \AA}$ ). L'effet Jahn-Teller associé à la configuration  $3d^9$  de  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne la localisation de l'électron célibataire sur l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Pour  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  on peut donc penser que les couplages magnétiques prépondérants font intervenir l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . En première approximation, il y a formation de trimères hétéronucléaires  $[\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}]$  isolés sur le plan des couplages magnétiques (Fig.44).

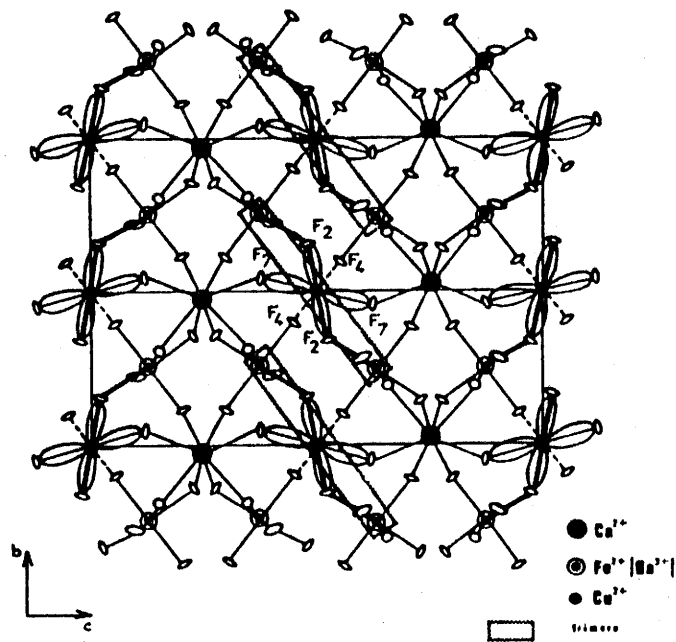


Fig.44 - Trimères  $[\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}]$  dans les plans  $(100)$  de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  sont indiquées.

V-2- Propriétés magnétiques de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$

V-2-1- Susceptibilité magnétique

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$  est donnée à la figure 45.

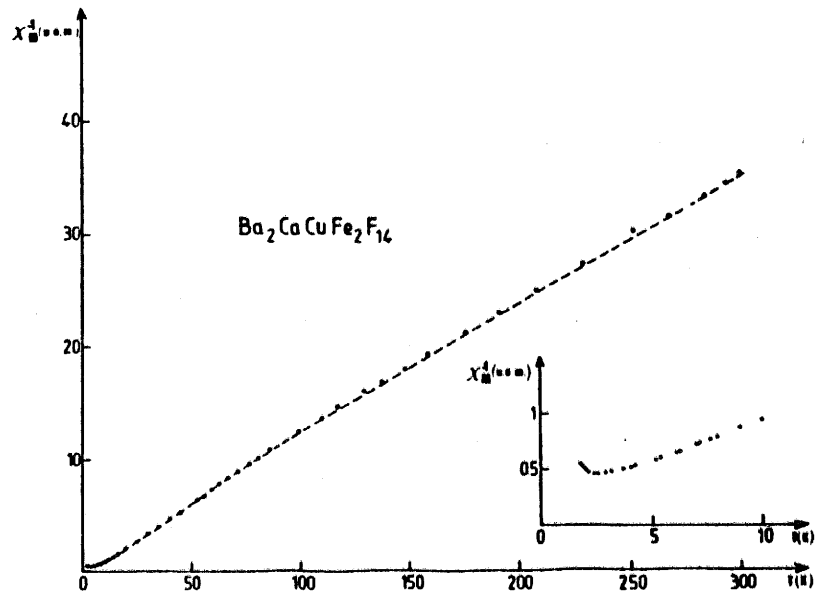


Fig.45 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$ .

$\chi^{-1} = f(T)$  suit une loi de Curie-Weiss à haute température caractéristique d'interactions antiferromagnétiques. Au-dessous de 80 K, un changement de pente est observé; on peut l'attribuer à l'existence de trimères isolés comme on le verra par la suite. A très basse température, il est observé un minimum dans la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$



qui correspond à la température de Néel.

### V-2-2- Diffraction neutronique

Le thermodiffractogramme a été enregistré entre 1,2 et 8 K (Fig.46). La disparition des pics magnétiques se produit à  $T = 2,6$  K ce qui confirme les résultats de susceptibilité magnétique.

L'ordre tridimensionnel se manifeste par deux familles de pics ayant pour vecteurs de propagation  $\vec{Q}_1 = (0, 1/2, 0)$  et  $\vec{Q}_2 = (1/2, 1/2, 0)$ . Au-delà de 12 K, le diagramme est paramagnétique.

### V-2-3- Interprétation des résultats

Considérons le trimère linéaire  $[\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}]$  avec  $S_1 = S_3 = 5/2$  et  $S_2 = 1/2$ . L'hamiltonien d'échange peut être exprimé dans un modèle d'Heisenberg-Dirac-Van-Vleck :

$$H_{\text{éch}} = 2J [ \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \vec{S}_3 ] \quad [ 5-1 ]$$

Si nous posons  $S^* = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$  et  $S = S^* + \vec{S}_2$ , les valeurs propres de  $H_{\text{éch}}$  se mettent sous la forme :

$$E(S^*, S) = -J [ S(S+1) - S^*(S^*+1) ] \quad [ 5-2 ]$$

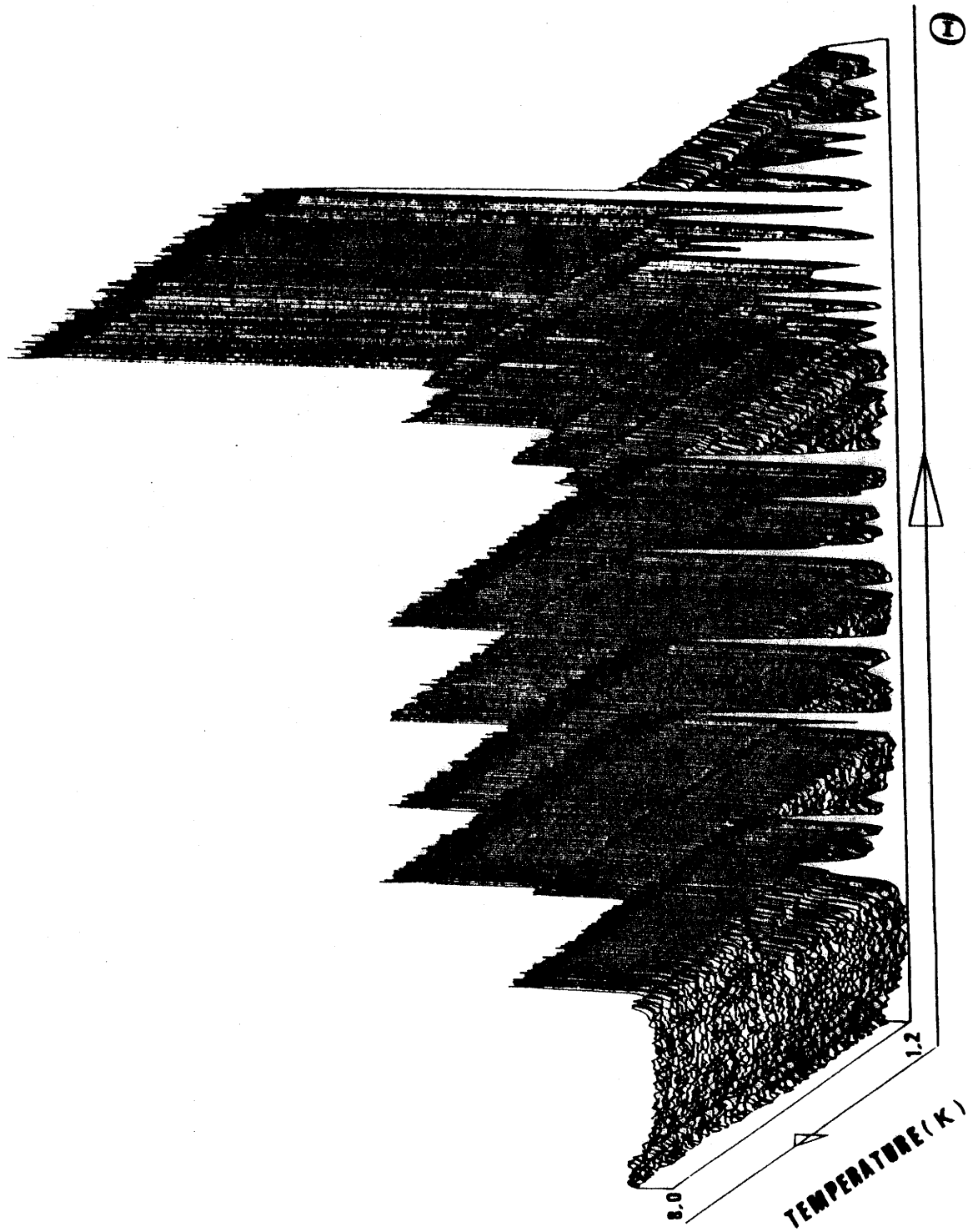


Fig.46 - Thermodiffractogramme neutronique de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$

Pour une interaction antiferromagnétique ( $J < 0$ ), l'état fondamental est  $S = 9/2$ . Les quatre premiers états excités correspondent à une diminution de l'état de spin total du groupement et par conséquent le comportement magnétique sera similaire à celui de trimères isolés à interactions ferromagnétiques (Fig.47).

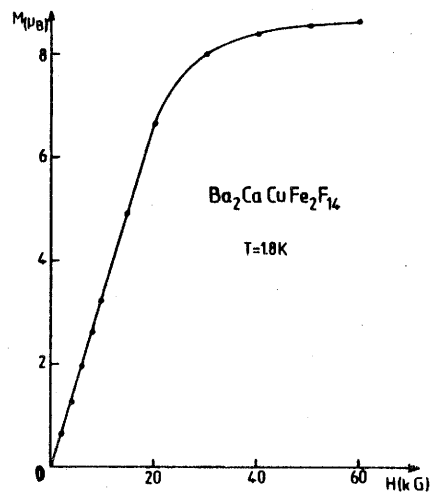
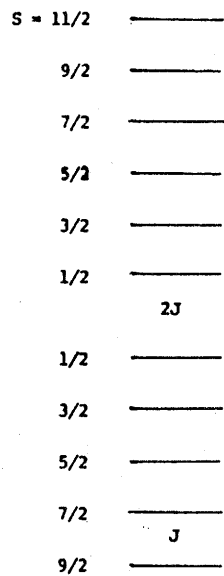


Fig.47 - Niveaux d'énergie

Fig.48- Aimantation de

$\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  à  $T = 1,8\text{K}$

La variation de  $\chi^{-1} = f(T)$  est effectivement caractérisée par une valeur positive de  $\theta_p$  dans le domaine des basses températures (Fig.45). La variation de l'aimantation à  $T = 1,8\text{K}$  confirme également la valeur de l'état de spin du niveau fondamental (Fig.48). A plus haute température,  $\chi^{-1} = f(T)$  suit une loi de type Curie-Weiss avec  $\theta_p$  négatif, illustrant clairement la nature antiferromagnétique des interactions d'échange au sein des

trimères. On peut parler de groupements ferrimagnétiques.

Si les facteurs  $g$  étaient tous égaux, la détermination de la susceptibilité serait immédiate à partir de l'équation de Van Vleck. Il est nécessaire de considérer ici l'anisotropie du facteur  $g$  relatif à  $\text{Cu}^{2+}$  en raison de l'effet Jahn-Teller. Il s'en suit que la matrice correspondante n'est plus diagonale dans la base  $\{S^*, S, M_S\}$ . L'hamiltonien total du système peut se mettre sous la forme:

$$H_T = H_{\text{éch}} - g\mu_B H \left[ \sin \theta \left( \frac{S_1^+ + S_1^- + S_3^+ + S_3^-}{2} \right) + \cos \theta (S_{1z} + S_{3z}) \right] \\ - \mu_B H \left[ g_{2//} \cos \theta S_{2z} + g_{2\perp} \sin \theta \left( \frac{S_2^+ + S_2^-}{2} \right) \right] \quad [5-3]$$

$\theta$  est l'angle entre l'axe  $z$  et la direction du champ magnétique  $H$ . Il est considéré que les facteurs  $g_1$  et  $g_3$  des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont égaux et isotropes ( $g_1 = g_3 = g$ ) et que le tenseur  $g_2$  de  $\text{Cu}^{2+}$  est de symétrie quadratique. L'affinement des résultats expérimentaux sur la base du modèle proposé est donné à la figure 49.

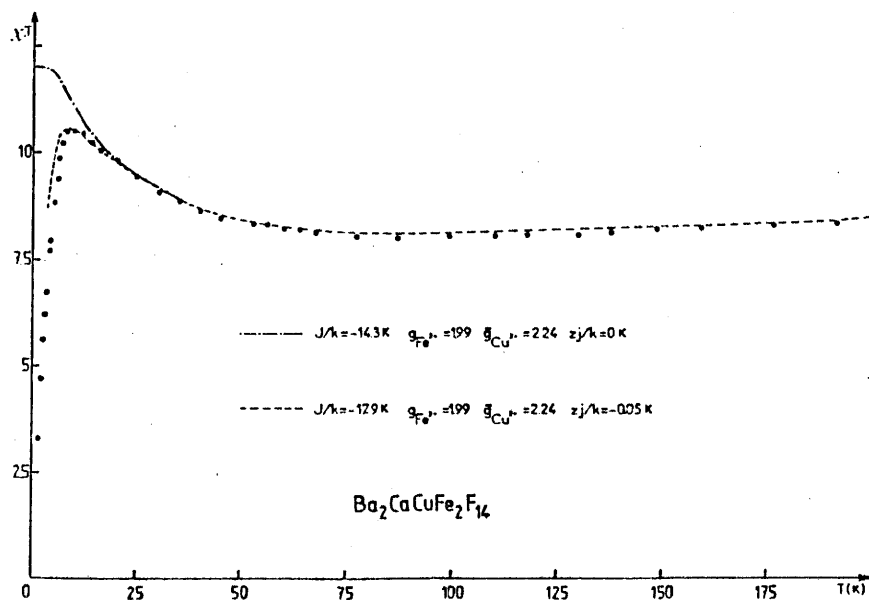


Fig.49- Variation thermique du produit  $\chi.T$ .

Pour les valeurs principales du tenseur  $g_2$  de  $\text{Cu}^{2+}$  nous avons utilisé celles observées expérimentalement dans  $\text{Ba}_2\text{CaCuGa}_2\text{F}_{14}$  ( $g_{2//} = 2,507$ ,  $g_{2\perp} = 2,091$ ), correspondant à une valeur moyenne  $g = 2,24$ . Pour  $\text{Fe}^{3+}$ , nous avons adopté  $g = 1,99$ . Comme le montre la figure 49, le produit  $\chi.T$  passe par un minimum étalé, caractéristique de trimères ferrimagnétiques isolés. A très basse température l'accord entre valeurs expérimentales et calculées n'étant plus satisfaisant, on fait appel à un modèle simple tenant compte des interactions entre groupements et recourant à l'approximation du champ moléculaire :

$$- 2zj \vec{S}_i \vec{S}_j = - 2zj \vec{S}_\theta \langle S_\theta \rangle$$

Ce terme a été ajouté à l'hamiltonien  $H_T$  et l'équation implicite en  $\langle S_\theta \rangle$  a été résolue en utilisant la matrice densité. Les affinements ( $J/k \approx - 17,9\text{K}$ ;  $zj = - 0,05\text{K}$ ) montrent que les interactions entre trimères sont faiblement antiferromagnétiques comme le laissait présager l'existence du minimum dans la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  à  $T = 2,5\text{K}$ .

$\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  constitue, à notre connaissance, l'un des rares exemples de systèmes trinucéaires (ABA) ayant une structure irrégulière des états de spin. L'autre exemple est celui d'un complexe moléculaire constitué de trimères linéaires  $[\text{Mn}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}]$  (145).

### V-3- Propriétés magnétiques de $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$

La variation thermique de  $\chi^{-1} = f(T)$  de  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$  présente de très grandes similitudes avec celle de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  (Fig.50).

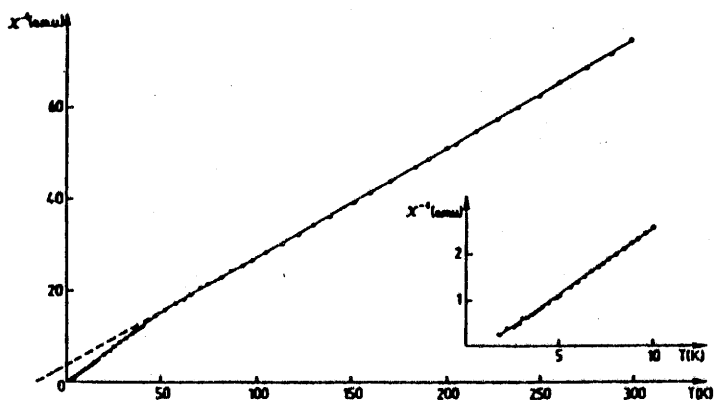


Fig. 50 - Variation thermique de  $\chi^{-1} = f(T)$

Comme précédemment, il est observé deux domaines de linéarité qui résultent de l'existence de trimères linéaires  $[\text{Cr}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}]$ . Dans ce cas l'état fondamental est  $S = 5/2$  comme le confirme des mesures d'aimantation à basse température (fig.51).

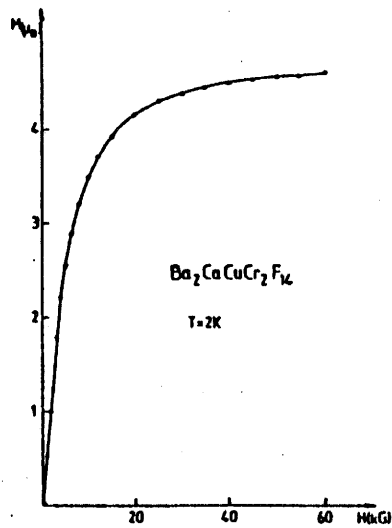


Fig.51 - Aimantation de  $Ba_2CaCuCr_2F_{14}$  à  $T = 2K$ .

Les propriétés magnétiques ont été interprétées à l'aide du même type de raisonnement (eq. 5-3) en considérant  $S_1 = S_3 = 3/2$  et  $S_2 = 1/2$ . Le facteur  $g$  de l'ion  $Cr^{3+}$  a été considéré comme isotrope ( $g_{Cr^{3+}} = 1,97$ ). L'affinement des résultats expérimentaux sur la base de ce modèle est donné à la figure 52.

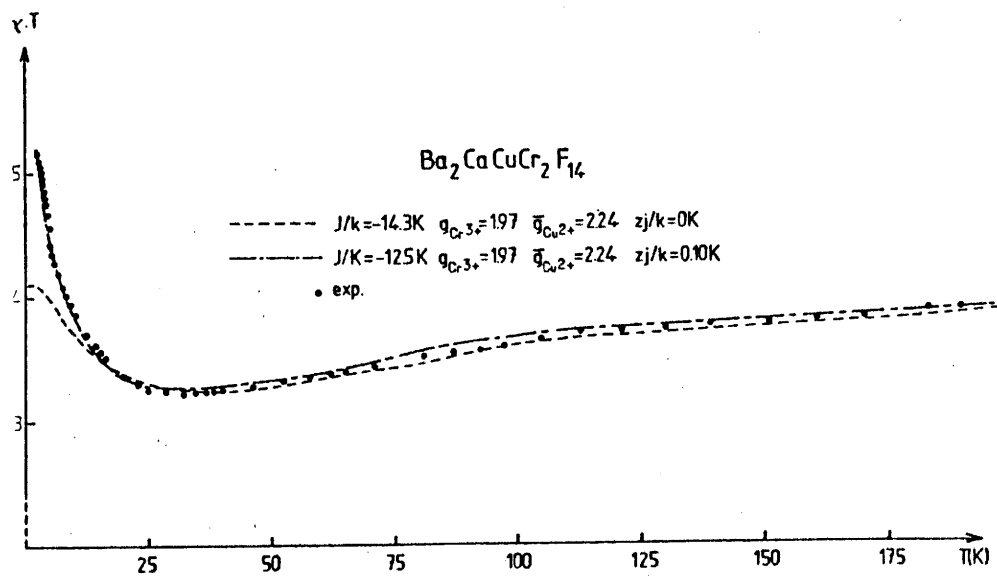


Fig.52 - Variation thermique du produit  $\chi.T$ .

Il apparaît qu'aux très basses températures, on ne peut ignorer les interactions entre trimères afin d'obtenir un affinement satisfaisant. Dans le cas du chrome cette interaction est ferromagnétique alors que pour le fer elle est antiferromagnétique (Fig.49). Il y a donc une très forte augmentation du moment magnétique à basse température.

Il est vraisemblable que les interactions interclusters prépondérantes sont les interactions de superéchange  $J'$  via l'atome de fluor  $F_4$  (Fig.44). Dans ce cas les couplages intertrimères forment des chaînes de forme losange identiques à celles rencontrées dans  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$ . La seule différence est que  $J' \ll J$ . Un moyen de traduire le caractère monodimensionnel des couplages magnétiques est d'appliquer le modèle proposé par Swank et coll. (123)

$$\chi_{C.H.} = \chi_{C.I.} \times \frac{\chi_{T.H.}}{\chi_{T.I.}}$$

Ce modèle n'est valable dans notre cas que si  $J' \ll J$ .  $\chi_{C.H.}$  et  $\chi_{C.I.}$  sont respectivement la susceptibilité de la chaîne dans le modèle d'Heisenberg et d'Ising. De la même façon,  $\chi_{T.H.}$  et  $\chi_{T.I.}$  sont celle du trimère isolé dans le modèle d'Heisenberg et d'Ising. Le modèle a été adapté à notre cas précis et les diverses expressions des susceptibilités sont détaillées dans l'annexe 3.

Le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques a été obtenu pour :



$$\begin{array}{ll} \text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14} & J/k = -18,2\text{K} \text{ et } J'/k = 0,3\text{K} \\ \text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14} & J/k = -13,8\text{K} \text{ et } J'/k = -0,2\text{K}. \end{array}$$

Dans les deux cas les valeurs des facteurs  $g$  n'ont pas été affinées. Elles ont été prises égales à celles utilisées dans le modèle de trimères linéaires. Une valeur positive de  $J'/k$  correspond à un arrangement antiferromagnétique des spins de la chaîne avec un singulet comme état fondamental à 0K. Ceci explique pourquoi nous avons trouvé une valeur négative de  $z_j$  dans la première approche pour  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ . Le cas contraire est observé pour  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$ .

En effet pour le composé  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ , l'interaction d'échange  $J'$  résulte principalement du superéchange entre l'orbitale  $dz^2$  pleine de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et l'orbitale  $eg$  demi-pleine de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . cette interaction par délocalisation est de nature ferromagnétique.

En revanche, pour le composé  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$ , le mécanisme de superéchange par délocalisation met en jeu l'orbitale  $dz^2$  pleine de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et une orbitale vide  $eg$  de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  et dans ce cas le couplage est antiferromagnétique ( $J' < 0$ ) comme il a été observé.

Enfin, il faut remarquer qu'une analyse plus fine des résultats nécessiterait la prise en compte des interactions entre chaînes. Cependant à partir des seuls résultats expérimentaux de mesure sur poudre, il apparaît illusoire d'obtenir une évaluation significative de ces interactions.

**CONCLUSIONS GENERALES**

**BIBLIOGRAPHIE**

**ANNEXES**

## C O N C L U S I O N S   G E N E R A L E S

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail aux propriétés magnétiques de nouveaux fluorures de structure Usovite. Ces composés ont pour formule générale  $Ba_2M^{2+}M'^{2+}M''^{3+}F_{14}$ . Par des substitutions il a été possible de préparer une série de composés isotypes présentant un comportement magnétique de basse dimensionalité.

De nouveaux modèles théoriques ont été envisagés et les expressions de la susceptibilité magnétique à champ nul ont été déterminées sous des formes générales.

Pour les chaînes bimétalliques dans lesquelles il y a un désordre d'occupation des sites, un modèle d'Heisenberg en spin classique a été établi en utilisant une méthode proposée par Thorpe. Les comportements magnétiques ont été étudiés en fonction du taux d'occupation.

Un modèle original en spin classique a été mis en place pour le nouveau type de chaîne de forme losange. L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction des paramètres caractéristiques du motif élémentaire a été étudiée. Des comportements magnétiques très particuliers ont été mis en évidence selon le caractère des interactions d'échange. Une extension du présent modèle à des chaînes d'anneaux a été envisagée.

L'expression de la susceptibilité magnétique a été obtenue dans un modèle d'Ising pour la chaîne de forme losange en tenant compte de l'effet d'éclatement à champ nul.

Ces divers modèles ont été testés expérimentalement par l'étude magnétique de nouveaux composés fluorés de structure Usovite. Ce réseau cristallin apparaît tout particulièrement propice à la formation de ce type de chaînes. Le réseau est constitué de couches ( $\text{CaMgAl}_2\text{F}_{14}$ ) séparées les unes des autres par des atomes de baryum. Au sein d'une couche les cations occupent trois sites cristallographiques différents M, M' et M".

Si les éléments  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}'^{2+}$  sont des ions magnétiques et  $\text{M}''^{3+}$  un ion diamagnétique, il y a formation de chaînes magnétiques. C'est le cas des composés  $\text{BaMnAlF}_7$ ,  $\text{BaMnGaF}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$ . Pour les deux premiers composés les couplages magnétiques sont antiferromagnétiques ( $J/k \approx -5\text{K}$ ). Le modèle utilisé considère des spins classiques mais il tient compte de l'existence de deux sites alternés. La température critique d'ordre tridimensionnel ( $T_C = 1,65\text{K}$ ) a été déterminée par diffraction neutronique pour  $\text{BaMnAlF}_7$  confirmant le fort caractère monodimensionnel des interactions magnétiques. Des corrélations magnétiques de basse dimensionalité (1-d et 2-d) ont été observées au-dessus de 1,7K. Pour  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$ , un désordre d'occupation des sites au sein des chaînes bimétalliques a été mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. Le taux d'occupation a été ainsi estimé. La susceptibilité magnétique a été paramétrée en utilisant un modèle d'Heisenberg en spin classique et tenant compte du désordre

cationique.

Si l'élément  $M^{2+}$  est un cation diamagnétique et  $M'^2$  et  $M''^{3+}$  des ions magnétiques, ces derniers constituent des chaînes complexes de forme losange dans lesquelles les ions ont respectivement deux et quatre proches voisins.

Les composés  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$  et  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$  ont été ainsi étudiés. Le comportement magnétique est caractéristique de chaîne ferrimagnétique avec un minimum de  $\chi.T. = f(T)$ . Dans le cas de  $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$ , un modèle original en spin classique a été mis en place pour ce type de chaîne de forme losange. Les couplages intrachânes ont été évalués, ils sont antiferromagnétiques avec non compensation des moments. Les températures d'ordre tridimensionnel ont été déterminées. Dans le cas de  $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$  la forte anisotropie de l'ion  $Co^{2+}$  en site octaédrique donne lieu à une transition métamagnétique sous champ magnétique. Des mesures sur monocristal ont permis de déterminer la direction de facile aimantation.

Dans la structure cristalline de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$ , il a été montré que l'octaèdre  $CuF_6$  (site  $M'$ ) est très déformé selon un axe. Ceci résulte de l'effet Jahn-Teller de l'ion  $Cu^{2+}$ . Il s'en suit qu'en première approximation le comportement magnétique peut être assimilé à celui de trimères isolés  $[Fe^{3+}-Cu^{2+}-Fe^{3+}]$ . Le modèle correspondant a été mis en place et l'interaction d'échange intratrimère a été déterminée. A basse température les corrélations entre

trimères deviennent prépondérantes et ont été prises en compte dans l'affinement. L'ordre tridimensionnel se manifeste à 2,6K. Entre 2,6 et 12K la diffusion magnétique a un caractère monodimensionnel comme le laissait présager la structure. Au-dessus de 12K le composé est paramagnétique. Le même type de comportement a été observé dans le cas du composé  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$ .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 115, 2, 1959.
- 2 - P.W. ANDERSON, Adv. Solid St. Phys., 14, 99, 1963.
- 3 - L.J. de JONGH et A.R. MIEDEMA, Adv. Phys., 23, 2, 1974.
- 4 - H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUËL et A. de KOZAK,  
J. Sol. State Chem., 39, 345, 1981.
- 5 - A. de KOZAK et M. SAMOUËL, Rev. Chim. Minér., 15, 406,  
1978.
- 6 - J. RAVEZ, R. de PAPE et P. HAGENMULLER, Bull. Soc.  
Chim.Fr., 4375, 1967.
- 7 - H. HOLLER et D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem., 491, 137,  
1982.
- 8 - A.L. LITVIN, A.A. PETRUNINA, S.S. OSTAPENKO et A.S.  
POVARENYYKH, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser.B, 3, 47,  
1980.
- 9 - H. HOLLER, Ph.D. Thesis Univ. of Marburg RFA 1983.
- 10- H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUËL et A. de KOZAK, Rev.  
Chim. Minér., 21, 358, 1984.
- 11- H. HOLLER, J. PEBLER et D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem.,  
522, 189, 1985.
- 12- E.A. BOUDREAUX et L.N. MULAY (éds.) : Theory and  
applications of molecular paramagnetism,  
Wiley-Interscience, New York 1976.

- 13- M. DRILLON et R. GEORGES, J. Chem. Soc. Faraday, 75, 810, 1979.
- 14 - M. DRILLON et R. GEORGES, Phys. Rev., B24, 1278, 1981.
- 15 - J. DARRIET, Interactions magnétiques dans des entités isolées. P8, Galerne 1984.
- 16 - O. KHAN, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 834, 1985.  
Voir aussi dans Structure and Bonding, 68, 1-89, 1987.
- 17 - R.L. CARLIN, Magnetochemistry; Springer-Verlag : Berlin-Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.
- 18 - M. STEINER, J. VILLAIN et C.G. WINDSOR, Adv. Phys., 25, 87, 1976.
- 19 - L. ALCACER (éds) : The physics and chemistry of Low Dimensional Solids; D. Reidel, Dordrecht, 1980.
- 20 - J. BERNASCONI et T. SCHNEIDER (éds) : Physics in one dimension ; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- 21 - J.S. MILLER (éds) : Extended Linear Chain Compounds ; Plenum Press, New York, London, vols. 1,2,3, 1982-1983.
- 22 - D. GATTESCHI, O. KAHN, R.D. WILLETT (éds) : Magneto-structural Correlations in exchange Coupled System, D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- 23 - R.J. BAXTER, Exactly Solved Models in Statistical Mechanics; Academic Press, London, New York, Paris, etc., 1982.



- 24 - C. DOMB, M.S. GREEN (éds) : Phase transition and Critical Phenomena; Ed. Academic, New York, vol. 1 , 1972 .
- 25 - C. DOMB, Adv. Phys., 9, 149, 1960.
- 26 - F. BOERSMA, W.J.M. de JONGH et K. KOPIN, A, Phys Rev., 23, 186, 1981.
- 27 - M.E. FISHER, Am. J. Phys., 32, 343, 1964.
- 28 - H.E. STANLEY, Phys. Rev., 179, 570, 1969.
- 29 - J.C. BONNER, M.E. FISHER, Phys. Rev., 135, 640, 1964.
- 30 - T. de NEEF, Phys. Rev., B13, 4141, 1976.
- 31 - S. KATSURA, Phys. Rev., 127, 1508, 1962.
- 32 - C.J. THOMSON, J. Math. Phys., 9, 241, 1968.
- 33 - M. SUZUKI, B. TSUJIYAMA et S. KATSURA, J. Math. Phys., 8, 124, 1967.
- 34 - C.S. JOYCE, Phys. Rev. Lett., 19, 581, 1967.
- 35 - J.M. LOVELUCK, J. Phys., C12, 4251, 1979.
- 36 - E. ISING, Z. Phys., 31, 253, 1925.
- 37 - C.P. BEAN et al., Phys. Rev., 126, 104, 1962.
- 38 - F.J. DYSON, Comm. Math. Phys., 12, 91 et 212, 1969.
- 39 - P.W. ANDERSON ET G. YUVAL, Phys. Rev. Lett., 23, 89, 1969.
- 40 - J.F. NAGLE et J.C. BONNER, J. Phys., C3, 352, 1970.
- 41 - G. BAKER, Phys. Rev., 122, 1477, 1961.
- 42 - C.J. THOMSON, dans (12), Vol.1.
- 43 - J. KÖTZLER, J. Magn. Magn. Mat., 54-57, 649, 1986.

- 44 - A. HERPIN, Théorie du magnétisme; Press Univ. France, Paris, 1968.
- 45 - M.F. THORPE, J. Phys. (Paris), 36, 1177, 1975.
- 46 - R. COURANT et HILBERT, Methods of Mathematical Physics, Interscience, New York, 1953.
- 47 - L.L. LIU et R.I. JOSEPH, Phys. Rev. Lett., 26, 1378, 1971.
- 48 - M.F. THORPE et M. BLUME, Phys. Rev., B5, 1961, 1972.
- 49 - D.C. MATTIS, The Theory of Magnetism II, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.
- 50 - P. PFEUTY, Ann. Phys., (NY), 57, 79, 1970.
- 51 - R. LIEB et al., Ann. Phys. (NY), 16, 407, 1961.
- 52 - H.A. BETHE, Z. Phys., 57, 105, 1931.
- 53 - L.N. BULAEVSKII, Sov. Phys. J.E.T.P., 16, 685, 1963.
- 54 - HUANG WUQUN et CHEN TIANLUN, Ziran Zazhi, 9, 408, 1986.
- 55 - J.W. LYKLEMA, Phys. Rev. Lett., 49, 88, 1982.
- 56 - J.L. FLECHE, Thèse, Bordeaux I, 1978.
- 57 - J. KONDO et K. YAMAJI, Progr. Theor. Phys., 47, 807, 1972.
- 58 - H.W.J. BLÖTE, J.C. BONNER et J.N. FIELDS, J. Magn. Magn. Mat., 15-18, 405, 1980.
- 59 - M. SUZUKI, Progr. Theor. Phys., 56, 1454, 1976.
- 60 - L.A. TAKHTAJAN, Phys. Lett., 87A, 479, 1982.
- 61 - H.M. BABUJIAN, Phys. Lett., 90A, 479, 1982.
- 62 - YU.V. RAKITIN, Phys. Stat. Sol.(b), 81, 379, 1977.
- 63 - YU.V. RAKITIN, Phys. Stat. Sol.(b), 82, 69, 1977.

- 64 - H.W.J. BLÖTE, *Physica*, 79B, 427, 1975.
- 65 - W.A. SEITZ, *Inter. J. Quant. Chem.*, 7, 647, 1973.
- 66 - G.S. RUSHBROOKE et P.J. WOOD, *Molec. Phys.*, 6, 409, 1963.
- 67 - C.Y. WENG, Thesis, Carnegie-Mellon University, 1968.
- 68 - L. HULTEN, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik*, 26A, 1, 1938.
- 69 - M. TAKAHASHI, *Progr. Theor. Phys.*, 50, 1519, 1973.
- 70 - F.D.M. HALDANE, *Phys. Lett.*, 93A, 464, 1983.
- 71 - F.D.M. HALDANE, *phys. Rev. Lett.*, 50, 1153, 1983.
- 72 - J.B. PARKINSON et J.C. BONNER, *Phys. Rev.*, B32, 4703, 1985.
- 73 - M.P. NIGHTTINGALE et H.W.J. BLÖTE, *Phys. Rev.*, B33, 659, 1986.
- 74 - J.P. RENARD, M. VERDAGUER, L.P. REGNAULT, W.A.C. ERKELENS, J. ROSSAT-MIGNOD et W.G. STIRLING, *Europhysics* (à paraître).
- 75 - Y. IMRY, P. PINCUS et D. SCALAPINO, *Phys. Rev.*, B12, 1978.
- 76 - J.W. STOUT et R.C. CHISHOLM, *J. Chem. Phys.*, 36, 979, 1962.
- 77 - W.E. HATFIELD, *J. Appl. Phys.*, 52, 1985, 1981.
- 78 - M. DRILLON, J.C. GIANDUZZO, R. GEORGES, *Phys. Lett.*, 96A, 41, 1983.
- 79 - M. DRILLON, E. CORONADO, D. BELTRAN, J. CURELY, R. GEORGES, P.R. NUGTEREN, L.J. de JONGH et J.L. GENICON, *J. Magn. Magn. Mat.*, 54-57, 1507, 1986.

- 80 - YU PEI, M. VERDAGUER, O. KHAN, J.S. SLETTEN, J.P. RENARD, *Inorg. Chem.*, 26, 138, 1987.
- 81 - J. SEIDEN, *J. Phys. Lett.*, 44, 947, 1983.
- 82 - YU PEI, O. KHAN, J. SLETTEN, J.P. RENARD, R. GEORGES, J.C. GIANDUZZO, J. CURELY et XU QIANG, *Inorg. Chem.* (à paraître).
- 83 - R. GEORGES, J. CURELY et M. DRILLON, *J. Appl. Phys.*, 58, 914, 1985.
- 84 - J. CURELY, R. GEORGES et M. DRILLON, *Phys. Rev. B* 33, 6243, 1986.
- 85 - M. DRILLON, E. CORONADO, D. BELTRAN et R. GEORGES, *Chem. Phys.*, 79, 449, 1983.
- 86 - A.K. RAGOJOPAL, G.S. GREST, *J. Math. Phys.*, 15, 583, 1976.
- 87 - D. CABIB, S.D. MAHANTI, *Progr. Theor. Phys.*, 51, 1030, 1974.
- 88 - J.E. HIRSCH, J.V. JOSE, *Phys. Rev.*, B22, 5339, 1980.
- 89 - W.C. CLARK, dans (20) page 289.
- 90 - G. THEODOROU, M.H. COHEN, *Phys. Rev. Lett.*, 37, 1014, 1976.
- 91 - M. MILJAK, B. KORIN, J.R. COOPER, K. HOLEZER et A. JANOSSY, *J. Phys. (Paris)*, 41, 639, 1980.
- 92 - L.N. BULAEVSKII, A.V. ZVARYKINA, YU.S. KARIMOV, R.B. LYOBOVSKII et I.F. SHCHEGOLEV, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 62, 725, 1972.  
(*Sov. Phys. JETP*, 35, 394, 1972).

- 93 - G. THEODOROU et M.H. COHEN, Phys. Rev., B19, 1561, 1979.
- 94 - W.G. CLARK et T.C. TIPPIE, Phys. Rev., B20, 1914, 1979.
- 95 - J.E. HIRSCH et J.V. JOSE, J. Phys. C Letts., 13, 253, 1980.
- 96 - Z.G. SOOS et S.R. BONDESON, Solid State Commun., 35, 11, 1980.
- 97 - A. MOSSET, J. GALY, E. CORONADO, M. DRILLON et D. BELTRAN, J. Am. Chem. Soc., 105, 2864, 1984.
- 98 - T. TONEGAWA, H. SHIBA et P. PINCUS, Phys. Rev., B11, 4683, 1975.
- 99 - I. SYOSI, dans (24), Vol.1, Chap.7, p. 270, J.W. ESSAM, ibid, Vol.2, Chap.6, p. 197.
- 100 - S. KATSURA, B. TSUJIYAMA, NBC misc.Publ. n°273, 219, 1965.
- 101 - F. MATSUBARA, K. YOSHIMURA, S. KATSURA, Can. J. Phys., 51, 1053, 1973.
- 102 - F. MATSUBARA, Progr. Theor. Phys., 51, 378, 1974.
- 103 - T. KUDO, F. MATSUBARA, S. KATSURA, Physica, 93A, 255, 1978.
- 104 - T. TONEGAWA, Phys. Rev., B14, 3166, 1976.
- 105 - S. KRZEMINSKI, Phys. Stat. Sol., b89, 651, 1977.
- 106 - P.M. RICHARDS, Phys. Rev., B14, 1239, 1976.

- 107 - J. CURELY, R. GEORGES, J.C. GIANDUZZO, XU QIANG, O. KHAN, U. PEI et J. SLETEN, dans *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*, (Eds.) P. DELHAES et M. DRILLON (à paraître).
- 108 - C. DUPAS, J.P. RENARD, *Physica*, 86-88B, 705, 1977.
- 109 - C. DUPAS, J.P. RENARD, *Phys. Rev.*, B18, 401, 1978.
- 110 - J.C. SCHOUTEN, Thèse, Eindhoven, 1981.
- 111 - P. NOZIERE, *J. Phys. (Paris)*, 37, C1-271, 1976.
- 112 - W. LENZ, *Phys. Z.*, 21, 613, 1920.
- 113 - S.G. BRUSH, *Rev. Mod. Phys.*, 39, 883, 1967.
- 114 - B.M. McCOY, TAI TSUN WU, *The two-dimensional Ising Model* Harvard University press, 1973.
- 115 - B. DAVIES, *J. Stat. Phys.*, 46, 535, 1987.
- 116 - M. HENZEL, *J. Phys.*, A20, 995, 1987.
- 117 - M.E. FISCHER, *Physica*, 26, 618, 1960.
- 118 - M.E. FISCHER, *J. Math. Phys.*, 4, 124, 1963.
- 119 - S. KASURA, *Phys. Rev.*, 127, 1508, 1962.
- 120 - H.A. KRAMERS, G.H. WANNIER, *Phys. Rev.*, 60, 252, 1941.
- 121 - M. SUZUKI, B. TSUJIYAMA, S. KATSURA, *J. Math. Phys.*, 8, 124, 1967.
- 122 - R. GEORGES, J. CURELY et M. DRILLON, *J. Appl. Phys.*, 58(2), 914, 1985.
- 123 - D.D. SWANK, C.P. LANDEE et R.D. WILLETT, *J. Magn. Magn. mat.*, 17, 19, 1980.
- 124 - M. INOUE, M. KUBO, *J. Magn. Res.*, 4, 175, 1971.

- 125 - L. LOZANO et J. GRANNEC, *Inorganic Solid Fluorides*,  
P. Hagenmuller (Ed.), Academic Press, Chap.II, 1985.
- 126 - G.L. SQUIRES, *Introduction to the theory of thermal  
neutron scattering*, Cambridge University press,  
Cambridge, 1978.
- 127 - G.E. BACON, *Neutron diffraction*, Clarendon press,  
Oxford, 1962.
- 128 - J.L. SOUBEYROUX, Thèse, Docteur d'Etat ès Sciences,  
Université de Bordeaux I, 1981.
- 129 - P.J. BROWN, *Physica*, 137B, 31, 1986.
- 130 - R.E. WATSON, A.J. FREEMAN, *Acta Cryst.*, 14, 27, 1961.
- 131 - B.E. WARREN, *Phys. Rev.*, 59, 693, 1941.
- 132 - A.J.C. WILSON, *Acta Cryst.*, 2, 245, 1949.
- 133 - A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 1964.
- 134 - H.M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, 22, 151, 1967.
- 135 - A. de KOZAK, M. SAMOUËL, *Rev. Chim. Miner.*, 18, 255,  
1981.
- 136 - R.J. BIRGENEAU, G. SHIRANE, *Physics today*, 12, 32,  
1978.
- 137 - W.E. HATFIELD, W.E. ESTES, W.E. MARSH, M.W. PICKENS,  
L.W. TER HAAR et R. WELLER, dans (21), page 43.
- 138 - J.M. LONGO, J.A. KAFALAS, J.R.O. CONNOR et J.B.  
GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, 41, 935, 1970.
- 139 - F. KEFFER, *Handbuch der Physik Band XVIII/2*,  
Springer-Verlag, 1966.

- 140 - T. MORIYA, Phys. Rev., 120, 91, 1960.
- 141 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY, Résonance paramagnétique électronique des ions de transition, P.U.F., 1971.
- 142 - D.W. ENGELFRIET, W.L. GROENEVELD, H.A. GROENENDIJK, J.J. SMIT et G.M. NAP, Z. Naturforsch, 35a, 115, 1980.
- 143 - R.B. GRIFFITHS, Phys. Rev. Lett., 24, 715, 1970.
- 144 - E. STRYJEWSKI et N. GIORDANO, Adv. Phys., 26, 487, 1977.
- 145 - Y. PEI, Y. JOURNAUX, O. KHAN, A. DEI et D. GATESHI, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1300, 1986.



A N N E X E I

Dans cette annexe et la prochaine, les égalités sont démontrées en utilisant les propriétés des coefficients de Clebsh-Gordan. Certaines étapes intermédiaires peuvent être trouvées dans les deux volumes " Mécanique Quantique " de Cohen-Tannoudji et coll.

$$\sum_m Y_{1m}(\vec{S}) Y_{1m}^*(\vec{S}) = (4\pi)^{-1/2} (2l+1) Y_{00}(\vec{S}) \quad [ 1 ]$$

Preuve : nous avons :

$$Y_{1m} Y_{1m}^* = \sum_{\lambda=0}^{2l} \frac{(2l+1)}{\sqrt{4\pi(2\lambda+1)}} \langle 1,1;0,0 | \lambda,0 \rangle (-1)^m \langle 1,1;m,-m | \lambda,0 \rangle Y_{\lambda 0}(\vec{S}) \quad [ 2 ]$$

alors

$$\sum_m Y_{1m} Y_{1m}^* = \sum_{\lambda=0}^{2l} \frac{(2l+1) Y_{\lambda 0}(\vec{S})}{\sqrt{4\pi(2\lambda+1)}} \langle 1,1;0,0; | \lambda,0 \rangle \sum_m (-1)^m \langle 1,1;m,-m | \lambda,0 \rangle \quad [ 3 ]$$

or

$$\sum_{m=-1}^1 \langle 1,1;m,-m | J,0 \rangle \langle 1,1;m,-m | 0,0 \rangle = \delta_{J,0} \quad [ 4 ]$$

et

$$\langle 1,1;m,-m | 0,0 \rangle = (-1)^{1-m} (2l+1)^{-1/2} \quad [ 5 ]$$

Nous avons d'après [4] et [5] :

$$\sum_{m=-1}^1 (-1)^m \langle 1, 1; m, -m | \lambda, 0 \rangle = \sqrt{2l+1} (-1)^1 \delta_{\lambda, 0}$$

comme  $\langle 1, 1; 0, 0 | 0, 0 \rangle = (-1)^1 (2l+1)^{-1/2}$

nous avons finalement

$$\sum_m Y_{1m} Y_{1m}^* = \sum_{\lambda=0}^{2l} \frac{2l+1}{\sqrt{4\pi}} \frac{Y_{\lambda 0}(\vec{S})}{\sqrt{2\lambda+1}} \delta_{\lambda 0} = \frac{2l+1}{\sqrt{4\pi}} Y_{00}(\vec{S}) .$$

A N N E X E II

Calcul de  $G_1^\lambda = \sum_m Y_{1+\alpha, m}(\vec{S}) Y_{1, m}^*(\vec{S}) \int d\vec{s} Y_{1m}(\vec{s}) Y_{1+\alpha, m}^*(\vec{s}) Y_{1, 0}(\vec{s})$

D'après les formules

$$\int Y_{11m_1}(\vec{s}) Y_{12m_2}(\vec{s}) Y_{13m_3}(\vec{s}) = (-1)^{m_3} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \langle 1_1, 1_2; 0, 0 | 1_3, 0 \rangle$$

$$\langle 1_1, 1_2; m_1, m_2 | 1_3, -m_3 \rangle$$

et

$$Y_{11m_1}(\vec{S}) Y_{12m_2}(\vec{S}) = \sum_{L=|11-12|}^{11+12} \sum_{m=-L}^L \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} \langle 1_1, 1_2; 00 | L, 0 \rangle$$

$$\langle 1_1, 1_2; m_1, m_2 | L, m \rangle Y_{L, m}(\vec{S})$$

avec  $m = m_1 + m_2$

nous obtenons

$$G_1^\lambda = \sum_{L=\lambda}^{2l+1} \sqrt{\frac{1}{3(2L+1)}} (2l+2\lambda+1)(2l+1) \langle 1, 1+\lambda; 0, 0 | 1, 0 \rangle \langle 1, 1+\lambda; 0, 0 | L, 0 \rangle Y_{L, 0}(\vec{S}) \times \sum_m \langle 1, 1+\lambda; m, -m | 1, 0 \rangle \langle 1, 1+\lambda; m, -m | L, 0 \rangle$$

D'après les propriétés d'orthogonalité des coefficients de

Clebsh-Gordan, on a :

$$\sum_m \langle 1, 1+\lambda; m, -m | 1, 0 \rangle \langle 1, 1+\lambda; m, -m | L, 0 \rangle = (-1)^{\lambda-L} \delta(L, 1).$$

On en déduit :

$$G_1^\lambda = (-1)^{\lambda-1} \frac{(2\lambda+1+2)(2\lambda+1)}{12\pi} \langle 1, 1+\lambda; 0, 0 | 1, 0 \rangle^2 Y_{1,0}(\vec{S})$$

$$\text{or } \langle 1, 1+\lambda; 0, 0 | 1, 0 \rangle = \delta(\lambda, 1) \sqrt{6} \frac{(1+1)(-1)^1}{\sqrt{(2\lambda+3)(2\lambda+2)(2\lambda+1)}}$$

$$\text{Donc } G_1^\lambda = (4\pi)^{-1} (1+1) \delta(\lambda, 1) Y_{1,0}(\vec{S})$$

A N N E X E III

Susceptibilité magnétique de la chaîne de forme losange dans le cas de  $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$  et  $Ba_2CaCuCr_2F_{14}$ .

**Calcul de  $\chi_{C.I.}$**

D'après l'expression [4-37] (chap.IV de la 2ème partie), l'expression de  $\chi_{C.I.}$  est de la forme :

$$\begin{aligned} \chi_{C.I.} = N\mu_B^2 t_1^{-1}(H=0) & \left\{ 2 \sum_{i=1}^{2S} (2S+1-i) [(g^2 i^2 + g_{//}^2/4) \text{ch}(iu) \right. \\ & \left. + g g_{//} i \text{sh}(iu)] + (2S+1) g_{//}^2/4 + \left[ \sum_{i=-2S}^{2S} (2S+1-|i|) (g i \text{sh}(iu) \right. \right. \\ & \left. \left. + g_{//} \text{ch}(iu)/2 \right]^2 \right\} \times \left[ 2 \sum_{i=1}^{2S} \text{ch}(iZ) (2S+1-i) + (2S+1) \right]^{-1} \\ & + g^2 \left[ \sum_{i=-2S}^{2S} (i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{2S-1} \sum_{j=-i}^i (j)^2 \text{ch}((2S-i)Z) \right] \end{aligned}$$

où  $\Sigma^2$  désigne la sommation avec un pas de 2, et

$$t_1^{-1}(H=0) = 2 \left\{ \sum_{i=1}^{2S} (2S+1-i) (\text{ch}(iZ) + \text{ch}(iu) + 2S+1) \right\} .$$

$$u = \beta (J+J')/4$$

$$Z = \beta (J-J')/4 \text{ et}$$

S = spin de l'ion trivalent.

$g_{//}$  est la facteur g parallèle de l'ion  $Cu^{2+}$  et g celui de l'ion trivalent.

**Calcul de  $\chi_{T.I.}$**

Il suffit de poser  $J' = 0$  dans l'expression précédente.

**T A B L E    d e s    M A T I E R E S**

S O M M A I R E

INTRODUCTION

1ère PARTIE

RAPPELS SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'USOVITE  $Ba_2CaMgAl_2F_{14}$

2ème PARTIE

NOUVEAUX TYPES DE SYSTEMES 1-d. ASPECT THEORIQUE

I - RAPPELS SUR LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SYSTEMES  
MAGNETIQUES 1-d MONO- ET BIMETALLIQUES.

I-1- Les chaînes monoatomiques.....	22
I-1-1- Nomenclature .....	22
I-1-2- Modèles classiques.....	25
I-1-3- Modèles quantiques.....	31
I-1-4- Interactions entre chaînes.....	37
I-2 - Les chaînes bimétalliques.....	39

**II- MODELE D'UNE CHAINE BIMETALLIQUE DE SPINS CLASSIQUES  
DESORDONNES**

II-1- Introduction.....	45
II-2- Théorie de Thorpe.....	49
II-3- Mise en place du modèle.....	52
II-4- Discussion.....	60

**III- CHAINE DE FORME LOSANGE DANS LE MODELE D'HEISENBERG**

III-1- Introduction.....	65
III-2- Mise en place du problème.....	66
III-2-1- Hamiltonien.....	66
III-2-2- Fonction de partition.....	67
III-2-3- Fonction de corrélation.....	68
III-2-4- Susceptibilité à champ nul.....	71
III-2-5- Application du modèle.....	76
III-3- Discussion et remarques.....	82

**IV - CHAINE DE FORME LOSANGE DANS LE MODELE DE TYPE ISING**

IV-1 - Introduction.....	86
IV-2 - Mise en place du modèle.....	88
IV-3 - Discussion et remarques.....	93



### 3ème PARTIE

## RESULTATS ET MODELISATION DU COMPORTEMENT MAGNETIQUE 1-d DE FLUORURES DE STRUCTURE USOVITE

### I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1- Produits de départ.....	96
I-2- Méthodes de synthèse.....	96
I-3- Diffraction X.....	97
I-4- Mesures magnétiques.....	98
I-5- Résonance paramagnétique électronique.....	99
I-6- Spectroscopie Mössbauer.....	99
I-7- Spectroscopie neutronique.....	100
I-7-1- Description générale.....	100
I-7-2- Diffusion nucléaire.....	102
I-7-3- Structure magnétique et diffraction magnétique.....	105
I-7-4- Techniques expérimentales.....	108

### II - CHAINES UNIFORMES ANTIFERROMAGNETIQUES : LES COMPOSES

#### BaMnAlF<sub>7</sub> ET BaMnGaF<sub>7</sub>

II-1- Préparation et caractérisation.....	111
II-2- Susceptibilité magnétique.....	114

II-3-	Diffraction neutronique.....	116
II-4-	Interprétation.....	119
<b>III- <u>CHAINES MAGNETIQUES ALTERNEES : LE COMPOSE <math>Ba_2MnFeAl_2F_{14}</math></u></b>		
III-1-	Préparation et caractérisation.....	124
III-2-	Spectroscopie Mössbauer.....	126
III-3-	Susceptibilité magnétique . Interprétation.....	128
<b>IV - <u>CHAINES MAGNETIQUES DE FORME LOSANGE : LES COMPOSES</u></b> <b><u><math>Ba_2CaCoFe_2F_{14}</math> ET <math>Ba_2CaMnFe_2F_{14}</math></u></b>		
IV-1-	Préparation et caractérisation.....	133
IV-2-	Propriétés magnétiques de $Ba_2CaCoFe_2F_{14}$ .....	138
IV-2-1-	Susceptibilité magnétique sur poudre.....	138
IV-2-2-	Structure magnétique.....	143
IV-2-3-	Transition métamagnétique.....	151
IV-3-	Propriétés magnétiques de $Ba_2CaMnFe_2F_{14}$ .....	157
<b>V - <u>TRIMERES HETERONUCLEAIRES : LES COMPOSES <math>Ba_2CaCuFe_2F_{14}</math> ET</u></b> <b><u><math>Ba_2CaCuCr_2F_{14}</math></u></b>		
V-1-	Préparation et caractérisation.....	163
V-2-	Propriétés magnétiques de $Ba_2CaCuFe_2F_{14}$ .....	169
V-2-1-	Susceptibilité magnétique.....	169
V-2-2-	Diffraction neutronique.....	170

V-2-3- Interprétation des résultats.....	170
V-3- Propriétés magnétiques de $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$ .....	175
<b><u>CONCLUSIONS GENERALES</u></b> .....	180
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	184
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	194

LEGENDE DES FIGURES

- Fig.1 - Représentation schématique de la structure Usovite.
- Fig.2 - Chaleur spécifique d'une chaîne infinie antiferromagnétique d'Heisenberg pour différentes valeurs du spin. Les traits en tirés indiquent la prédiction selon la théorie de l'onde de spin quand  $T \rightarrow 0K$  (d'après 22 ).
- Fig.3 - Susceptibilité à champ nul d'une chaîne antiferromagnétique en fonction de différentes valeurs du spin (d'après 22).
- Fig.4 - Diagramme énergétique (schématique) des premiers états excités en fonction du paramètre d'anisotropie  $\lambda$  en modèle XXZ.  
(a) spin demi-entier (b) spin entier (d'après 72 )
- Fig.5 - Diagramme de phase d'une chaîne d'Ising  $(1/2-1)_\infty$  à deux sous-réseaux magnétiques en fonction de l'anisotropie locale (d'après 83 ).
- Fig.6 - Représentation schématique d'une chaîne bimétallique avec  $J_{AB} \neq J_{BA}$ .

Fig.7 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  en fonction de la concentration  $c$ , pour  $g = 1,8$ ,  $G = 2,2$  et  $J_{MM}/k = J_{M'M'}/k = J_{MM'}/k = -1K$   
(a)  $c = 0$ , (b)  $c = 0,25 = 0,75$ , (c)  $c = 0,5$ ; (d)  
 $g = G = 2$ ,  
 $c$  quelconque

Fig.8 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité  $\langle \chi \rangle_p^{-1}$  en fonction de la concentration  $c$ , pour  $g = 1,8$ ,  $G = 2,2$ ,  $j/k = -0,5K$ ,  $\bar{J}/k = -1K$  et  $J/k = -1,5K$  : (a)  $c = 0$ , (b)  $c = 0,25 = 0,75$ ,  
(c)  $c = 0,5$ ; (d) variation thermique de  $\chi^{-1}$  pour  $c = 0,5$ .

Fig.9 - Représentation schématique d'un segment fini d'une chaîne en forme de losange, le segment est limité par le  $i$ -ième et le  $j$ -ième motif.

Fig.10- Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour quelques valeurs de  $r = g_2/g_1 = g_2'/g_1'$  :  $J_1/k = J_3/k = -1K$ ,  $J_2/k = J_4/k = -0,2K$ . La configuration des spins à l'état fondamental est illustrée. La susceptibilité est tracée en unité réduite (voir le texte).

Fig. 11- Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour quelques valeurs de  $r$ , avec  $J_1/k = J_3/k = -1K$ ,  $J_2/k = J_4/k = 0,2K$ . La configuration des spins à  $0K$  est illustrée.

Fig.12 - Comportement magnétique d'une chaîne de forme losange pour  $J_1/k = J_3/k = -1K$  en fonction de  $J_2/k = J_4/k$  pour  $r = 1$ .

Fig.13 - Variation thermique du produit  $\chi_n.T$  d'une chaîne de forme losange régulière pour quelques valeurs de  $r$  avec  $J_1/k = J_2/k = J_3/k = J_4/k = -1K$ .

Fig.14 - Comportement magnétique d'une chaîne de type "peigne" ( $J_1/k = J_2/k = -1K$ ,  $J_4/k = 0K$ ) pour quelques valeurs de  $J_3/k$ . La configuration des spins à  $T = 0K$  est représentée.

Fig.15 - Comportement magnétique d'une chaîne bimétallique non compensée avec deux types d'interactions d'échange alternées pour quelques valeurs de  $J_2/J_1$  ( $J_1/k = -1K$ ,  $J_3/k = J_4/k = 0K$ ;  $g_1 = 2,2$ ,  $g_2 = 1,8$  et  $g_2' = 0$ ) (a)  $J_2/J_1 < 0$ , (b)  $J_2/J_1 > 0$ .

Fig.16 - Chaîne d'anneaux. Chaque anneau comporte sept ions.

Fig.17 - Représentation schématique de la chaîne de losanges.

Fig.18 - Profil de la raie de Warren (131).

Fig.19 - Vue schématique du diffractomètre D1B.

Fig.20 - Représentation schématique de la structure Usovite.

Fig.21 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{BaMnGaF}_7$ .

Fig.22 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{BaMnAlF}_7$ .

Fig.23 - Thermodiffractogramme de  $\text{BaMnAlF}_7$ .

Fig.24 - Diffractogrammes de  $\text{BaMnAlF}_7$  à diverses températures.

Fig.25 - Représentation schématique de la structure Usovite.

Fig.26 - Spectre Mössbauer de  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$  à 293 K.

Fig.27 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$ .

Fig. 28 - Représentation schématique de la structure de l'Usovite.

Fig.29 - Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  à diverses températures.

Fig.30 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique sur poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.31 - Aimantation sur poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.32 - Thermodiffractogramme de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.33 - Variation thermique de l'intensité intégrée de la raie (010).

Fig.34 - Structure magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.35 - Diagrammes de phases d'un antiferromagnétique

a)  $H_A \ll H_E$   $H //$  ou  $H \perp$  à l'axe facile

b)  $H_A \gg H_E$ .

Fig.36 - Variation thermique de  $\chi^{-1} = f(T)$  pour  $H \perp \vec{b}$  ( $\Delta //$  à l'axe facile,  $+ \perp$  à l'axe facile).



Fig.37 - Aimantation de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$  à diverses températures pour a)  $H//$  à l'axe facile, b)  $H \perp$  à l'axe facile.

Fig.38 - Cycle d'hystérésis à  $T = 4,2\text{K}$ .

Fig.39 - Evolution du signal en fonction du temps à  $T = 4,2\text{K}$ .

Fig.40 - Susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.41 - Thermodiffractogramme neutronique de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.42 - Motif de base des chaînes infinies dans la phase  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.43 - Aimantation sur poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.44 - Trimères  $[\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}]$  dans le plan (100) de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ . Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  sont indiquées.

Fig.45 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.46 - Thermodiffractogramme neutronique de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.47 - Niveaux d'énergie.

Fig.48 - Aimantation de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$  à  $T = 1,8\text{K}$ .

Fig.49 - Variation thermique du produit  $\chi.T$ .

Fig.50 - Variation thermique de  $\chi^{-1} = f(T)$  pour  
 $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Fig.51 - Aimantation de  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$  à  $T = 2\text{K}$ .

Fig.52 - Variation thermique du produit  $\chi.T$ .

LEGENDE DES TABLEAUX

Tableau I - Paramètres cristallins de certaines phases de type Usovite (d'après 11).

Tableau II - Nomenclature de différents modèles.

Tableau III- Conditions thermiques de préparation.

Tableau IV - Paramètres utilisés en diffraction neutronique (extrait de la réf. 128).

Tableau V - Données et paramètres cristallographiques de  $\text{BaMnAlF}_7$ .

Tableau VI - Principales distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{BaMnAlF}_7$ .

Tableau VII- Spectre de poudre de  $\text{Ba}_2\text{MnFeAl}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau VIII- Paramètres Mössbauer de quelques composés du fer divalent.

Tableau IX - Spectre de diffraction X de  $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau X - Spectre de diffraction X de  $\text{Ba}_2\text{CaMnFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XI - Paramètres cristallins.

Tableau XII - Données et paramètres cristallographiques de  
 $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XIII- Principales distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  
 $\text{Ba}_2\text{CaCoFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XIV - Composantes des moments magnétiques.

Tableau XV - Configuration et position atomique des  
moments.

Tableau XVI - Intensités des raies magnétiques observées et  
calculées.

Tableau XVII- Spectre de poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XVIII- Spectre de poudre de  $\text{Ba}_2\text{CaCuCr}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XIX - Positions atomiques dans  $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Tableau XX - Principales distances interatomiques dans  
 $\text{Ba}_2\text{CaCuFe}_2\text{F}_{14}$ .

Vu et approuvé

TALENCE, le

Le Président de l'Université  
de BORDEAUX I