



HAL
open science

Elaboration et étude des propriétés physico - chimiques de nouveaux composés magnétiques

X. F Le Goff

► **To cite this version:**

X. F Le Goff. Elaboration et étude des propriétés physico - chimiques de nouveaux composés magnétiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT: . tel-00811528

HAL Id: tel-00811528

<https://theses.hal.science/tel-00811528>

Submitted on 10 Apr 2013

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.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

par M. Xavier LE GOFF

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico □ Chimie de la Matière Condensée

**Elaboration et étude des propriétés physico □ chimiques de
nouveaux composés magnétiques**

Soutenue le : 11 avril 2006

Après avis de :

M. László Forró, Professeur, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne

M. Yves Journaux, Directeur de Recherche, CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Richetti, Directeur de Recherche, CNRS

M. Jean-Pascal Sutter, Chargé de Recherche, CNRS

M. Yves Journaux, Directeur de Recherche, CNRS

M. László Forró, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

M. Claude Coulon, Professeur, Université Bordeaux I

M. Rodolphe Clérac, Maître de Conférence, Université Bordeaux I

Président

Rapporteur

Examineurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

par M. Xavier LE GOFF

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico □ Chimie de la Matière Condensée

**Elaboration et étude des propriétés physico □ chimiques de
nouveaux composés magnétiques**

Soutenue le : 11 avril 2006

Après avis de :

M. László Forró, Professeur, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne
M. Yves Journaux, Directeur de Recherche, CNRS

*Rapporteur
Rapporteur*

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Richetti, Directeur de Recherche, CNRS
M. Jean-Pascal Sutter, Chargé de Recherche, CNRS
M. Yves Journaux, Directeur de Recherche, CNRS
M. László Forró, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
M. Claude Coulon, Professeur, Université Bordeaux I
M. Rodolphe Clérac, Maître de Conférence, Université Bordeaux I

*Président
Rapporteur
Examineurs*

Remerciements

Et bien voilà ! Cela fait déjà cinq ans que j'ai franchi pour la première fois les portes du Centre de Recherche Paul Pascal. A cette époque j'étais venu voir le Professeur **C. Coulon** pour savoir pourquoi le CRPP ne présentait pas de sujet de stage en maîtrise de chimie – physique ! J'ai alors rencontré **R. Clérac**, fraîchement recruté au laboratoire quelques mois auparavant. A discuter avec eux, j'ai tout de suite perçut la passion qui les animait à travailler dans la Recherche. J'ai eut envie alors de travailler avec eux, de partager leur enthousiasme.

Beaucoup d'entre vous doivent se dire que c'est dur de travailler avec l'un ou l'autre, mais alors les deux en mêmes temps, c'est mission impossible ! Et bien je suis la preuve vivante du contraire ! Durant ces cinq années, j'ai pris un très grand plaisir à travailler avec **Claude** (notre puit de science) et **Rodolphe** (notre source de collaboration !), chacun à sa façon a su m'aiguiller, m'orienter et m'aider durant ces années de recherche. Pour tout cela, **Claude, Rodolphe**, je tiens sincèrement à vous dire un grand **merci**.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à leur niveau, un peu, beaucoup, passionnément durant les cinq années que j'ai passé au CRPP.

Merci à **P. Barois**, pour m'avoir permis d'effectuer mon doctorat au sein de son laboratoire.

Lollita, formidable collègue de bureau ! Nous avons partagé de nombreuses choses : chocolat, Tuc, gâteaux en tout genre, soirées torchons, et nombreuses discussions qui n'étaient pas toujours scientifiques. Tu as réussi à me faire découvrir, dans notre bureau, les températures tropicales de la Nouvelle Calédonie, grâce à ton radiateur, que ce soit en hiver ou en été !

Etienne, Pauline, Olivier, Yang-Guang, Raphaël, Khadija, je vous remercie pour votre gentillesse, et pour toutes les discussions et gâteaux que nous avons partagés.

Le service des mesures de rayons X de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) pour les différentes mesures que nous avons pu effectuer sur les différents diffractomètres (poudre et monocristal). Merci donc à **E. Lebraud, S. Peschev** et **P. Gravereau**. Une pensée toute particulière pour **Stanislas** qui m'a formé à l'utilisation du

diffractomètre à détection CCD et qui m'a permis de décrocher un poste avant la fin de mon doctorat.

P. Guionneau et **G. Bravic** pour m'avoir initié à la joie des résolutions de structures cristallographiques.

D. Blaudez et **J-L. Bruneel** pour m'avoir permis de faire des mesures de spectroscopie Raman au sein du laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (L.P.C.M.).

Les différents services du laboratoire pour leurs différentes actions qui m'ont permis de mener à bien mon travail de recherche :

Atelier mécanique : **Jacques, Alain, Jean-Yves, Emmanuel.**

Cellule bâtiment : **Alain, Lionel.**

Cellule chimie : **Stéphane, Mbollo, Will, Pascale**

Cellule informatique : **Anne, Jean-Luc, Philippe, Sandrine**

Administratif : **Christine, Béatrice, Jean-Louis**

Bibliothèque : **Nadine**

Je remercie enfin dans le désordre : **Béatrice A., Béatrice T., Muralee, Alain P., ...** pour différentes raisons, leur bonne humeur, leur gentillesse, leur chaleur et pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble

Jacques et **Fabienne** pour m'avoir aidé à corriger mon manuscrit. **Jean Paul** pour ses petits programmes qui m'ont permis d'exploiter mes données. **Francine** pour son soutien inconditionnel.

Je voudrais remercier ceux sans qui je ne serais pas là maintenant, **mes parents : ma mère** pour l'intérêt qu'elle porte à mes travaux, et **mon père** pour m'avoir permis de « m'aérer » le cerveau pendant des « week-end bricolage ».

Enfin, **Pascale** qui fut ma confidente, mon amie et maintenant ma femme, elle m'a soutenu et encouragé d'abord à distance puis de plus près pendant ces cinq années de recherche.

Pour toutes ces raisons je tiens à **TOUS** vous dire encore une fois : **MERCI.**

Table des Matières

Introduction Générale	3
Chapitre 1. Généralités sur les propriétés magnétiques	7
I. Réponse magnétique d'un corps : l'aimantation	9
<i>I.1. Le diamagnétisme</i>	<i>10</i>
<i>I.2. Le paramagnétisme</i>	<i>10</i>
I.2.1. Paramagnétisme de Langevin.....	10
I.2.2. Paramagnétisme de Pauli	11
II. Interactions d'échange et phases magnétiquement ordonnées.....	11
<i>II.1. Interactions d'échange.....</i>	<i>11</i>
<i>II.2. Anisotropie</i>	<i>12</i>
<i>II.3. Quelques phases magnétiques ordonnées</i>	<i>13</i>
III. Diagramme de phases.....	14
<i>III.1. Ferromagnétisme</i>	<i>14</i>
<i>III.2. Ferrimagnétisme.....</i>	<i>16</i>
<i>III.3. Ferromagnétique anisotrope</i>	<i>17</i>
III.3.1. Champ magnétique dans la direction intermédiaire.....	17
III.3.2. Champ magnétique dans la direction dure.....	19
III.3.3. Champ magnétique dans le plan (ID)	19
IV. Le champ démagnétisant.....	21
V. Conclusion.....	22
Bibliographie	24
Annexe.....	25
Chapitre 2. Etude des propriétés magnétiques de composés dérivant du Bleu de Prusse.....	35
Introduction □ Généralités.....	37
I. Etat des lieux	41
<i>I.1. d'un point de vue cristallographique.....</i>	<i>41</i>
I.1.1. $Mn_2(H_2O)_5Mo(CN)_7 \cdot 4H_2O$ (1)	41
I.1.2. $K_2Mn_3(H_2O)_6[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ (2)	43
<i>I.2. d'un point de vue magnétique.....</i>	<i>45</i>
II. Etude cristallographique	47
<i>II.1. $(NH_4)_2Mn_3(H_2O)_4[Mo(CN)_7]_2 \cdot 4H_2O$ (3) : une nouvelle phase</i>	<i>47</i>

II.2. $K_2Mn_3(H_2O)_6[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ (2) : la nouvelle structure.....	48
II.3. Comparaison des structures de 2 et 3.....	49
II.4. $Mn_2(H_2O)_5Mo(CN)_7 \cdot 4H_2O$ (1) : une macle cristallographique.....	49
III. Propriétés magnétiques.....	51
III.1. des phases paramagnétiques.....	51
III.2. des phases magnétiques ordonnées.....	55
III.2.1. Détermination de la valeur de l'aimantation à « saturation ».....	55
III.2.2. Détermination de la position des axes propres magnétiques sur monocristal orienté.....	56
III.2.3. Détermination de l'aimantation spontanée.....	58
III.2.4. Analyse de l'anisotropie magnétique dans la direction dure.....	60
III.2.5. Caractérisation des propriétés magnétiques dans la direction intermédiaire.....	62
IV. Généralisation du modèle d'anisotropie magnétique.....	65
IV.1. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique dans la direction intermédiaire.....	66
IV.2. Analyse de l'évolution des paramètres d'anisotropie en fonction de la température dans la direction intermédiaire.....	71
IV.3. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique à température non nulle dans la direction intermédiaire.....	71
IV.3.1. $k(0) < 1/6$	73
IV.3.2. $k(0) > 1/6$	73
IV.4. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique lorsque le champ magnétique est placé dans le plan ID.....	74
V. Conclusion et perspectives.....	78
Bibliographie.....	80
Annexes.....	83
Chapitre 3. Elaboration et étude des propriétés physico - chimiques de sels de fullerènes A_1C_{60}	103
I. Introduction □ Généralités.....	105
I.1. Le solide C_{60}	105
I.2. Insertion d'atomes d'alcalin dans le réseau C_{60}	107
I.3. Les sels A_1C_{60}	108
I.3.1. Les phases stables.....	108
I.3.2. La phase intermédiaire de KC_{60}	109
I.3.3. Les phases métastables.....	110
I.4. Objectif de ce travail.....	110
I.5. Techniques utilisées.....	110
II. Etude des échantillons bruts de KC_{60}.....	112
II.1. Conditions de synthèse.....	112
II.2. Stabilité à l'oxygène.....	113
II.3. Première caractérisation : spectroscopie Raman et analyse par rayons X sur poudre.....	115
II.4. Analyse enthalpique différentielle (A.E.D.).....	116
II.5. Mesures magnétiques.....	121
II.5.1. RPE.....	121

II.5.1.1. Echantillon ayant subi une trempe à 298 et 333 K	121
II.5.1.2. Echantillon ayant subi une trempe à 77 K	123
II.5.2. Mesures d'aimantation	125
II.5.2.1. Présence d'impuretés	125
II.5.2.2. Susceptibilité magnétique	127
III. Echantillons traités thermiquement.....	128
<i>III.1. Choix de la vitesse de descente depuis la phase cubique.....</i>	<i>128</i>
<i>III.2 Etude des échantillons après recuit</i>	<i>130</i>
III.2.1 Caractérisation structurale	130
III.2.2 Mesures magnétiques	131
III.2.2.1 RPE	131
III.2.2.2 Influence de l'argon	135
III.2.2.3 Susceptibilité magnétique	136
III.2.3 Traitement des échantillons au toluène.....	137
III.2.3.1 Mesures d'aimantation	138
III.2.3.2 RPE	138
<i>III.3 Un premier bilan.....</i>	<i>140</i>
IV. Un comportement atypique.....	140
<i>IV.1 Premières caractérisations</i>	<i>141</i>
<i>IV.2 Mesures d'aimantation</i>	<i>141</i>
<i>IV.3 Solubilité, Stabilité et réactivité de la phase magnétique.....</i>	<i>144</i>
IV.3.1 Solubilité et traitement au toluène.....	144
IV.3.2 Traitements thermiques	145
IV.3.3 Stabilité à l'oxygène.....	145
<i>IV.4 Conclusion</i>	<i>147</i>
V. Conclusions et perspectives	148
Bibliographie	150
Conclusion Générale	153

Introduction Générale

Depuis une vingtaine d'année, l'étude des composés moléculaires aussi bien organiques qu'inorganiques a permis d'obtenir de nombreux matériaux aux propriétés originales et souvent préméditées. Ainsi, les années 90 ont été particulièrement riches en découvertes. Elles ont vu naître les premiers aimants moléculaires ferromagnétiques à températures ambiantes dérivant du Bleu de Prusse. Mais aussi, elles ont vu la découverte de nombreux sels de fullerènes et notamment dérivant du C_{60} . Ces différents matériaux, synthétisés à partir du C_{60} ou analogue du Bleu de Prusse, présentent des propriétés originales (conductivité, supraconductivité, aimants à haute température critique, optique, ...). Ces deux familles, bien que différentes, ont généré le même engouement de la part de la communauté scientifique pour leur synthèse, caractérisation et la compréhension de leurs propriétés physiques.

Bien que la synthèse de ces matériaux moléculaires soit assez bien contrôlée, il est cependant apparu des propriétés controversées dans chacune des ces familles. Notre motivation première dans ces deux domaines a donc été d'apporter des données supplémentaires afin de répondre aux mieux à ces controverses. Ainsi, ce manuscrit se décompose en trois chapitres :

Le premier chapitre est une introduction non exhaustive des notions utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit. On se focalisera principalement sur la topologie des diagrammes de phases para-ferromagnétique et para-ferrimagnétique ainsi que sur l'influence de l'anisotropie sur ces diagrammes de phases.

Le second chapitre est consacré à l'étude de matériaux à base de molybdène et de manganèse. L'objectif premier est de lever la contradiction entre des mesures de diffraction des neutrons et des mesures magnétiques. Ainsi suivant les méthodes de caractérisation, l'ordre magnétique à basse température avait été décrit comme ferrimagnétique ou ferromagnétique. Pour lever cette contradiction, plusieurs composés seront étudiés finement d'un point de vue structural et magnétique. Cette étude se fera dans un premier temps sur des échantillons polycristallins puis dans un second temps sur des monocristaux orientés. Pour exploiter complètement les résultats expérimentaux nous proposerons un modèle d'anisotropie magnétique permettant de comprendre l'ensemble des données.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons le travail réalisé sur un sel d'alcalin du C_{60} : KC_{60} . Bien que la synthèse de ce sel soit bien contrôlée, il existe cependant dans la littérature des propriétés physiques controversées, notamment par la présence ou non d'une transition de phases observable à basse température par résonance paramagnétique électronique vers un état encore mal identifié. L'objectif premier de ce chapitre était de définir un protocole de synthèse permettant d'obtenir des propriétés physiques reproductibles mais aussi de contrôler l'existence de cette transition de phases. Ce faisant, nous verrons que nos résultats suggère l'existence de composés ternaires, ce qui permet d'envisager la synthèse de nouveaux matériaux.

Enfin, nous concluons cet exposé de travail de recherche en rappelant les principales contributions que nous avons apportées aux différents sujets.

Chapitre 1

Généralités sur les propriétés magnétiques

Le but de ce chapitre est d'introduire les notions essentielles à la compréhension du manuscrit par le lecteur mais aussi nécessaires aux discussions qui seront faites dans les différents chapitres. Les études que nous avons réalisées étant principalement basées sur l'analyse des propriétés magnétiques, il nous a semblé utile de reprendre succinctement les différentes notions de base du magnétisme. Dans ce cadre, le diamagnétisme et le paramagnétisme seront ainsi présentés. Nous introduirons ensuite les notions d'interaction d'échange et l'anisotropie avant de présenter les différentes phases magnétiquement ordonnées les plus courantes. Par la suite, on se focalisera principalement sur les phases ferro- et ferrimagnétique. Dans un premier temps, on s'intéressera au diagramme de phase paramagnétique – ferromagnétique. Nous verrons ensuite comment le diagramme de phases para- ferrimagnétique peut être déduit du diagramme de phases précédentes. A partir de ce point de départ, nous introduirons l'anisotropie, et nous verrons son influence sur le diagramme de phases para-ferromagnétique. Nous discuterons ainsi des différentes courbes d'aimantations pouvant être obtenues en fonction du champ magnétique ou de la température. Pour finir, l'effet du champ démagnétisant sera succinctement abordé.

I. Réponse magnétique d'un corps : l'aimantation

Lorsqu'un corps est placé dans un champ magnétique, celui-ci acquiert une aimantation, qui dépend du champ magnétique appliqué (H)^I et de la température. L'aimantation, M, correspond au moment magnétique total normalisé par unité de volume.^{II} Le plus souvent, l'aimantation est nulle lorsque le champ magnétique est nul. Cependant une aimantation, dite spontanée, peut être présente.^{III}

Pour des champs magnétiques petits, et en l'absence d'aimantation spontanée, il existe un régime linéaire entre l'aimantation et le champ magnétique.

$$M = \chi H \quad 1$$

où χ , est une matrice, appelée susceptibilité.

Cette écriture bien que très utilisée devient ambiguë si l'on quitte le régime linéaire. Pour éviter cette ambiguïté, on parle plutôt de susceptibilité initiale, définie par :

$$\chi_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \quad 2$$

ou de susceptibilité différentielle, définie par :

$$\chi_{\text{diff}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad 3$$

On pourra noter que χ_{diff} reste défini même lorsqu'il existe une aimantation spontanée.

^I Si on se place dans le système d'unité cgs, les valeurs de l'induction magnétique (B) et du champ magnétique (H) sont égales $H = B$. Suivant les techniques de mesures utilisées, on pourra alors exprimer, par abus de langage, le champ magnétique (H) en oersted (Oe) ou en gauss (G).

^{II} Il est aussi possible de normaliser par gramme ou par mole.

^{III} On verra que ce comportement n'est jamais observé expérimentalement pour un matériau de taille finie à cause du champ démagnétisant qui sera défini par la suite.

En l'absence de phases magnétiquement ordonnées, la susceptibilité initiale se décompose en deux contributions : une négative ($\chi_d < 0$) appelée diamagnétisme et une positive ($\chi_p > 0$) appelée paramagnétisme.

$$\chi_i = \chi_d + \chi_p \quad 4$$

I.1. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété commune à tous les corps. Elle se caractérise par une contribution faible, négative et indépendante de la température. Le diamagnétisme tient son origine dans la déformation des orbitales électroniques sous l'influence du champ magnétique appliqué.^[1] Pour les champs obtenus à l'heure actuelle, on a toujours une relation linéaire entre l'aimantation et le champ magnétique appliqué.

La susceptibilité diamagnétique est généralement estimée par la systématique de Pascal.^{[2][3][4][5][6]} On pourra noter que la susceptibilité diamagnétique a toujours à peu près le même ordre de grandeur : $\chi_d \approx -0,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$.

I.2. Le paramagnétisme

Dans certains corps, il existe une contribution positive dépendante de la température : appelée paramagnétisme. La susceptibilité paramagnétique est due à l'existence d'un moment magnétique permanent μ . Deux comportements peuvent être observés si les électrons sont localisés ou délocalisés. On parlera respectivement de paramagnétisme de Langevin et paramagnétisme de Pauli.

I.2.1. Paramagnétisme de Langevin

Dans un corps composé d'un ensemble de molécules identiques sans interactions, l'application d'un champ magnétique va tendre à aligner les moments magnétiques permanents dans sa direction, tandis que la température va tendre à les redistribuer uniformément. Il est possible de démontrer que l'aimantation, normalisée par mole, peut s'écrire sous la forme :^{[7][8]}

$$M = N_A g S \mu_B B_S(x) \quad 5$$

$$\text{avec } B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{(2S+1)x}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$$

$$\text{où } x = \frac{g S \mu_B H}{k_B T} \text{ et } B_S(x) \text{ est la fonction de Brillouin.}$$

avec N_A est le nombre d'Avogadro, S le spin de l'espèce considérée, k_B la constante de Boltzmann, μ_B le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé.

Si nous sommes dans le régime linéaire ($x \ll 1$), un développement limité peut être appliqué à la fonction de Brillouin, et la susceptibilité paramagnétique est alors donnée par :

$$\chi_p = \frac{N_A S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \text{ avec } C = \frac{N_A S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B} \quad 6$$

où C est la constante de Curie. L'équation 6 est connue sous le nom de : Loi de Curie.

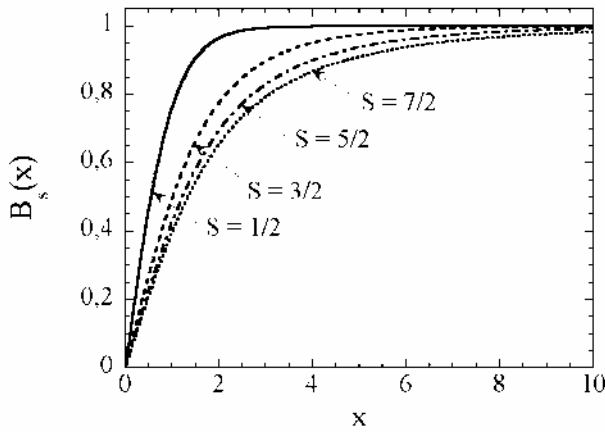


Figure 1 : Courbes représentatives des fonctions de Brillouin pour différentes valeurs de S (1/2, 3/2, 5/2 et 7/2).

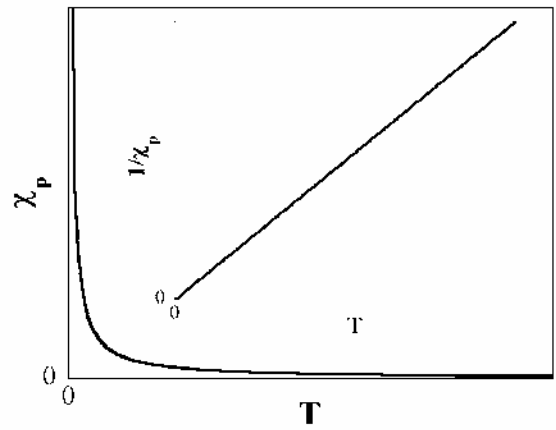


Figure 2 : Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour un corps paramagnétique. En encart, évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

La figure 1 met en évidence que quelle que soit la valeur de S, la fonction de Brillouin sature toujours à 1. L'aimantation à saturation sera donc égale à :

$$M_{\text{sat}} = N_A g \mu_B S \tag{7}$$

L'équation 6 montre que pour des moments magnétiques sans interaction, la susceptibilité initiale varie de façon inversement proportionnelle avec la température (fig. 2).

I.2.2. Paramagnétisme de Pauli

Le paramagnétisme de Pauli est rencontré dans les matériaux conducteurs électriques. Il est faible et indépendant de la température. Comme dans le cas du diamagnétisme, l'aimantation varie linéairement avec le champ magnétique appliqué.

II. Interactions d'échange et phases magnétiquement ordonnées

II.1. Interactions d'échange

Dans certains cas, la présence d'interaction entre les moments magnétiques implique que ceux-ci ne peuvent plus s'orienter indépendamment de leurs plus proches voisins. L'interaction la plus couramment décrite, d'origine quantique^[9], est appelée interaction d'échange. Elle a été décrite pour la première fois, par Heisenberg, dans l'Hamiltonien suivant :^{[10][11]}

$$H = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{8}$$

Où J_{ij} représente l'interaction d'échange entre un site i et un site j , $\langle i,j \rangle$ signifie que l'on somme par paire. Comme cette interaction décroît rapidement avec la distance, on s'intéresse généralement uniquement aux interactions entre spins premiers voisins. S'il existe un seul type d'interaction J , le réseau est dit isotrope, et l'équation 8 se simplifie :

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{9}$$

Le signe de J va alors donner deux types d'interaction. Avec la convention de signe prise pour l'équation 9, si $J < 0$, l'interaction est dite antiferromagnétique, si $J > 0$ l'interaction est dite ferromagnétique.

II.2. Anisotropie

Une confusion existe lorsque l'on parle d'anisotropie. En effet ce terme peut aussi bien s'appliquer au réseau qu'à l'espace des spins.

Dans le premier cas, le terme d'anisotropie signifie qu'il existe plusieurs valeurs de l'interaction (par exemple J et J') dans différentes directions de l'espace.

Dans le second cas, lorsque l'anisotropie s'applique à l'espace des spins, cela signifie que ceux-ci ont une orientation préférentielle dans l'espace. Suivant l'orientation du champ magnétique appliqué, l'aimantation va donc saturer différemment. D'une manière générale, trois comportements sont observés : une direction où l'aimantation sature le plus rapidement, appelée direction facile (F) ; une direction où l'aimantation sature lentement, appelée direction dure (D) ; et une direction où l'aimantation sature de façon intermédiaire entre deux autres, appelée, naturellement, direction intermédiaire (I). Si l'espace des spins est isotrope, on choisira d'utiliser l'Hamiltonien d'Heisenberg (qui ne favorise aucune directions de l'espace, eq. 8 ou 9). Si l'espace des spins est anisotrope, on choisira, par exemple l'Hamiltonien d'Heisenberg anisotrope (eq. 10)^[12] qui se réduit à l'Hamiltonien d'Ising si l'anisotropie est infiniment grande (eq. 11).

$$H_{\text{aniso}} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \sum_i [E(S_{ix}^2 - S_{iy}^2) - DS_{iz}^2] \quad 10$$

où D et E sont des paramètres d'anisotropie positifs.

$$H_{\text{Ising}} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_{iz} S_{jz} \quad 11$$

Il est admis que l'anisotropie magnétique a plusieurs origines. Les deux principales sont le couplage dipolaire^[13] et le couplage spin – orbite.^[14] Indépendamment de l'échelle microscopique et de l'origine réelle de l'anisotropie, on peut écrire celle – ci de manière phénoménologique en prenant en considération uniquement la symétrie du composé. Cette écriture ne préjuge donc pas l'origine de l'anisotropie. Elle est généralement développée à partir des cosinus directeurs définissant l'orientation de l'aimantation.¹

$$E_K' = K_1^{(2)} \alpha_1^2 + K_2^{(2)} \alpha_2^2 + K_3^{(2)} \alpha_3^2 + K_{12}^{(4)} \alpha_1^2 \alpha_2^2 + K_{23}^{(4)} \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_{13}^{(4)} \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \dots \quad 12$$

Les termes d'ordre 2 sont généralement dominants, l'équation 12 peut alors se simplifier :

$$E_K' = K_1^{(2)} \alpha_1^2 + K_2^{(2)} \alpha_2^2 + K_3^{(2)} \alpha_3^2 \quad 13$$

Nous prendrons pour convention : $K_3^{(2)} < K_2^{(2)} < K_1^{(2)}$

Comme $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$, l'équation 13 devient :

$$(E_K' - K_3^{(2)}) = (K_1^{(2)} - K_3^{(2)}) \alpha_1^2 + (K_2^{(2)} - K_3^{(2)}) \alpha_2^2 \quad 14$$

¹ Dans un repère orthonormé $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, un vecteur \vec{M} peut être défini à partir des angles $(\theta_x, \theta_y, \theta_z)$ qu'il forme avec chacun des trois axes positifs du repère. Si $\vec{M} = (m_1, m_2, m_3) = m_1 \vec{i} + m_2 \vec{j} + m_3 \vec{k}$ alors $m_1 = \|\vec{M}\| \cos(\theta_x)$, $m_2 = \|\vec{M}\| \cos(\theta_y)$ et $m_3 = \|\vec{M}\| \cos(\theta_z)$. Les valeurs $\cos(\theta_x)$, $\cos(\theta_y)$ et $\cos(\theta_z)$ sont appelés les cosinus directeurs de \vec{M} , et sont généralement notés : α_i . Les trois cosinus directeurs ne sont pas indépendants, deux suffisent à définir complètement la direction de \vec{M} dans l'espace. Le troisième se déduit de la relation suivante : $\cos^2(\theta_x) + \cos^2(\theta_y) + \cos^2(\theta_z) = 1$

L'équation 14 montre qu'expérimentalement, nous aurons accès uniquement aux différences des coefficients d'anisotropies des directions magnétiques.

$$(E_K' - K_3^{(2)}) = E_K, (K_1^{(2)} - K_3^{(2)}) = K_{dur}^{(2)} \text{ et } (K_2^{(2)} - K_3^{(2)}) = K_{int}^{(2)}$$

L'équation 14 se réécrit donc :

$$E_K = K_{dur}^{(2)} \alpha_1^2 + K_{int}^{(2)} \alpha_2^2 \tag{15}$$

Dans certains cas, comme des structures cubiques, les termes d'ordre 2 s'annulent. Il faut alors tenir compte des termes supérieurs. Nous verrons ce cas plus en détails dans le chapitre 2.

II.3. Quelques phases magnétiques ordonnées.

Pour illustrer de manière qualitative le rôle de l'interaction d'échange, on va présenter quelques phases magnétiquement ordonnées à température nulle. Les moments magnétiques seront représentés d'une façon classique sous forme d'une flèche. Le réseau et l'espace des spins sont isotropes, l'orientation des moments magnétiques pour la représentation schématique des ordres magnétiques est donc arbitraire.



Figure 3 : Représentation schématique de phases a) ferromagnétique ($J > 0$) et b) antiferromagnétique ($J < 0$).

Les deux phases les plus simples sont celles qui ne présentent que des spins identiques. Les structures présentées (figures 3a et b) résultent d'une simple minimisation de l'énergie donnée par l'équation 9 pour $J > 0$ (phase ferromagnétique) et $J < 0$ (phase antiferromagnétique). Cependant des ordres magnétiques plus complexes peuvent exister. Dans certains cas, la minimisation de l'énergie conduit à une structure proche d'une phase antiferromagnétique où les spins ne sont pas rigoureusement alignés. On parle alors de ferromagnétisme faible (fig. 4a).^[15] Enfin, si les spins sont rigoureusement antiparallèles mais qu'ils ne se compensent pas, la minimisation de l'énergie conduit à une phase ferrimagnétique, dont un exemple de structure schématique est présenté à la figure 4b.



Figure 4 : Représentation schématique de phases a) ferromagnétique faible et b) ferrimagnétique à deux sous réseaux.

Pour la suite de ce chapitre, on ne présentera que les choses utiles à la compréhension des deux chapitres suivants. On se limitera à la description des diagrammes de phases dans le cas ferromagnétique et ferrimagnétique.

III. Diagramme de phases

III.1. Ferromagnétisme

A l'approximation champ moyen, l'Hamiltonien d'Heisenberg (éq. 8) s'écrit :

$$H = -2zJ \langle \vec{S} \rangle \sum_i \vec{S}_i \quad 16$$

où z est le nombre de premier voisin et $\langle \vec{S} \rangle$ la valeur moyenne du spin S .

Dans cette approximation, chaque site magnétique est soumis, en plus du champ magnétique appliqué (H), à un champ proportionnel la valeur moyenne de spin S , défini par :

$$\vec{H}_E = \frac{2zJ}{g\mu_B} \langle \vec{S} \rangle \quad 17$$

L'aimantation d'un ensemble de N_A spins de valeur moyenne $\langle \vec{S} \rangle$ s'écrit :

$$\vec{M} = N_A g \mu_B \langle \vec{S} \rangle \quad 18$$

d'où :

$$\vec{H}_E = \frac{2zJ}{g^2 \mu_B^2 N_A} \vec{M} \quad 19$$

Si l'on considère une phase paramagnétique et si le champ magnétique appliqué est petit alors :¹

$$M = \chi_p (H + H_E) \quad 20$$

Comme nous savons que la susceptibilité paramagnétique d'un corps isolant (χ_p) s'écrit en fonction de la constante de Curie et de la température (eq. 6) alors l'équation 20 devient :

$$MT = C \left(H + \frac{2zJ}{g^2 \mu_B^2 N_A} M \right) \quad 21$$

Cette équation est plus connue sous la forme suivante :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_{C(CM)}} \quad \text{avec} \quad T_{C(CM)} = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \quad 22$$

L'équation 22 est appelée : loi de Curie-Weiss, où $T_{C(CM)}$ est la température d'ordre champ moyen.

Expérimentalement, on constate que le modèle champ moyen surestime toujours la valeur T_C réelle. La figure 5 représente l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température d'un composé présentant une phase ferromagnétique en dessous de T_C .

¹ On n'écrit plus la contribution diamagnétique, mais celle-ci existe toujours.

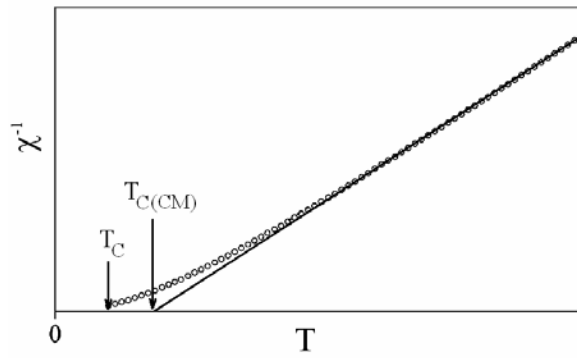


Figure 5 : Evolution schématique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, au-dessus de la température critique T_C , de corps ferromagnétique. La ligne continue représente le paramétrage par le modèle champ moyen.

L'approximation champ moyen peut aussi être utilisée dans la phase magnétique. Si le champ magnétique appliqué est nul :

$$M = N_A g \mu_B S B_S \left(\frac{2zJS M}{g \mu_B N_A k_B T} \right) \quad 23$$

En passant aux variables réduites $m = \frac{M}{N_A g \mu_B S}$ et $t = \frac{T}{T_C}$, l'équation 23 devient :

$$m = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \frac{m}{t} \right) \quad 24$$

Si on se place dans le cas d'un spin $S = 1/2$, le terme $\frac{3S}{S+1}$ est égale à 1, et la fonction de Brillouin se réduit à une tangente hyperbolique. L'équation 24 devient alors :

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right) \quad 25$$

L'équation 25 est une équation « auto-cohérente » qui se résout numériquement ou graphiquement, en cherchant les points d'intersections entre les courbes $y_1 = tx$ et $y_2 = \tanh(x)$, où $x = \frac{m}{t}$. Les courbes représentatives sont présentées sur la figure 7 pour différentes valeurs de t .

Pour des valeurs de $t > 1$ ($T > T_C$), il n'existe qu'une seule solution $x = 0$ ($m = 0$). Le système ne présente donc pas d'aimantation spontanée (phase paramagnétique). Pour $t < 1$ ($T < T_C$), en plus de $x = 0$ (solution instable), deux autres solutions symétriques par rapport à l'origine existent. Elles correspondent à $x = \pm x_t$ ($m = \pm m(t)$), et montrent l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de la température critique (phase ferromagnétique).

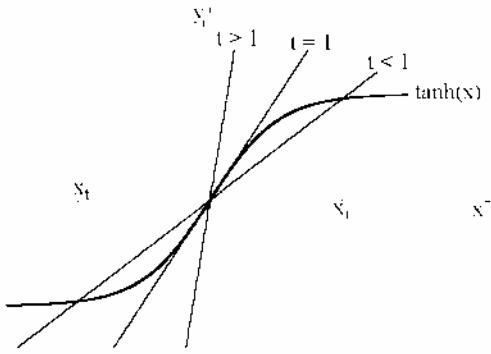


Figure 6 : Résolution graphique de l'équation « auto-cohérente » donnant m , pour différentes températures (t).

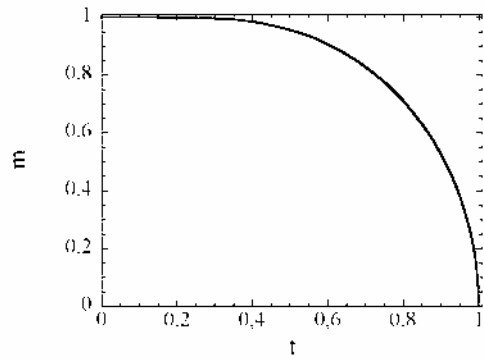


Figure 7 : Evolution de l'aimantation spontanée réduite (m) en fonction de la température réduite (t).

L'approximation champ moyen permet donc de prévoir l'existence d'une aimantation spontanée. La résolution graphique de l'équation 24 montre que les solutions $m(t) > 0$ et $m(t) < 0$ sont équivalentes et donc équiprobables. Lors du passage de T_C sans champ magnétique appliqué, il y aura démixion entre des domaines $m > 0$ et $m < 0$ (fig. 8a). C'est pour cette raison, qu'en l'absence de champ magnétique, un corps ferromagnétique n'est pas aimanté, puisque la somme des aimantations de chacun des domaines est nulle. L'application d'un champ magnétique, même infiniment petit, va favoriser une des deux orientations. Dans ce cas, le composé présentera un seul domaine orienté dans le sens du champ magnétique appliqué.

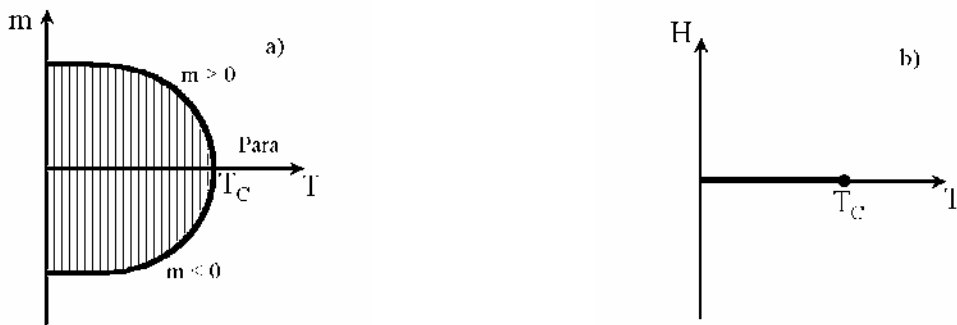


Figure 8 : Diagramme de phases paramagnétique / ferromagnétique dans le plan a) (m , T) et b) (H , T).

Même si le diagramme de phases est à quatre dimensions (H_x , H_y , H_z et T), on peut néanmoins considérer le cas isotrope, cela permet de projeter le diagramme à deux dimensions (H , T), où H est la norme du champ magnétique appliqué (fig. 8b) Les détails du calcul du diagramme de phases sont repris dans l'annexe 1. La transition paramagnétique – ferromagnétique n'existe qu'en champ nul. Dans le plan (H , T), la ligne derrière le point critique T_C est une ligne de premier ordre (fig. 8b). Le passage des domaines $m > 0$ à $m < 0$ (et inversement) se fait de manière discontinue.

III.2. Ferrimagnétisme

Dans l'annexe 1 nous avons cherché à préciser les arguments qui conduisent à la construction du diagramme de phase d'un échantillon ferromagnétique. Le même raisonnement a ensuite été appliqué au cas ferrimagnétique dans le cas général. On a ainsi considéré un ensemble de deux sous-réseaux, avec un nombre de sites différentes ($N_1 \neq N_2$, et $y = N_1/N_2$). Il a ainsi été montré que le paramètre d'ordre est décrit par deux composantes (ε_1 et ε_2). De plus ces deux composantes sont couplées linéairement au champ magnétique ; de ce

fait la brisure de symétrie associée à la transition para–ferrimagnétique n'existe qu'en champ nul. Le diagramme de phase a donc la même topologie que dans le cas ferromagnétique.

Lorsque y est proche de 1, les deux composantes du paramètre d'ordre varient de façon quasiment symétrique, et en première approximation, varient comme $m(T)$, le paramètre d'ordre de la transition para–ferromagnétique. Cela revient en fait, à décrire la mise en ordre de moments magnétiques effectifs ($y\mu_1-\mu_2$). A cette approximation, un échantillon ferrimagnétique peut être décrit, comme dans le cas ferromagnétique, avec un moment effectif individuel de module $y\mu_1-\mu_2$.

En rajoutant le couplage avec le champ magnétique, on a obtenu, par calcul numérique, la variation des composantes du paramètre d'ordre en fonction du champ magnétique appliqué. On a ainsi montré que pour $t = T/T_C = 0,2$, les composantes ε_1 et ε_2 restent quasiment égales à 1 et -1 si $h \ll 1$, car l'énergie apportée par le champ magnétique appliqué est très inférieure à l'énergie de l'interaction d'échange. Comme ce sera le cas pour les composés étudiés lors du chapitre 2, (J/k_B étant de l'ordre de plusieurs dizaines de kelvins), on pourra encore considérer un moment effectif qui s'alignera, de façon plus ou moins complexe, dans la direction du champ magnétique appliqué.

III.3. Ferromagnétisme anisotrope

Nous avons vu, qu'en première approximation, l'énergie d'anisotropie peut s'écrire à l'aide des cosinus directeurs à l'ordre 2.

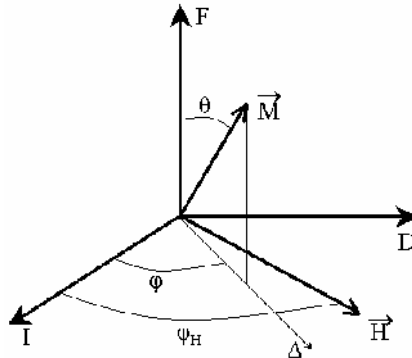


Figure 9 : Représentation de l'aimantation et du champ magnétique appliqué dans le repère

Si on définit l'aimantation et le champ magnétique appliqué à partir des coordonnées sphériques dans le repère FID (fig. 9), on peut écrire l'énergie du système, à partir de l'équation 15 avec $\alpha_1 = \sin\theta\sin\varphi$ et $\alpha_2 = \sin\theta\cos\varphi$ en fonction des angles θ , φ et φ_H .

$$E = K_{\text{int}}^{(2)} \sin^2\theta + (K_{\text{dur}}^{(2)} - K_{\text{int}}^{(2)}) \sin^2\theta \sin^2\varphi - MH \sin\theta \cos(\varphi - \varphi_H) \quad 26$$

Le deux premiers termes de cette équation correspondent à l'énergie d'anisotropie, tandis que le dernier terme correspond au couplage entre l'aimantation et le champ magnétique (couplage Zeeman). Il s'écrit en faisant le produit scalaire entre l'aimantation et le champ magnétique appliqué.

III.3.1. Champ magnétique dans la direction intermédiaire

Prenons tout d'abord un cas simple, on place le champ magnétique parallèle à la direction I ($\varphi_H = 0^\circ$). L'équation 26 devient alors :

$$E = K_{\text{int}}^{(2)} u^2 + (K_{\text{dur}}^{(2)} - K_{\text{int}}^{(2)}) u^2 \sin^2\varphi - MHu \cos\varphi \quad 27$$

avec $u = \sin \theta$, u représente donc la projection de l'aimantation dans la direction I .

La minimisation de E par rapport à φ donne $\varphi_{\min} = 0^\circ$. Cela implique que lorsque le champ magnétique est placé dans la direction I , l'aimantation se place forcément dans le plan (FI). L'équation 27 s'écrit donc :

$$\bar{E}(u) = E(u, \varphi_{\min}) = K_{\text{int}}^{(2)} u^2 - MHu \quad 28$$

La minimisation de E par rapport à u , nous permet d'obtenir une relation simple entre u_{\min} , M , H et $K_{\text{int}}^{(2)}$.

$$u_{\min} = \frac{MH}{2K_{\text{int}}^{(2)}} \text{ pour } u_{\min} \leq 1 \quad 29$$

La figure 10 représente l'évolution de u_{\min} en fonction de $MH / K_{\text{int}}^{(2)}$.

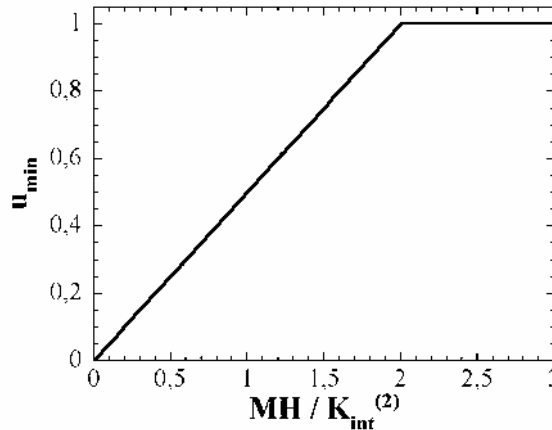


Figure 10 : Evolution de la projection de l'aimantation (u_{\min}) en fonction de $MH / K_{\text{int}}^{(2)}$.

On définit le champ H_C , lorsque $u_{\min} = 1$, par la relation $H_C = 2K_{\text{int}}^{(2)} / M$.

L'équation 29 correspond en fait à deux solutions en θ ($u_{\min} = \sin \theta_1$ ou $u_{\min} = \sin (\pi - \theta_2)$). Les deux orientations résultant de cette équation sont symétriques (par rapport au plan (FI)) et donc dégénérées en énergie. La levée de dégénérescence se fait en appliquant un champ magnétique suivant la direction F (ou $-F$). Pour $H < H_C$, il y a une brisure spontanée de symétrie car on a une aimantation suivant la direction F alors qu'il n'y a pas de champ appliqué dans cette direction. Cette brisure spontanée de symétrie disparaît à $u_{\min} = 1$, c'est à dire lorsque l'aimantation est dans le plan (ID). $H = H_C$ correspond donc un point critique.

Pour connaître le diagramme de phases dans le plan (HT), il faut connaître la variation de M et $K_{\text{int}}^{(2)}$ en fonction de la température. Nous savons que l'aimantation varie proportionnellement au paramètre d'ordre (m) pour une phase ferromagnétique. De plus, il est généralement admis que les paramètres d'anisotropie varient en puissance du paramètre d'ordre.^{[16][17]} En première approximation, dans les composés ferro- ou antiferromagnétiques, cette puissance est égale à 2. Si on adopte cette approximation, l'équation 29 implique que H_C varie comme m . On obtient ainsi le diagramme de phases présenté à la figure 11, pour une phase ferromagnétique anisotrope.

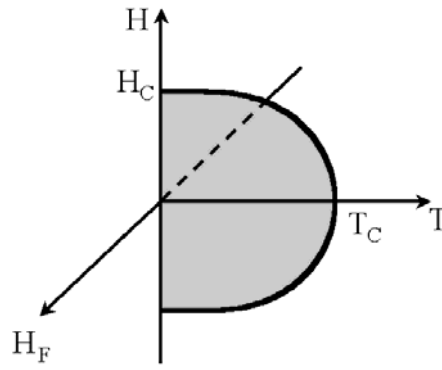


Figure 11 : Diagramme de phases dans le repère (H_F, H, T) d'une phase ferromagnétique anisotrope.

où H correspond à la projection du champ dans la direction I .

En comparaison au diagramme de phases para – ferromagnétique dans le cas isotrope (fig. 8b), on constate que le point critique est devenu une ligne de points critiques, tandis que la ligne premier ordre est devenue une nappe de transition du premier ordre.

III.3.2. Champ magnétique dans la direction dure

Le même calcul réalisé dans la direction D donne un résultat similaire puisque seule la constante d'anisotropie change. Ainsi les équations 28 et 29 deviennent :

$$\bar{E} = K_{dur}^{(2)} u^2 - MHu \quad 30$$

$$u_{min} = \frac{MH}{2K_{dur}^{(2)}} \text{ pour } u_{min} \leq 1 \quad 31$$

La définition de H_C reste similaire ; lorsque $u_{min} = 1$, $H_C = 2K_{dur}^{(2)} / M$. On retrouve donc le même diagramme de phases obtenu au paragraphe précédent (fig. 11). Seul la valeur de H_C sera différente.

III.3.3. Champ magnétique dans le plan (ID)

Nous venons d'étudier une partie du diagramme de phases para – ferromagnétique dans le cas anisotrope. On peut maintenant se demander ce que devient ce diagramme de phases lorsque le champ n'est plus dans une position particulière (direction I ou D). Pour cela, il faut repartir de l'équation 26 et pour simplifier on utilisera les variables réduites suivantes :

$$e = \frac{E}{K_{int}^{(2)}}, a = \frac{(K_{dur}^{(2)} - K_{int}^{(2)})}{K_{int}^{(2)}}, h = \frac{MH}{K_{int}^{(2)}}, \text{ et } u = \sin\theta$$

où u est la projection de l'aimantation dans le plan (ID) .

$$e = u^2 + au^2 \sin^2\varphi - hucos(\varphi - \varphi_H) \quad 32$$

Comme il n'existe pas de solution analytique, on doit se fixer une valeur de a pour trouver les solutions de façon numérique. Dans ce cadre, on prendra $a=10$ qui correspond à l'ordre de grandeur des composés étudiés au chapitre 2. La minimisation numérique de e par rapport à u , permet de déterminer pour différentes valeurs de h et φ_H , les couples (u_{min}, φ_{min}) correspondant au minimum de l'énergie. Nous obtenons alors les variations des variables u_{min} et φ_{min} en fonction de h et pour différentes valeurs de φ_H .

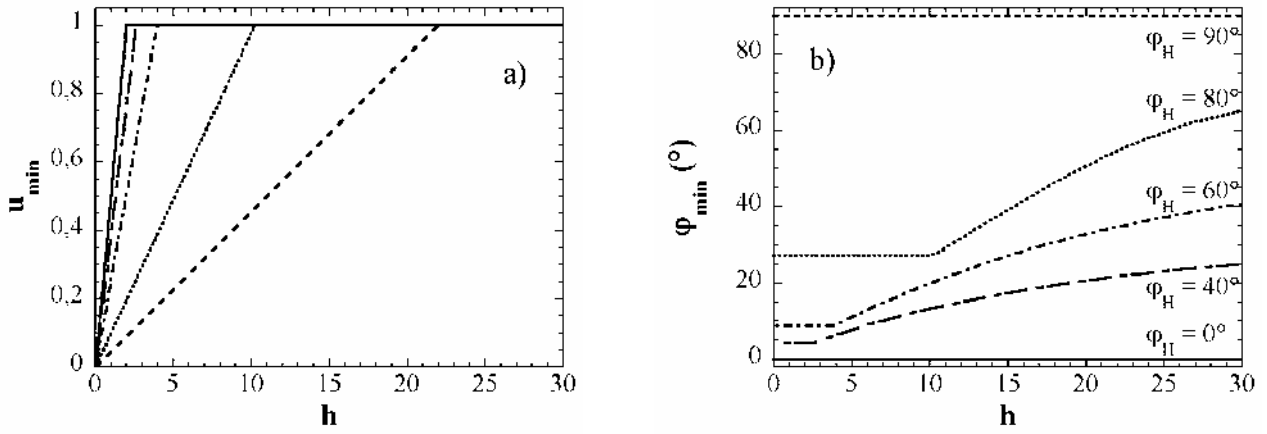


Figure 12 : Evolution de a) u_{\min} et b) φ_{\min} en fonction de la variable réduite h pour différentes valeurs de φ_H et $a = 10$.

Les figures 12a et b mettent en évidence que tant que u_{\min} est inférieur à 1, u_{\min} varie de façon linéaire avec h et φ_{\min} reste constant (φ_{\min} est alors sur un plateau). L'aimantation s'oriente donc dans un plan ($F\Delta$) (fig. 9). Lorsque $u = 1$, c'est-à-dire lorsque l'aimantation est dans le plan (ID), elle va ensuite s'aligner lentement parallèlement à la direction du champ magnétique (φ_{\min} augmente). Dès l'application du champ magnétique, il existe une brisure spontanée de symétrie. Celle-ci disparaît à $h = h_c$. On retrouve donc la transition de phases observée lors des paragraphes précédents (champ magnétique dans les directions I ou D). Le diagramme de phase dans le plan (H, T) aura donc la même topologie.

On peut donc s'intéresser à la variation de h_c en fonction de φ_H (fig. 13) mais aussi à la variation de la valeur φ_{\min} au plateau en fonction de φ_H (fig. 14)

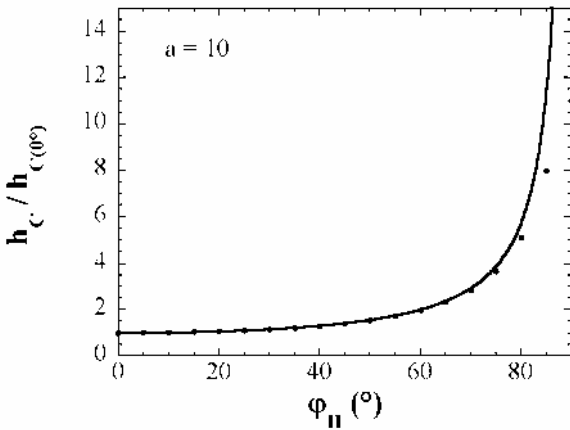


Figure 13 : Evolution du champ critique normalisé en fonction de φ_H . La ligne continue représente la fonction $1 / \cos(\varphi_H)$.

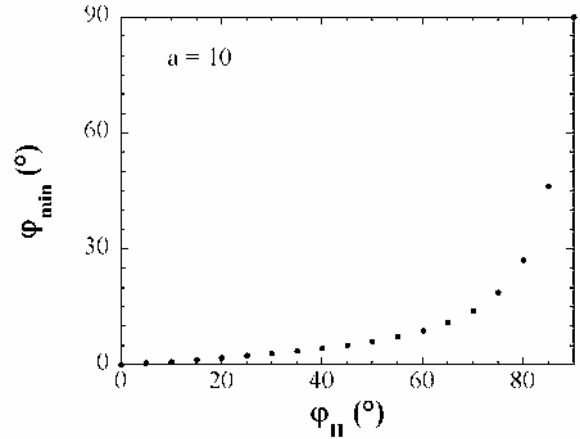


Figure 14 : Evolution de la valeur du plateau de φ en fonction de φ_H .

La figure 13 montre que le champ critique normalisé varie peu avec φ_H . Puis lorsque φ_H se rapproche de 90° , le champ critique normalisé augmente rapidement. La ligne continue de la figure 13, qui représente la fonction $1 / \cos(\varphi_H)$, montre que le champ critique h_c varie en première approximation comme $1 / \cos(\varphi_H)$. Dans ce cas où a est grand ($K_{\text{dur}}^{(2)} \gg K_{\text{int}}^{(2)}$), tout se passe comme si l'aimantation voulait rester alignée suivant la direction intermédiaire et donc que la seule composante active du champ soit sa projection dans la direction intermédiaire (\bar{h}_C). Dans le repère défini précédemment (fig. 9), celle-ci s'écrit :

$$\bar{h}_C = h_C \cos(\varphi_H)$$

La valeur du plateau de φ reste faible pour des valeurs de φ_H inférieur à 60° . Pour des valeurs supérieures, la valeur au plateau augmente rapidement pour atteindre 90° lorsque $\varphi_H = 90^\circ$. A partir de u_{\min} et φ_{\min} , on peut calculer la variation de m en fonction de h , à partir de la relation :

$$m = u_{\min} \cos(\varphi_{\min} - \varphi_H) \quad 34$$

où m est la projection de l'aimantation sur la direction du champ magnétique appliqué.

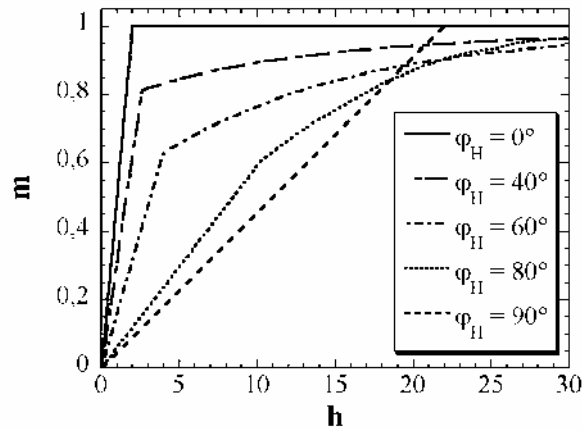


Figure 15 : Evolution de m en fonction de la variable réduite h pour différentes valeurs de φ_H .

On constate sur la figure 15 que, dans un premier temps pour $h < h_C$, m varie de façon linéaire avec h . Puis lorsque $h > h_C$, m va saturer asymptotiquement à 1. Comme nous l'avons dit, le diagramme de phase va avoir la même topologie que précédemment. La seule nuance résidera dans le fait qu'à la transition ($h = h_C$), l'aimantation ne sera pas saturée (fig. 15).

Si on introduit la température, seul H_C change, mais les différentes courbes (figures 12a, b et 15) vont garder les mêmes allures. Le diagramme de phases va donc avoir la même topologie que précédemment (fig. 11). Le champ H représente maintenant tout champ perpendiculaire à la direction F .

IV. Le champ démagnétisant

Dans le cas d'un corps de taille fini, il existe des problèmes de condition aux limites du champ magnétique. Ces problèmes modifient le champ magnétique « vu » par les moments magnétiques. Pour corriger cet effet, on introduit le champ démagnétisant, défini par :

$$\vec{H}_{\text{dem}} = -\vec{N}\vec{M} \quad 35$$

où \vec{N} est une matrice, qui sous sa forme diagonale fait intervenir trois coefficients : N_1 , N_2 et N_3 .

Les moments magnétiques sont donc soumis à un champ effectif (H_{eff}) défini par :

$$H_{\text{eff}} = H + H_{\text{dem}} = H - NM \quad 36$$

Ces coefficients de champ démagnétisant ne sont calculables analytiquement que pour des géométries simples : sphère, cylindre infini, ou plan infini. Par exemple, pour une sphère, les coefficients (N_1 , N_2 , N_3) sont égaux et valent : $4\pi/3$ en CGS (ou $1/3$ en SI). Il existe aussi des calculs pour des ellipsoïdes de différentes formes.^[18]

L'influence du champ démagnétisant est présentée sur les figures 16a et b.

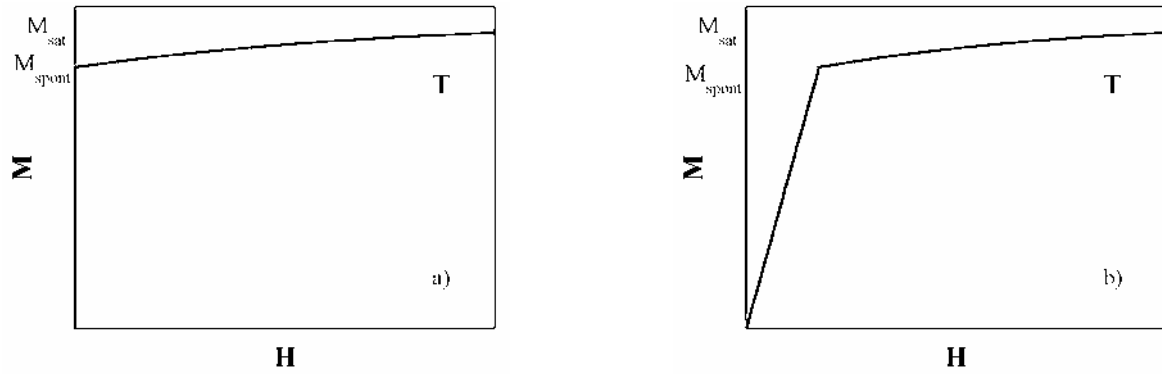


Figure 16 : Evolution schématique de l'aimantation en fonction du champ magnétique à une température donnée pour a) un échantillon de taille infinie et en l'absence d'anisotropie et b) pour un échantillon de taille finie.

Le champ démagnétisant va rendre plus difficile la détermination de la valeur de l'aimantation spontanée à une température donnée. Le coefficient de champ démagnétisant étant constant avec la température, on va tout de même pouvoir avoir accès à la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température. Pour cela, la méthode la plus simple consiste à prendre l'intersection de la pente due au champ démagnétisant et la pente haut champ de la courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique. L'intersection de ces deux droites permet de déterminer, de façon graphique, la valeur de l'aimantation spontanée à une température donnée. L'aimantation spontanée est nulle, lorsque la courbe étudiée n'a plus la même pente à l'origine ($T = T_C$).

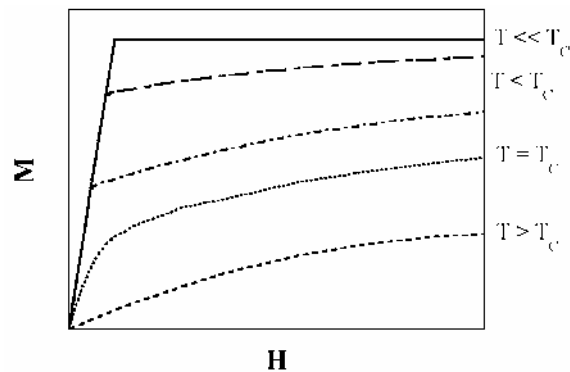


Figure 17 : Evolution schématique de l'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures.

V. Conclusion

Notre motivation, dans ce chapitre, était d'introduire les notions essentielles, nécessaires aux discussions développées dans les chapitres suivants. Celles-ci étant centrées sur l'analyse de propriétés magnétiques, principalement d'échantillons isolants, l'essentiel des modèles développés dans ce chapitre repose sur des modèles de spins localisés. Cependant, la plupart des résultats peuvent être généralisés pour décrire des phases conductrices.

Afin de préparer la discussion des résultats obtenus dans la deuxième partie, plusieurs points ont été abordés. Ils sont principalement centrés autour de la topologie des diagrammes de phases observés. Nous avons dans un premier temps rappelé le résultat obtenu dans le cas d'une phase ferromagnétique, à l'approximation de champ moyen. Même si ce problème est décrit dans de nombreuses références, il nous a semblé important de reprendre cette discussion pour introduire l'anisotropie magnétique et discuter son rôle sur la variation de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué ou la température. L'exemple traité ici est celui où les termes

d'ordre deux dominant l'énergie d'anisotropie. Nous verrons comment généraliser cette discussion au chapitre suivant. De plus, les matériaux discutés dans cette deuxième partie présentant un ordre ferrimagnétique, nous sommes attachés à présenter de manière simple la correspondance existant entre les cas ferromagnétique et ferrimagnétique, lorsque l'approximation du « moment effectif » est utilisable. Enfin, le rôle du champ démagnétisant a été rapidement abordé.

Bibliographie

-
- [1] R. Annequin, J. Boutigny, **1974**, *Electricité 2*, 2^{ième} Ed., Eds Vuibert, Paris, 351
- [2] P. Pascal, **1910**, *Ann. Chim. et Phys.*, **19**, 5.
- [3] P. Pascal, **1912**, *Ann. Chim. et Phys.*, **25**, 289.
- [4] P. Pascal, **1913**, *Ann. Chim. et Phys.*, **29**, 218.
- [5] A. Pacault, **1948**, *Rev. Sci.*, **86**, 38.
- [6] W.E. Hatfield, **1976**, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Eds. E.A. Boudreaux, L. N. Mulay, Wiley New York, 491.
- [7] C. Kittel, **1998**, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 379.
- [8] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 34.
- [9] P.W. Anderson, **1963**, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, 25.
- [10] W. Heisenberg, **1928**, *Z. Phys.*, **49**, 619.
- [11] J.H. Van Vleck, **1932**, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Chapitre XII, Oxford Univ. Press, London and New York.
- [12] J.B. Torrance, H.J. Pedersen, K. Bechgaard, **1982**, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 881.
- [13] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 334.
- [14] M. Roger, J.M. Delrieu, E.W. Mbougue, **1986**, *Phys. Rev. B*, **34**, 7, 4952.
- [15] T. Moriya, **1963**, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, 85.
- [16] J. Kanamori, **1963**, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, 129.
- [17] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 353.
- [18] J.A. Osborn, **1945**, *Phys. Rev.*, **67**, 351.

Annexe

Comparaison des cas ferromagnétique et ferrimagnétique

Nous avons donné dans ce chapitre (équations 24 et 25) l'équation d'état permettant de trouver l'aimantation à l'équilibre dans le cas ferromagnétique. Pour préciser les arguments de symétrie qui conduisent à l'obtention du diagramme de phases, il est utile de poursuivre la discussion en construisant l'énergie libre. Dans un premier temps, nous présenterons cette construction dans le cas ferromagnétique, pour ensuite généraliser au cas ferrimagnétique.

1. Cas ferromagnétique :

Si l'on considère par exemple un ensemble de N spins $\frac{1}{2}$ localisés sur un réseau, la valeur du moment atomique est égale à $\pm g\mu_B/2$ (où μ_B est le magnéton de Bohr). On supposera que ces moments sont orientés dans la direction \mathbf{z} . Notons alors N_+ le nombre de moments dirigés selon $+\mathbf{z}$, N_- le nombre de moments dirigés selon $-\mathbf{z}$. Le nombre d'états microscopiques pour N_+ et N_- fixés est alors :

$$\Omega = \frac{N!}{N_+!N_-!}$$

On en déduit, en posant $x = N_+/N$:

$$\ln(\Omega) = -N[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Le terme d'interaction déduit de l'équation 9 s'écrit :

$$E = -\frac{J}{2}(N_{++} + N_{--} - N_{+-})$$

où N_{ab} est le nombre de paires ab (a et b étant $+$ ou $-$) dans le réseau. L'approximation de champ moyen revient à adopter une expression approchée pour ces nombres de paires :

$$N_{++} = N \frac{z}{2} x^2 \quad N_{--} = N \frac{z}{2} (1-x)^2 \quad N_{+-} = Nz x(1-x)$$

où z est le nombre de premiers voisins autour d'un site donné.

On obtient donc :

$$E = -\frac{J}{4} Nz(2x-1)^2$$

De manière équivalente, on peut introduire le paramètre d'ordre :

$$m = \frac{N_+ - N_-}{N} = 2x - 1 \quad \text{et} \quad E = -\frac{J}{4} Nz m^2$$

En rassemblant les termes d'interaction et entropique ($S = k_B \ln(\Omega)$), on en déduit l'énergie libre par site :

$$f(T, m) = -\frac{J}{4} z m^2 + k_B T \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right]$$

La minimisation de f par rapport à m donne la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre à la température T . Si l'on pose :

$$s(m) = \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2}$$

on obtient ainsi :

$$-\frac{J}{2}zm = k_B T s'(m) = \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{1+m}{1-m}\right)$$

On peut montrer que cette équation est équivalente à :

$$m = \tanh\left(\frac{zJm}{2k_B T}\right),$$

c'est-à-dire à l'équation 27.

2. Cas ferrimagnétique

2.1 Solution en champ nul et diagramme de phases

On généralise le calcul précédent en plaçant sur un réseau N_1 moments magnétiques μ_1 et N_2 moments magnétiques μ_2 . On supposera dans un premier temps que ces moments sont alignés dans la direction \mathbf{z} car cela ne change pas les arguments de symétrie. On construit de plus un modèle à deux sous-réseaux. On note N_{1+} et N_{1-} les nombres de moments de type 1 respectivement alignés suivant $+\mathbf{z}$ et $-\mathbf{z}$; N_{2+} et N_{2-} les nombres de moments de type 2 respectivement alignés suivant $+\mathbf{z}$ et $-\mathbf{z}$. Le nombre d'états microscopiques concernés est alors :

$$\Omega = \frac{N_1!}{N_{1+}!N_{1-}!} \frac{N_2!}{N_{2+}!N_{2-}!}$$

On posera $x_i = N_{i+}/N_i$ et $\varepsilon_i = 2x_i - 1$ ($i = 1$ ou 2). On obtient ainsi :

$$\ln(\Omega) = N_1 s(\varepsilon_1) + N_2 s(\varepsilon_2)$$

Pour construire le terme d'interaction, on supposera que des interactions n'existent qu'entre moments magnétiques de type 1 et de type 2. C'est en effet le cas discuté au chapitre 2. Ce raisonnement se généralise sans difficulté s'il existe en plus des interactions 1-1 ou 2-2. Nous supposons de plus que les interactions 1-2 sont antiferromagnétiques, c'est-à-dire qu'elles favorisent un alignement antiparallèle des moments magnétiques de type 1 et de type 2. Les nombres N_1 et N_2 sont *a priori* différents. Nous choisirons par exemple $N_1 > N_2$, et nous poserons $y = N_1/N_2$.

Ayant choisi de limiter les interactions d'échange aux paires 1-2, il faut estimer le nombre total de ces paires. Le détail du raisonnement va dépendre de la structure du matériau. Prenons l'exemple du composé 3 dont la maille magnétique est décrite sur la figure 19 de l'annexe 3 du chapitre 2 et reprise ci-dessous.

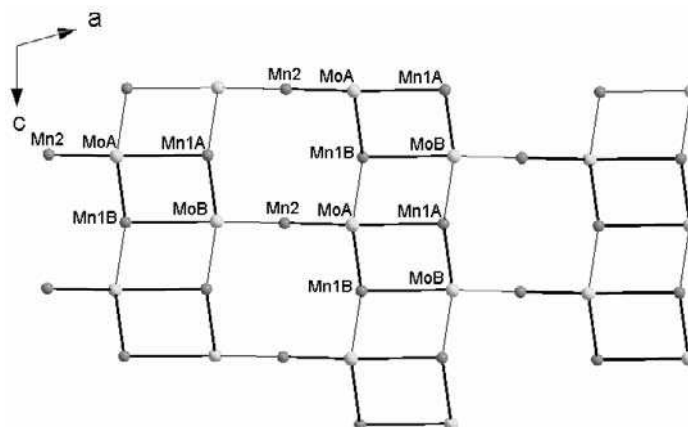


Figure 1A : Représentation schématique du matériau pris comme exemple et rediscuté au chapitre 2.

Les sites 1 seront associés au manganèse, les sites 2 au molybdène. Dans cet exemple, il y a deux types de sites 1 : d'une part des atomes de manganèse notés Mn_{1A} et Mn_{1B} qui possèdent chacun 3 premiers voisins Mo, d'autre part les sites Mn2 qui possèdent 2 premiers voisins Mo. On notera respectivement 1a et 1b ces deux types de sites. Tous les sites Mo possèdent 4 premiers voisins Mn. Il y a respectivement 2 sites 1a, 1 site 1b et 2 sites de type 2 par maille. Si l'on compte le nombre total de paires 1-2 pour N mailles magnétiques, on obtient :

$$N_{12} = z_2 N_2 = z_{1a} N_{1a} + z_{1b} N_{1b}$$

où N_{12} est le nombre de paires 1-2, z_i est le nombre de premiers voisins d'un sites i, N_i est le nombre de sites i pour N mailles.

Ainsi, dans l'exemple choisi, pour N mailles, $N_{1a} = 2N$, $N_{1b} = N$, $N_2 = 2N$, $z_{1a} = 3$, $z_{1b} = 2$, $z_2 = 4$ et $N_{12} = 8N$.

Ayant fait l'hypothèse d'un modèle à deux sous-réseaux, on va grouper les sites 1a et 1b. Il est alors commode de poser :

$$\bar{z}_1 N_1 = z_{1a} N_{1a} + z_{1b} N_{1b} \quad \text{avec} \quad N_1 = N_{1a} + N_{1b}$$

Ce raisonnement se généralise si plusieurs types de sites 2 sont également présents dans la maille. De manière générale, on écrira :

$$N_{12} = \bar{z}_1 N_1 = \bar{z}_2 N_2$$

Si l'on note respectivement N_{++} , N_{--} et N_{+-} les nombres de paires 1-2, on peut alors écrire le terme d'interaction :

$$E = -2JS_1S_2(N_{++} + N_{--} - N_{+-})$$

A l'approximation de champ moyen, chacun des nombres de paires est calculé de manière approchée :

$$N_{++} = N_{12} x_1 x_2 = \frac{N_{12}}{4} (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) \quad N_{--} = N_{12} (1 - x_1)(1 - x_2) = \frac{N_{12}}{4} (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)$$

$$N_{+-} = N_{12} [x_1(1 - x_2) + (1 - x_1)x_2] = \frac{N_{12}}{4} [(1 + \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) + (1 - \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)]$$

En rassemblant les trois termes et en posant $\bar{J} = -2JS_1S_2$, on en déduit :

$$E = \bar{J} N_{12} \varepsilon_1 \varepsilon_2 = \bar{z}_1 \bar{J} N_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = \bar{z}_2 \bar{J} N_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2$$

où l'on rappelle que l'énergie d'échange \bar{J} est positive.

L'énergie libre normalisée par site de type 2 s'écrit alors :

$$f(T, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \bar{z}_2 \bar{J} \varepsilon_1 \varepsilon_2 + k_B T (y s(\varepsilon_1) + s(\varepsilon_2))$$

De même, le couplage avec un champ magnétique extérieur s'écrit :

$$E_Z = -(N_1 \mu_1 \varepsilon_1 + N_2 \mu_2 \varepsilon_2) H$$

Le moment magnétique par site de type 2 étant donné par :

$$\mu = y \mu_1 \varepsilon_1 + \mu_2 \varepsilon_2$$

L'écriture précédente montre que le paramètre d'ordre est maintenant décrit par deux composantes ε_1 et ε_2 , toutes deux couplées linéairement au champ magnétique appliqué. La brisure de symétrie associée à la transition para-ferrimagnétique n'est donc possible qu'en champ magnétique nul et le diagramme de phases à la même topologie que celle déjà décrite dans le cas ferromagnétique. En fonction de T et H, les deux composantes du paramètre d'ordre, ε_1 et ε_2 , peuvent néanmoins varier différemment. Ceci conduit à une variation plus complexe

de l'aimantation par site μ qui n'est plus, comme dans le cas ferromagnétique, proportionnelle au paramètre d'ordre.

Pour préciser cet argument, écrivons les deux équations d'état qui dérivent de l'énergie libre et qui donnent les valeurs de ε_1 et ε_2 à l'équilibre, en absence de champ magnétique appliqué :

$$\bar{z}_2 \bar{J} \varepsilon_2 + k_B T y s'(\varepsilon_1) = 0 \quad \text{et} \quad \bar{z}_2 \bar{J} \varepsilon_1 + k_B T y s'(\varepsilon_2) = 0$$

ou de manière équivalente :

$$\varepsilon_1 = -\tanh\left(\frac{\bar{z}_2 \bar{J} \varepsilon_2}{k_B T y}\right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = -\tanh\left(\frac{\bar{z}_2 \bar{J} \varepsilon_1}{k_B T}\right)$$

Ces deux équations ont une solution non nulle en dessous de la température de transition qui est donnée par :

$$k_B T_c = \frac{\bar{z}_2 \bar{J}}{\sqrt{y}} = \sqrt{y} \bar{z}_1 \bar{J}$$

On peut donc encore écrire :

$$\varepsilon_1 = -\tanh\left(\frac{T_c \varepsilon_2}{T \sqrt{y}}\right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = -\tanh\left(\frac{T_c \sqrt{y} \varepsilon_1}{T}\right)$$

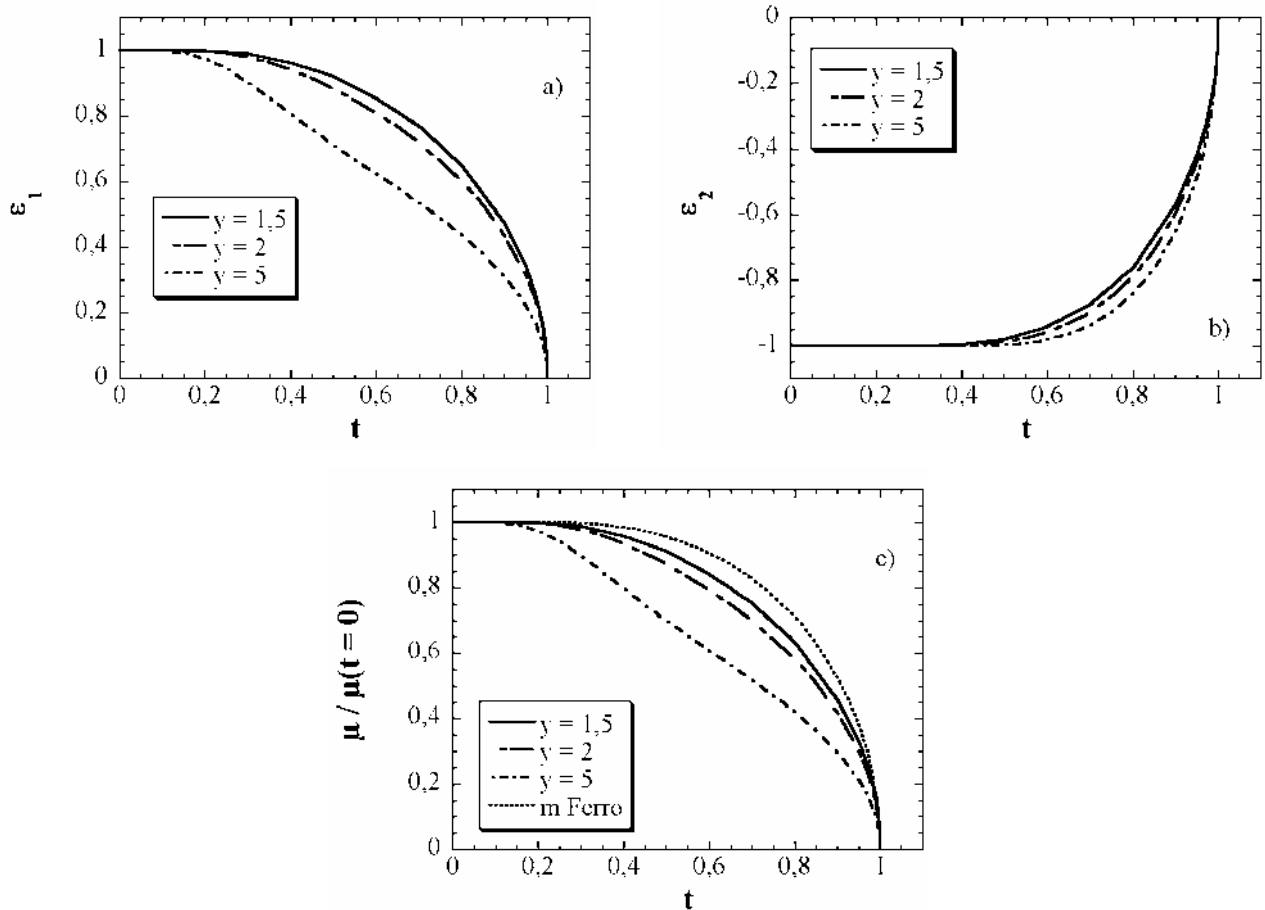


Figure A2 : Variation des paramètres a) ε_1 , b) ε_2 et c) du moment magnétique normalisé μ pour différentes valeurs de y . Les courbes obtenues sont comparées à la variation thermique du paramètre d'ordre $m(T)$ du modèle ferromagnétique. Dans les trois cas, $t = T/T_c$ est la température réduite.

La figure A2 donne la variation thermique de ε_1 , ε_2 et μ (normalisé à sa valeur à $T = 0$) pour différentes valeurs de y . La valeur de μ_1/μ_2 a été choisie égale à 5, c'est-à-dire au rapport des moments magnétiques d'un atome de

manganèse et d'un atome de molybdène, pour préparer la discussion faite au chapitre 2. Pour des valeurs de y voisines de 1, l'aimantation par site normalisée à température nulle varie comme $m(T)$, le paramètre d'ordre de la transition para-ferromagnétique, c'est-à-dire comme la solution de l'équation 27. Dans ce cas, ceci signifie que ε_1 et $-\varepsilon_2$ varient approximativement de la même façon avec la température, et l'on a alors (quand le champ appliqué est nul) :

$$\varepsilon_1(T) \approx -\varepsilon_2(T) \approx m(T)$$

où $m(T)$ est la paramètre d'ordre pour la transition para-ferromagnétique. On en déduit donc :

$$\mu(T) \approx (y\mu_1 - \mu_2)m(T)$$

Tout se passe comme si l'on décrivait la mise en ordre de moments magnétiques effectifs, de module $(y\mu_1 - \mu_2)$, s'orientant parallèlement les uns aux autres en dessous de la température T_c . A cette approximation, la description devient identique à celle d'un ensemble de moments effectifs, couplés ferromagnétiquement.

Si l'on ne suppose plus que les moments magnétiques sont dirigés suivant \mathbf{z} , la démarche reste la même. Dans l'expression des deux équations d'état qui donnent ε_1 et ε_2 , la fonction $\tanh(x)$ est remplacée par une fonction de Brillouin correspondant respectivement aux spins S_1 et S_2 considérés. En utilisant les notations précédentes, et en posant :

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{S_i + 1}{S_i}} \quad i = 1 \text{ ou } 2$$

Les équations d'états s'écrivent maintenant :

$$\varepsilon_1 = -B_{S_1} \left(\frac{3T_c \varepsilon_2}{\alpha_1 \alpha_2 T \sqrt{y}} \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = -B_{S_2} \left(\frac{3T_c \sqrt{y} \varepsilon_1}{\alpha_1 \alpha_2 T} \right)$$

où B_S est la fonction de Brillouin pour un spin S . La fonction de Brillouin a la même forme que la fonction $\tanh(x)$ et les conclusions précédentes restent valables.

2.2 Effet du champ magnétique

La même idée permet de comprendre l'évolution avec le champ magnétique appliqué. En rajoutant le couplage avec le champ magnétique extérieur, on peut trouver les valeurs de ε_1 et ε_2 en fonction du champ magnétique appliqué, à une température donnée.

Reprenons l'exemple initial où les moments magnétiques sont dirigés suivant \mathbf{z} . En présence de champ magnétique, les équations d'état deviennent :

$$\varepsilon_1 = \tanh \left(\frac{-T_c \varepsilon_2}{T \sqrt{y}} + \frac{\mu_1 H}{k_B T} \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = \tanh \left(-\frac{T_c \sqrt{y} \varepsilon_1}{T} + \frac{\mu_2 H}{k_B T} \right)$$

Introduisons les variables sans dimension $t = T/T_c$ et $h = \mu_2 H/k_B T_c$. Si l'on pose $x = \mu_1/\mu_2$, ces deux équations deviennent :

$$\varepsilon_1 = \tanh \left(-\frac{\varepsilon_2}{t \sqrt{y}} + \frac{xh}{t} \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = \tanh \left(-\frac{\sqrt{y} \varepsilon_1}{t} + \frac{h}{t} \right)$$

On peut alors obtenir numériquement la variation de ε_1 et ε_2 avec h , à température constante, et en déduire le moment magnétique (normalisé par site 2) à l'aide de la formule :

$$\mu = y\mu_1\varepsilon_1 + \mu_2\varepsilon_2$$

La figure A3 donne, dans le cadre de ce modèle, le résultat du calcul pour deux valeurs de y , à $t = 0,2$. A bas champ, c'est à dire pour $h \ll 1$ ou encore $\mu_2 H \ll \bar{z}_2 \bar{J}$, le moment effectif est à une bonne approximation constant. En effet, dans cette limite, ε_1 et ε_2 restent respectivement voisins de 1 et de -1. Lorsque $\mu_2 H$ devient du même ordre de grandeur que $\bar{z}_2 \bar{J}$, le moment effectif augmente pour saturer à la valeur $y\mu_1 + \mu_2$ à très haut champ.

Lorsque \bar{J}/k_B est de l'ordre d'une dizaine de kelvins, comme pour les échantillons étudiés au chapitre 2, seul le régime $h \ll 1$ est accessible expérimentalement. Dans ce cas, l'approximation simple qui consiste à supposer que le moment effectif est constant devient excellente.

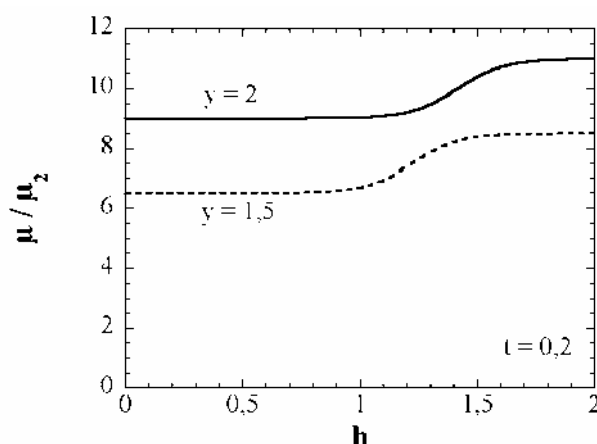


Figure A3 : Variation du moment effectif μ (ici normalisé à μ_2) en fonction du champ magnétique appliqué, pour deux valeurs de y . Le calcul a été effectué pour $t = 0,2$ et $x = 5$.

Même si la figure A3 est le résultat du modèle simple où les moments magnétiques sont supposés rester parallèle à l'axe z , les conclusions obtenues sont générales. Le régime bas champ ($h \ll 1$), loin de la saturation, correspond approximativement à un alignement antiparallèle des moments magnétiques des deux sous-réseaux (figure A4a). La saturation n'est obtenue qu'à haut champ ($h \gg 1$) quand les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont parallèles (figure A4b).

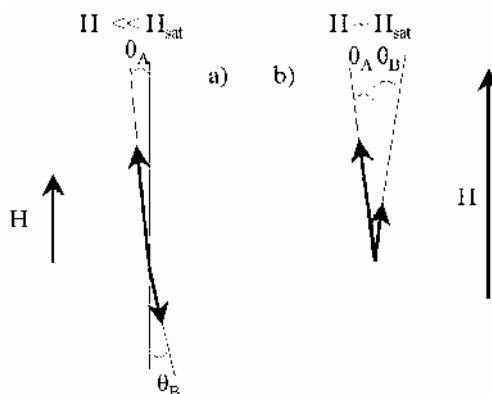


Figure A4 : configuration des moments magnétiques de chaque sous-réseau dans un modèle général où ces moments peuvent adopter une orientation quelconque. a) à bas champ, les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont approximativement antiparallèles ; b) à haut champ, ces moments magnétiques sont approximativement parallèles.

A l'approximation du moment magnétique effectif, l'aimantation normalisée varie avec la température comme dans le cas ferromagnétique (cf. figure A2). La description de l'échantillon ferrimagnétique devient alors

équivalente à celle d'un ensemble de moments effectifs couplés ferromagnétiquement. Nous utilisons cette approximation pour discuter l'influence de l'énergie d'anisotropie, dans les chapitres 1 et 2.

Chapitre 2

Etude des propriétés physiques de nouveaux composés magnétiques dérivant du Bleu de Prusse

Introduction □ Généralités

La synthèse de matériaux à partir d'objets moléculaires est un des axes de recherches qui s'est particulièrement développé durant ces deux dernières décennies. Cette approche, dite moléculaire, permet de synthétiser des composés ayant des caractéristiques physico-chimiques préméditées, celles-ci étant le plus souvent issues de la combinaison ou synergie des propriétés physiques des constituants individuels. La maîtrise de la synthèse des précurseurs permet de modifier leurs propriétés et ainsi permet de contrôler les caractéristiques physico-chimiques des matériaux.

Dans ce domaine, une part importante de la recherche est consacrée à l'obtention de matériaux ayant des propriétés magnétiques. Un des composés les plus connus, est le Bleu de Prusse de formule chimique $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ découvert en 1704 par Diesbach.^[1]

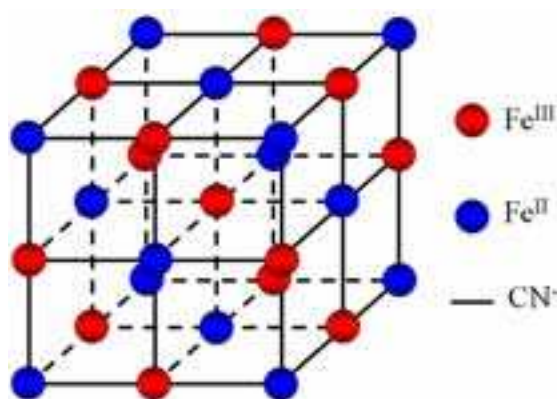


Figure 1 : Structure schématique du Bleu de Prusse.

Au XVIII^{ème} siècle, le Bleu de Prusse était seulement utilisé comme teinture. Au milieu des années 50, Weiser *et al.*^[2] ainsi que Bozorth *et al.*^[3] étudient ce matériau. Ces derniers montrent que ce composé semble avoir un comportement de type ferromagnétique à basses températures. Ce n'est qu'au début des années 80 que Herren *et al.*^[4] montrent avec certitude, à l'aide de la diffraction des neutrons, que le Bleu de Prusse présente un ordre ferromagnétique en dessous de 5,6 K. Ce résultat a stimulé la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de nouveaux composés analogues du Bleu de Prusse, ayant pour formule chimique générale : $\text{A}_x[\text{B}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Dès le début des années 40, Weiser *et al.* se sont intéressés aux propriétés physiques^{[5][6][7]} de matériaux de type $\text{A}_x[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{A} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Se}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{La}$). Par la suite, Bozorth *et al.*^[3] étudient une classe de matériaux un peu plus large : $\text{A}_x[\text{B}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{A} = \text{Fe}^{\text{II, III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ et $\text{B} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$) qui présentent tous un ordre magnétique. Puis au début des années 80, Klenze *et al.* étudient le $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ qui présente un ordre ferrimagnétique en dessous de 48 K.^[8] Enfin dans les années 90, Babel *et al.*^{[9][10][11][12]} ainsi que Gadet *et al.*^[13] caractérisent les premières phases possédant des températures d'ordre supérieures à la température de liquéfaction de l'azote (77 K). Depuis, de nombreux groupes ont travaillé sur ce type de composés appelés par la suite analogues du Bleu de Prusse. Le résultat obtenu le plus marquant est sans aucun doute la synthèse de matériaux ayant des températures d'ordres supérieures à la température ambiante. Ces composés ont ainsi été obtenus par les groupes de M. Verdagner,^[14] G.S. Girolami,^[15] et J.S. Miller.^[16]

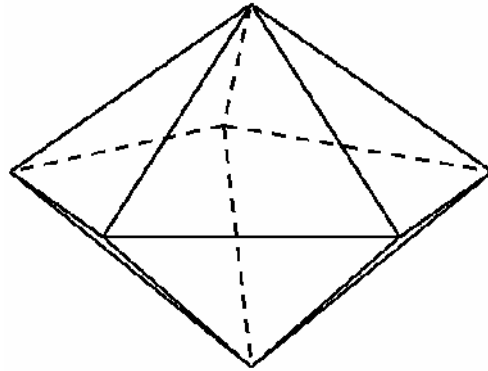


Figure 2a : Bi-pyramide à base pentagonale

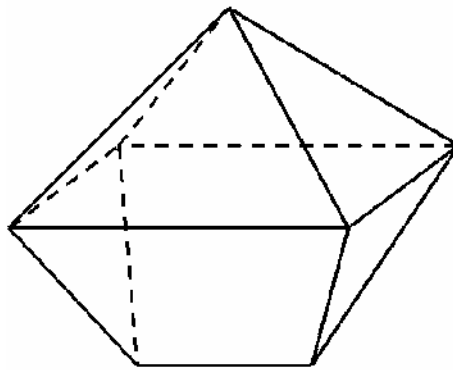


Figure 2b : Prisme trigonal monochapeau

Les analogues du Bleu de Prusse présentent une grande modularité ; de nombreuses propriétés remarquables ont ainsi été obtenues, comme par exemple des propriétés photomagnétiques,^{[17][18][19]} ou encore des aimants à hautes températures critiques.^{[14][15][16][20][21]} Cependant la brique élémentaire $M(\text{CN})_n$ a aussi été utilisée pour obtenir des molécules à haut spin^{[22][23][24][25]}, des « single-molecule magnets »^{[26][27][28][29]} ainsi que, plus récemment, des « single-chain magnets ».^{[29][30]} Ces différents résultats mettent en évidence que l'ion cyanure (CN^-) est un lien très efficace pour établir des interactions magnétiques entre deux ions de transition.

Les aimants à température ambiante analogues du Bleu de Prusse ont deux principales limitations : i) ils sont, le plus souvent, amorphes ou du moins faiblement cristallins car leur structure est désordonnée (échanges entre atomes A et B ou une molécule d'eau prend la place d'un cyanure). Ensuite, ii) ces composés ne sont pas stables à l'air et perdent rapidement leurs propriétés remarquables. A partir de ces constatations, O. Kahn *et al.* ont développé l'idée de synthétiser des analogues du Bleu de Prusse à partir du précurseur $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[31]. Celui-ci a trois intérêts principaux : i) il est peu symétrique, ce qui favorise souvent la croissance de monocristaux de taille importante ; ii) il est anisotrope,^[32] et il peut donc induire des propriétés originales aux matériaux finaux. Enfin, iii) sa géométrie est modulable^[32], au contraire de la symétrie octaédrique imposée par la brique $\text{B}(\text{CN})_6$. Cette propriété permet donc d'obtenir assez facilement différents édifices cristallins. Les figures 2a et b montrent deux exemples type de géométrie que peut adopter la brique $\text{Mo}(\text{CN})_7$. Par exemple, une de ces géométries (bi-pyramide à base pentagonale) est rencontrée dans le sel $\text{NaK}_3\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[33] Il faut cependant remarquer que le précurseur $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$ n'est pas particulièrement stable et il se décompose très facilement en $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$ (diamagnétique). Ce problème de stabilité a rendu difficile l'utilisation de ce précurseur et a eu pour résultat de limiter le nombre de composés synthétisés qui sont eux le plus souvent stables à l'air. Deux voies de synthèse ont été explorées. Dans la première, le précurseur $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$ est mis en présence d'une autre brique de type ML_n (où M est un atome magnétique, par exemple le Mn^{II} , et L un ligand bloquant certains sites de coordination). Cette voie de synthèse permet de jouer sur la sphère de coordination de l'atome magnétique M et ainsi de favoriser certains types d'objets ou de structures. Ce projet, initié par le Prof. O. Kahn avait permis l'obtention d'un matériau ferromagnétique avec une température d'ordre de 3 K.^[34] Aujourd'hui ce projet est poursuivi par différents groupes.^{[35][36]} Notamment celui de J.P. Sutter au LCC de Toulouse, qui a obtenu récemment des composés présentant un ordre magnétique à hautes températures ($T_c = 76$ et 105 K).^[36]

Dans la seconde voie, en l'occurrence la première chronologiquement explorée par l'équipe du Prof. O. Kahn, le précurseur $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$ est mis directement en contact par diffusion lente avec un sel de Mn^{II} . Cette voie a particulièrement été exploitée par J. Larionova pendant sa thèse.^[37] En jouant sur les conditions de synthèse, elle a obtenu plusieurs composés. Aujourd'hui ce projet est poursuivi par J.P. Sutter (LCC, Toulouse) en collaboration avec le CRPP.

La suite de ce chapitre va s'articuler autour de trois grandes parties : une première partie bibliographique va permettre de se familiariser avec les composés obtenus par J. Larionova pendant sa thèse, autant d'un point de vue cristallographique que d'un point de vue magnétique. Cette partie résumera les principaux résultats obtenus avant le début de cette thèse.

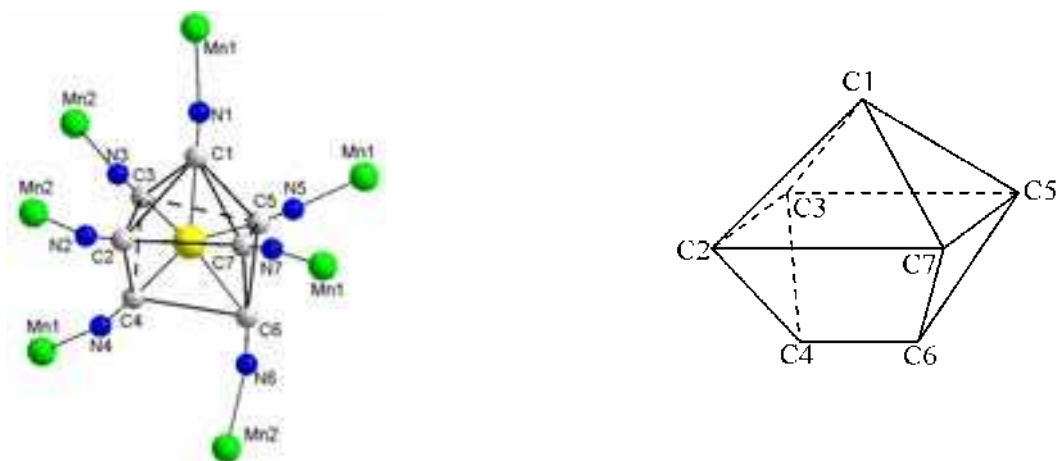


Figure 3 : Environnement et géométrie du site Mo dans 1.

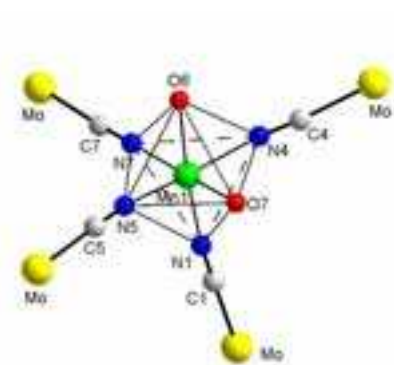


Figure 4 : Environnement et géométrie du site Mn1 dans 1.

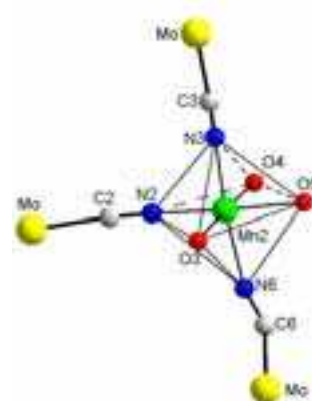


Figure 5 : Environnement et géométrie du site Mn2 dans 1.

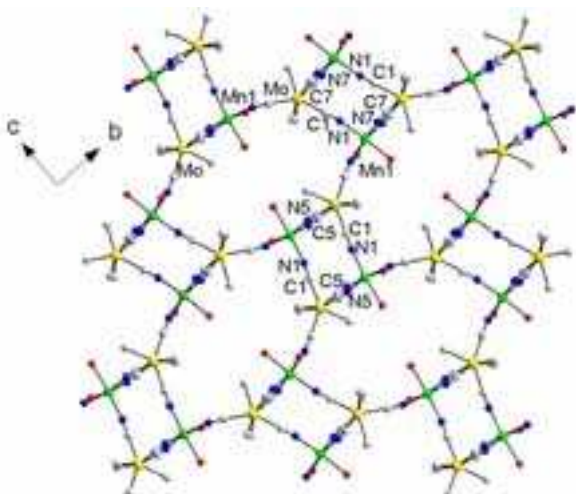


Figure 6 : Réseau formé dans 1 par les sites Mo et Mn1 dans le plan *bc*.

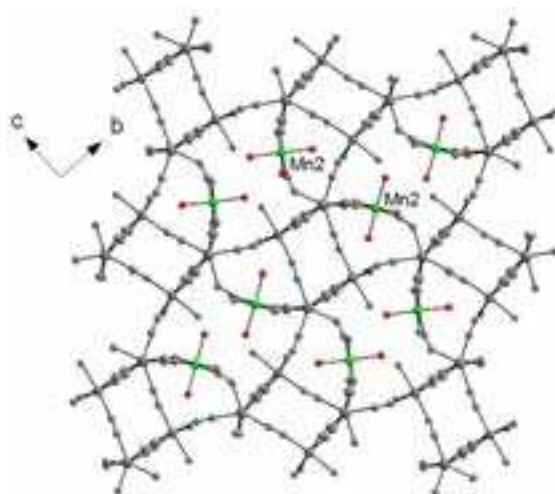


Figure 7 : Structure étendue de 1 dans le plan *bc*. Les molécules d'eau de cristallisation ont été enlevées pour des raisons de clarté.

Dans la seconde partie, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse seront présentés en deux temps : (i) une étude des phases paramagnétiques et (ii) des phases magnétiquement ordonnées. Enfin, l'analyse des résultats se fera à l'aide d'un modèle magnétique prenant en compte la symétrie particulière de l'anisotropie magnétique.

I. Etat des lieux

I.1. d'un point de vue cristallographique

La phase $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ ^{[38][39][40]} (**1**) a été un des deux premiers composés synthétisés de cette famille. En effet, lors de sa synthèse, il co-cristallise avec la phase $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4,75\text{H}_2\text{O}$.^[41] Pour ces deux matériaux, la stœchiométrie est dans un rapport 2 Mn^{II} pour 1 Mo^{III} (2 / 1). Même si les deux formules chimiques sont très proches (seul le nombre de molécules d'eau de cristallisation change), les cristaux ont des formes et des structures cristallines très différentes. La phase $\alpha\text{-Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de fines aiguilles, tandis que des parallélépipèdes sont obtenus pour la phase $\beta\text{-Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4,75\text{H}_2\text{O}$. L'obtention de ces deux composés, dans des conditions expérimentales quasi-identiques, montre qu'effectivement la brique $\text{Mo}(\text{CN})_7$ est bien modulable. Afin de favoriser de nouvelles stœchiométries Mn / Mo, O. Kahn *et al.* ont développé l'idée de faire la synthèse en présence d'un cation. Ainsi, par ajout d'un sel de potassium lors de la synthèse, une nouvelle phase a été obtenue : $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ ^[42] (**2**). Comme espéré la stœchiométrie Mn / Mo change grâce à la présence du cation K^+ et elle est égale à 3 / 2. Les cristaux se présentent sous forme de losanges épais. La description cristallographique de **1** et **2** qui suit, nous servira dans la suite de notre travail.

I.1.1. $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

La structure cristallographique^[39] de **1** peut être décrite à partir de trois sites élémentaires : deux sites manganèses (nommés Mn1 et Mn2) et un site molybdène (Mo). L'environnement du Mo est fortement distordu. La sphère de coordination est occupée par quatre liens –C–N–Mn1 et trois liens –C–N–Mn2 (fig. 3). Les distances Mo–C varient de 2,127(5) à 2,288(4) Å. La brique $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$ adopte la géométrie prisme trigonal monochapeau (fig. 2b). Les atomes C2, C3, C5 et C7 forment un plan perpendiculaire à la direction Mo–C1. Les atomes C4 et C6 sont du côté opposé à C1 par rapport au plan (C2, C3, C5, C7) (fig. 3). Six des sept angles Mo–C–N sont relativement proches de 180° (175,5(1) à 178,8(1)°). Le septième angle vaut quant à lui 141,8(1)°. Une géométrie octaédrique distordue est trouvée pour l'environnement des manganèses. Cependant, les deux manganèses n'ont pas la même sphère de coordination. Celle du Mn1 est occupée par quatre liens –N–C–Mo et deux molécules d'eau (fig. 4), alors que celle du Mn2 est occupée par trois liens –N–C–Mo et trois molécules d'eau (fig. 5). Les liaisons Mn–N varient de 2,182(4) à 2,242(4) Å pour le Mn1 et de 2,183(4) à 2,233(4) Å pour le Mn2. Les liaisons Mn–O varient quant à elles de 2,188(3) à 2,308(3) Å et de 2,195(4) à 2,268(3) Å. Les sites Mo et Mn1 forment deux losanges centro-symétriques $(\text{Mn1-N7-C7-Mo-C1-N1})_2$ et $(\text{Mn1-N5-C5-Mo-C1-N1})_2$. Les distances Mn1••Mo varient de 5,503(3) à 5,511(3) Å. Les angles Mn1••Mo••Mn1 et Mo••Mn1••Mo varient de 96,52(3) à 99,64(3)° et de 80,41(3) à 83,54(4)°. Les losanges se connectent pour former une échelle ondulée le long de l'axe a^* . Celles-ci sont connectées à quatre autres échelles (fig. 6). Les sites Mn2 viennent renforcer les connexions entre les différentes entités (fig. 7).

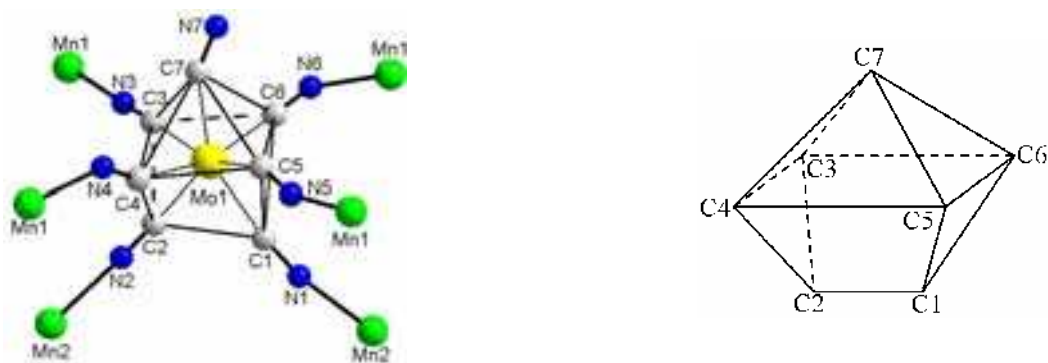


Figure 8 : Environnement et géométrie du site Mo dans 2.

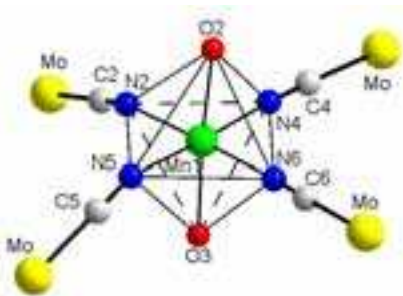


Figure 9 : Environnement et géométrie du site Mn1 dans 2.

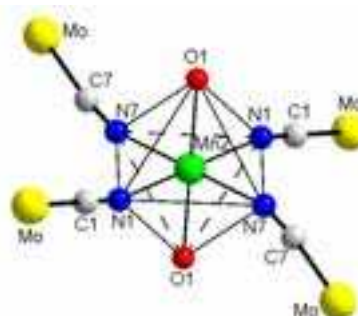


Figure 10 : Environnement et géométrie du site Mn2 dans 2.

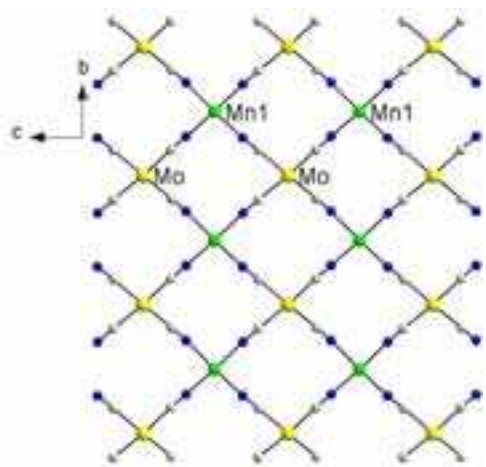


Figure 11 : Réseau bidimensionnel dans 2 formé par les sites Mo et Mn1 dans le plan *bc*.

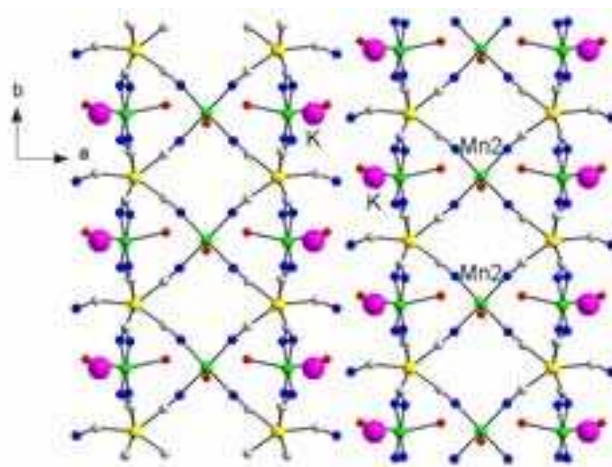


Figure 12 : Structure étendue de 2 dans le plan *ab*. Les molécules d'eau de cristallisation ont été enlevées pour des raisons de clarté.

I.1.2. $K_2Mn_3(H_2O)_6[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ (2)

La structure cristallographique^[42] de **2** peut être décrite à partir de trois sites élémentaires : un site molybdène (Mo) et deux sites manganèses (Mn1 et Mn2). La sphère de coordination du Mo est occupée par quatre liens –C–N–Mn1, deux liens –C–N–Mn2, et un –C–N terminal (fig. 8). Les distances Mo–C varient de 2,110(2) à 2,182(2) Å. La géométrie du Mo est proche de la géométrie prisme trigonal monochapeau (fig. 2b). Les atomes C3, C4, C5 et C6 forment un plan perpendiculaire à la direction Mo–C7. Les atomes C1 et C2 sont positionnés sur le côté opposé à C7 par rapport au plan (C3, C4, C5, C6) (fig. 8). Les angles Mo–C–N peuvent être séparés en deux groupes. Dans le premier les angles sont proches de 180° (172,6(1) à 176,4(2)°) tandis que dans le second, les angles sont plutôt proches de 154° (152,4(1) à 155,8(1)°). Une géométrie octaédrique distordue est trouvée pour l’environnement des manganèses. La sphère de coordination est occupée par quatre liens –N–C–Mo et deux molécules d’eau (figures 9 et 10). Les liaisons Mn–N varient de 2,135(2) à 2,265(2) Å, tandis que les liaisons Mn–O varient de 2,263(1) à 2,341(1) Å. Les angles Mn–N–C s’écartent assez fortement de 180° (de 143,8(1) à 179,4(2)° pour Mn1 et de 165,0(1) à 166,0(2)° pour le Mn2). La structure peut être décrite comme des plans formés de losanges dont les sommets sont les atomes de Mo et de Mn1 (fig. 11). Les angles Mn1●●Mo●●Mn1 et Mo●●Mn1●●Mo varient de 96,0(3) à 96,5(3)° et de 82,6(1) à 82,7(1)°. Les plans sont connectés deux à deux par les atomes de Mn2 pour former des biplans (fig. 12). Ces biplans sont séparés les uns des autres par des atomes de potassium et par des molécules d’eau insérées dans la structure. Pour résumer, le Tableau 1 reprend succinctement les données cristallographiques de ces deux composés.

	$Mn_2(H_2O)_5Mo(CN)_7 \cdot 4H_2O$ ^[39] (1)	$K_2Mn_3(H_2O)_6[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ ^[42] (2)
Formule Chimique	C7 H18 N7 O9 Mn2 Mo	C14 H24 N14 O12 K2 Mn3 Mo2
Masse Molaire (g/mol)	558,1	1015,4
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d’espace	$P2_1/c$	$C2$
<i>a</i> (Å)	7,951(5)	31,019(12)
<i>b</i> (Å)	16,819(3)	7,1857(12)
<i>c</i> (Å)	15,189(6)	8,103(17)
β (°)	104,29(2)	96,038(17)
<i>V</i> (Å³)	1969(2)	1796,1(9)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} (g/cm³)	1,856	1,877

Tableau 1 : Comparaison des données cristallographiques de **1** et **2**.

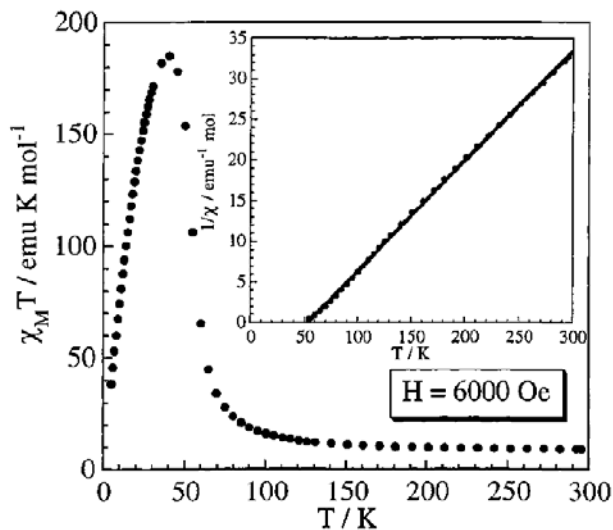


Figure 13 : Evolution de χT en fonction de la température à 6 kOe de **1**. En encart, évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, selon ref.[39].

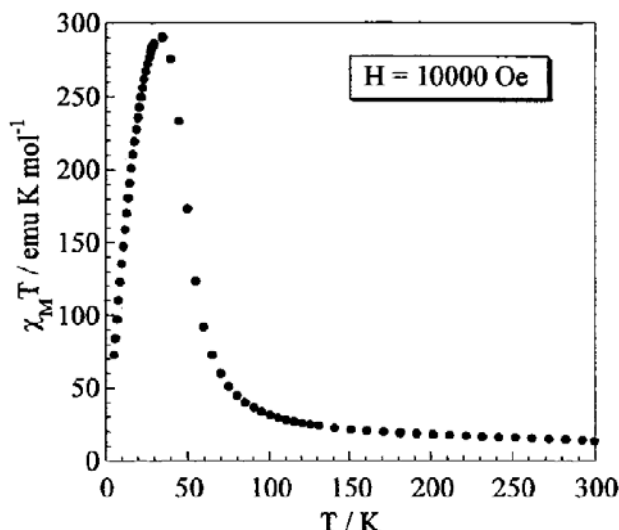


Figure 14 : Evolution de χT en fonction de la température à 10 kOe de **2**, selon ref.[42].

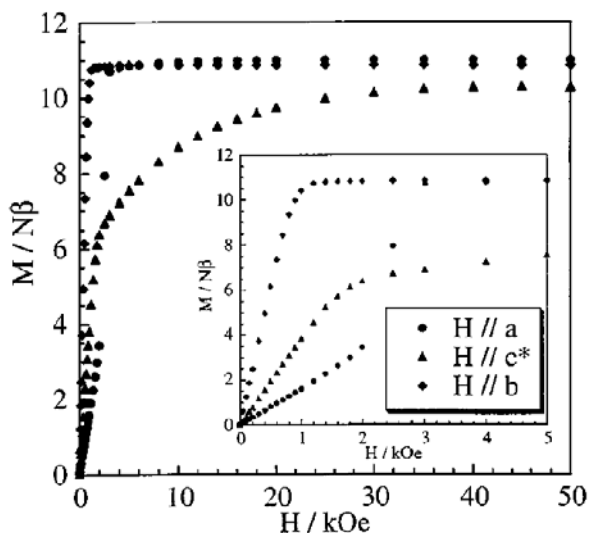


Figure 15 : Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les trois directions de **1** à 5 K, selon ref.[39].

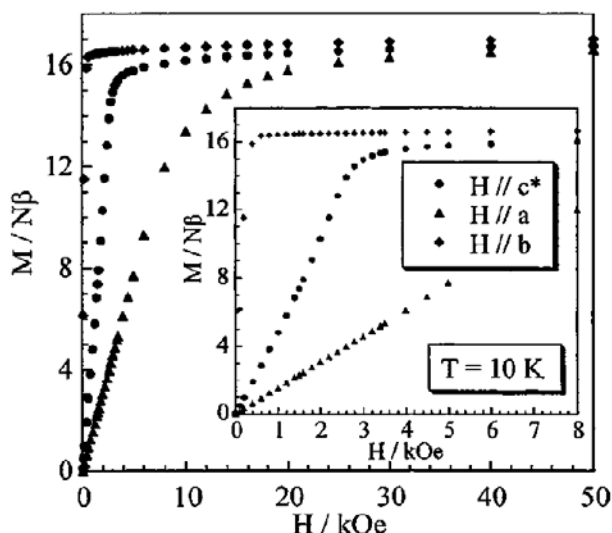


Figure 16 : Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les trois directions de **2** à 10 K, selon ref.[42].

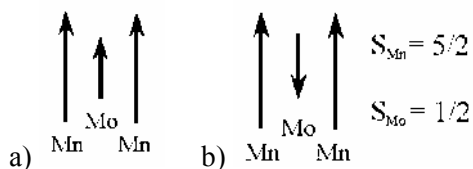


Figure 17 : Représentation schématique des différents alignements des spins dans la maille magnétique de **1**. a) alignement ferromagnétique des spins ($M_S = 11 \mu_B$) et b) alignement antiferromagnétique des spins ($M_S = 9 \mu_B$).

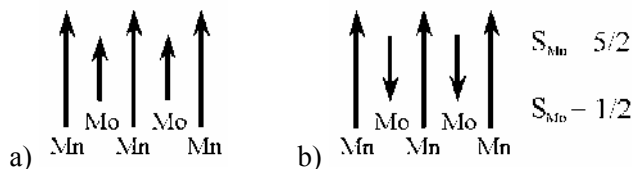


Figure 18 : Représentation schématique des différents alignements des spins dans la maille magnétique de **2**. a) alignement ferromagnétique des spins ($M_S = 17 \mu_B$) et b) alignement antiferromagnétique des spins ($M_S = 13 \mu_B$).

I.2. d □ un point de vue magnétique

Les données magnétiques, principalement obtenues par J. Larionova durant sa thèse^{[39][42]}, ont montré que **1** et **2** présentaient un ordre magnétique en dessous de 51 K pour **1** et 39 K pour **2**. L'inverse de la susceptibilité de **1** a été paramétrée par la loi de Curie – Weiss avec $C = 7,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ et $\theta = 51 \text{ K}$ (encart de la figure 13). La valeur positive de χ semble montrer que les interactions dominantes sont ferromagnétiques. Les mesures d'aimantation dans la phase ordonnée à 5 K pour **1** et 10 K pour **2** semblent effectivement confirmer cette hypothèse. Les courbes d'aimantation présentent une saturation (M_S) égale à 11 et 17 μ_B respectivement pour **1** et **2** (figures 15 et 16), valeurs correspondant à une interaction ferromagnétique entre les Mn^{II} et les Mo^{III} (figures 17a et 18a).

L'étude sur monocristal montre que les propriétés magnétiques sont fortement anisotropes (figures 15 et 16). Il existe dans **1** et **2**, trois types de comportements très distincts suivant la direction d'application du champ magnétique : une saturation très rapide (champ magnétique parallèle à b pour **1** et **2**), une saturation un peu plus lente avec une courbe en S (champ magnétique parallèle à a pour **1** et c^* pour **2**) et enfin, une saturation très lente (champ magnétique parallèle à c^* pour **1** et a pour **2**). Les courbes en S ont été attribuées à un phénomène de réorientation de spins induite par le champ magnétique. L'étude plus particulière de ce phénomène a permis de déboucher sur des diagrammes de phases (figures 19 et 20).

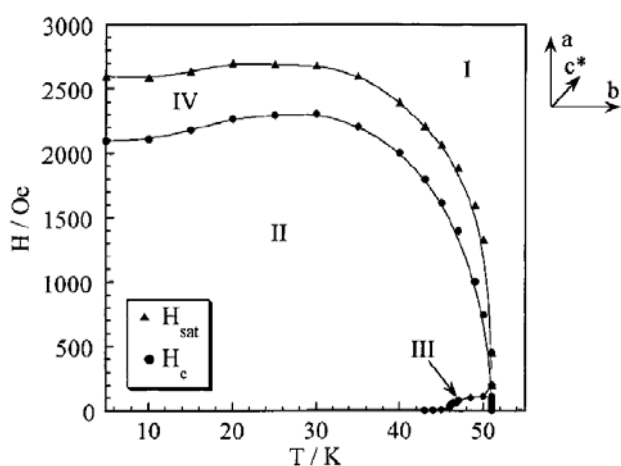


Figure 19 : Diagramme de phases de **1** lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction a selon ref.[39].

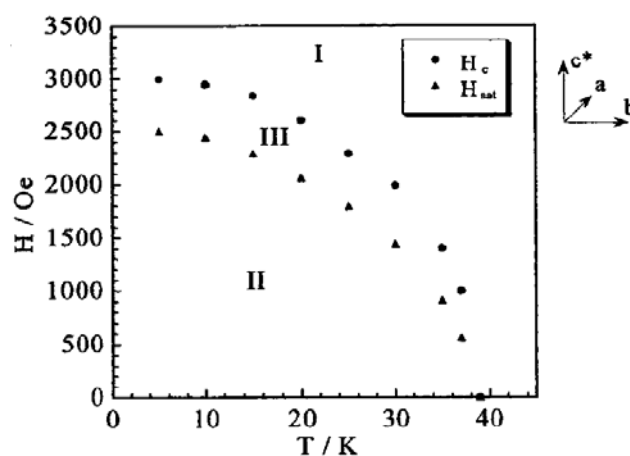


Figure 20 : Diagramme de phases de **2** lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction c^* selon ref.[42].

Dans ces diagrammes de phases, le champ H_C correspond à la valeur du champ magnétique au point d'inflexion et le champ H_{sat} correspond au champ permettant la saturation de l'aimantation. La phase paramagnétique est représentée par le domaine I ; tandis que les phases II, III, IV pour **1**, et II, III pour **2**, représentent selon la référence [39], différentes phases ferromagnétiques plus ou moins « cantées ».

Le contrôle et l'amélioration des techniques de synthèses ont permis l'obtention de quantités plus importantes de produits mais aussi de monocristaux de tailles plus importantes. A partir de ces monocristaux, obtenus pour **2**, la structure magnétique à basse température (4 K) et sous champ magnétique fort (3 T) a été déterminée. Cette mesure a montré, sans doute possible, que l'interaction entre Mo^{III} et Mn^{II} est antiferromagnétique^[43], contrairement à ce que semblaient indiquer les mesures magnétiques.^[42]



Figure 21 : Environnement et géométrie du site Mo dans **3**.

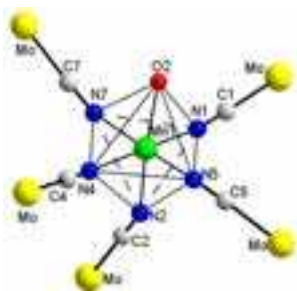


Figure 22 : Environnement et géométrie du site Mn1 dans **3**.

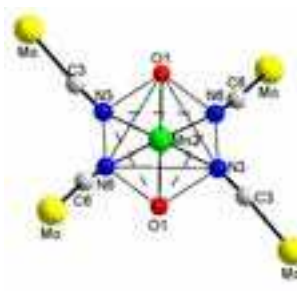


Figure 23 : Environnement et géométrie du site Mn2 dans **3**.

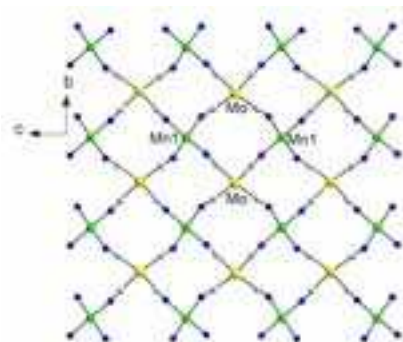


Figure 24 : Réseau formé dans **3** par les sites Mo et Mn1 dans le plan *bc*.

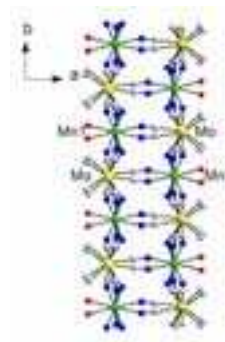


Figure 25 : Connexions des plans (Mo – Mn1) dans **3** le long de la direction *a*.

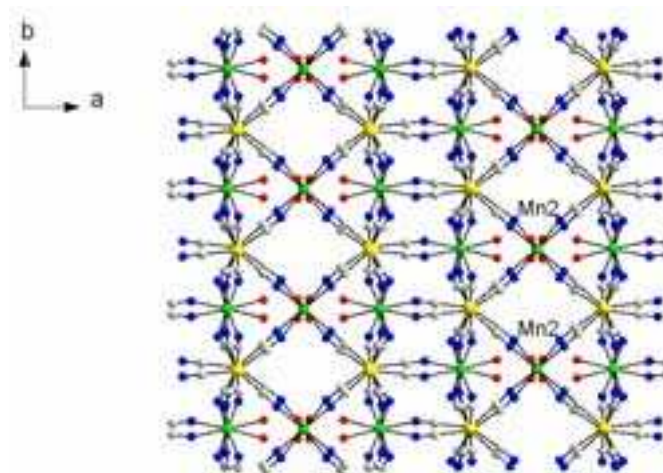


Figure 26 : Structure étendue de **3** dans le plan *ab*. Les molécules d'eau et d'ammonium ont été enlevées pour des raisons de clarté.

En 2000, en collaboration avec l'équipe de J. Larionova, R. Clérac a repris l'étude magnétique de **2** pour lever cette apparente contradiction, c'est dans le cadre de cette collaboration qu'a commencé cette thèse.

II. Etude cristallographique

Depuis 2000, de nouvelles phases ont ainsi été obtenues par l'équipe de J. Larionova (LCMOS à Montpellier) en utilisant les cations : NH_4^+ et $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ (en abrégé : TMA). Ces deux cations permettent l'obtention de nouvelles phases de formules chimiques : $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5$), $(\text{TMA})_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}^{[44]}$, $(\text{TMA})_2\text{Mn}_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$, et $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$. Nous ne décrivons dans ce paragraphe que l'une des phases obtenues avec le cation NH_4^+ . Si le lecteur est intéressé par la description cristallographique des autres composés, il pourra se référer à l'annexe 1. La structure a été résolue par B. Donnadiou (LCC, Toulouse).^[45] Au cours de la détermination du faciès d'un cristal de ce composé, nécessaire aux mesures magnétiques sur monocristal orienté, la maille obtenue mettait en évidence un doublement du paramètre c par rapport à la structure obtenue à Toulouse. Nous avons donc re-collecté et résolu la structure. La formule chimique est maintenant : $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}^{[46]}$ (**3**). Elle ne diffère de la précédente que d'une simple molécule d'eau de cristallisation. Par la suite, sur tous les différents lots reçus et utilisés pour les mesures magnétiques, seul **3** a été identifié d'un point de vue cristallographique (paragraphe II.1). Nous reviendrons aussi sur la structure de **2** au cours du paragraphe II.2, qui sera comparée à **3** (paragraphe II.3). Enfin, lors de l'indexation des mono-cristaux (systématique pour les mesures magnétiques), nous avons montré que certains d'entre eux étaient systématiquement maclés (**1** par exemple). L'orientation relative des deux cristaux formant la macle a été trouvée et sera présentée dans le paragraphe II.4.

II.1. $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) : une nouvelle phase

La structure cristallographique^[46] de **3** peut être décrite à partir de trois sites élémentaires : un site molybdène (Mo) et deux sites manganèses (Mn1 et Mn2). Le molybdène est entouré par cinq liens $-\text{C}-\text{N}-\text{Mn1}$ et deux liens $-\text{C}-\text{N}-\text{Mn2}$ (fig. 21). Les distances Mo-C varient de 2,112(4) à 2,166(4) Å. La géométrie du Mo est proche de la géométrie prisme trigonal monochapeau (fig. 2b). Les atomes C2, C4, C5 et C6 forment un plan perpendiculaire à la direction Mo-C1. Les atomes C3 et C7 se placent du côté opposé à C1 par rapport au plan (C2, C4, C5, C6). Les angles Mo-C-N sont proches de 180° ($174,4(1)$ à $179,0(1)^\circ$). Les Mn1 et Mn2 adoptent une géométrie octaédrique. Le Mn1 est entouré par cinq liens $-\text{N}-\text{C}-\text{Mo}$ et une molécule d'eau (fig. 22), alors que le Mn2 est entouré par quatre liens $-\text{N}-\text{C}-\text{Mo}$ et deux molécules d'eau (fig. 23). Les distances Mn-N varient de 2,164(4) à 2,262(4) Å pour le Mn1 et de 2,195(4) à 2,199(4) Å pour le Mn2. Les distances Mn-O sont de 2,267(4) Å pour le Mn1 et 2,238(4) Å pour le Mn2. Les sites Mo et Mn1 forment des losanges. Les angles $\text{Mo} \bullet \bullet \text{Mn1} \bullet \bullet \text{Mo}$ et $\text{Mn1} \bullet \bullet \text{Mo} \bullet \bullet \text{Mn1}$ varient respectivement de $94,5(2)$ à $94,9(2)^\circ$ et de $83,5(2)$ à $84,7(2)^\circ$. Ces losanges se connectent à huit autres (quatre par un côté commun et quatre par un sommet commun) pour former des plans (fig. 24) similaires à ceux trouvés dans **2** (fig. 11). Ceux-ci se lient deux à deux (fig. 25) pour former des biplans qui sont interconnectés entre eux par les sites Mn2 (fig. 26).

	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}^{[46]}$	$\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}^{[47]}$
Formule Chimique	C14 H24 N16 O8 Mn3 Mo2	C14 H24 N14 O12 K2 Mn3 Mo2
Masse Molaire (g/mol)	901,08	1015,37
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	29,025(6)	30,911(4)
<i>b</i> (Å)	7,1860(14)	7,188(11)
<i>c</i> (Å)	15,743(3)	16,208(2)
β (°)	105,92(3)	96,092(2)
<i>V</i> (Å³)	3157,6(11)	3580,9(8)
<i>Z</i>	8	8
ρ_{calc} (g/cm³)	1,896	1,883
T (K)	150(2)	150(2)
Nombre totale de réflexions	12705	9806
Réflexions uniques	6906	2553
Nombre de paramètres	232	251
R(int)	0,0216	0,043
R1[I > 2σ(I)]	0,0315	0,0260
S (GOF)	1,079	1,054
R1(all)	0,0403	0,0505
wR2(all)	0,0852	0,0553

Tableau 2 : Données cristallographiques de **2** et **3**.

II.2. $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**) : la nouvelle structure

En indexant des monocristaux de **2** pour les mesures magnétiques, il est apparu que la maille mesurée ne correspondait à ce qui avait déjà été publié.^[42] Nous avons alors re-collecté et résolu la structure de ce composé. La formule chimique trouvée est identique à celle déterminée lors de la première résolution, cependant à l'époque un centre d'inversion n'avait pas été trouvé. La présence de cet élément de symétrie supplémentaire a pour effet de doubler le paramètre *c* et ainsi de doubler le volume de la maille. La structure va être à nouveau décrite, et comparée à l'ancienne (paragraphe II.3).

La structure cristallographique^[47] de **2** peut être décrite à partir de trois sites élémentaires : un site molybdène (Mo) et deux sites manganèses (Mn1 et Mn2). La sphère de coordination du Mo est occupée par

quatre liens –C–N–Mn1, deux liens –C–N–Mn2, et un –C–N terminal. Les distances Mo–C varient de 2,120(5) à 2,183(4) Å (ces distances ne varient quasiment pas par rapport à la première structure). La géométrie du Mo est proche de la géométrie prisme trigonal monochapeau. Les atomes C2, C4, C5 et C6 forment un plan perpendiculaire à la direction Mo–C3. Les atomes C1 et C7 se placent du côté opposé à C3 par rapport au plan (C2, C4, C5, C6). Les angles Mo–C–N sont relativement proches de 180° (172,9(4) à 179,5(4)°). En comparaison, les angles Mo–C–N étaient plus éloignés de 180° dans la première structure puisque certains angles étaient proches de 154°. Une géométrie octaédrique distordue est trouvée pour l’environnement des manganèses. La sphère de coordination est occupée par quatre liens –N–C–Mo et deux molécules d’eau. Les liaisons Mn–N varient de 2,167(4) à 2,231(4) Å, tandis que les liaisons Mn–O varient de 2,253(3) à 2,302(3) Å. Les angles Mn–N–C s’écartent assez fortement de 180° variant de 153,0(4) à 175,0(4)° pour Mn1 et de 161,8(4) à 163,2(4)° pour le Mn2). Par rapport à la première résolution, les distances (Mn–N et Mn–O) et les angles (Mn–C–N) ne diffèrent que faiblement. Comme précédemment, la structure peut être décrite comme des plans formés de losanges dont les sommets sont les atomes de Mo et de Mn1. Les angles Mn1●●Mo●●Mn1 et Mo●●Mn1●●Mo varient respectivement de 96,5(1) à 96,7(1)° et de 82,4(1) à 82,9(1)°. Les plans sont connectés deux à deux par les atomes de Mn2 pour former des biplans. Ces biplans sont séparés les uns des autres par des atomes de potassium et par des molécules d’eau. Cette structure ne diffère pas de manière importante de la première. Les variations ne sont que mineures et touchent essentiellement les angles autour des sites magnétiques. Le Tableau 2 donne les principales informations de la résolution de **2** et **3**.

II.3. Comparaison des structures de **2** et **3**

Comme les descriptions cristallographiques l’ont montré, **2** et **3** ont des structures similaires (tableau 2). En effet, les plans formés de Mo et Mn1 (figures 11 et 24) qui étaient seulement connectés via les Mn2 dans **2** (fig. 12), sont maintenant aussi connectés entre eux dans **3** (fig. 25). Le fait que les plans se connectent ou non est lié aux cations et molécules d’eau se trouvant insérés dans la structure (figures 27a et b).



Figure 27 : Environnement a) du complexe H_2OK^+ dans **2** et b) du cation NH_4^+ dans **3**.

Ainsi dans **2**, un complexe H_2OK^+ se trouvant entre les plans empêche ceux-ci de se connecter (fig. 27a), tandis que dans **3**, l’ion NH_4^+ n’a pas la taille suffisante pour bloquer ces connexions (fig. 27b).^[48] Pour cette raison, on observe dans **3** une contraction dans la direction cristallographique *a* correspondant quasiment à la perpendiculaire aux plans se contractant dans **3** par rapport à **2** (29,025 par rapport à 30,911 Å). Le lecteur pourra se référer à l’annexe 1. On notera que cette contraction est aussi observée pour le composé (**6**).

II.4. $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) : une macle cristallographique

Lors de l’indexation des monocristaux pour les mesures magnétiques, il est apparu que **1** présentait des taches de diffraction quasiment toujours dédoublées. La figure 28 montre un agrandissement d’un cliché pris à

partir du diffractomètre RX. Il permet de mettre en évidence le dédoublement de certaines taches (par exemples les trois doubles taches entourées).

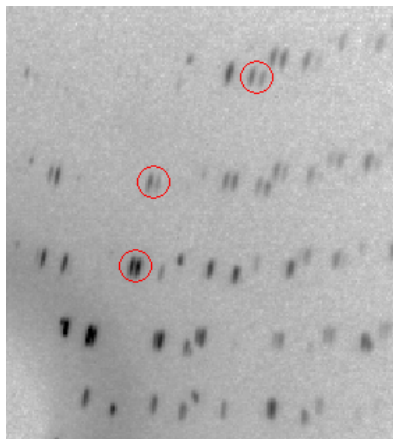


Figure 28 : Agrandissement d'une partie d'un cliché obtenu à partir du diffractomètre à détection CCD.

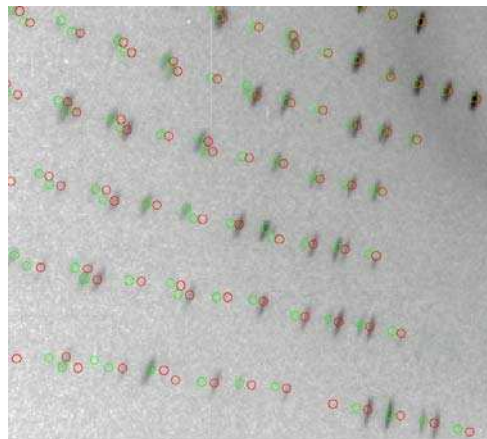


Figure 29 : Indexation des deux séries de taches par deux mailles identiques mais avec des orientations différentes.

Les deux séries de taches ont pu être indexées (fig. 29) par la même maille (celle de **1**), mais avec deux orientations différentes (a, b, c et a', b', c') (fig. 30).

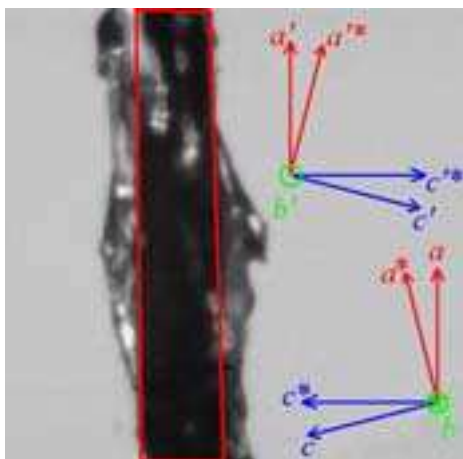


Figure 30 : Orientation des deux mailles par rapport au cristal, délimité par le cadre rouge.

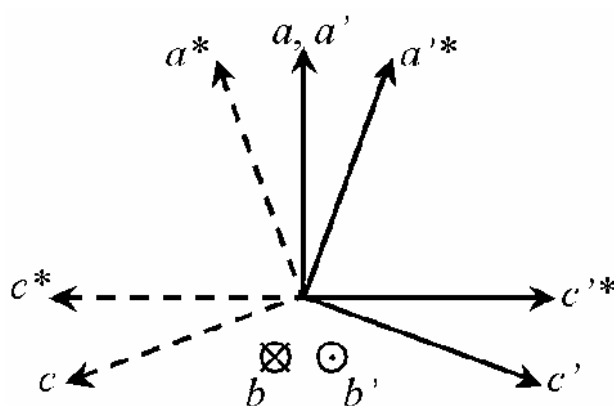


Figure 31 : Superposition des repères (a, b, c) et (a', b', c')

En superposant les deux repères (fig. 31), il est possible de mettre en évidence des relations entre les axes a, b, c et a', b', c' . Ainsi, les axes a et a' sont communs, tandis que les axes b et b' ainsi que c^* et c'^* sont opposés. Les axes a^* , et a'^* ainsi que c et c' sont symétriques par rapport au plan ab (ou $a'b'$).

Cette macle n'a pas été observée par J. Larionova *et al.*^[39] Les cristaux utilisés à l'époque étaient plus petits et il est possible qu'ils n'aient donc pas été maclés. On notera cependant que lors de l'indexation d'un cristal, une macle peut passer inaperçue si l'on se contente de la procédure automatique fournie avec le diffractomètre.

Après avoir décrit les structures cristallographiques des phases **2** et **3**, et la macle cristallographique de **1**, l'étude de leurs propriétés magnétiques peut commencer. L'état des lieux des propriétés magnétiques nous a permis de voir que **1** et **2** présentent un ordre magnétique en dessous de 51 et 39 K. Nous verrons par la suite que **3** transite aussi à une température voisine de **1** (53 K).

III. Propriétés magnétiques

Ces matériaux présentant deux domaines de température distincts (fig. 32), les propriétés des phases paramagnétiques seront présentées dans un premier temps, puis suivrons celles des phases ordonnées.

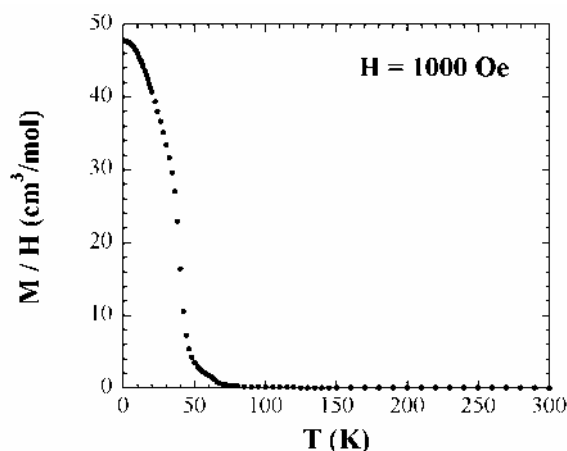


Figure 32 : Evolution de l'aimantation normalisée au champ magnétique de **2** en fonction de la température.

III.1. des phases paramagnétiques

Les mesures dans les phases paramagnétiques ont été réalisées sur poudre. Les résultats ont été obtenus de manière reproductible. Les figures 33a, b, c montrent l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour **1**, **2** et **3**.

Contrairement aux données obtenues dans le paragraphe I.2. l'inverse de la susceptibilité ne varie pas de façon linéaire avec la température. En effet, il existe une courbure visible sur les figures 33a, b, c, qui n'existait apparemment pas lors des premières mesures réalisées par J. Larionova.^[37] Etant donné cette courbure, les paramètres C et θ obtenus, à partir du paramétrage de l'inverse de la susceptibilité par la loi de Curie – Weiss sont déraisonnables. En effet, suivant le domaine de température paramétré, les résultats diffèrent de façon importante. Par exemple pour **1**, en paramétrant entre 100 et 300 K, nous trouvons $C = 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ et $\theta = + 32 \text{ K}$, mais entre 200 et 300 K, nous trouvons $C = 8,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ et $\theta = - 2 \text{ K}$. De plus, l'existence d'une courbure sur l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température suggère plutôt un comportement de type ferrimagnétique^[48]. A partir de la théorie du champ moyen^{[48][49]}, un modèle ferrimagnétique applicable à **1**, **2** et **3** a été élaboré. Pour cela, trois sous réseaux sont définis (un sous-réseau Mo et deux sous réseaux Mn : Mn1 et Mn2).^I L'Hamiltonien de spin utilisé est : $H = -2J\sum_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j$. Dans ce modèle, le point important est de dénombrer correctement le nombre d'interactions entre chacun des sites.^{II} Cinq grandeurs (notées $n_{i,j}$: nombre de voisins j connectés à i , avec i et $j = \text{Mn1, Mn2 ou Mo}$) sont alors définies ($n_{\text{Mo-Mn2}}, n_{\text{Mo-Mn1}}, n_{\text{Mn1-Mo}}, n_{\text{Mn1-Mn2}}, n_{\text{Mo-Mn}} = n_{\text{Mo-Mn1}} + n_{\text{Mo-Mn2}}$).

^I : Les interactions second voisins (comme Mo–Mo ou Mn–Mn) ont été négligées.

^{II} : Le lecteur pourra se référer à l'annexe 2 pour le détail des calculs.

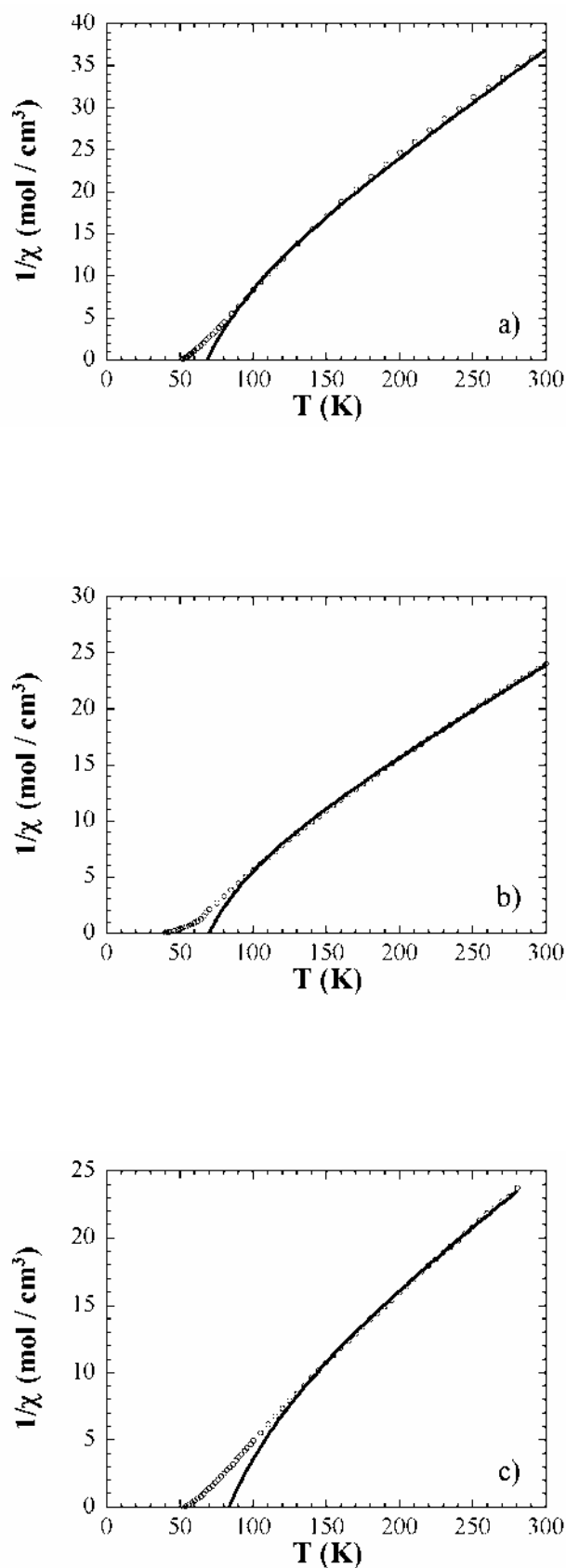


Figure 33 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour a) 1, b) 2, c) 3 à 1 kOe

A partir des structures décrites précédemment dans les paragraphes I et II, nous pouvons calculer ces grandeurs pour chacun des composés. Ces informations sont récapitulées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Composés	1	2	3
$n_{\text{Mo-Mn2}}$	3	2	2
$n_{\text{Mo-Mn1}}$	4	4	5
$n_{\text{Mo-Mn}}$	7	6	7
$n_{\text{Mn2-Mo}}$	3	4	4
$n_{\text{Mo-Mn2}}$	4	4	5
a	3/4	1/2	2/5
b	3/4	1	4/5

Tableau 3 : Données liées aux connexions des sites magnétiques entre eux dans chacune des trois phases.

L'utilisation du modèle champ moyen permet de trouver une relation entre la susceptibilité magnétique et la température (cf. annexe 2):

$$\chi = \frac{nC_{\text{Mn}}}{T} + \frac{mC_{\text{Mo}}}{T} \frac{(T + T_0)^2}{(T^2 - T_C^2)} \quad 1$$

où C_{Mn} , C_{Mo} sont les constantes de Curie du Mn^{II} et du Mo^{III} , n et m les coefficients stœchiométriques du Mn et du Mo ($n = 2$ et $m = 1$ pour **1**, et $n = 3$ et $m = 2$ pour **2** et **3**), T_0 et T_C deux paramètres proportionnels à l'interaction J entre Mo et Mn. Les facteurs de proportionnalité seront appelés q / k_B et p / k_B .

$$T_C = p \frac{J}{k_B} \text{ et } T_0 = q \frac{J}{k_B}$$

$$\text{où } p = \frac{2n_{\text{Mn1-Mo}}}{3} \sqrt{S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1)S_{\text{Mo}}(S_{\text{Mo}} + 1)(1 + ab)}, \quad q = \frac{2S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1)}{3} n_{\text{Mn-Mo}}$$

$$a = \frac{n_{\text{Mo-Mn2}}}{n_{\text{Mo-Mn1}}} \text{ et } b = \frac{n_{\text{Mn2-Mo}}}{n_{\text{Mn1-Mo}}}$$

A partir du tableau 4, les facteurs de proportionnalités p et q ont été calculés pour chacune des trois phases.

Composés	1	2	3
p	8,54	8,37	9,81
q	40,8	35,0	40,8

Tableau 4 : Valeurs des paramètres p et q pour les trois composés.

Dans le cas des composés **1** et **3**, les sept bras cyanures de la brique Mo sont coordonnés à sept sites Mn alors que dans **2**, le Mo n'est coordonné qu'à six Mn. Pour cette raison, le paramètre q est identique pour **1** et **3** et différent pour **2**. Le paramètre q est donc caractéristique du nombre d'interaction Mn – Mo. Le paramètre p est lui caractéristique de chaque composé et reflète les connexions entre sites magnétiques. Plus il existe de connexions et plus le paramètre p sera grand. L'expression de la susceptibilité en fonction de la température peut être ré-écrite en remplaçant T_C et T_0 par leur expression en fonction de J , p et q .

$$\chi = \frac{nC_{Mn}}{T} + \frac{mC_{Mo}}{T} \frac{(T + q \frac{J}{k_B})^2}{(T^2 - (p \frac{J}{k_B})^2)} \quad 2$$

L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température a été paramétré pour les trois composés (figures 33a, b et c). Le Tableau 5 suivant récapitule les variables déterminées à partir du paramétrage, et la valeur de $T_{C(CM)}$ que l'on déduit. Celle-ci est aussi comparée à la valeur expérimentale T_C .

Composés	C_{Mn} (cm ³ .K/mol)	C_{Mo} (cm ³ .K/mol)	J/k_B (K)	$T_{C(CM)}$ (K)	$T_C / T_{C(CM)}$
1	4,1	0,4	- 8,0	70	0,73
2	4,2	0,4	- 8,3	71	0,55
3	4,0	0,4	- 8,5	84	0,63

Tableau 5 : Données déduites du paramétrage par le modèle champ moyen

Le paramétrage donne des valeurs de J/k_B et des constantes de Curie du même ordre de grandeur pour les trois composés. J/k_B étant négative, cela implique que l'arrangement des moments magnétiques est antiparallèle (figures 17b et 18b), comme le démontraient les résultats obtenus avec les mesures neutrons.^[43] En moyenne, l'interaction J/k_B vaut - 8,3 K. Celle-ci est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature (- 6,5 K et - 9 K).¹ Le paramètre $T_{C(CM)}$ correspond à la température à laquelle le système devrait transiter en champ moyen. Les constantes du Curie du Mo sont toutes du même ordre de grandeur. Elles correspondent à un facteur de Landé de l'ordre de 2,0. D'après les géométries connues de l'unité Mo(CN)₇, la moyenne du facteur de Landé est compris entre 2,02 pour la géométrie prisme trigonal monochapeau^{[32][33]} et 2,48 pour la géométrie bi-pyramide à base pentagonale.^[33] Le facteur de Landé de **1**, **2** et **3** est très proche de la valeur moyenne obtenue pour la géométrie prisme trigonal monochapeau (fig. 2b) en bon accord avec la géométrie de la sphère de coordination du Mo (figures 3, 8, 21). Les constantes de Curie de manganèse sont aussi du même ordre de grandeur. Les facteurs de Landé déduit de ces valeurs varient de 1,91 à 1,96. Celles-ci sont du même ordre de grandeur de celles reportées par W. Entley *et al.* (avec g varie de 1,90 à 1,97).^[50] Enfin, le modèle paramètre mal à l'approche de la transition (figures 33a, b et c), ceci étant peut être dû à l'augmentation de l'ordre local.^[51] Le modèle champ moyen n'est valable qu'à des températures supérieures à la température d'ordre et il surestime les températures d'ordre.^[51] Cependant, l'écart entre la température critique réelle et la température critique champ moyen peut nous renseigner sur de l'importance des autres phénomènes non pris en compte par la théorie de champ moyen.^{II} Les trois composés étant relativement similaires, la comparaison des trois nous permet d'en déduire une évolution générale. Ainsi, **1** a le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ le plus grand. C'est donc le composé qui s'écarte le moins de la théorie champ moyen à l'opposé de **2** qui a le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ le plus petit. Ce résultat peut être qualitativement compris en se rappelant les structures cristallographiques des différents composés. Alors que les structures de **1** et **3** s'étendent dans les trois directions de l'espace par des ponts CN entre Mo et Mn (figure 7 et figure 26), le composé **2** possède lui une structure quasi-bidimensionnelle. En effet, comme le montre la figure 12, **2** est construit autour de biplans séparés par des ions K⁺. L'approche champ moyen étant valable quand la dimension de l'espace est grande, on comprend assez bien pourquoi les propriétés magnétiques de **2** s'en écartent le plus. La

¹ : L'Hamiltonien utilisé, dans les références [36] et [39], est $H = -J \sum_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$

^{II} : Comme par exemple : les fluctuations d'aimantation, mais aussi la dimension spatiale des interactions magnétiques.

différence de $T_C / T_{C(CM)}$ est plus difficilement explicable pour **1** et **3**. Cependant, à la vue des structures, **3** apparaît comme la « polymérisation » des biplans observés dans **2** et dérive donc de sa structure quasi-bidimensionnelle. Pour **1**, sa structure est beaucoup plus inter-connectée dans les trois directions de l'espace lui conférant probablement un caractère beaucoup plus tri-dimensionnel et donc mieux décrit par l'approche champ moyen.

III.2. des phases magnétiques ordonnées

III.2.1. Détermination de la valeur de l'aimantation à « saturation »

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à 1,8 K, obtenues de façon reproductible sur des échantillons poly-cristallins des trois composés sont présentées sur la figure 34. Ces mesures permettent de déterminer la valeur de l'aimantation à « saturation ».

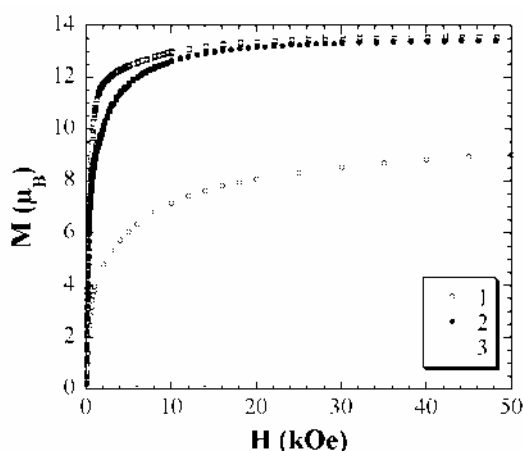


Figure 34 : Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique, obtenue de façon reproductible pour **1**, **2** et **3** à 1,8 K.

Les trois matériaux présentent une saturation¹ à haut champ. La valeur de cette saturation renseigne sur l'orientation relative des moments magnétiques. Avec **1**, l'aimantation sature à $M_{\text{eff}} = 9 \mu_B$ tandis que pour **2** et **3** l'aimantation sature à $M_{\text{eff}} = 13,5 \mu_B$. En utilisant la même représentation schématique des spins que précédemment (figures 17 et 18), cela indique que l'arrangement des spins du Mo et du Mn est bien de type antiferromagnétique. Cet arrangement confirme les résultats obtenus par les mesures neutrons,^[43] mais infirme ceux obtenus lors de l'étude réalisée au cours de la thèse de J. Larionova (elle avait trouvé un arrangement ferromagnétique pour **1**^[39] et **2**^[42]). En 1996, à l'époque des mesures, la synthèse était encore mal contrôlée et ne permettait l'obtention que de quelques cristaux. Les mesures magnétiques ont donc été faites sur de très petites quantités (quelques milligrammes) et une simple erreur de pesée, de manipulation ou la qualité des échantillons pourrait être la cause de ces résultats contradictoires.

Nous venons de montrer dans les précédents paragraphes que les mesures magnétiques et cristallographiques avaient été, dans un premier temps, mal exploitées.^{[39][42]} Cependant, J. Larionova montr^é, toujours au cours de sa thèse, que certaines directions magnétiques présentaient des comportements originaux. Au regard des nouveaux résultats, nous nous proposons de ré-étudier ces propriétés magnétiques sur monocristal.

¹ : Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, les composés ferrimagnétiques ne présentent une véritable saturation que lorsque tous les spins sont alignés dans la même direction. A champ faible, nous pouvons considérer un ensemble de spins d'une maille comme un macro-spin. Dans ce cas, nous pouvons parler, par abus de langage, de la saturation du macro-spin. Par la suite nous noterons cette saturation M_{eff} qui est bien sûr différente de M_{sat} .

III.2.2. Détermination de la position des axes propres magnétiques sur monocristal orienté

Les composés **1**, **2** et **3** cristallisent tous dans des groupes d'espace monocliniques. De ce fait, la direction cristallographique b est aussi un axe magnétique propre.^[52] Pour déterminer la position des deux autres axes magnétiques, une figure de rotation de l'aimantation dans le plan perpendiculaire à la direction b est nécessaire (rotation dans le plan a^*c). Cette rotation met en évidence que pour **1** et **3** les extrema sont confondus avec les axes cristallographiques a et c^* (par exemple pour **3**, figure 35).

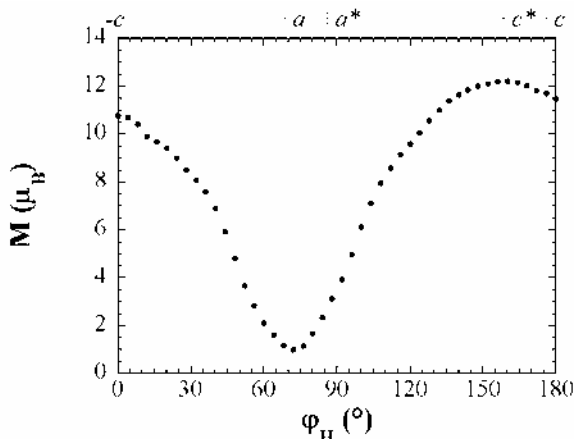


Figure 35 : Figure de rotation de l'aimantation dans le plan a^*c de **3**.

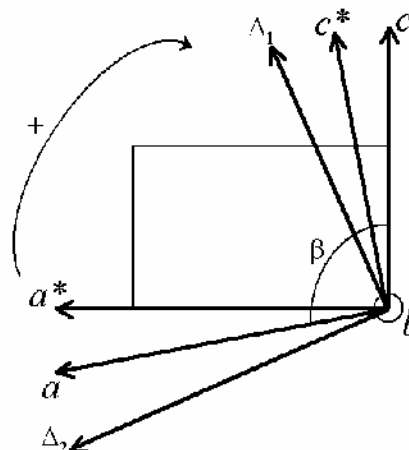


Figure 36 : Position des axes cristallographiques a , a^* , c et c^*

A contrario, pour **2**, cette figure de rotation montre que les axes magnétiques sont à environ -15° des axes c et a^* . Ils seront notés dans la suite Δ_1 et Δ_2 . On notera de plus que pour **1**, l'obtention de cristaux systématiquement maclés a rendu difficile la détermination des axes magnétiques par une simple figure de rotation. Au paragraphe IV.4, nous reviendrons sur ce point avec des mesures magnétiques plus complètes permettant de déterminer avec exactitude la position des axes magnétiques. Le Tableau 6 reprend la position des extrema des différentes figures de rotation pour les trois composés par rapport aux axes cristallographiques.

Extrema \ Composés	1	2	3
Maximum	a	$\Delta_1 (c - 15^\circ)$	c^*
Minimum	c^*	$\Delta_2 (a^* - 15^\circ)$	a

Tableau 6 : Position des axes magnétiques par rapport aux axes cristallographiques.

Afin de regrouper les informations sur la position des axes magnétiques propres¹ par rapport aux axes cristallographiques, le tableau 7 résume les résultats obtenus.

Axes magnétiques \ Composés	1	2	3
F	b	b	c^*
I	a^*	Δ_1	b
D	c	Δ_2	a

Tableau 7 : Position des axes magnétiques propres par rapport aux axes cristallographiques.

¹ Lorsqu'il existe de l'anisotropie, les directions magnétiques propres ne sont plus équivalentes. D'une façon générale, les directions magnétiques sont alors appelées : facile (F, saturation rapide de l'aimantation), intermédiaire (I, saturation moins rapide de l'aimantation) et dure (D, saturation de l'aimantation lente), cf. chapitre 1.

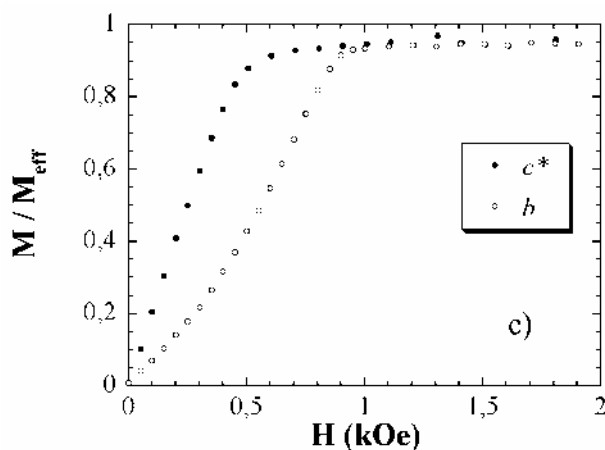
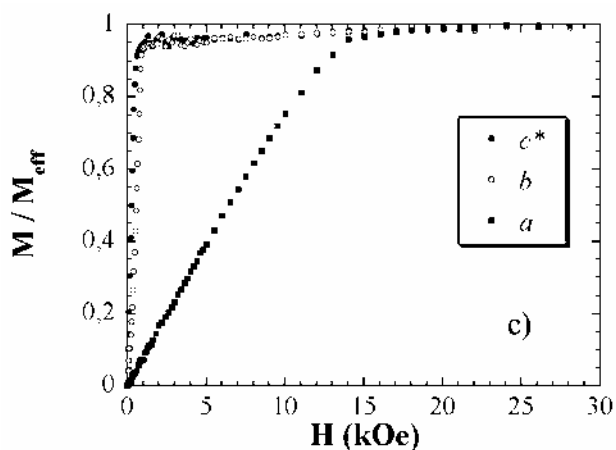
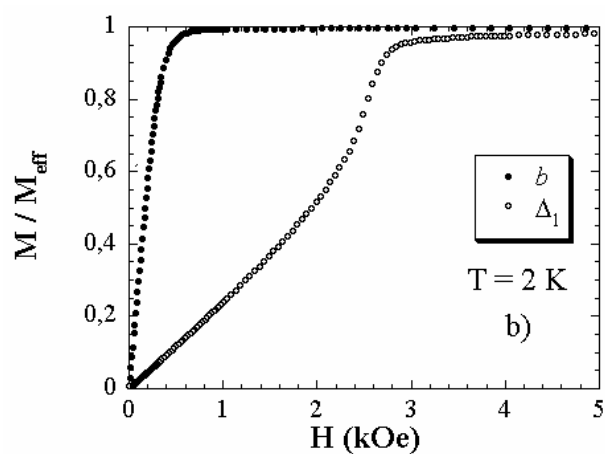
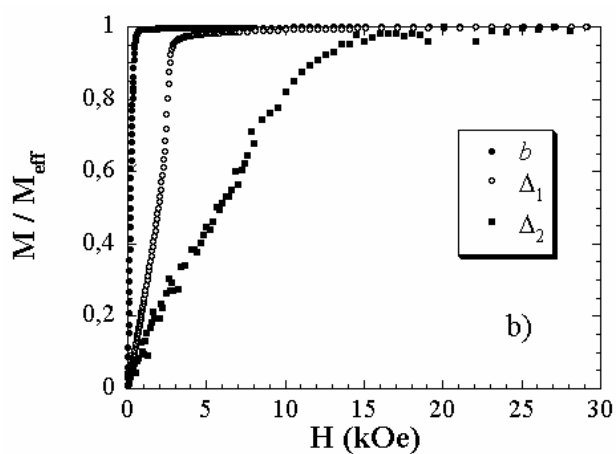
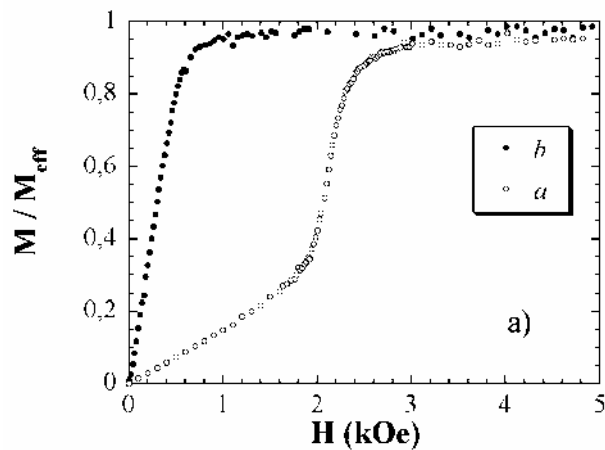
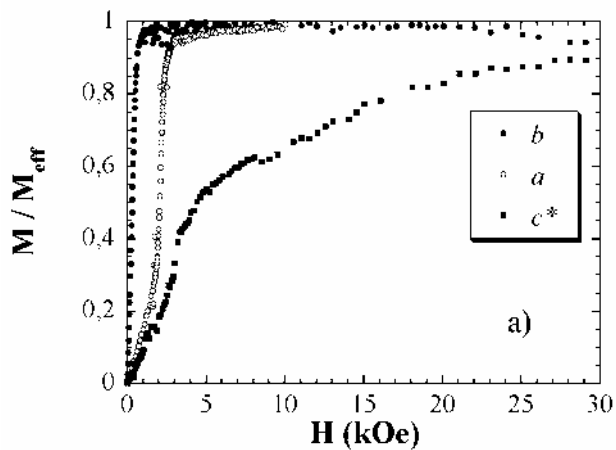


Figure 37 : Evolution de l'aimantation normalisée à M_{eff} en fonction du champ magnétique dans les directions b et les extrema de la rotation dans le plan a^*c pour a) 1, b) 2, c) 3 à 2 K.

Figure 38 : Evolution de l'aimantation normalisée à M_{eff} en fonction du champ magnétique dans la partie bas champ pour a) 1, b) 2, c) 3 à 2 K.

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée dans les trois directions déterminées pour **1** (a, b, c^*), **2** (Δ_1, b, Δ_2) et **3** (a, b, c^*). Ces mesures sont présentées sur les figures 37 et 38. Les comportements trouvés sont similaires à ceux déjà observés par J. Larionova *et al.* sur les composés **1**^[39] et **2**^[42]. Pour les trois matériaux, il existe, suivant l'orientation du monocristal dans le champ magnétique, trois comportements bien distincts : une saturation très rapide de l'aimantation (points noirs pleins), une saturation un peu plus lente possédant un point d'inflexion (points noirs creux) et enfin une saturation très lente (carrés noirs pleins).

A partir des courbes d'aimantation normalisée en fonction de la température, il est possible d'en déduire l'évolution du paramètre d'ordre¹ m en fonction de la température en adoptant, comme expliqué au chapitre 1, l'approximation du moment effectif.^[53]

III.2.3. Détermination de l'aimantation spontanée

Les données obtenues sur **1** seront prises comme exemple dans la suite. Pour déterminer la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température, il faut d'abord s'affranchir du champ démagnétisant (cf. chapitre 1). L'évolution du paramètre d'ordre m en fonction de la température sera obtenue en prenant l'intersection entre la pente à l'origine (champ démagnétisant) et la pente à haut champ de l'aimantation pour chaque température (fig. 39). Il est aussi possible d'en déduire la température d'ordre (T_C) qui est de 51 K pour **1**. Les mêmes mesures ont été réalisées sur les deux autres composés. Le Tableau 8 récapitule les températures d'ordre T_C , $T_{C(CM)}$, et le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ des trois composés.

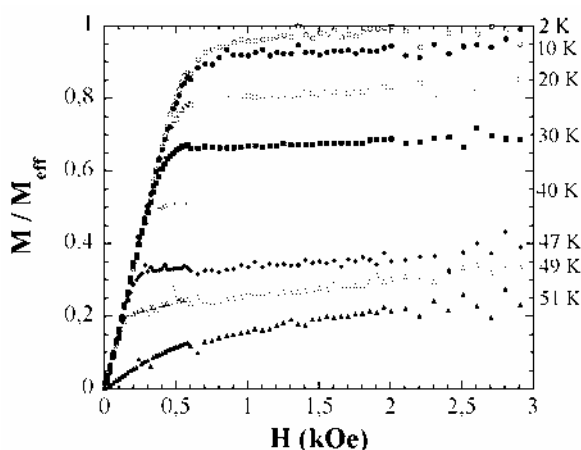


Figure 39 : Evolution de l'aimantation normalisée à M_{eff} de **2** en fonction du champ magnétique à différentes températures.

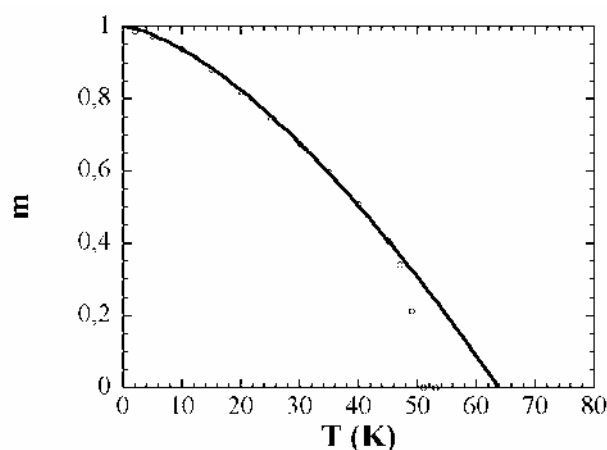


Figure 40 : Evolution du paramètre d'ordre m en fonction de la température pour **1**. En trait continu : loi de Bloch en $T^{3/2}$.

Composés	T_C (K)	$T_{C(CM)}$ (K)	$T_C / T_{C(CM)}$
1	51	70	0,73
2	39	71	0,55
3	53	84	0,63

Tableau 8 : Valeurs des températures critiques T_C , $T_{C(CM)}$, et du rapport $T_C / T_{C(CM)}$.

¹ : Dans le cas ferrimagnétiques, le paramètre d'ordre m est fonction de l'aimantation spontanée du composé (cf. l'annexe du chapitre 1). Ces deux grandeurs sont proportionnelles à l'approximation du moment effectif.

Comme nous l'avons déjà signalé, le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ renseigne sur la dimensionnalité des interactions magnétiques. Par exemple, dans le modèle Ising bidimensionnel (réseau carré) le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ vaut 0,57,^[54] tandis qu'il vaut 0,793^[55] dans le modèle d'Heisenberg tridimensionnel cubique.¹ D'une manière générale, plus la dimensionnalité est basse et plus le rapport $T_C / T_{C(CM)}$ diminue. Ces résultats confirment donc les conclusions faites au paragraphe III.1 sur le lien entre la dimensionnalité des interactions magnétiques au regard de la structure cristalline des composés. La structure de **2** s'éloigne le plus d'un réseau tri-dimensionnel et donc $T_C / T_{C(CM)}$ est le plus faible de la série. De plus, la façon dont le paramètre d'ordre s'écarte de sa valeur à saturation est caractéristique du type d'ordre magnétique et de la dimensionnalité des interactions. Pour discuter cette variation, l'approche la plus adaptée à basse température est la théorie des ondes de spins. La connaissance de la structure magnétique d'un matériau permet de déterminer la relation de dispersion des ondes de spins qui se compose de plusieurs bandes. A basse température, seule la bande de plus basse énergie est importante. Sa relation de dispersion est simple dans la limite des petits vecteurs d'onde : la fréquence des ondes de spins est ainsi proportionnelle au carré du vecteur d'onde dans les cas ferromagnétique ou ferrimagnétique. Pour un composé tridimensionnel cela implique alors une variation en $T^{3/2}$ de $1 - m$.^[56] La figure 40 montre que cette prédiction théorique est bien vérifiée pour **1**. Un comportement analogue est observé pour **2** et **3**. Le paramétrage du paramètre d'ordre par la fonction $m = 1 - AT^{3/2}$ (fig. 40) permet alors de déduire la valeur du paramètre A, reportée dans le tableau 2. Notons qu'une variation en $T^{3/2}$ peut sembler surprenante pour le composé **2** dont la structure est composée de biplans qui ne sont pas couplés entre eux par des interactions d'échange. En effet, la description des ondes de spins est plus complexe pour un matériau bidimensionnel.^{[57][58]} Expérimentalement, une variation en $T^{3/2}$ est observée, par exemple pour des couches minces,^{[59][60][61]} mais la signification physique du paramètre A reste controversée. Pour cette raison, nous n'avons poursuivi l'analyse des résultats que dans le cas de **1** et **3**. La détermination de la relation de dispersion des ondes de spins de basse énergie à partir de la structure cristallographique permet alors de relier le paramètre A à l'interaction d'échange entre atomes de manganèse et de molybdène. Ce calcul est développé dans l'annexe 3. La valeur de J/k_B obtenue est reportée dans le Tableau 9.

Composés	A (J) (10^{-4}) ($K^{-3/2}$)	J / k_B (K)
1	18	- 6,5
2	23	/
3	19	- 7,7

Tableau 9 : Préfacteur de la loi de Bloch et interaction J/k_B pour chacun des composés.

On trouve des valeurs légèrement inférieures à celles trouvées à partir du modèle champ moyen haute température. Ainsi, la théorie des ondes de spins qui introduit un champ local autour de chaque atome surestime moins les interactions d'échange que la théorie de champ moyen présentée précédemment.

Après avoir étudié les propriétés magnétiques dans la direction facile, intéressons-nous aux propriétés magnétiques dans la direction dure.

¹ : Où chaque atome a six voisins.

III.2.4. Analyse de l'anisotropie magnétique dans la direction dure

Pour comprendre l'anisotropie magnétique dans cette famille de composés, les données expérimentales de **3** seront prises comme exemple. A 1,8 K, pour des champs compris entre 0 et 12 kOe l'aimantation varie de façon linéaire avec le champ magnétique dans la direction dure. Pour des valeurs supérieures à 18 kOe, l'aimantation est saturée (fig 41b). Le passage entre les deux régimes s'arrondit lorsque la température augmente. Dans la direction dure, le champ démagnétisant n'a que peu d'influence. En effet, la correction de pente due à la direction facile sera négligeable en comparaison de la pente dans la direction dure (figures 41a et b).

Dans le chapitre 1, ce type de comportement a été discuté pour un matériau ferromagnétique (ou ferrimagnétique) anisotrope. La relation entre l'aimantation normalisée, le champ magnétique et le coefficient d'anisotropie était :

$$u = \frac{H.M_{eff}}{2K_{dur}}m \text{ avec } u = \sin\theta = M / M_{eff} \quad 3$$

En traçant l'évolution de M / M_{eff} en fonction de $HM_{eff} / 2k_B$, il est possible d'obtenir directement la valeur de K_{dur} sur la courbe (figures 42a, b, c). Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 10.

Composés	K_{dur} (K) à T = 2 K
1	4,1
2	4,3
3	4,6

Tableau 10 : Valeurs du coefficient d'anisotropie K_{dur} pour les trois composés à 2 K.

L'évolution de l'aimantation normalisée en fonction du champ magnétique de **2** et **3** sont classiques au sens du modèle d'anisotropie magnétique défini lors du chapitre 1. En effet, l'aimantation varie de manière linéaire avec le champ magnétique avant de saturer. Ces deux composés présentent donc une transition de phase du second ordre pour des champs magnétiques valant 12 kOe pour **2** et 13 kOe pour **3**. L'effet d'arrondi du à la température est très faible puisque les températures de mesure (2 et 1,8 K) sont très petites devant les températures d'ordre (39 et 53 K). Pour **1**, la macle cristallographique rend plus complexe l'analyse de la courbe d'aimantation. Cependant, par analogie à **2** et **3**, il est possible d'estimer que **1** présente une transition de phase du second ordre pour un champ magnétique d'environ 15 kOe. Il faut néanmoins noter que cette détermination est imprécise.

Nous venons de montrer qu'il est possible de déduire la valeur du coefficient d'anisotropie dans la direction dure à basse température. En utilisant le même principe, nous sommes capables de connaître la variation de ce coefficient en fonction de la température, tout du moins pour **2** et **3** (figures 43a et b).

Il est généralement admis que les paramètres d'anisotropie varient en puissance du paramètre d'ordre.^{[62][63]} Dans les composés ferro- ou antiferromagnétiques, le coefficient d'anisotropie d'ordre 2 varie un peu plus vite que m^2 .^[64] Dans le cas des composés ferrimagnétiques, la dépendance de ce coefficient peut être plus complexe.^[64] Dans notre cas, K_{dur} varie effectivement comme une puissance du paramètre d'ordre expérimental.¹

¹ : La variation thermique de m a été déduite des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique dans la direction facile (paragraphe III.2.3.)

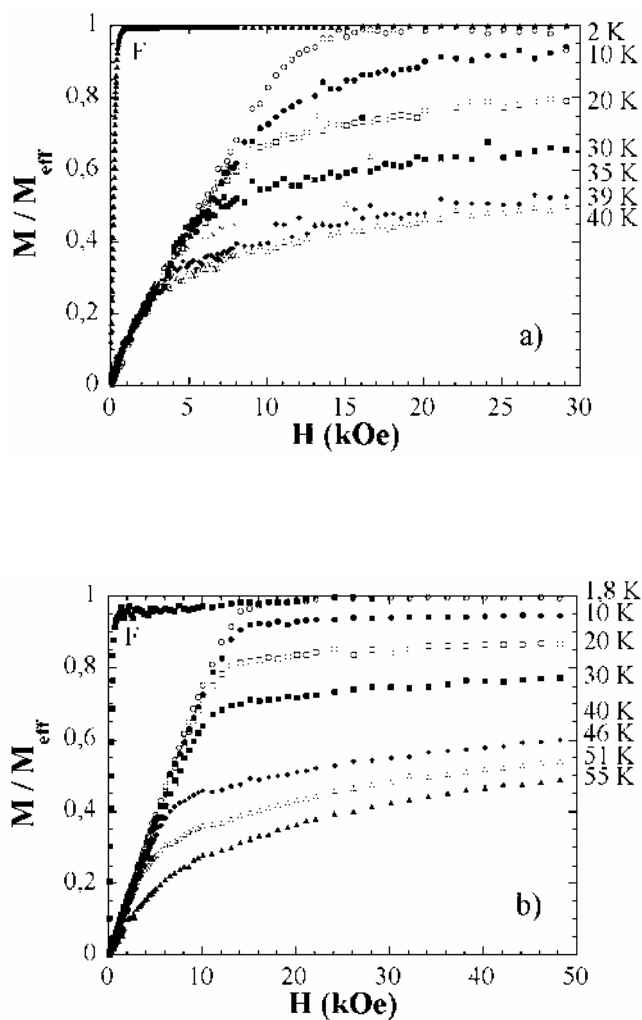


Figure 41 : Evolution de l'aimantation normalisée en fonction du champ magnétique à différentes températures pour a) 2 et b) 3. La courbe noté F, correspond à l'évolution de l'aimantation lorsque le champ magnétique est placé dans la direction facile.

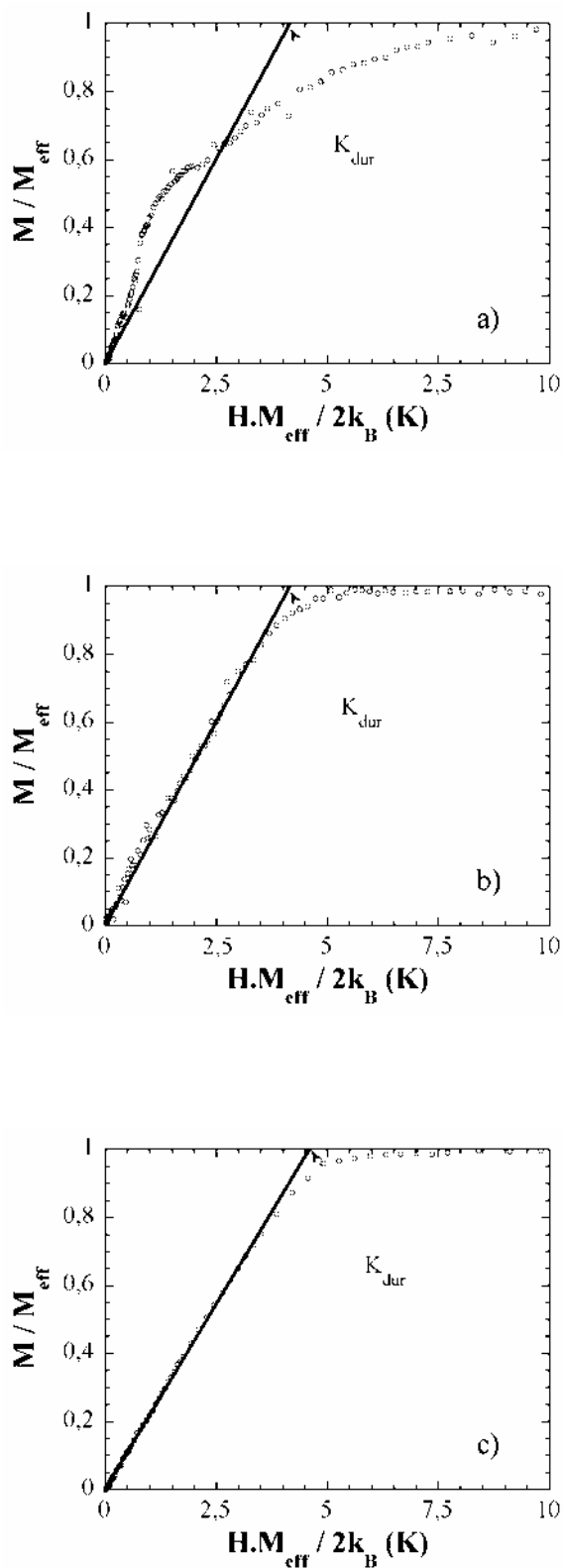


Figure 42 : Détermination du paramètre d'anisotropie K_{dur} à partir des courbes d'aimantations normalisées en fonction du champ magnétique normalisé dans la direction dure pour a) 1, b) 2, c) 3 à 2 K.

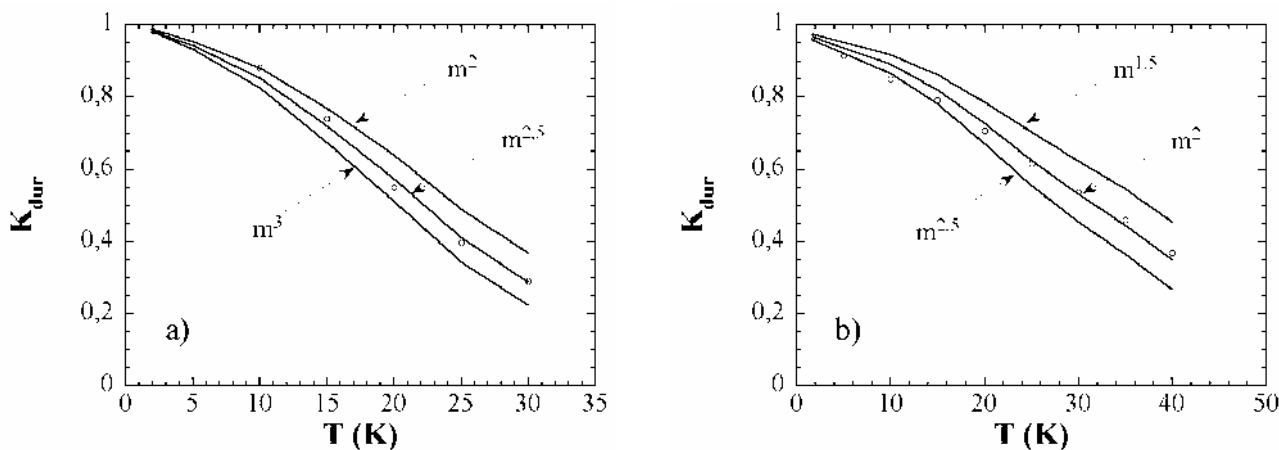


Figure 43 : Comparaison de l'évolution du paramètre d'anisotropie K_{dur} avec des puissances du paramètre d'ordre m expérimentale déduit des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique dans la direction facile pour a) **2** et b) **3**.

Pour **2** et **3**, les exposants sont de l'ordre de 2,5 et 2 respectivement.

Après avoir déterminé le coefficient d'anisotropie dans la direction dure et son évolution en fonction de la température pour deux des trois composés, les paragraphes suivants vont s'attacher à déterminer et analyser les coefficients d'anisotropie dans la direction intermédiaire.

III.2.5. Caractérisation des propriétés magnétiques dans la direction intermédiaire

Dans un premier temps, les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique seront présentées. Elles serviront à mettre en évidence l'influence du champ démagnétisant et l'importance de le corriger. Ensuite, l'évolution en température des paramètres d'anisotropie sera détaillée. Enfin, il sera montré que le modèle d'anisotropie magnétique utilisé lors du précédent paragraphe est insuffisant pour expliquer l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

Les mesures magnétiques montrent que l'aimantation présente une courbe en forme de S lorsque le champ magnétique est placé dans la direction intermédiaire (figures 44a, b, c). L'évolution des courbes d'aimantation est très similaire pour les trois composés. Les figures 44a, b, c montrent que la correction de champ démagnétisant ne pourra être négligée. Cependant, nous n'avons pas accès directement à la valeur du coefficient de champ démagnétisant dans la direction intermédiaire. Deux corrections peuvent cependant être facilement effectuées. La première correction consiste à reprendre le même coefficient que dans la direction facile (traits pleins figure 44). Cette correction semble être raisonnable pour **1**. En effet, la courbe d'aimantation dans la direction intermédiaire présente une partie linéaire consistante avec la pente de la direction facile. La seconde correction consiste à prendre la pente au point d'inflexion des courbes d'aimantation (traits pointillés figure 44). Pour **1**, nous trouvons que cette pente est 1,2 fois plus petite que la pente issue du champ démagnétisant dans la direction facile. Ces deux corrections donnent approximativement le même résultat (fig. 45a). Si ces deux corrections sont appliquées à **2**, deux pentes assez différentes sont trouvées (fig. 44b). La pente issue de la direction facile est 4 fois plus grande que celle déduite au point d'inflexion.

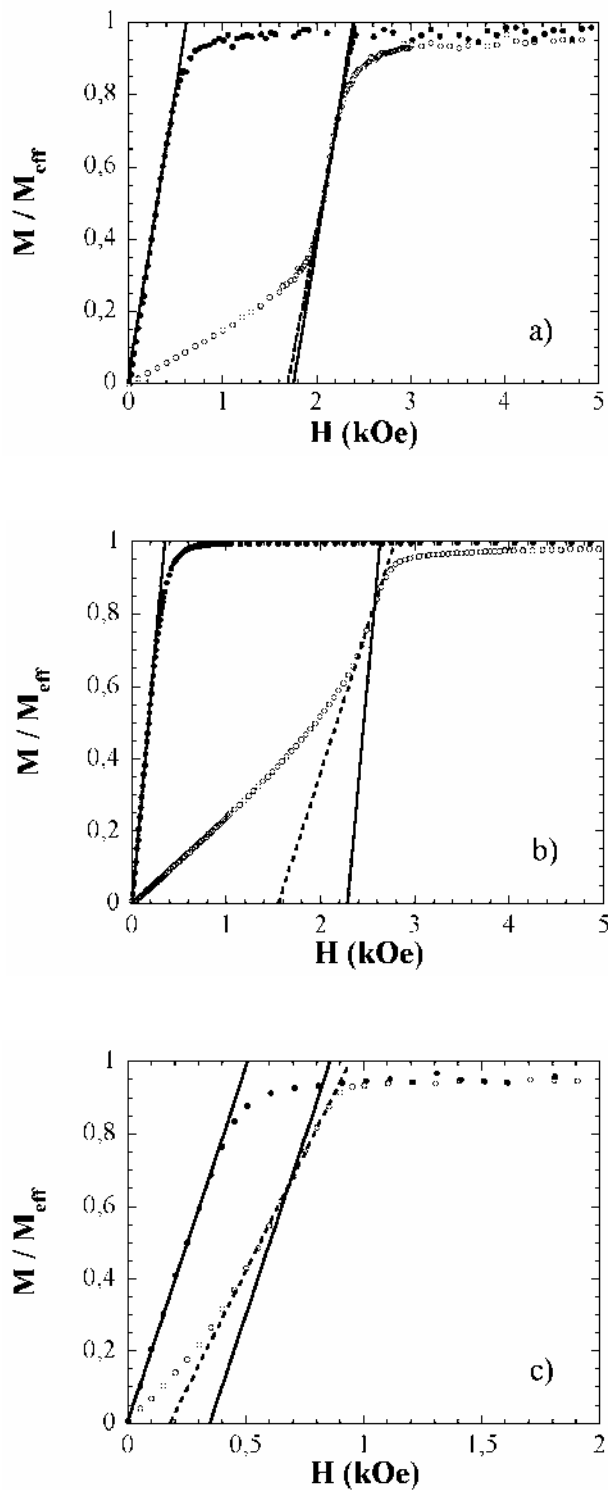


Figure 44 : Comparaison de l'évolution de l'aimantation normalisée dans la direction facile et intermédiaire pour a) 1, b) 2, c) 3. Les traits pleins correspondent aux pentes déduites des courbes d'aimantation dans la direction facile. Les courbes pointillées correspondent aux pentes aux points d'inflexions.

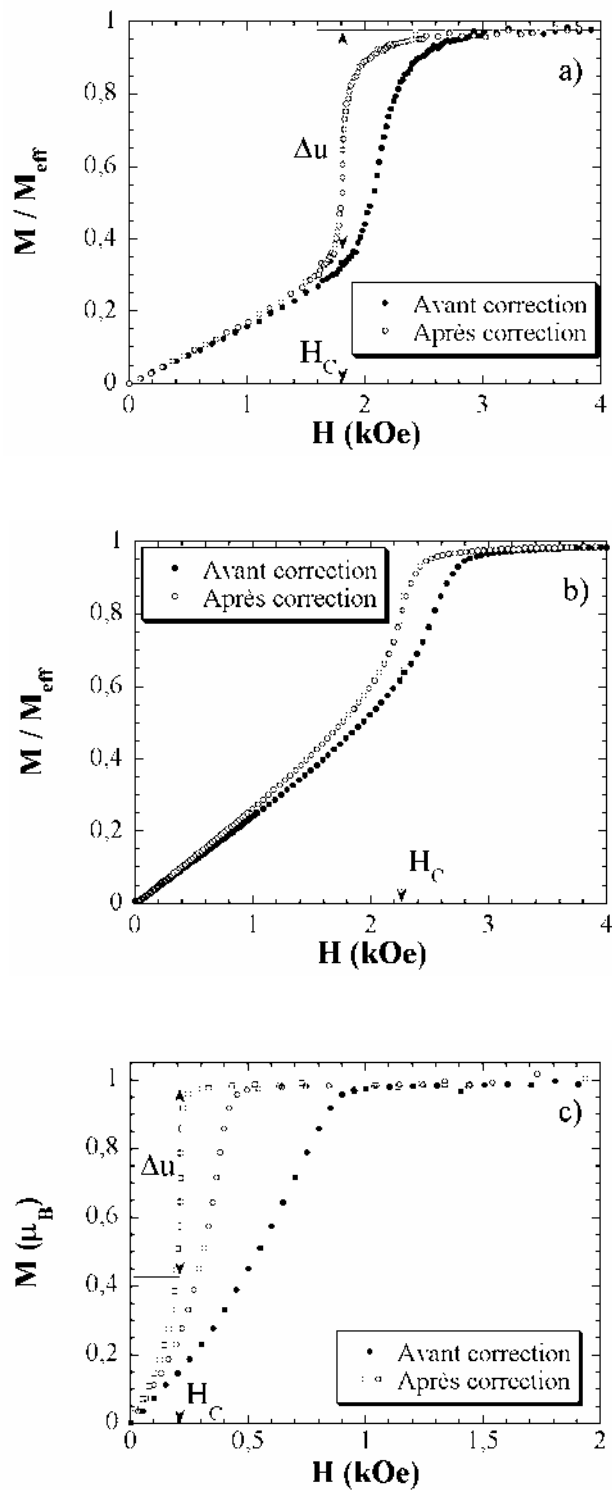


Figure 45 : Influence de la correction du champ magnétisant dans la direction intermédiaire pour a) 1, b) 2, c) 3. Les symboles (●) correspondent aux courbes d'aimantation avant les corrections. Les symboles (○) correspondent aux courbes d'aimantation corrigées de la pente déduite de la direction facile (traits pleins figure 44). Les symboles (□) correspond à la courbe d'aimantation corrigée de la pente au point d'inflexion (traits pointillés figure 44).

Au vue de la forme du cristal pour **2**, losange épais, les coefficients de champ démagnétisant ne devraient pas être très différents. Un facteur 4 entre les pentes est donc déraisonnable. Pour **2**, la correction retenue est celle qui utilise la pente de la direction facile (trait plein figure 44 b et figure 45b). Pour **3**, le rapport des pentes est de 1,5 (fig. 44c). Ce rapport reste raisonnable. Cependant, si les deux corrections sont effectuées, deux courbes notablement différentes sont obtenues puisque l'une présente une discontinuité alors que l'autre n'en présente pas (fig. 45c). Les exploitations que nous pourrons faire à partir de **3** seront de ce fait à prendre avec précaution.

Pour étudier l'évolution de ces courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures, il est utile de définir deux paramètres : H_C et Δu . Le champ critique (H_C) correspond à la discontinuité ou au point d'inflexion des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique tandis que le paramètre Δu correspond à la discontinuité de $u (= M / M_{\text{eff}})$ sur les courbes d'aimantation dans le cas où celle-ci existe.

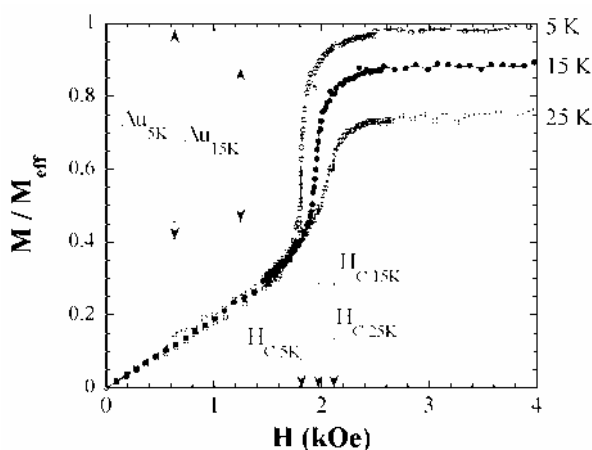


Figure 46 : Exemple de détermination des paramètres Δu et H_C pour le composé pour **1**.

La figure 46 montre comment les paramètres H_C et Δu sont déterminés. L'évolution de ces paramètres en fonction de la température est présentée sur les figures 47a et b pour **1**.

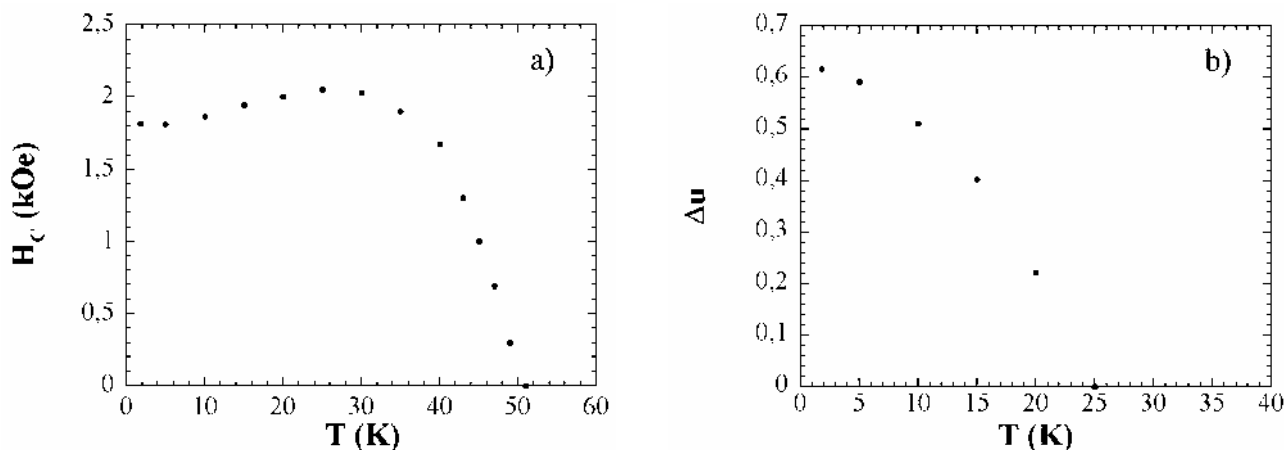


Figure 47 : a) Evolution du champ critique (H_C) et b) de la discontinuité de u (Δu) en fonction de la température dans **1**.

Lorsque la température augmente, le champ critique augmente dans un premier temps, passe par un maximum vers 25 K puis diminue pour s'annuler à la transition ($T_C = 51$ K). La discontinuité diminue de façon monotone et s'annule vers 25 K. En appliquant le même dépouillement aux données de **2**, la figure 48 montre que le champ critique diminue de façon monotone lorsque la température augmente (il n'y a pas de ce cas de discontinuité de u).

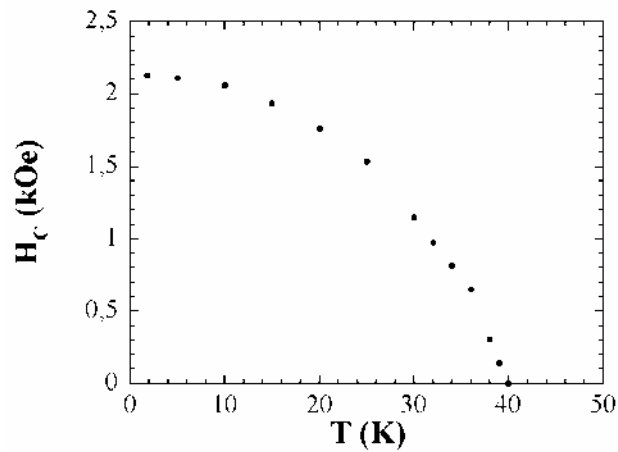


Figure 48 : Evolution du champ critique (H_c) en fonction de la température pour **2**.

Pour **3**, la correction de champ démagnétisant n'influence pas la variation générale du champ critique. Ainsi les deux corrections donnent les deux évolutions présentées sur la figure 49a. Le champ critique augmente, passe par un maximum, vers 30 K, puis diminue pour s'annuler à 53 K. Cette variation est très similaire à la variation du champ critique dans **1**. Par analogie à **1**, les courbes d'aimantation de **3** devraient aussi, à basse température, présenter une discontinuité. Cette remarque nous suggère que la correction de champ démagnétisant la plus raisonnable est probablement celle qui utilise la pente au point d'inflexion. En effectuant cette correction sur les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, il est possible d'obtenir la discontinuité en fonction de la température (fig. 49b). Celle-ci diminue de façon monotone et s'annule vers 25 K.

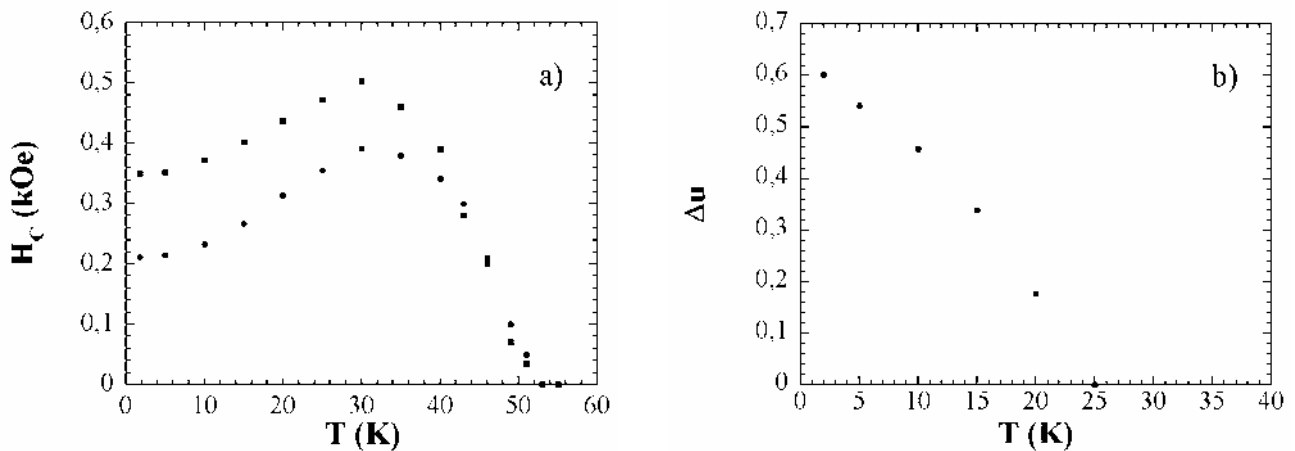


Figure 49 : a) Evolution du champ critique (H_c) et b) de la discontinuité de u (Δu) en fonction de la température dans **3**. La correction de champ démagnétisant est faite à partir : (●) de la pente de la direction facile, (■) de la pente au point d'inflexion.

L'analyse des courbes d'aimantation de la direction intermédiaire avec le modèle d'anisotropie magnétique utilisé dans la direction dure, ne permet pas de reproduire les données expérimentales. En effet, cette approche ne permet ni de paramétrer les courbes en S (fig. 45b) ni d'obtenir une discontinuité (fig. 45a et c) puisqu'il prédit une évolution linéaire de l'aimantation en fonction du champ magnétique jusqu'à la saturation. Il semble donc nécessaire de généraliser l'expression de l'anisotropie pour comprendre les données expérimentales.

IV. Généralisation du modèle d'anisotropie magnétique

Pour généraliser l'expression de l'anisotropie magnétique, le plus simple est de tenir compte des termes d'ordres supérieurs de l'énergie d'anisotropie. Par exemple, dans le cas d'une symétrie cubique, les termes

d'ordre 2 sont identiquement nuls.^[65] Il faut alors avoir recours aux termes d'ordres supérieurs (4 et/ou 6) pour expliquer les propriétés magnétiques. Lors de la description cristallographique, nous avons montré que **2** et **3** possédaient des plans formés de losange (figures 51 et 52). Ces losanges sont très proches de la forme carrée, les angles varient de 82,4(1) à 96,5(1)° et 83,5(1) à 94,7(1)° respectivement pour **2** et **3**. Dans **1**, ces losanges ne forment pas des plans, mais des « chaînes ». Les losanges sont connectés à deux autres losanges par les sommets (fig. 53). Comme précédemment, ces losanges sont très proches de carrés, les angles varient de 81,1(1) à 93,6(1)°.

La généralisation complète du modèle n'est pas utile. En effet, le modèle (à l'ordre 2) permet de caractériser les courbes d'aimantation dans la direction dure, cela montre que les termes d'ordre supérieurs à 2 sont négligeables dans cette direction. Les termes d'anisotropie supérieurs à 2 ne seront pris en compte que dans la direction intermédiaire. Dans cette approximation, l'écriture la plus simple de l'énergie est :

$$E = K_{\text{int}}^{(2)}u^2 + (K_{\text{dur}}^{(2)} - K_{\text{int}}^{(2)})u^2\sin^2\varphi - K_{\text{int}}^{(4)}(1 - \sin^2\varphi)u^4\sin^2\varphi - HM_{\text{eff}}m\cos(\varphi - \varphi_H) \quad 4$$

avec $u = \sin\theta$, $K_{\text{int}}^{(2)}$, $K_{\text{dur}}^{(2)}$ et $K_{\text{int}}^{(4)}$ les coefficients d'anisotropie d'ordre 2 et 4 et m le paramètre d'ordre.

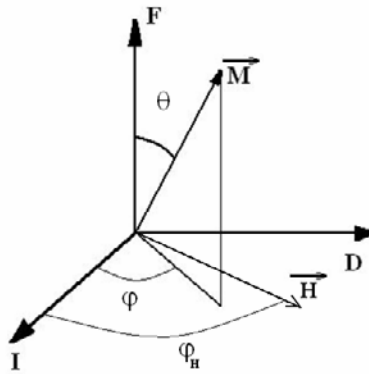


Figure 50 : Représentation du repère FID ainsi que des différents angles permettant de définir la position de l'aimantation et du champ magnétique par rapport aux axes FID. θ représente l'angle entre l'aimantation et la direction F, φ représente l'angle entre la projection de l'aimantation dans le plan ID et la direction I, et φ_H représente l'angle entre la direction du champ magnétique et la direction I.

En prenant, $\varphi_H = 90^\circ$, c'est à dire le champ magnétique dans la direction D, nous retrouvons le modèle utilisé pour analyser les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique dans la direction D :

$$u = \frac{HM_{\text{eff}}m}{2K_{\text{dur}}^{(2)}} \quad 5$$

Nous avons montré que ce modèle permet bien de retrouver le cas simple de la direction dure. Analysons maintenant ce modèle lorsque le champ magnétique est placé suivant la direction intermédiaire ($\varphi_H = 0^\circ$).

IV.1. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique dans la direction intermédiaire

Lorsque $\varphi_H = 0^\circ$ (champ magnétique dans la direction I), la minimisation de l'énergie E en fonction de φ donne $\varphi = 0$. L'aimantation reste dans le plan FI. L'équation peut alors se simplifier.

$$E = K_{\text{int}}^{(2)}u^2 - K_{\text{int}}^{(4)}u^4 - HM_{\text{eff}}um \quad 6$$

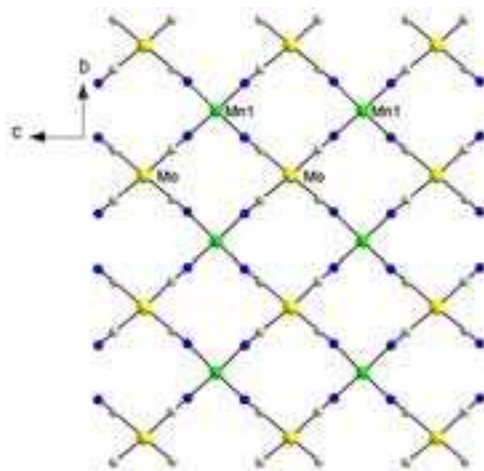


Figure 51 : Réseau « carré » dans 2.

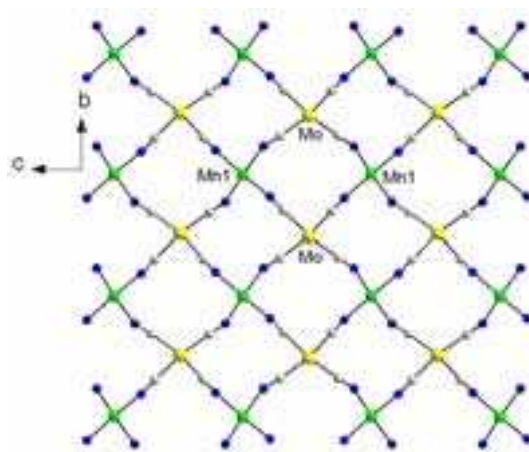


Figure 52 : Réseau « carré » dans 3.

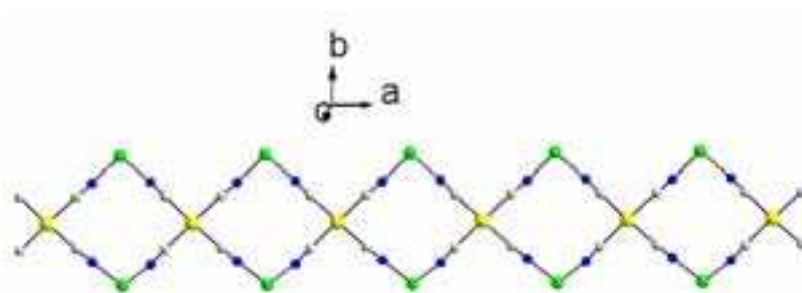


Figure 53 : Réseau « carré » dans 1.

En passant aux variables réduites ($e = \frac{E}{K_{int}^{(2)}}$, $k = \frac{K_{int}^{(4)}}{K_{int}^{(2)}}$ et $h = \frac{HM_{eff}}{K_{int}^{(2)}} m$) et en minimisant e par rapport à

u , l'équation 6 se simplifie :

$$h = 2u(1 - 2ku^2) \tag{7}$$

A partir de l'équation 7 une série de courbes $u = f(h)$ a été obtenue pour différentes valeurs de k (fig. 54).

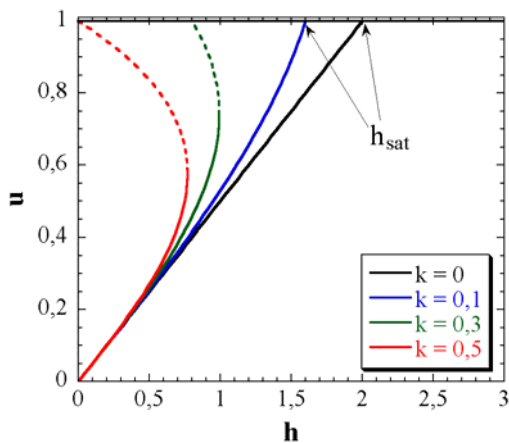


Figure 54: Evolution de la projection normalisée de l'aimantation (u) en fonction de la variable réduite h .

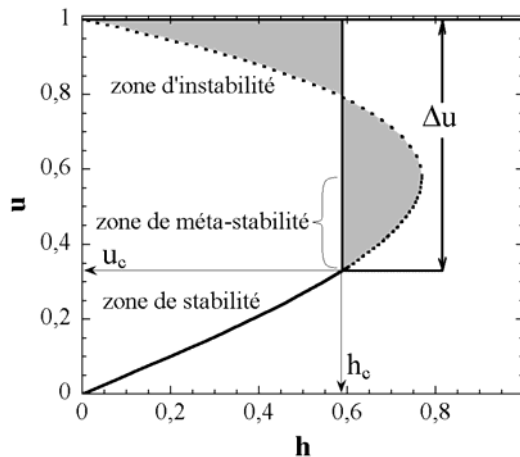


Figure 55: Position des domaines de stabilité sur la courbe $u=f(h)$ à $k = 0,5$.

La figure 54 montre que les courbes peuvent être séparées en deux groupes ($k = 0$ ou $0,1$ et $k = 0,3$ ou $0,5$). La première courbe ($k = 0$) c'est-à-dire à $K_{int}^{(4)} = 0$, correspond au cas décrit dans le chapitre 1 (anisotropie d'ordre 2). Par continuité, lorsque le terme d'ordre 4 est petit ($k = 0,1$), l'allure de la courbe de change pas de manière significative à bas champ. Par contre, l'effet est beaucoup plus visible à l'approche de la transition de phase (h_{sat}). Celle-ci arrive plus tôt lorsque le terme d'ordre 4 est effectif. ($h_{sat} = 1,6$ pour $k = 0,1$ et $h_{sat} = 2$ pour $k = 0$).

Les deux courbes ($k = 0,3$ ou $0,5$) ne sont pas différentes dans leur comportement bas champ ($h < 0,5$). Par contre, leur évolution diffère lorsque h augmente. L'état d'équilibre du système peut être déterminé par la construction de Maxwell.^[66] Cette construction équivaut, d'un point de vue technique, à égaliser les deux aires grises (fig. 55).¹ Elle est utilisée lorsque deux phases sont en équilibre (ici $u < 1$ et $u = 1$) et que la transition est du premier ordre (passage discontinu d'une phase à l'autre). A partir de cette construction, il est possible de déterminer une deuxième grandeur ($\Delta u = 1 - u_c$) qui représente la discontinuité de u à la transition (fig. 55).

Ces différentes courbes mettent en évidence que le terme d'anisotropie d'ordre 4 permet d'engendrer, dans certains cas, des courbes d'aimantation non linéaires. L'effet d'arrondi, à l'approche de h_{sat} , observé sur les mesures expérimentales est quant à lui principalement dû à la température. La figure 54 montre que suivant la valeur de k , les courbes générées peuvent présenter des comportements assez différents (exemple $k = 0,1$ et $0,3$). Etant donné que ces courbes sont dépendantes de la valeur de k , il est intéressant de déterminer la variation de h_c et u en fonction du paramètre k . Pour cela, nous avons résolu le système suivant :

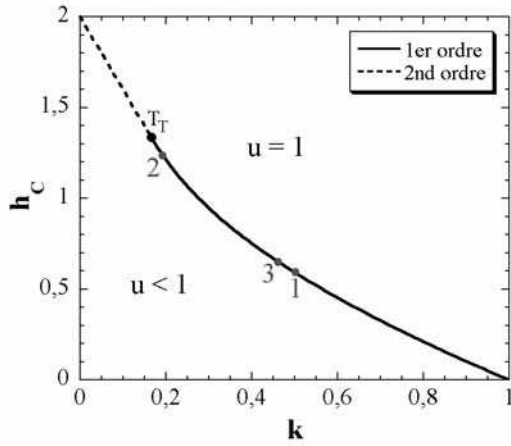
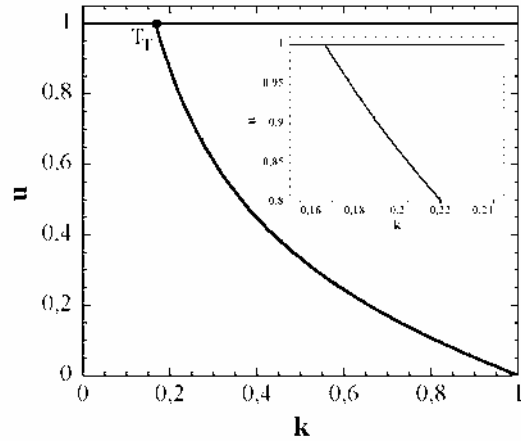
- à la transition, u_c et $u = 1$ doivent être les solutions (équation 8)
- à la transition, u_c doit être un des minima de la fonction e (équation 9).

¹ : Le lecteur pourra se référer à l'annexe 4 pour la démonstration de cette construction.

$$e(u_C) = e(u = 1) \quad 8$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial u} \right)_{u_C} = 0 \quad 9$$

En résolvant ce système d'équations, il est possible de déterminer deux relations entre h_C et k d'une part, et u et k d'autre part. Le lecteur pourra se référer à l'annexe 5 pour le détail des calculs. Deux diagrammes de phases équivalents peuvent être tracés : $h_C = f(k)$ (fig. 56) et $u_C = f(k)$ (fig. 57). Ces deux diagrammes de phases permettent de mieux appréhender le résultat de ce modèle. Ainsi, pour des valeurs de k supérieures à $1/6$, la transition est du premier ordre, le système présente alors une discontinuité sur u dans la direction intermédiaire. De plus, plus k est grand, plus la discontinuité est importante, mais aussi plus la discontinuité a lieu pour des champs faibles. Au contraire, la discontinuité disparaît au point T_T (point tricritique). A l'approche de T_T , la discontinuité varie linéairement avec k (encart de la figure 57). Pour des valeurs inférieures à $1/6$, la transition est du second ordre et il existe alors une relation simple en h_C et k : $h_C = 2(1 - 2k)$. Dans cette zone, il n'y a plus de discontinuité sur l'aimantation, mais seulement une courbe non linéaire. Celle-ci ne devient réellement linéaire que pour $k = 0$.


 Figure 56: Diagramme de phases $h_C = f(k)$.

 Figure 57: Diagramme de phases $u = f(k)$.

En utilisant ce modèle (équation 6), les courbes d'aimantation bas champ peuvent être paramétrées. La position du champ critique est alors déterminée par la construction de Maxwell.^[66] Les différents paramétrages, obtenus à $2 K$, sont présentés sur les figures 58a, b, c. Ces paramétrages donnent accès à $K_{int}^{(2)}h_C$ et aux paramètres d'anisotropie $K_{int}^{(2)}$ et k . Ces données sont reportées dans le tableau 11.

Composés	$K_{int}^{(2)}$ (K)	k	$K_{int}^{(4)}$ (K)	$(M_{eff} \cdot H_C) / (k_B \cdot K_{int}^{(2)}) (=h_C)$
1	1,51	0,50	0,76	0,59
2	1,31	0,19	0,25	1,22
3	0,25	0,46	0,12	0,63

Tableau 11: Paramètres déterminés à partir du modèle d'anisotropie magnétique.

Les figures 58a, b, c mettent en évidence que les couples $(\Delta u, K_{int}^{(2)}h_C)$, obtenus par la construction de Maxwell, sont cohérents avec les couples $(K_{int}^{(2)}, k)$, obtenus à partir l'équation 6.

A $2 K$, **1** et **3** présentent une transition du premier ordre avec une discontinuité des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique. Leur rapport d'anisotropie $(K_{int}^{(4)} / K_{int}^{(2)})$ est du même ordre

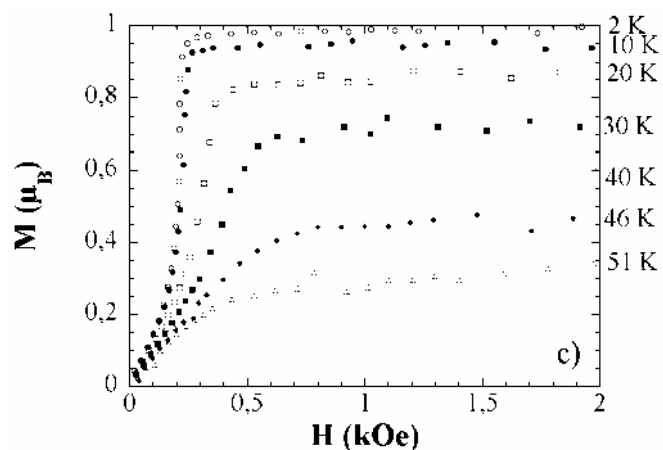
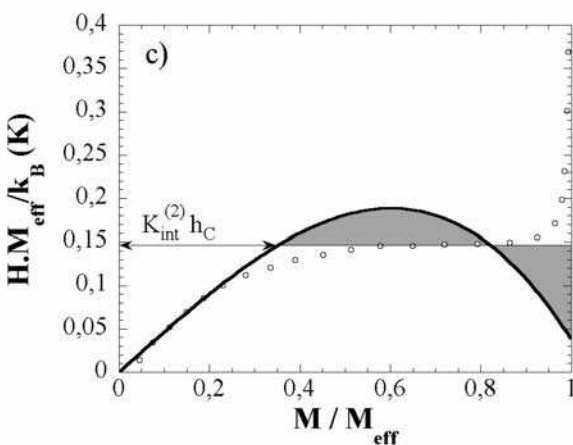
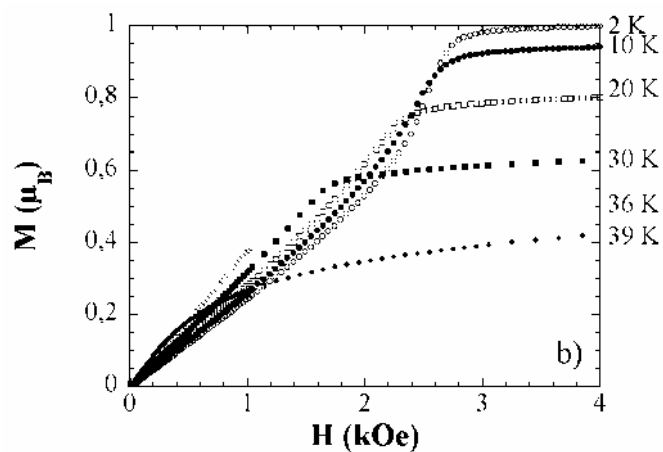
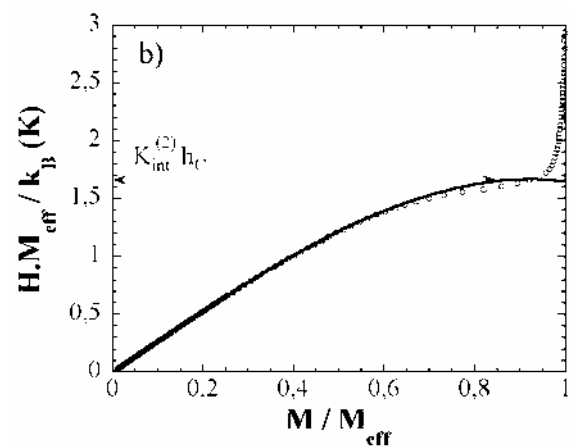
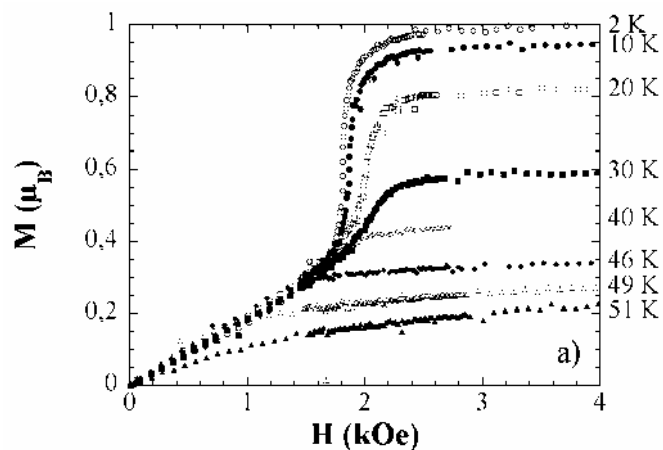
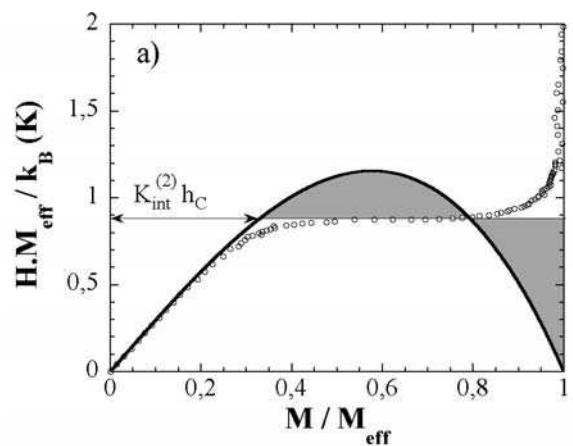


Figure 58: Paramétrage du champ magnétique normalisé en fonction de l'aimantation normalisée pour a) 1, b) 2, c) 3 à 2 K.

Figure 59: Evolution des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures dans la direction intermédiaire pour a) 1, b) 2 et c) 3.

de grandeur (respectivement 0,50 et 0,46 pour **1** et **3**). Pour **2**, le paramétrage semble montrer qu'à 2 K, la transition est du premier ordre. Expérimentalement la discontinuité n'est pas observée. Comme **2**, se trouve au voisinage du point tricritique, le modèle semble ici dans sa limite de précision.

Ce modèle d'anisotropie magnétique tenant compte des termes d'ordre 4 permet de paramétrer les données expérimentales obtenues à basses températures de manière satisfaisante. Il est intéressant de se demander s'il est possible d'expliquer la variation du champ critique h_c en fonction de la température. Pour cela, il faut tout d'abord connaître la variation en température des paramètres d'anisotropie.

IV.2. Analyse de l'évolution des paramètres d'anisotropie en fonction de la température dans la direction intermédiaire

Dans le paragraphe III.2.4., nous avons montré que les paramètres d'anisotropie dans la direction dure de **2** et **3** varient un peu plus vite que m^2 . En utilisant la même approche qu'au paragraphe précédant pour les données à 2 K, les courbes d'aimantation dans la direction intermédiaire peuvent être paramétrées à différentes températures (équation 6). On peut ainsi obtenir les variations thermiques de $K_{int}^{(2)}$ et de k qui peuvent être comparées à la dépendance en température de différentes puissances du paramètre d'ordre m . L'ensemble des résultats est résumé par les figures 60 et 61. Le paramètre $K_{int}^{(2)}$ suit une évolution entre $m^{1,5}$, m^2 et m pour les composés **1**, **2** et **3**. Pour k , son évolution obéit à une loi en $m^{2,5}$ pour **1** et **2** alors que pour **3** cette loi semble plutôt en m^4 . La relative dispersion des résultats semble indiquer la limite de l'exploitation de nos résultats expérimentaux. En effet, alors que pour **1** la mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique est gênée par la nature maclée des échantillons, pour **3** la précision de l'analyse est conditionnée par la correction de champ démagnétisant (figures 44 et 45). On peut alors penser que seules les données de **2** permettent une détermination de $K_{int}^{(2)}$ et de k en fonction de la température suffisamment fiable pour être discuté. A une bonne approximation ces paramètres varie comme m^2 à l'instar de ce qui avait été trouvé pour K_{dur} (cf. III.2.d). Pour évaluer la variation du champ critique en fonction de la température, nous prendrons comme référence la variation des paramètres d'anisotropie de **2**. Nous posons donc :

$$K_{int}^{(2)}(T) = K_{int(0)}^{(2)} \cdot m(T)^2, \quad K_{int}^{(4)}(T) = K_{int(0)}^{(4)} \cdot m(T)^4 \quad \text{et} \quad k(T) = \frac{K_{int}^{(4)}(T)}{K_{int}^{(2)}(T)} = k_{(0)} \cdot m(T)^2$$

où $K_{int(0)}^{(2)}$, $K_{int(0)}^{(4)}$, $k_{(0)}$ sont les coefficients d'anisotropie à température nulle, et m le paramètre d'ordre expérimental.

Les variations en températures des coefficients d'anisotropies étant posées, il est possible d'étudier les conclusions du modèle d'anisotropie magnétique à température non nulle.

IV.3. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique à température non nulle dans la direction intermédiaire

A partir des données expérimentales, nous avons posé que les coefficients d'anisotropies, $K_{int}^{(2)}(T)$, $K_{int}^{(4)}(T)$ et $k(T)$ varient en puissance du paramètre d'ordre :

$$K_{int}^{(2)}(T) = K_{int(0)}^{(2)} \cdot m(T)^2, \quad K_{int}^{(4)}(T) = K_{int(0)}^{(4)} \cdot m(T)^4 \quad \text{et} \quad k(T) = k_{(0)} \cdot m(T)^2 \quad 10$$

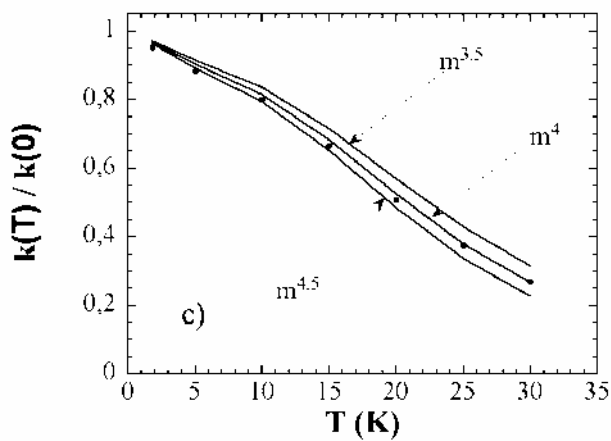
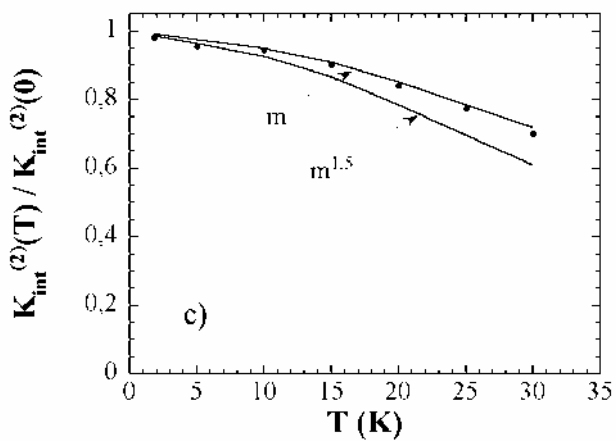
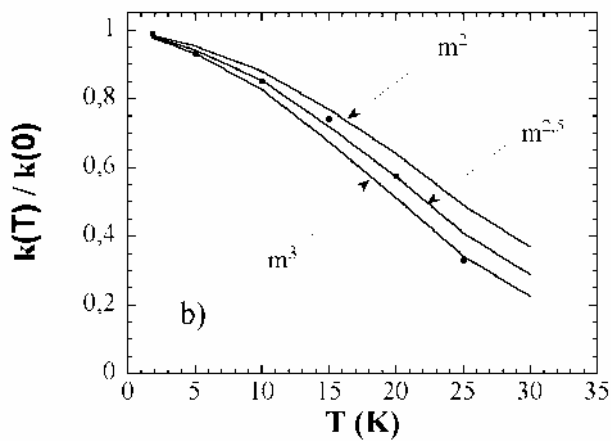
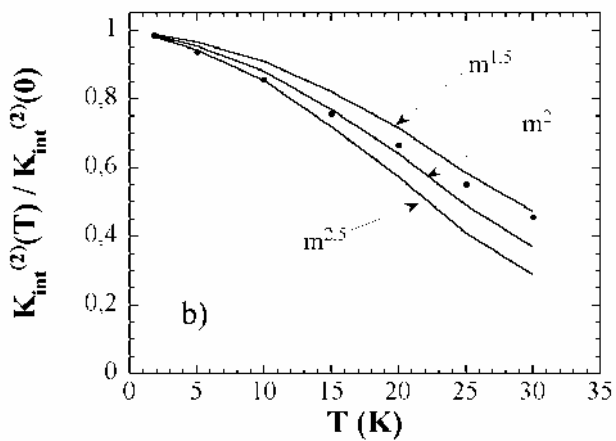
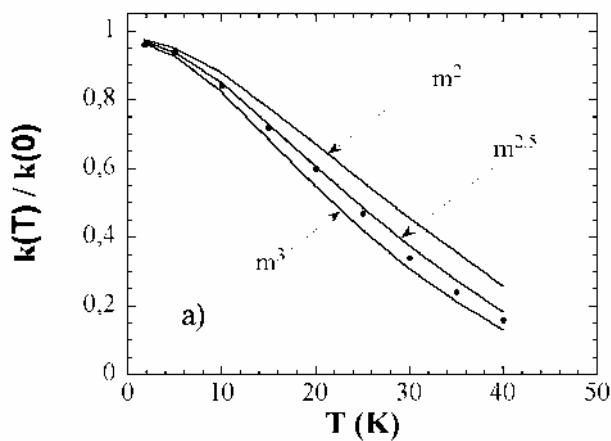
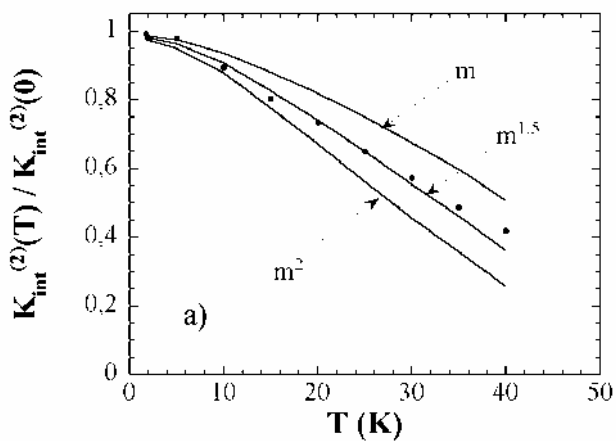


Figure 60 : Comparaison de l'évolution du paramètre d'anisotropie à l'ordre 2 et de m^a .

Figure 61 : Comparaison de l'évolution du paramètre k et de m^a .

A partir de l'équation 6, une relation entre H_C et h_C peut être écrite :

$$M_{\text{eff}} \cdot H_C(T) = a(T) \cdot h_C(T) \quad 11$$

$$\text{avec } a(T) = \frac{K_{\text{int}}^{(2)}}{m} = K_{\text{int}(0)}^{(2)} \cdot m(T)$$

A l'aide du diagramme de phase $h_C = f(k)$, la variation de h_C en fonction de la température est connue puisque la variation de k avec la température est, elle aussi, connue (équation 10). Ainsi, lorsque k diminue, h_C augmente (fig. 56). Le paramètre $a(T)$ variant comme m , lorsque la température augmente, $a(T)$ diminue. Les paramètres $a(T)$ et $h_C(T)$ varient donc en sens contraire. Le diagramme de phases $h_C = f(T)$ montre que deux cas de figures peuvent être observés : soit $k_0 < 1/6$, soit $k_0 > 1/6$. Le second cas induira forcément l'existence d'un point tricritique sur les courbes de H_C en fonction de la température pour **1** et **3**.

IV.3.1. $k(0) < 1/6$

Dans ce cas, le système va décrire uniquement la ligne second ordre, d'équation :

$$h_C(T) = 2[1 - 2k(T)] \quad 12$$

Comme $k(T)$ est proportionnel à m^2 (équation 10) alors :

$$h_C(T) = 2(1 - 2k_{(0)} \cdot m^2) \quad 13$$

En remplaçant h_C dans l'équation 11, nous pouvons écrire :

$$M_{\text{eff}} \cdot H_C = 2K_{\text{int}(0)}^{(2)} (m - 2k_{(0)} \cdot m^2) \quad 14$$

En dérivant H_C par rapport à T , l'équation 15 est obtenue :

$$\frac{dH_C}{dT} \propto (1 - 6k_{(0)} m^2) \frac{dm}{dT} \quad 15$$

Le terme $1 - 6k_{(0)} m^2$ ne change pas de signe si $k_{(0)} < 1/6$. H_C varie donc comme m (fig. 62).

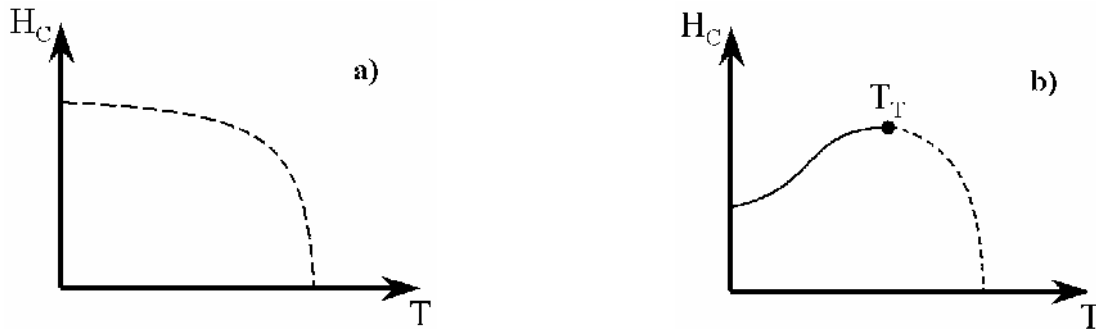


Figure 62 Evolution du champ critique H_C en fonction de la température pour a) $k(0) < 1/6$ et b) $k(0) > 1/6$.

IV.3.2. $k_{(0)} > 1/6$

Le même type de raisonnement peut être fait lorsque $k_{(0)} > 1/6$ (annexe 6). Ainsi pour $k(T) > 1/6$, dH_C / dT est positif et donc le champ critique H_C augmente lorsque la température augmente. Puis lorsque $k(T) = 1/6$, dH_C / dT devient nul et le champ critique atteint alors sa valeur maximale. Enfin, lorsque $k(T) < 1/6$, dH_C / dT est négatif et H_C diminue pour s'annuler à T_C . La figure 62b est une courbe schématique de l'évolution de H_C en fonction de la température pour $k_{(0)} > 1/6$. Pour $T < T_T$ la transition est du premier ordre, alors que pour $T > T_T$, la transition est du second ordre. Au maximum de la courbe $H_C = f(T)$, le point tricritique est atteint. C'est à cette température que la discontinuité de l'aimantation devient nulle.

Ces deux régimes ($k_{(0)} < \text{ou} > 1/6$) permettent d'exploiter quantitativement les évolutions du champ critique en fonction de la température pour **1**, **2**, et **3**. Ainsi, le premier cas ($k_{(0)} < 1/6$) est le comportement observé pour **2** (fig. 48). Dans la gamme de température étudiée (2 à 40 K), la transition magnétique est toujours du second ordre. Le second cas, ($k_{(0)} > 1/6$) correspond au comportement observé pour **1** et **3** (figures 47a et 49a). Comme l'ont montré les résultats expérimentaux, la discontinuité de l'aimantation devient nulle au maximum de leur courbe. Ceci permet de déterminer une température tricritique pour **1** et **3** de l'ordre de 25 K.

En résumé, le Tableau 12 récapitule les valeurs des coefficients d'anisotropie pour ces trois composés à 2 K.

Composés	$K_{\text{int}}^{(2)}$ (K)	$K_{\text{int}}^{(4)}$ (K)	$K_{\text{dur}}^{(2)}$ (K)
1	1,51	0,76	4,1
2	1,31	0,25	4,3
3	0,25	0,12	4,6

Tableau 12 : Comparaison des coefficients d'anisotropie des directions intermédiaire et dure pour les composés **1**, **2**, et **3** déterminés à partir des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K.

Le modèle magnétique, développé au cours de ce chapitre, permet de paramétrer les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique dans les directions intermédiaire et dure. Il est intéressant de se demander s'il permet aussi de comprendre les courbes d'aimantation lorsque le champ magnétique est placé dans le plan ID.

IV.4. Analyse du modèle d'anisotropie magnétique lorsque le champ magnétique est placé dans le plan ID

Dans la première partie de ce paragraphe, les mesures faites sur **1** seront prises comme exemple. En plaçant le champ magnétique dans différentes positions dans le plan ID, une série de courbes, comme celles présentées sur la figure 63, est obtenue. A partir de celles-ci, la valeur du champ critique est déterminée (fig. 64).

La figure 63 met en évidence l'existence de plusieurs sauts d'aimantation distincts (par exemple pour $\varphi_H = 60^\circ$). A ces différents sauts est associé un champ critique. La variation de ce champ critique en fonction de φ_H est tracée sur la figure 64. Celle-ci montre l'existence de deux figures de rotation symétrique par rapport à $\varphi_H = 0^\circ$ (correspondant à la direction cristallographique a). Les minima de ces figures se trouvent à -15° et $+15^\circ$, et correspondent aux axes cristallographiques a^* et a'^* (fig. 31). Cette mesure nous permet donc de déterminer la position des axes magnétiques propres de **1**, qui sont donc : b , a^* et c comme indiqué au paragraphe III.2.2. Pour la suite de ce paragraphe, les deux figures de rotation sont arbitrairement décalées pour que leur minimum respectif coïncide avec $\varphi_H = 0^\circ$. Comme cela est observé dans les composés **2** et **3** non maclés.

Pour modéliser la variation du champ critique en fonction de φ_H , il faut reprendre l'équation de l'énergie (équation 4) :

$$e(u, \varphi) = u^2(1 + \eta \sin^2 \varphi) - ku^4 \cos^2 \varphi - hu \cos(\varphi - \varphi_H) \quad 16$$

avec $e = \frac{E}{K_{\text{int}}^{(2)}}$, $\eta = \frac{K_{\text{dur}}^{(2)} - K_{\text{int}}^{(2)}}{K_{\text{int}}^{(2)}}$, $k = \frac{K_{\text{int}}^{(4)}}{K_{\text{int}}^{(2)}}$, et $h = \frac{M_{\text{eff}} H}{K_{\text{int}}^{(2)}}$ m

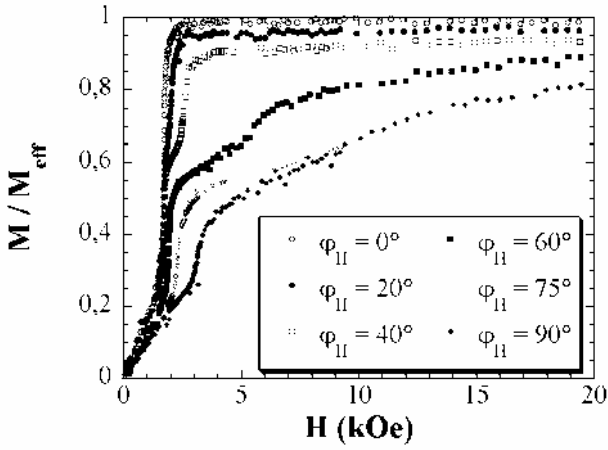


Figure 63 : Evolution de l'aimantation normalisée en fonction du champ magnétique pour différentes valeurs de φ_H .

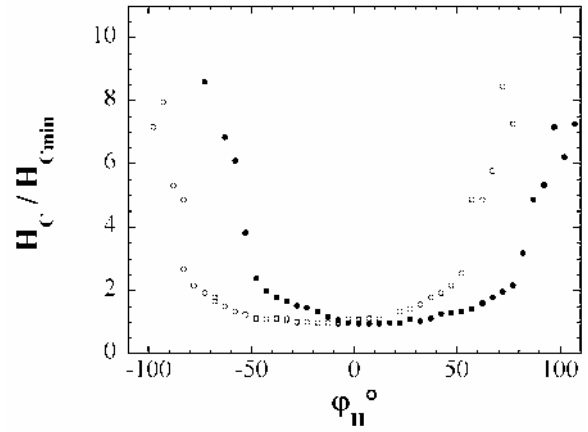


Figure 64 : Evolution des champs critiques normalisés à leur valeur minimale en fonction de φ_H .

Pour générer différentes courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différents angles, les paramètres η et k sont fixés à 1,7 et 0,5 (paramètres pour **1**, cf Tableau 12).

Pour des valeurs de h et φ_H donnés, l'équation 16 est minimale pour certains couples $(u_{\min}, \varphi_{\min})$. A la transition, il y a existence de deux minima ayant la même énergie $(u_{\min}, \varphi_{\min})$ et $(1, \varphi'_{\min})$. A partir de ces couples, les courbes $u_{\min} = f(h)$, $\varphi_{\min} = f(h)$, $u_{\min} \cos(\varphi_{\min} - \varphi_H) = f(h)$, et $h_C = f(\varphi_H)$ sont obtenues. Les figures 65 et 66 nous montrent l'évolution des paramètres u_{\min} et φ_{\min} en fonction de h . Prenons comme exemple, la courbe $\varphi_H = 60^\circ$, le paramètre u évolue de façon non linéaire en fonction de h . Lorsque $h = h_C$, il y a une discontinuité et u devient égal à 1.¹ Pour des champs supérieurs à h_C , u_{\min} reste toujours égal à 1 (l'aimantation reste dans le plan ID).

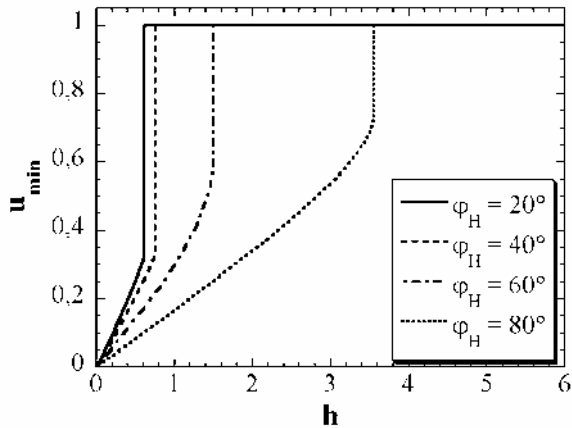


Figure 65 : Evolution de u_{\min} en fonction de h pour différentes valeurs de φ_H (avec $\eta = 1,7$ et $k = 0,5$).

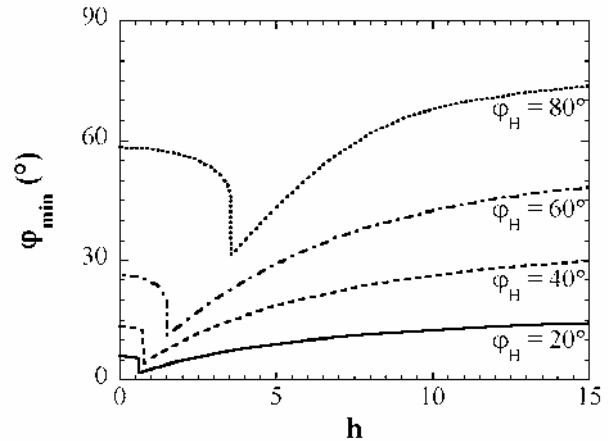


Figure 66 : Evolution de φ_{\min} en fonction de h pour différentes valeurs de φ_H (avec $\eta = 1,7$ et $k = 0,5$).

En parallèle, l'évolution du paramètre φ_{\min} indique comment la projection de l'aimantation puis l'aimantation sont placées par rapport à la direction I. Ainsi, à faible champ, la projection de l'aimantation est relativement proche de la direction I ($\varphi_{\min} = 32^\circ$). Lorsque h augmente, φ_{\min} diminue. Cette diminution indique que la projection de l'aimantation se rapproche de la direction I. A la transition, l'aimantation « saute » dans le plan et

¹ : Comme $u = \sin\theta$, si $u = 1$, l'aimantation est dans le plan ID.

se rapproche fortement de I ($\varphi_C = 12^\circ$). Ensuite lorsque h augmente, l'aimantation va s'aligner asymptotiquement sur la direction du champ magnétique appliqué. Ces deux paramètres nous permettent de déduire l'évolution de l'aimantation normalisée ($u_{\min} \cos(\varphi_{\min} - \varphi_H)$) en fonction du champ magnétique (fig. 67). A partir de ces différentes courbes, la variation du champ critique h_C en fonction de φ_H peut être déterminée (fig. 68). Ces courbes théoriques sont ensuite comparées aux variations expérimentales du champ critique normalisé.

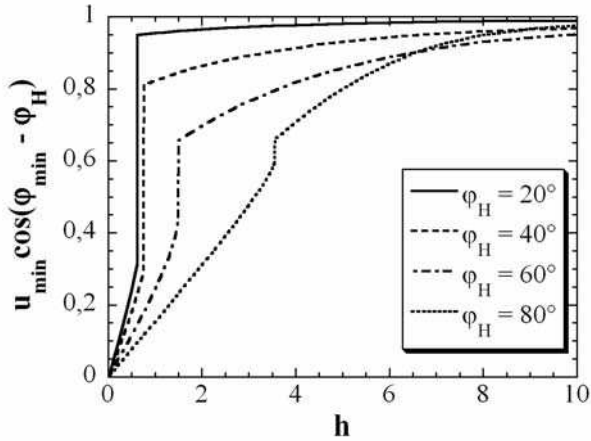


Figure 67 : Evolution de l'aimantation normalisée en fonction de h pour différentes valeurs de φ_H (avec $\eta = 1,7$ et $k = 0,5$).

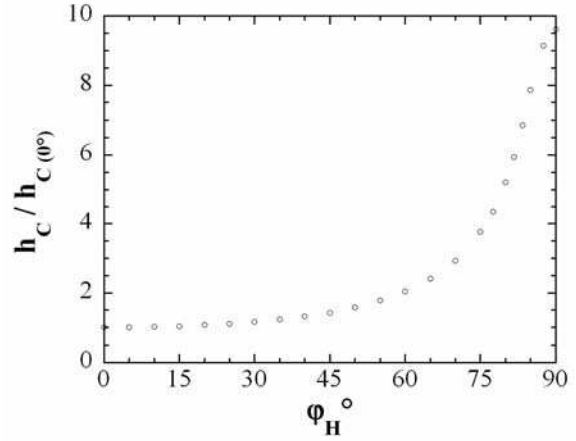


Figure 68 : Evolution du champ critique normalisée en fonction de la position du champ magnétique par rapport à la direction I (avec $\eta = 1,7$ et $k = 0,5$).

Ce travail a aussi été réalisé pour **2** et **3** avec les paramètres suivants : $\eta = 2,4$ et $17,4$ et $k = 0,19$ et $0,46$. Les figures 70 montrent les courbes d'évolution du champ critique en fonction de φ_H pour **1**, **2** et **3**. Les lignes continues représentent l'évolution des champs critiques calculés à partir du modèle d'anisotropie magnétique en fonction de φ_H . Ces figures mettent en évidence que le modèle d'anisotropie magnétique, utilisant les paramètres déduits des mesures expérimentales, permet d'expliquer remarquablement bien la variation du champ critique pour les trois composés ainsi que la variation de la discontinuité de l'aimantation de **1** en fonction de la position du champ magnétique dans le plan ID. On notera que la discontinuité ne disparaît réellement que lorsque $\varphi_H \approx 90^\circ$.

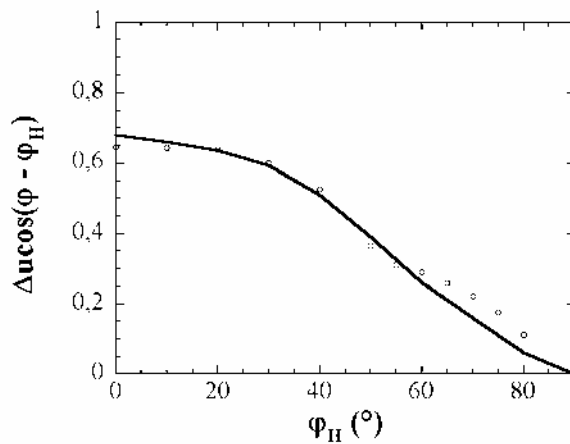
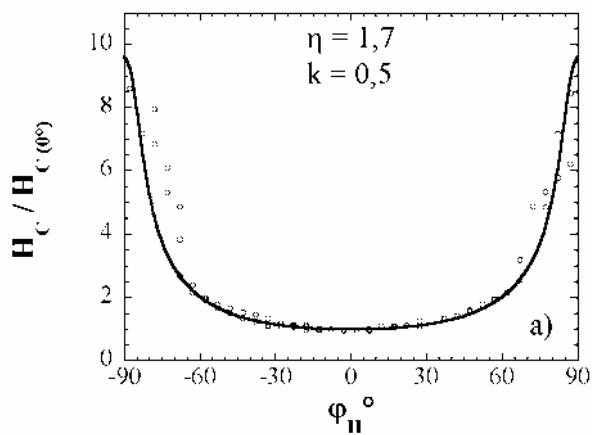


Figure 69 : Evolution de la discontinuité de $u\cos(\phi - \phi_H)$ en fonction de ϕ_H pour 1. La ligne continue représente la discontinuité théorique.

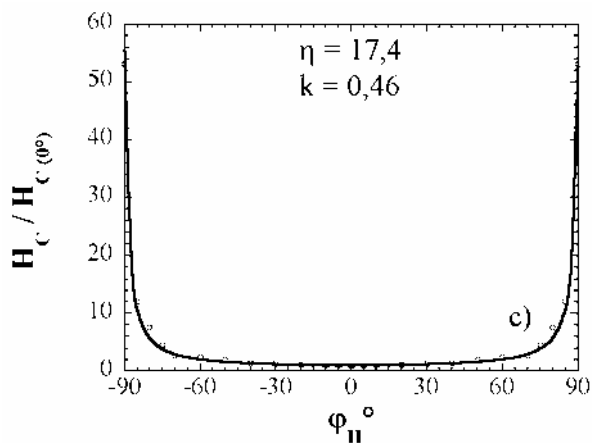
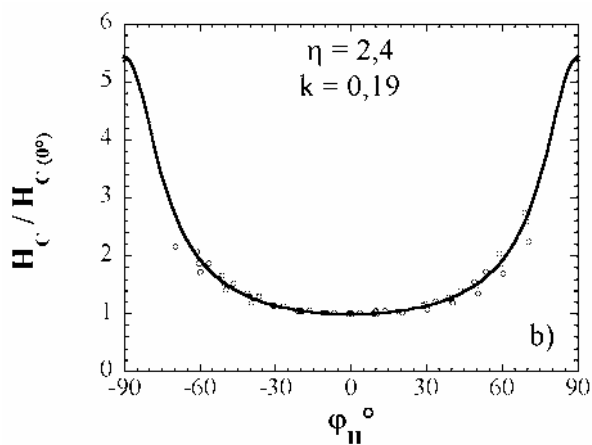


Figure 70 : Evolution du champ magnétique critique en fonction de ϕ_H pour a) 1, b) 2, c) 3 à 2 K. Les lignes continues représentent le champ critique théorique pour a) 1, $\eta = 1,7$ et $k = 0,5$, b) 2, $\eta = 1,4$ et $k = 0,19$ et c) 3, $\eta = 17,4$ et $k = 0,46$.

V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques de trois composés synthétisés à partir de la brique $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ ont été décrites et discutées en relation avec la structure des matériaux établie ou approfondie au cours de ce travail. En particulier l'apparente contradiction entre les mesures neutrons et magnétiques sur la nature de l'interaction (J) entre spins des ions Mo^{III} et Mn^{II} a été levée par de nouvelles mesures magnétiques et leurs interprétations présentées dans ce chapitre. Nous avons montré, en accord avec les résultats de diffraction des neutrons, que **1**, **2** et **3** présentent un ordre ferrimagnétique en dessous de 51, 39 et 53 K. Une approche champ moyen tenant compte des interactions Mo-Mn antiferromagnétiques a été développée pour comprendre et modéliser les données de susceptibilité dans la phase paramagnétique. Nous avons ainsi pu évaluer que l'interaction J/k_B était de l'ordre de $-8,3$ K. L'étude des phases ferrimagnétiques a été menée en deux temps, d'abord sur un échantillon polycristallin puis sur monocristal orienté. À partir des mesures sur l'échantillon polycristallin, nous avons pu discuter l'évolution de $1 - m$ (où m est le paramètre d'ordre de la transition) en fonction de la température et montrer sa dépendance en $T^{3/2}$ caractéristique d'un ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique. La détermination de la relation de dispersion des ondes de spins de basse énergie à partir de la structure cristallographique, nous a aussi permis d'évaluer l'interaction J/k_B à environ -7 K en bon accord avec les résultats obtenus dans la phase paramagnétique. Les études sur monocristal orienté ont rendu possible l'analyse de l'anisotropie magnétique et la compréhension du diagramme de phase magnétique des différents composés. L'analyse de l'ensemble des courbes d'aimantation a montré que l'énergie d'anisotropie ne pouvait pas simplement s'écrire avec des termes d'ordre 2. Ainsi en considérant des termes d'ordre 4, suggérés par la structure des composés, nous avons généralisé l'expression de l'énergie d'anisotropie et réussi à reproduire l'ensemble des données expérimentales. Lorsque le champ est placé dans la direction dure, les trois composés présentent une transition de phase ferri- paramagnétique du second ordre pour des champs magnétiques proches 12 kOe à 2 K. Le coefficient d'anisotropie K_{dur} (à 2 K) est du même ordre de grandeur dans les trois composés et vaut 4,3 K. En appliquant un champ magnétique dans la direction intermédiaire, nous avons observé que **1** et **3** présentaient une transition de phase ferri- paramagnétique du premier ordre tandis que **2** présentait une transition du second ordre. En prenant en compte l'expression généralisée à l'ordre 4 de l'énergie d'anisotropie, ces comportements ont été parfaitement reproduits. Les coefficients d'anisotropie $K_{\text{int}}^{(2)}$ et $K_{\text{int}}^{(4)}$ ont ainsi été déterminés (à 2 K 1,51 et 0,76 pour **1**, 1,31 et 0,25 pour **2** et 0,25 et 0,12 pour **3**). Des figures de rotation dans le plan ID ont aussi été réalisées à 2 K afin de suivre l'évolution du champ critique de la transition. Ici encore, les données expérimentales ont été remarquablement bien simulées par notre approche théorique. En parallèle de cette étude réalisée à 2 K, nous avons aussi testé la « robustesse » de ce modèle en étudiant l'évolution des coefficients d'anisotropie en fonction de la température et les diagrammes de phase magnétique (T,H). Il semble expérimentalement que les coefficients d'anisotropie d'ordre 2 et 4 soient proportionnels à respectivement m^2 et m^4 . Partant de cette observation expérimentale, nous avons pu reproduire qualitativement les diagrammes de phase expérimentaux observés pour les différents composés et déterminer la position du point tricritique pour **1** et **3**. Il semble donc que l'ensemble des résultats expérimentaux de ces systèmes ferrimagnétiques à 2 K mais aussi en fonction de la température puisse être expliqué en tenant compte d'une énergie d'anisotropie à l'ordre 4.

Étant donnée la durée limitée d'un travail de thèse, il ne m'a pas été possible d'explorer toutes les directions de recherche possibles. Ainsi plusieurs voies restent encore à explorer dans ce sujet de recherche. Tout

d'abord comme le montre l'annexe 1, nous avons observé que de nouvelles phases pouvaient être obtenues à partir de la brique $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$. Même si la synthèse de ces composés n'est pas encore complètement maîtrisée aujourd'hui (phases minoritaires co-cristallisant avec **1**, **2** ou **3**), cela montre bien la richesse de ce système et la possibilité d'obtenir de nouveaux matériaux avec de possibles propriétés magnétiques originales. La synthèse « propre » de ces nouvelles phases est un travail recherche en cours dans le groupe de J.P. Sutter à Toulouse (LCC). Cependant il reste encore beaucoup de travail sur les phases déjà connues^{[38][41][42][43][44]} et étudiées durant cette thèse. Par exemple, il pourrait être très intéressant d'étudier ces systèmes par résonance électronique dans la phase paramagnétique et ferrimagnétique, la valeur des paramètres d'anisotropie se prêtant à une étude en bande X. En particulier, l'expression de l'énergie d'anisotropie et l'importance des termes d'ordre 4 pourraient être vérifiées et générer des comportements originaux en résonance ferrimagnétique. Des mesures très préliminaires semblent confirmer cette hypothèse. Parallèlement à ce travail, il serait aussi possible de travailler sur la compréhension du lien existant entre structure cristallographique et anisotropie magnétique pour essayer de comprendre la position des axes magnétiques en fonction de l'orientation des briques $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$. Un essai préliminaire montre que l'anisotropie de cette unité n'est pas simple et qu'il n'est pas facile par symétrie de comprendre la position des axes magnétiques des différentes phases. Il semble donc que des études théoriques plus poussées soient nécessaires par exemple en s'inspirant des travaux de Mironov *et. al.*^[67]

Bibliographie

- [1] Anonymous, *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum*, Berlin, **1710**, 1, 377.
- [2] H.B. Weiser, W.O. Milligan, J.B. Bates, *J. Phys. Chem.*, **1956**, 46, 99, 1463.
- [3] R.M. Bozorth, H.J. Williams, D.E. Walsh, *Phys. Rev.*, **1956**, 103, 572.
- [4] F. Herren, P. Fisher, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 956.
- [5] H.B. Weiser, W.O. Milligan, J.B. Bates, *Phys. Rev.*, **1938**, 945.
- [6] H.B. Weiser, W.O. Milligan, J.B. Bates, *Phys. Rev.*, **1940**, 701.
- [7] H.B. Weiser, W.O. Milligan, J.B. Bates, *Phys. Rev.*, **1942**, 99.
- [8] R. Klenze, B. Kanellakopoulos, G. Trageser, H.J. Eysel, *Chem. Phys.*, **1980**, 72, 5819.
- [9] W.D. Griebler, D. Babel, *Z. Naturforsch. B*, **1982**, 87, 832.
- [10] D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, **1986**, 5, 285.
- [11] D. Babel, W. Kurtz, *In Solid State Chemistry*, **1982**.
- [12] D. Babel, W. Kurtz, *Solid State Comm.*, **1983**, 48, 277.
- [13] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213.
- [14] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554.
- [15] W.R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397.
- [16] O. Hatlevik, W.E. Buschmann, J. Zhang, J.L. Manson, J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 914.
- [17] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 271, 49.
- [18] K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1040.
- [19] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10591.
- [20] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701.
- [21] W.E. Buschmann, S.C. Paulson, C.M. Wynn, M. Girtu, A.J. Epstein, H.S. White, J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 645.
- [22] A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozhkin, J.L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 1.
- [23] Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2952.
- [24] J. Larionova, G. Mathias, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H.U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1605.
- [25] H.J. Choi, J.J. Sokol, J.R. Long, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 839.
- [26] J.J. Sokol, A.G. Hee, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7656.
- [27] C.P. Berlinguette, D. Vaughn, C. Canada-Vilalta, J.R. Galan-Mascaros, K.R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1523.
- [28] H.J. Choi, J.J. Sokol, J.R. Long, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1606.
- [29] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [30] L.M. Toma; R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve; J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **2003**, 1850.
- [31] R.C. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 1402.
- [32] G.R. Rossman, F.D. Tsay, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 824.

- [33] M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, A.M. Soares, J.F. Gibson, W.P. Griffith, *Inorg. Chim. Acta.*, **1980**, *45*, L81.
- [34] A. Kaur Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, J.V Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 17, 2606.
- [35] Par exemple : N. Usuki, M. Yamada, M. Ohba, H. Okawa, *J. Sol. Stat. Chem.*, **2001**, *159*, 328.
- [36] S. Tanase, F. Tuna, P. Guionneau, T. Maris, G. Rombaut, C. Mathonière, M. Andruh, O. Kahn, J.P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1625.
- [37] J. Larionova, Thèse de l'Université Bordeaux I, **1998**.
- [38] J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Comm.*, **1998**, 953.
- [39] J. Larionova, R. Clérac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13088.
- [40] J. Larionova, O. Kahn, J. Bartolome, R. Burriel, M. Castro, V. Ksenofontov, P. Gütllich, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3400.
- [41] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3621.
- [42] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3349.
- [43] J.A. Stride, B. Gillon, A. Goukassov, J. Larionova, R. Clérac, O. Kahn, *C.R. Acad. Sci. Paris, Chem.*, **2001**, *4*, 105.
- [44] J. Larionova, R. Clérac, B. Donnadiou, C. Guérin, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *12*, 2712.
- [45] J. Larionova, S. Willemin, B. Donnadiou, B. Henner, C. Guérin, B. Gillon, A. Goujon, *J. Phys. Chem. of Sol.*, **2004**, *65*, 677.
- [46] X.F. Le Goff, S. Willemin, C. Coulon, J. Larionova, B. Donnadiou, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4784.
- [47] X.F. Le Goff, R. Clérac, C. Coulon, B. Donnadiou, *J. Phys. IV France*, **2004**, *114*, 633.
- [48] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 619.
- [49] C. Kittel, **1998**, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 414.
- [50] W. Entley, G.S. Girolami, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5165.
- [51] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 285.
- [52] A. Maaroufi, Thèse de Troisième Cycle, Université Bordeaux I, **1982**.
- [53] C. Coulon, S. Moreau, **2000**, *Physique statistique et thermodynamique*, Eds Dunod, Paris, 359.
- [54] <http://xbeams.chem.yale.edu/~batista/vaa/node39.html>
- [55] H.E. Stanley, **1971**, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 127.
- [56] C. Kittel, **1998**, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 409.
- [57] U. Krey, *J. Magn. Mat. Mat.*, **2004**, *268*, 277.
- [58] J. Mathon, S.B. Ahmad, *Phys. Rev. B*, **1988**, *34*, 660.
- [59] G. Lugert, G. Bayreuther, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*, 11068.
- [60] W. Kipferl, M. Dumm, M. Rahm, G. Bayreuther, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 7601.
- [61] J. Korecki, M. Przybylski, U. Gradmann, *J. Magn. Mat. Mat.*, **1990**, *89*, 325.
- [62] J. Kanamori, **1963**, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, 129.
- [63] A. Herpin, **1968**, *Théorie du magnétisme*, Eds CEA, 353.
- [64] J. Kanamori, **1963**, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, 171.

[65] C. Kittel, **1998**, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 422.

[66] H.E. Stanley, **1971**, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 70.

[67] V.S. Mironov, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9750.

Annexes



Figure 1: Environnement et géométrie du site Mo dans 4.

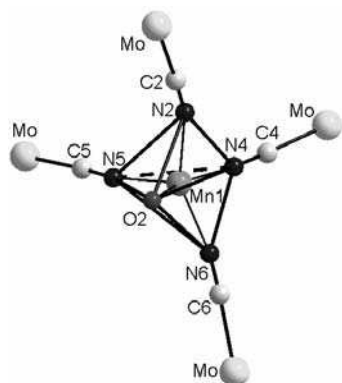


Figure 2: Environnement et géométrie du site Mn1 dans 4.

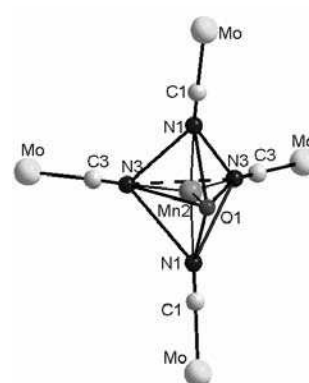
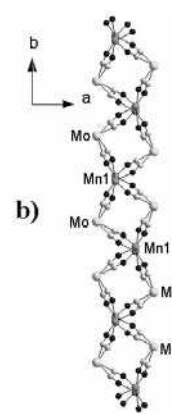
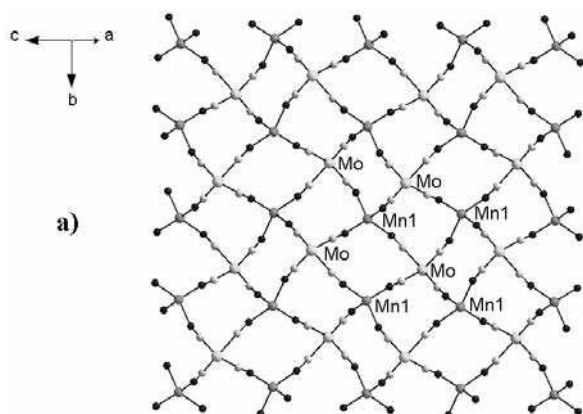
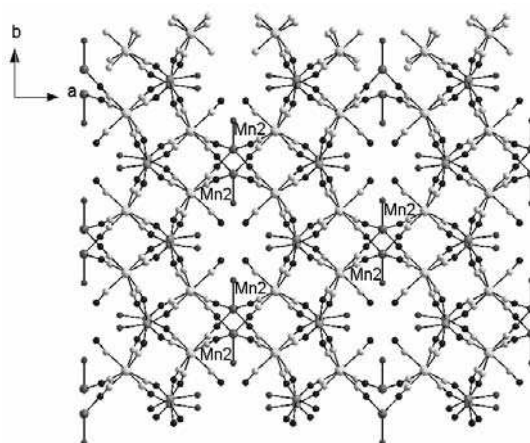


Figure 3: Environnement et géométrie du site Mn2 dans 4.

Figure 4: Réseau bidimensionnel dans 4 formé par les sites Mo et Mn1 dans le plan a) *bc* et b) vue suivant la direction *c*.Figure 5 : Structure étendue de 4 dans le plan *ab*. Les molécules d'eau de cristallisation ont été enlevées pour des raisons de clarté.

Annexe 1

Récapitulation et description des structures cristallographiques des différents composés synthétisés à partir de la brique Mo(CN)₇.

(N(CH₃)₄)₂Mn₃(H₂O)₆[Mo(CN)₇]₂•2H₂O (4)

Le composé **4**¹ peut être décrit par trois sites élémentaires : deux sites manganèses (Mn1 et Mn2) et un site molybdène (Mo) L'environnement du Mo est fortement distordu. La sphère de coordination est occupée par deux liens –C–N–Mn1, quatre liens –C–N–Mn2 et un pont cyanure non pontant (C7–N7) (fig. 1). Les distances Mo–C varient de 2,109(5) à 2,185(5) Å. La brique Mo(CN)₇ adopte la géométrie prisme trigonal monochapeau (fig. 1). Les atomes C1, C2, C3 et C6 forment un plan perpendiculaire à la direction Mo–C7. Les atomes C4 et C5 sont positionnés sur le côté opposé à C7 par rapport au plan (C1, C2, C3, C6). Les sept angles Mo–C–N sont relativement proches de 180° (173.0(4) à 178.8(4)°). Une géométrie distordue bipyramidale à base triangulaire est trouvée pour l'environnement des manganèses (figures 2 et 3). Les sphères de coordination sont occupées par quatre liens –N–C–Mo et une molécule d'eau. Les liaisons Mn–N varient respectivement de 2.120(5) à 2.157(4) Å et de 2.080(4) à 2.141(4) Å pour le Mn1 et le Mn2. Les liaisons Mn–O valent quant à elles 2.237(6) Å et 2.284(4) Å. La structure peut être décrite comme des plans ondulés formés de losanges dont les sommets sont les atomes de Mo et de Mn1 (figures 4a et b). Les angles Mn1••Mo••Mn1 et Mo••Mn1••Mo varient respectivement de 95,1(1) à 111,5(1)° et de 68,5(1) à 79,9(1)°. Les plans ondulés se connectent à ses voisins pour former une structure étendue tridimensionnelle (fig. 5).

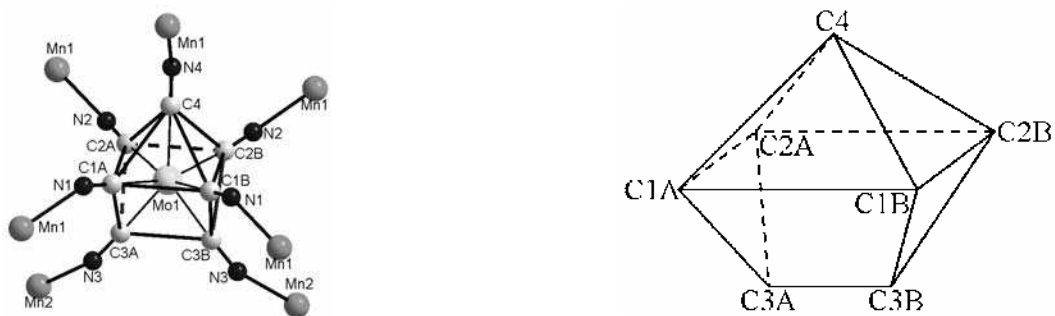


Figure 6 : Environnement et géométrie du site Mo dans 6.

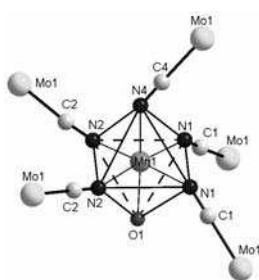


Figure 7 : Environnement et géométrie du Mn1 dans 6.

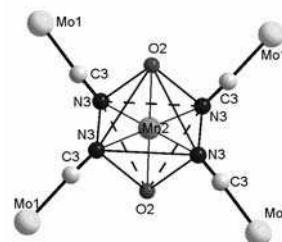


Figure 8 : Environnement et géométrie du Mn2 dans 6

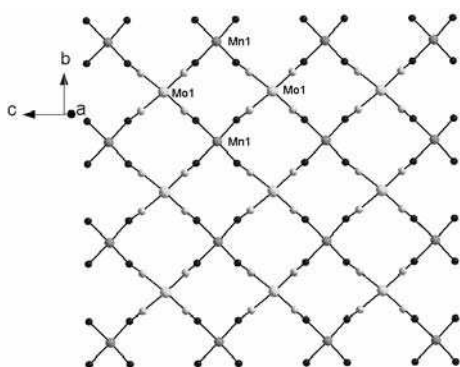
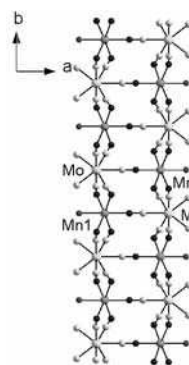
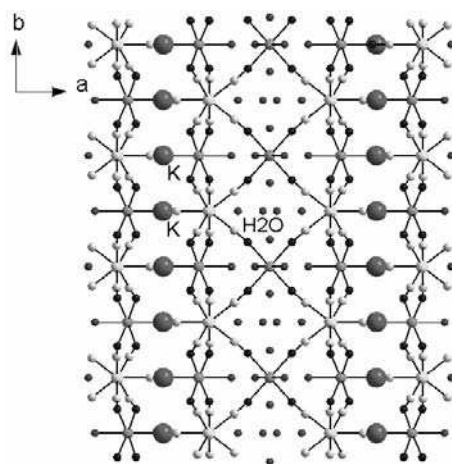
Figure 9 : Réseau bidimensionnel dans 6 formé par les sites Mo et Mn1 dans le plan *bc*.

Figure 10 : Connexions dans 6 des sites Mo et Mn1 pour la formation des biplans.

Figure 11 : Structure étendue de 6 dans le plan *ab*. Les cations K^+ sont entre les plans, tandis que les molécules d'eau sont entre les biplans.

$K_2Mn_3(H_2O)_4[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ (**5**)

Ce composé a été découvert dans un des lots reçus lors de la synthèse de **1**. Il peut être décrit à partir de trois sites indépendants : deux sites manganèses (Mn1 et Mn2) et un site molybdène (Mo). La sphère de coordination du Mo est occupée par cinq liens –C–N–Mn1, deux liens –C–N–Mn2 (fig. 6). Les distances Mo–C varient de 2,102(3) à 2,176(4) Å. La géométrie du Mo est proche de la géométrie prisme trigonal monochapeau. Les atomes C1A, C2A, C1B et C2B forment un plan perpendiculaire à la direction Mo–C4. Les atomes C3A et C3B sont positionnés du côté opposé à C4 par rapport au plan (C1A, C2A, C1B, C2B). Les angles Mo–C–N sont proches de 180°. Ils varient de 174,9(5) à 179,5(5)°. Une géométrie octaédrique distordue est trouvée pour l'environnement des manganèses. La sphère de coordination est occupée par cinq liens –N–C–Mo et une molécule d'eau pour Mn1 (fig. 7) et par quatre liens –N–C–Mo et deux molécules d'eau pour Mn2 (fig. 8). Les liaisons Mn–N varient de 2,170(1) à 2,228 (2) Å, tandis que les liaisons Mn–O varient de 2,245(2) à 2,272(2) Å. Les angles Mn–N–C s'écartent assez fortement de 180° (de 141,1(3) à 159,7(4)° pour Mn1 et 153,4(3)° pour le Mn2). La structure peut être décrite comme des plans formés de losanges dont les sommets sont les atomes de Mo et de Mn1 (fig. 9). Les angles Mn1●●Mo●●Mn1 et Mo●●Mn1●●Mo varient de 94,0(3) à 93,2(2)°. Les distances Mo●●Mn1 dans le plan via les ponts cyanures varient de 5,277(2) à 5,385(3) Å. Les distances Mo●●Mo et Mn1●●Mn1 correspondant aux diagonales des losanges varient de 7,205(2) à 7,745(2) Å. Ces plans sont similaires à ceux observés dans **2** et **3**. Ils se lient deux à deux (fig. 10) comme dans **3**. Ces biplans sont connectés entre eux par les sites Mn2 (fig. 11) pour former une structure tridimensionnelle.

Ce composé se trouve être intermédiaire à **2** et **3**. En effet, dans **6**, il n'existe plus de complexes H_2OK^+ . Les potassiums sont seuls entre les plans (formés par les sites Mo et Mn1). La taille des potassiums n'étant pas suffisante, ceux-ci se connectent pour former un réseau tridimensionnel similaire à celui de **3** (fig. 12).



Figure 12 : Environnement a) du complexe H_2OK^+ dans **2** et b) du cation K^+ dans **6**.

La comparaison de **2**, **3** et **6** permet de mettre en évidence que les cations mais aussi la synthèse permettent de contrôler la structure des composés pouvant être obtenu.

Tableau récapitulatif des données cristallographiques des composés (4), et (5).

	(N(CH ₃) ₄) ₂ Mn ₃ (H ₂ O) ₆ [Mo(CN) ₇] ₂ •2H ₂ O (4)	K ₂ Mn ₃ (H ₂ O) ₄ [Mo(CN) ₇] ₂ •6H ₂ O (5)
Formule	C22 H38 N16 O8 Mn3 Mo2	C14 H20 N14 O10 K2 Mn3 Mo2
Masse	959,4(6)	979,4(5)
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/m</i>
a (Å)	25,854(2)	28,570(6)
b (Å)	12,391(1)	7,205(1)
c (Å)	13,538(1)	7,745(2)
α (°)	90	90
β (°)	116,4(1)	105,73(1)
γ (°)	90	90
Z	4	2
d_{calc} (g/cm³)	1,641	2,119
T (K)	150(1)	150(1)
V (Å³)	3884,1(4)	1534,6(5)
Nbre de réflexions	3966	1883
(R_{int})	(0,032)	(0,043)
Nbre de paramètres	238	134
R1	0,0353	0,0357
(all)	(0,0523)	(0,0475)
wR2	0,0526	0,1402
S	0,982	1,057

Annexe 2

Modèle champ moyen d'un système ferrimagnétique à trois sous-réseaux : détermination de l'interaction magnétique J entre les sites Mo^{III} et Mn^{II} .

Pour notre calcul, nous prendrons comme exemple le composé **2**. Nous devons faire un bref rappel de sa structure cristallographique pour déterminer combien il existe de types de sites magnétiques différents.

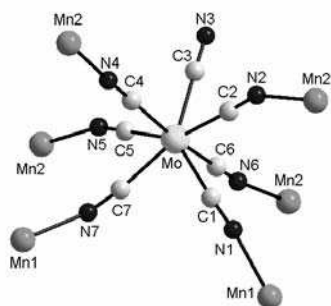


Figure 13 : Environnement du site Mo dans **2**.

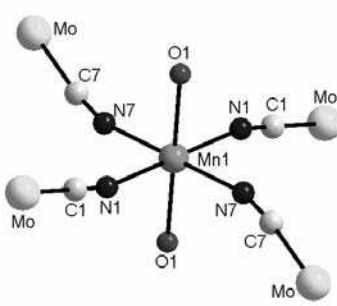


Figure 14 : Environnement du site Mn1 dans **2**.

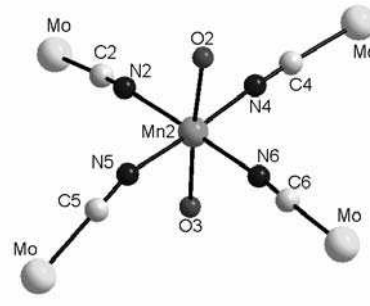


Figure 15 : Environnement du site Mn2 dans **2**.

Il existe donc trois types de sites (deux sites Mn et un site Mo). Les deux sites Mn sont entourés par quatre sites Mo, tandis que le site Mo est entouré par deux sites Mn1 et quatre sites Mn2. Posons maintenant $\langle S1 \rangle$, $\langle S2 \rangle$ et $\langle s \rangle$: les aimantations respectives des sites magnétiques : Mn₁ ($S = 5/2$), Mn₂ ($S = 5/2$), Mo ($s = 1/2$).

Le champ d'échange s'écrit alors :

$$H_{S1} = - \frac{8J}{g_{Mo}\mu_B} \langle s \rangle \quad 1a$$

$$H_{S2} = - \frac{8J}{g_{Mo}\mu_B} \langle s \rangle = H_{S1} = H_S \quad 1b$$

$$H_s = - \frac{8J}{g_{Mn}\mu_B} \langle S1 \rangle - \frac{4J}{g_{Mn}\mu_B} \langle S2 \rangle \quad 1c$$

En présence d'un champ magnétique, l'aimantation de chaque site s'écrit :

$$\langle S1 \rangle = \frac{S(S+1)g_{Mn}\mu_B}{3k_B T} (H + H_{S1}) = \langle S2 \rangle \quad 2a$$

$$\langle s \rangle = \frac{s(s+1)g_{Mo}\mu_B}{3k_B T} (H + H_s) \quad 2b$$

$$\text{avec } C_S = \frac{S(S+1)g_{Mn}\mu_B}{3k_B} \text{ et } C_s = \frac{s(s+1)g_{Mo}\mu_B}{3k_B}$$

En déterminant la température critique (T_C) à $H = 0$, on peut réécrire les équations 2a, b, c :

$$\langle S1 \rangle = \frac{C}{T_C} H_{S1} = \frac{8C_s |J|}{g_{Mo} \mu_B T_C} \langle s \rangle = \langle S2 \rangle \quad 3a$$

$$\langle s \rangle = \frac{C}{T_C} H_s = \frac{12C_s |J|}{g_{Mn} \mu_B T_C} \langle S1 \rangle \quad 3b$$

En remplaçant $\langle S1 \rangle$ dans l'équation 3c à partir de l'équation 3b, on obtient une nouvelle équation avec uniquement les paramètres C_s , C_s , g_{Mo} , g_{Mn} , μ_B , J , T_C .

$$T_C^2 = 96J^2 \frac{C_s C_s}{g_{Mo} g_{Mn} \mu_B^2} \quad 4$$

Comme nous sommes en présence de Mn^{II} ($S=5/2$) et Mo^{III} ($S=1/2$), les constantes de Curie sont donc égales à :

$$C_s = \frac{35g_{Mn}\mu_B}{12k_B} \text{ et } C_s = \frac{g_{Mo}\mu_B}{4k_B} \quad 5$$

Nous pouvons donc écrire T_C en fonction de J/k_B .

$$T_C = 8,37 \frac{|J|}{k_B} \quad 6$$

Après avoir déterminé la température critique T_C en fonction de J/k_B , on peut chercher à déterminer l'évolution de la susceptibilité en fonction de C_s , C_s , J/k_B et T . Pour cela on doit repartir des équations 2a, b et écrire les aimantations $\langle S1 \rangle$, $\langle S2 \rangle$ et $\langle s \rangle$ en fonction de C_s , C_s , J/k_B et T .

$$\langle S1 \rangle = \frac{C_s}{T} \left(H + \frac{8|J|}{g_{Mo} \mu_B} \langle s \rangle \right) \quad 7a$$

$$\langle s \rangle = \frac{C_s}{T} \left(H + \frac{12|J|}{g_{Mn} \mu_B} \langle S1 \rangle \right) \quad 7b$$

En remplaçant $\langle S1 \rangle$ dans l'équation 7b à partir de l'équation 7a, l'équation 8 est obtenue :

$$\langle s \rangle = \frac{C_s}{(T^2 - T_C^2)} \left(T + \frac{12|J|}{g_{Mn} \mu_B} C_s \right) H \quad 8$$

L'équation 8 permet d'éliminer $\langle s \rangle$ de l'équation 7a. Celle – ci devient alors :

$$\langle S1 \rangle = \frac{C_s}{T} H + \frac{8|J|C_s C_s}{g_{Mo} \mu_B (T^2 - T_C^2)} \left(T + \frac{12|J|}{g_{Mn} \mu_B} C_s \right) H \quad 9$$

Avec les équations 8 et 9, nous pouvons déterminer l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température :

$$\chi = \frac{3\langle S1 \rangle + 2\langle s \rangle}{H} \quad 10$$

Soit après simplification :

$$\chi = \frac{3C_s}{T} + \frac{2C_s}{T} \frac{(T + 35j)^2}{(T^2 - (8,37j)^2)} \quad 11$$

$$\text{avec } j = \frac{J}{k_B}$$

Nous venons donc de déterminer l'évolution de la susceptibilité χ en fonction de T , C_s , C_S et J/k_B .

Le même calcul peut être fait pour **1** et **3**. L'équation 11 devient alors :

$$\text{Pour 1} \quad \chi = \frac{2C_s}{T} + \frac{C_s}{T} \frac{(T + 40,8j)^2}{(T^2 - (8,54j)^2)}$$

$$\text{Pour 3} \quad \chi = \frac{3C_s}{T} + \frac{2C_s}{T} \frac{(T + 40,8j)^2}{(T^2 - (9,81j)^2)}$$

Annexe 3

Calcul de l'interaction J ($Mn^{II} \square Mo^{III}$) par la théorie des ondes de spins^I

Nous prendrons comme exemple le composé **3**. Pour calculer la relation de dispersion des ondes de spin, nous devons déterminer la maille magnétique la plus simple. Dans le cas de **3**, celle-ci peut être définie avec deux sites molybdènes (notés Mo_A et Mo_B) et trois sites manganèses (notés Mn_{1A} , Mn_{1B} et Mn_2). La figure 16 donne la numérotation adoptée pour chacun des cinq atomes de la maille magnétique.

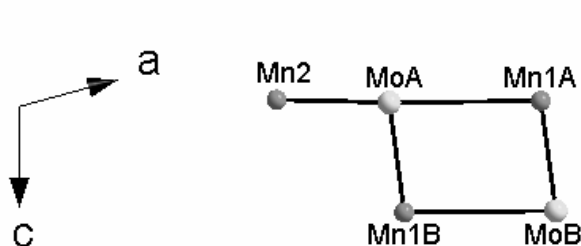


Figure 16 : Maille magnétique dans **3**.

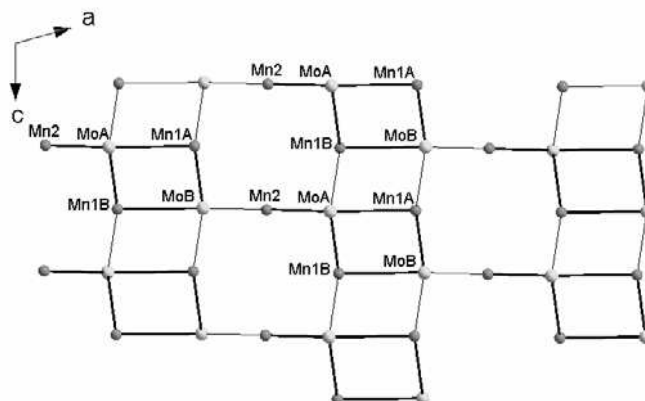


Figure 17 : Connexions des mailles magnétiques dans **3**.

La figure 17 donne les connexions entre les atomes (d'une même maille (traits forts) ou de deux mailles voisines (traits fins)). Pour chaque connexion, on supposera l'existence d'une interaction d'échange que nous noterons ici $-J$ avec $J > 0$.^{II} Par exemple, l'atome Mn_{1B} est lié à un atome Mo_A dans la même maille et trois atomes Mo_A dans les mailles voisines (deux de ces connexions sont masquées par l'effet de la projection dans le plan ac). En plus des notations précisées sur la figure 16, chaque atome sera indexé à partir des indices de la maille dans lequel il se trouve. La maille placée à l'origine sera repérée par les indices i, j, k . Les mailles voisines se déduisent par translation. Ainsi, il existe une interaction entre atomes $Mn_{1B}^{i, j, k}$ et $Mo_A^{i, j, k}$ (appartenant à la même maille), mais aussi entre atomes $Mn_{1B}^{i, j, k}$ et $Mo_A^{i, j, k+1}$ (donc avec l'atome Mo_A traduit de $+c$). Le Tableau 1 résume toutes les interactions existantes entre les atomes de la maille (i, j, k) et les atomes des mailles magnétiques voisines. On retrouve le nombre de voisins de chaque atome (7 pour les sites Mo_A et Mo_B , 5 pour les sites Mn_{1A} et Mn_{1B} et 4 pour le site Mn_2).

^IC. Kittel, **1998**, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 407.

^{II} Ceci n'est pas la convention de signe habituelle, mais cette hypothèse permettra de travailler avec un paramètre $J > 0$ dans la suite du calcul.

Site A ^{i,j,k}	Site B ^{i+n,j+n,k+n} (avec n, n, n = 0 ou ±1)	Translation correspondante
Mo _A ^{i,j,k}	Mn _{1A} ^{i,j,k}	/
Mo _A ^{i,j,k}	Mn _{1B} ^{i,j,k}	/
Mo _A ^{i,j,k}	Mn ₂ ^{i,j,k}	/
Mo _A ^{i,j,k}	Mn ₂ ^{i,j-1,k}	-b
Mo _A ^{i,j,k}	Mn _{1B} ^{i,j-1,k}	-b
Mo _A ^{i,j,k}	Mn _{1B} ^{i,j,k+1}	+c
Mo _A ^{i,j,k}	Mn _{1B} ^{i,j-1,k+1}	-b+c
Mo _B ^{i,j,k}	Mn _{1A} ^{i,j,k}	/
Mo _B ^{i,j,k}	Mn _{1B} ^{i,j,k}	/
Mo _B ^{i,j,k}	Mn ₂ ^{i+1,j,k}	+a
Mo _B ^{i,j,k}	Mn _{1A} ^{i,j+1,k}	+b
Mo _B ^{i,j,k}	Mn _{1A} ^{i,j,k-1}	-c
Mo _B ^{i,j,k}	Mn ₂ ^{i+1,j-1,k}	+a-b
Mo _B ^{i,j,k}	Mn _{1A} ^{i,j+1,k-1}	+b-c
Mn _{1A} ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j,k}	/
Mn _{1A} ^{i,j,k}	Mo _B ^{i,j,k}	/
Mn _{1A} ^{i,j,k}	Mo _B ^{i,j-1,k}	-b
Mn _{1A} ^{i,j,k}	Mo _B ^{i,j,k+1}	+c
Mn _{1A} ^{i,j,k}	Mo _B ^{i,j-1,k+1}	-b+c
Mn _{1B} ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j,k}	/
Mn _{1B} ^{i,j,k}	Mo _B ^{i,j,k}	/
Mn _{1B} ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j+1,k}	+b
Mn _{1B} ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j,k-1}	-c
Mn _{1B} ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j+1,k-1}	+b-c
Mn ₂ ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j,k}	/
Mn ₂ ^{i,j,k}	Mo _B ^{i-1,j,k}	-a
Mn ₂ ^{i,j,k}	Mo _A ^{i,j+1,k}	+b
Mn ₂ ^{i,j,k}	Mo _B ^{i-1,j+1,k}	-a+b

Tableau 1 : Dénombrement des interactions entre atomes Mo, Mn₁ et Mn₂.

La maille magnétique comptant cinq atomes, la dynamique des spins sera décrite par un système de cinq équations à cinq inconnues. Chacune d'elle exprime la précession d'un spin dans le champ local créé par les autres spins en interaction avec lui. On notera s_A et s_B les spins associés aux sites Mo_A et Mo_B , S_A , S_B et S_C les spins associés aux sites Mn_{1A} , Mn_{1B} et Mn_2 . Les équations dynamiques s'écrivent alors (on rappelle que l'on prend ici comme convention $J > 0$ pour simplifier la notation, bien que l'interaction soit antiferromagnétique) :

$$\frac{d\vec{S}_{A(i,j,k)}}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[\vec{S}_{A(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k)}) + \vec{S}_{A(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{B(i,j-1,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k+1)} + \vec{S}_{B(i,j-1,k+1)}) \right] \quad 12$$

$$\frac{d\vec{S}_{B(i,j,k)}}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[\vec{S}_{B(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k)}) + \vec{S}_{B(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j+1,k)} + \vec{S}_{A(i,j,k-1)} + \vec{S}_{B(i,j+1,k-1)}) \right] \quad 13$$

$$\frac{d\vec{S}_{C(i,j,k)}}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[\vec{S}_{C(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j,k)}) + \vec{S}_{B(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{B(i-1,j,k)} + \vec{S}_{A(i,j+1,k)} + \vec{S}_{B(i-1,j+1,k)}) \right] \quad 14$$

$$\frac{d\vec{S}_{A(i,j,k)}}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[\vec{S}_{A(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k)} + \vec{S}_{C(i,j,k)}) + \vec{S}_{A(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{C(i,j-1,k)} + \vec{S}_{B(i,j-1,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k+1)} + \vec{S}_{B(i,j-1,k+1)}) \right] \quad 15$$

$$\frac{d\vec{S}_{B(i,j,k)}}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[\vec{S}_{B(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{A(i,j,k)} + \vec{S}_{B(i,j,k)}) + \vec{S}_{B(i,j,k)} \wedge (\vec{S}_{C(i+1,j,k)} + \vec{S}_{A(i,j+1,k)} + \vec{S}_{A(i,j,k-1)} + \vec{S}_{C(i+1,j-1,k)} + \vec{S}_{A(i,j+1,k-1)}) \right] \quad 16$$

Ces équations sont non linéaires. On les linéarise en supposant de petits mouvements autour de la position d'équilibre des spins. Celle-ci étant supposée être \mathbf{z} , on écrira par exemple $\vec{S}_{A(i,j,k)_x}, \vec{S}_{A(i,j,k)_y} \ll \vec{S}$ et $\vec{S}_{A(i,j,k)_z} = \vec{S}$, et deux équations analogues pour chacun des quatre autres spins. On cherche de plus des solutions sous forme d'ondes progressives, soit pour \vec{S}_A :

$$S_{A(i,j,k)_u} = S_{Au} e^{i\vec{q}\vec{r}_{ijk} + i\omega t}$$

où $u = x$ ou y .

A cette approximation, l'équation 12 donne l'égalité vectorielle suivante :

$$i\omega \begin{bmatrix} S_{Ax} \\ S_{Ay} \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{2J}{\hbar} \begin{bmatrix} S_{Ax} \\ S_{Ay} \\ S \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} s_{Ax} + s_{Bx} A(\vec{q}) \\ s_{Ay} + s_{By} A(\vec{q}) \\ 5s \end{bmatrix}$$

avec :

$$A(\vec{q}) = 1 + e^{-i\vec{q}\vec{b}} + e^{i\vec{q}\vec{c}} + e^{i\vec{q}(\vec{c}-\vec{b})} = (1 + e^{-i\vec{q}\vec{b}})(1 + e^{i\vec{q}\vec{c}})$$

La linéarisation consiste à ne conserver que les termes du premier ordre en S_{Au} ou s_{Au} . A cette approximation, la troisième composante de l'égalité vectorielle ci-dessus ne donne rien et les deux premières font double emploi : elles confirment la polarisation circulaire des ondes de spins qui implique $S_{Ay} = i S_{Ax}$ et $s_{Ay} = i s_{Ax}$ ou $s_{By} = i s_{Bx}$.

En conservant l'égalité entre composantes x , on obtient ainsi :

$$\left(\omega - \frac{10Js}{\hbar} \right) S_{Ax} + \frac{2JS}{\hbar} S_{Ax} + \frac{2JS}{\hbar} s_{Bx} A(\vec{q}) = 0 \quad 17$$

De même, les quatre autres équations conduisent à :

$$\left(\omega - \frac{10Js}{\hbar} \right) S_{Bx} + \frac{2JS}{\hbar} S_{Bx} + \frac{2JS}{\hbar} s_{Ax} A^*(\vec{q}) = 0 \quad 18$$

$$\left(\omega - \frac{8Js}{\hbar}\right)S_{C_x} + \frac{2Js}{\hbar}S_{A_x}(1 + e^{iq\bar{b}}) + \frac{2Js}{\hbar}S_{B_x}(e^{-iq\bar{a}} + e^{-iq\bar{a}+iq\bar{b}}) = 0 \quad 19$$

$$\left(\omega - \frac{14Js}{\hbar}\right)S_{A_x} + \frac{2Js}{\hbar}S_{A_x} + \frac{2Js}{\hbar}S_{B_x}A(\bar{q}) + \frac{2Js}{\hbar}S_{C_x}(1 + e^{-iq\bar{b}}) = 0 \quad 20$$

$$\left(\omega - \frac{14Js}{\hbar}\right)S_{B_x} + \frac{2Js}{\hbar}S_{A_x}A^*(\bar{q}) + \frac{2Js}{\hbar}S_{B_x} + \frac{2Js}{\hbar}S_{C_x}(e^{iq\bar{a}} + e^{iq\bar{a}-iq\bar{b}}) = 0 \quad 21$$

Nous pouvons écrire ce système d'équations sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \omega - \frac{10Js}{\hbar} & 0 & 0 & \frac{2Js}{\hbar} & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b^*\Gamma_c \\ 0 & \omega - \frac{10Js}{\hbar} & 0 & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b\Gamma_c^* & \frac{2Js}{\hbar} \\ 0 & 0 & \omega - \frac{8Js}{\hbar} & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b e^{-iq\bar{a}} \\ \frac{2Js}{\hbar} & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b^*\Gamma_c & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b^* & \omega - \frac{14Js}{\hbar} & 0 \\ \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b\Gamma_c^* & \frac{2Js}{\hbar} & \frac{2Js}{\hbar}\Gamma_b^* e^{iq\bar{a}} & 0 & \omega - \frac{14Js}{\hbar} \end{bmatrix} = 0$$

avec : $\Gamma_b = 1 + e^{iq\bar{b}}$ et $\Gamma_c = 1 + e^{iq\bar{c}}$.

Les cinq valeurs propres de cette matrice correspondent aux cinq branches d'ondes de spins, c'est-à-dire à cinq relations de dispersion du type $\omega_\alpha(\bar{q})$, $\alpha = 1$ à 5. Si le vecteur d'onde est quelconque, la recherche directe de ces cinq branches est compliquée, même numériquement.

Pour calculer l'aimantation à basse température, nous sommes essentiellement intéressés par la branche de plus basse énergie, celle dont la pulsation tend vers zéro quand le vecteur d'onde tend vers zéro. Imaginons que l'on ait obtenu les valeurs propres de la matrice. On notera $\omega_1(\bar{q})$ la branche d'ondes de spins de plus basse énergie.

L'égalité matricielle ci-dessus s'écrit encore :

$$(\omega - \omega_1(\bar{q}))(\omega - \omega_2(\bar{q}))(\omega - \omega_3(\bar{q}))(\omega - \omega_4(\bar{q}))(\omega - \omega_5(\bar{q})) = 0$$

Numériquement, le logiciel « Maple » permet de calculer le déterminant de la matrice, soit le développement de l'égalité précédente en puissances de ω . Ainsi, le coefficient constant s'écrit :

$$A_0 = -\omega_1(\bar{q})\omega_2(\bar{q})\omega_3(\bar{q})\omega_4(\bar{q})\omega_5(\bar{q})$$

Le coefficient du terme d'ordre 1 est quant à lui :

$$A_1 = \omega_1(\bar{q})\omega_2(\bar{q})\omega_3(\bar{q})\omega_4(\bar{q}) + \omega_1(\bar{q})\omega_2(\bar{q})\omega_3(\bar{q})\omega_5(\bar{q}) + \omega_1(\bar{q})\omega_2(\bar{q})\omega_4(\bar{q})\omega_5(\bar{q}) \\ + \omega_1(\bar{q})\omega_3(\bar{q})\omega_4(\bar{q})\omega_5(\bar{q}) + \omega_2(\bar{q})\omega_3(\bar{q})\omega_4(\bar{q})\omega_5(\bar{q})$$

Comme $\omega_1(\bar{q})$ tend vers zéro quand le vecteur d'onde tend vers zéro, toutes les autres pulsations restent finies, on peut écrire dans cette limite :

$$A_0 \approx -\omega_1(\bar{q})\omega_2(0)\omega_3(0)\omega_4(0)\omega_5(0)$$

et :

$$A_1 \approx \omega_2(0)\omega_3(0)\omega_4(0)\omega_5(0)$$

Le simple calcul du déterminant de la matrice permet donc d'accéder à la relation $\omega_1(\vec{q})$ pour \vec{q} petit, en effectuant le rapport A_0/A_1 . On garde le développement de A_0 à l'ordre le plus bas en \vec{q} et on divise par la limite de A_1 pour $q = 0$. On trouve ainsi (en utilisant $S/s = 5$) :

$$\hbar\omega_1(\vec{q}) \approx \frac{J}{44,2} \left[2(\vec{q}\vec{a})^2 + 2(\vec{q}\vec{a} - \vec{q}\vec{b})^2 + 2(\vec{q}\vec{a} - \vec{q}\vec{c})^2 + 37(\vec{q}\vec{b})^2 + 2(\vec{q}\vec{a} - \vec{q}\vec{b} + \vec{q}\vec{c})^2 + 24(\vec{q}\vec{c})^2 \right] \quad 22$$

A ce niveau, le repère utilisé qui correspond à la maille monoclinique n'est pas orthogonal. Il est cependant possible d'introduire un vecteur \vec{a}_1 qui forme avec \vec{b} et \vec{c} un repère orthogonal. Dans le cas étudié, il s'agit de :

$$\vec{a}_1 = \vec{a} - 0,5\vec{b} + 0,5\vec{c}$$

On peut alors projeter le vecteur d'onde selon les trois nouveaux axes. En notant q_x , q_y et q_z les trois composantes obtenues, on obtient finalement :

$$\hbar\omega = \frac{J}{44,2} (8a_1^2 q_x^2 + 39b^2 q_y^2 + 26c^2 q_z^2) \quad 23$$

où $a_1 = 13,96 \text{ \AA}$, $b = 7,186 \text{ \AA}$, $c = 7,872 \text{ \AA}$ sont les paramètres de la maille magnétique.

Cette expression donne la relation de dispersion de la branche d'ondes de spins de plus basse énergie. Une relation quadratique était de fait attendue pour un système ferrimagnétique.¹¹ Elle permet de calculer la variation de l'aimantation à basse température. Ainsi, les ondes de spins sont quantifiées en magnons qui obéissent à la statistique de Planck. On peut donc calculer le nombre total de magnons excités à la température T . On passe pour cela d'une somme discrète à une intégrale en introduisant la densité d'états $g(\omega)$:

$$\sum_{\vec{q}} \langle n_{\vec{q}} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega) d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad 24$$

Cette somme divisée par nS_T donne directement la variation relative de l'aimantation, c'est à dire $1 - m$. n est le nombre d'atomes par unité de volume et S_T le spin total par maille, ici $13/2$.

Le seul calcul restant est donc celui de la densité d'états. On a une relation de dispersion anisotrope du type :

$$\hbar\omega = A_x q_x^2 + A_y q_y^2 + A_z q_z^2$$

qui conduit à :

$$g(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{A} \right)^{3/2} \omega^{1/2} \quad 25$$

où A est la moyenne géométrique des trois coefficients A_i : $A = (A_x A_y A_z)^{1/3}$. On trouve alors :¹

$$\sum_{\vec{q}} \langle n_{\vec{q}} \rangle = 0,0587 \frac{(k_B T)^{3/2}}{(A\hbar)^{3/2}} \text{ par unité de volume,}$$

soit :

$$1 - m = \frac{\sum_{\vec{q}} \langle n_{\vec{q}} \rangle}{nS_T} = 2,94 \cdot 10^{-2} \left(\frac{k_B T}{J} \right)^{3/2} \quad 26$$

¹ C. Kittel, 1998, *Physique de l'état solide*, 7ième Ed., Eds Dunod, Paris, 407.

Nous retrouvons ici la loi de Bloch qui prédit que $1 - m$ est, à basse température, proportionnel à $T^{3/2}$. Expérimentalement, on observe effectivement cette dépendance (cf. figure 40). En utilisant la formule 24, le paramétrage du résultat expérimental donne donc la valeur de J . On trouve $J/k_B = 6,5$ K (soit $-6,5$ K avec la convention de signe habituelle).

Par analogie, il est possible de réaliser le même type de calcul pour les deux autres composés, **1** et **2**.

Dans le cas de **1**, la maille magnétique la plus simple contient huit atomes de manganèse et quatre atomes de molybdène. Le même calcul est cependant possible. Tous calculs faits, on trouve :

$$1 - m = 4,2 \cdot 10^{-2} \left(\frac{k_B T}{J} \right)^{3/2} \quad 27$$

Le paramétrage du résultat expérimental donne alors $J/k_B = 7,7$ K (soit $-7,7$ K avec la convention de signe habituelle).

Dans le cas du composé **2**, les plans présents dans la structure ne sont pas *a priori* connectés par des interactions d'échange dans la direction a . On obtient donc pour la branche d'ondes de spins de plus basse énergie une relation de dispersion bidimensionnelle :

$$\hbar\omega = \frac{5J}{17} (3b^2 q_y^2 + 2c^2 q_z^2) \quad 28$$

où $b = 7,188$ Å et $c = 8,104$ Å sont les paramètres de la maille magnétique.

Les formules (24) et (25) ne sont donc plus directement applicables. La densité d'états est maintenant constante et l'intégrale de la formule (24) est divergente. Il faut donc modifier le calcul de $m(T)$ et l'on n'attend plus *a priori* une loi en « $T^{3/2}$ ». Expérimentalement cette dépendance est cependant toujours observée, mais il n'existe pas de protocole simple qui permette de déduire la valeur de J du résultat expérimental. La méthode de calcul développée dans cette annexe n'a donc pas été appliquée jusqu'au bout au composé **2**.

Annexe 4

Construction de Maxwell

Soit les fonctions $f(u)$ et $g(u,h)$ définis par :

$$f(u) = u^2 - ku^4$$

$$g(u, h) = f(u) - hu$$

Lorsque nous sommes à la transition, nous avons l'égalité suivant (Figure 18).

$$g(u^*) = g(1)$$

Nous avons alors :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial u} \right)_{u^*} = 0 \text{ et donc } \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right)_{u^*} = h^*$$

Comme à la transition $g(u^*) = g(1)$ alors :

$$f(u^*) - h^* u^* = f(1) - h^*$$

Nous pouvons alors déduire de cette expression la relation suivante

$$f(1) - f(u^*) = h^* (1 - u^*) \quad 1$$

En traçant l'équation d'état : $\frac{\partial f}{\partial u} = u - 4ku^3 = h$, nous obtenons alors une relation entre h , u et k . Il est alors

possible d'obtenir une série de courbe $h = f(u)$ à un k fixé (Figure 19).

Lorsque les deux aires grises sont égales (figure 21), cela revient à écrire l'intégrale suivante :

$$\int_{u^*}^1 \left(\left(\frac{\partial f}{\partial u} \right) - h^* \right) du = 0$$

Cette intégration nous permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$f(1) - f(u^*) - h^* (1 - u^*) = 0$$

Nous retrouvons ainsi la relation 1. Cette démonstration permet de montrer que l'égalité décrite par la figure 20 correspond sur la figure 21 à l'égalité des aires grises. Cette méthode est appelée « construction de Maxwell ».

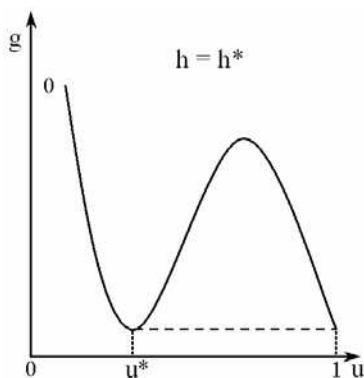


Figure 18 : Représentation de la fonction $g = f(u)$ à $h = h^*$.

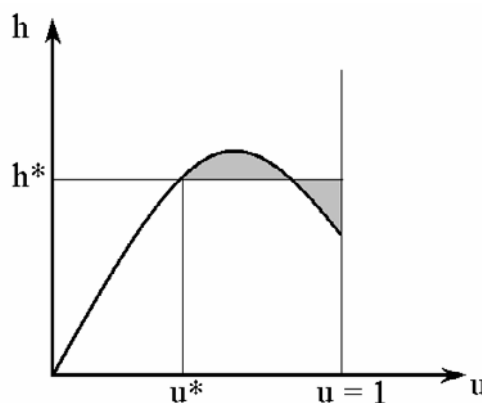


Figure 19 : Construction de Maxwell

Annexe 5

Détermination des diagrammes de phases $h_C = f(k)$ et $u = f(k)$

A partir de l'équation $e = u^2 - ku^4 - hu$, deux types d'évolution, suivant la valeur de k , peuvent être observés (fig. 20a et b). Pour $k = 0,05$, lorsque h augmente, le minimum passe de façon continue de $u = 0$ à $u = 1$. Pour $k = 0,5$, lorsque h augmente, le minimum passe de façon discontinue de $u < 1$ à $u = 1$ à $h = 0,5925$.

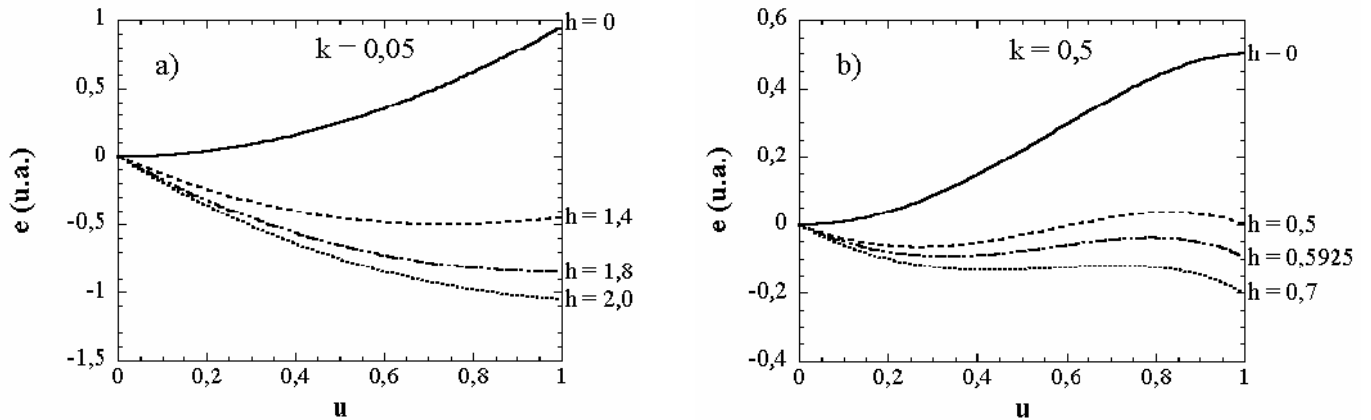


Figure 20 : Evolution de l'énergie normalisée en fonction de u pour différentes valeurs de h pour a) $k = 0,05$ et b) $k = 0,5$.

A la transition, le système doit avoir la même énergie qu'il se trouve en u_C ou en $u = 1$, par exemple à la figure 20b à $h = 0,5925$ (équation 29). De plus à la transition, la dérivée de l'énergie par rapport à u , en u_C , doit être nulle. L'énergie doit présenter un minimum en u_C (équation 30).

$$e(u_{\min}) = e(u = 1) \quad 29$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial u} \right)_{u_{\min}} = 0 \quad 30$$

Les équations 29 et 30 permettent d'écrire le système suivant :

$$\begin{cases} e(u_C) = e(u=1) \\ \left(\frac{de}{du} \right)_{u_C} = 0 \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} u_C^2 - ku_C^4 - hu_C = 1 - k - h \\ 2u_C - 4ku_C^3 - h = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} h(1 - u_{\min}) = ku_{\min}^4 - u_{\min}^2 - k + 1 \\ h = 2u_{\min} - 4ku_{\min}^3 \end{cases}$$

Nous sommes donc en présence d'un système de deux équations à deux inconnues (h_C et u_{\min}). La résolution du système nous permet de trouver deux équations $u_{\min} = f(k)$ et $h_C = f(k)$.

$$u_{\min} = -\frac{1}{3} + \sqrt{\frac{1}{3k} - \frac{2}{9}} \quad (k > 1/6) \quad 31$$

Cette équation n'est valable que pour $k > 1/6$.

$$h_C = \left[-\frac{2}{3} + 2\sqrt{\frac{1}{3k} - \frac{2}{9}} \right] \cdot \left[1 - 2k \left(-\frac{1}{3} + \sqrt{\frac{1}{3k} - \frac{2}{9}} \right)^2 \right] \quad (k > 1/6) \quad 32$$

Pour $u_{\min} = 1$, la relation précédente devient $h = 2(1 - 2k)$ et correspond à une transition du second ordre. A partir de ces deux équations nous pouvons construire deux diagrammes de phases équivalents (figures 21 et 22) :

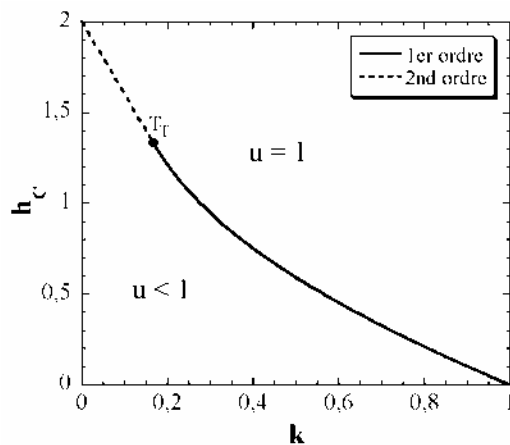


Figure 21 : Diagramme de phase $h_C = f(k)$

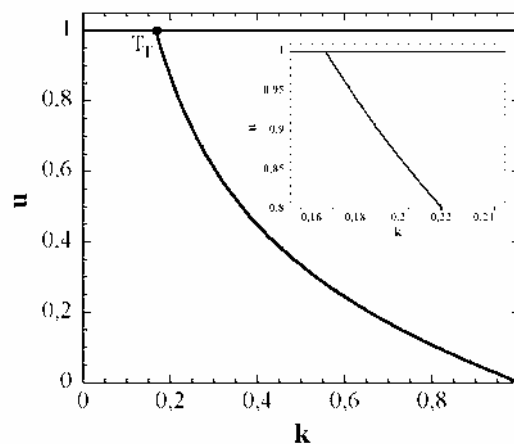


Figure 22 : Diagramme de phase $u = f(k)$

Annexe 6

Evolution du champ critique H_C en fonction de la température lorsque $k(T=0) > 1/6$

Nous reprenons la définition du champ critique :

$$\mu_{\text{eff}} H_C = a(T) h_C \quad 33$$

$$\text{avec } a(T) = \frac{K_{\text{int}}^{(2)}(T)}{m(T)} = K_{\text{int}(0)}^{(2)} m \text{ et } k(T) = \frac{K_{\text{int}}^{(4)}}{K_{\text{int}}^{(2)}} = k_{(0)} m^2$$

En dérivant H_C par rapport à T , nous obtenons la relation :

$$\frac{\partial H_C}{\partial T} = K_{\text{int}(0)}^{(2)} \left(\frac{\partial m}{\partial T} h_C + m \frac{\partial h_C}{\partial k} 2k_{(0)} m \frac{\partial m}{\partial T} \right) \quad 34$$

$$\frac{\partial H_C}{\partial T} = K_{\text{int}(0)}^{(2)} \frac{\partial m}{\partial T} \left(h_C + 2k \frac{\partial h_C}{\partial k} \right) \quad 35$$

Pour chercher le signe de la dérivée de H_C par rapport à T , nous devons déterminer le signe de l'expression se trouvant dans la parenthèse :

$$F = h_C + 2k \frac{\partial h_C}{\partial k} \quad 36$$

Si la transition est du second ordre, alors nous avons une relation simple entre h_C et k :

$$h_C = 2 - 4k \text{ soit } \frac{\partial h_C}{\partial k} = -4 \text{ d'où } F = 2 - 12k \quad 37$$

Dans le régime second ordre, $k < 1/6$, F est toujours positive mais décroissante et s'annule en $k = 1/6$. Par continuité, dans le régime premier ordre F devient négative. Comme le paramètre d'ordre est décroissant, sa dérivée est négative. De ce fait, à partir de l'équation 34, nous pouvons en conclure que la dérivée du champ critique H_C par rapport à la température est négative quand $k < 1/6$ et elle est positive lorsque $k > 1/6$. Ceci nous permet de tracer une évolution théorique du champ critique en fonction de la température (fig. 23).

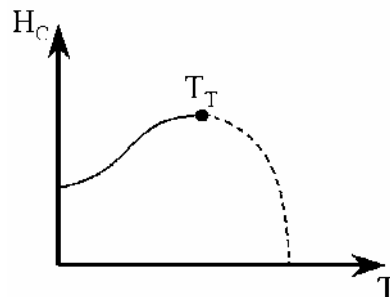


Figure 23 : Evolution théorique du champ critique H_C en fonction de la température.

Au maximum de la courbe du champ critique, nous sommes au point tricritique.

Chapitre 3

Etude des propriétés physiques de sels de fullerènes A_1C_{60}

I. Introduction □ Généralités

Les fullerènes constituent, avec les nanotubes de carbones, une des nouvelles formes allotropiques du carbone activement utilisée pour préparer de nouveaux matériaux.^[1] On rassemble sous le terme de fullerène des molécules de formule générale C_n . Pour certaines valeurs de n , par exemple 60, 70, 76 ou 84, on obtient des édifices stables.¹ Parmi ceux-ci, le C_{60} est certainement le fullerène le plus couramment utilisé (fig. 1).

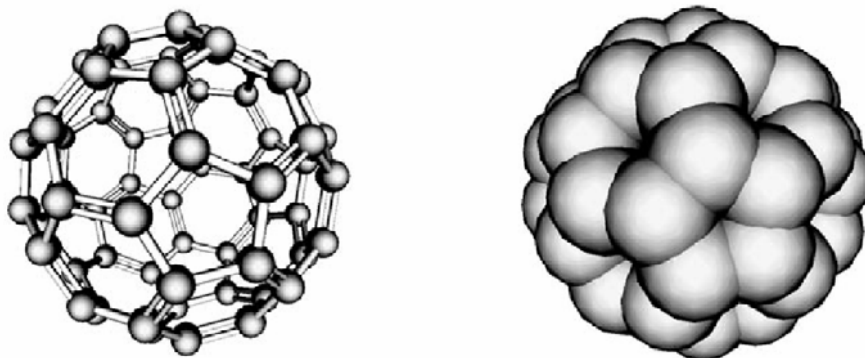


Figure 1 : Deux représentations schématiques de la molécule C_{60} .^[2]

En effet, peu de temps après sa découverte,^[3] une méthode de synthèse permettant d'obtenir cette molécule en quantité importante et pour un coût raisonnable a été mise au point.^[4] Ce résultat a été essentiel, car il a permis d'utiliser la molécule de C_{60} comme précurseur pour synthétiser de nouveaux matériaux. Un des objectifs de la communauté scientifique a été d'obtenir des solides conducteurs, voire supraconducteurs. De ce point de vue, le C_{60} qui présente une forme quasi-sphérique a même été décrit comme la brique élémentaire idéale pour obtenir un conducteur organique.^[2] De fait, de nombreux nouveaux matériaux à base de C_{60} ont été décrits dans la littérature depuis le début des années 90, et il serait illusoire de vouloir ici résumer l'ensemble des résultats obtenus. Nous nous limiterons dans la suite de ce paragraphe à la présentation des résultats utiles pour discuter notre travail. Celle-ci comprendra dans un premier temps une discussion du solide de départ, le C_{60} . Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux sels obtenus par insertion d'atomes d'alcalin, et tout particulièrement au KC_{60} dont nous avons repris la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques au cours de ce travail de thèse.

I.1. Le solide C_{60}

A température et pression ambiante, le C_{60} se présente sous forme solide. Le matériau disponible à l'achat et que nous utiliserons par la suite est une poudre noire polycristalline. Sa pureté en C_{60} est estimée par le fabricant (Mer Corporation) à 99,5%. Des méthodes de recristallisation permettent d'obtenir des monocristaux dont les dimensions atteignent plusieurs millimètres (fig. 2).^[5] De nombreuses mesures ont donc pu être effectuées sur ce matériau, et en particulier l'étude de la structure cristalline.^{[6][7]} En accord avec la forme quasi-sphérique de la molécule de C_{60} , on obtient une structure cubique dans laquelle ces molécules s'empilent de manière compacte (fig. 2). A température et pression ambiante, les molécules tournent de manière quasi-libre et

¹ Le C_{60} est en fait d'une forme métastable du carbone mais qui peut être considérée comme stable à l'échelle de temps d'une expérience.

l'on obtient une structure cubique faces centrées. A plus basse température, des corrélations orientationnelles deviennent importantes et le solide subit une transition structurale à $T_C \approx 260 \text{ K}$.^{[1][8]} En dessous de cette température, le mouvement de rotation est remplacé par des sauts rapides entre plusieurs orientations moléculaires équivalentes.

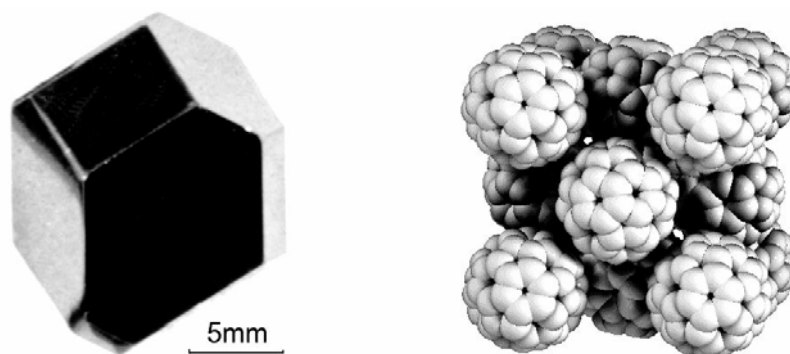


Figure 2 : Cristal de C_{60} pur (gauche) et illustration de la structure compacte cubique du C_{60} (à droite).^[2]

La symétrie cristalline devient alors cubique simple, même si l'organisation structurale reste essentiellement identique. Cette transition structurale a donc pour origine la mise en ordre des molécules de C_{60} . Elle a été étudiée par différentes techniques, y compris en fonction de la pression.^[9] Ainsi, T_C augmente de manière importante avec la pression : $dT_C/dp \approx 160 \text{ K/Gpa}$ dans le domaine des basses pressions (en dessous de $10 \text{ kbar} = 1 \text{ GPa}$). Dans ce régime de pression, la transition de phases est faiblement du premier ordre et l'on observe des variations de volume et d'entropie cohérentes avec la relation de Clausius–Clapeyron.^[9] L'enthalpie de transition mesurée est de l'ordre de $6,7 \text{ kJ/mol}$, soit $9,3 \text{ J/g}$.^[10]

Du fait de l'empilement compact des molécules de C_{60} dans le réseau cubique, il existe dans le matériau deux types de sites interstitiels. On trouve un site octaédrique et deux sites tétraédriques par C_{60} ayant des rayons respectifs de l'ordre de 2 et $1,1 \text{ \AA}$. Ces sites permettent l'insertion d'atomes^[11] ou molécules^[12] de petite taille dans le réseau initial, sans que celui-ci soit nettement déformé. On peut par exemple insérer des atomes neutres et en particulier des atomes de gaz rare.^[11] Ainsi, les atomes d'hélium, de petite taille, entrent et sortent facilement du réseau, même à température ambiante. Des expériences où l'hélium est le fluide transmetteur de pression ont ainsi donné des résultats singuliers. Par exemple, la ligne de transition de mise en ordre du C_{60} a une pente dT_C/dp plus faible si l'hélium est utilisé.^[13] La taille de l'atome inséré est évidemment essentielle dans les processus d'insertion et de désorption. Ainsi, l'argon dont le rayon atomique est de $1,54 \text{ \AA}$ ne rentre pas de manière notable dans le réseau de C_{60} à température ambiante et pression atmosphère ou sous une pression inférieure à 6 kbar .^[14] Par contre, on peut insérer des atomes d'argon à plus haute température. La synthèse de ArC_{60} , où l'ensemble des sites octaédriques sont occupés par un atome d'argon, a été décrite en plaçant du C_{60} à haute température (573 K) et sous une pression de $1,7 \text{ kbar}$.^[15] On notera que des traces d'argon ont été détectées dans le C_{60} stocké pendant un temps important en boîte à gants sous atmosphère d'argon.^[16]

De manière générale, le réseau de C_{60} dans lequel des atomes sont insérés est plus rigide et à une pression donnée, la transition ordre–désordre a lieu à plus basse température que pour C_{60} pur. Ainsi, la température de transition ordre–désordre est abaissée de 10 K à pression ambiante pour ArC_{60} .^[15] L'insertion

d'oxygène dans le réseau C_{60} a également été décrite, même pour des échantillons stockés à l'air.^[17] Dans ce cas, un effet de pression négative¹ est aussi observé.^[18]

I.2. Insertion d'atomes d'alcalin dans le réseau C_{60}

L'existence des sites interstitiels dans le réseau du C_{60} permet également d'envisager la synthèse de sels dont la structure cristalline préserve l'organisation structurale initiale. Ainsi, le dopage avec des atomes d'alcalins conduit à des phases essentiellement stœchiométriques de formule générale A_nC_{60} ($n = 1$ à 6) (fig. 3).

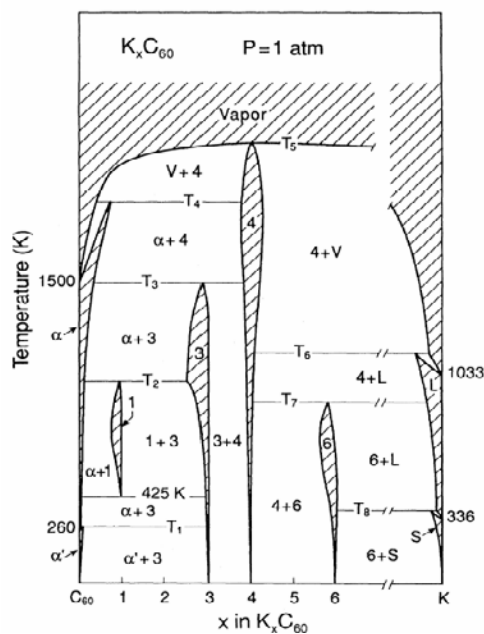


Figure 3 : Diagramme de phase pour le mélange binaire C_{60} -K.^[19]

On peut alors retrouver la structure cubique faces centrées pour $n = 1$ ou 3 . Les seuls sites octaédriques sont occupés dans A_1C_{60} , tandis que tous les sites, octaédriques et tétraédriques, sont occupés dans A_3C_{60} (fig. 4). Ces deux stœchiométries existent lorsque l'alcalin utilisé est le potassium ou le rubidium.^[19] Seule la phase Cs_1C_{60} est stable car les sites tétraédriques sont trop petits pour accueillir l'ion Cs^+ .^[20]

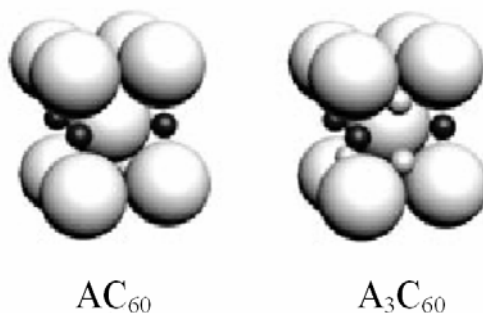


Figure 4 : Représentations schématiques des phases cubiques AC_{60} et A_3C_{60} dérivées de la structure cubique du C_{60} . Les grosses sphères blanches représentent les molécules de C_{60} ; les petites sphères, les atomes alcalins dans les sites octaédriques et les petites sphères claires, les atomes d'alcalins dans les sites tétraédriques.^[2]

Après la découverte d'une phase supraconductrice pour K_3C_{60} ($T_C = 19$ K)^[21] et Rb_3C_{60} ($T_C = 30$ K),^[22] de nombreux travaux ont été consacrés à ces matériaux contenant trois atomes d'alcalin insérés. Les sels de stœchiométrie A_1C_{60} ont été découverts peu après.^[23] Même si le diagramme de phase présenté figure 3 ne

¹ On entend par pression négative que la maille du C_{60} est dilatée par rapport à sa maille initiale.

montre qu'une seule phase pour $n = 1$, nous verrons dans la suite que plusieurs phases existent pour cette stoechiométrie. Nous les discuterons dans le paragraphe suivant.

I.3. Les sels A_1C_{60}

I.3.1. Les phases stables

A haute température, les sels A_1C_{60} (où $A = K, Rb$ ou Cs) possèdent une structure cubique faces centrées qui dérive directement de celle du C_{60} . Rappelons que dans ces matériaux seuls les sites octaédriques sont occupés, les sites tétraédriques restent vides. Lorsqu'un alcalin est inséré, le paramètre de maille de la phase cubique diminue, et passe de 14,22 Å (pour le C_{60} pur à 300 K) à 14,07 Å ($T = 473$ K) (pour la phase cubique KC_{60}).^[24] Toutefois, cette phase cubique n'est plus stable à température ambiante. On observe alors une symétrie orthorhombique. La construction de la nouvelle maille est donnée à partir de la structure cubique par les lignes pointillées sur la figure 5a. La maille complète est présentée figure 5b. Cette nouvelle structure dérive de l'organisation cubique après un rapprochement des molécules de C_{60} dans une direction diagonale d'une des faces du cube. Il s'agit en fait d'une véritable polymérisation, la distance entre molécules de C_{60} voisines (9,1 Å) devenant inférieure au diamètre de cette molécule (fig. 5).^{[25][26]}

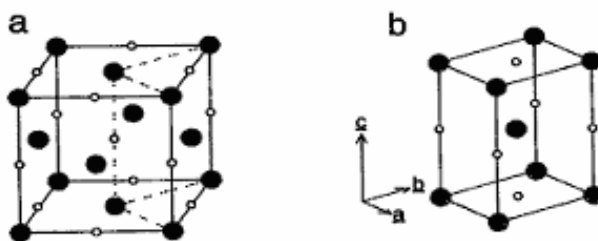


Figure 5 : Maille cristallographique des deux phases A_1C_{60} : a) phase cubique faces centrées haute température ; b) phase orthorhombique (les C_{60} sont polymérisés suivant la direction a). Les C_{60} sont représentés par les ronds noirs pleins, les alcalins par les ronds noirs creux).^[25]

Il faut noter que cette phase polymérisée est stable à l'air.^[27] L'orientation relative des chaînes polymérisées est alors un paramètre important. Une étude cristallographique fine a montré que cette orientation était différente pour les sels de potassium et de rubidium.^[28] Par la suite, une étude théorique a montré que ceci pouvait avoir des conséquences importantes sur les propriétés électroniques de ces sels.^{[29][30]}

De fait, l'expérience montre bien des différences en fonction de la nature de l'alcalin inséré. Les sels de rubidium et de césium ont des propriétés électroniques voisines. Leur conductivité électrique suggère un comportement faiblement semi-conducteur à pression ambiante.^{[31][32][33][34]} Une transition de phases est observée vers 50 K principalement par une chute de la susceptibilité de spin.^{[31][35][36][37][38]} Il a initialement été proposé que l'état basse température soit antiferromagnétique. Cependant, les données de magnétisme statique qui ne montrent pas de dépendance en champ de l'aimantation contredisent cette conclusion^{[39][40]} et même une analyse fine des données RPE ne permet pas de conclure à un ordre antiferromagnétique.^[41] Une étude par RMN suggère plutôt un état magnétique très hétérogène avec une coexistence de sites magnétiques et non magnétiques.^[42]

KC_{60} présente des propriétés électroniques assez différentes.^[43] Ce sel montre un comportement métallique en dessus de 50 K et une saturation voire une légère augmentation de résistance est observée en dessous de cette

température.^{[31][32][33][34][44]} Les premières études RPE (fig. 6) et de conductivité ont cependant conclu à un état métallique stable jusqu'à la température de l'hélium liquide.

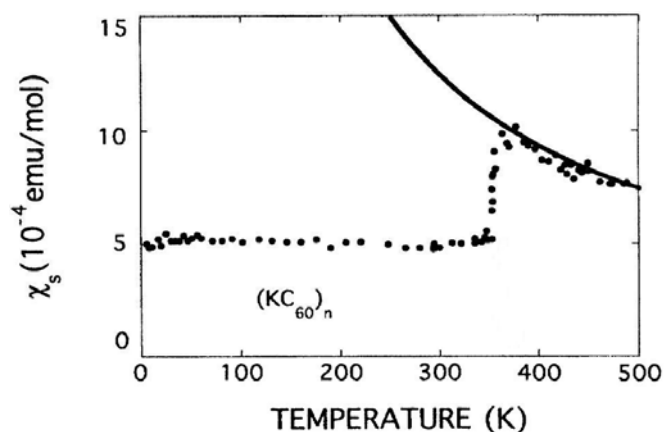


Figure 6 : Evolution de la susceptibilité de spin en fonction de la température d'un composé KC_{60} selon la référence [31]. La ligne continue représente l'évolution d'un système possédant un spin $S = 1/2$ par mole et suivant une loi de Curie

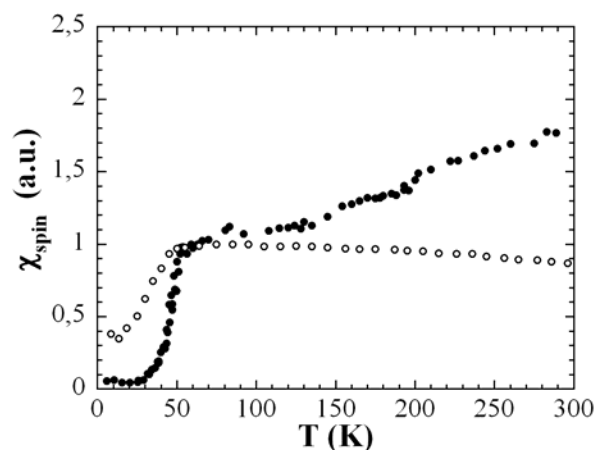


Figure 7 : Evolution de la susceptibilité de spin normalisée à 50 K de deux monocristaux de KC_{60} selon la référence [45].

Toutefois, une étude récente sur plusieurs monocristaux a permis de mettre en évidence une transition métal – isolant vers 50 K.^[45] Cette étude n'exclut pas la présence de deux transitions successives, l'une structurale située entre 60 et 65 K, l'autre visible en RPE par une chute de la susceptibilité de spin à 50 K (fig. 7). Quoiqu'il en soit, il semble que les conditions de synthèse influencent fortement les propriétés électroniques de ce matériau.

1.3.2. La phase intermédiaire de KC_{60}

Les trois sels AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$) présentent donc des propriétés électroniques toujours controversées dont le détail semble dépendre des conditions de synthèse (figures 6 et 7). C'est cependant pour le sel de potassium que les différences les plus importantes ont été observées. On peut penser que cette singularité a pour origine la façon dont la phase orthorhombique polymérisée (stable à température ambiante) est atteinte à partir de la phase cubique haute température. Dans le cas des sels de rubidium ou de césium, on passe d'une phase à l'autre par une transition du premier ordre.^[19] Au contraire, une phase « intermédiaire » existe pour KC_{60} .^{[41][46][47][48][49][50]} Cette phase est stable entre 380 et 445 K.^[49] Elle est décrite comme une coexistence de domaines $\alpha-C_{60}$ (c'est-à-dire de domaines où la quantité de potassium insérée dans le réseau de C_{60} est très faible) et de K_3C_{60} . Toutefois, il ne s'agit pas d'une séparation macroscopique entre deux phases : il y a continuité du réseau de C_{60} au sein du matériau et les domaines correspondants aux deux stœchiométries en potassium ont une taille caractéristique de l'ordre d'une centaine d'angströms.^[46] La résistivité électrique dans la phase intermédiaire, bien que plus grande que dans les phases cubique et orthorhombique, est ainsi bien plus faible que pour des régions K_3C_{60} isolées dans du C_{60} pur. De plus, un retour rapide aux phases homogènes (cubique ou orthorhombique) est observé lorsque l'on sort du domaine de stabilité de la phase intermédiaire, ce qui fait également la différence avec une séparation de phases macroscopique. Plusieurs études détaillées par calorimétrie différentielle ont été effectuées.^{[46][49][50]} Elles indiquent que les cinétiques de transformation sont différentes en montée en température (à partir de la phase orthorhombique), ou en descente à partir de la phase cubique. Cependant, d'après la littérature, aucune étude détaillée par calorimétrie différentielle n'a été décrite en

refroidissant l'échantillon de KC_{60} . Il est simplement indiqué que la phase intermédiaire n'est pas observée si la vitesse de descente est supérieure ou égale à 1 K/min. On passerait alors directement de la phase cubique à la phase orthorhombique.^[46]

1.3.3. Les phases métastables

Pour terminer, signalons que des phases métastables non polymérisées ont également été observées. On les obtient en refroidissant rapidement un échantillon à partir de la phase cubique. Plusieurs trempes ont été utilisées. Lorsque l'échantillon est trempé depuis la phase cubique jusqu'à 200 K à une vitesse de l'ordre de 1 K/s, une phase constituée de dimères de C_{60} est trouvée.^{[49][50][51]} Une séquence de plusieurs phases est alors observée par calorimétrie différentielle en réchauffant l'échantillon. Ces phases ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre. Suivant les échantillons, le retour à la phase polymérisée se fait après passage d'une^[52] ou deux^[49] phases cubiques. D'après Petit *et al.*,^[52] on passe directement de la phase de dimères à une phase cubique faces centrées, déjà décrite à haute température (phase thermodynamique pour $T > 450$ K, cf. I.3.1) ; tandis que pour Faigel *et al.*,^[49] le retour se fait après passage par deux phases cubiques, une phase cubique intermédiaire (appelée trans.) où la rotation des molécules de C_{60} n'est pas libre, et la phase cubique faces centrées. La phase de dimère est décrite comme diamagnétique et isolante.^{[52][53]} Une phase métastable paramagnétique a aussi été observée si la trempe est effectuée directement en dessous de 150 K.^[54] Nous reviendrons sur la description de ces phases métastables au paragraphe II.4.

1.4. Objectif de ce travail

On peut résumer la partie précédente en notant que, malgré de nombreuses études, la nature de l'état fondamental observé à basse température dans les sels AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$) reste controversée. Une grande hétérogénéité semble ainsi présente et influencer la nature des phases basse température. Le cas le plus frappant est certainement KC_{60} , pour lequel la transition observée à 50 K peut être soit présente, soit absente, selon la synthèse. Le choix de ce sel nous a donc semblé judicieux pour discuter la nature du désordre présent dans cette série de matériaux. Nous chercherons ainsi à corréler les conditions de synthèse à la présence de cette transition. Celle-ci n'ayant jusqu'à présent été observée que sur monocristal, notre but sera la synthèse d'un échantillon polycristallin en quantité suffisante pour confronter les résultats de plusieurs techniques expérimentales. Nous nous attacherons à respecter un protocole expérimental très strict. Les échantillons seront synthétisés dans un premier temps à haute température, dans le domaine de stabilité de la phase cubique faces centrées. Nous utiliserons une méthode de double cuisson déjà employée par A. Pénicaud au laboratoire. Dans un premier temps, nous opérerons pour un refroidissement rapide des échantillons jusqu'à la température ambiante. Ces échantillons, qualifiés de « bruts » après cette trempe douce seront étudiés. Leurs propriétés seront comparées à celles d'échantillons ayant subi une trempe plus sévère. Dans un deuxième temps, l'influence d'un recuit à basse température (entre 473 K (200°C) et la température ambiante) sera discutée.

1.5. Techniques utilisées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons. Ainsi la spectroscopie Raman a été utilisée comme une sonde pour déterminer le degré de réduction du C_{60} . L'appareil utilisé est un microspectromètre Raman confocal Type LABRAM. Le laser utilisé est un Spectra Physics model 2018 Argon-

Krypton. La longueur d'excitation est à 514,5 nm (vert) et la résolution est de 1 cm⁻¹. Les mesures ont été faites au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) à Talence, en collaboration avec J-L. Bruneel. La détermination du degré de réduction du C₆₀ se fait en mesurant une raie située vers 1460 cm⁻¹. Les raies Raman correspondant à C₆₀⁰, C₆₀⁻ et C₆₀³⁻ se trouvent respectivement à 1465, 1461 et 1458 cm⁻¹.^{[55][56]}

La caractérisation structurale des échantillons a été faite par diffraction des rayons X sur poudre. Nous avons ainsi utilisé un diffractomètre Philips PW1050 à géométrie Bragg Brentano θ-2θ équipé d'un monochromateur arrière graphite. La longueur d'onde utilisée est 1,54184 Å (Cu-K_{α1}). Les mesures ont été réalisées au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB) à Pessac, en collaboration avec E. Lebraud. Les diffractogrammes expérimentaux ont été paramétrés par le logiciel Fullprof^[57] en choisissant comme paramètres initiaux, pour le paramétrage des données, les paramètres de mailles attendus pour la phase étudiée.

Afin de détecter et analyser les transitions de phase, nous avons utilisé au laboratoire un appareil d'analyse enthalpique différentielle (AED). Les mesures ont été faites sur un Pyris 7 de Perkin Elmer. La gamme de température étudiée varie de 213 (-60°C) à 473 K. On accède par cette technique aux températures et enthalpies liées aux différentes transitions de phase. La sensibilité de l'appareil permet de détecter la signature enthalpique des phases minoritaires dans un mélange de phases. En particulier, les traces de C₆₀ précurseur sont détectables grâce à l'observation de la transition ordre-désordre vers 260 K.^{[1][8]} La valeur de l'enthalpie liée à cette transition permet aussi d'estimer la quantité de C₆₀ précurseur présent dans les synthèses. Pour ces mesures, les échantillons sont conditionnés, en poudre ou en pastille, dans une coupelle en aluminium sertie en boîte à gants.

Les caractérisations magnétiques ont été obtenues par résonance paramagnétique électronique (RPE) et par magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID. Les mesures RPE ont été réalisées par un spectromètre Bruker ESR 300E en bande X. La fréquence de résonance est d'environ 9,4 GHz, soit un champ de résonance aux alentours de 3300 G pour un g_{ech} voisin de 2. Le champ magnétique peut varier de -50 à 12 000 G, tandis que la gamme de température varie de 4 à 300 K (cryostat Oxford ESR 900).

Les mesures par RPE permettent de caractériser les phases paramagnétiques sur de petites quantités de matière de l'ordre du milligramme. Généralement, le spectre RPE est présenté par la dérivée du signal d'absorption (fig. 8). A partir de celui-ci, plusieurs grandeurs sont obtenues :

- la largeur de raie (ΔH), qui correspond à la largeur pic à pic de la dérivée du signal d'absorption.
- le facteur de Landé, qui est calculé en utilisant la relation suivante :

$$g_{ech} = g_{ref} - g_{ref} \frac{H_{ech} - H_{ref}}{H_{ref}}$$

où H_{ech} est le champ de résonance de l'échantillon, H_{ref} et g_{ref} sont le champ de résonance et le facteur de Landé de la référence utilisée. Dans notre cas, la référence utilisée est du diphénylpicrylhydrazine (ou dpph) (g_{ref} = 2,0036).

- l'intensité du signal d'absorption, proportionnelle à la susceptibilité paramagnétique, est obtenue en prenant la double intégrale du spectre RPE.

Cette technique permet ainsi de déterminer s'il existe plusieurs types de centres magnétiques isolés dans le matériau, puisque chaque centre a un signal RPE qui lui est propre.

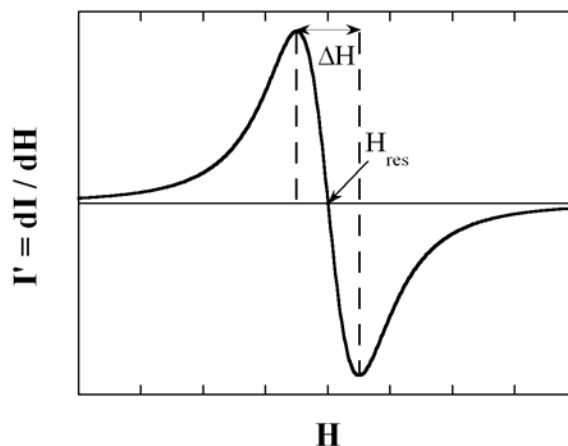


Figure 8 : Exemple schématique d'un spectre RPE.

Les mesures d'aimantation et de susceptibilité ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID MPMS–XL Quantum Design. La gamme de champ magnétique accessible est de $-70\,000$ à $+70\,000$ Oe, tandis que l'on peut faire varier la température de 1,8 à 400 K. Cette technique permet ainsi d'avoir accès à la dépendance de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique (H) à différentes températures, mais aussi à la dépendance de M en fonction de la température à différents champs. Par cette technique, on mesure l'aimantation totale (paramagnétique et diamagnétique). On peut notamment déterminer la valeur de la susceptibilité diamagnétique et la comparer à sa valeur attendue (système de Pascal, cf. chapitre 1, paragraphe I.1).

II. Etude des échantillons bruts de KC_{60}

Comme nous l'avons indiqué, l'objectif principal de cette partie de notre travail est de contrôler les conditions de synthèse de KC_{60} , en particulier pour étudier les conditions d'existence de la transition de phases à 50 K. Nous décrivons dans ce paragraphe la méthode de synthèse utilisée, puis les caractéristiques physiques des échantillons « bruts » obtenus après une trempe depuis la phase cubique à 473 K (200°C).

II.1. Conditions de synthèse

Les composés sont préparés en suivant le protocole de synthèse établi par A. Pénicaud. La synthèse est réalisée en deux étapes (ou cuissons). Le potassium est mis dans un tube en quartz et recouvert de C_{60} broyé en quantité stœchiométrique. Le tube est ensuite scellé sous vide dynamique puis placé dans un four à 773 K (500°C) pendant une semaine. La température est ensuite descendue à 473 K en quelques heures, puis l'échantillon est trempé de 473 à 298 (25°C) ou 333 K (60°C). A ce niveau, le tube est ouvert en boîte à gants pour rebroyer le mélange réactionnel. Celui-ci est replacé dans un tube en quartz, scellé sous vide dynamique et subit une nouvelle fois le même traitement thermique que lors de la première étape. Le point crucial de ces synthèses réside dans le protocole de descente en température à la fin de la seconde cuisson. En effet, l'existence

de la phase intermédiaire pose le problème de la façon dont l'échantillon passe de 473 K à température ambiante. Dans un premier temps, notre stratégie a été de passer rapidement cette zone lors d'une première descente en température tout en réalisant une trempe « douce ». Ce passage rapide se fait en trempant l'échantillon de 473 à 298 ou 333 K à l'aide d'un bain thermostaté. Les échantillons sont gardés ensuite pendant une semaine à la température de la trempe. Les échantillons sont donc mesurés après une semaine au minimum.

Intéressons-nous aux échantillons trempés à 298 ou 333 K mais aussi à ceux ayant subi une trempe plus importante de 473 à 77 K (température d'ébullition de l'azote liquide).

II.2. Stabilité à l'oxygène

Pour comprendre les précautions à prendre pour manipuler les échantillons, on a vérifié dans un premier temps leur stabilité à l'air. Les figures 9a et b montrent qu'une partie de l'échantillon a été modifiée (apparition d'une raie fine) après contact avec l'air à température ambiante. Néanmoins, la majorité du signal RPE reste inchangé, ce qui tend à montrer que la majorité de l'échantillon est stable à l'air à température ambiante. La réaction d'une partie de l'échantillon semble indiquer que l'on se trouve en présence d'un mélange de phases.

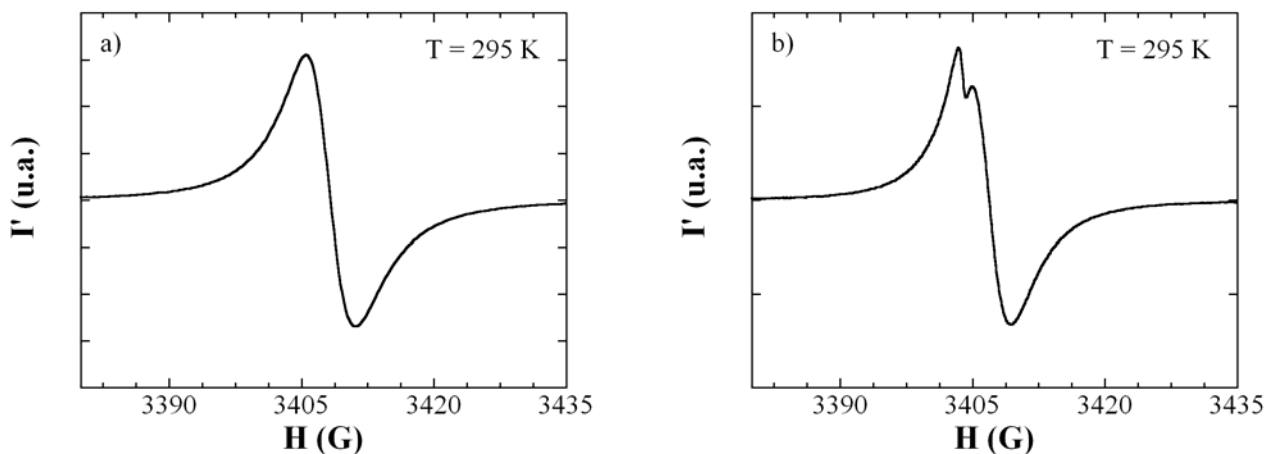


Figure 9 : Spectres RPE mesurés à température ambiante a) d'un échantillon brut et b) d'un échantillon brut mis en contact avec l'air à température ambiante.

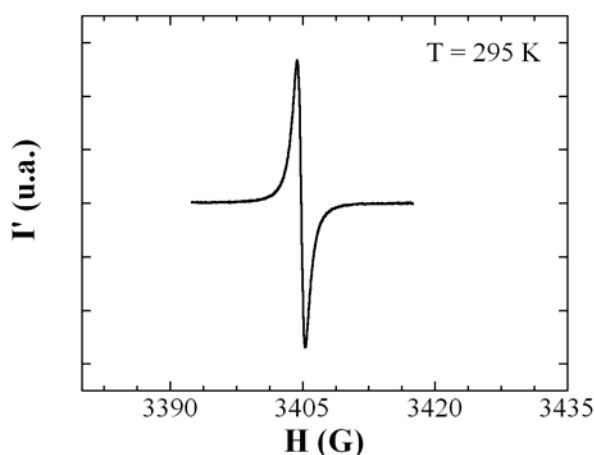


Figure 10 : Spectre RPE mesuré à température ambiante d'un échantillon brut dans sa phase cubique mis en contact avec l'air à 473 K pendant 2 h.

Pour compléter cette étude, les phases de dimères, intermédiaire, et cubique ont été placées en présence d'air. La phase de dimère a été mise en contact avec l'air à 258 K (-15°C) pendant 24 h, la phase intermédiaire à

433 K (160°C) pendant 2 h, et la phase cubique à 473 K pendant 2 h. Ces différents temps sont suffisants pour que leur spectre RPE perd plus de 90% de leur intensité.

Dans tous les cas, la largeur de la raie résiduelle est inférieure à 1 G et la raie est centrée à $g = 2,0024$ (fig. 10). Ces valeurs sont compatibles avec le signal de sites C_{60}^+ isolés.^[58] Cette largeur de raie et ce facteur de Landé (g) sont approximativement indépendants de la température. Les mesures au magnétomètre d'un échantillon brut mis à 473 K en présence d'air dans sa phase cubique montrent que le signal est majoritairement diamagnétique (fig. 11). On peut le décrire comme la somme d'une composante diamagnétique (indépendante de la température) et d'une faible composante paramagnétique.

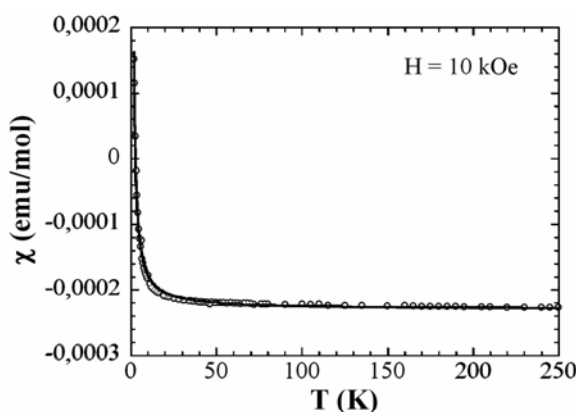


Figure 11 : Evolution de la susceptibilité totale d'un échantillon brut mis en contact avec l'air à 473 K dans sa phase cubique. La ligne continue correspond au paramétrage des données par la loi de Curie décrite dans le texte.

La composante diamagnétique est trouvée égale à $-2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ alors qu'elle est de l'ordre de $-3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour du C_{60} pur. La partie paramagnétique suit une loi de Curie, avec $C = 0,0005 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ (soit l'équivalent de 1‰ site magnétique de spin $S = 1/2$ en prenant comme hypothèse une masse molaire équivalente à celle du KC_{60}). Des résultats similaires sont obtenus lorsqu'un échantillon est mis en contact de l'air dans sa phase intermédiaire ou dans la phase de dimères de C_{60} .

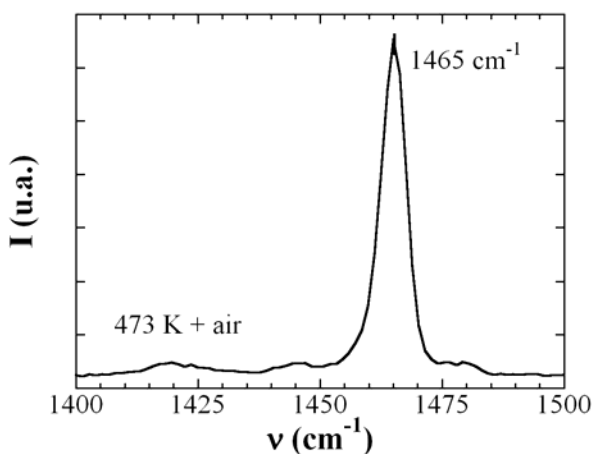


Figure 12 : Spectre Raman à température ambiante d'un échantillon mis à l'air à 473 K dans sa phase cubique.

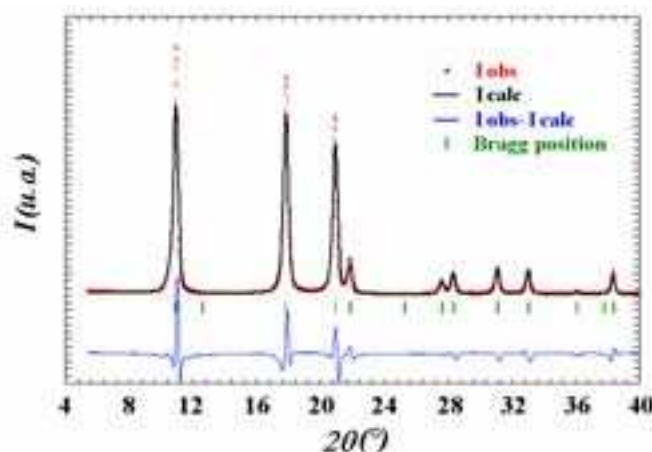


Figure 13 : Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X d'un échantillon brut exposé à l'air à 473 K. La ligne continue est le paramétrage des données expérimentales par la phase cubique du C_{60} en ajustant son paramètre de maille à 14,13 Å.

Ces deux caractérisations montrent qu'une fois les phases de dimères, intermédiaire et cubique exposées à l'air pendant quelques heures, la majeure partie du signal devient diamagnétique et il ne reste que quelques centres paramagnétiques isolés. Ces phases sont donc très sensibles à l'oxygène.

Après exposition à l'air, la spectroscopie Raman de ces phases ne montre qu'un pic situé à 1465 cm^{-1} , valeur compatible avec du C_{60}^0 (fig. 12). En accord avec ce résultat, le paramétrage du diffractomètre des rayons X sur poudre montre que la phase majoritaire est cubique ($a = 14,13\text{ \AA}$). A la précision de la mesure, ce paramètre de maille est celui de la phase cubique C_{60} ($a = 14,15\text{ \AA}$) (fig. 13).

La réactivité de toutes ces phases montre qu'il est souhaitable de manipuler les échantillons, et de les stocker, en absence d'oxygène sous atmosphère contrôlée, même à température ambiante. En effet, un échantillon présentant même minoritairement ces phases, sera modifié après exposition à l'oxygène. Nous utiliserons donc systématiquement une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

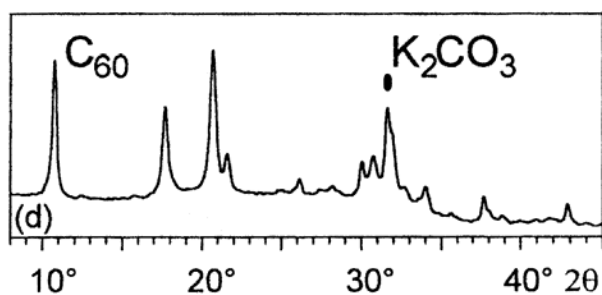


Figure 14 : Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X à température ambiante d'un échantillon K_3C_{60} mis en contact avec l'oxygène après quelques heures à 50°C selon la référence [59].

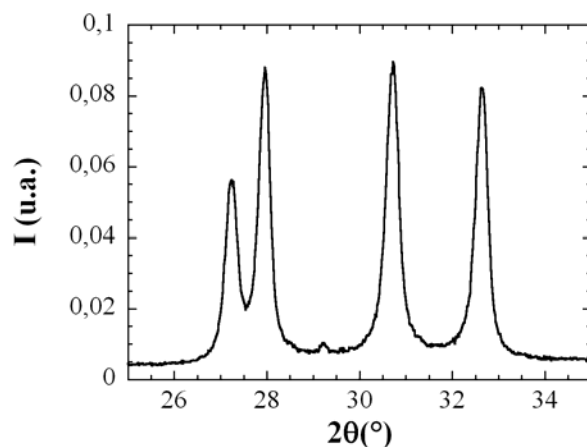


Figure 15 : Zoom de la partie $25 - 35^\circ$ du diffractogramme figure 13.

On peut noter qu'une étude similaire a été faite sur la phase K_3C_{60} . Elle montre la formation de C_{60} et de K_2CO_3 après exposition du K_3C_{60} à l'oxygène.^[59] Le K_2CO_3 est détecté en diffraction des RX sur poudre par un pic aux alentours de 32° (fig. 14). A notre niveau, aucune trace de K_2CO_3 cristallisé n'a jamais été observée sur les diffractogrammes obtenus (fig. 15).

II.3. Première caractérisation : spectroscopie Raman et analyse par rayons X sur poudre

Nous avons mesuré à température ambiante le spectre Raman des échantillons trempés à 298 et 333 K. La position du pic de vibration à 1461 cm^{-1} est caractéristique du degré de réduction $-I$ du C_{60} .^[56] Cette mesure nous permet donc de confirmer l'existence majoritaire de C_{60}^- dans ces échantillons et l'absence d'autres espèces du moins en quantité importante. Comme pour la spectroscopie Raman, les spectres de diffraction des rayons X sur poudre montrent que les deux composés sont similaires. Nous avons cherché à paramétrer la position des pics de diffraction (fig. 17). Le paramétrage montre que la phase majoritaire est orthorhombique ($a = 14,31\text{ \AA}$, $b = 9,96\text{ \AA}$, et $c = 9,11\text{ \AA}$). A la précision de la mesure, ces paramètres de mailles coïncident avec ceux attendus pour la phase orthorhombique KC_{60} ($a = 14,32\text{ \AA}$, $b = 9,95\text{ \AA}$, et $c = 9,11\text{ \AA}$).^[28]

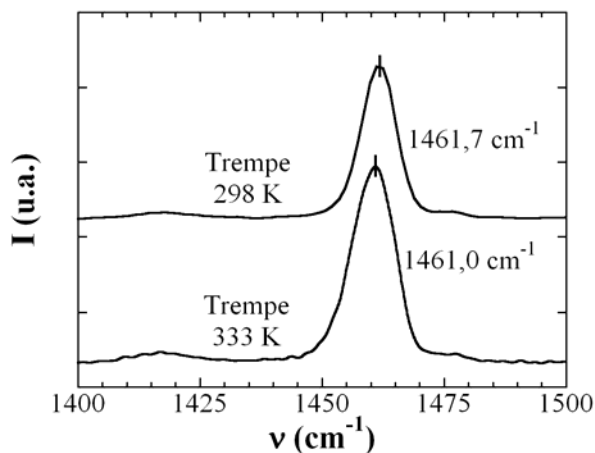


Figure 16 : Comparaison des spectres Raman à température ambiante pour les deux échantillons ayant subi des trempes à 298 et 333 K.

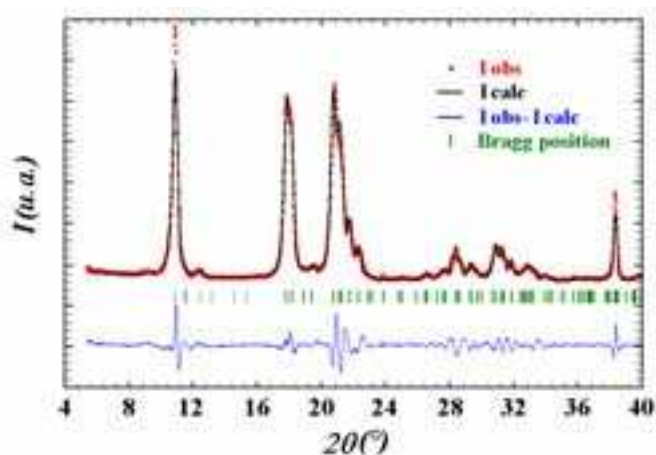


Figure 17 : Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X d'un échantillon brut. La ligne continue est le paramétrage des données expérimentales par la phase orthorhombique du KC_{60} en ajustant ses paramètres de maille à : $a = 14,31 \text{ \AA}$, $b = 9,96 \text{ \AA}$, et $c = 9,11 \text{ \AA}$.

Ces deux caractérisations montrent que les échantillons ayant subi une trempe à 298 ou 333 K présentent majoritairement des sites C_{60}^- organisés dans une phase orthorhombique. Les trempes « douces » ne semblent donc pas empêcher de façon notable la polymérisation des C_{60} et donc l'obtention de la phase orthorhombique.

II.4. Analyse enthalpique différentielle (A.E.D.)

Dans la littérature, l'essentiel des données d'analyse enthalpique différentielle présentées ne sont obtenues qu'en montée en température et à des vitesses élevées (supérieures à 10 K/min). Un thermogramme typique obtenu à partir de la phase orthorhombique (P) est présenté à la figure 18.^{[46][49]} On constate que la phase orthorhombique est stable jusqu'à environ 350 K. Les deux pics, situés respectivement à 405 et 460 K, délimitent la zone d'existence de la phase intermédiaire (I). Le premier pic se décompose en deux parties : une exothermique, l'autre endothermique (au-dessus de 410 K). La première partie du pic est attribuée à la dépolymérisation des C_{60} . La seconde partie du pic a été attribuée aux déplacements des alcalins pour former la phase intermédiaire.^[46]

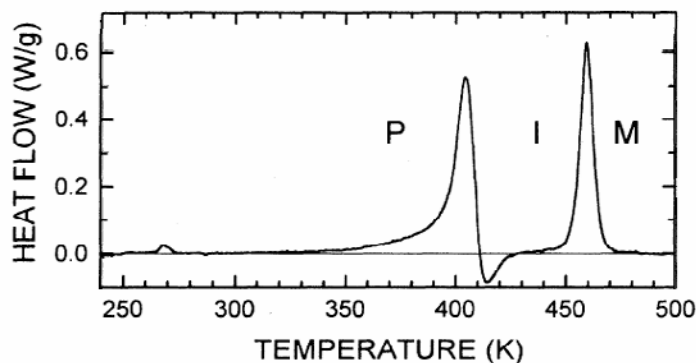


Figure 18 : Thermogramme présentant les phases obtenues à partir de la phase polymère (P) selon la référence [46] (vitesse de mesure : 20 K/min). Le flux de chaleur ou heat flow sera noté dans la suite H.F..

A 460 K la phase intermédiaire transite vers la phase cubique (M). Les enthalpies liées aux transitions de phases sont respectivement de 18,8 J/g et 14,9 J/g.^{[46][49]} Le pic peu intense situé vers 270 K, qui correspond à la

transition ordre – désordre du C_{60} , montre la présence de C_{60} qui n'a pas réagi.^{[1][8]} La figure 19 montre que nous obtenons la même succession de pics que celle déjà publiée (fig. 18).^{[46][49]} Les enthalpies respectives liées aux transitions ($P \rightarrow I$ et $I \rightarrow M$) et obtenues en utilisant le logiciel d'intégration disponible sur l'appareil, sont ici de 8 et 11 J/g (fig. 19). Elles peuvent cependant varier d'un échantillon à l'autre de 7 à 11 et de 9 à 12 J/g. Ces valeurs sont environ 1,5 à 2 fois inférieures à celles publiées (18,8 et 14,9 J/g).^{[46][49]} Lors d'une descente en température, on ne retrouve qu'un seul pic (fig. 20). L'enthalpie de cette transition est de 10,5 J/g, mais peut varier de 9 à 11 J/g suivant les échantillons, et ne correspond pas à la somme des pics observés lors de la montée en température. Le pic à 260 K montre la présence résiduelle de C_{60} . L'intégration de ce pic permet d'estimer qu'environ 5 % de C_{60} n'a pas réagi. Pour essayer de comprendre les différences avec les résultats publiés, nous avons d'abord cherché à comprendre l'effet de la vitesse de balayage sur ces transitions.

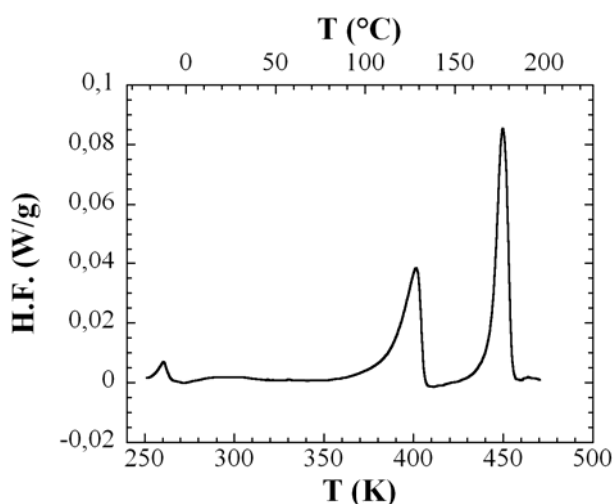


Figure 19 : Thermogramme à 5 K/min obtenu en montée en température après soustraction de la ligne de base à partir d'un échantillon ayant subi une trempe à 298 K puis refroidi à 233 K.

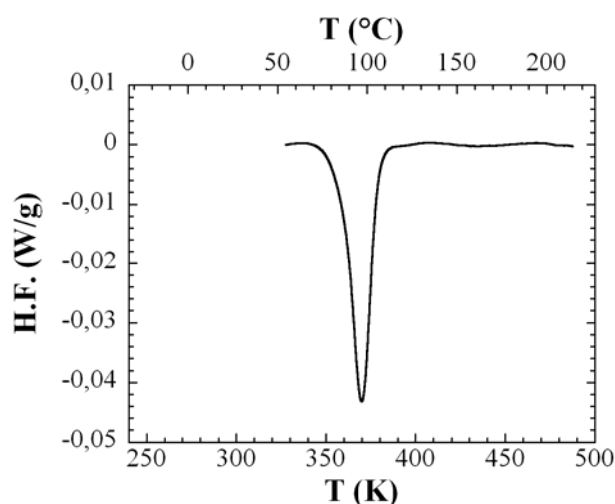


Figure 20 : Thermogramme à 5 K/min obtenu en descente en température après soustraction de la ligne de base à partir d'un échantillon chauffé à 473 K.

La figure 21a met en évidence que la position des pics de transition, lorsque la mesure est faite en montée, n'est pas affectée par la vitesse de balayage dans le domaine de vitesse étudiée (0,1 – 9 K/min).¹ Par contre, le pic en descente de température, qui correspond à la polymérisation des C_{60} (transition cubique – orthorhombique), est fortement déplacé. Il passe ainsi de 389 à 350 K lorsque la vitesse de balayage augmente de 0,1 à 9 K/min (fig. 21b), ce qui correspond à une variation de quasiment 40 K.

¹ Nous avons aussi réalisé quelques thermogrammes à des vitesses plus élevées. Cependant, l'élargissement des pics devient trop important et il est alors difficile d'exploiter les données de façon raisonnable.

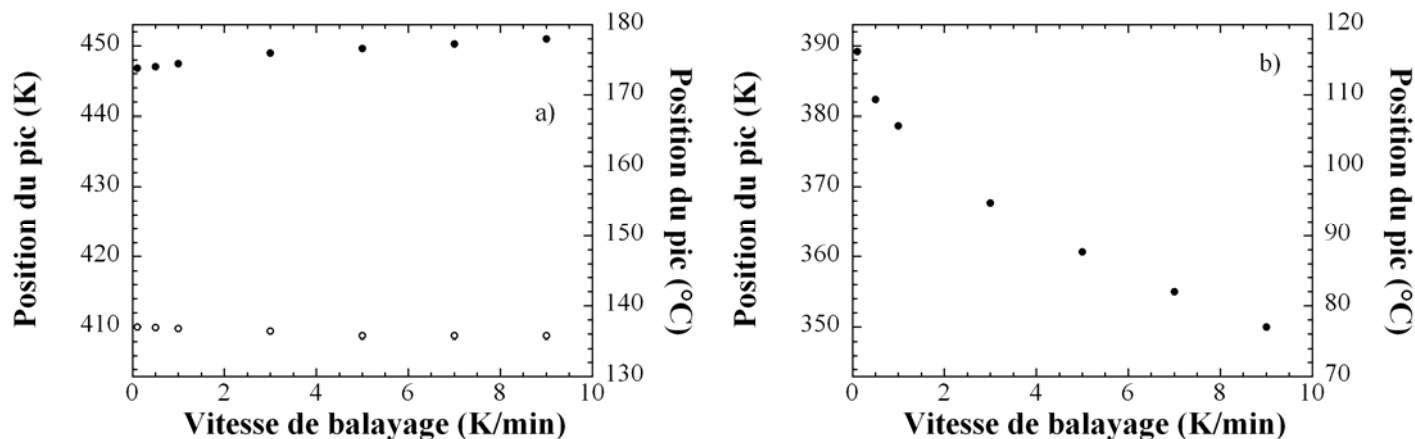


Figure 21 : Comparaison de la position des pics de transition en fonction de la vitesse de balayage a) en montée et b) en descente en température. Sur la figure 21a : les symboles (●) correspondent aux pics de dépolymérisation tandis que les symboles (○) correspondent aux températures des pics de formation de la phase cubique haute température. Sur la figure 21b les symboles (○) correspondent aux températures des pics de polymérisation.

Cette étude confirme que les cinétiques lorsque l'on chauffe ou refroidi l'échantillon ne sont pas identiques. La cinétique de dépolymérisation (formation de la phase intermédiaire, symboles (○) figure 21a), ainsi que la recombinaison (formation de la phase cubique, symboles (●) figure 21a) sont peu sensibles à la vitesse de balayage dans la gamme de vitesse étudiée (0,1 – 9 K/min). Cela semble montrer que ces cinétiques sont assez rapides. Au contraire, la cinétique en descente liée principalement à la polymérisation est lente (fig. 21b). La vitesse de descente est donc un facteur important pour l'obtention de la phase orthorhombique. On retrouve là, des résultats signalés plusieurs fois dans la littérature.^{[46][49][50]}

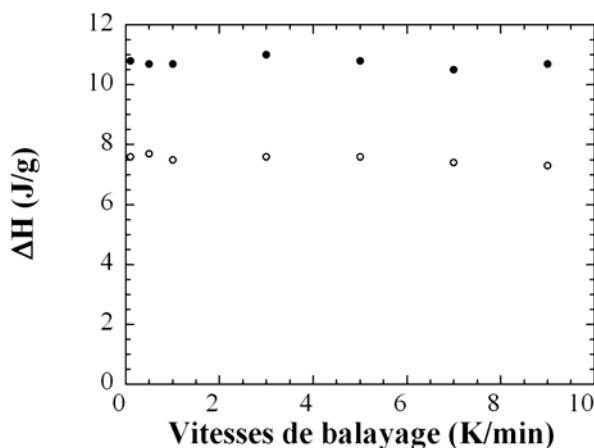


Figure 22 : Evolution de l'enthalpie liée aux transitions orthorhombique – intermédiaire (○) et intermédiaire – cubique (●) en fonction de la vitesse de balayage.

Les valeurs des enthalpies restent quasiment constantes quelque soit la vitesse de balayage comprise entre 0,1 et 9 K/min (fig. 22). La différence de vitesse de balayage entre nos mesures (0,1 à 9 K/min) et celle de la littérature (10 et 20 K/min) ne semble donc pas expliquer l'écart qui existe entre nos valeurs d'enthalpie et celles publiées. Cependant les séries de mesures dépouillées en utilisant le logiciel de l'appareil ont montré que suivant la ligne de base prise, les enthalpies calculées peuvent varier de 30 %. Pour compléter cette discussion, on a donc cherché à calculer les enthalpies des transitions d'une seconde façon. Les thermogrammes bruts ont été récupérés puis traités à l'aide du logiciel Kaleidagraph. On peut ainsi corriger la ligne de base sur un grand domaine de température en la paramétrant par un polynôme. Les thermogrammes donnés figure 19 et 20 sont

obtenus par cette méthode.¹ On peut alors obtenir numériquement l'intégrale d'un thermogramme qui sera noté dans la suite I.H.F. (fig. 23).

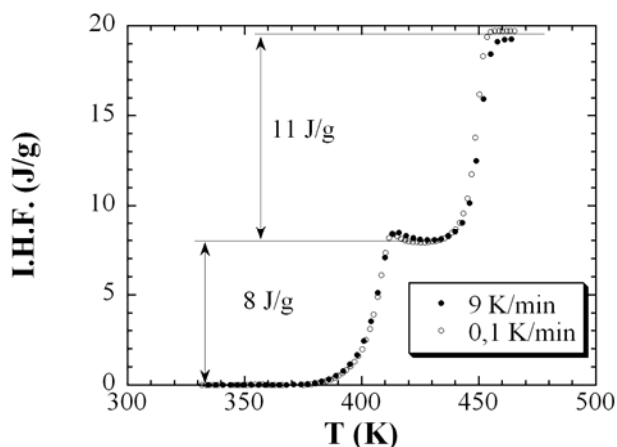


Figure 23 : Evolution de l'intégrale d'un thermogramme en fonction de la température à différentes vitesses de mesures.

La figure 23 confirme le résultat obtenu à partir de la procédure automatique. Il n'existe donc pas de réelle différence d'enthalpie pour des vitesses de mesure comprises entre 0,1 et 9 K/min. On retrouve les ordres de grandeur des enthalpies calculées par la procédure automatique (entre 7 à 11 J/g et 9 à 12 J/g respectivement pour la première et la seconde transition). En numérisant les données de la référence [46], présentée figure 18, nous avons déduit la courbe intégrale par la seconde méthode de calcul (fig. 24).

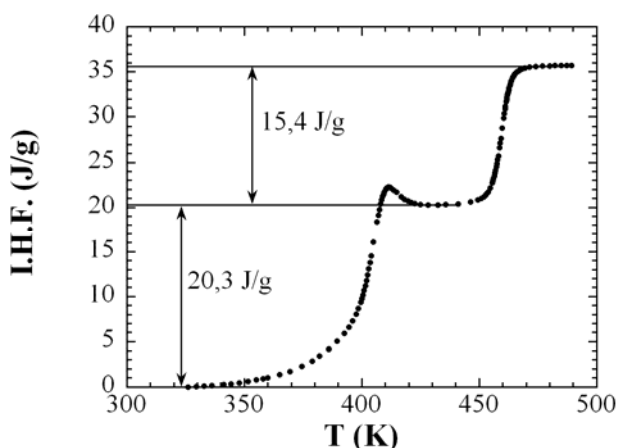


Figure 24 : Evolution de l'intégrale du thermogramme de la référence [46] en fonction de la température.

A partir de cette intégration, on retrouve à une bonne approximation les valeurs des enthalpies de transition publiées (18,4 J/g et 14,9 J/g).^[46] Les échantillons que nous avons synthétisés présentent donc des enthalpies 1,5 et 2 fois plus petites que celles publiées et ceci quelle que soit la méthode utilisée pour les calculer. Comme la méthode de calcul ne peut plus être mise en cause pour expliquer la faible valeur des enthalpies de nos échantillons, nous avons cherché, pour comparer, à obtenir la phase orthorhombique d'une autre manière.

Ainsi un échantillon brut a été chauffé à 473 K, puis trempé à 243 K (à une vitesse d'environ 1 K/s) pour obtenir la phase de dimères. Il a ensuite été chauffé et mesuré à la vitesse de 5 K/min. Le thermogramme obtenu est présenté sur la figure 25. A titre de comparaison, un résultat publié correspondant à une expérience similaire est présenté figure 26.

¹ Tous les thermogrammes présentés dans la suite ont aussi été obtenus par cette méthode.

La comparaison des thermogrammes figures 25 et 26 est présentée sur la figure 27. Cette comparaison suggère la même succession de phases, la transition trans. – cubique faces centrées n’étant dans notre cas quasiment pas séparée du pic endothermique correspondant à la polymérisation.

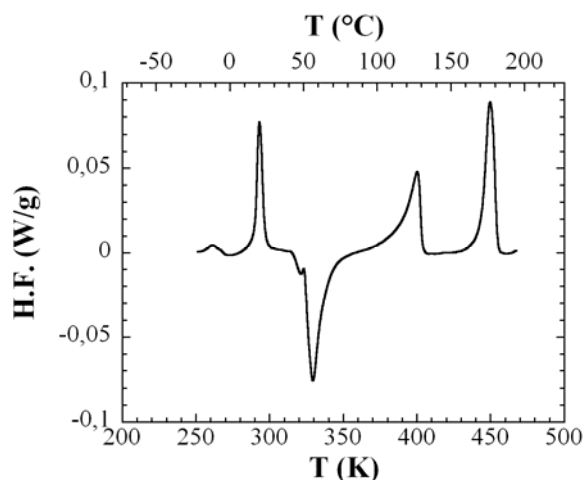


Figure 25 : Thermogramme d’un échantillon brut ayant subi une trempe de 473 à 243 K, et mesuré en montée à la vitesse de 5 K/min.

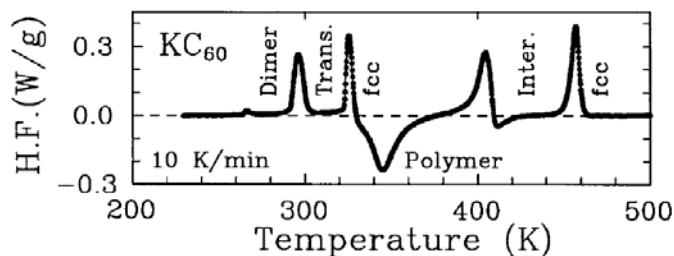


Figure 26 : Thermogramme d’un échantillon ayant subi une trempe en température de 500 à 200 K, et mesuré en montée en température à la vitesse de 10 K/min selon la référence [49].

Dans cette hypothèse, le pic observé à basse température (290 K) sur la figure 25 (ou 27) correspond à la transition de phases dimères – trans. L’enthalpie de transition déduite de l’intégration du pic est de l’ordre de 5 J/g alors qu’elle a été trouvée égale à 10,1 J/g dans la référence [49]. On retrouve pour cette transition, le même écart avec les résultats publiés que pour les pics à haute température. Cette conclusion est confirmée par l’intégration des deux thermogrammes à l’aide du logiciel Kaleidagraph (fig. 28).

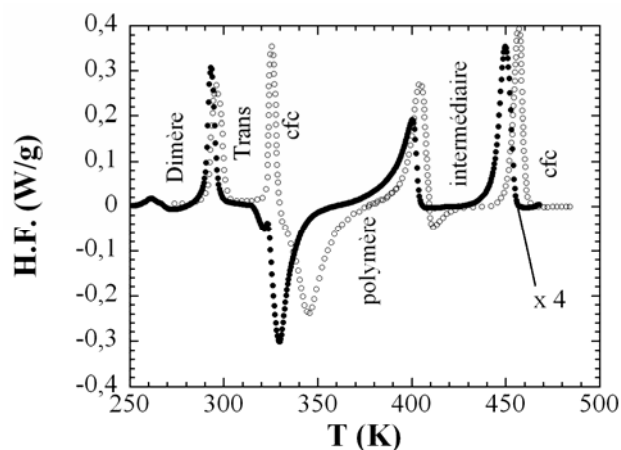


Figure 27 : Comparaison des thermogrammes obtenus après soustraction de la ligne de base d’un échantillon brut ayant subi une trempe dans le but de former la phase de dimères. Les symboles (○) représentent l’échantillon que nous avons mesuré. Les symboles (●) représentent l’échantillon de la référence [49].

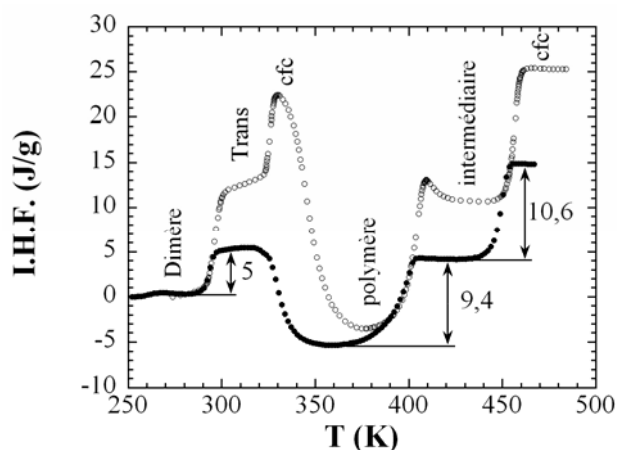


Figure 28 : Comparaison des courbes intégrales obtenues à partir des thermogrammes de la figure 27. Les symboles (○) représentent l’échantillon que nous avons mesuré. Les symboles (●) représentent l’échantillon mesuré de la référence [49].

De plus on constate que les deux pics qui encadrent la phase intermédiaire sont équivalents à ceux de la figure 19. Les enthalpies de ces deux pics obtenues à partir de la figure 25 valent 9,4 et 10,6 J/g et restent voisines des

valeurs mesurées précédemment. Que la phase orthorhombique soit obtenue directement par une trempe (298 ou 333 K) ou en passant par la phase de dimères, on constate que les enthalpies liées aux transitions de phase entre 360 et 500 K sont toujours du même ordre de grandeur. Il semble donc qu'il faille conclure de cette étude que les valeurs des enthalpies de transition déduites de l'ensemble des pics présents sur les thermogrammes sont notablement inférieures à celles déjà publiées. Si l'on prend l'exemple des transitions de phases polymère – intermédiaire et intermédiaire – cubique faces centrées, nous avons trouvé des valeurs inférieures d'environ 50 % à celles de la littérature.^{[46][49]}

Les résultats Raman ont montré que ces échantillons sont composés majoritairement de C_{60} au degré de réduction –I. De plus, les résultats de diffraction des rayons X montrent que la seule phase cristallisée présente en quantité appréciable est la phase orthorhombique KC_{60} . Pour concilier ces données avec les valeurs d'enthalpies déduites des mesures d'analyse enthalpique différentielle, deux solutions sont envisageables :

- Si on fait l'hypothèse, communément acceptée que les seules phases possibles lorsque l'on combine le potassium avec le C_{60} sont stoechiométriques, il faut alors admettre qu'environ 50 % de l'échantillon est du KC_{60} non cristallisé. Cette situation est cependant difficilement imaginable.
- L'autre possibilité est qu'il existe plusieurs phases cristallines de formule brute voisines de KC_{60} , présentant la même succession de phases (orthorhombique, intermédiaire, cubique faces centrées) mais avec des enthalpies de transitions différentes. Cette interprétation qui suggère une non-stoechiométrie des composés sera rediscutée dans la suite de ce chapitre.

II.5. Mesures magnétiques

II.5.1. RPE

II.5.1.1. Echantillon ayant subi une trempe à 298 et 333 K

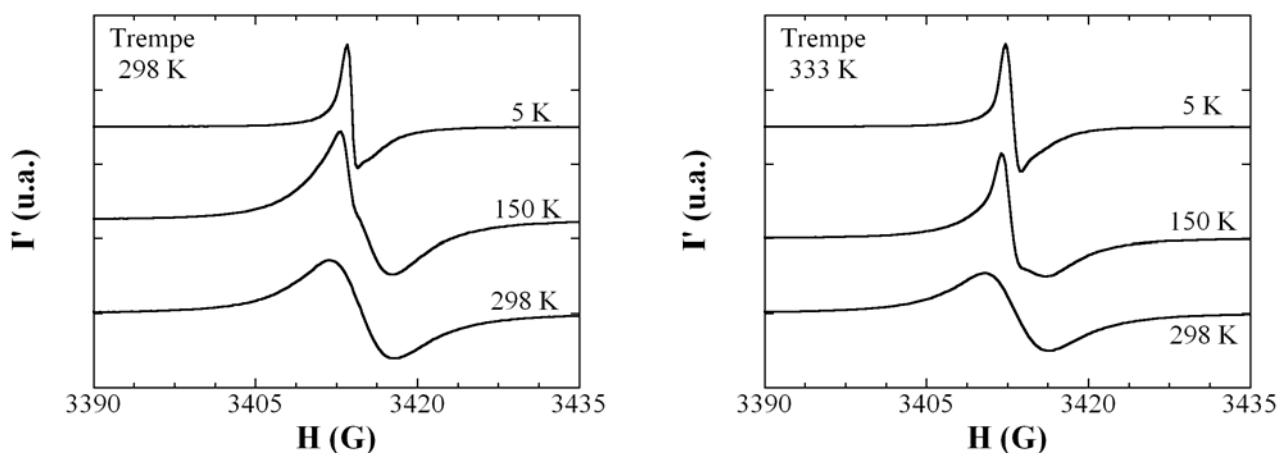


Figure 29 : Spectres RPE d'un échantillon ayant subi une trempe à a) 298 K et b) 333 K mesurés à différentes températures.

A température ambiante, la raie mesurée possède les caractéristiques de la phase orthorhombique, à savoir une largeur de raie d'environ 6 G, centrée à $g = 2,0006$.^{[31][46][52]} Cette résonance sera qualifiée d'intrinsèque dans la suite. Lorsque la température diminue, la raie intrinsèque est systématiquement plus ou moins perturbée par une raie plus fine. Comme cette raie ne semble pas liée à la phase orthorhombique, on la qualifiera dans la suite d'extrinsèque. Indépendamment de la température, les figures 29a et b montrent que les deux raies sont difficilement séparables. Les grandeurs (ΔH et g) que l'on va déduire de ces spectres ne sont

donc que des paramètres apparents, où le poids de chaque raie est plus ou moins important selon la température. On peut constater que les spectres issus d'un échantillon ayant subi une trempe à 298 ou 333 K sont relativement similaires. Les variations en température de la largeur de raie et du facteur de Landé ainsi obtenus sont données figures 30 et 31. A basse température la raie extrinsèque, prépondérante, a une largeur de raie d'environ 1,5 G, et est centrée à $g = 2,0013$.

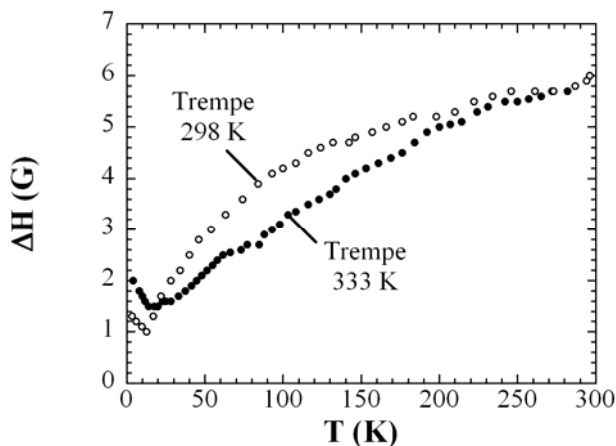


Figure 30 : Evolution de la largeur de raie en fonction de la température pour les deux échantillons discutés dans le texte.

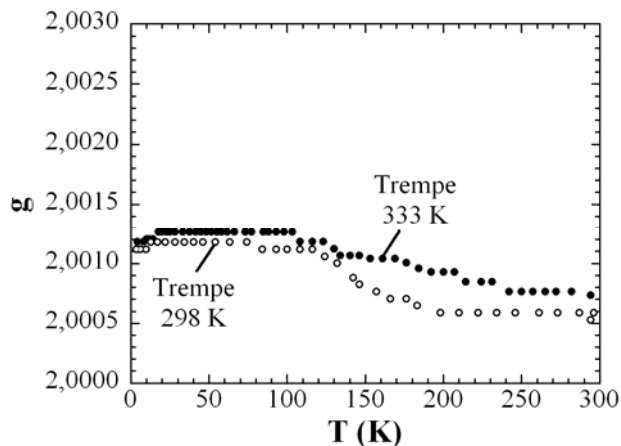


Figure 31 : Evolution du facteur de Landé en fonction de la température pour les deux échantillons discutés dans le texte.

L'intensité totale du spectre RPE, qui correspond à la somme de ces deux raies, est présentée sur la figure 32. L'intensité de l'échantillon trempé à 298 K, est approximativement constante en température, avec une légère remontée à très basse température (fig. 32). L'intensité de l'échantillon trempé à 333 K peut être décomposée en deux parties : une contribution indépendante de la température et une composante attribuée à la raie extrinsèque qui semble suivre une loi de Curie (fig. 32). Par analogie, on attribuera aussi la légère remontée de l'échantillon trempé à 298 K à une loi de Curie.

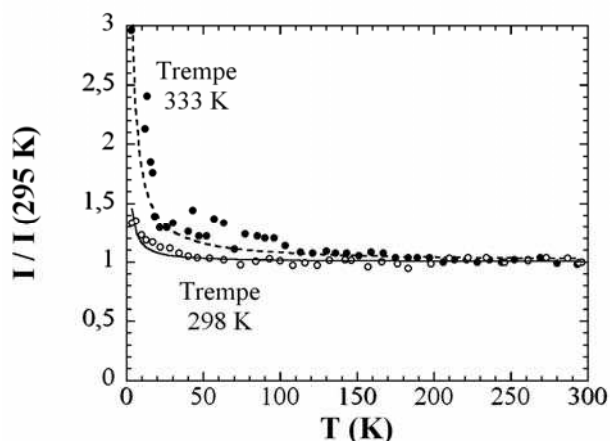


Figure 32 : Evolution de l'intensité du spectre RPE normalisé en fonction de la température pour des échantillons ayant subi une trempe à 298 et 333 K. Les symboles (○) correspondent à l'échantillon trempé à 298 K, tandis que les symboles (●) correspondent à l'échantillon trempé à 333 K. Les lignes pointillée et continue représentent les paramétrages par la loi de Curie décrite dans le texte.

En prenant la valeur de la susceptibilité de spin disponible dans la littérature pour normaliser les données,^{[31][46][52]} on peut estimer la quantité de sites portant un spin $S = 1/2$ responsables de la remontée de Curie. Dans ces composés, on trouve ainsi qu'il existe respectivement 1 % et 0,2 % de ces sites magnétiques dans les échantillons ayant subi une trempe à 333 et 298 K. D'un point de vue de la RPE, le nombre de sites

paramagnétiques isolés étant moins important pour les échantillons trempés à 298 K, il semble que cette technique de trempé donne des échantillons légèrement de meilleure qualité.

II.5.1.2. Echantillon ayant subi une trempé à 77 K

Pour comprendre l'influence de la trempé sur la raie extrinsèque, on a cherché à faire une trempé plus importante. L'échantillon est ainsi refroidi rapidement depuis la phase cubique jusqu'à 77 K (le tube est trempé dans l'azote liquide).

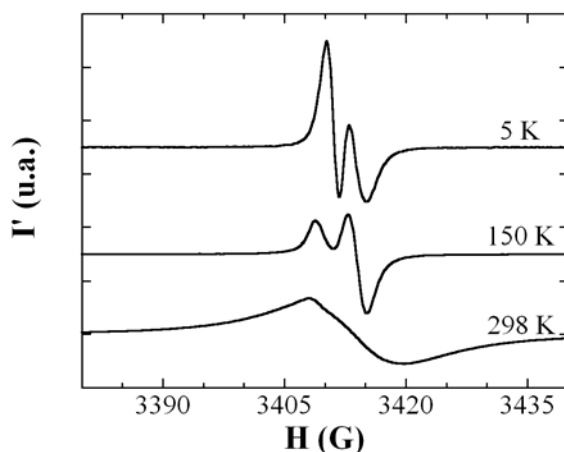


Figure 33 : Spectre RPE d'un échantillon brut ayant subi une trempé à 77 K.

A basse température ($T < 150$ K), le spectre RPE se décompose en deux raies (fig. 33). Une raie a une largeur d'environ 2 G (fig. 34), centrée à $g = 2,0015$ à basse température (fig. 35). Elle correspond à la raie qualifiée d'extrinsèque présente dans les autres échantillons bruts décrits dans le paragraphe précédent. La raie à plus haut champ ($g = 1,9992$ à 5 K) est analogue à celle décrite dans la littérature pour la phase de dimères. On peut donc la qualifier d'intrinsèque à l'échantillon. Comme les deux raies sont séparables, on a pu déterminer séparément leurs caractéristiques en fonction de la température. La raie extrinsèque suit une loi de Curie et correspond à environ 1 % de sites magnétiques isolés (symboles \circ) dans l'encart de la figure 36).

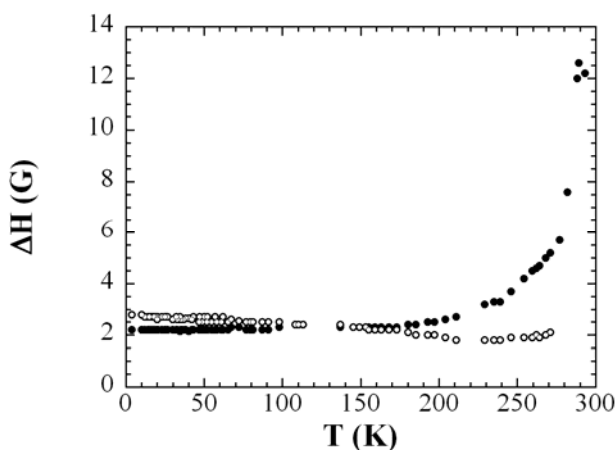


Figure 34 : Evolution de la largeur de raie en fonction de la température pour un échantillon trempé à 77 K. Les symboles \circ correspondent à la raie extrinsèque. Les symboles \bullet correspondent à la raie intrinsèque.

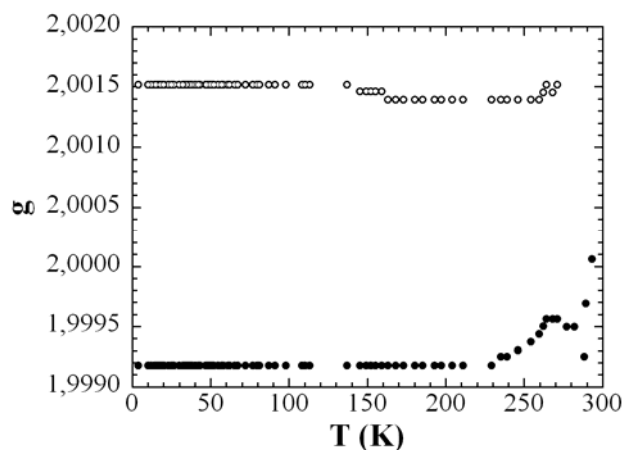


Figure 35 : Evolution du facteur de Landé en fonction de la température pour un échantillon trempé à 77 K. Les symboles \circ correspondent à la raie extrinsèque. Les symboles \bullet correspondent à la raie intrinsèque.

La raie intrinsèque, caractéristique de la phase de dimères,^[52] a une largeur de raie de 2 G (fig. 34), centrée à $g = 1,9992$ à basse température (fig. 35). Lorsque la température augmente, sa largeur de raie et son facteur de Landé restent constants jusqu'à environ 200 K. Au-delà de cette température, la largeur de raie augmente

rapidement pour atteindre 12 G à 295 K (fig. 33 et 34). Elle est alors centrée à $g = 2,0000$ (fig. 35). A basse température, l'intensité du signal RPE suit approximativement une loi de Curie, qui correspond alors à environ 1 % de sites magnétiques isolés (symboles (●) dans l'encart de la figure 36). Lorsque la température augmente l'intensité décroît jusqu'à 250 K, puis augmente rapidement à l'approche de la température ambiante. Cette forte augmentation coïncide avec la transition dimère – cubique (trans.) déjà observée par l'étude calorimétrique différentielle (cf. II.4). On retrouve ici un résultat similaire à celui décrit dans la littérature.^[52]

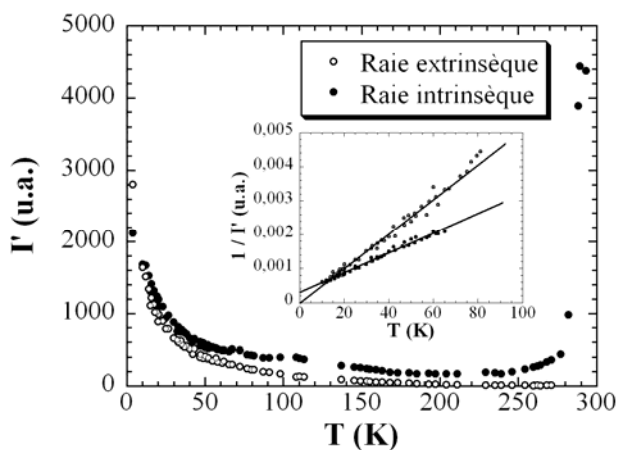


Figure 36 : Comparaison de l'évolution de l'intensité du spectre RPE en fonction de la température pour l'échantillon brut ayant subi une trempe à 77 K. En encart, variation de l'inverse de l'intensité des raies intrinsèque et extrinsèque en fonction de la température pour ce même échantillon.

Pour tenter d'éliminer la raie extrinsèque, nous avons recuit cet échantillon en le chauffant à 333 K pendant 2 h. A cette température, la phase orthorhombique est la phase stable.^{[46][49]} L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante à environ 10 K/min, puis étudié en RPE (fig. 37).

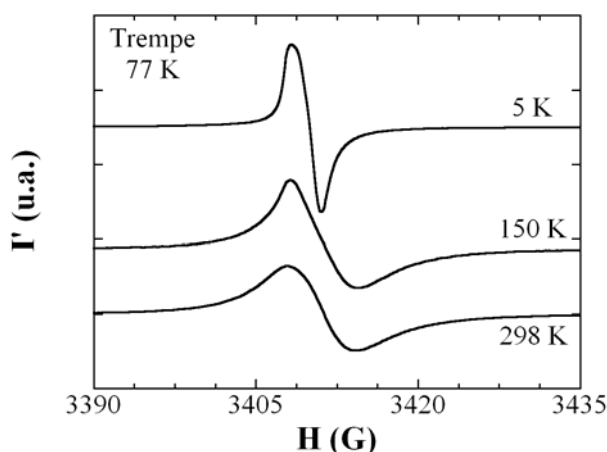


Figure 37 : Spectres RPE mesurés à différentes températures d'un échantillon brut ayant subi une trempe à 77 K et recuit à 333 K pendant 2 h.

A haute température, on retrouve les caractéristiques de la phase orthorhombique : une largeur de raie d'environ 6 G (fig. 38a) et un facteur de Landé de 2,0006 (fig. 38b).^{[31][46][52]} A plus basse température, les caractéristiques déterminées sont à nouveau des grandeurs apparentes. En effet, la figure 37 montre que la raie fine extrinsèque est encore présente et devient prépondérante à 5 K, en accord avec les valeurs de largeur de raie et facteur de Landé présentées figures 38a et b. L'intensité du spectre RPE est constante entre 300 et 50 K, puis augmente rapidement en dessous de 50 K (fig. 39). Cette augmentation est due à la variation de la raie extrinsèque à basse

température et peut être paramétrée par une loi de Curie. Le pourcentage de sites magnétiques isolés est ici de l'ordre de 0,4 % contre 1 % avant le recuit.

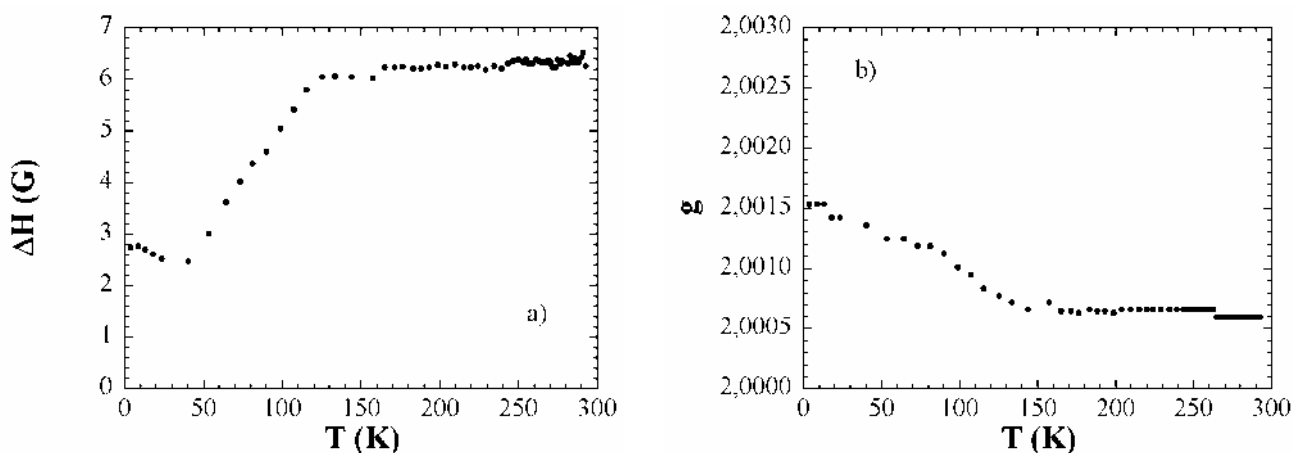


Figure 38 : Evolution a) de la largeur de raie et b) du facteur de Landé en fonction de la température pour un échantillon trempé à 77 K et recuit à 333 K.

La raie extrinsèque a donc vu son intensité diminuer d'environ 50 %. Cette technique de trempe suivie d'un recuit pourrait être une méthode intéressante pour diminuer la proportion de la partie de l'échantillon présentant la raie extrinsèque. Néanmoins la figure 39 montre qu'après un recuit de 2 h, l'échantillon ne présente toujours pas de chute d'intensité et donc pas de transition de phase à 50 K comme celle observée sur monocristal.^[45] Une autre méthode de recuit va donc être utilisée par la suite, dans le but d'essayer de générer cette transition.

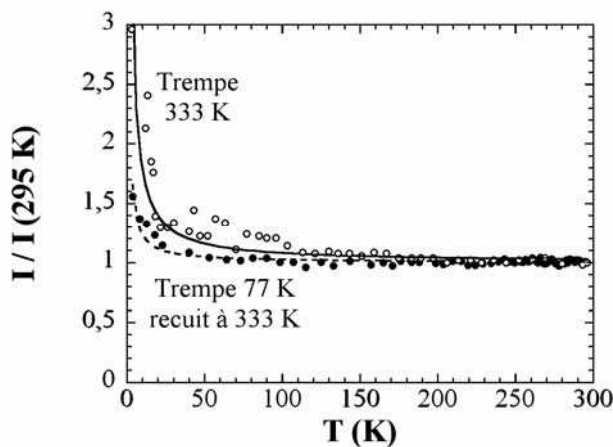


Figure 39 : Evolution de l'intensité du spectre RPE en fonction de la température pour un échantillon brut ayant subi une trempe à 77 K et recuit à 333 K. Les lignes continues et pointillées représentent les lois de Curie décrites dans le texte. Les symboles (○) représentent un échantillon trempé à 333 K, tandis que les symboles (●) représentent un échantillon trempé à 77 K puis recuit à 333 K pendant 2 h.

II.5.2. Mesure d'aimantation

II.5.2.1. Présence d'impuretés

La figure 40a représente une courbe d'aimantation typique en fonction du champ magnétique de deux échantillons bruts. On constate que cette évolution peut être séparée en deux contributions : une partie non linéaire à bas champ, qui ne peut être comprise qu'en supposant qu'une faible partie de l'échantillon possède une aimantation spontanée (ordre magnétique) et une partie linéaire qu'il est logique d'attribuer à la phase majoritaire paramagnétique. On notera que la valeur négative de la pente signifie que la composante diamagnétique est plus grande que la composante paramagnétique à cette température. Si on soustrait la pente à

haut champ, caractéristique du composé étudié, on en déduit la courbe d'aimantation (M_F) en fonction du champ magnétique de la contribution présentant une aimantation spontanée (fig. 40b).

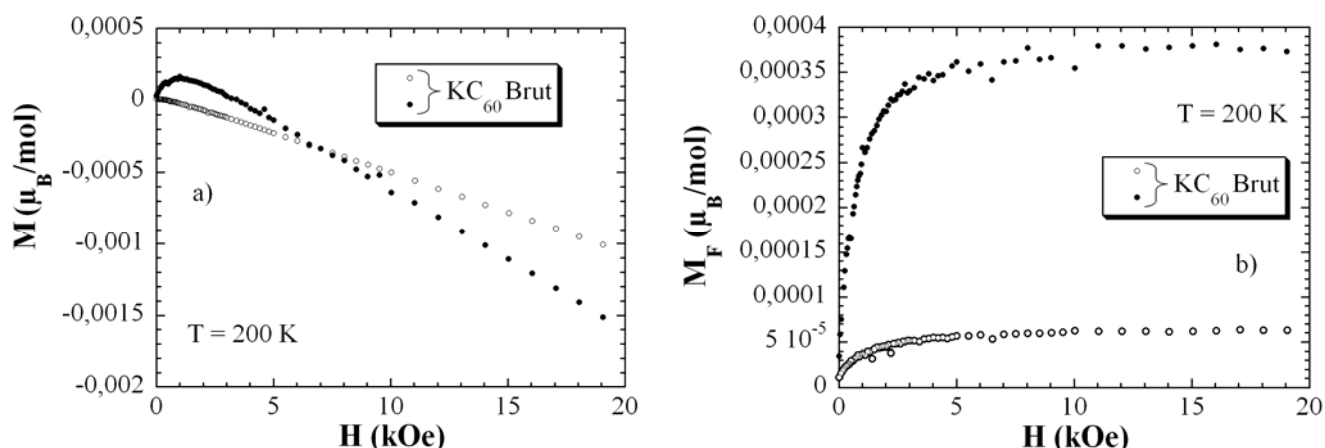


Figure 40 : Evolution de a) l'aimantation totale et b) de l'aimantation des impuretés magnétiques (M_F) de deux échantillons bruts en fonction du champ magnétique.

On constate alors que la valeur à saturation de l'aimantation est différente suivant les échantillons : $3,7 \cdot 10^{-4}$ et $7 \cdot 10^{-5} \mu_B/mol$ respectivement pour les deux échantillons bruts présentés. Il s'agit de l'aimantation par site, mesuré en unité μ_B , et rapporté à une mole d'échantillon. Une phase pure présentant un ordre magnétique et dont l'aimantation à saturation serait de $1 \mu_B$ par site, donnerait une valeur de M_F égale à 1. La dispersion et les faibles valeurs obtenues suggèrent qu'il s'agit, soit d'une phase très minoritaire, soit d'impuretés magnétiques présentes dans l'échantillon. De fait, un signal magnétique du même ordre de grandeur a été observé sur le C_{60} servant pour les synthèses (fig. 41). La deuxième hypothèse est donc la plus vraisemblable.

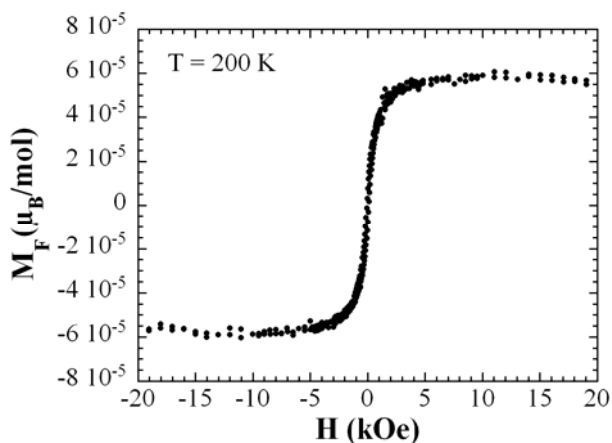


Figure 41 : Evolution de l'aimantation (M_F) en fonction du champ magnétique de l'impureté présente dans le C_{60} précurseur de nos synthèses.

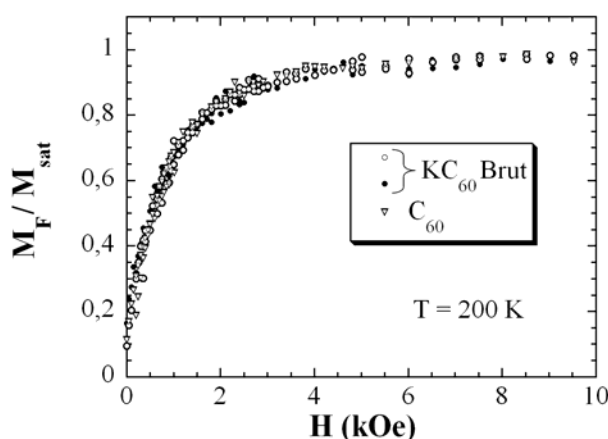


Figure 42 : Evolution de l'aimantation normalisée à l'aimantation à saturation (M_{sat}) en fonction du champ magnétique de deux échantillons bruts et du C_{60} .

L'aimantation normalisée à la valeur à saturation (fig. 42) montre que les différentes courbes d'aimantation se superposent parfaitement. Cela montre que l'on est en présence de la même impureté en proportion variable dans les différents échantillons. Le champ magnétique permettant la saturation de l'aimantation est de l'ordre de 5 kOe. La présence d'un cycle d'hystérèse confirme le fait que les impuretés possèdent une aimantation spontanée (fig. 43).

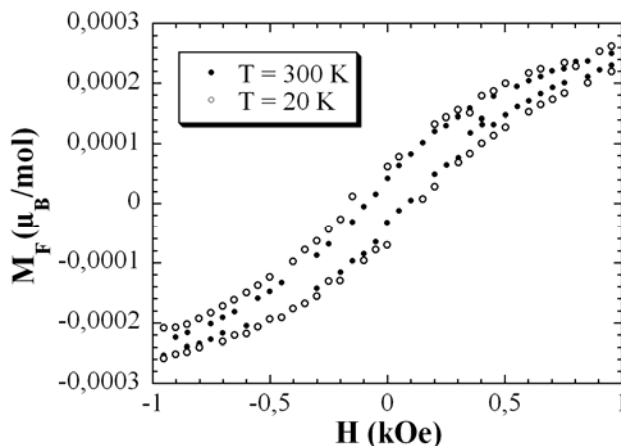


Figure 43 : Evolution du cycle d'hystérèse en fonction du champ magnétique à différentes températures d'un échantillon KC_{60} brut.

L'étude en fonction de la température des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique montre que la valeur de l'aimantation à saturation de l'impureté magnétique reste approximativement constante en fonction de la température (fig. 44a) ce qui est cohérent avec des impuretés ayant une température critique au-dessus de la température ambiante. Enfin, la largeur du cycle d'hystérèse augmente lentement lorsque la température diminue sans présenter d'anomalie (fig. 44b). Le moment magnétique des impuretés dans nos composés ne dépasse jamais la valeur de $4 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{mol}$. Une valeur similaire de $5 \cdot 10^{-4} \mu_B/\text{mol}$ a été observée dans le composé RbC_{60} .^[39]

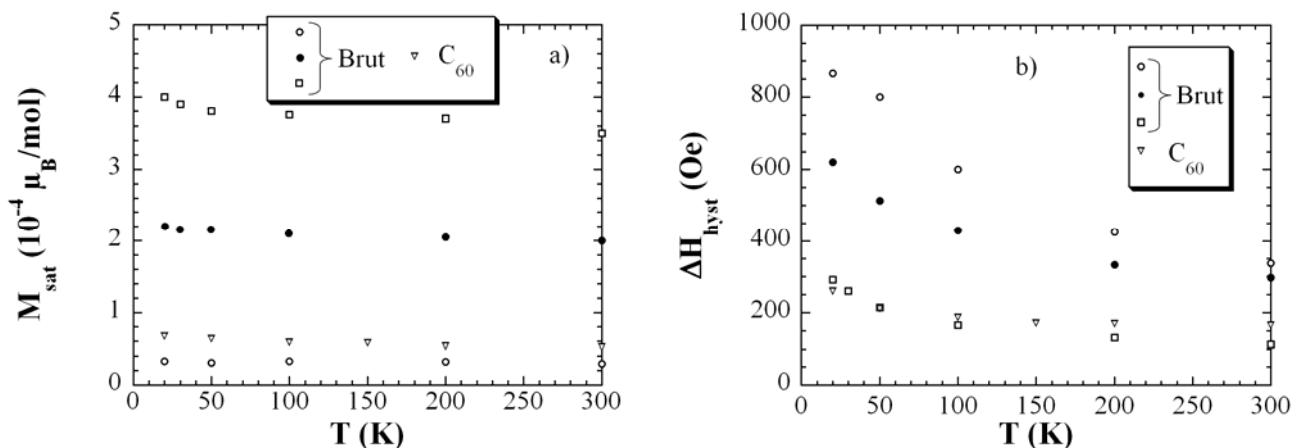


Figure 44 : Evolution de a) l'aimantation à saturation et de b) la largeur du cycle d'hystérèse en fonction de la température pour différents échantillons bruts et le C_{60} servant pour les synthèses.

Pour s'affranchir de l'effet des impuretés magnétiques, les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique seront utilisées dans la suite pour calculer la susceptibilité magnétique du composé majoritaire à une température donnée (partie linéaire de la courbe d'aimantation, figure 40a). La susceptibilité ainsi calculée servira pour normaliser les données obtenues en fonction de la température à un champ donné.

II.5.2.2. Susceptibilité magnétique

Les précédentes techniques de caractérisation montrent que les échantillons ayant subi une trempe à 298 K semblent présenter le moins de sites isolés ($\sim 0,2\%$). On ne va présenter ici que les mesures faites sur trois échantillons différents trempés à 298 K. Contrairement aux autres caractérisations, les mesures faites avec le magnétomètre montrent une certaine dispersion (fig. 45). La chute de susceptibilité à 19 K, lorsqu'elle est présente, correspond à la supraconductivité d'une petite quantité de K_3C_{60} présente dans les échantillons.^[21] Si

on soustrait la valeur de la susceptibilité diamagnétique attendue pour la phase orthorhombique KC_{60} ($-3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$), on trouve une susceptibilité de spin à 300 K variant de $2,10^{-4}$ à $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ suivant les échantillons. Ces valeurs sont notablement inférieures à celle attendue : $5,10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 300 K pour la phase orthorhombique.^{[31][46][52]} On note ici à nouveau une différence avec les résultats de la littérature. Contrairement aux données d'analyse enthalpique différentielle, il est cependant ici plus difficile de conclure ; dans l'hypothèse où un mélange de phases est présent, chacune d'elle contribue à la susceptibilité magnétique et la valeur mesurée est moins facile à discuter. Par ailleurs, l'ensemble des mesures magnétiques ne montre aucune anomalie vers 50 K sur les différents échantillons.

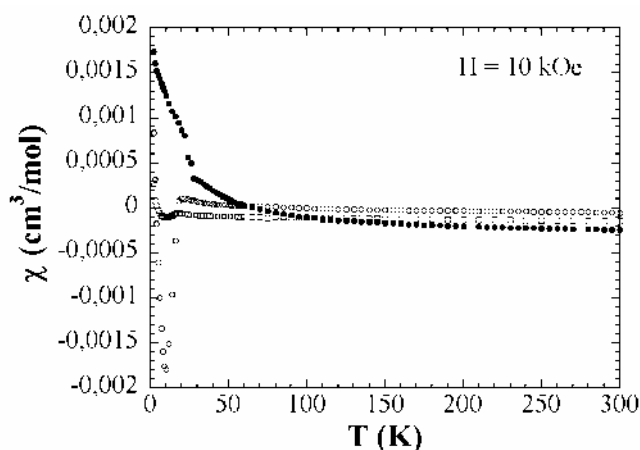


Figure 45 : Evolution de la susceptibilité totale ($\chi = M/H$) pour trois échantillons ayant subi une trempe à 298 K.

La stratégie de tremper les échantillons puis de les recuire ne semble donc pas être un bon moyen pour obtenir la transition à 50 K. Par la suite, on a donc cherché à effectuer un traitement thermique différent.

III. Echantillons traités thermiquement

Le recuit contrôlé des échantillons a été réalisé en utilisant l'appareil d'analyse enthalpique différentielle. On remonte dans un premier temps les échantillons dans la phase cubique à la vitesse de 5 K/min. On effectue ensuite une descente en température plus lente (entre 0,2 et 5 K/min) pour discuter de l'effet du recuit. Pour ces traitements, les échantillons ont été conditionnés en poudre ou en pastille. Comme la majeure partie des résultats ne dépend pas de ce conditionnement, on ne présentera que les résultats obtenus sur les échantillons pastillés. Lorsque des différences notables existent, elles seront précisées.

III.1. Choix de la vitesse de descente depuis la phase cubique

Dans un premier temps, on a cherché à déterminer la vitesse de descente à adopter. L'échantillon est chauffé à 5 K/min dans la phase cubique, puis refroidi à différentes vitesses. Il est ensuite mesuré par analyse thermique différentielle en montée en température à 5 K/min (fig. 46).

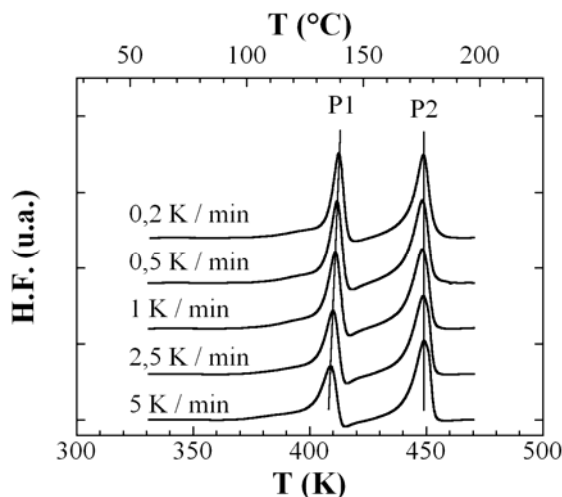


Figure 46 : Evolution du thermogramme obtenu après soustraction de la ligne de base en montée à 5K/min d'un échantillon descendu depuis 473 K à différentes vitesses. (La vitesse de refroidissement est notée sur chaque courbe).

A partir de ces mesures, on a déterminé la variation des températures et des enthalpies de transition en fonction de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. La figure 47 montre que plus la vitesse de descente est faible et plus la dépolymérisation (P1) se trouve à une température élevée. La température du premier pic (P1) augmente de 409 à 413 K lorsque la vitesse de descente diminue de 5 à 0,2 K/min. Le pic de transition intermédiaire – cubique (P2) reste quant à lui positionné vers la même température (449 K, encart de la figure 47a). La valeur des enthalpies de transition, calculées par intégration avec le logiciel Kaleidagraph (fig. 48), montre une légère augmentation lorsque la température de descente depuis la phase cubique diminue (fig. 49). Cependant les valeurs obtenues restent toujours largement inférieures aux données publiées.^{[46][49]} A ce stade, nous pouvons conclure que la qualité de la polymérisation augmente certainement avec le recuit (la température du pic P1 augmente), mais celui-ci n'a que peu d'influence sur les enthalpies de transition.

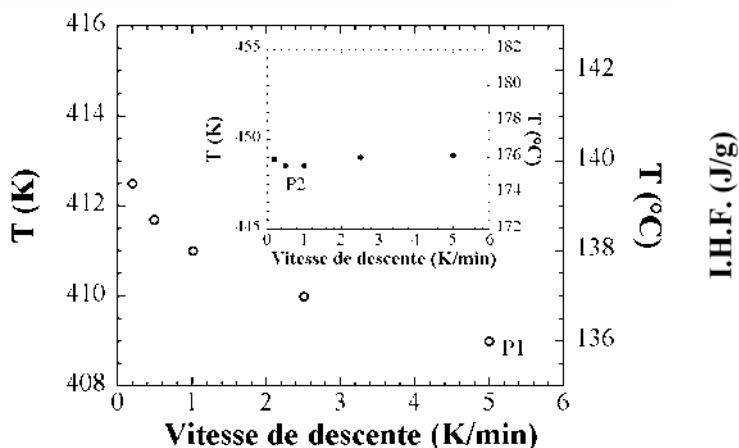


Figure 47 : Evolution de la température du pic de dépolymérisation en fonction de la vitesse de descente.

En encart, évolution de la température du pic de formation de la phase cubique en fonction de la vitesse de descente.

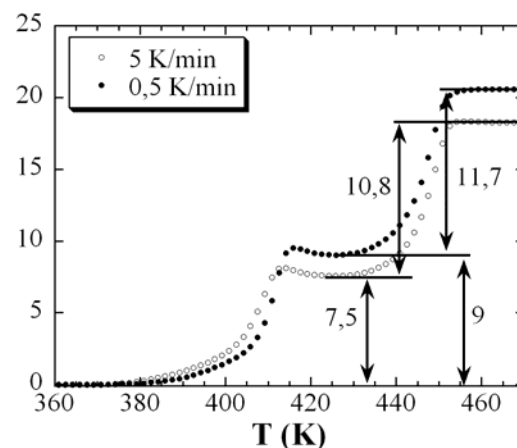


Figure 48 : Evolution des courbes intégrales obtenues à partir des thermogrammes de la figure 46.

La stratégie de descendre l'échantillon à faible vitesse semblant être une bonne méthode pour améliorer la qualité de la phase polymère, nous allons poursuivre l'étude des échantillons recuits pour lesquels nous avons choisi une vitesse de descente de 1 K/min.

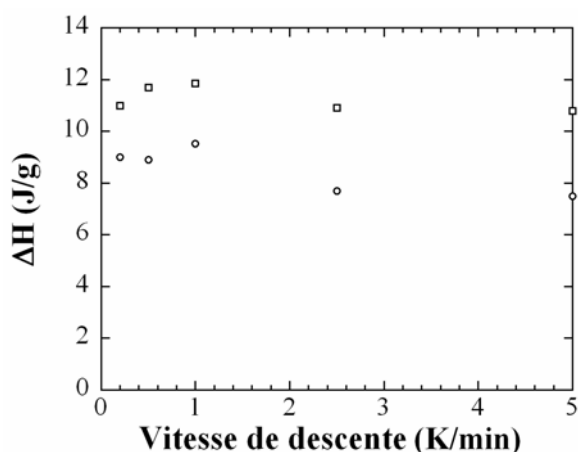


Figure 49 : Evolution des enthalpies de transition polymère – intermédiaire (○) et intermédiaire – cubique faces centrées (□), calculées par la méthode des intégrales, en fonction de la vitesse de descente depuis la phase cubique faces centrées (473 K).

III.2 Etude des échantillons après recuit

III.2.1 Caractérisation structurale

Les mesures de spectroscopie Raman montrent que la bande d'absorption du C_{60} se trouve à 1461 cm^{-1} (fig. 50), qui est la valeur attendue pour des C_{60} au degré de réduction $-I$.^[56] Ceci montre que du point de vue de la spectroscopie Raman, les sites de C_{60} sont équivalents à ceux présents dans les échantillons trempés.

Le diffractogramme des rayons X sur poudre peut être paramétré par une maille orthorhombique dont les paramètres sont ceux attendus pour la phase polymère KC_{60} (fig. 51). A ce niveau, les mesures de spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X sur poudre ne présentent pas de différences notables avec les données des échantillons bruts. Les pics de diffraction de rayons X observés sont cependant plus fins, ce qui indique une meilleure qualité cristalline.

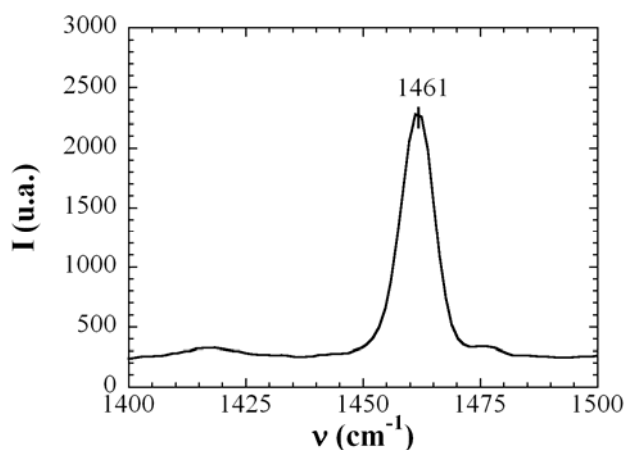


Figure 50 : Spectre Raman à température ambiante pour un échantillon descendu à 1 K/min de 473 à 298 K.

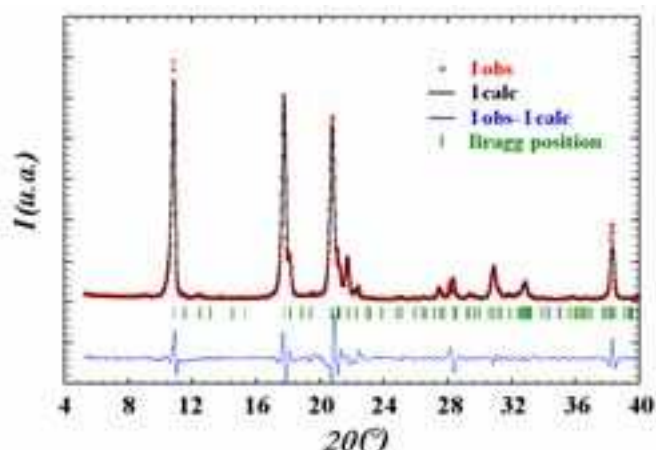


Figure 51 : Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X d'un échantillon brut. La ligne continue est le paramétrage des données expérimentales par la phase orthorhombique du KC_{60} en ajustant ses paramètres de maille à : $a = 14,31\text{ \AA}$, $b = 9,94\text{ \AA}$, et $c = 9,12\text{ \AA}$.

III.2.2 Mesures magnétiques

III.2.2.1 RPE

Les échantillons ont été mesurés en température plusieurs fois au cours du temps. Une première mesure en température est effectuée dans les 24 h suivant la descente en température depuis la phase cubique. Une deuxième mesure est faite dans les 24 h suivant la première. Une troisième mesure est effectuée après quelques jours (entre 5 et 10 jours). Entre les différentes mesures, l'échantillon est conservé dans son tube scellé. Les différences entre les mesures apparaissent essentiellement entre la première et la seconde mesure en température. Dans la suite de ce paragraphe, on ne présentera que les deux premières mesures en température, puisque les suivantes n'apportent pas d'informations supplémentaires (figures 52a et b pour la première série de mesures et figures 53a et b pour la seconde série de mesures).

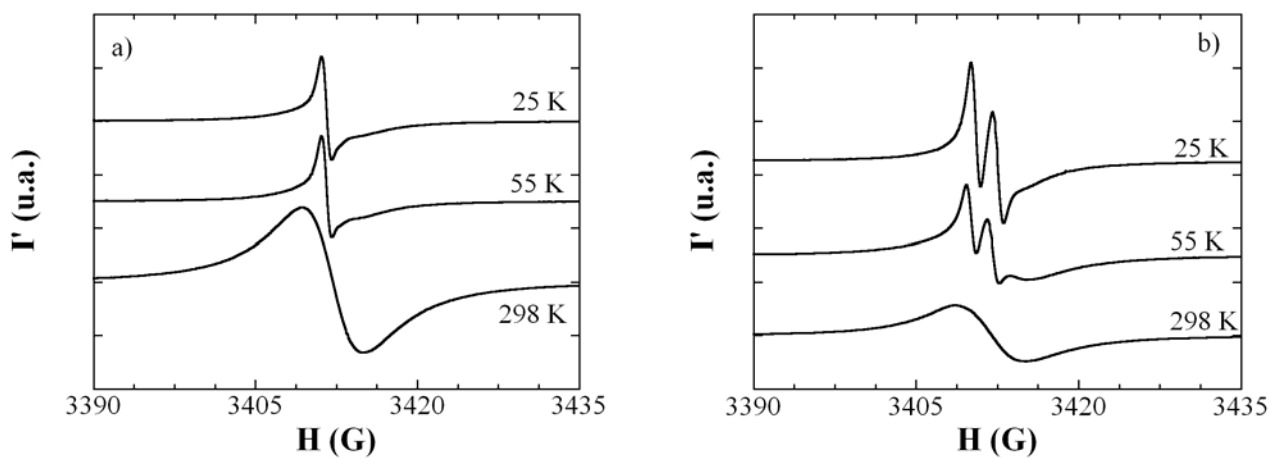


Figure 52 : Evolution des spectres RPE à différentes températures de deux échantillons traités thermiquement lors de la première descente en température a) échantillon **I** et b) échantillon **II**.

Les figures 52a et b montrent que les différents échantillons mesurés, après avoir subi le traitement thermique, présentent deux ou trois raies. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons présentant une raie fine seront notés **I**, tandis que ceux présentant deux raies fines seront notés **II**. A basse température, les spectres sont dominés par une ou deux raies fines, centrées respectivement à $g = 2,0011$ et $g = 2,0023$. La première raie rappelle celle qualifiée d'extrinsèque, observée sur les échantillons bruts (cf. II.2). La seconde raie ($g = 2,0023$) n'est présente que sur certains échantillons, avec une intensité variable. Nous avons attribué cette raie, par analogie avec la discussion effectuée au II.2, à une faible réaction d'oxydation par l'oxygène. Comme l'intensité de cette raie n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre, des micro fuites des capsules d'analyse enthalpique différentielle, ou des traces d'oxygène présentes dans la boîte à gants peuvent être responsables de cette raie fine. On attribuera donc aussi à cette raie fine une origine extrinsèque. Les grandeurs (ΔH et g) que l'on va déduire de ces spectres ne sont donc que des paramètres apparents, où le poids de chaque raie est plus ou moins important selon la température.

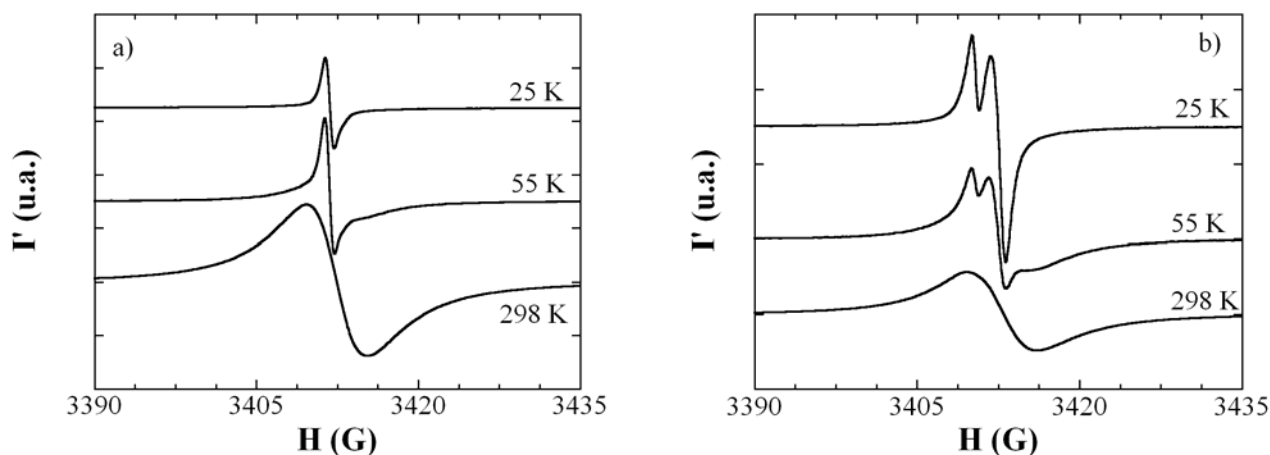


Figure 53 : Evolution des spectres RPE à différentes températures des échantillons présentés aux figures 52a et b mesurés lors de la seconde série de mesures RPE, a) échantillon I et b) échantillon II.

On peut noter que la comparaison visuelle des spectres présentés figures 52a et 53a (ou sur les figures 52b et 53b) montrent qu'il reste un signal plus large que la (ou les) raie(s) extrinsèque(s) ($g = 2,0011$ et $g = 2,0023$) à basse température lors de la première série de mesures (figures 52a et b). Ce signal semble avoir disparu lors de la seconde mesure en température (figures 53a et b). Pour des raisons de clarté, l'évolution de la largeur de raie ainsi que du facteur de Landé ne seront présentés que pour l'échantillon I (figures 52a et 53a).

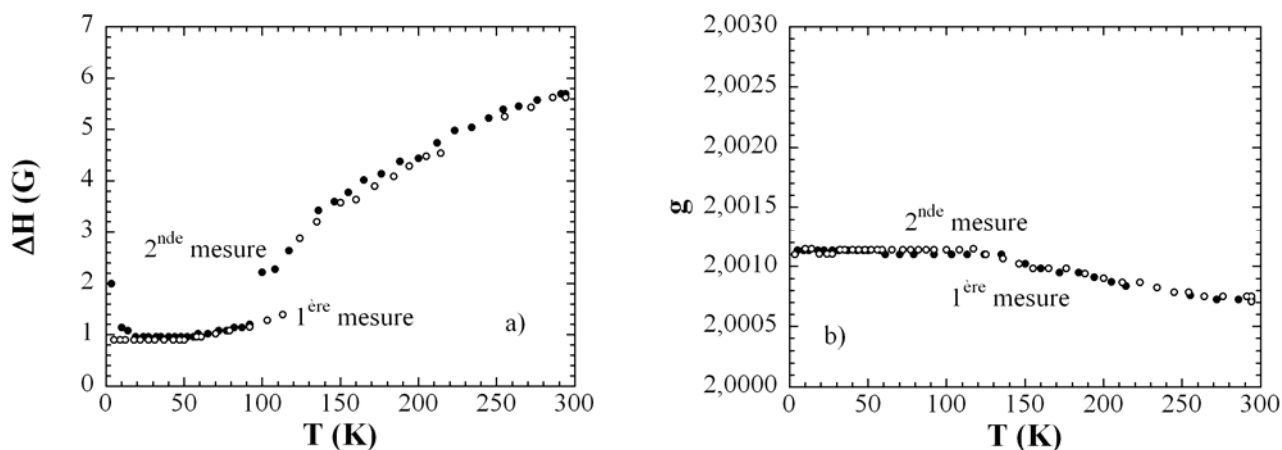


Figure 54 : Evolution a) de la largeur de raie et b) du facteur de Landé en fonction de la température pour les deux séries de mesures RPE de l'échantillon I.

Les évolutions de la largeur de raie et du facteur de Landé ne montrent pas de différence entre les deux séries de mesures RPE. Les valeurs caractéristiques de la raie large à température ambiante sont une largeur de raie d'environ 6 G (fig. 54a), centrée à $g = 2,0007$ (fig. 54b), qui sont les valeurs attendues pour la phase orthorhombique.^{[31][46][52]}

L'intégration totale (raie(s) extrinsèque(s) + raie intrinsèque) du spectre RPE (fig. 55) confirme l'évolution observée sur les spectres RPE entre la première et la seconde descente (figures 52a, 53a et 52b, 53b).

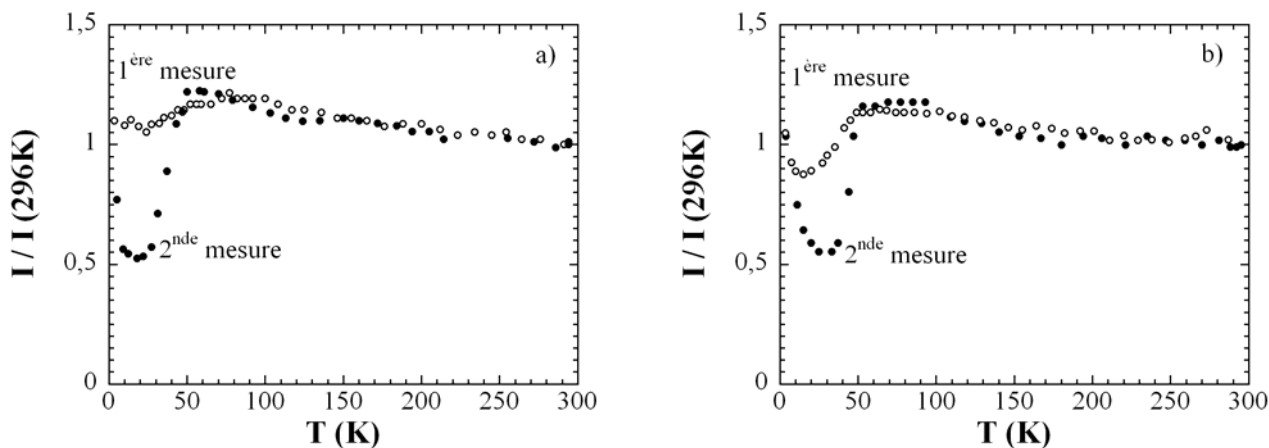


Figure 55 : Evolution de l'intensité du signal RPE normalisée en fonction de la température pour les deux premières mesures RPE. La figure a) correspond à l'échantillon **I**, la figure b) correspond à l'échantillon **II**. Les symboles (○) représentent la première mesure en température, tandis que les symboles (●) représentent la seconde mesure en température.

Lors de la première série de mesures effectuée quelques heures après le recuit en température à 1 K/min depuis la phase cubique, l'intensité du signal RPE reste quasiment constante au dessus de 50 K et présente au plus une diminution d'environ 20 % de l'intensité du signal RPE à plus basse température (symboles (○), fig. 55a et b). Lors de la seconde série de mesures en température, une chute d'intensité apparaît plus nettement en dessous de 50 K. On observe une diminution d'intensité d'environ 50 % (symboles (●), fig. 55a et b). Comme le montre la figure 53a (ou 53b), la ou les raies fines deviennent dominantes à basse température, la remontée observée à basse température est due essentiellement à ces raies extrinsèques qui semblent suivre une loi de Curie. Il est à noter que lorsque les deux raies extrinsèques sont présentes (échantillon **II**), la chute d'intensité apparaît plus nettement dès la première mesure en température (symboles (○), fig. 55b). Dans tous les cas, la seconde mesure en température permet de révéler la transition encore plus nettement. Ce type de comportement a été obtenu de manière reproductible à partir de différentes synthèses au cours de ce travail de thèse.

La transition à 50 K obtenue sur ces échantillons semble similaire à celle observée par C. Coulon *et al.* sur deux monocristaux de KC_{60} (fig. 7).^[45] Ces mesures ont d'ailleurs montré une certaine disparité entre les monocristaux. Ainsi, la chute d'intensité du signal RPE à 50 K est obtenue de manière systématique, mais seulement un des deux monocristaux décrits voit son intensité RPE chuter quasiment à zéro en dessous de 50 K (symboles (●), fig. 7). L'intensité du signal RPE de l'autre monocristal ne chute pas à zéro à basse température (symboles (○), fig. 7).^[60] Le résultat que nous obtenons sur poudre est comparable à ce dernier.

Pour améliorer la comparaison avec les mesures sur monocristal, on a cherché à obtenir les spectres de la raie intrinsèque à basse température pour déduire l'évolution de ses caractéristiques. Comme la largeur des raies extrinsèques est constante avec la température, il est possible d'utiliser les spectres obtenus à très basse température lors de la seconde mesure (qui ne fait intervenir que la ou les raies extrinsèques, figures 53a et 53b) et d'ajuster la hauteur de celles-ci pour simuler leur contribution à toute température. A une bonne approximation, cela permet, après soustraction des raies fines ainsi simulées, d'obtenir les spectres de la raie intrinsèque lors de la première et de la seconde série de mesures. Les figures 56a et b donnent l'exemple de l'échantillon **I**.

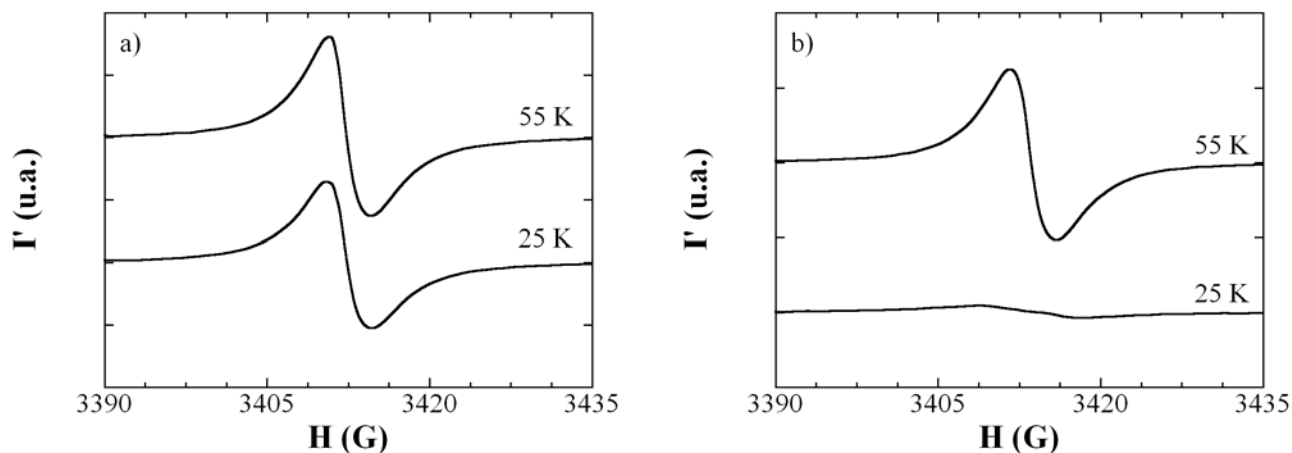


Figure 56 : Evolution des spectres RPE soustraits de la raie extrinsèque à basse température pour a) la première mesure et b) la seconde mesure en température au-dessus et en dessous de 50 K de l'échantillon I.

A la précision de ce dépouillement, l'intensité des spectres RPE mesurée lors de la première descente en température diminue légèrement en dessous de 50 K mais sans s'annuler (symboles (○), fig. 57a). La largeur de raie reste constante avec la température (symboles (○), fig. 57b). Par contre, lors de la seconde mesure en température, l'intensité de la raie intrinsèque devient quasiment nulle (symboles (●), fig. 57a). Dans le même temps, la largeur de raie augmente rapidement en dessous de 50 K (symboles (●), fig. 57b).¹ Après ce dépouillement, il est donc possible de comparer les résultats obtenus à ceux publiés par C. Coulon *et al.* sur un monocristal de KC_{60} .^[45]

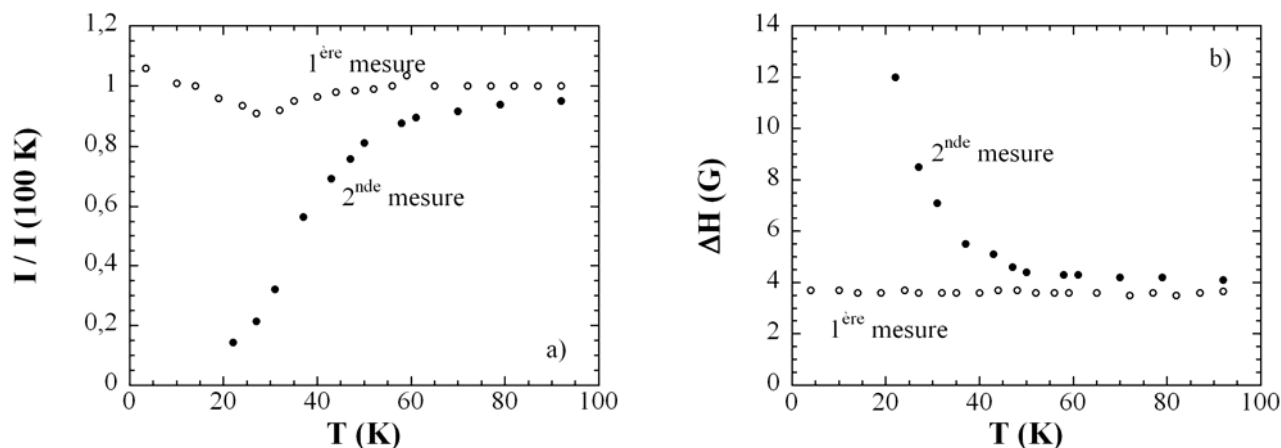


Figure 57 : Evolution de a) l'intensité du signal RPE et b) la largeur de raie en fonction de la température pour la première et la seconde mesure en température de l'échantillon I.

Un résultat du même type est obtenu pour l'échantillon II. La figure 58a résume les résultats obtenus à la seconde mesure. Elle montre que l'échantillon II (□) présente une chute d'intensité comparable à celle sur monocristal (●). L'échantillon I (○) présente lui une chute d'intensité légèrement moins brusque. La figure 58b met en évidence que, comme les mesures sur monocristal, la largeur de raie de l'échantillon polycristallin augmente fortement après la transition.

¹ A basse température, la raie fine est le signal majoritaire, et il est difficile d'estimer précisément la raie principale, c'est pour cette raison qu'en dessous de 20 K, il n'y a pas de points de mesure pour la seconde mesure en température.

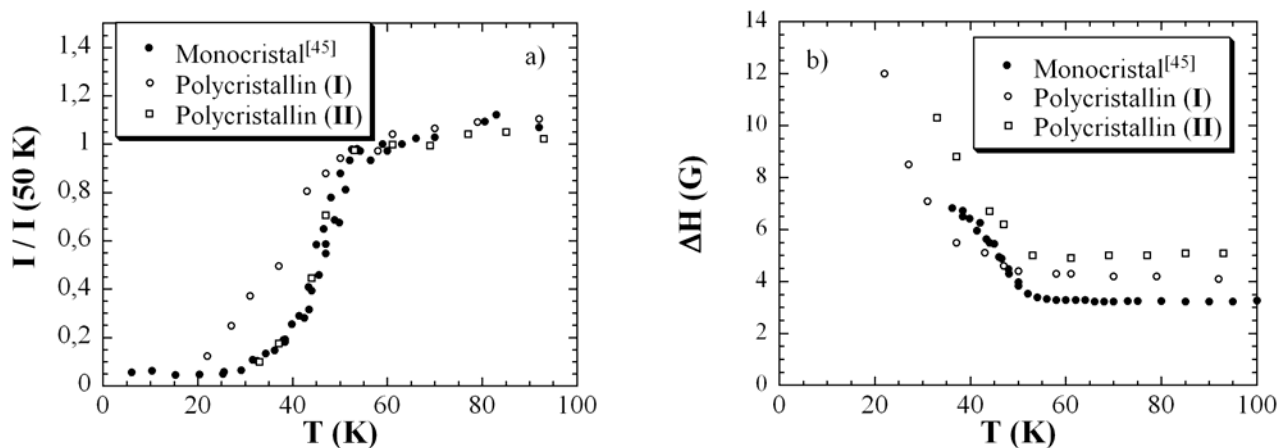


Figure 58 : Comparaison de l'évolution a) de l'intensité du signal RPE et b) de la largeur de raie en fonction de la température des mesures sur un monocristal de KC_{60} selon la référence [45] et les mesures obtenues à partir des échantillons I et II.

Ces figures montrent que nous avons réussi à obtenir pour un des deux échantillons polycristallins des caractéristiques identiques à celles obtenues sur des monocristaux de KC_{60} synthétisés par J. Hone.^[45]

III.2.2.2 Influence de l'argon

Pour compléter cette étude, on s'est interrogé sur l'origine des données précédentes, et notamment sur le fait qu'une seconde descente en température était nécessaire pour améliorer la transition à 50 K. Pour cela, deux échantillons, qui présentaient au préalable la transition à 50 K en RPE, ont été introduits dans la boîte à gants. Le premier échantillon est placé dans un tube RPE ouvert et l'autre dans un tube scellé, ce dernier jouant le rôle de référence. Après 30 minutes dans la boîte à gants, les échantillons sont remesurés.

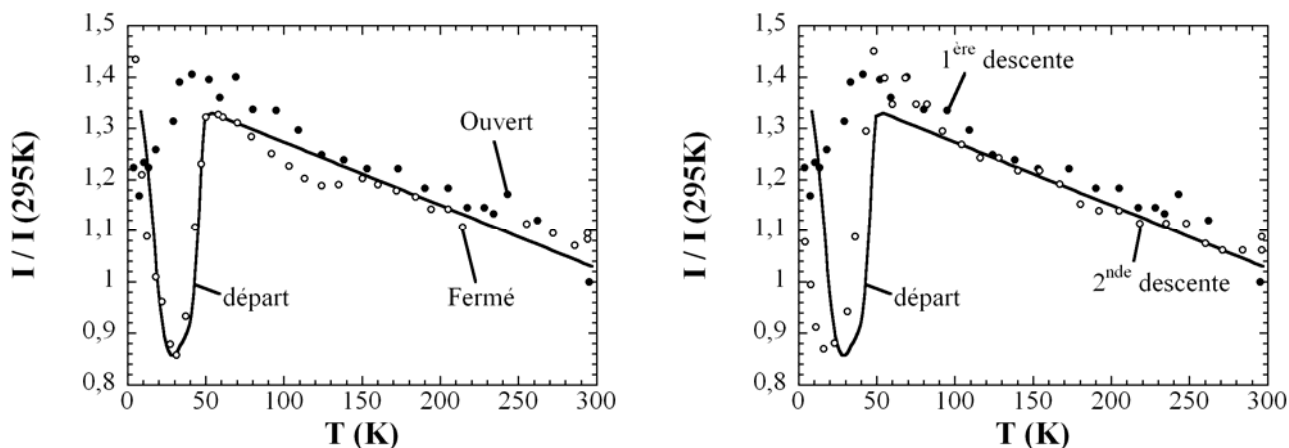


Figure 59 : Evolution de l'intensité normalisée du signal RPE en fonction de la température a) de deux échantillons possédant préalablement la chute d'intensité à 50 K puis stockés dans la boîte à gants, l'un dans un tube ouvert et l'autre dans un tube fermé, et b) première et seconde série de mesures en température pour l'échantillon ouvert dans la boîte à gants. La ligne continue représente l'évolution de l'intensité avant le stockage dans la boîte à gants.

L'échantillon de référence présente toujours la même chute d'intensité RPE à 50 K (symboles (\circ), figure 59a), alors que celui ouvert dans la boîte à gants présente au plus une faible anomalie vers 30 K (symboles (\bullet), figure 59a).¹ Lorsque ce dernier est remesuré lors d'une seconde mesure en température, on régénère la chute d'intensité à 50 K (symboles (\circ), figure 59b) que l'on avait au départ (ligne continue, fig. 59b). Le seul traitement imposé à cet échantillon étant la mise sous atmosphère d'argon à température ambiante, ces

¹ On notera que l'ordonnée des figures 59a, b, et 60 ne part pas de zéro pour des raisons de lisibilité.

différentes mesures suggèrent que l'argon joue un rôle clé sur les propriétés basse température des échantillons. A l'appui de cette remarque, on notera que la transition à 50 K peut être aussi obtenue de manière significative dès la première descente en température, si l'échantillon est pompé dans un tube RPE sous vide dynamique à température ambiante pendant 2 h après son passage dans la boîte à gants^I (fig. 60).

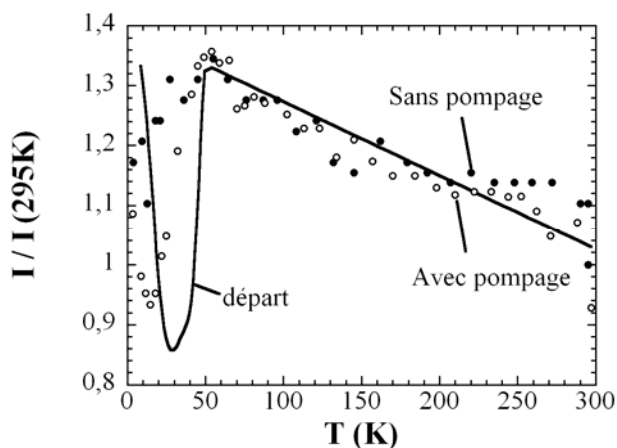


Figure 60 : Evolution de l'intensité normalisée du signal RPE en fonction de la température d'un échantillon mis sous atmosphère d'argon puis mesuré directement et d'un échantillon pompé sous vide dynamique pendant 2h à température ambiante.

Ces différentes mesures montrent que la partie haute température de la susceptibilité magnétique reste inchangée, les différences ne portant que sur la partie basse température. Cela suggère un rôle subtil de l'argon qui perturbe essentiellement les propriétés magnétiques en dessous de 50 K. Une hypothèse raisonnable serait que l'argon s'insère dans la structure pour perturber la transition de phase observée à basse température et que l'on puisse l'enlever grâce au pompage ou par la technique de la double mesure.

III.2.2.3 Susceptibilité magnétique

Contrairement aux caractérisations précédentes, les mesures faites au magnétomètre montrent une différence entre les différents conditionnements (poudre – pastille). La figure 61 montre que la principale différence entre ceux-ci réside dans la valeur absolue de la susceptibilité magnétique.^{II}

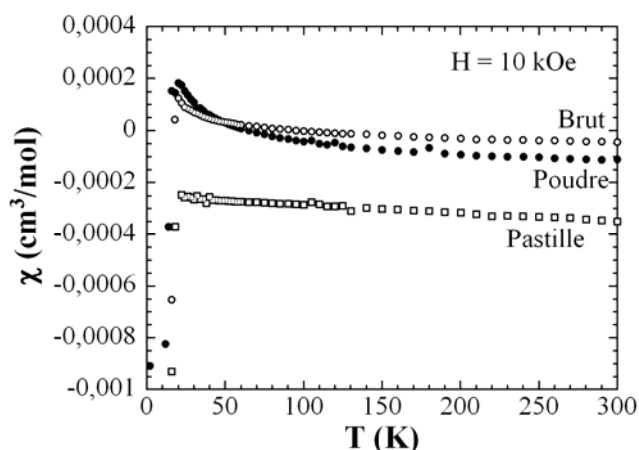


Figure 61 : Comparaison de l'évolution de la susceptibilité magnétique totale pour trois échantillons (brut, descente à 1K/min en poudre et en pastille) à 10 kOe.

^I la pression résiduelle est au bout de 2 h de l'ordre de 10^{-4} mbar.

^{II} Cet écart selon le conditionnement lors du recuit a été observé de manière reproductible sur différents échantillons.

Comme celle-ci varie peu d'un échantillon à l'autre au-dessus de 100 K, on peut en conclure que la partie paramagnétique des échantillons est similaire. La remontée à basse température ainsi que la chute de susceptibilité à 20 K sont respectivement dues à une remontée de Curie (raies extrinsèques) et à l'existence d'une petite quantité de phase supraconductrice K_3C_{60} dans l'échantillon. La différence de valeur absolue semble donc porter principalement sur la valeur de la susceptibilité diamagnétique.

Les échantillons mesurés au magnétomètre sont traditionnellement placés dans un sac, lequel est scellé dans la boîte à gants, donc en présence d'argon. Comme nous l'avons observé pour les mesures RPE, on peut penser que l'argon perturbe les données mesurées. Pour éviter l'influence supposée de l'argon, quelques échantillons ont été conditionnés dans un tube en quartz précédemment utilisé pour la mesure RPE.¹ La forme du tube a été légèrement modifiée pour permettre un meilleur centrage de la mesure au magnétomètre.

La figure 62 montre qu'il n'existe pas de réelle différence, au-dessus de 20 K, entre la mesure d'un échantillon dans un tube ou dans un sac même après plusieurs mesures en température. La chute de susceptibilité à 19 K est due à une petite quantité de phase supraconductrice K_3C_{60} . Cette chute est en partie masquée par une plus forte remontée de Curie sur l'échantillon mesuré dans un tube. Quel que soit le support utilisé, les échantillons ne présentent pas d'anomalie à 50 K.

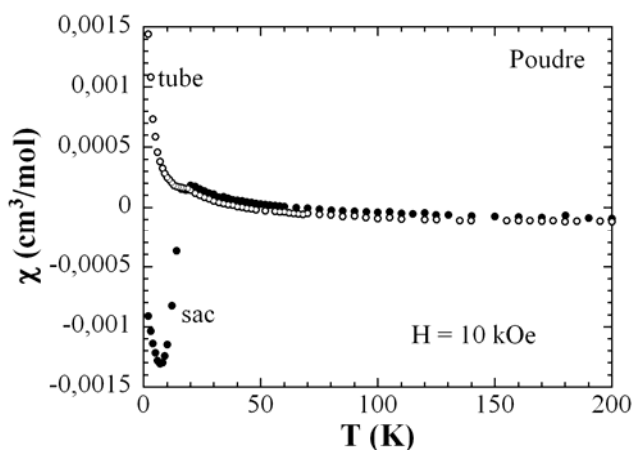


Figure 62 : Evolution de la susceptibilité totale d'un échantillon mesuré dans un tube et dans un sac.

On peut donc conclure que la susceptibilité mesurée à l'aide du magnétomètre ne se superpose donc pas à celle obtenue par la RPE en dessous de 50 K. Un résultat similaire a déjà été observé sur le RbC_{60} .^[40] Pour expliquer cette différence, un ordre antiferromagnétique à courte distance avait été invoqué (un désordre à l'échelle atomique empêchant l'apparition d'un ordre à longue distance, cf. I.3). Le résultat que nous obtenons pour K_3C_{60} suggère une explication du même type.

III.2.3 Traitement des échantillons au toluène

Plusieurs auteurs ont noté qu'une façon « d'isoler »^{II} la phase orthorhombique d'un échantillon présentant des phases minoritaires est de l'oxyder à l'air (pour éliminer la phase supraconductrice K_3C_{60}) puis

^I Les échantillons présentaient alors la transition de phase à 50 K.

^{II} En fait, il s'agit plutôt d'isoler le comportement paramagnétique de la phase. Ainsi, nous avons vu que K_3C_{60} exposé à l'air conduit à la formation d'une phase majoritairement diamagnétique mais pas nécessairement entièrement soluble dans le toluène.

d'utiliser des solvants (principalement du toluène) pour éliminer certaines phases minoritaires (essentiellement le C_{60} en excès).^[25] Notre stratégie a été ici de traiter, après le recuit, les échantillons dans le toluène.

Pour ce traitement, les échantillons sont placés dans du toluène. Ce dernier devient alors violet, cette coloration est traditionnellement attribuée à la dissolution du C_{60} . Le toluène est ensuite remplacé toutes les 24 h pour un nouveau traitement. Suivant les échantillons, il faut entre 4 et 6 traitements pour que le toluène reste incolore pendant 24 h. La majorité du toluène est alors enlevé et l'échantillon est séché en laissant la petite quantité de toluène restant s'évaporer.

III.2.3.1 Mesures d'aimantation

La mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique montre que l'échantillon est devenu plus diamagnétique (fig. 63a et b).

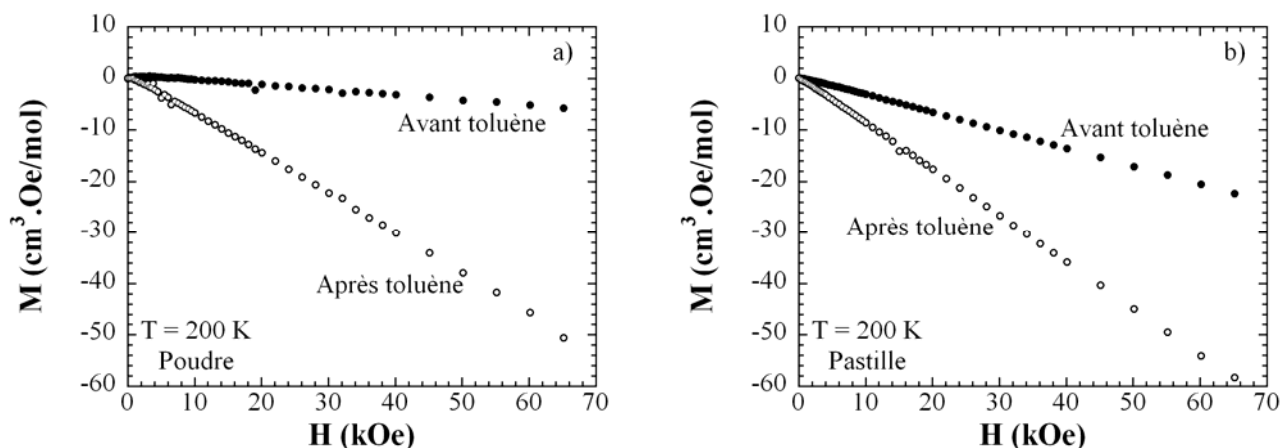


Figure 63 : Evolution de l'aimantation totale à 200 K en fonction du champ magnétique avant et après le lavage au toluène pour un échantillon a) poudre et b) pastille.

La valeur de la susceptibilité est de l'ordre de $-0,00085 \text{ cm}^3/\text{mol}$, soit $-1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, qui est deux fois grande que la valeur attendue ($-0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$). Ce résultat est surprenant dans la mesure où le toluène est supposé dissoudre essentiellement du C_{60} neutre, diamagnétique. Nous avons cependant obtenu ce résultat de manière reproductible.

III.2.3.2 RPE

Les figures 64a et b montrent les spectres RPE à différentes températures d'un échantillon de type **II** (présentant deux raies fines), avant et après son traitement au toluène. Ces figures mettent en évidence que la raie extrinsèque centrée à $g = 2,0013$ est plus faible après le traitement.

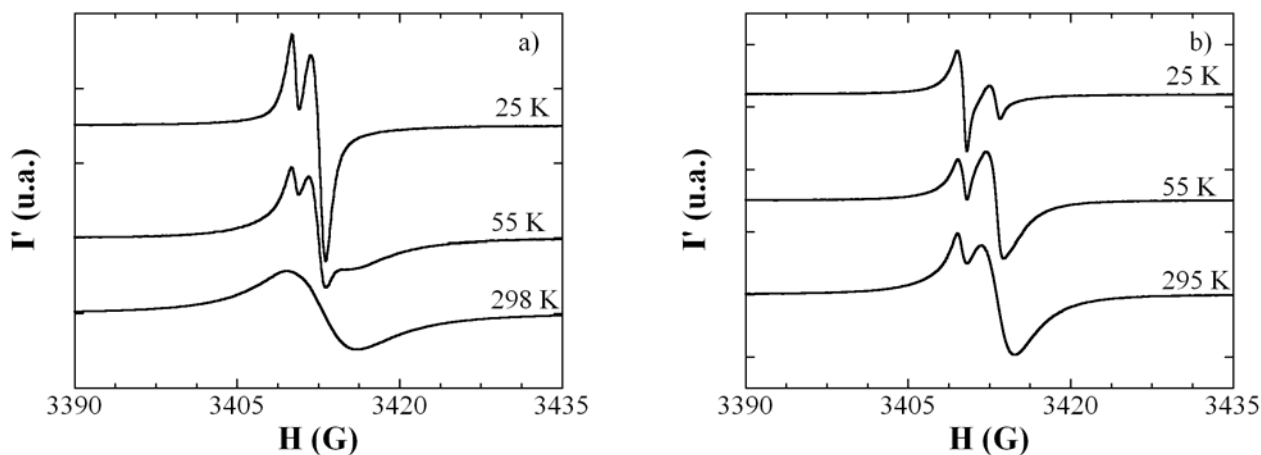


Figure 64 : Comparaison des spectres RPE à 295 et 20 K d'un échantillon **II** a) avant et b) après son traitement au toluène.

Les spectres RPE à température ambiante (fig. 64b) montrent que la raie intrinsèque est plus fine après le traitement au toluène (4 G contre 6 G) et reste centrée à $g = 2,0006$. La variation de l'intensité RPE en fonction de la température montre que la chute est aussi marquée pour l'échantillon traité que sur l'échantillon non traité (fig. 65). Le traitement au toluène permet simplement d'observer la transition plus facilement, la remontée de Curie étant moins importante, et ce, dès la première descente en température.

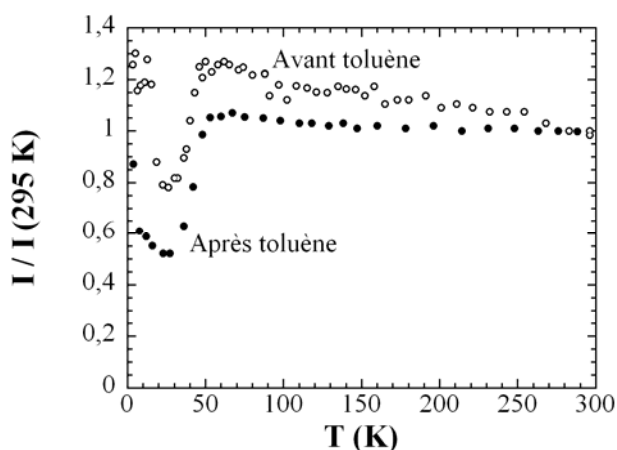
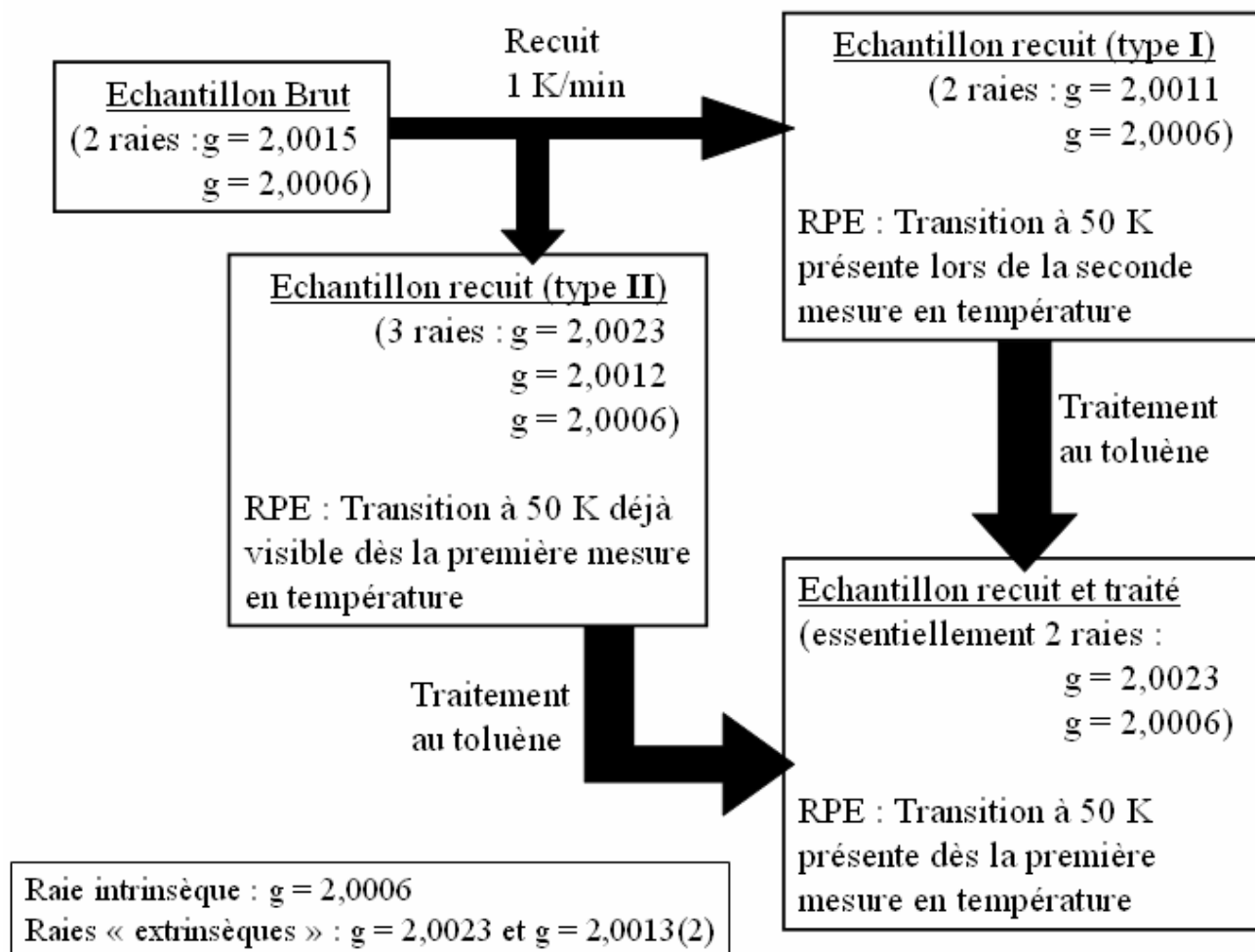


Figure 65 : Comparaison de l'intensité du spectre RPE en fonction de la température pour un même échantillon avant et après son traitement au toluène.

III.3 Un premier bilan

Le schéma ci – dessous résume l’essentiel des résultats obtenus.



Partant d’un échantillon brut, qui ne présente pas d’anomalie de susceptibilité RPE à 50 K, un recuit sous forme de poudre ou de pastille permet d’obtenir un échantillon qui présente plus ou moins clairement cette anomalie. De manière générale, l’anomalie est plus claire à la seconde mesure en température. L’effet observé à la première descente est plus marqué pour les échantillons qui présentent au départ deux raies fines (échantillon de type II). L’anomalie observée est atténuée si l’échantillon est placé en présence d’argon à température ambiante mais la transition redevient présente après un pompage. En affaiblissant une des raies fines, le traitement au toluène permet de mieux visualiser à transition à 50 K. L’ensemble de ces résultats sera rediscuté dans les conclusions et perspectives, à la fin de ce chapitre.

IV. Un comportement atypique

Au cours des études menées pendant ces trois années de thèse, une synthèse de KC₆₀ a conduit à un comportement magnétique atypique (elle sera par la suite notée « KC₆₀ A »). Même si ce comportement n’a été observé sur aucune autre synthèse, il nous a semblé important de dédier une partie de ce chapitre à ces résultats spectaculaires.

IV.1 Premières caractérisations

Les différentes mesures, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, analyse enthalpique différentielle, RPE et magnétomètre, montrent que les caractéristiques de la phase majoritaire présente dans les échantillons bruts issus de la synthèse « $KC_{60} A$ » sont en tout point similaires à celles déjà présentées (cf. II).

Le comportement atypique n'apparaît en fait qu'après avoir recuit un échantillon sous forme de pastille. Dans la suite de ce paragraphe, tous les résultats présentés proviennent d'échantillons recuits de cette manière. A nouveau, les mesures RPE montrent l'existence de deux types d'échantillons possédant une ou deux raies fines. Nous les avons déjà notées respectivement **I** et **II** (cf. III.2.2). La discussion faite à partir des spectres RPE reste valable puisque la transition à 50 K est nettement obtenue dès la première descente en température pour un échantillon de type **II**, alors qu'il faut effectuer une seconde descente en température pour observer clairement la transition pour un échantillon de type **I**. Comme la majeure partie des caractérisations ne montre aucune différence avec les données déjà présentées, nous nous focaliserons dans ce paragraphe uniquement sur les caractéristiques qui montrent le caractère atypique de la synthèse « $KC_{60} A$ ».

IV.2 Mesures d'aimantation

Le comportement atypique est observé à basse température. Il est présent lorsqu'un échantillon issu de la synthèse « $KC_{60} A$ » est recuit sous forme de pastille à 1 K/min depuis 473 K jusqu'à 298 K. La figure 66 montre l'évolution de la susceptibilité totale en fonction de la température, d'un échantillon recuit en poudre ou en pastille à 1 K/min. La chute de susceptibilité en dessous de 19 K correspond à la présence d'une petite quantité de phase supraconductrice (K_3C_{60}).

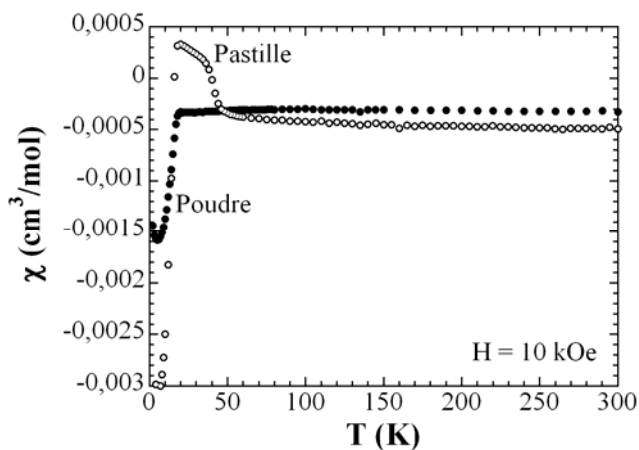


Figure 66 : Comparaison de la susceptibilité totale en fonction de la température de deux échantillons recuits à 1 K/min en poudre et en pastille.

Les mesures en mode « Zero Field Cooled » et « Field Cooled »¹ mettent en avant les principales différences qui existent en fonction de l'état de l'échantillon lors du recuit (figures 67a et b). L'échantillon recuit en poudre ne présente pas d'anomalie vers 45 K. La chute de susceptibilité en dessous de 20 K est due à la présence d'une

¹ « Zero Field Cooled », noté par la suite ZFC, consiste à refroidir un échantillon sans champ magnétique jusqu'à la plus basse température (généralement 1,8 K), d'appliquer un champ magnétique petit (typiquement quelques dizaines de gauss), puis de mesurer l'échantillon en remontant en température sous champ. « Field Cooled », noté par la suite FC, consiste à mesurer un échantillon sous champ en descendant en température.

petite quantité de K_3C_{60} . Celle-ci est plus accentuée sur la mesure ZFC. Cette différence entre les mesures ZFC et FC est généralement observée pour les supraconducteurs de type II. On retrouve ces traces dans l'échantillon recuit en pastille mais il existe un comportement supplémentaire vers 45 K. Dans ce cas, la différence entre les mesures ZFC et FC est typique de l'existence d'une cinétique lente de l'aimantation à basse température.

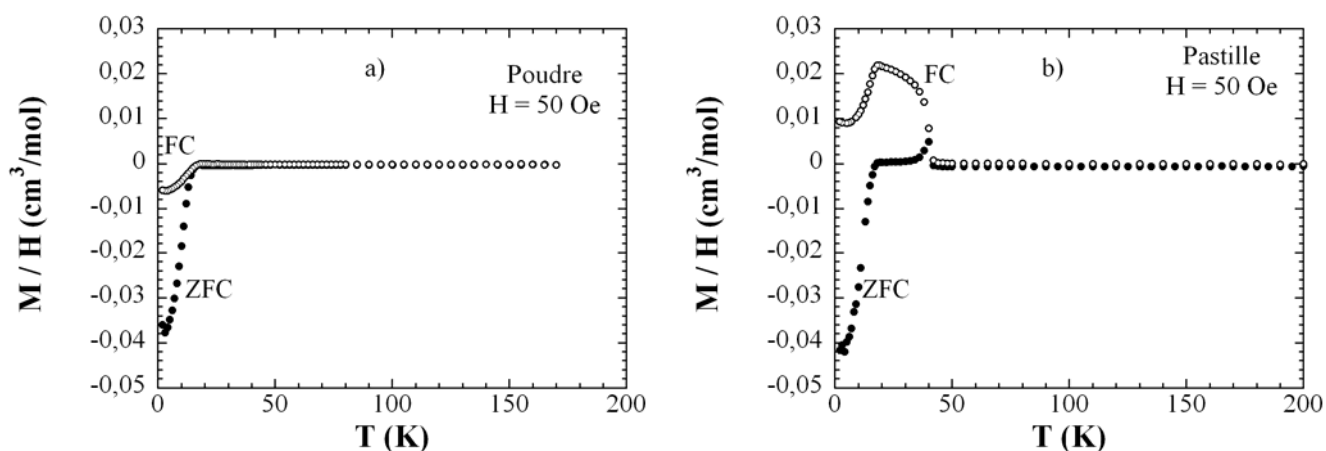


Figure 67 : Evolution de l'aimantation totale normalisée au champ magnétique en mode ZFC (symboles ●) – FC (symboles ○) d'un échantillon recuit en a) poudre et b) pastille en fonction de la température.

Cette cinétique peut être liée à une transition structurale ou à une transition magnétique. Dans le premier cas on s'attend à ce que la vitesse de refroidissement soit un paramètre important. Dans le second cas, seul le fait de refroidir l'échantillon en champ nul est essentiel. On constate expérimentalement que l'allure de la courbe mesurée en mode ZFC n'est pas sensible à la vitesse de descente en température (1 ou 10 K/min). Cela suggère que cette transition soit d'origine magnétique.

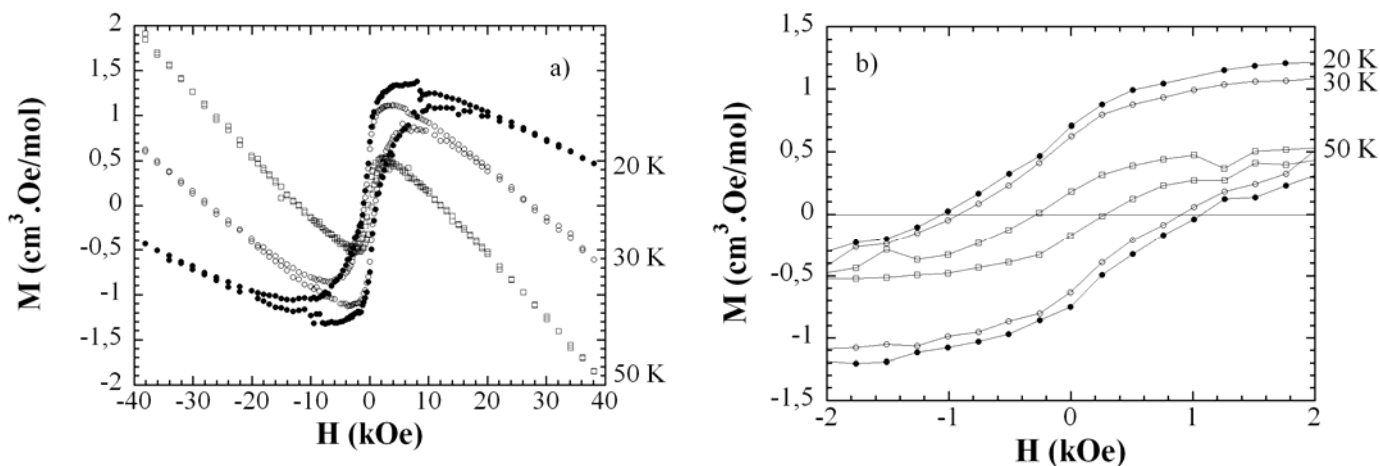


Figure 68 : a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique de l'échantillon atypique à différentes températures ; b) Zoom de la partie bas champ des courbes d'aimantations présentées à la figure 68a.

La figure 68 montre des courbes d'aimantation mesurées à différentes températures. Même si l'allure générale de ces courbes reste similaire, on constate que certaines grandeurs évoluent. Ces grandeurs sont la pente à haut champ, l'aimantation à saturation et la largeur du cycle d'hystérèse. L'aimantation à saturation (M_{sat}) est obtenue en soustrayant la partie linéaire à haut champ pour déterminer la valeur à saturation de la composante de l'aimantation qui varie de manière non linéaire avec le champ magnétique (fig. 69). Comme pour les courbes présentées au paragraphe II.5.2.1, l'aimantation, en unité μ_B , est rapportée à une mole d'échantillon.

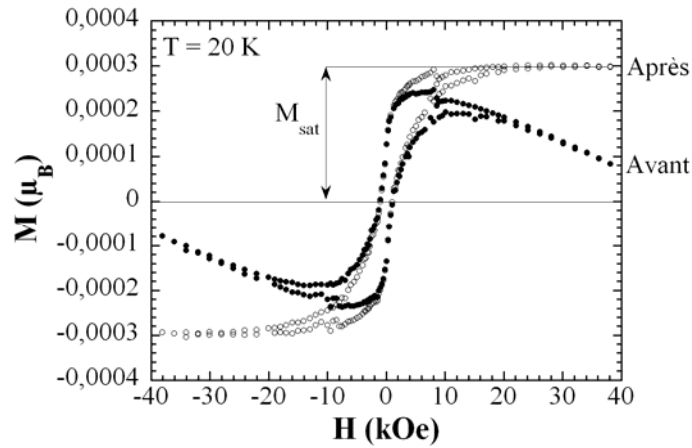


Figure 69 : Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique avant et après soustraction de la pente à haut champ.

A partir de ces soustractions, on obtient les variations de la pente à haut champ ainsi que de l'aimantation à saturation de la partie non linéaire en fonction de la température (figures 70a et b). Enfin, la largeur du cycle d'hystérèse est déduite à partir des courbes d'aimantation traitées.

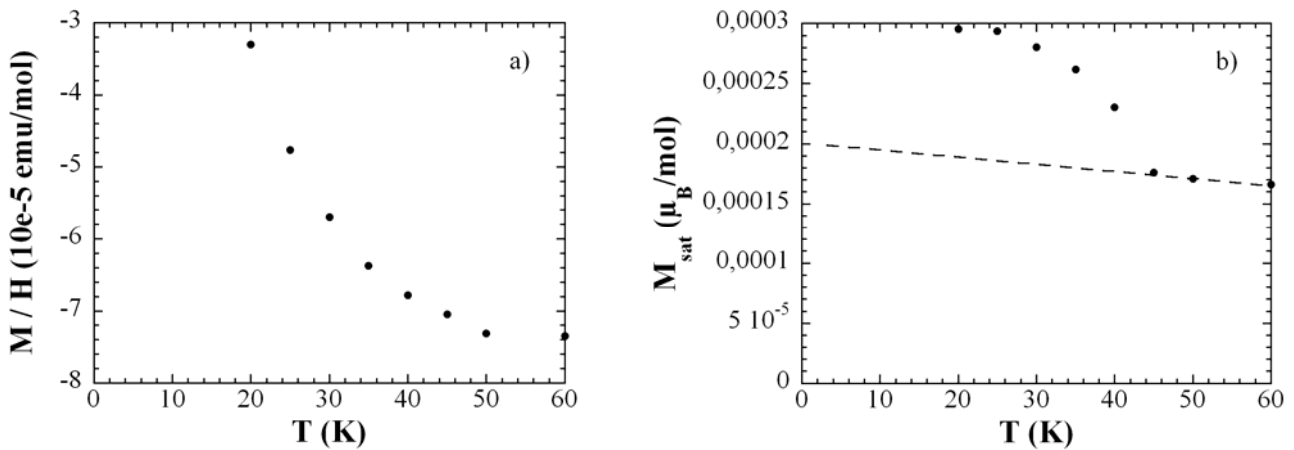


Figure 70 : Evolution de a) la partie linéaire à au champ des courbes d'aimantation et b) de l'aimantation à saturation (M_{sat}) en fonction de la température.

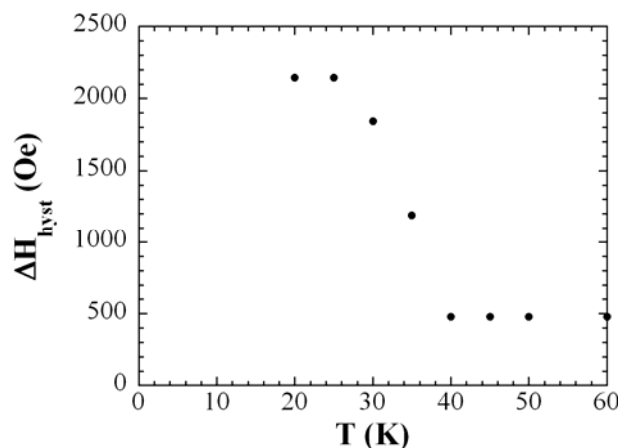


Figure 71 : Evolution de la largeur du cycle d'hystérèse en fonction de la température.

Alors que l'aimantation à saturation de la partie non linéaire et la largeur du cycle d'hystérèse ne présentent pas d'anomalie vers 40 K dans tous les autres échantillons (cf. II.5.2.1), on observe ici des brusques variations de ces mêmes caractéristiques (figures 70a, b et 71). Il faut donc admettre ici l'existence d'une transition de phase magnétique vers 40 K. Cette gamme de température ne correspond à aucune transition magnétique connue d'une

impureté susceptible d'être incorporée par accident dans l'échantillon. De plus, ce comportement atypique n'apparaît qu'après le recuit et le risque d'introduction d'impuretés magnétiques dans cette dernière phase de la synthèse est faible. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc la présence dans l'échantillon d'une phase de C_{60} qui présente un ordre magnétique en dessous de 40 K. Il s'agit certainement d'une phase minoritaire puisque les premières caractérisations (diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie Raman, analyse enthalpique différentielle) ne révèlent rien d'inhabituel. Pour obtenir des informations concernant cette phase minoritaire, il faut soustraire du signal total la contribution des autres phases. La figure 70a montre que la partie linéaire à haut champ ne montre pas d'anomalie claire vers 40 K. Il est donc difficile d'extraire la contribution à haut champ de la phase minoritaire. La saturation est différente à bas champ : la figure 44 montre que, dans les autres échantillons, M_{sat} ne varie pas de manière importante entre 20 et 50 K. Il est donc logique d'extrapoler le résultat obtenu au dessus de 40 K (ligne pointillée sur la figure 70b) pour déduire la contribution à M_{sat} de la phase minoritaire qui nous intéresse. On obtient alors une contribution de l'ordre de $10^{-4} \mu_B/\text{mol}$ à 20 K. Dans l'hypothèse où cette phase minoritaire est à 100 % constituée de spins 1/2 orientés parallèlement (phase ferromagnétique) la valeur ci-dessus donne sa fraction molaire ($x \approx 10^{-4}$). On peut cependant aussi envisager de petits domaines aimantés dispersés dans une phase qui ne présente pas d'aimantation spontanée. Ce genre de situation a été décrit dans plusieurs matériaux inorganiques^[61] et donne un comportement magnétique qui rappelle celui que nous observons.^[62]

IV.3 Solubilité, Stabilité et réactivité de la phase magnétique

Par analogie avec l'étude décrite pour tous les autres échantillons, on a testé si le comportement atypique que nous venons de décrire était modifié par un traitement au toluène, des trempes thermiques et s'il était sensible à l'air à différentes températures. Ces différents essais ont été réalisés sur un échantillon pastillé.

IV.3.1 Solubilité □ Traitement au toluène

Dans un premier temps, on a testé l'influence d'un traitement au toluène. Comme au paragraphe III.2.3, les échantillons sont placés dans du toluène. Il est nécessaire de faire entre 4 et 6 traitements pour que le toluène reste incolore pendant 24 h. L'ensemble des traitements dure environ une semaine.

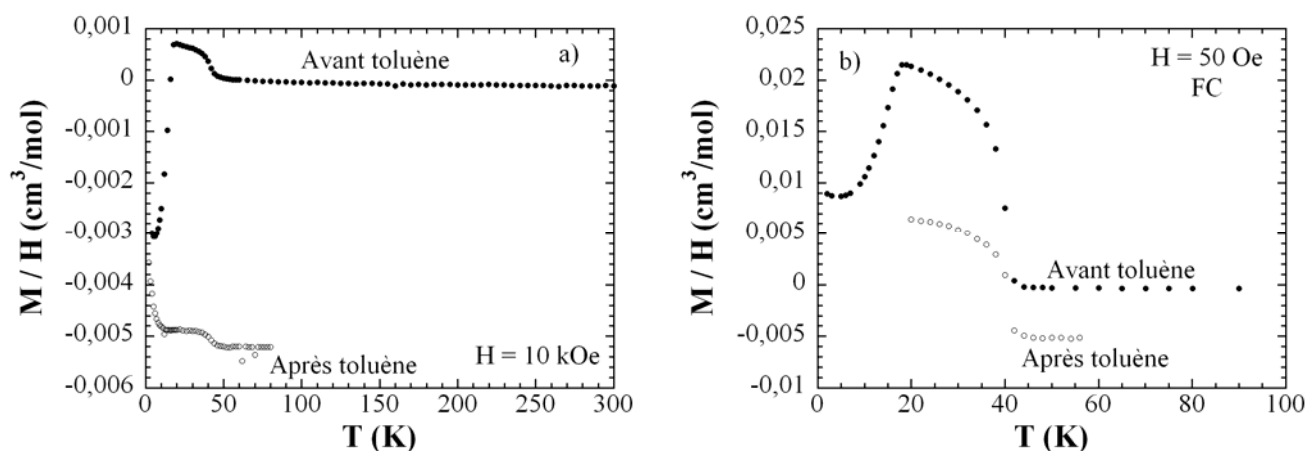


Figure 72 : Comparaison de l'évolution de la susceptibilité totale en fonction de la température entre un échantillon descendu à 1 K/min avant et après son traitement au toluène. Les mesures ont été faites à a) 10 kOe et b) 50 Oe en FC.

Les figures 72a et b montrent que la transition magnétique observée à 40 K existe toujours. On peut cependant noter que l'anomalie associée semble avoir été divisée par un facteur 2. Il est cependant difficile de conclure à

une dégradation de la phase minoritaire associée au comportement atypique : seule une partie de l'échantillon initial a pu être récupérée pour la mesure après le traitement au toluène et, si la phase minoritaire est répartie de manière hétérogène dans l'échantillon, il est difficile de comparer quantitativement les courbes avant et après le traitement. En tout état de cause, si une dégradation existe due au traitement au toluène, celle-ci doit être relativement lente.

IV.3.2 Traitements thermiques

En effectuant des traitements thermiques, nous avons cherché à déterminer le domaine de température de stabilité de la phase minoritaire. Pour cela, un échantillon est chauffé à l'abri de l'air pendant 30 minutes à différentes températures (523 et 573 K) dans un tube au préalable modifié (cf. III.2.2.3). Il est ensuite trempé dans un bain thermostaté à 298 K puis laissé à cette température pendant 15 minutes. L'échantillon est ensuite mesuré au magnétomètre.

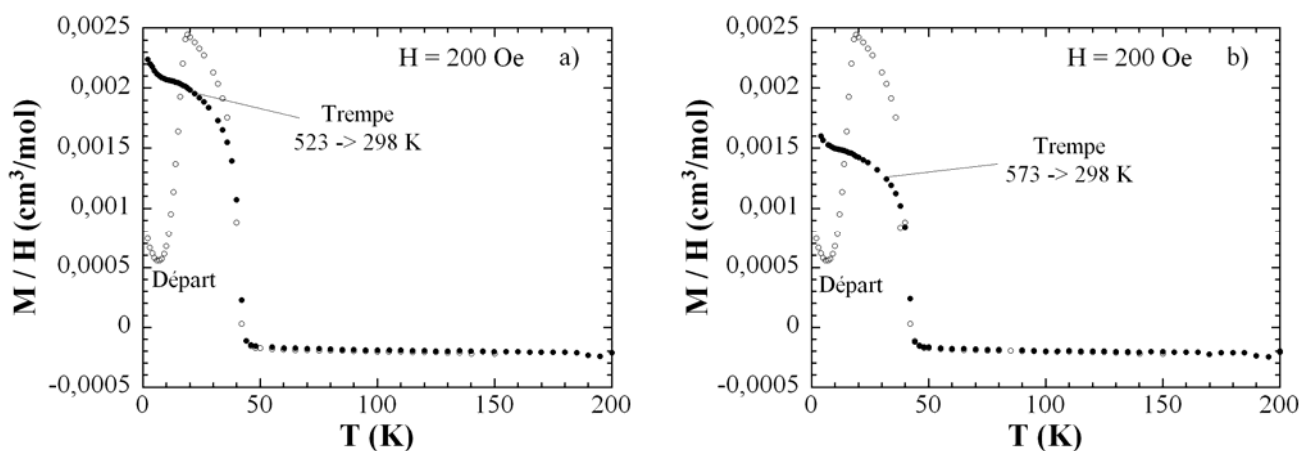


Figure 73 : Evolution de la susceptibilité magnétique totale en fonction de la température pour différents traitements thermiques sur l'échantillon atypique (les symboles (○) représentent la mesure avant la traitement thermique, les symboles (●) représentent la mesure après le traitement thermique).

Les figures 73a et b montrent la comparaison des mesures d'aimantation en fonction de la température avant et après les différents trempes depuis 523 K (250°C) et 573 K (300°C). Ces mesures semblent indiquer qu'une trempée en température depuis 523 K a peu d'influence sur le comportement atypique observé (fig. 73a). Par contre, on peut noter que la chute d'aimantation à 19 K (due à la phase supraconductrice K_3C_{60}) a disparu. La trempée en température depuis 573 K semble avoir un effet plus important, puisque qu'environ 1/3 de la phase magnétique a été supprimée (fig. 73b).

Un recuit en température à 1 K/min après ces traitements ne change pas le résultat. Ces trempées en température semblent donc avoir un caractère irréversible.

IV.3.3 Stabilité à l'oxygène

Par analogie avec ce qui a été observé pour les phases métastables et pour la phase cubique en présence d'oxygène (cf. II.2) on a étudié l'effet de l'oxygène sur le comportement atypique. Deux expériences ont donc été effectuées. La première a consisté à mettre un échantillon en contact avec l'air à température ambiante pendant 2 h (fig. 74). La seconde expérience a consisté à chauffer un échantillon à 473 K puis de le laisser à cette température pendant 2 h en présence d'air. L'échantillon est ensuite refroidi en quelques minutes (fig. 75).

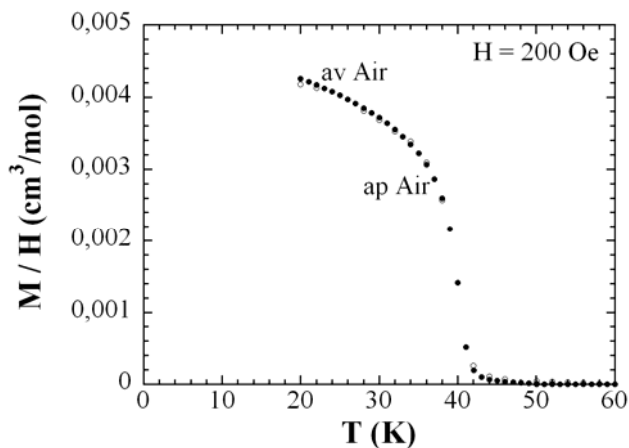


Figure 74 : Comparaison de l'aimantation totale en fonction de la température entre un échantillon avant et après sa mise en contact avec l'air à température ambiante.

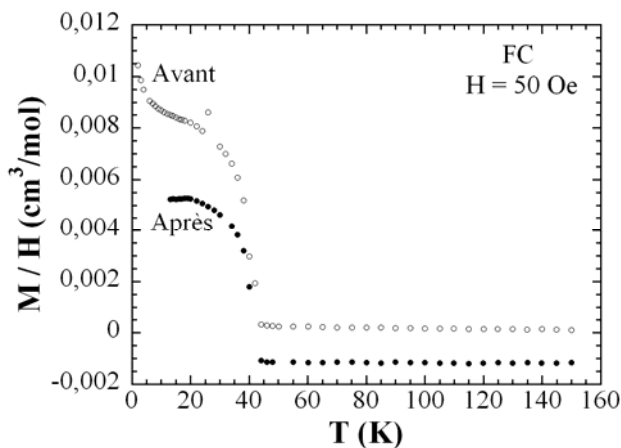


Figure 75 : Comparaison de la susceptibilité en fonction de la température entre un échantillon avant et après sa mise en contact avec l'air à 473 K.

Dans le cas d'un échantillon traditionnel, ce temps de 2 h à 473 K est normalement suffisant pour faire disparaître environ 90% du signal paramagnétique et rendre l'échantillon diamagnétique car celui-ci se trouve alors dans la phase cubique sensible à l'air (cf. II.2).

La figure 74 montre clairement que la partie de l'échantillon qui présente le comportement atypique est toujours présente. Cela reste vrai même après un mois en contact avec l'air. Par contre, la figure 75 montre que l'échantillon est devenu plus diamagnétique. De fait, la majorité de l'échantillon a réagi avec l'oxygène, comme c'était le cas pour un échantillon traditionnel (cf. II.2).

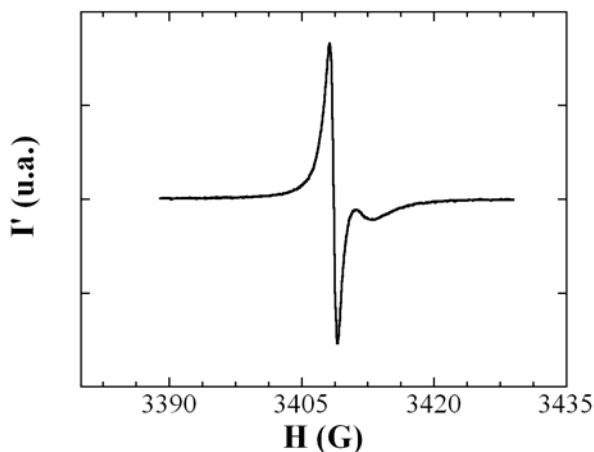


Figure 76 : Spectre RPE obtenu à température ambiante pour un échantillon atypique resté 2 h à 473 K en contact avec l'air.

Comme le montre la figure 76, le spectre RPE obtenu après ce traitement thermique est essentiellement constitué d'une raie fine de largeur de raie de 1,5 G et centrée à $g = 2,0023$, qui rappelle le signal obtenu après action de l'oxygène sur la phase cubique (cf. figure 10), c'est le seul signal visible quelle que soit la température. Ainsi, si un signal paramagnétique est associé à la partie atypique de l'échantillon, nous n'avons pas pu le détecter en RPE. Cependant la contribution atypique au signal magnétique est toujours présente lors des mesures d'aimantation. Les caractéristiques obtenues (largeur du cycle d'hystérèse, forme de la courbe M/H) restent inchangées après la mise en contact avec l'air à 473 K. Il est à nouveau difficile d'analyser quantitativement l'affaiblissement de l'anomalie de susceptibilité (fig. 75). Cette expérience permet cependant

de conclure que la composante atypique de l'échantillon est beaucoup plus stable à l'air que la phase majoritaire, ce qui la distingue du comportement obtenu pour un échantillon traditionnel.

IV.4 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous venons de présenter l'existence d'un comportement atypique. Ce dernier a uniquement été observé pour des échantillons provenant de la synthèse « $KC_{60} A$ » et recuits à 1 K/min sous forme de pastille. Les échantillons bruts ou recuits sous forme de poudre présentent, quant à eux, les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les échantillons présentés dans les paragraphes II et III.

Ce comportement atypique est uniquement détectable par des mesures au magnétomètre. Ceci vient probablement du fait que la phase qui possède ce comportement est très minoritaire dans les échantillons. L'étude en température de la largeur du cycle d'hystérèse et de l'aimantation à saturation montre que cette partie de l'échantillon présente une transition magnétique entre 40 et 45 K. L'anomalie observée à cette température est encore présente après un passage à 473 K puis une trempé jusqu'à température ambiante. Ce résultat contraste avec celui obtenu pour un échantillon traditionnel pour lequel ce traitement « efface » l'effet du recuit pour redonner le comportement d'un échantillon brut. De même, la transition magnétique est encore présente après une mise en contact avec l'air à 473 K. Ces deux résultats sont surprenants si la même séquence de phases : polymère – phase intermédiaire – phase cubique existe dans cet échantillon atypique. Une hypothèse, qui reste à vérifier, serait l'existence d'une nouvelle phase, stable ou peu sensible à l'air jusqu'à 473 K.

V. Conclusions et perspectives

L'objectif premier de ce travail était d'élaborer une méthode de synthèse reproductible permettant de générer la transition de phases déjà observée à 50 K sur quelques monocristaux de KC_{60} . Nous avons montré que cet objectif pouvait être atteint grâce à une descente lente des échantillons (typiquement 1 K/min) depuis la phase cubique, à 473 K. Nos échantillons polycristallins présentent alors une chute de susceptibilité RPE tout à fait comparable à celle obtenue sur les monocristaux synthétisés par J. Hone.^[45] En outre, la comparaison avec les mesures effectuées au magnétomètre montre que les susceptibilités de spin obtenues par les deux méthodes ne se superposent pas. Un résultat du même type avait été précédemment obtenu pour RbC_{60} et attribué au caractère magnétique de la transition.^[40] Dans le cas de KC_{60} , ce résultat est plus surprenant, car l'existence d'une transition structurale a été clairement établie par diffraction des rayons X.^[45] Toutefois, l'ensemble des mesures effectuées sur monocristal suggère l'existence de deux transitions de phases successives (l'une structurale à 60 – 65 K et l'autre magnétique à 50 K). Dans ce cas, la chute de susceptibilité de spin observée vers 50 K pour RbC_{60} et KC_{60} pourrait avoir une origine commune.

Au cours de cette étude, plusieurs faits marquants sont apparus. Tout d'abord, les enthalpies de transition mesurées diffèrent de manière significative des valeurs publiées. Ceci est particulièrement clair au passage entre les phases orthorhombique et intermédiaire ou intermédiaire et cubique. Ce résultat est difficilement concevable pour des phases parfaitement stoechiométriques. Par contre, une distribution d'enthalpie de transition peut exister si un faible écart à la stoechiométrie est toléré. Cet argument doit être rapproché des données RPE obtenues sur les échantillons recuits. L'existence d'une chute de susceptibilité de spin à 50 K est notablement affectée par la mise en contact de l'échantillon avec de l'argon à température ambiante. On retrouve cependant le comportement initial de l'échantillon par pompage où grâce à plusieurs descentes en température dans un tube scellé. Ces résultats suggèrent que des atomes d'argon peuvent s'insérer dans la structure où au contraire être retirés facilement de l'échantillon et que ceci affecte profondément le comportement magnétique basse température. Il est bien établi que les atomes d'argon ne s'insèrent que dans les sites octaédriques de la structure cubique du C_{60} neutre.^[15] Cependant, ce sont ces mêmes sites qui sont occupés par les atomes d'alcalins pour former A_1C_{60} . Il est donc naturel d'imaginer une compétition entre atomes d'argon et d'alcalin pour le remplissage de ces sites. Ainsi, si une faible quantité d'argon est présente dans la structure de C_{60} au début de la synthèse et que ces atomes ne sont pas chassés lors de l'insertion de l'alcalin, on aboutira nécessairement à des échantillons non stoechiométriques du type $Ar_xK_{1-x}C_{60}$. Un faible écart à la stoechiométrie pourrait alors être à l'origine des différences observées. Cet argument est cohérent avec l'existence du comportement atypique qui pourrait correspondre à une stoechiométrie particulière. Il faut noter que notre méthode de synthèse qui inclue deux broyages de l'échantillon dans la boîte à gants, en présence d'argon, peut favoriser l'insertion de ce gaz dans la structure.

Cette hypothèse doit bien sûr être confirmée, par exemple par la synthèse d'échantillons présentant une quantité contrôlée d'argon inséré. Ce programme de recherche est en cours dans l'équipe. S'il s'avère que des échantillons ternaires du type $Ar_xK_{1-x}C_{60}$ existent, de nouvelles perspectives sont alors envisageables. Ainsi, on peut penser substituer les atomes d'argon par un autre gaz, par exemple l'oxygène, pour changer de manière contrôlée le degré d'oxydation du C_{60} . L'existence d'une différence notable entre échantillons notés **I** et **II** dans

ce chapitre laisse supposer que l'oxygène pourrait jouer un rôle important pour la synthèse de nouveaux matériaux.

Enfin, il serait intéressant d'étendre cet étude aux autres sels de la série : RbC_{60} et CsC_{60} qui présentent, eux aussi, des propriétés magnétiques qui restent controversées.

Bibliographie

-
- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego Academic, 1996.
- [2] « The ultimate building block for organic conductors » : L. Forro, L. Mihaly, *Rep. Prog. Phys.*, **2001**, *64*, 649.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [4] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **1990**, *347*, 354.
- [5] M. Haluska, H. Kuzmany, V. Vybornov, P. Rogl, P. Fejdl, *Appl. Phys. A*, **1993**, *56*, 161.
- [6] P.W. Stephens, L. Mihaly, P.A. Lee, R.L. Whetten, S.M. Huang, R. Kaner, F. Dieterich, K. Holczer, *Nature*, **1991**, *351*, 632.
- [7] L. Pintschovius, *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, *57*, 473.
- [8] J.E. Fisher, P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, *54*, 1725.
- [9] Pour une revue, voir : B. Sundqvist, *Adv. Phys.*, **1999**, *48*, 1.
- [10] T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Susuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Physica C*, **1991**, *185-189*, 427.
- [11] J.E. Schirber, G.H. Kwei, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, B. Morosin, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 12014.
- [12] B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dunn, T.M. Massis, J.E. Schirber, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 13611.
- [13] G. Samara, J.E. Schirber, B. Morosin, L.V. Hansen, D. Loy, A.P. Sylvester, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *67*, 3136.
- [14] G. J. Kwei, J.D. Jorgensen, J.E. Schirber, B. Morosin, *Fullerene Sci. Technol.*, **1997**, *5*, 243.
- [15] G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Moricca, C.J. Howard, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. James, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, 14794.
- [16] T. Braun, H. Rausch, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *237*, 443.
- [17] R.A. Assink, J.E. Schirber, D.A. Loy, B. Morosin, G.A. Carlson, *J. Mater. Res.*, **1992**, *7*, 2136.
- [18] J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, D. Loy, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 15552.
- [19] D.M. Poirier, D. W. Owens, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 1830.
- [20] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature*, **1994**, *370*, 636.
- [21] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F.A. Thiel, *Nature*, **1991**, *350*, 320.
- [22] K. Holczer, O. Klein, S-M Huang, R.B. Kaner, K-J Fu, R.I. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991**, *252*, 1154.
- [23] J. Winter, H. Kuzmany, *Solid Stat. Commun.*, **1992**, *84*, 935.
- [24] Q. Zhu, O. Zhou, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanow, R.M. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith III, *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 13948.

- [25] S. Pekker, L. Forro, L. Mihaly, A. Janossy, *Solid Stat. Commun.*, **1994**, *90*, 349.
- [26] A. Huq, P.W. Stephens, G. M. Bendele, R.M. Ibberson, , *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *347*, 13.
- [27] D. Koller, M.C. Martin, P.W. Stephens, L. Mihaly, S. Pekker, A. Janossy, O. Chauvet, L. Forro, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 1015.
- [28] P. Launois, R. Moret, J. Hone, A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81*, 4420.
- [29] B. Verberck, A.V. Nikolaev, K.H. Michel, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 165425-1.
- [30] B. Verberck, A.V. Nikolaev, K.H. Michel, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 165117-1.
- [31] F. R. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, O. Legeza, A. Janossy, G. Oszlanyi, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 14794.
- [32] K. Khazeni, V.H. Crespi, J. Hone, A. Zettl, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 6627.
- [33] W.Y. Zhou, S.S. Xie, L. Lu, E.S. Liu, Z. Peng, *J. Phys. Chem. Soc.*, **2000**, *61*, 1159.
- [34] K. Khazeni, J. Hone, N. G. Chopra, A. Zettl, J. Nguyen, R. Jeanloz, *Appl. Phys. A*, **1997**, *64*, 263.
- [35] O. Chauvet, L. Forro, J.R. Cooper, J.R. Mihaly, A. Jannosy, *Synth. Met.*, **1995**, *70*, 1333.
- [36] J. Robert, P. Petit, J.J. André, J.E. Fisher, *Solid State Commun.*, **1995**, *96*, 143.
- [37] V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 9448.
- [38] H. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Mizoguchi, M. Kosaka, K. Tanigaki, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, R7691.
- [39] T. Saito, Y. Akita, K. Tanaka, , *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 16091.
- [40] C. Coulon, J. Duval, C. Lavergne, A.L. Barra, A. Pénicaud, *J. Phys. IV France*, **2000**, *10*, Pr3-205.
- [41] P. Petit, J. Robert, J.E. Fisher, *Appl. Phys. A*, **1997**, *64*, 283.
- [42] B. Simovic, D. Jérôme, F. Rachdi, G. Baumgartner, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 3638.
- [43] H. Alloul, V. Brouet, E. Lafontaine, L. Malier, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 2922.
- [44] J. Hone, M.S. Fuhrer, K. Khazeni, A. Zettl, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, R8700.
- [45] C. Coulon, A. Pénicaud, R. Clérac, R. Moret, P. Launois, J. Hone, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, 4346.
- [46] G. Faigel, G. Bortel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, G. Oszlanyi, O. Chauvet, G. Baumgartner, L. Forro, P.W. Stephens, G. Mihaly, A. Janossy, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, 3199.
- [47] D.M. Poirier, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 10959.
- [48] J. Winter, H. Kuzmany, *Carbon*, **1998**, *36*, 599.
- [49] L. Granasy, S. Pekker, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **1996**, *53*, 5059.
- [50] L. Granasy, S. Pekker, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11865.
- [51] Q. Zhu, D.E. Cox, J.E. Fisher, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 3966.
- [52] P. Petit, J. Robert, J.E. Fisher, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 11924.
- [53] G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, P.W. Stephens, G. Bendele, R. Dinnebier, G. Mihaly, A. Janossy, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 12228.
- [54] M. Kosaka, T. Tanigaki, T. Tanaka, T. Anake, A. Lappas, K. Prassides, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 12018.
- [55] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 6923.
- [56] T. Pichler, M. Matus, J. Kürti, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13841.

- [57] J. Rodríguez–Carvajal and T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR : New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, *Newsletter N°20 (May-August) Summer, 1998*.
- [58] F. Bensebaa, B. Xiang, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 10258.
- [59] J. Snyder, A. Simon, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 374.
- [60] C. Coulon, R. Clérac, communication privée.
- [61] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.*, **2001**, 344, 1.
- [62] G. Cao, S. McCall, W. Dobrosavljevic, C.S. Alexander, J.E. Crow, R.P. Guertin, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, R5053.

Conclusion Générale

Pour conclure, nous voudrions revenir sur les principales contributions que nous avons apportées aux sujets sur lesquels nous avons travaillé pendant ces trois années de thèse.

Dans le premier chapitre, la discussion principale s'est portée sur l'écriture de l'énergie d'anisotropie et sur son influence sur les diagrammes de phases obtenus.

Au second chapitre, nous avons mené une étude complète des propriétés magnétiques de composés à base de molybdène et de manganèse. Ceci nous a permis de lever la controverse entre les mesures de diffractions des neutrons et les mesures magnétiques. Nous avons ainsi montré que les différents composés étudiés présentaient un ordre ferrimagnétique à basse température. L'ensemble des données, haute et basse température, est cohérent avec cette conclusion. De plus nous avons montré qu'il fallait faire intervenir des termes d'ordre supérieur (ordre 4) dans l'énergie d'anisotropie pour arriver à interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. L'existence de ces termes d'anisotropie implique, sous certaines conditions, l'existence d'une transition du 1^{er} ordre sous champ, transition qui a été observée expérimentalement sur deux des trois composés étudiés. Ce modèle a aussi permis de comprendre les variations des paramètres d'anisotropie en fonction de la température. Il serait maintenant intéressant d'étudier ces composés, par exemple par résonance, où cette étude dynamique devrait aussi révéler le caractère original de l'anisotropie magnétique.

Dans le troisième chapitre, l'objectif premier a été atteint. Nous avons ainsi proposé un protocole de synthèse de KC_{60} qui permet d'obtenir des propriétés reproductibles. De plus, il permet aussi de contrôler l'existence de la transition de phase à 50 K. La non superposition des mesures RPE et magnétomètre suggère le caractère magnétique de cette transition, même si une description détaillée de cette phase demande des caractérisations supplémentaires. L'obtention reproductible de cette phase sur des échantillons polycristallins devrait permettre, par exemple, de faire des mesures neutrons impossible à réaliser sur de tous petits monocristaux. De plus, durant ce travail, des paramètres de synthèse en général négligés sont apparus très importants pour la synthèse du KC_{60} . Ainsi, nous avons montré que l'argon, présent lors de la synthèse (dans la boîte à gants par exemple), joue un rôle important en s'insérant à température ambiante dans la structure de KC_{60} . Ce résultat suggère l'existence de composés non stoechiométriques. Cette hypothèse ouvre la voie vers de nouvelles synthèses de composés ternaires qui pourraient mener à des propriétés physiques remarquables. Il serait certainement intéressant d'étudier les diagrammes de phases de ces composés ternaires mais aussi d'étendre cette étude aux sels de rubidium et de césium.

Elaboration et étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux composés magnétiques

Résumé

Ce travail a été partagé en deux parties dédiées à (i) l'élaboration de sels de C_{60} (KC_{60}) et la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques ; et (ii) à l'étude et l'analyse des propriétés magnétiques de dérivés du Bleu de Prusse. Notre but a été d'apporter des réponses expérimentales et théoriques aux résultats contradictoires publiés sur ces deux sujets. Pour cela, un effort particulier a été porté sur la maîtrise des conditions de synthèse du KC_{60} qui nous a permis de contrôler la nature de l'état fondamental. Cette étude a par ailleurs mis en évidence le rôle clef de l'insertion d'atome d'argon sur les propriétés électroniques de ces composés. En ce qui concerne les dérivés du Bleu de Prusse, nous avons montré que l'ordre magnétique observé à basse température est de nature ferrimagnétique et que cette phase magnétique possède une anisotropie magnétique originale induite dans ces matériaux par l'unité $Mo(CN)_7^{4-}$.

Mots clés : Fullerène, KC_{60} , Résonance Paramagnétique Electronique, Aimants Moléculaires, $Mo(CN)_7$, Ordre ferrimagnétique, Dérivés du Bleu de Prusse, Hepta-cyanomolybdenate

Synthesis and study of physical properties of new magnetic compounds

Summary

This work was divided in two parts dedicated to (i) the development of KC_{60} salts and the characterization of their physical properties; and (ii) the study and the analysis of the magnetic properties of Prussian Blue-like phases. Our goal was to bring experimental and theoretical answers to the contradictory results published on these two subjects. A particular effort was dedicated to the control of the conditions of KC_{60} synthesis which enabled us to control the nature of the fundamental state. This study in addition highlighted the important role of argon atoms insertion on the electronic properties of these compounds. With regard to the Prussian Blue-like phases, we showed that the magnetic order observed at low temperature is ferrimagnetic and this magnetic phase has an original magnetic anisotropy induced in these materials by the $Mo(CN)_7^{4-}$ unit.

Keywords : Fullerene, KC_{60} , Electron Spin Resonance, Molecular Magnet, $Mo(CN)_7$, Ferrimagnetic order, Prussian Blue-like phases, Hepta-cyanomolybdenate