



N° d'ordre: 41363



Année 2014

UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1

Discipline: Chimie Spécialité: Molécules et Matière condensée

Présentée et soutenue publiquement par

Rénald DAVID

le 21 janvier 2014

Oxydes et Ferromagnétisme de Basse-Dimensionnalité;

Nouvelles Topologies à Propriétés Remarquables

Thèse dirigée par :

Dr. Olivier MENTRÉ, Directeur de Recherche au CNRS, UCCS Lille
Dr. Houria KABBOUR, Chargée de Recherche au CNRS, UCCS Lille

Membres du jury:

Rapporteurs:

Dr. Pierre BORDET, Directeur de Recherche au CNRS, Institut Néel – Grenoble
Dr. Laurent CARIO, Chargé de Recherche au CNRS, IMN – Nantes

Examineurs:

Dr. Silviu COLIS, Maître de conférence à l'Université Louis Pasteur, IPCMS – Strasbourg
Dr. Mario MAGLIONE, Directeur de Recherche au CNRS, ICMCB – Bordeaux
Dr. Alain PAUTRAT, Chargé de Recherche au CNRS, CRISMAT – Caen
Dr. Pascal ROUSSEL, Directeur de Recherche au CNRS, UCCS – Lille



Introduction générale

Les oxydes de basse dimensionnalité présentent un intérêt scientifique croissant de par leurs propriétés magnétiques étonnantes associées aux faibles interactions magnétiques entre les sous-unités distinctes. Par exemple, une topologie une dimension (1D) ou deux dimensions (2D) entre des atomes magnétiques, engendre une très forte anisotropie magnétique lorsqu'elle est associée aux ions magnétiques pertinents. Cela forme alors un vaste champ d'étude pour améliorer la compréhension d'états fondamentaux exotiques ou de phénomènes rares tels que les plateaux d'aimantation, les transitions de type « *spin-flipping* », les transitions méta magnétiques ... etc. Certains composés comme $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ¹ et $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ ^{2,3}, tous deux formés de chaînes 1D de cobalts arrangées en un réseau (pseudo-) triangulaire, ont été largement étudiés mais la nature des échanges au sein et entre les chaînes reste très controversée ce qui justifie un recherche prononcée dans ce champ.⁴⁻⁸

Outre la compréhension de ces phénomènes, l'intérêt de ce type de composés émerge également des propriétés indirectement associées à l'aimantation particulière de ces systèmes. Par exemple, au niveau des composés du laboratoire, il a été montré que les phases dérivées des pérovskites $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n-1}\text{Br}$ ($n=5$ et 6) possèdent d'importants effets magnétocaloriques associés à une transition de type « spin-flop » (marche d'aimantation par rotation commune des spins pour s'aligner sous un champ externe) entre les blocs ferromagnétiques.⁹ $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ montre des couplages magnéto-diélectriques suivant des plateaux magnétiques associés aux transitions *antiferromagnétique* \rightarrow *ferrimagnétique* \rightarrow *ferromagnétique*.¹⁰ $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ ¹¹ et $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ¹², tous deux constitués d'unités magnétiques découplées, possèdent des transitions métamagnétiques associées à différents états résistifs^{13,14}. Le transport d'électrons à travers les feuillets semble contrôlable par l'alignement relatif des spins des feuillets découplés, comme généralement observé dans les jonctions tunnel ou dans les systèmes magnéto-résistants (type vanne de spin). Ce type de propriétés peut s'inscrire dans le domaine de la « spintronique » que nous discuterons plus loin.¹⁵ Il est clair que pour des systèmes pertinents, ces dernières études ouvrent la possibilité de réaliser des vannes de spin « naturelles » à partir d'un matériau unique à sous-unités magnétiques indépendantes. Pour cela le matériau doit être constitué d'une alternance de feuillets magnétiques et non-magnétiques et posséder des états magnétiques distincts. L'objectif serait alors de créer une vanne de spin idéale ne présentant pas d'inter-diffusion ni de rugosité aux interfaces entre les couches car les feuillets font partie d'un seul et même matériau. Même si l'étude des monocristaux de $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ ¹¹ a permis d'entrevoir la viabilité de ce concept, il faut rappeler que ce composé est préparé sous très

haute pression. Dans tous les cas, le dépôt sous forme de couches nanométriques (par ablation laser notamment) est limitant pour l'aboutissement à un dispositif opérationnel. Nos travaux, en amont, ont pour objet la synthèse et l'étude de nouveaux composés, essentiellement des oxydes de basses dimensions, pouvant être des candidats ou précurseurs de composés potentiels.

Dans le cadre de ma thèse, je me suis donc intéressé à la préparation et à la caractérisation de nouveaux oxydes de basse dimensionnalité aux propriétés magnétiques remarquables. 1) En ce sens, l'anisotropie magnétique particulière des cations $\text{Co}^{2+/3+}$ ou Fe^{2+} (forte contribution de couplage spin-orbite) favorise dans certains types structuraux les phénomènes décrits plus haut. 2) Nous avons également cerné les systèmes chimiques favorables à la réalisation de matériaux de basse dimensionnalité magnétique. L'objectif de cette thèse a donc été de préparer et de caractériser de nouveaux composés inédits, mais également de résoudre les relations structure-propriétés.

Les simulations (notamment de couplages magnétiques) DFT (pour Density Functional Theory) sont un outil puissant. Couplées aux résultats expérimentaux (diffraction des neutrons, DRX, mesures magnétiques...), ces simulations permettent d'accéder et de quantifier les couplages magnétiques qui sont la clé de la compréhension des diagrammes de phases magnétiques.

Dans ce manuscrit, après un chapitre introductif visant à exposer le contexte de cette étude, je présenterai les méthodes et les résultats obtenus à travers cinq chapitres abordant chacun des aspects différents.

Le second chapitre traite de l'approche **modulaire** comparable au concept de "*self assembly building units*", issue de la chimie supra moléculaire. Ici elle est appliquée à la famille des oxydes de métaux de transition dans le but d'identifier des empilements 2D de blocs magnétiques et non magnétiques. Cette démarche nous a conduit à considérer la série d'homologues $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$. Le terme $n=1$ ($\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$) déjà étudié, est un composé antiferromagnétique qui peut être décrit ($n=1$) par l'alternance des blocs $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ ferrimagnétiques séparés par des blocs pérovskites $[\text{BaCoO}_3]$ diamagnétiques.¹⁶ Le terme $n=2$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$)¹⁷ et le passage à d'autres termes supérieurs semblent donc prometteur car l'extension spatiale du bloc pérovskite, qui joue le rôle de séparateur non magnétique dans le terme $n=1$, laissait présager un découplage magnétique efficace.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et l'étude du composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ ¹⁸, membre inédit de la famille de composés $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$ ¹⁹ (avec M un métal de transition et X=As ou P). Cette famille de composés 2D, dans lesquels les unités magnétiques sont structurellement déconnectées, a été largement étudiée étant données les propriétés qui découlent de l'arrangement en nid d'abeille (Honeycomb) des atomes M au sein des feuilletts. Une approche rationnelle nous a conduit à considérer l'incorporation de Fer dans le but d'accroître le caractère ferromagnétique des sous-unités 2D magnétiques. Malgré les difficultés de synthèse rencontrées, cette étude a permis d'isoler le premier oxyde 2D Ising ferromagnétique dont les comportements à haute et basse température sont surprenants.

Le quatrième chapitre, à travers l'exemple des composés 1D BaCoX_2O_7 ²⁰ (X=As ou P), traite de l'impact d'une modulation structurale et des déplacements atomiques engendrés sur les propriétés magnétiques. Préalablement, il avait été mis en évidence par Belik *et al* que dans le cas du phosphore, le composé présentait un magnétisme en plateaux.²¹ Mais ce phénomène ne peut être expliqué en considérant simplement la topologie en chaînes magnétiques de cobalt découplées offerte par la structure moyenne. Nous verrons que la modulation structurale incommensurable dans le composé, qui avait été omise à l'époque, joue un rôle primordial sur les propriétés.

Le cinquième chapitre traitera de l'utilisation des groupements AsO_3 comme séparateurs non magnétiques à travers notamment l'exemple du composé $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ²². Dans ce dernier, les groupements AsO_3 forment des chaînes infinies assurant la déconnexion entre des chaînes infinies d'octaèdres de cobalt, pour conduire à un composé ayant des propriétés similaires à celles des « *Single Chain Magnets* » jusqu'alors associées à des systèmes organo métalliques.

Pour finir, le sixième chapitre présentera un certain nombre de composés aux structures inédites associés aux systèmes chimiques Ba/Fe/As et Ba/Fe/P, préparés pendant mon travail de thèse mais étudiés moins profondément. Les études présentées seront focalisées sur l'aspect synthèse et structural sans caractérisation magnétique systématique. En effet, par manque de temps, nous n'avons pas pu optimiser les conditions de synthèse ayant permis de stabiliser ces composés, pour obtenir les phases pures. Cependant, les mesures magnétiques préliminaires réalisées sur le dernier exemple de ce chapitre $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$, ont mis en évidence un cycle d'aimantation pouvant simuler parfaitement le comportement d'une vanne de spin. Nous essaierons d'expliquer ce phénomène.

L'ensemble de ce travail de thèse a déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications :

-David, R.; Kabbour, H.; Pautrat, A.; Whangbo, M. H.; Mentré, O. «Planar-Square $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ stabilized by As^{III} lonepair bond in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$ », *Angew. Chem. Int. Ed.* **Submitted**.

- David, R.; Kabbour, H.; Colis, S.; Mentré, O. «Metamagnetism and slow spin dynamics in the inorganic single chain magnet-like $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase », *Inorg. Chem.* **Accepted**

- David, R.; Kabbour, H.; Colis, S.; Mentré, O. «Puzzling Polymorphism of layered $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ », *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (15), 8732–8737

- David, R.; Kabbour, H.; Colis, S.; Pautrat, A.; Mentré, O. «Structural modulation promoting Magnetization steps in BaCoX_2O_7 ($X=\text{As}, \text{P}$) », *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (35), 18190–18198

- David, R.; Pautrat, A.; Filimonov, D.; Kabbour, H.; Vezin, H.; Whangbo, M. H.; André, G.; Mentré, O. « Across the structural re-entrant transition in $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$: Influence of the two-dimensional ferromagnetism», *J. of Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (35), 13023–13029

- Kabbour, H.; David, R.; Pautrat, A.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H.; André, G.; Mentré, O. «A Genuine Two-Dimensional Ising Ferromagnet with Magnetically Driven Re-entrant Transition» *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11745–11749.

- David R., Pautrat A., Kabbour H., Sturza M., Curelea S., André G., Pelloquin D., Mentré O. « $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ Modular Intergrowths: Singularity of the $n = 2$ Term», *Chem.Mater.* **2011**, 23, 5191-5199.

Ce manuscrit s'appuie fortement sur ces précédents travaux même si de nombreuses modifications ont été apportées pour satisfaire au fil conducteur et amener des informations complémentaires. C'est pourquoi, par exemple, les légendes des figures présentées sont en anglais. Je prie le lecteur de bien vouloir excuser ce raccourci. Je me suis permis de le prendre car la rédaction de ces articles représente un travail considérable dont j'ai voulu tirer parti.

SOMMAIRE

Introduction générale	3
SOMMAIRE	9
I. Concepts associés aux oxydes de basse dimensionnalité	13
I.1 Structure cristalline	13
I.1.1 Notion de basse dimensionnalité	13
I.1.1 Cas particulier des phases modulées	14
I.1.1.i Définition	14
I.1.1.ii Influence sur le diffractogramme	15
I.1.1.iii Formalisme associé	15
I.2 Magnétisme des matériaux de basse dimensionnalité	17
I.2.1 Les interactions magnétiques	17
I.2.2 Cas particulier des réseaux triangulaires	18
I.2.3 Structure magnétique: diffraction de neutrons et calculs DFT	19
I.2.4 L'anisotropie magnétique	20
I.3 Intérêt potentiel des matériaux à sous unités ferromagnétiques	21
I.3.1 Le système vanne de spin	21
I.3.2 Matériaux potentiels	25
I.3.2.i $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	25
I.3.2.ii $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	25
I.3.2.iii $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$	27
I.3.2.iv La pérovskite 2H- BaCoO_3 et ses dérivées	28
II. La famille $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$: cas particulier du terme $n=2$	31
II.1 Synthèse	32
II.2 Magnétisme de $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$, comparaison au terme $n=1$	33
II.2.1 Caractérisation magnétique	33
II.2.2 Détermination de la structure magnétique	36
II.2.3 Validation des calculs <i>ab-initio</i> sur $n=1$ et 2	39
II.3 Magnétisme généralisé à l'ensemble de la série $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$	40
II.3.1 Méthode de calcul	40
II.3.2 Stratégie de calcul	41
II.3.3 Analyse des résultats pour l'ensemble des termes $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$	44
II.4 Valence triple dans $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$	45
II.5 Valence limite et stabilité des phases	47

II.6	Ordre de charge Co^{II}/Co^{III}/Co^{IV} dans Ba₃Co₁₀O₁₇ (n=2)	50
II.6.1	Mesures de resistivité	50
II.6.2	Transition structurale à basse température du terme expérimental Ba ₃ Co ₁₀ O ₁₇	54
II.7	Conclusion	61
III.	La famille BaM₂(XO₄)₂	63
III.1	Etude préliminaire : diagramme de phase de Ba(CoPO₄)₂	64
III.1.1	Synthèse	64
III.1.2	Etat de l'art	65
III.1.3	Structure de α-Ba(CoPO ₄) ₂	66
III.1.4	Etude en température	72
III.1.5	Propriétés magnétiques	78
III.1.6	Conclusion	80
III.2	Conception et étude de BaFe₂(PO₄)₂	82
III.2.1	Stratégie de synthèse	83
III.2.1.i	Les réseaux triangulaires comme unités magnétiques	83
III.2.1.ii	La famille BaM ₂ (XO ₄) ₂ : le réseau parfait	84
III.2.1.iii	Synthèse	84
III.2.1.iv	Structure de BaFe ₂ (PO ₄) ₂	86
III.2.2	Validation du Ferro-magnétisme uniaxial	88
III.2.2.i	Caractérisation magnétique	88
III.2.2.ii	Vérification du caractère 2D Ising	90
III.2.2.iii	Quantification des échanges magnétiques mis en jeu	92
III.2.3	Structure magnétique et transition ré-entrante	95
III.2.3.i	Détermination de la structure magnétique	95
III.2.3.ii	Magnétisme uniaxial et distorsion de JT	97
III.2.4	Conclusion	98
III.3	Etude de la transition réentrante de BaFe₂(PO₄)₂	99
III.3.1	Introduction: état de l'art sur les transitions structurales réentrantes	99
III.3.2	Distorsion triclinique: R-3→P-1	100
III.3.2.i	Evolution de la structure à travers la transition	100
III.3.2.ii	Quantification de l'effet JT	106
III.3.2.iii	Influence de la déformation sur les octaèdres FeO ₆	108
III.3.3	Etude de la transition réentrante (P-1→R-3)	109
III.3.3.i	Etude par spectroscopie Mössbauer	109
III.3.3.ii	Etude par spectroscopie RPE	113
III.3.4	Conclusion	116

III.4 Etude en température: extrusion topotactique et réversible d'atome de Fer au sein des feuillets	117
III.4.1 Introduction.....	117
III.4.2 Mise en évidence de l'extrusion topotactique et réversible d'atomes de Fer.....	118
III.4.1 Caractérisation du composé lacunaire	127
III.5 Conclusions et perspectives: les solutions solides $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	131
IV. Etude de BaCoX_2O_7 (X = As ou P) : plateau magnétique induit par une modulation structurale incommensurable	135
IV.1 Contexte de l'étude.....	135
IV.2 Synthèse.....	137
IV.3 Etude des propriétés magnétiques.....	137
IV.3.1 Détails expérimentaux.....	137
IV.3.2 Résultats.....	138
IV.4 Impact de la modulation sur les propriétés magnétiques	141
IV.4.1 Affinement de la structure modulée.....	141
IV.4.2 Structure moyenne et chaînes AFM.....	145
IV.4.3 Détermination de la structure magnétique de BaCoP_2O_7	150
IV.4.4 Modulation structurale et feuillets frustrés.....	155
IV.5 Conclusion	162
V. Les groupements $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ comme séparateurs non-magnétiques	163
V.1 Dynamique de spins lente dans le composé inorganique	
$\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$.....	163
V.1.1 Introduction	163
V.1.2 Synthèse	164
V.1.3 Structure cristalline	165
V.1.4 Caractérisation magnétique.....	169
V.1.5 Estimation des échanges magnétiques mis en jeu	171
V.1.6 Scénario métamagnétique plausible	174
V.1.7 Validation du caractère 1D Ising.....	178
V.1.8 Dynamique magnétique.....	179
V.1.9 Conclusion	183
V.2 Rôle de la paire libre E des groupements $E\text{AsO}_3$: cobalt plan carré (CoO_4) stabilisé par une liaison $\text{Co}-E$ à deux orbitales-trois électrons dans $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$. ..	184
V.2.1 Introduction	184
V.2.2 Synthèse.....	185

V.2.3	Structure	186
V.2.4	Mise en évidence de la liaison Co-EAs ³⁺	188
V.2.5	Conclusion	194
VI.	Autres composés pertinents	195
VI.1	Système chimique Ba/Fe/As	195
VI.1.1	0D-Ba ₂ Fe ^{II} (As ^{III} ₃ O ₆) ₂ .H ₂ O.....	196
VI.1.1.i	Synthèse	196
VI.1.1.ii	Structure	196
VI.1.2	1D-BaFe ^{III} ₂ (As ^{III} ₂ O ₅)(As ^{III} O ₃)OH.....	201
VI.1.2.i	Synthèse	201
VI.1.2.ii	Structure	201
VI.1.3	Conclusion.....	205
VI.2	Système chimique Ba/Fe/P	206
VI.2.1	1D-BaFe(PO ₄) ₂ (OH)	206
VI.2.1.i	Synthèse	206
VI.2.1.ii	Structure	207
VI.2.2	2D-Ba ₂ Fe ₃ (PO ₄) ₄ .2H ₂ O.....	214
VI.2.2.i	Synthèse	214
VI.2.2.ii	Structure	214
VI.2.3	3D-BaFe ₃ (PO ₄) ₃	221
VI.2.3.i	Synthèse	221
VI.2.3.ii	Structure	221
VI.2.3.iii	Caractérisations magnétiques	227
VI.2.4	Conclusion.....	232
	Conclusion générale	233
	Bibliographie.....	235
	Annexe 1 : théorie de la fonctionnelle de la densité.....	243
	Annexe 2 : données cristallographiques.....	253
	Annexe 3 : techniques expérimentales.....	277

I. Concepts associés aux oxydes de basse dimensionnalité

Dans la recherche de nouvelles phases, une approche prédictive consistant à cibler des systèmes chimiques et des types structuraux adéquats permet une meilleure anticipation des propriétés. On parlera alors de propriétés ciblées. Le tableau périodique offre alors un vaste choix quant à la nature chimique du système. Dans notre quête de nouvelles phases magnétiques de basse dimension, l'utilisation de cations métalliques tels que Co^{2+} , Co^{3+} ou Fe^{2+} par exemple sont d'excellents éléments. Des états fondamentaux exotiques et d'autres phénomènes, tels que des transitions sous champ ou des plateaux magnétiques, sont généralement associés à leur forte anisotropie magnétique (fort couplage spin-orbite). Mais si la nature chimique des atomes utilisés est une condition nécessaire, elle n'est pas suffisante à l'obtention des propriétés souhaitées. En effet, l'arrangement des atomes importe autant et conditionne les interactions entre les atomes magnétiques qui sont à l'origine des propriétés du composé. Ce sont donc des paramètres structuraux qui conditionnent les propriétés macroscopiques des matériaux. C'est là que réside la difficulté de l'approche prédictive de matériaux à magnétisme basse-D. En effet, pour le chimiste du solide, s'il est assez aisé de contrôler la nature chimique du composé final, la structure reste un paramètre plus aléatoire. Dans ce contexte, je me suis concentré sur des nouveaux composés issus des systèmes chimiques $\text{BaO-X}_2\text{O}_5$ ($X = \text{P}, \text{As}$)- MO_x ($M = \text{Co}, \text{Fe}$), étant donné leur capacité à former des réseaux de basse dimensionnalité (1D ou 2D). Cela peut s'expliquer par la grande taille des cations Ba^{2+} ($r=1.35\text{\AA}$) et des anions $[\text{X}_x\text{O}_y]^{n-}$ qui leur permet de jouer le rôle de séparateurs non magnétiques.

Ce chapitre introductif a pour but de dresser un tableau non exhaustif de certains matériaux de types oxydes à unité basse dimensionnalité portant un moment magnétique net, de faire un bilan des connaissances et de rappeler les concepts mis en jeu. Le principe de la cristallographie et du magnétisme seront également abordés et étayés par des exemples précis comme $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ²⁵ et $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ ¹³, $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ²⁶, la pérovskite 2H-BaCoO_3 et ses dérivés²⁷.

I.1 Structure cristalline

I.1.1 Notion de basse dimensionnalité

Il existe parmi les matériaux cristallins des arrangements atomiques dirigés selon une direction privilégiée. Certains matériaux présentent, par exemple, des chaînes atomiques dans

une seule direction cristallographique comme dans le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ²⁵, ou dans deux directions cristallographiques comme pour $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ ¹⁹. Ces composés sont alors décrits comme unidimensionnels ou bidimensionnels. Cette notion est souvent associée à des liaisons chimiques plus fortes dans l'entité qu'entre les entités. Dans un sens plus large, des matériaux présentant une forte anisotropie de structure associée à une forte différence de liaisons chimiques (covalente vs ionique par exemple) sont dits de basse dimensionnalité.

Dans le cadre de cette thèse, la notion de dimensionnalité est relative au magnétisme, c'est-à-dire que l'on ne considère plus la connectivité mais l'anisotropie en termes d'interactions magnétiques. Cependant, on verra par la suite que la dimensionnalité structurale (connectivité) et magnétique (couplage magnétique) sont liées.

I.1.1 Cas particulier des phases modulées

I.1.1.i Définition

Dans le cadre du chapitre IV, nous allons être amenés à étudier un composé possédant une **modulation de déplacement incommensurable à une dimension**. Cette partie suivante a pour but de décrire ce type de phase et de présenter rapidement le formalisme associé. Ce paragraphe s'inspire des travaux d'Olivier Pérez, chercheur au laboratoire CRISMAT de Caen, qui a remarquablement décrit le formalisme associé aux phases modulées à travers son manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches.

Une phase modulée peut être considérée comme le résultat de l'application d'une ou plusieurs perturbations périodiques à une structure cristalline classique, dite « structure de base ». La dénomination « super-périodicité » est directement liée à l'existence de ces périodes additionnelles. Les cristaux incommensurables, tout comme les quasi-cristaux, sont classés aujourd'hui comme cristaux aperiodiques, même s'il paraît difficile de parler d'apériodicité pour qualifier des matériaux caractérisés par « tant de périodicités » indépendantes (les trois périodes de la structure de base et celles des perturbations).

Ce sont des composés cristallins sur lesquels agit une variation périodique des positions atomiques (on parle alors de **modulation displacive**) et/ou de la probabilité d'occupation des sites (la modulation est dite d'occupation) et/ou de l'agitation thermique (phénomène résultant des deux derniers). Si le rapport entre les périodes des perturbations et celles de la structure de base est rationnel, la structure modulée est commensurable ; dans le

cas contraire, elle est dite incommensurable. Pour une phase modulée **incommensurable** (rapport irrationnel), la périodicité tridimensionnelle est perdue.

I.1.1.ii Influence sur le diffractogramme

Le diagramme de diffraction d'une phase modulée est caractérisé par l'existence de différents jeux de réflexions : les réflexions fondamentales ou principales, qui dépendent principalement des positions moyennes des atomes dans la structure et qui s'indexent selon un réseau tri-périodique classique (elles définissent la période de la structure de base) ; et les réflexions satellites, en général d'intensité plus faible, qui sont sensibles aux perturbations par rapport à la « structure de base ». Ces dernières nécessitent pour leur indexation l'utilisation de d vecteurs \mathbf{q}_i ($d \geq 1$) ne pouvant pas s'exprimer comme une combinaison linéaire à coefficients entiers des vecteurs de base du réseau réciproque précédent :

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \nu \mathbf{c}^* \text{ avec } (\alpha \text{ ou } \beta \text{ ou } \nu) \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{N}$$

La présence de réflexions satellites, en position incommensurable avec le réseau défini par les seules réflexions principales, impose l'emploi de $(3+d)$ entiers pour indexer l'ensemble du diagramme de diffraction. Nous allons nous intéresser uniquement au cas que nous avons rencontré au cours de cette thèse, les phases modulées à une dimension ($d=1$). Le vecteur de diffusion \mathbf{s} permettant de décrire le diagramme de diffraction est donc de la forme :

$$\mathbf{s} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q} \text{ avec } (h, k, l) \in \mathbb{Z}$$

I.1.1.iii Formalisme associé

Pour résoudre ce type de structure, le formalisme des super-espaces a été imaginé par de Wolff²⁸, afin de restaurer la symétrie de translation perdue dans l'espace physique. L'idée sous-jacente de cette construction est de découpler les périodicités de la structure de base et celle de la perturbation. Cela nécessite l'introduction d'une super-maille ($\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3, \mathbf{A}_4$) associée à :

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{a} - \alpha \mathbf{e}_4, \mathbf{A}_2 = \mathbf{a} - \alpha \mathbf{e}_4, \mathbf{A}_3 = \mathbf{a} - \alpha \mathbf{e}_4, \mathbf{A}_4 = \mathbf{a} - \alpha \mathbf{e}_4$$

avec \mathbf{e}_4 le vecteur unitaire définissant la direction perpendiculaire au réseau réciproque réel. Cette super-maille permet, dans l'espace réciproque, de retrouver une symétrie par translation. Dans le cas d'une phase modulée à une dimension, le super-atome est un objet à une dimension (et non plus un point comme dans l'espace physique), une corde ondulée comme décrit dans la Figure I-1 dans laquelle la droite \mathbb{R}^3 représente l'espace réel.

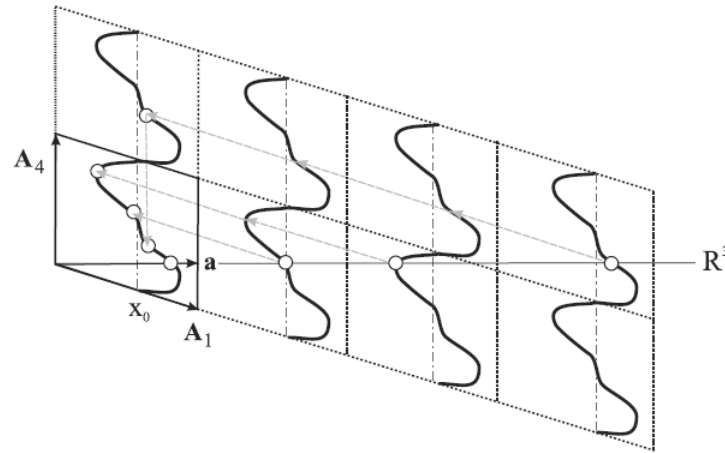


Figure I-1 Reconstruction du super-cristal périodique. R^3 représente l'espace physique

Cette corde ondulée peut être modélisée par une décomposition en série de Fourier d'ordre n :

$$u_i = \sum_n A_{i,n} \sin(2\pi n \bar{x}_4) + \sum_n B_{i,n} \cos(2\pi n \bar{x}_4)$$

Classiquement, afin de modéliser les modulations, on développera ces fonctions jusqu'à un ordre n correspondant à l'ordre maximum des réflexions satellites observées. Les paramètres affinaibles dans ces fonctions sont les termes A_n et B_n .

L'ensemble de ces super-atomes forment alors un super-cristal. Or, ce super-cristal n'a pas d'existence physique et n'est donc pas l'aboutissement du traitement d'une phase modulée. Il est nécessaire d'obtenir la structure du cristal réel. Par construction, le cristal réel est une section perpendiculaire du super-cristal par l'espace physique à $t = \text{constante}$, t représentant la projection de la dimension x_4 du super-espace dans l'espace réel :

$$t = x_4 - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

avec x_4 la coordonnée de l'atome considéré dans la dimension du super-espace, \mathbf{q} le vecteur de modulation et \mathbf{r} la position de l'atome dans la structure moyenne.

Dans le cas d'une structure modulée incommensurable, tout point du super-atome correspond à une position atomique dans le cristal réel. Ce qui conduit à une distribution quasi-continue d'environnements et donc d'interactions pour les atomes du cristal réel, ce qui

dans le cas de BaMX_2O_7 est à l'origine de propriétés remarquables comme expliqué dans le chapitre 4.

I.2 Magnétisme des matériaux de basse dimensionnalité

I.2.1 Les interactions magnétiques

Les interactions magnétiques sont la clé de la compréhension des diagrammes de phases magnétiques. Elles sont principalement de deux types : interaction dipôle-dipôle et interaction d'échange. Généralement, ce sont les interactions d'échange magnétique (notées J) qui prédominent même si on verra que dans certains cas, notamment dans les chapitres III et V, les interactions dipôle-dipôle peuvent être contributives.

Les interactions d'échange sont associées aux recouvrements orbitaux et dépendent donc fortement de la géométrie locale et de la nature des atomes considérés. Ce type d'interaction peut se faire par échange direct entre les atomes magnétiques (M), on parle d'interaction directe (M-M). Des chemins d'échanges plus complexes, mettant en jeu des recouvrements avec les orbitales d'atomes d'oxygène intermédiaires, sont possibles. On parle alors de Super-Echange (SE) ou de Super-Super-Echange (SSE) si respectivement un (M-O-M) ou deux (M-O-O-M) atomes intermédiaires (oxygène dans le cas des oxydes) sont mis en jeu. Ces interactions sont caractérisées par des paramètres d'échanges notés J dont la valeur traduit la force et la nature de l'échange. Par convention dans ce manuscrit: $J > 0$ caractérise un couplage FerroMagnétique (FM) et $J < 0$ un couplage AntiFerroMagnétique (AFM).

Si ces couplages sont assez forts, il peut exister une température critique en dessous de laquelle les moments magnétiques des différents atomes peuvent s'ordonner dans les 3 dimensions de l'espace suivant un ordre périodique. Si ce sont les couplages FM qui prédominent, on parle d'ordre ferromagnétique. Si ce sont les couplages AFM qui prédominent, on parle d'ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique si le moment magnétique résultant est nul ou non. Par abus de langage, certains auteurs parlent de structure ferromagnétique ou antiferromagnétique stabilisée par l'effet d'un champ externe. De tels raccourcis peuvent apparaître dans ce manuscrit. Les notions ferromagnétique ou antiferromagnétique caractérisent alors la configuration des moments sans pour autant que cette dernière soit associée à une température d'ordre, mais plutôt à un champ critique

Dans le cas de matériaux formés d'unités magnétiques de basse dimensionnalité, il existe un très fort contraste entre les interactions fortes au sein des unités magnétiques et faibles entre ces dernières. C'est la compétition entre ces interactions qui peut donner lieu à des propriétés magnétiques particulières, telles que des transitions méta magnétiques.

I.2.2 Cas particulier des réseaux triangulaires

Dans le cas d'un réseau triangulaire présentant un ordre antiferromagnétique, on peut observer un phénomène de frustration des moments. Il est dû à l'orientation spatiale des spins incompatible avec la minimisation de l'énergie d'interaction. Un exemple simple est décrit sur la Figure I-2(a) dans laquelle trois ions magnétiques en interaction antiferromagnétique sont placés aux coins d'un triangle.

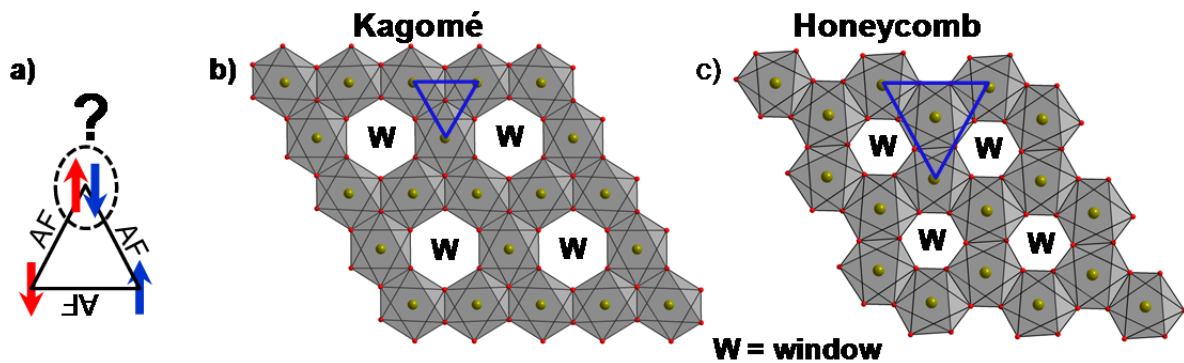


Figure I-2 : Description de la frustration : (a) dans le cas d'un réseau triangulaire simple, (b) dans le réseau triangulaire Kagomé et (c) dans le réseau triangulaire en nid d'abeille (Honeycomb)

Les deux premiers spins étant antiparallèles, le troisième est frustré car ses deux orientations (*up* ou *down*) donnent la même énergie - le troisième spin ne peut pas minimiser simultanément ses interactions avec les deux autres. Ainsi, l'état fondamental est deux fois dégénéré. De tels phénomènes peuvent favoriser l'apparition de plateaux magnétiques en 1/3 de la saturation théorique (alignement ferromagnétique complet des spins) car l'application d'un champ magnétique externe tend à lever cette dégénérescence. C'est pourquoi les réseaux cristallins triangulaires sont très étudiés pour leurs propriétés magnétiques. Deux exemples vous sont donnés Figure I-2(b) et (c). Dans le cas du réseau Kagomé, le phénomène de frustration apparaît si des couplages de type Super-Echange (SE) (M-O-M) prédominent, tandis que dans le cas du réseau nid d'abeille, c'est la prévalence de couplages de type Super-Super-Echange (SSE) (M-O-O-M) qui peut mener au même phénomène (cf Figure I-2(c)). En effet, dans ce dernier, on peut respecter des orientations antiparallèles de sites à sites sur

l'ensemble de la couche. C'est le cas de la cobaltite $\text{BaCo}_2(\text{XO}_4)_2$, avec $\text{X}=\text{P}$ ou As , qui est un exemple type de système magnétique XY quasi-2D dans lequel les ions Co^{2+} forment un réseau en nid d'abeille magnétiquement frustré.²⁹ Cette configuration est à l'origine d'un phénomène d'aimantation en plateaux en dessous de $T_N \approx 5.3\text{K}$ qui implique des couplages par les seconds voisins forts et négatifs.

Dans de telles topologies, en choisissant les ions adéquats de manière à exacerber la nature de certains couplages, il devient possible d'avoir une approche prédictive quant au magnétisme de la phase. Une telle démarche sera présentée dans le chapitre III de ce manuscrit.

I.2.3 Structure magnétique: diffraction de neutrons et calculs DFT

La résolution de la structure magnétique est la voie privilégiée pour caractériser les interactions magnétiques présentes au sein de la structure et ainsi comprendre les propriétés du composé. La maille magnétique peut être reliée à la maille cristalline par un ou plusieurs vecteurs de propagation magnétique \mathbf{k} . Une méthode de choix est la diffraction des neutrons, qui, contrairement aux rayons X, possèdent également un spin. Mais de telles expériences sont contraignantes. En effet, même si les technologies ont permis de réduire fortement la quantité de matériau nécessaire, cela reste un obstacle et la pureté exigée peut être également problématique. De plus, la diffraction des neutrons ne permet de sonder que des états magnétiques (ou des composantes magnétiques) ordonnés, ce qui n'est pas toujours le cas dans les systèmes décrits plus haut.

Dans ce contexte, des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) se révèlent être un outil particulièrement puissant. En effet, à partir de la structure cristalline, il est possible de quantifier des paramètres d'échanges (J) qui caractérisent la nature et la force des couplages. Pour ce faire, si n valeurs de paramètres J sont à déterminer, les énergies de $n+1$ états de spin ordonnés pour une structure cristalline donnée sont exprimées à l'aide de l'Hamiltonien de spin :

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

où J_{ij} correspond aux paramètres d'échange entre les sites de spin i et j . Ensuite, les valeurs des n paramètres d'échange magnétique sont extraites en égalisant les expressions des énergies relatives des $n+1$ configurations magnétiques, avec les différences d'énergies

correspondantes obtenues par les calculs DFT. Ainsi, les différentes valeurs obtenues pour un même composé permettent de proposer un ordre magnétique ou au moins de décrire les interactions en compétition.

Cet outil théorique est d'autant plus pertinent qu'il peut être confronté à des données expérimentales. En effet, il est à noter que la DFT repose sur certaines approximations qui permettent notamment de travailler sur des grands systèmes solides périodiques. Les résultats peuvent donc conduire à des erreurs parfois inhérentes à certaines approximations. Il importe donc d'être vigilant quant à leurs interprétations, en s'appuyant notamment autant que possible sur des résultats expérimentaux, comme nous le ferons tout au long de ce travail.

1.2.4 L'anisotropie magnétique

Dans les matériaux monocristallins, l'anisotropie magnétique se traduit par des propriétés magnétiques fortement dépendantes de la direction. Il existe trois types principaux d'anisotropie magnétique :

- Modèle Heisenberg : il est associé à une répartition isotrope de l'orientation des spins dans l'espace.
- Modèle XY : modèle anisotrope associé à une répartition de l'orientation des spins dans un plan.
- Modèle Ising : modèle anisotrope associé à une orientation uniaxiale des spins dans l'espace. Ces derniers ne peuvent qu'être « up » ou « down ».

L'anisotropie peut être de type magnéto-cristalline, c'est-à-dire associée à l'anisotropie du réseau cristallin. Elle est généralement d'autant plus importante que la dimensionnalité est basse.^{2,11} Dans le cas de matériaux à chaînes magnétiques 1D, des interactions fortes au sein des chaînes peuvent mener à une forte anisotropie magnétique selon un axe d'aimantation facile le long des chaînes.

Cette forte anisotropie magnéto-cristalline est essentiellement due au couplage spin-orbite, c'est-à-dire le couplage entre le spin de l'électron et son mouvement orbital. Dans le cas des métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme sont les électrons 3d. Le champ cristallin étant fort et les états orbitaux 3d interagissant fortement, les orbitales sont fortement liées aux axes cristallins, d'où un moment magnétique orbital bloqué pour la plupart des métaux de transition. Même des champs magnétiques importants ne peuvent débloquer ces moments orbitaux. Le spin est donc souvent orienté selon les axes cristallins

dans la plupart des cas de cations dits magnétiquement isotropes. En résumé, les spins ne sont pas influencés par le recouvrement orbitalaire local, ie pour Fe^{III} ($L=0$) dans FeSO_4F , les moments magnétiques sont alignés le long de l'axe b de la maille triclinique.³⁰

Au contraire, pour les cations comme Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} qui possèdent un couplage spin-orbite fort, (ions anisotropes) les moments magnétiques sont influencés par le champ cristallin local, comme en témoigne les structures magnétiques des trois exemples suivant :

- Dans LiFeSO_4F , les spins des ions Fe^{II} ($L=2$) sont alignés le long des axes locaux d'ordre deux et quatre des octaèdres.³⁰
- Dans $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$, les spins des ions Co^{II} ($L=1$) sont alignés le long de la diagonale O-Co-O de l'octaèdre, perpendiculaire aux chaînes magnétiques. Cette orientation est conservée à travers les transitions induites par le champ magnétique externe.^{31,32}
- Dans BaCoP_2O_7 , les spins des ions Co^{II} ($L=1$) sont alignés avec la liaison Co-O du plan basal O_4 . Comme discuté dans le chapitre précédent, cette orientation semble être conservée à travers les transitions induites par le champ magnétique externe.

Le fait d'inclure ce type de cation magnétique dans des structures de basse dimensionnalité renforce l'anisotropie magnétique.

I.3 Intérêt potentiel des matériaux à sous unités ferromagnétiques

I.3.1 Le système vanne de spin

Cette thèse a donc pour principale ambition la synthèse et l'étude de nouveaux oxydes basses dimensions avec pour objectif d'isoler de nouveaux composés intéressants, d'après les critères décrits plus haut. Bien que ce travail se concentre essentiellement sur des aspects fondamentaux visant à améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu, nous proposerons des composés qui possèdent certaines caractéristiques pour des applications novatrices en tant que vanne de spin « naturelle ». Pour mieux comprendre les propriétés et les caractéristiques mises en jeu, rappelons la définition et le principe d'une vanne de spin.

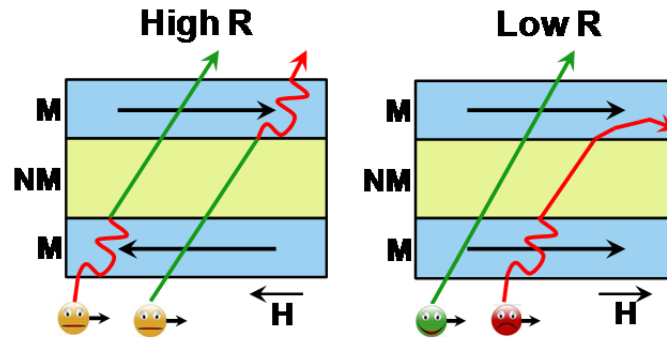


Figure I-3 : Schéma d'une vanne de spin

Une vanne de spin est un système de type « sandwich », constitué de deux ou plusieurs matériaux conducteurs magnétiques de coercitifs différents découpées par des couches non magnétiques. Si cette couche est isolante, les électrons peuvent traverser par effet tunnel mais cette barrière détruit efficacement les couplages entre couches magnétiques. La résistance électrique de ce système peut changer entre deux valeurs en fonction de l'alignement relatif des moments dans les couches magnétiques distinctes.

L'intégration de couches magnétiques de coercivités magnétiques différentes permet d'obtenir un dispositif dans lequel il est possible de basculer les spins selon des alignements "up" ou "down" en fonction du champ magnétique externe appliqué. Dans la Figure I-3, la couche inférieure est dite « *soft* » et la couche supérieure est dite « *hard* ». Ainsi, l'alignement des spins dans la première couche est obtenu à faible champ tandis qu'il est obtenu à des champs plus élevés dans la seconde. Globalement, l'application d'un champ magnétique fait basculer la multicouche de la configuration antiparallèle à la configuration parallèle, ce qui fait drastiquement chuter sa résistance. La variation de résistance est liée au phénomène de magnétorésistance (variation de la résistance sous l'effet d'un champ magnétique externe). Il s'agit d'un phénomène quantique ne dépendant plus seulement de la charge de l'électron, mais également de son spin : c'est la base du concept de spintronique.

Revenons à l'électronique actuelle. Cette dernière repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La gravure des circuits intégrés va atteindre une limite physique de miniaturisation qu'il ne sera pas possible de dépasser sans devoir repenser les concepts. La spintronique permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron, son spin. Cet aspect permet d'ouvrir la voie à des applications nouvelles, sans pour autant bouleverser les techniques déjà en place. A ce jour, la réalisation de vannes de spin est bien

maîtrisée, que ce soit en laboratoire ou en industrie. Cependant les problèmes d'interfaces tels que la rugosité et l'inter-diffusion aux interfaces magnétiques/non-magnétiques peuvent conduire à une baisse considérable de la magnétorésistance.

La réalisation d'une vanne de spin « naturelle » conçue à partir d'un composé unique permettrait de s'affranchir de ces problèmes inhérents aux dépôts de couches successives. Pour cela, le composé choisi doit présenter une structure 2D formée de blocs structuraux imitant l'empilement de couches magnétiques/non-magnétiques des vanne de spin classiques et posséder différents états magnétiques. Un cas idéal est schématisé dans la Figure I-4 (schéma de gauche).

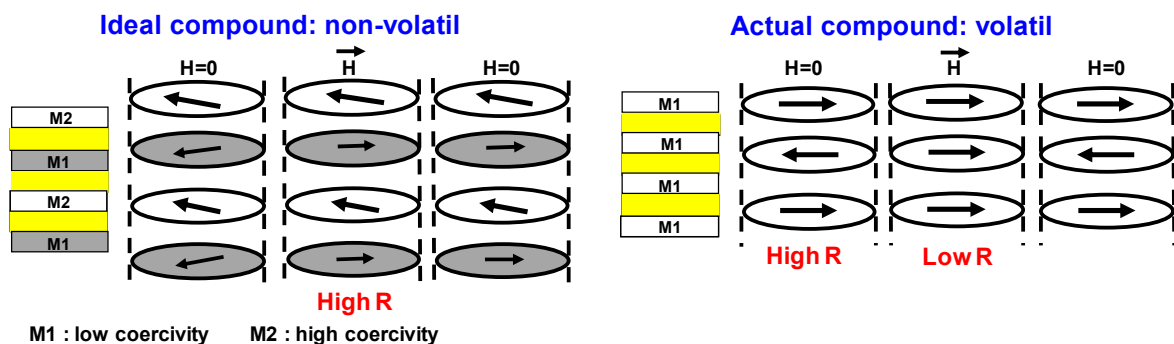


Figure I-4 : Description du composé idéal (à gauche) pour l'obtention d'une vanne de spin naturelle par comparaison aux composés observés dans la littérature (à droite)

On retrouve sur ce schéma l'empilement décrit précédemment mais deux types de couches magnétiques (M1 et M2) sont impliqués. La première est associée à une faible coercivité magnétique tandis que la seconde possède une forte coercivité magnétique. Dans ce cas, il est possible de basculer les spins de l'une ou des deux couches via un champ externe pour avoir accès à différentes configurations magnétiques. Les configurations ainsi stabilisées peuvent être conservées sous champ nul. La mémoire serait alors non-volatile.

Les composés 2D de la littérature susceptibles de nous intéresser dans ce contexte, ne possèdent le plus souvent qu'un seul type de couche magnétique. Cela mène souvent (par couplage dipolaire) à une configuration AFM sans champ même après alignement (voir Figure I-4). De tels systèmes sont dits volatiles. Etant donné la difficulté de synthétiser un composé naturellement constitué de deux types de couches magnétiques, une alternative consiste à se tourner vers des composés pour lesquels les mesures magnétiques font apparaître des paliers. En effet, bien qu'à champ nul ces derniers conservent une configuration AFM, ils

possèdent plusieurs configurations magnétiques distinctes successives sous un champ croissant. Cela se traduit par une courbe d'aimantation qui s'apparente à celle associée à un composé idéal par une translation en champ comme décrit sur la Figure I-5.

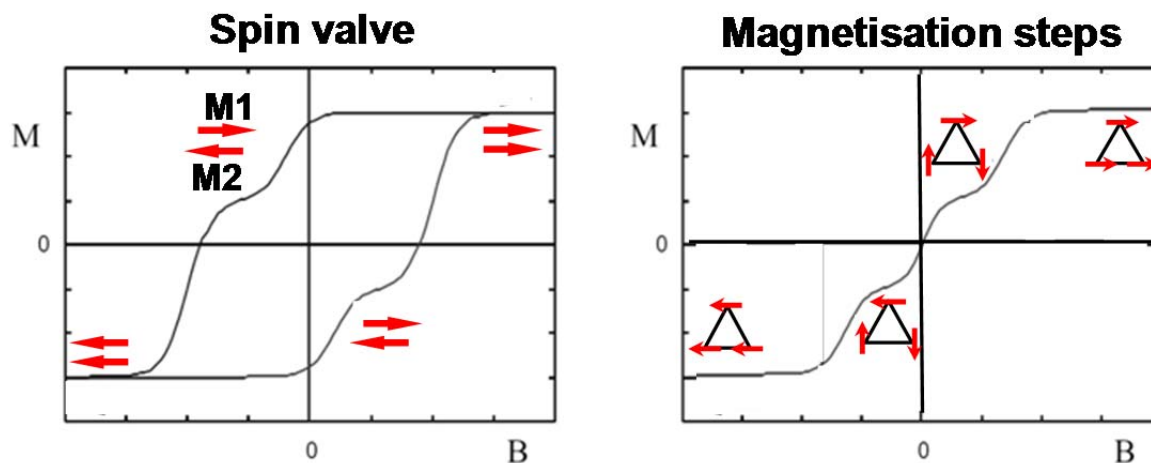


Figure I-5 : Comparaison entre les courbes d'aimantation d'un système vanne de spin idéal (gauche) et un système à plateaux magnétiques généralement associé à de la frustration de spin (droite).

Dans ce paragraphe et dans ce manuscrit en général, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques associées aux oxydes de basse dimensionnalité. Cependant, une vanne de spin n'est pas seulement associée à des critères de propriétés magnétiques, elle est aussi associée à des propriétés de transport électronique particulières. Malheureusement, si les composés présentés dans ce manuscrit possèdent des propriétés magnétiques pouvant à basse température simuler le système vanne de spin, la plupart sont des isolants, comme attendu pour des oxydes de basse dimensionnalité. Toutefois, nous verrons dans le chapitre III qu'une extrusion topotactique d'atome de Fer au sein des feuillets du composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ à haute température permet de passer d'un composé isolant à un semi-conducteur. Pour autant, ce travail n'a pas pour but de présenter un matériau idéal pour l'obtention d'une vanne de spin naturelle, il se concentre essentiellement sur des aspects fondamentaux visant à améliorer la compréhension des phénomènes magnétiques mis en jeu à travers l'étude de composés inédits. Les oxydes possédant des propriétés magnétiques décrites précédemment (transition métamagnétique, aimantation en plateau, ...) sont rares et dans certains cas l'origine de leurs propriétés magnétiques est toujours source d'interrogation. Le travail de synthèse exploratoire réalisé au cours de cette thèse a permis d'identifier de nouveaux exemples associés à des mécanismes inédits. Quelques composés types issus de la littérature sont présentés ci-dessous.

I.3.2 Matériaux potentiels

I.3.2.i $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Cet oxyde de basse dimension est constitué de chaînes infinies formées d'une alternance d'octaèdres et de prismes de cobalt (Co^{3+} HS et BS) partageant une face (cf Figure I-6).²⁵ Ce système possède une forte anisotropie uniaxiale, les moments magnétiques portés par les cobalts pointant dans la direction des chaînes. Entre 10 et 24K, cet oxyde présente un plateau d'aimantation à un tiers de la saturation.³³ En descendant à 2K, comme décrit sur la Figure I-6, de nombreux autres plateaux d'aimantation régulièrement espacés en champ font leur apparition et ont été attribués à l'effet tunnel quantique de l'aimantation³⁴, même si cela reste encore sujet à controverse^{5,6}.

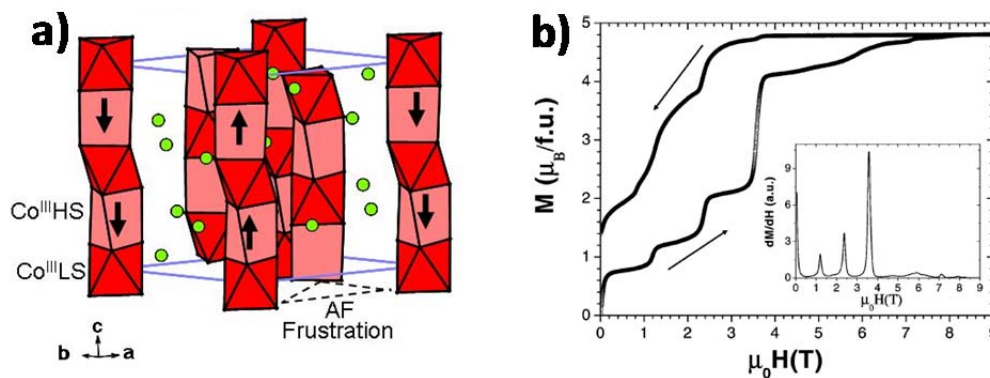


Figure I-6 : (a) description de la structure magnétique de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec la mise en évidence des schémas de frustration et (b) la courbe d'aimantation associée. (Selon⁴)

De nombreuses études, à la fois sur le matériau massif et sous forme de couches minces, ont été menées sur ce composé.⁸ Dans le cas de couches minces, la réduction de l'épaisseur influe fortement sur les propriétés magnétiques entraînant jusqu'à la disparition complète des plateaux magnétiques à 2K pour des épaisseurs inférieures à 90 nm. De ce fait et de par une résistivité importante de ce matériau³⁵, aucune mesure de transport dépendant du spin n'a été observée ce qui a conduit à délaisser ce composé au profit d'autres. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ reste cependant étudié pour d'autres applications, par exemple, en tant que matériau de cathode pour pile à combustible.³⁶

I.3.2.ii $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

En 2002, un effet magnétorésistant marqué a été observé par Balicas, L. et al dans le composé en feuillet pérovskite double $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.²⁶ Ce phénomène est beaucoup plus marqué

lors de l'application d'un champ perpendiculaire à l'axe facile d'aimantation (voir Figure I-7(a)).

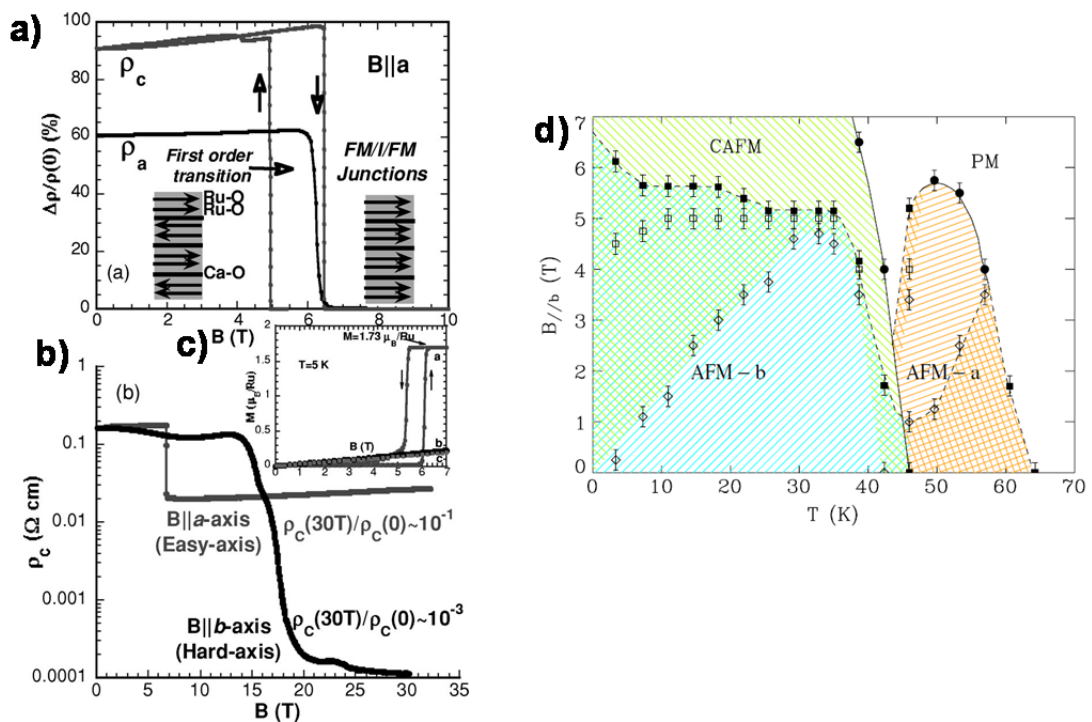


Fig.3, Cao, et al

Figure I-7 : Caractérisations de $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Les figures de gauche sont issues de ²⁶: a) effet magnéto-résistif : $\Delta\rho/\rho(0)$ vs $B||a$ pour ρ_c et ρ_a . Le système $\text{FM}/\text{I}/\text{FM}$ schématisé pour représenter le mécanisme de type spin valve est virtuel. b) mise en évidence de la transition métal isolant : ρ_c vs B pour $B||a$ et $B||c$. c) évidence de la transition métamagnétique sur les courbes $M(B)$. La figure de droite décrit le diagramme de phase issue des mesures de diffraction neutrons réalisées dans ¹². C'est ce diagramme complet qui a permis d'associer la magnéto-résistance à un mécanisme de type vanne de spin.

L'origine de ce phénomène a été sujet à controverse. Un mécanisme de type vanne de spin a été proposé à la suite d'études expérimentales et théoriques (voir Figure I-7(a)).^{26,37} Cependant, le diagramme de phase magnétique complexe associé à ce composé n'a été que partiellement résolu car l'étude de ce système est rendue complexe par une transition du premier ordre métal-isolant à $T_{\text{MIT}} \approx 46$ K (MIT pour Metal Insulator Transition) (voir Figure I-7(b)). La théorie d'un mécanisme de type vanne de spin a été fortement mise à mal lorsque des études ont montré que l'état de spin totalement polarisé était le moins favorable pour la conduction électronique.²⁶ D'autres mécanismes ont alors été proposés comme de l'ordre orbitaire.³⁸ Ce n'est qu'en 2008 qu'une étude précise par diffraction des neutrons sur monocristal, menée par Bao, W. et al, a permis d'identifier correctement le diagramme de

phase du composé (voir Figure I-7(d)).¹² La MIT est donc associée à un changement d'axe facile d'aimantation dans la configuration AFM (AFM-a \rightarrow AFM-b). Cela a permis de valider sans ambiguïté le mécanisme de type vanne de spin, la chute de la résistivité correspondant à l'apparition de la phase alignée notée CAFM (pour Canted AFM). Ce diagramme de phase complexe et les transitions associées font de $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ un objet d'étude de choix mais rend très compliqué son application en vanne de spin naturelle. De plus, la température d'ordre magnétique reste beaucoup trop basse et les champs magnétiques auxquels apparaissent les phénomènes en question sont beaucoup trop élevés

I.3.2.iii $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$

L'oxyde de strontium et de cobalt $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ présente plusieurs plateaux d'aimantation en-dessous de sa température d'ordre de 12 K.¹¹ Un premier plateau avec une aimantation d'un tiers de la saturation est rapidement atteint sous champ magnétique faible et un second plateau correspondant à la saturation est atteint sous champ supérieur à 2 Teslas (cf Figure I-8). Sa structure cristalline de symétrie hexagonale se présente sous la forme d'une succession de feuillets magnétiques et non magnétiques.¹³ Des mesures de diffraction de neutrons sur poudre ont montré un ordre ferromagnétique au sein des feuillets³⁹ tandis que l'ordre entre les différents feuillets dépend du champ externe. Le premier plateau correspond à un ordre ferrimagnétique du type « up, up, down » ($\uparrow\uparrow\downarrow$), conduisant bien à un tiers de la saturation. Pour des champs supérieurs à 2 T, la structure magnétique devient ferromagnétique et la saturation est atteinte.

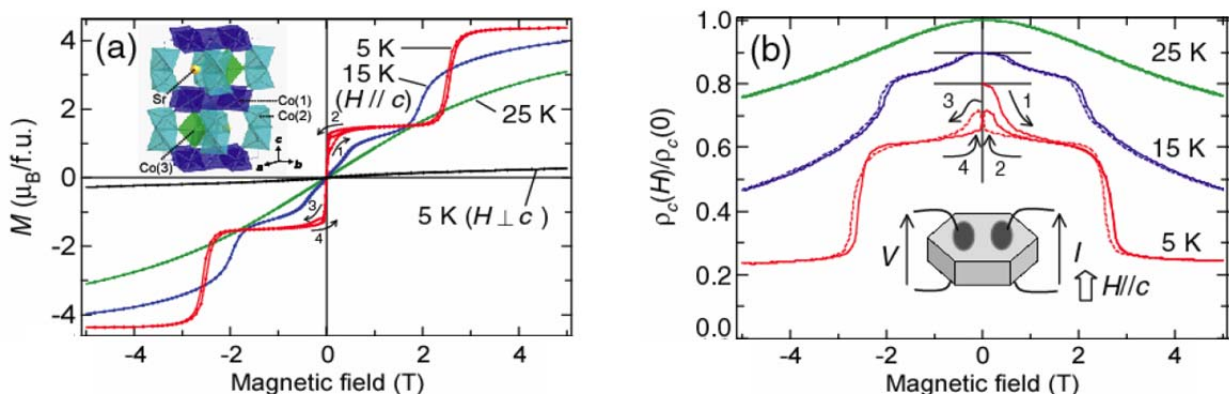


Figure I-8 : Mesures sur monocristal de $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ selon les directions parallèle (couleur) et perpendiculaire (noir) à l'axe c. (b) Mesures des résistivités normalisées en fonction du champ (Selon ¹¹)

Des mesures de transport en fonction du champ magnétique sur monocristal ont ainsi mis en évidence un lien entre ces différentes configurations magnétiques et la valeur de la résistivité.¹¹ En effet, comme le montre la Figure I-8(b), le passage d'une configuration ferrimagnétique à un ordre ferromagnétique entre les feuillets entraîne une forte diminution de la résistivité. Le composé $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ répond donc bien aux critères nécessaires à la réalisation d'une vanne de spin « naturelle ». Toutefois, la température d'ordre magnétique reste beaucoup trop basse et les champs magnétiques auxquels apparaissent les phénomènes en question sont beaucoup trop élevés pour des applications industrielles. De plus, les conditions plutôt extrêmes, haute pression (2GPa) et haute température (700°C), nécessaires à l'obtention du composé ne permettent pas d'envisager la synthèse en quantité suffisante. Cependant, d'un point de vue fondamental, de tels matériaux constituent des systèmes modèles permettant de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Il en sera de même pour les matériaux présentés dans ce manuscrit.

I.3.2.iv La pérovskite 2H-BaCoO₃ et ses dérivées

La famille des pérovskites hexagonales, de par leur richesse structurale et leur propriétés, a été largement étudiée au laboratoire. Parmi ces composés, la 2H-BaCoO₃ a fait l'objet de travaux dans de nombreux groupes visant notamment à déterminer la nature des interactions entre atomes de cobalt.^{40,41} Cette phase 1D est formée de chaînes ferromagnétiques d'octaèdres de cobalt partageant une face. La compétition entre couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques au sein des chaînes entraîne l'apparition d'un moment net à basse température. Toutefois, un scénario de type super-paramagnétisme entre clusters ferromagnétiques isolés dans une matrice non-ferromagnétique a été également récemment avancé pour expliquer ce phénomène.⁴² Dernièrement, des travaux ont mis en évidence que l'introduction de lacunes en oxygène au sein des feuillets $[\text{BaO}_3]$ aboutissait à l'obtention de deux nouveaux polymorphes 5H- et 12H-BaCoO_{3- δ} formés d'oligomères $[\text{Co}_3\text{O}_{12}]$ et $[\text{Co}_4\text{O}_{15}]$ d'octaèdres partageant des faces et associé à un tétraèdre terminal.^{43, 44} Ces phases présentent des propriétés particulières, notamment une forte magnétorésistance dans le cas de la 12H-Ba_{0,9}CoO_{2,6}.⁴⁵

Au laboratoire, des études récentes ont montré qu'en partant des polymorphes BaCoO_{3- δ} , il était possible de remplacer le feuillet déficient $[\text{BaO}_2]^{2-}$ par un feuillet $[\text{BaOX}]^-$ (X=Cl, F). Cela a permis l'obtention de deux nouveaux polytypes oxyhalogénures,

$Ba_6Co_6XO_{16}$ et $Ba_5Co^{+3.4}_5XO_{13}$, dont la structure en blocs est décrite sur la Figure I-9.⁴⁶⁻⁴⁸ L'étude magnétique de ces composés a mis en évidence des blocs ferromagnétiques couplés AFM, l'inversion de spin ayant lieu à l'interface tétraèdre-tétraèdre.

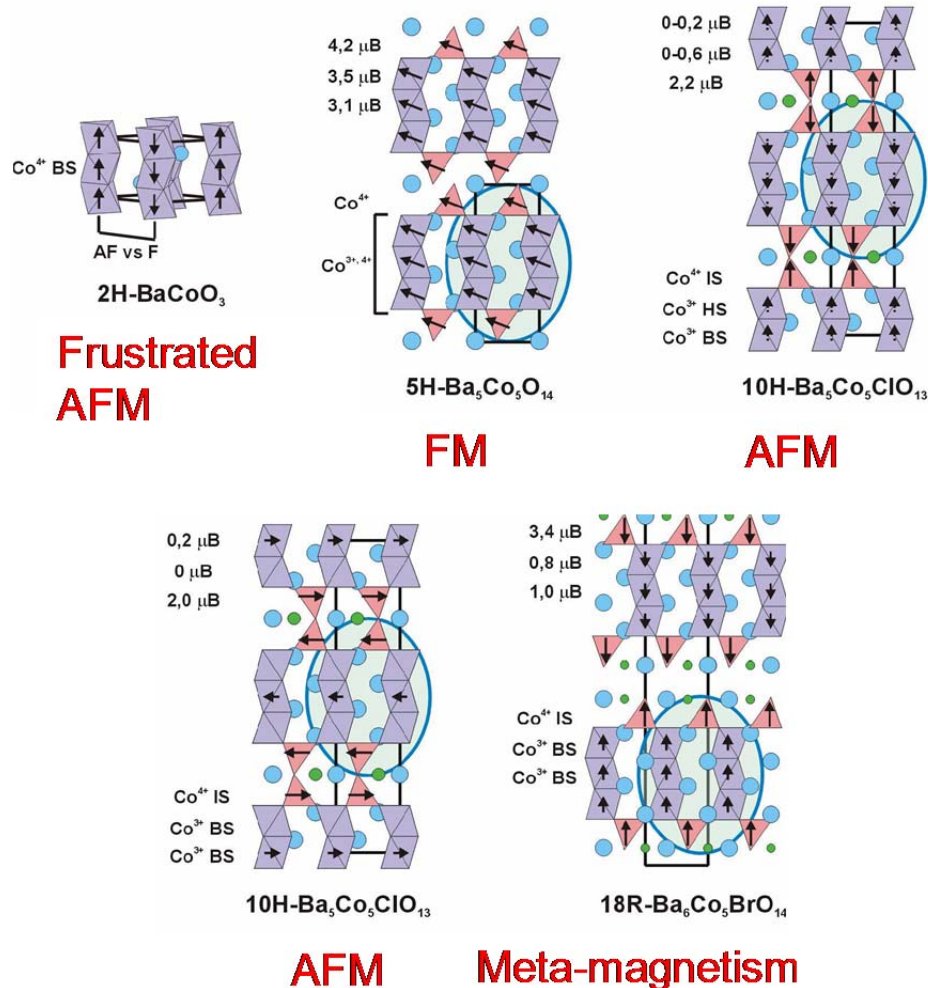


Figure I-9 : Description de la structure de $BaCoO_3$ et de ses dérivés

Dans le cas $X = Br^-$, le rayon plus élevé de l'anion ($r(F^-) = 1.33 \text{ \AA}$, $r(Cl^-) = 1.81 \text{ \AA}$, $r(Br^-) = 1.96 \text{ \AA}$ ⁴⁹) est à l'origine des feuilletts doubles $[Ba_2O_2Br]^-$ qui déconnectent des blocs structuraux 2D formés de chaînes 1D finies, associées à des tétraèdres terminaux. C'est le cas des composés $Ba_6Co_5BrO_{14-\delta}$ et $Ba_7Co_6BrO_{17-\delta}$ décrits sur la Figure I-9.⁵⁰ Dans ce cas, les interactions entre les tétraèdres sont fortement affaiblies, ce qui conduit à du méta-magnétisme associé à un diagramme de phase magnétique complexe décrit dans la référence⁹. La résolution de la structure magnétique de $Ba_7Co_6BrO_{17-\delta}$ sous champ a permis de mettre en évidence un couplage antiferromagnétique entre des blocs ferromagnétiques en l'absence

de sollicitation magnétique. L'application d'un champ externe réoriente progressivement les moments ferromagnétiques dans le plan basal conduisant à l'apparition d'un moment net.

Ces résultats mettent en évidence qu'une approche par blocs peut être envisagée pour mettre au point de nouveaux composés présentant les propriétés adéquates pour approcher les propriétés d'une vanne de spin naturelle. Même si, dans ce cas, la déconnexion ne semble pas suffisante, elle a permis l'apparition de plusieurs états magnétiques. Cette approche nous a conduit à considérer la famille des composés de formule $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}][\text{BaCoO}_3]_n$ qui fera l'objet du chapitre suivant.

II. La famille $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$: cas particulier du terme $n=2$

Dans la recherche de nouvelles formes structurales à base de cobalt, plusieurs composés dérivant de la formule générale $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ ont récemment été isolés.⁵¹⁻⁵³ Dans ces derniers, les blocs pérovskite d'épaisseur n couches $[\text{BaO}_3]$ forment un empilement de part et d'autre des blocs $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$, comme décrit sur la Figure II-1. La numérotation des cobalts indiquée sur cette figure sera utilisée dans le reste du chapitre, elle est identique pour tous les termes :

- Co1 et Co2 : atomes situés dans le feuillet de géométrie CdI_2 .
- Co5 : cobalt du bloc $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ en environnement tétraédrique.
- Co4 : cobalt du bloc $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ assurant la connexion avec le bloc pérovskite.
- Co3 : atomes appartenant au bloc pérovskite.

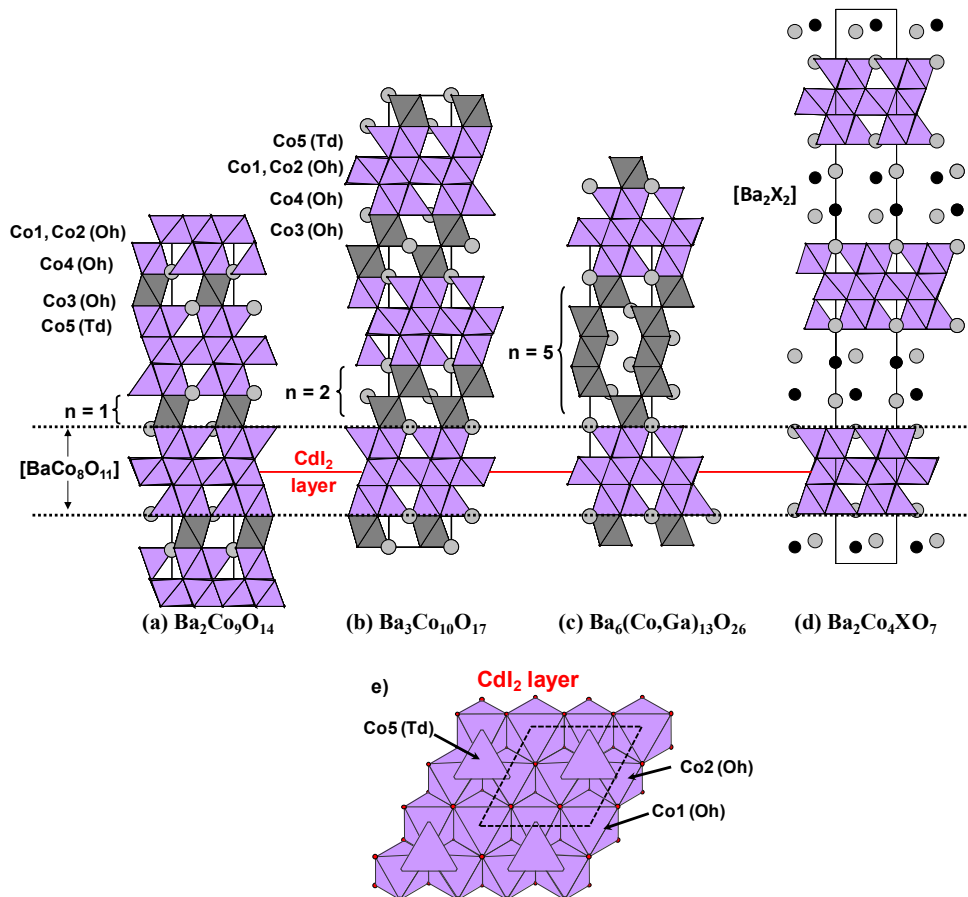


Figure II-1 : Panorama des empilements $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ [$n = 1$ (a), 2 (b), et 5 (c)] ainsi que le composé associé (d) $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$. ($X = \text{Cl}$ ou Br) ; (e) la description du feuillet CdI_2 avec la position des tétraèdres de Co5 associés.

Les oxydes $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ et $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ correspondent aux termes $n = 1$ et 2 ^{51,52} (Figure II-1(a) et (b)), tandis que l'incorporation partielle de Ga a permis l'obtention du terme $n = 5$, $\text{Ba}_6(\text{Ga},\text{Co})_{13}\text{O}_{26}$ ⁵³ (Figure II-1(c)). Cette série mérite une attention particulière pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le bloc $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ contient des couches CdI_2 (Figure II-1(d)) à l'origine de propriétés physiques fascinantes dans de nombreuses cobaltites (transport et supraconductivité, thermoélectricité, effet magnétocalorique et magnétisme frustré). Deuxièmement, il a été montré par diffraction de neutrons (ND pour Neutron Diffraction) que, dans le terme $n = 1$, les unités $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ sont ferrimagnétiques et couplées via des super-super-échanges à travers les sous-unités pérovskites diamagnétiques (Co^{3+} bas spin).⁵² De plus, des plateaux d'aimantation ont été observés lors de la caractérisation préliminaire de $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), qui contient les unités $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ fortement déconnectées par des doubles couches $[\text{Ba}_3\text{X}_2\text{O}_3]$.⁵⁴ Cela suggère la possibilité de réduire les échanges inter-blocs en augmentant la taille du bloc pérovskite $[\text{BaCoO}_3]_n$, par exemple en variant la valeur de n de 1 à 2. Enfin, le terme $n = 2$ a été très peu étudié car difficile à obtenir sous forme de phase unique. Seuls des examens préliminaires de transport et de mesures magnétiques ont été effectués sur des échantillons multiphasés.⁵¹ En fait, l'impossibilité de produire le composé $n = 2$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$) pur est une limite pour les caractérisations de routine. Dans cette étude, nous avons utilisé des monocristaux et des matériaux polycristallins multiphasés.

II.1 Synthèse

Si le terme $n=1$ s'obtient pur relativement facilement, le terme $n=2$ pose plus de difficultés. En effet, mise à part la possibilité d'isoler des monocristaux, il ne peut être obtenu pur puisqu'une quantité conséquente de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($n=1$) a été systématiquement détectée dans les échantillons polycristallins. Afin de préparer une grande quantité de $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ pour des expériences de diffraction neutron sur poudre, un mélange stœchiométrique de BaCO_3 et Co_3O_4 a été broyé dans un mortier en agate, puis placé dans une nacelle d'alumine et chauffé à $950\text{ }^\circ\text{C}$ ($100\text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$) pendant 72 h. Cela a conduit à un mélange $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}/\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ dans les proportions 70/30 selon les données de diffraction de neutrons. On peut aussi signaler la possibilité d'isoler le terme $n = 1$ via un ajout conséquent d'oxyde de fer, mais cet aspect ne sera pas discuté dans ce mémoire.

Dans le but d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour des mesures de résistivité, un large excès de K_2CO_3 (flux) a été ajouté (ratio 3/1) aux réactifs initiaux.¹⁷ Le mélange a ensuite été chauffé à 850 °C pendant 72 h puis refroidi avec une rampe lente de 5 °C/h jusqu'à 600 °C, puis rapidement jusqu'à l'ambiante. Le produit a finalement été lavé à l'eau bouillante pour éliminer les résidus de K_2CO_3 . La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS pour Electron Dispersion Spectroscopy) n'a révélé aucune trace de potassium dans les cristaux testés (cf Figure II-2). Dans la littérature, une procédure de synthèse utilisant le même mélange réactionnel chauffé à plus haute température (890°C) pendant une période plus longue (1 semaine) a permis d'obtenir des cristaux des phases $n = 1$ et $n = 2$. Il semblerait donc que ces paramètres (température et temps de synthèse) permettent d'obtenir une certaine sélectivité vis-à-vis de la phase la plus stable. Cet aspect n'a pas été rationalisé.

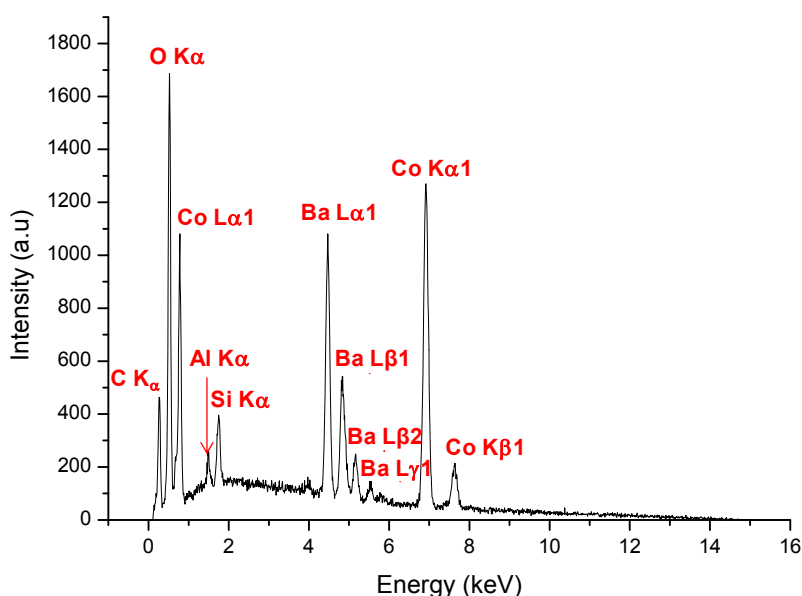


Figure II-2 : Spectre EDS d'un monocristal de $Ba_3Co_{10}O_{17}$ obtenu dans un flux de K_2CO_3 . Aucune trace de résidus de potassium. Les signaux associés à l'aluminium et à la silice viennent du porte échantillon et de la graisse utilisée pour prélever l'échantillon

II.2 Magnétisme de $Ba_3Co_{10}O_{17}$, comparaison au terme $n=1$

II.2.1 Caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre MPMS Squid (Quantum Design) en collaboration avec Alain Pautrat, chercheur au laboratoire CRISMAT de Caen. La susceptibilité magnétique du composé a été mesurée par une méthode classique

de refroidissement sous champ (FC pour Field Cooled) et refroidissement sans champ (ZFC pour Zero Field Cooled) à 0.1T, sur deux échantillons, à savoir la poudre du mélange $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}/\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (70/30) et un échantillon de monocristaux isolés à la main ($m = 2,6$ mg). Pour ce dernier exemple, la courbe $\chi(T)$ à 0.1 T est représentée sur la Figure II-3(a).

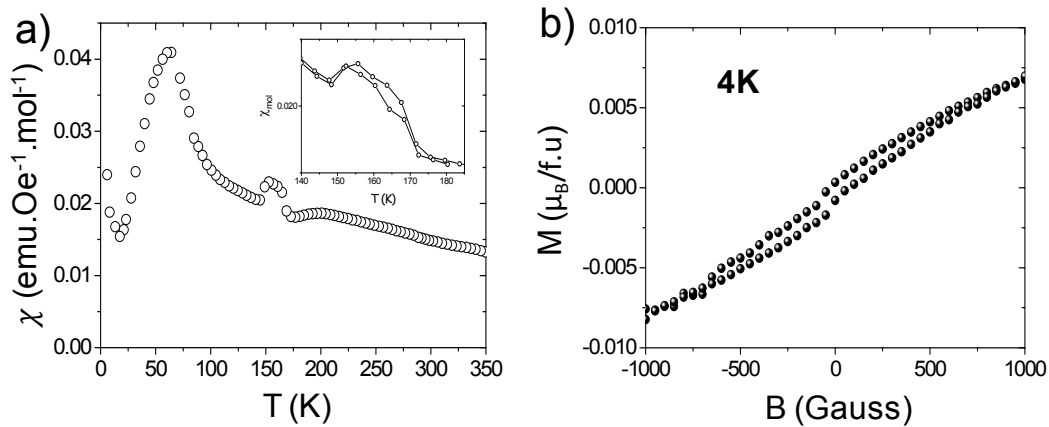


Figure II-3 (a) courbes de susceptibilité mesurées sur un échantillon de monocristaux de $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ avec dans l'encadré un zoom sur la transition à 160 K et (b) courbes d'aimantation.

L'absence d'hystérèse sur les courbes ZFC/FC traduit l'absence de composante ferromagnétique dans cette phase. L'anomalie à $T^* \approx 160$ K coïncide bien avec celle déjà observée sur des mesures électriques préliminaires publiées préalablement.⁵¹ Comme indiqué dans l'encadré de la Figure II-3, les cycles ZFC/FC confirment une transition réversible. Cette anomalie attribuée à une mise en ordre de charges, sera plus amplement discutée dans la suite de ce chapitre. Le pic à $T_N = 62$ K témoigne d'un ordre 3D antiferromagnétique. Les deux températures T^* et T_N ne sont pas perceptibles sur les courbes de susceptibilité des composés polycristallins (multiphasiques) (voir Figure II-4). Les interactions magnétiques à longue distance étant probablement détruites par les défauts étendus mis en évidence par microscopie.

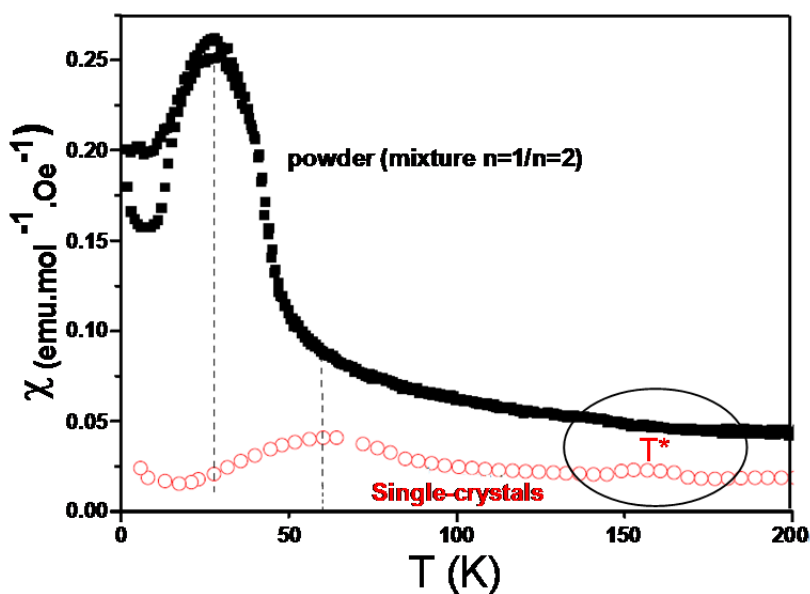


Figure II-4 : Comparaison entre la susceptibilité mesurée sur un échantillon de monocristaux et sur une poudre du mélange $n=1$ et $n=2$ (70/30).

Les mesures d'aimantation $M(H)$ effectuées sur les monocristaux à basse température, montrent l'apparition d'une très faible hystérésis ($B < 0,05$ T) et d'un faible moment magnétique net sous champ (Figure II-3(b)). Le moment rémanent est aussi très faible ($5 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Co}$) et pourrait résulter d'un alignement non compensé. La modélisation de type Curie-Weiss entre 200 et 350 K conduit à $\mu_{\text{eff}} = 7,2 \mu_B/\text{f.u}$ et $\theta_{\text{CW}} = -112,15$ K, plus petit que le moment calculé à $9,64 \mu_B/\text{f.u}$ dans l'approximation du spin seul et associé à une distribution de charge idéale. Cette différence significative peut être due à un fort degré de délocalisation électronique en accord avec la conductivité relativement élevée à température ambiante (cf mesures de conductivité présentées dans la suite de ce chapitre). De part et d'autre de T^* , on observe une séparation en deux régimes de type Curie-Weiss avec des moments effectifs plutôt similaires, mais des fluctuations antiferromagnétiques différentes (Figure II-3(a)). En effet, le fit des deux domaines donne : $\mu_{\text{eff}} = 7,2 \mu_B/\text{f.u}$ et $\theta_{\text{CW}} = -112$ K pour $T > T^*$, alors que dans le domaine $T_N < T < T^*$, μ_{eff} reste quasi-inchangé $7 \mu_B/\text{f.u}$ et $\theta_{\text{CW}} = -150$ K. Ces caractéristiques peuvent indiquer une distorsion structurale, hypothèse qui sera confortée par les résultats des mesures de transports présentés par la suite. Enfin, contrairement à nos attentes, la T_N apparaît plus haute pour $n = 2$ que pour $n = 1$, ce qui laisse présager un rôle plus important du cobalt (Co3) au sein du bloc pérovskite dans les chemins de couplage inter-blocs pour le terme $n = 2$. La structure magnétique détaillée ci-dessous valide son rôle crucial.

II.2.2 Détermination de la structure magnétique

Les données de diffraction des neutrons sur poudre (PND pour Powder Neutron Diffraction) de 50 à 1,8 K mettent en évidence en dessous de 40 K des satellites magnétiques de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($n=1$; Figure II-5 (a)). Ils peuvent être indexés en utilisant le vecteur de propagation $k_{(n=1)} = 3/2 c^*$, en bon accord avec les résultats publiés précédemment par notre groupe.⁵² Ce vecteur indique un doublement de la périodicité magnétique par rapport à la maille cristallographique. La structure magnétique affinée est représentée dans la Figure II-6(a). Les moments sont orientés dans le plan ab et s'affinent aux valeurs de la Figure II-6, ce qui implique un certain nombre de sites Co^{3+} bas-spin ($S=0$).

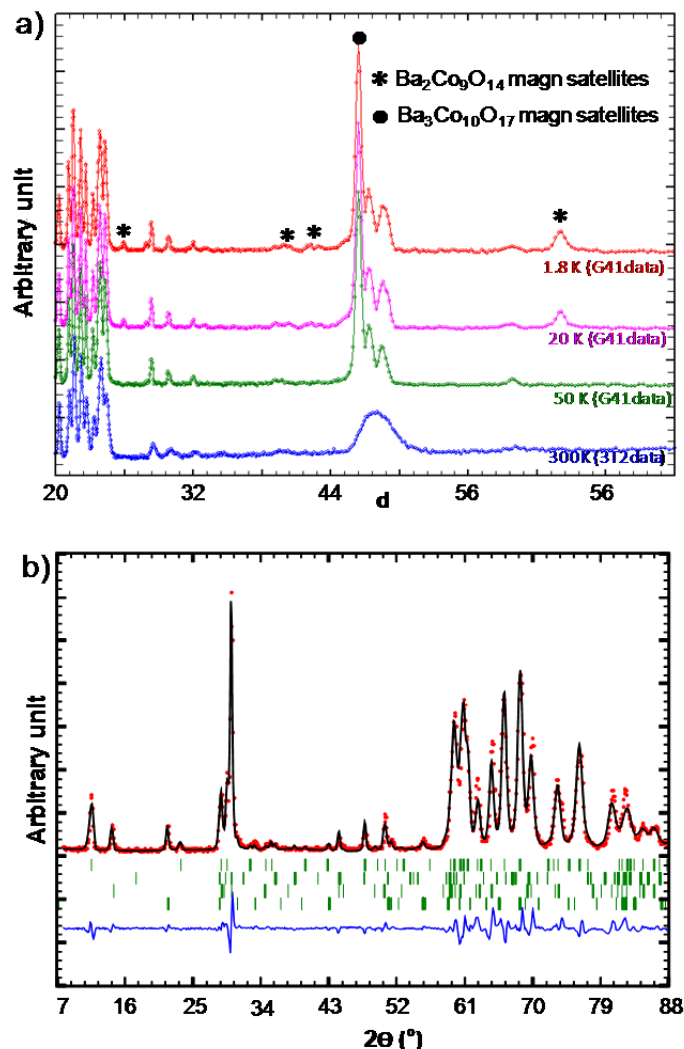


Figure II-5 : Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre du mélange $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}/\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$.
 (a) Evolution en température avec mise en évidence des pics magnétiques ; (b) affinement des phases magnétiques et structurales à 1.8K.

Les signaux magnétiques de Ba₃Co₁₀O₁₇ ($n = 2$) sont assez différents car le pic principal déjà quasiment saturé à 50 K, correspond à une indexation $(101) + k$ avec $k = 3/2c^*$ (Figure II-5(a)). Contrairement au cas $n = 1$, l'absence de contribution magnétique sur les réflexions 00l implique des moments magnétiques parallèles à l'axe c . Plusieurs modèles magnétiques ont été testés. En fait, seule l'introduction de moments magnétiques sur Co3 (en plus de ceux déjà présent dans le terme $n=1$) conduit à une convergence du processus d'affinement, ce dernier vous est présenté Figure II-5 (b) avec $R_{\text{magn}} = 8.11\%$ et $14,6\%$ pour Ba₃Co₁₀O₁₇ et Ba₂Co₉O₁₄, respectivement. Les structures magnétiques obtenues après affinement sont présentées Figure II-6(a) et (b).

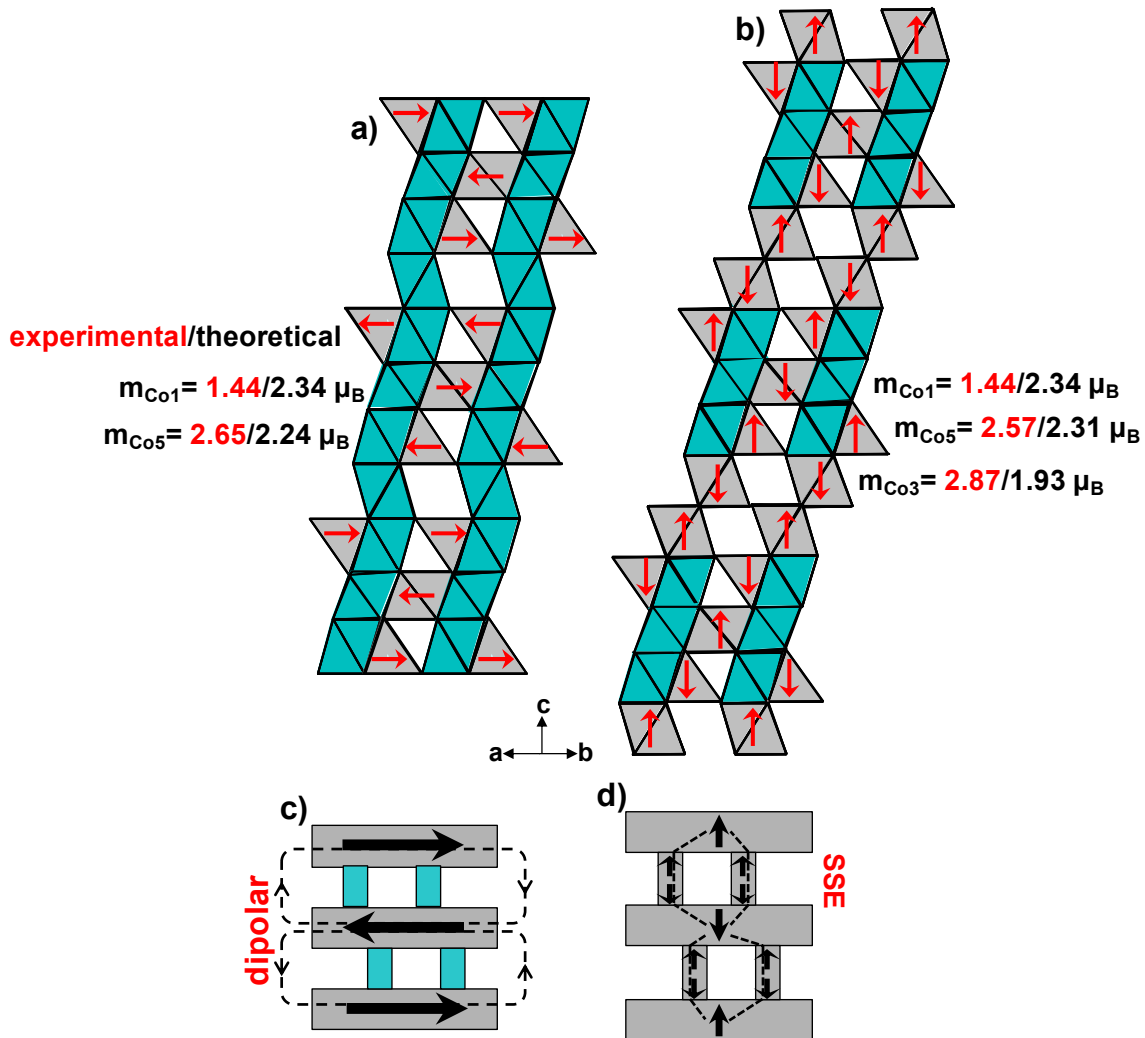


Figure II-6 : description des structures magnétiques de Ba₂Co₉O₁₄ (a) et Ba₃Co₁₀O₁₇ (b) obtenues après affinement. Idée des interactions entre les moments au sein des deux composés (c) et (d).

Les Parties (a) et (b) de la Figure II-6 montrent que, mis à part l'orientation des moments, l'ordre magnétique dans les unités [BaCo₈O₁₁] reste très similaire dans les deux composés, particulièrement au sein des couches de type CdI₂. Cependant, pour n = 2, le magnétisme inter-blocs est fortement modifié, étant donné la nature magnétique (haut spin) de Co³⁺. Le bloc pérovskite est intrinsèquement antiferromagnétique et également couplé antiferromagnétiquement avec ses plus proches voisins du bloc [BaCo₈O₁₁]. Cela peut s'expliquer par les deux chemins de SE dans lequel Co³⁺ est impliqué, Co⁵⁺---Co³⁺ (d = 3,95 Å; Co-O-Co = 157°) et Co³⁺---Co³⁺ (d = 3.829 Å; Co-O-Co = 180°) qui sont prévus antiferromagnétiques par les règles de Kanamori-Goodenough étant donné les angles proches de 180°.⁵⁵ Comme suggéré dans la Figure II-6(c) et (d), il est intéressant de considérer l'aspect modulaire des deux composés formés d'un empilement de blocs [BaCo₈O₁₁] ferrimagnétiques. Le changement d'orientation des moments magnétiques entre n = 1 et 2 pourrait refléter l'effet dominant des couplages dipolaires⁵⁶ dans Ba₂Co₉O₁₄ par rapport aux SE Co-O-Co dans Ba₃Co₁₀O₁₇ (cf Figure II-6 (c) et (d)).

Étant donnée la similarité des blocs [BaCo₈O₁₁] entre les termes n=1 et n=2, si on considère une valence Co^{+2.5} dans ce bloc par extension de l'ordre de charge parfait du composé n=1, il en résulte une valence moyenne Co^{+3.25} pour le bloc pérovskite de Ba₃Co^{+2.8}₁₀O₁₇ (n=2). Cela implique une charge Co^{III}/Co^{IV}. Le composé n=2 serait donc associé à une valence triple Co^{II}/Co^{III}/Co^{IV} inédite à notre connaissance.

La différence entre la nature magnétique ou non des ions cobalt dans les sous-unités pérovskite, pourrait être liée à la connectivité au sein de ce bloc : partage de sommet (n = 2) ou partage de face (n = 1). En considérant les distances moyennes Co-O au sein des octaèdres concernés (1,89 Å pour n = 2 contre 1,93 Å pour n = 1), on peut envisager que le Co³⁺ haut spin (HS) (rayon ionique = 0,61 Å⁴⁹) (n = 1) soit favorisé par le partage de sommet. Quant au partage de face, il pourrait être associé à un phénomène de « pression structurale/chimique » ou de distorsion locale qui favoriserait un état bas spin (BS) (rayon ionique = 0,545 Å⁴⁹). Pour valider cette hypothèse, il nous a semblé intéressant d'étendre notre analyse aux termes supérieurs de la famille. Cependant, à l'heure actuelle, seul le terme n=5 a été identifié mais une comparaison directe n'est pas pertinente car il a été obtenu par incorporation de Ga^{III}. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre nous avons considéré des termes hypothétiques construits « à la main » et relaxés/validés par optimisation DFT.

II.2.3 Validation des calculs *ab-initio* sur n=1 et 2

Pour valider le calcul des termes hypothétiques, il nous a fallu appliquer notre calcul sur les composés n=1 et n=2, et raisonner sur la base de leur densité d'états électroniques (DOS pour Density Of States) par comparaison aux résultats expérimentaux. Les DOS ont été calculées en utilisant le programme VASP⁵⁷ basé sur la DFT (méthode décrite au chapitre I et dans l'annexe 1) en spin polarisé dans l'approximation GGA (Gradient Generalized Approximation). Les densités d'états projetées sur les niveaux *d* du cobalt sont représentées Figure II-7.

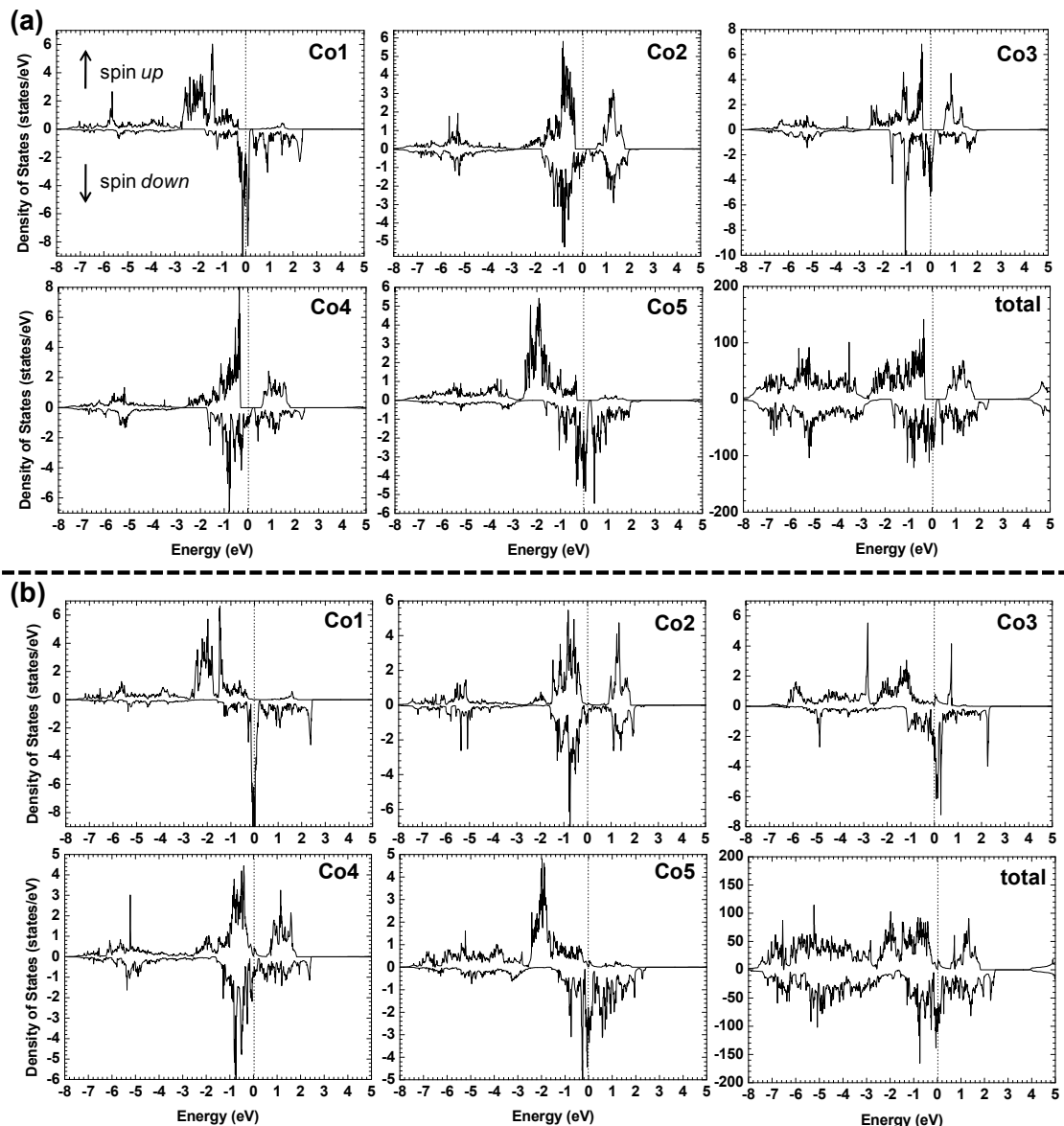


Figure II-7 : Topologie des DOS projetées sur les niveaux *d* du Co considéré pour (a) Ba₂Co₉O₁₄ et (b) Ba₃Co₁₀O₁₇ pour une maille simple ferromagnétique dans l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne pointillée.

Les résultats obtenus sont en accord avec les structures magnétiques affinées précédemment. En effet, dans les blocs $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$, les mêmes atomes de cobalt apparaissent magnétiques (haut spin) pour les deux composés, alors que le Co_3 du bloc pérovskite n'apparaît magnétique que dans $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$. De manière plus détaillée:

- Co_2 et Co_4 présentent des DOS à topologies similaires dans les deux composés, avec un schéma simple associé à des niveaux e_g vides et t_{2g} remplis indiquant une configuration BS compatible avec du Co^{3+} (d^6).
- Co_1 et Co_5 ont également des topologies de DOS similaires dans les deux composés ; les bandes d des spins *up* sont complètement remplies tandis que les bandes spin *down* restent partiellement vides, ce qui indique une configuration HS.
- Le Co_3 , associé à un état BS dans $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, possède une configuration différente dans $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ associé cette fois à une configuration plutôt HS.

Il y a donc un très bon accord entre la distribution des Co magnétiques calculée par DFT pour les deux composés et nos résultats expérimentaux. De plus, les valeurs des moments calculés sont assez proches des valeurs affinées (valeurs données sur figure I.6)

II.3 Magnétisme généralisé à l'ensemble de la série $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$

II.3.1 Méthode de calcul

A partir d'un modèle structural construit, des calculs théoriques basés sur le formalisme DFT ont été menés avec le code de calcul VASP⁵⁷. Ce programme permet d'effectuer des optimisations de géométrie en relaxant la maille et les atomes et permet d'évaluer l'énergie de cohésion du système. Il s'agit d'explorer la surface d'énergie du système pour en déterminer le puits le plus bas, par minimisation des forces atomiques. Le principe d'une optimisation de géométrie consiste à faire varier les positions des atomes dans des directions dictées par les forces atomiques et, à chaque itération, l'énergie du système est recalculée ainsi que les forces atomiques. Ceci jusqu'à ce que les forces sur les atomes deviennent négligeables. Quelques détails sur la démarche théorique sont donnés en annexe 1. Toutes les optimisations ont été menées dans le cadre de l'approximation « GGA » (gradients généralisés) de Perdew-Wang.⁵⁸ Les interactions entre ions et électrons sont décrites par le biais de potentiels du type PAW (Projector Augmented Wave)⁵⁹; cette technique permet de décrire intégralement la fonction

d'onde « tous électrons ». L'énergie de coupure est prise égale à 550 eV, et l'intégration sur la zone de Brillouin est faite à partir de 10, 12, 10, et 10 points K, obtenus selon la méthode de Monkhorst-Pack⁶⁰, respectivement pour H-Ba₂Co₉O₁₄, C-Ba₃Co₁₀O₁₇, H-Ba₃Co₁₀O₁₇, C-Ba₄Co₁₁O₂₀ et H-Ba₄Co₁₁O₂₀ dans la zone irréductible de Brillouin.

De simples calculs en spin polarisé ont aussi été menés afin d'obtenir les moments magnétiques sur les atomes de cobalt et les densités d'états électroniques. Pour cela, le critère de convergence sur l'énergie a été placé à 10^{-6} avec une énergie de coupure des ondes planes de 400 eV et 10 points K dans la zone irréductible de Brillouin. Les électrons *d* des atomes de cobalt nécessitent la plupart du temps la prise en compte d'un terme de Hubbard (*U*) qui modélise la répulsion entre deux électrons présents sur un même niveau énergétique. Cependant, il n'a pas été introduit dans ce cas, afin d'éviter une stabilisation artificielle d'états haut spin. A partir de valeurs de moment de départ à 5 μ B sur tous les atomes de cobalt, les calculs convergent avec la répartition des moments magnétiques donnée dans le Tableau II-1 étudié dans la suite.

II.3.2 Stratégie de calcul

L'objectif est de procéder à une analyse systématique de la géométrie locale, des moments magnétiques locaux et de la distribution des charges par extension des termes observés ($n = 1$ et 2) aux polytypes correspondant aux termes virtuels $n = 2$ et $n = 3$. Pour la construction de ces derniers, il faut garder à l'esprit la cristallographie des blocs pérovskite formés de couches (BaO₃) qui peuvent s'empiler de manière soit hexagonale (*h*, partage des faces octaédriques) ou cubique (*c*, partage de sommets octaédriques). Ces deux empilements sont décrits sur la figure I-8.

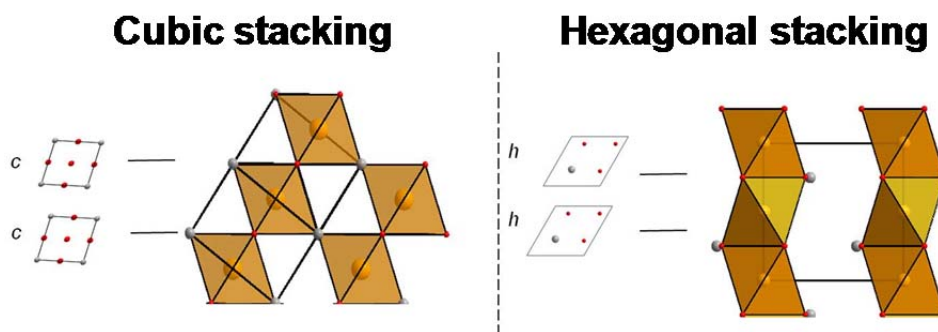


Figure II-8 : comparaison entre un empilement cubique (gauche) et hexagonal (droite)

Pour initier les nouvelles structures hypothétiques, nous nous sommes basés sur la systématique déduite des structures expérimentales de $\text{H-Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($n = 1$) ($R-3m$), $\text{C-Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ($n = 2$) ($R-3m$) et $\text{C-Ba}_6(\text{Ga},\text{Co})_{13}\text{O}_{26}$ ($n = 5$) ($P-3m1$). Le préfixe C ou H traduit la nature de la couche, hexagonale (h) ou cubique (c), au sein du bloc pérovskite $[\text{BaCoO}_3]_n$. Trois structures hypothétiques ont été bâties : (i) $\text{H-Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ($n = 2$), (ii) $\text{C-Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$ ($n = 3$) et (iii) $\text{H-Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$ ($n = 3$ voir Figure II-9). Il est à noter que, dans le but de rationaliser le comportement de l'ensemble de la famille, la notation des blocs a été modifiée. En effet, l'ion cobalt octaédrique intermédiaire entre les deux blocs, auparavant considéré dans le bloc $\text{BaCo}_8\text{O}_{11}$, sera maintenant associé au bloc pérovskite. Cela conduit à la notation $[\text{BaCo}_6\text{O}_9] [\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$, le premier bloc étant représenté en violet et le second en gris sur Figure II-9.

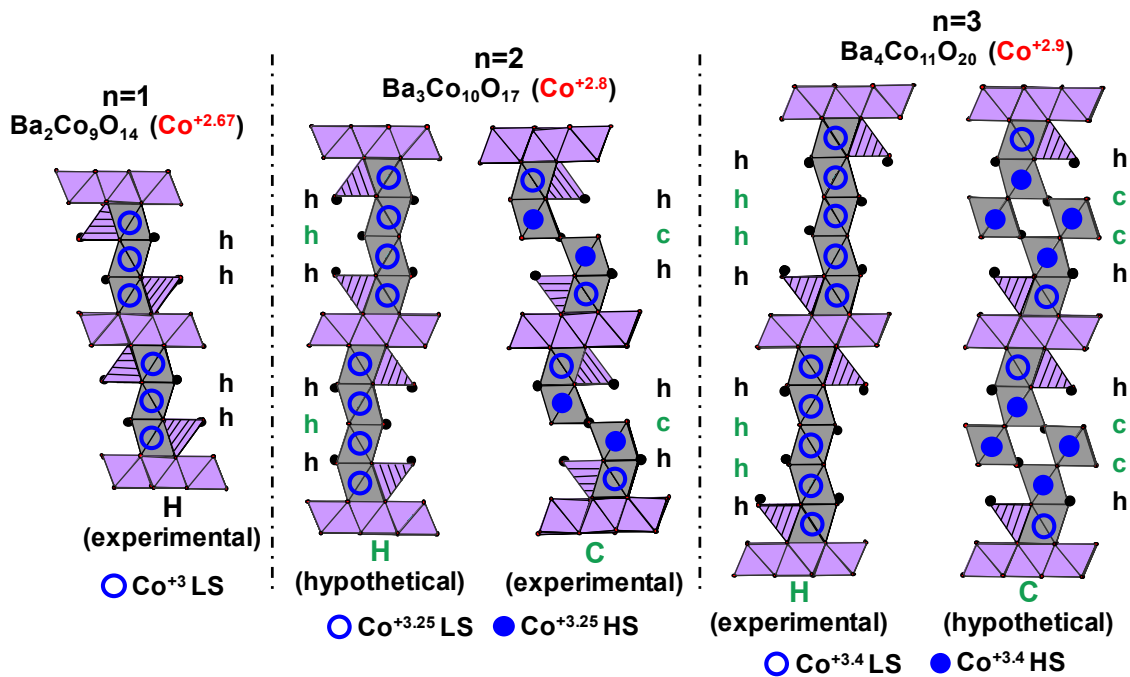


Figure II-9 : Description des structures hypothétiques et expérimentales considérées lors de cette étude

Pour nos modèles structuraux, les structures des membres existants $\text{H-Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($n = 1$) et $\text{C-Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ($n = 2$) ont aussi été entièrement relaxées (positions atomiques et paramètres de maille). La comparaison entre les structures expérimentales et théoriques associées aux deux premiers termes de la famille (deux premières colonne du Tableau II-1) semble valider la procédure utilisée. En effet, la position des atomes dans la structure expérimentale et sa version optimisée sont en bon accord, i. e. l'écart reste dans le domaine d'erreur associé à la méthode GGA ($< 3\%$). Pour ce qui est des valeurs de moments portés par chaque Co, déjà discutées plus haut, les valeurs affinées restent proches de celles observées. Ces deux aspects

nous confortent quant à la fiabilité de nos calculs. Pour finir, toutes les optimisations structurales ont convergé correctement selon les critères imposés et elles ont conduit à des structures plausibles du point de vue cristallographique. Les structures obtenues ont été utilisées pour le calcul des moments magnétiques. Les valeurs obtenues, associées à ces structures hypothétiques, sont rapportées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : paramètres obtenus après affinement des cinq structures et comparaison avec les valeurs expérimentales quand cela est possible.

		n=1	n=2 cubic	n=2 hexa	n=3 cubic	n=3 hexa
Standing block [BaCo ₆ O ₉] (experimental in red)	Co1	6x2.075(2) 6x2.0013 1.44/2.34 μB	6x2.077(4) 6x1.9943 1.44/2.37 μB	6x(1.9882/1.9879) 2.34 μB	6x1.9884 2.36 μB	6x1.9856 2.34 μB
	Co2	2x1.911(3) 2x1.9420 4x1.923(3) 4x1.9060 0/0.06 μB	2x1.902(4) 2x1.9258 4x1.924(5) 4x1.9016 0/0.1 μB	2x(1.9284/1.9275) 4x(1.9000/1.9023) 0.1 μB	2x1.9274 4x1.8969 0.14 μB	2x1.9370 4x1.8971 0.13 μB
	Co5	1x1.913(5) 1x1.9121 3x1.924(4) 3x1.8497 2.65/2.24 μB	1x1.864(7) 1x1.8854 3x1.894(4) 3x1.8473 2.57/2.31 μB	1x(1.9087/1.9041) 3x(1.8550/1.8551) 2.25 μB	1x1.8900 3x1.8322 2.18 μB	1x1.9263 3x1.8446 2.25 μB
Changing block [Ba _n Co _{2+n} O _{2+3n}] (experimental in red)		[BaCo ₃ O ₅] ⁺³	[Ba ₂ Co ₃ O ₈] ^{+3.25}	[Ba ₂ Co ₃ O ₈] ^{+3.25}	[Ba ₃ Co ₄ O ₁₁] ^{+3.25}	[Ba ₃ Co ₅ O ₁₁] ^{+3.2}
	Co3	6x1.954(3) 6x2.0191 0/0.3 μB	3x1.913(1) 3x1.9006 3x2.135(4) 3x2.1619 2.87/1.93 μB	3x(1.9159/1.9158) 3x(2.0271/2.0229) 0.45 μB	3x1.8706 3x2.2055 1.43 μB	3x1.8985 3x2.0098 0.56 μB
	Co4	3x1.926(2) 3x1.9260 3x1.949(2) 3x2.0557 0/0.14 μB	3x1.927(4) 3x1.9047 3x1.958(5) 3x2.0552 0/0.18 μB	3x(1.9142/1.9150) 3x(2.0400/2.0430) 0.19 μB	3x1.8898 3x2.0512 0.02 μB	3x1.9068 3x2.0327 0.26 μB
	Co6				6x2.0204 1.98 μB	6x1.9295 0.31 μB

II.3.3 Analyse des résultats pour l'ensemble des termes $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$

En ce qui concerne les moments magnétiques locaux, la Figure II-10 met en évidence les résultats obtenus pour l'ensemble des composés étudiés.

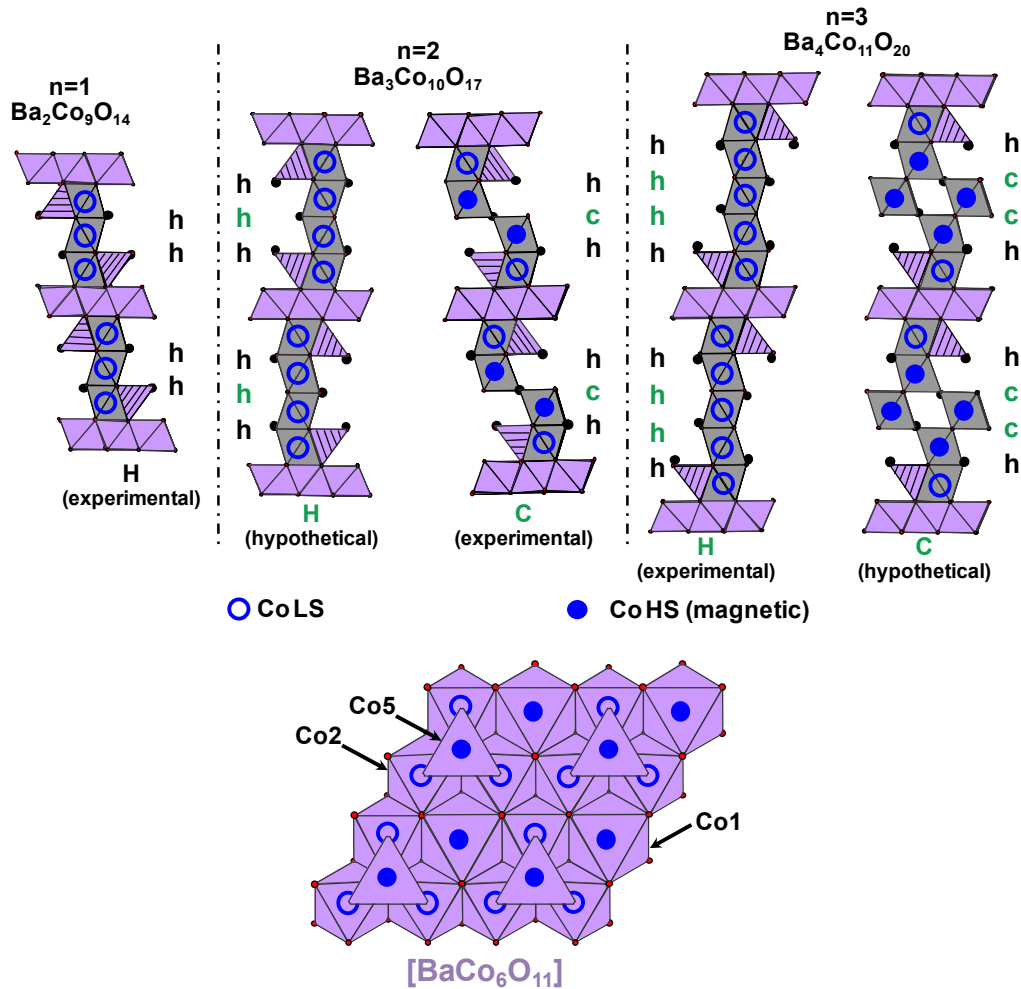


Figure II-10 : description des configurations magnétiques obtenues pour chaque composé après relaxation des structures magnétiques. Le bloc $[\text{BaCo}_6\text{O}_{11}]$ ayant la même configuration en fonction du terme étudié, il n'est représenté qu'une seule fois.

Les calculs mettent en évidence une configuration magnétique identique au sein du bloc $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ (cf Tableau II-1) pour tous les membres étudiés. Dans les unités pérovskite $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$ (en gris sur la Figure II-10), les changements les plus importants concernent les moments systématiquement nuls pour les octaèdres partageant une face (BS- $\text{Co}^{\text{III/IV}}$) contre un moment important ($1,52 \mu\text{B} / \text{Co}$) lors du partage de sommet (cf Figure II-10). Les calculs généralisent ainsi le comportement déjà observé expérimentalement pour $n = 1$ et $n =$

2, dans lequel le bloc pérovskite présente des atomes de Co non magnétiques pour $n = 1$ (séquence hh) et des atomes de Co magnétiques pour $n = 2$ (séquence hch). Précédemment, nous avons formulé l'hypothèse que la présence de couches cubiques au sein du terme $n=2$ entraîne une baisse de la pression interne menant à du cobalt BS. Il semblerait que ce comportement soit vérifié pour l'ensemble des cobaltites formées de chaînes d'octaèdres partageant des faces (BaCoO₃⁴², BaCoO_{3-δ}^{43,44}, Ca₃Co₂O₆²⁵, oxychlorures et oxyfluorures Ba-Co^{47,48}). Cette connectivité implique très probablement un champ cristallin particulier en raison de la distorsion trigonale exercée au niveau octaédrique. Par exemple, dans BaCoO₃ avec des chaînes infinies, il a été calculé que la déformation trigonale de l'environnement octaédrique des ions Co⁴⁺ d⁵ était responsable de l'état BS ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$). Toutefois, la structure électronique locale dépend de plusieurs facteurs, à savoir, la levée de dégénérescence due au champ cristallin oxygéné, l'interaction directe Co-Co à travers les faces communes, le couplage spin-orbite. Nos calculs permettent de systématiser une configuration magnétique (HS ou BS) directement liée à la connectivité entre octaèdres CoO₆ (sommets ou faces communes) pour l'ensemble de la série [BaCoO₃]_n[BaCo₈O₁₁]. Ce résultat nous semble très important car aucune systématisation n'avait été proposée auparavant, à notre connaissance.

II.4 Valence triple dans [BaCo₆O₉] [Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}]

Du point de vue des valences locales pour l'ensemble des phases [BaCo₆O₉] [Ba_nCo_{2+n}O_{3n+2}], il est important de noter que l'augmentation de n (en absence de lacunes oxygénées validée lors des affinements ND) conduit à une oxydation progressive du cobalt comme suit ($n=1$) Ba₂Co^{+2.67}₉O₁₄ → ($n=2$) Ba₃Co^{+2.8}₁₀O₁₇ → ($n=3$) Ba₄Co^{+2.9}₁₁O₂₀. La répartition des charges peut être systématisée pour l'ensemble des composés, sur la base des comparaisons $n=1/n=2$, et de l'ensemble des calculs *ab initio* précédents, qui rappelons le, ont été validés en appliquant la procédure aux termes expérimentaux.

Ordre Co²⁺/Co³⁺ dans les blocs [BaCo₆O₉]

Dans ces blocs (en rose sur la Figure II-9), 3 atomes de cobalt Co1, Co2, Co5 cohabitent. La diffraction de neutrons des termes $n=1$ et 2 donne des résultats similaires pour les phases $n=1$ et 2, en bon accord avec un état HS-Co²⁺ pour Co1, un état BS-Co³⁺ pour Co2 et un état HS-Co²⁺ pour Co5 (tétraédrique). Cette distribution est aussi validée par les caractéristiques électroniques dans ce bloc. Les moments magnétiques calculés sur Co1 (de 2,28 à 2.37 μB) et Co2 (de 0,06 à 0,14 μB) et Co5 (2.12 à 2.31 μB) varient peu suivant l'ensemble des 5 modèles

testés, tandis que la topologie de la DOS reste assez similaire aux résultats rapportés précédemment. De plus, les caractéristiques géométriques des polyèdres de coordination concernés sont quasi invariantes après relaxation des 5 modèles, voir la Tableau II-1.

Il paraît donc pertinent de considérer que la structure et les états électroniques des atomes cobalts du bloc $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ sont maintenus dans tous les polytypes. On peut alors proposer une charge fixe $\text{Co}_{[\text{BaCo}_6\text{O}_9]}^{+2.5}$ pour ces entités.

Valence $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ dans les blocs pérovskites $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$.

Il en résulte un état d'oxydation moyen attendu des atomes de Co dans le bloc complémentaire $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n}]$, qui contient les cations du bloc pérovskite hexagonal central (Co3 et Co6) ainsi que l'octaèdre terminal (Co4) situé entre les tétraèdres du bloc $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ précédent: $\text{Co}_{[\text{BaCo}_3\text{O}_5]}^{+3}$, $\text{Co}_{[\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_8]}^{+3.25}$ et $\text{Co}_{[\text{Ba}_3\text{Co}_5\text{O}_{11}]}^{+3.4}$ pour $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$, respectivement. Ce résultat s'appuie sur le fait qu'aucune lacune en oxygène n'a été mise en évidence sur l'affinement structural issu des données de diffraction de neutrons et que les moments nuls (BS Co^{+3} dans $n=1$) ou importants (HS $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ dans $n=2$) sont compatibles avec ces valences. De plus, dans ces blocs, l'analyse des longueurs de liaisons Co-O met en évidence une grande variation d'un membre à l'autre, ce qui suggère un état d'oxydation variable. Ces changements de géométrie locale dépendent de l'empilement-type mais aussi de n . Pour un empilement de type h, qui implique des colonnes d'octaèdres partageant une face, toutes les distances moyennes Co3-O, Co6-O et Co4-O augmentent avec n en accord avec une réorganisation électronique ($\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+3/+4}$) au sein des blocs $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$. Il est clair également que le moment magnétique moyen porté par ces colonnes (trimères pour $n=1$, tétramères pour $n=2$ et pentamères pour $n=3$) augmente avec n . En tenant compte de la multiplicité relative de chaque site Co3,4,6, on obtient $\sim 0.2\mu_B$ ($n=1$)_{hh} \rightarrow $\sim 0.3\mu_B$ ($n=2$)_{hhh} \rightarrow $\sim 0.4\mu_B$ ($n=3$)_{hhhh}. Ces faibles valeurs de moment magnétique sont en accord avec une valence mixte BS Co^{3+} ($S=0$) / BS Co^{4+} ($S=1/2$).

Une évolution similaire est vérifiée pour les empilements cubiques mais dans ce cas, comme décrit précédemment, un état HS est à considérer HS Co^{+3} ($S=2$) / HS Co^{+4} ($S=5/2$) pour Co3 et Co6, alors que Co4 resterait BS vu sa face –partagée dans tous les cas.

En conclusion, en s'appuyant sur le résultat des calculs théoriques et les données expérimentales obtenues pour le terme $n=1$ et $n=2$, on peut conclure à une ségrégation de charge $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ au sein des blocs $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$ et $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ dans les blocs $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ des composés de cette famille. Dans $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$, une valence mixte $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ cohabite de

façon ordonnée et de manière identique pour tous les membres de la famille. Dans $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$, une valence unique Co^{III} est présente dans le terme $n=1$ et une valence mixte $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ pour les termes supérieurs. Cette conclusion implique l'absence de lacunes en oxygène, ce qui a été validé par les affinements de diffraction des neutrons et monocristaux. Il en résulte une valence triple, jusqu'à présent jamais vue pour du cobalt. Des états de valences particuliers et multiples ont déjà été décrits dans la littérature dans des phases oxydes complexes telles que les composés $\text{Ba}_8\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{O}_{23}$ ⁶¹ et $\text{Ba}_7\text{Mn}_5\text{Ca}_2\text{O}_{20}$ ⁶², tous deux formés de tétraèdres de Mn^{V} et d'oligomères d'octaèdres $\text{Mn}^{\text{IV/III}}\text{O}_6$ partageant des faces. Nos résultats concernent principalement des composés virtuels même si $\text{C-Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ pourrait être préparé comme il en sera discuté dans la suite de ce chapitre. La synthèse relativement facile du terme $n=1$ pur, la difficulté d'obtenir le terme $n=2$ et l'impossibilité de stabiliser les termes supérieurs, sont autant de facteurs renforçant cette notion de valence triple car elle implique un taux en Co^{4+} de plus en plus important dans le bloc pérovskite avec l'augmentation de n .

II.5 Valence limite et stabilité des phases

Rappelons que :

- a) le terme $n=1$ (Co^{3+} dans les blocs pérovskites) se forme très facilement.
- b) le terme $n=2$ ($\text{Co}^{+3.25}$ dans les blocs pérovskites, adjoint à une valence double $+2/+3$ dans le bloc voisin) se forme très difficilement ou avec de nombreux défauts d'intercroissance comme décrit par la suite.
- c) Aucun terme supérieur à $n=2$ suivant la formulation $[\text{BaCo}_6\text{O}_9][\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$ n'a été stabilisé. On peut donc supposer que la valeur $+3.25$ est très proche de la limite maximale autorisée suivant le schéma de valence triple décrit.

Par contre l'incorporation de fer aide à la préparation de la phase $n=2$ pur. Il est clair qu'une valence mixte $\text{Fe}^{+4}/\text{Co}^{+3}$ est alors permise dans le bloc pérovskite. De manière similaire, l'introduction de galium dans le réseau a permis de préparer des cristaux du terme $n=5$, $\text{Ba}_6(\text{Ga},\text{Co})_{13}\text{O}_{26}$ ⁵³. La structure de ce dernier est associée à un empilement de type (hchhch) au sein du bloc pérovskite (cf Figure II-11).

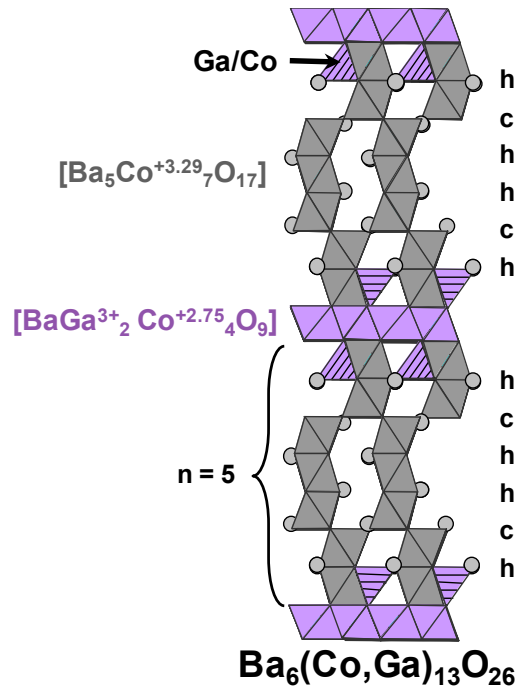


Figure II-11 : description de la structure du composé $\text{Ba}_6(\text{Ga}, \text{Co})_{13}\text{O}_{26}$ correspondant au terme $n=5$ de la famille étudiée.

Les données de DRX collectées sur monocristal n'ont pas permis de mettre en évidence une mise en ordre Co/Ga. Cependant, étant donné la propension du Ga à se placer dans des sites tétraédriques, comme dans les composés BaGa_2O_4 ⁶³, $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ⁶⁴ ou $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$ ⁶⁵ par exemple, on peut penser à une substitution préférentielle du Co5 (Td) par Ga^{3+} . Cette incorporation modifierait la distribution électronique et réduirait la charge dans le bloc pérovskite. Pour les cristaux de $n=5$, si on prend l'hypothèse d'une incorporation de Ga^{3+} dans 100% des sites tétraédriques, dans le bloc $[\text{BaCo}_6\text{O}_9]$ ($\rightarrow [\text{BaGa}_2\text{Co}_4\text{O}_9]$), cela conduit à la valence moyenne $\text{Co}^{+3.29}$ dans le bloc pérovskite qui pourrait être la limite tolérée dans ces unités.

Pour illustrer les effets de dopage, une analyse nano-structurale, réalisée à partir d'images de microscopie électronique à haute résolution (HREM pour High Resolution Electronic Miscropy) sur différents termes de la famille, a permis de mettre en évidence des cristallites du terme $n=3$ stabilisés par l'ajout de Ga (comme pour $n=5$). Cette étude a été réalisée par Denis Pelloquin, directeur de recherche au CRISMAT de Caen. Les clichés ont été réalisés avec un microscope JEOL 2010 FEG travaillant à 200kV ($C_s=1\text{nm}$) et équipé d'un analyseur EDAX. Les images simulées ont été calculées via le logiciel JEMS.

Les images du plan $[100]$ ont été étudiées pour des cristallites des termes $n = 1, 2$ et 3 , en adaptant le focus (voir Figure II-12). Les images de microscopie haute résolution utilisant

un focus de 550 nm ont permis d'observer les colonnes de Ba. Ainsi, il est possible d'identifier le mode d'empilement du bloc pérovskite central. Pour les deux premiers termes de la série $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ et $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$, la position des atomes de barium (Figure II-12 (a) et (b)) valide un empilement de type hh et hch respectivement, comme attendu (cf Figure II-9). Comme cela a déjà été reporté dans la littérature, pour le terme $n=2$, de nombreux défauts d'empilement associés à la présence de blocs de termes n différents ont été observés, alors que l'obtention de ces termes a toujours échoué. Durant ces expériences de microscopie électronique en transmission, il a été possible d'isoler une cristallite du terme $n=3$. L'image correspondante est représentée sur la Figure II-12 (c). Par comparaison avec les termes précédents, les positions des atomes de barium valident une configuration hchh. Les images simulées en considérant la structure hypothétique correspondante ($\text{C-Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$), obtenue précédemment, confirment cet empilement (Figure II-12 (c) et (d)).

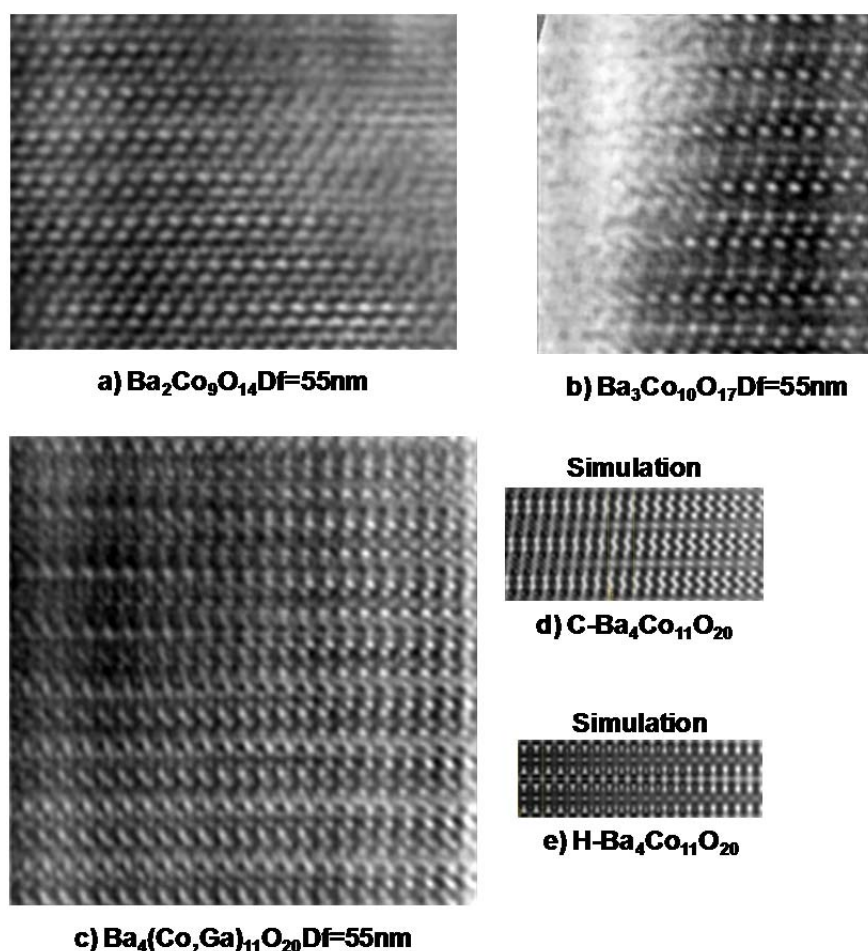


Figure II-12 : Images HREM du plan [100] étudié pour des cristallites des termes $n=1$ (a), 2(b) et 3(c) ; (d) et (e) : images simulées en considérant respectivement la structure hypothétique $\text{C-Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$ et $\text{H-Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$.

Cette étude révèle donc la possibilité de stabiliser le terme $n=3$ par incorporation de Ga. Même si une seule cristallite a été mise en évidence pour l'instant, l'obtention de cristaux ou de poudre pure permettrait d'appuyer cette étude sur un deuxième terme expérimental potentiellement associé à une valence multiple et ce, même si certains sites de cobalt sont substitués par du galium.

II.6 Ordre de charge $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ dans $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ($n=2$)

II.6.1 Mesures de resistivité

La conductivité électrique de $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ mesurée sur un échantillon polycristallin a été brièvement rapportée dans ⁵¹ et indique un comportement de type semi-conducteur. Cependant, l'anomalie mentionnée à 160 K n'a pas été discutée, peut-être à cause de traces annoncées de Co_3O_4 et BaCoO_3 dans l'échantillon. Nous avons déjà établi précédemment que nos conditions de synthèse n'ont pas permis d'obtenir un échantillon polycristallin monophasé de ce composé. Les mesures de transport ont donc été effectuées sur des monocristaux se présentant sous forme de plaquettes hexagonales sur lesquelles nous avons fixé les contacts. Les mesures ont été faites sur un PPMS (Quantum Design) (par Alain Pautrat, CRISMAT Caen), Chargé de Recherche au laboratoire CRISMAT de Caen. Deux montages associés à deux différentes configurations 4 pointes ont été réalisés au laboratoire, ils vous sont décrits Figure II-13.

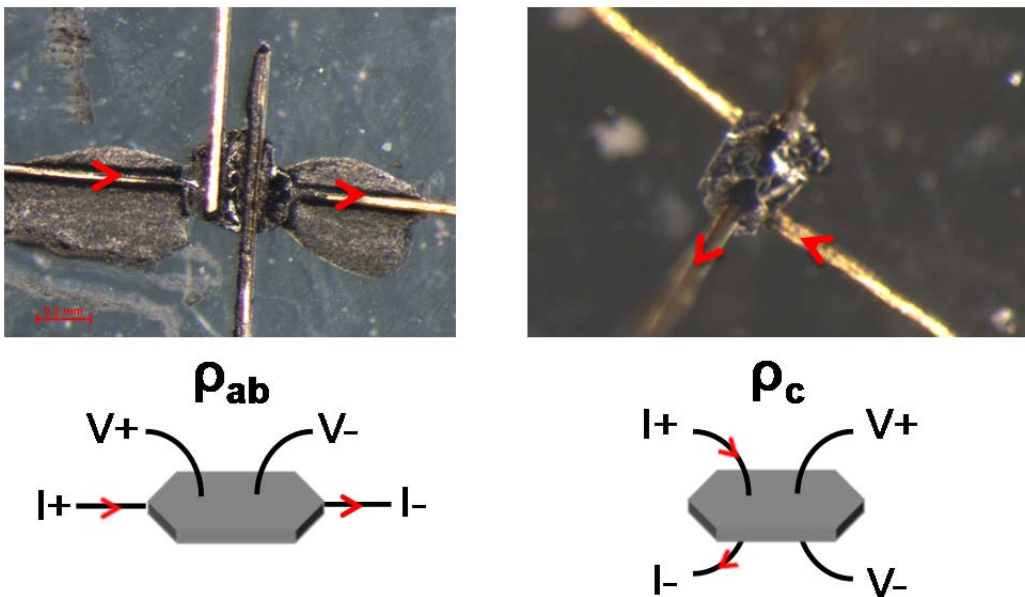


Figure II-13 : photos et schémas des montages quatre pointes ayant permis de caractériser la résistivité parallèlement (ρ_{ab}) et perpendiculairement (ρ_c) au plan des plaquettes.

La première configuration est associée à une position des contacts classique sur la même face du cristal permettant de caractériser essentiellement la résistivité des feuillets, ρ_{ab} . Le second montage, représenté Figure II-13, est plus original avec des contacts répartis sur chaque face du cristal, il permet de quantifier la résistivité perpendiculaire ρ_c . Il est clair que nous ne pouvons, avec ces deux dispositifs, isoler des contributions ρ_{ab} ou ρ_c pures, mais elles sont attendues prédominantes. Les résistivités expérimentales parallèle ρ_{ab} et perpendiculaire ρ_c sont indiquées sur la Figure II-14.

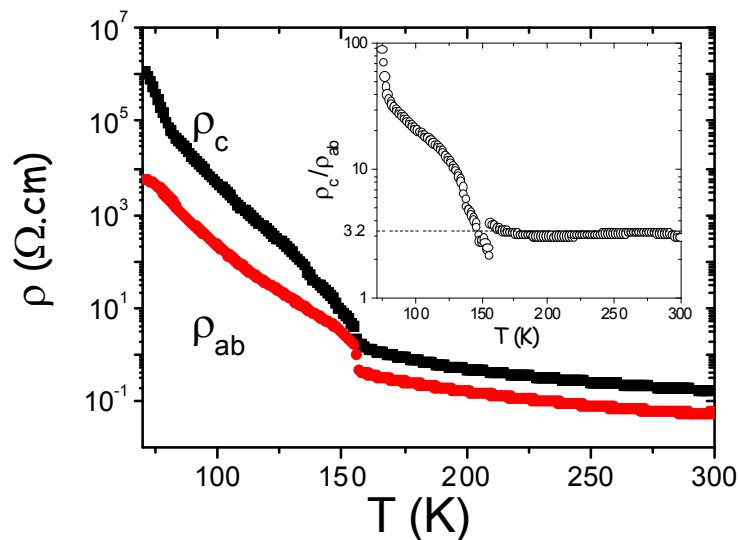


Figure II-14. Résistivité mesurée perpendiculairement (ρ_c) et parallèlement (ρ_{ab}) au monocristal en fonction de la température. L'encadré représente l'évolution du rapport ρ_c/ρ_{ab} en fonction de la température.

D'une façon générale, il s'avère que $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ affiche une résistivité plus élevée le long de l'axe c par rapport au plan ab , comme indiqué dans l'encadré de la Figure II-14. Le rapport ρ_c/ρ_{ab} est d'environ 3.2 de la température ambiante jusqu'à $T^* \approx 160$ K puis augmente considérablement pour atteindre plus de 10^2 à 70 K. Cela donne un ordre de grandeur pour l'anisotropie électronique γ de l'échantillon. A T^* , une transition résistive est visible sur ρ_c et ρ_{ab} mais de manière plus prononcée dans le plan, où l'augmentation de ρ_{ab} est d'un ordre de grandeur. Cette transition est à rapprocher de l'anomalie mise en évidence précédemment sur les courbes de susceptibilité magnétique sur monocristal. $\rho_{ab}(T)$ présente deux régimes distincts des deux côtés de T^* . De la température ambiante à 150 K, la résistivité est caractéristique d'un système semi-conducteur thermiquement activé de type Arrhénius [$\rho = A \exp(-\Delta/kT)$] avec un gap faible, $\Delta = 0,0592$ eV. En-dessous de T^* , $\rho_{ab}(T)$ change d'allure, et suggère une dépendance en $T^{-1/n}$ ($n > 1$) pour le $\log(\rho)$. Pour faire la distinction entre le modèle

de Efros-Shklovskii⁶⁶ [$\log(\rho) \propto T^{-1/2}$; gap de coulomb avec une forte interaction inter-électronique indépendante de la dimensionnalité du système] et le modèle de Mott de saut à distance variable (VRH pour Variable Range Hopping)⁶⁷, [$\log(\rho) \propto T^{-1/(D+1)}$; sauts entre états localisés d'Anderson], nous avons tracé l'évolution du paramètre de Zhabrodskii⁶⁸ ($W = -T \ln(\rho)/dT$) avec une pente correspondant à l'exponentiel de $-1/n$. Ici, nous avons trouvé $-1/n = -0.31(4)$, compatible avec un système VRH de Mott bidimensionnel ($D=2$), en bon accord avec l'anisotropie mentionnée précédemment. Dans le cas de 1D- BaCoO_3 qui présente également un transport de type VRH et un effet thermoélectrique (TEP pour Thermo Electric Power) fort⁴¹, les électrons sont localisés sur les sites octaédriques. Dans notre cas, on peut s'interroger sur la nature de la transition Arrhenius \rightarrow VRH, qui impliquerait une localisation électronique renforcée en dessous de la transition. Pour mieux comprendre cette transition, nous avons effectué des mesures de magnétorésistance (MR) pour ρ_{ab} avec différentes directions du champ magnétique : B dans le plan $// ab$ et B hors du plan $// c$. La courbe obtenue dans la première configuration est présentée Figure II-15.

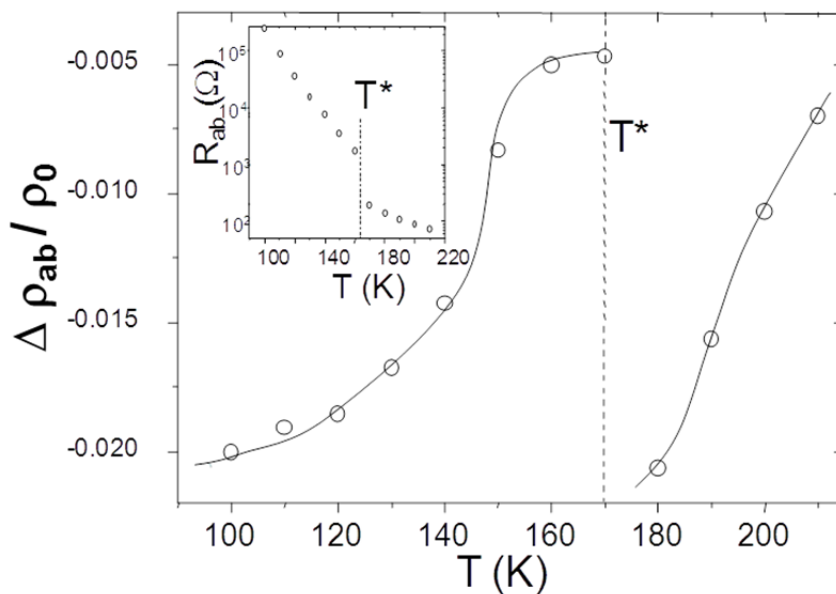


Figure II-15 : Magnétorésistance mesurée dans le plan (ab) à 14T avec B parallèle à c . L'encadré représente la résistance à 14T.

La MR est faible et négative autour de la transition pour $B // c$ (de l'ordre 1 à 2% à 14T), avec une discontinuité nette à T^* (Figure II-15). Dans le cas d'une MR d'origine orbitale, une composante négative est prévue dans le cas de régime VRH 2D localisé.⁶⁹ En outre, le cas 2D idéal ne montrerait pas une MR orbitale négative dans la configuration $B // ab$. Cela est cohérent avec nos résultats expérimentaux ne montrant, avec notre résolution,

aucune MR négative pour $B // ab$ (voir Figure II-16(a)). Notez cependant qu'une petite composante positive émerge dans les domaines les plus élevés. À hauts champs, la MR perpendiculaire présente également une petite courbure vers le haut, qui reflète cette composante positive. Un tel comportement de la MR, dans le cas VRH, est associé à un effet Zeeman de spin⁷⁰ dû à l'alignement des spins des électrons pouvant être fort en raison du couplage spin-orbite. Cette composante est prévue dans les deux géométries, c'est-à-dire $B // c$ et $B // ab$, comme observé sur nos mesures. Lorsque $T > T^*$, la MR est purement négative pour $B // c$ et est presque nulle pour $B // ab$, ce qui sous-entend une origine purement orbitale (Figure II-16(b)). Ensuite, l'apparition de la composante positive de la MR à des champs élevés pour $T < T^*$ est également compatible avec l'évolution observée pour l'amplitude de la MR à 14T à T^* (Figure II-15).

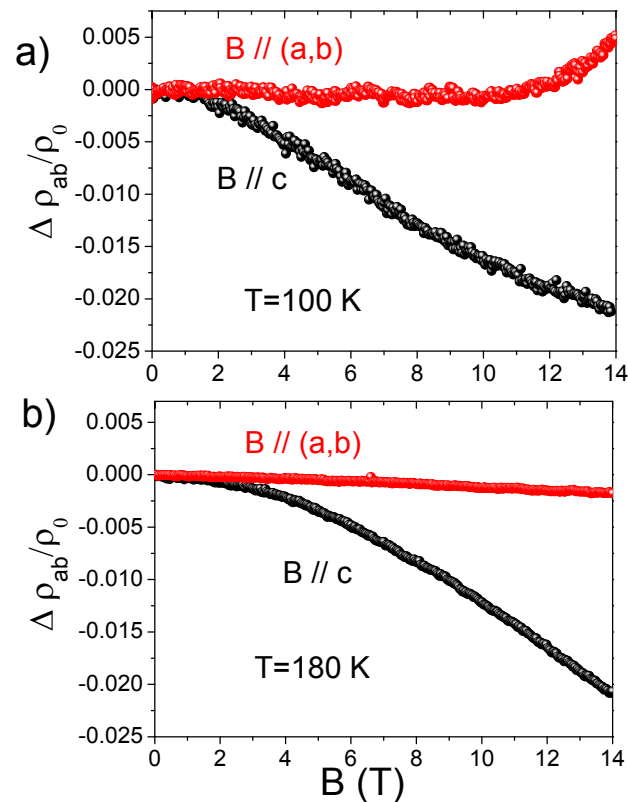


Figure II-16 : dépendance en champ de la magnétorésistance mesurée dans le plan du cristal avec un B dans le plan (rouge) et perpendiculaire (noire) à a) $T=100\text{K}$ et b) $T=180\text{K}$.

Ces résultats permettent de conclure que la contribution Zeeman de spin est renforcée en dessous de T^* , probablement via un changement dans le couplage spin-orbite. Afin de sonder l'origine de la transition, la structure cristalline de Ba₃Co₁₀O₁₇ à 100K et 4,9 K a été également étudiée.

II.6.2 Transition structurale à basse température du terme expérimental

$\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$

L'anomalie présente à la fois sur les courbes de susceptibilité magnétique et les mesures de transport est donc associée au passage d'un comportement semi-conducteur à une conduction de type VRH. La possibilité d'une perte de symétrie, généralement associée à une telle transition, a donc été étudiée à partir de données DRX sur monocristal collectées à 100 K. Une distorsion d'une symétrie trigonale à une symétrie monoclinique a été proposée tout en restant considérée comme hautement hypothétique.¹⁷ Par la suite, via une collaboration avec Pierre Bordet, chercheur à l'institut Néel de Grenoble, nous avons pu avoir accès à un diffractomètre Bruker-AXS Kappa ApexII équipé d'une micro-source à l'argent $K\alpha$ associé à un cryostat hélium, pour réaliser une étude à 4.9 K. Ce matériel a fait l'objet d'une publication visant à décrire son fonctionnement et ses performances.⁷¹ Les données de collecte sont détaillées dans le Tableau II-2

Tableau II-2 : description des paramètres associés à la collecte d'un cristal de Ba₃Co₁₀O₁₇ à 4.9K

Crystal (T= 4.9 K)	
Formula	Ba ₃ Co ₁₀ O ₁₇
Molar weight (g/mol)	848.9
Symmetry	Rhomboédrique
Space group	R-3m
Unit cell (Å)	a = 11.367(3) c= 72.001(5)
Volume	8056.768(5)Å ³
Z	24
Data Collection	
Equipment	Bruker-AXS Kappa ApexII
λ (Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.56087
Density calc. (g/cm ³)	6.296
Crystal dimensions (μm)	120x95x145
Color	black
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	4.41-33
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	20.732
T _{min} /T _{max}	0.5118/0.7460
R(int) (%)	9.86
Recording reciprocal space	-22 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -98 ≤ l ≤ 139
Number of measured reflections	49949
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I), total)	2907/813
Refinement	
Number of refined parameters	76
Refinement method, program	Least squares on F
R1(F) [I > 3σ(I)] / R1(F ²) [all data, %]	Unit
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)] / wR2(F ²) [all data, %]	4.52 / 15.17
GOF	4.12/9.11
Max/Min residual electronic density (e ⁻ / Å ³)	6.99/-7.12

En utilisant ces données collectées à 4.9 K, des « spots » de surstructure ont été observés. Leur indexation implique l'utilisation d'une maille trigonale associée à 2 x a_{RT}, 2 x b_{RT} et 2 x c_{RT} (RT pour température ambiante), tandis que les conditions d'extinction du réseau de Bravais original R (hk(i)l: -h + k + l = 3n) restent respectées. Les taches de sur-structure sont mises en évidence sur la Figure II-17.

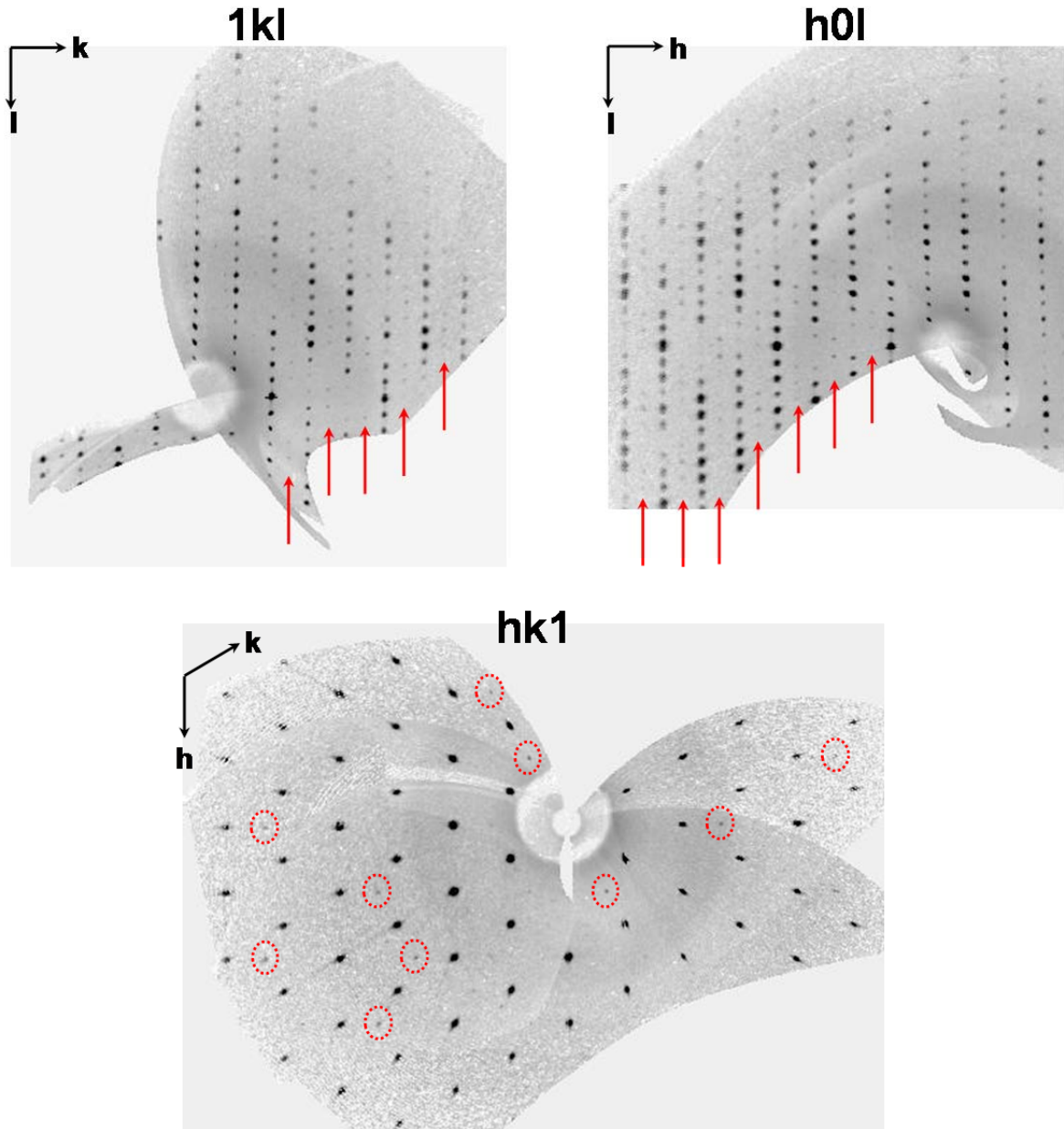


Figure II-17 : plans de précession reconstruits à partir des données de DRX monocristal collectées à 4K ; les tâches de sur-structure sont indiquées en rouge

Etant donné leur faible intensité, il n'est pas surprenant que ces tâches n'aient pas été observées à 100K alors qu'elles le sont à la température de l'hélium liquide (4K). Les réflexions ont été extraites et corrigées du facteur de Lorentz - polarisation via le logiciel evalCCD⁷² puis corrigées des phénomènes d'absorption en utilisant le logiciel SADABS.⁷³

Plusieurs modèles ont été testés, comme indiqué dans le Tableau II-3. En fait, dans tous les modèles « convergés », le résultat final est plus ou moins similaire. Le modèle *R-3m* a donc été préféré en raison des meilleures valeurs de R équivalents et le nombre de paramètres affinés nettement inférieur.

Tableau II-3 : paramètres d'affinement associés aux différents modèles considérés. Les paramètres d'agitation thermique ont dû être fixés (0.001\AA^3) car obtenus négatifs lors de l'affinement.

Space groupe	R-3m	R32	R3m	R-3	R3	C2/m
a (Å)	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367	19.688
b (Å)/β(°)	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367/105.29
c (Å)	72.001	72.001	72.001	72.001	72.001	24.881
sin(θ)/λ limit	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Indpdt						
Reflections [I>3σ(I)]/tot	813/2907	1409/5121	1193/4459	1254/5116	1767/7658	3663/11272
R _{obs} /R _{all}	4.52/9.11	5.99/17.07	4.91/15.39	4.68/17.31	4.93/17.43	7.76/18.11
wR _{obs} /wR _{all}	4.12/9.11	4.56/10.22	4.36/9.05	4.17/10.13	4.48/17.43	7.06/10.39
GOF _{obs} /GOF _{all}	1.44/1.64	0.89/1.02	1.55/1.60	1.40/1.64	1.57/1.63	1.23/1.02
Parameters	76	118	157	118	241	194
Weighting scheme	Unit	Unit	Unit	Unit	Unit	Unit
max/min Δρ (e/Å ³)	7.09 /-6.23	5.53/-7.24	7.09/-7.02	6.7/-6.95	5.83/-7.6	5.48/-7.02
Ba Indep	6	6	12	6	12	9
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
Co Indep	20	22	34	20	36	32
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
O Indep	19	24	38	24	44	41
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
Converged	yes	no	yes	Yes	No	yes

Dans ce modèle, toutes les positions des atomes de Co observées à température ambiante se répartissent en quatre positions différentes. Les atomes de cobalt sont disposés en fonction de la symétrie $R-3m$ de telle sorte que six motifs (2 blocs indépendants empilés 3 fois) sont superposés pour obtenir la périodicité le long de l'axe $c \sim 72 \text{ \AA}$. Pour faciliter la comparaison avec la structure d'origine, la numérotation des atomes de cobalt, dans cette structure basse température, ajoute deux indices à la notation précédente : le premier traduisant la périodicité selon c (deux blocs indépendants) et le deuxième traduisant la périodicité dans le plan (ab). Le résultat vous est décrit dans la Figure II-18.

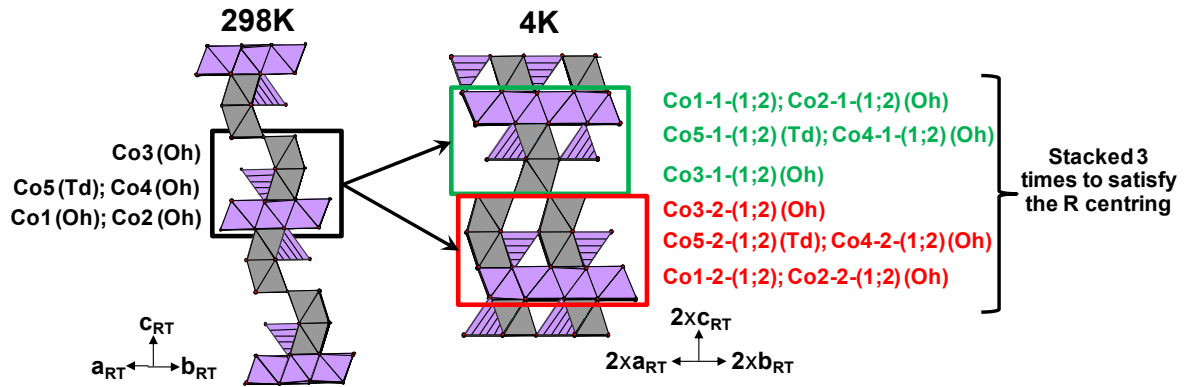


Figure II-18 : description de la numérotation des atomes de cobalt dans la structure basse température par comparaison à celle utilisée à température ambiante.

A partir de cette structure ($2x a_{RT}$, $2x b_{RT}$, $2x c_{RT}$; R-3m) affinée à 4.9 K, nous avons comparé les environnements locaux à ceux de la structure d'origine affinée à 100 K dans la symétrie (a_{RT} , b_{RT} , c_{RT}) R-3m. Pour rappel, même si la transition apparaît à $\approx 160\text{K}$ sur les mesures de conductivité et les courbes de susceptibilité magnétique, nos données à 100 K ne rendaient pas compte de la sur-structure. Nous limitons ainsi l'impact de la contraction thermique sur le modèle de référence. La comparaison des environnements des atomes de cobalt à 100 K et 4.9 K, ainsi que les valences calculées dans l'hypothèse Co^{+2} et Co^{+3} sont présentés dans le Tableau II-4 (calculs de « Bond Valence », BV^{74}).

Tableau II-4 : Calcul de Bond Valence (BV) et comparaison des distances moyennes Cobalt-Oxygène entre 100K ($a_{RT}, b_{RT}, c_{RT}; R-3m$) et 4.9K. ($2xa_{RT}, 2xb_{RT}, 2xc_{RT}; R-3m$).

100K ($a_{RT}, b_{RT}, c_{RT}; R-3m$)						4.9K ($2xa_{RT}, 2xb_{RT}, 2xc_{RT}; R-3m$).					
	multi	<Co-O> (Å)	BV _{Co2+}	BV _{Co3+}	BV		multi	<Co-O> (Å)	BV _{Co2+}	BV _{Co3+}	BV
Co1	3	2.085	2.188	1.885	2	Co1-1-1	9	2.128	1.93	1.667	2
						Co1-1-2	9	2.160	2.51	2.16	2
						Co1-2-1	3	2.026	2.48	2.14	2
						Co1-2-2	3	2.027	1.71	1.47	2
Co2	9	1.917	3.35	2.887	3	Co2-1-1	18	1.906	3.44	2.96	3
						Co2-1-2	18	1.893	3.67	3.16	3
						Co2-2-1	18	1.940	3.08	2.66	3
						Co2-2-2	18	1.943	3.16	2.73	3
Co3	6	2.019	2.57	2.21	2.5	Co3-1-1	6	2.022	2.46	2.12	3
						Co3-1-2	18	2.031	2.39	2.06	3
						Co3-2-1	18	2.007	2.84	2.45	3
						Co3-2-2	6	2.025	2.98	2.57	3
Co4	6	1.930	2.67	3.01	3	Co4-1-1	6	1.845	4.14	3.57	4
						Co4-1-2	18	1.853	3.98	3.43	4
						Co4-2-1	18	2.023	2.44	2.11	3
						Co4-2-2	6	1.993	2.68	2.31	3
Co5	6	1.886	2.45	2.11	2.5	Co5-1-1	18	1.977	1.92	1.65	2
						Co5-1-2	6	1.905	2.29	1.97	2
						Co5-2-1	18	1.819	3.02	2.6	2
						Co5-2-2	6	1.835	2.86	2.47	2

Faible réarrangement dans les blocs [BaCo₆O₉] : L'étude du Tableau II-4 permet de constater que dans le bloc [BaCo₆O₉], la séparation des Co1 et Co2 implique une distorsion mineure. Les états d'oxydation obtenus par les calculs de Bond Valence devraient rester pratiquement inchangés. Les Co5 tétraédriques ont un comportement plus contrasté puisque la moitié d'entre eux (Co5-2-1 et Co5-2- 2) montrent une contraction des trois liaisons axiales (1,9 Å (RT) → 1,8 Å (4K)), tandis que l'autre moitié (Co5 -1-1 et Co5 -1-2) présentent des liaisons dilatées (1,9 Å (RT) → 2,0 Å (4,9K)) menant à une BV proche de +3 et +2, respectivement (cf Tableau II-4 et Figure II-19). En fait, cette distorsion accompagne les changements de coordination importants des Co4 voisins que nous verrons plus tard. De plus, en accord avec les calculs des moments locaux effectués précédemment, le scénario le plus probable est la conservation de l'état HS-Co^{II}. Les paramètres de BV étant des paramètres

empiriques, principalement extraits de coordinations octaédriques, les résultats obtenus pour les Co_5 tétraédriques sont à considérer avec précaution.

Réorganisation des blocs $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$: dans les blocs pérovskite $[\text{Ba}_n\text{Co}_{2+n}\text{O}_{3n+2}]$, le réarrangement atomique est beaucoup plus important (cf Figure II-19). Les distances Co-Co dans les dimères partageant une face restent à peu près similaires à celles obtenues à température ambiante, de telle sorte que la réorganisation est associée au décalage de l'oxygène. Les distances typiques et les changements sont indiqués sur la Figure II-19, par comparaison à la structure affinée à 100 K en $R-3m$.

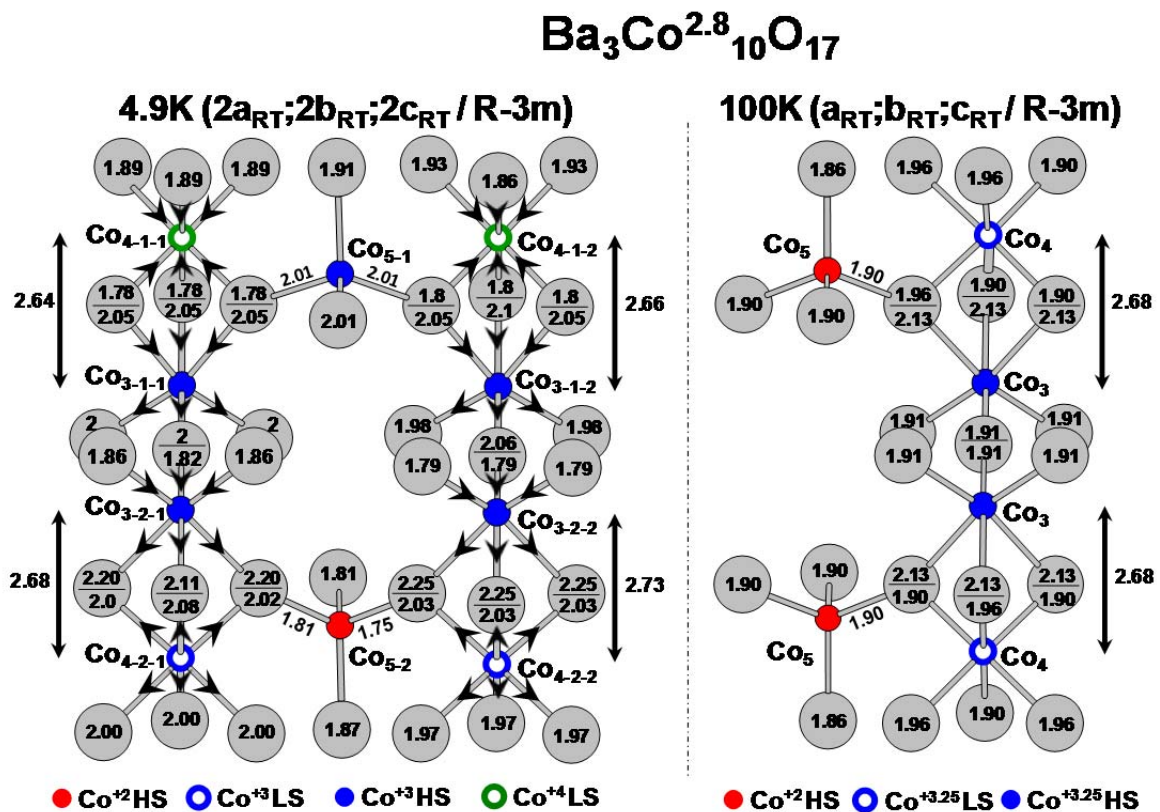


Figure II-19 : Description de l'évolution des environnements des atomes de cobalt au sein du bloc pérovskite après (4.9K ; gauche) et avant (100K ; droite) la transition, pour le composé $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$.

Pour les $\frac{3}{4}$ des CoO_6 concernés, le décentrage de l'atome de Co au sein de l'octaèdre, déjà présent à température ambiante, est préservé et parfois même légèrement augmenté. Pour le reste des CoO_6 ($\text{Co}_4\text{-1-1}$ et $\text{Co}_4\text{-1-2}$), la configuration à basse température implique des liaisons Co-O particulièrement courtes ($\sim 3 \times 1,8 \text{ \AA}$ et $\sim 3 \times 1,9 \text{ \AA}$). Les BV indiquent un ordre de charge $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ (voir Tableau II-4). Cela est validé par la hiérarchie des distances Co-Co : $\text{Co}_4\text{-1-1} (1 ; 2)^{4+} \text{---} \text{Co}_3\text{-1-1} (1 ; 2)^{3+} < \text{Co}_4\text{-2-1} (1 ; 2)^{3+} \text{---} \text{Co}_3\text{-2-1} (1 ; 2)^{3+}$ (cf Figure II-19) en bon accord avec le rayon ionique moindre des ions Co^{4+} . **De plus, la ségrégation en trois Co^{III}**

pour un Co^{IV} s'accorde parfaitement avec la valence $\text{Co}^{+3.25}$ prévue au sein de ces sous-unités.

Cette mise en ordre de charge le long de l'axe c dans le bloc pérovskite est en bon accord avec les mesures de résistivité qui mettent en évidence une augmentation de l'anisotropie ($\rho_{ab} < \rho_c$) après la transition (voir Figure II-14). Pour ce qui est des mesures de magnétorésistances ayant mis en évidence une augmentation du couplage spin-orbite au refroidissement à travers la transition, les choses sont moins claires. En effet, à notre connaissance, aucun travail antérieur ne reporte une augmentation du couplage spin-orbite lors d'une mise en ordre de charge. Cependant, on peut penser que cette localisation de charges permet de stabiliser les états pour chacun des atomes de cobalts, ce qui facilite le couplage spin-orbite.

II.7 Conclusion

L'étude de la famille de composés de formule $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}][\text{BaCoO}_3]_n$, a révélé que le passage du terme $n=1$ au terme $n=2$ ne permettait pas de réduire les échanges entre les blocs $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$. En effet, le Co^{3+} du bloc pérovskite, associé à un état BS dans $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, possède une configuration différente dans $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ associé à un état HS. Cette différence de configuration des ions cobalts dans les sous-unités pérovskites, apparait liée à la connectivité au sein de ce bloc : partage de sommet ($n=2$) ou partage de face ($n=1$). Nos calculs ont permis d'extrapoler ce résultat à l'ensemble de la famille via l'étude de termes hypothétiques. Ils permettent de systématiser une configuration magnétique (HS ou BS) directement liée à la connectivité entre octaèdres CoO_6 (sommets ou faces communes) pour l'ensemble de la série $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$. Ce résultat laisse entrevoir la possibilité d'obtenir une configuration de blocs magnétiques $[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ découplés par des blocs $[\text{BaCoO}_3]_n$ non magnétiques dans les composés H- $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ($n=2$) et H- $\text{Ba}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{20}$. Ces composés n'ont pas été isolés à ce jour, cependant il semblerait que l'introduction de gallium dans le réseau permettent de préparer des cristaux des termes $n=3$ et $n=5$, ce qui est très encourageant.

De plus, une valence triple (Co^{II} , Co^{III} , Co^{IV}) apparaissant à partir du terme $n=2$, a été établie sur la base des données expérimentales des termes existants et des données déduites des calculs pour les termes hypothétiques. Cette observation rare a été appuyée par l'étude expérimentale du terme $n=2$ (C- $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$) qui a permis de mettre en évidence une distorsion à basse température associée à une mise en ordre de charge. Pour valider ce

résultat, des mesures XPS (pour X-Ray Photoelectron Spectrometry) sont en cours mais les résultats semblent difficile à interpréter étant donné que les niveaux d'énergie du baryum et du cobalt sont proches.

Même si cette étude a permis d'identifier des propriétés intéressantes pour les membres de la famille $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$, elle révèle la difficulté d'obtenir un découplage efficace en considérant un aspect modulaire. C'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, nous avons orienté nos recherches vers des phases de basse dimensionnalité structurale afin d'assurer un découplage magnétique des blocs efficace. Pour ce faire, nous avons considéré la famille de composés en feuillets $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$ (avec M un métal de transition et X=As, P ou V).

III. La famille $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$

Les composés 2D de formule générale $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$ (M est un métal de transition et X = As, P ou V)¹⁹ ont suscité un grand intérêt en raison des propriétés particulières associées à leur structure en feuillets dont les atomes M forment un réseau en « nid d'abeille » (« honeycomb ») (cf Figure III-1).

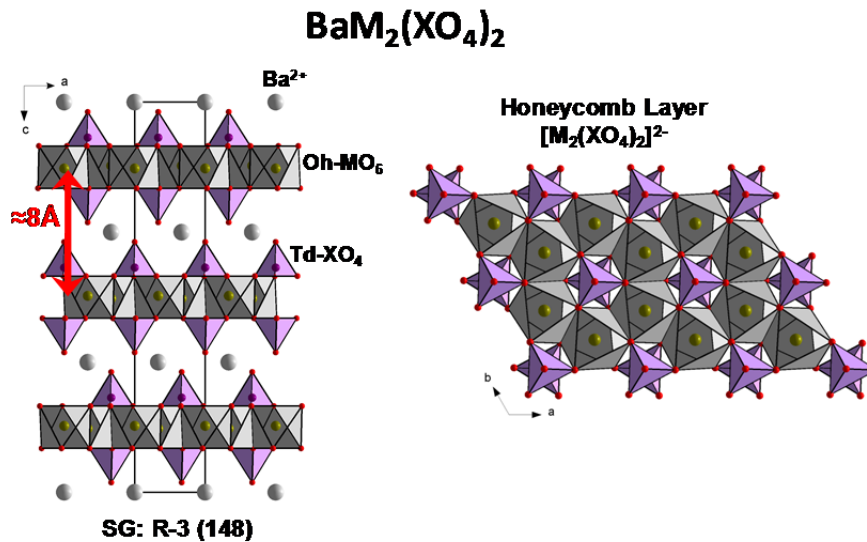


Figure III-1: description de la structure en feuillets de la famille $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$

Trois exemples illustrent assez bien la diversité des comportements obtenus en fonction de la nature chimique des termes considérés : i) la cobaltite $\text{BaCo}_2(\text{XO}_4)_2$, avec X=P ou As, est un exemple type de système magnétique XY quasi-2D dans lequel les ions Co^{2+} forment un réseau en nid d'abeille magnétiquement frustré avec des moments principalement orientés dans le plan des feuillets.^{29,75} Ce composé contient des chaînes quasi-ferromagnétiques associées à une énergie de rotation des moments faibles à l'origine d'un phénomène d'aimantation en plateaux en dessous de $T_N \approx 5.3\text{K}$ qui traduit la réorientation des moments des chaînes les unes par rapport aux autres. ii) dans le composé $\text{BaNi}_2(\text{VO}_4)_2$, la même topologie associée à des ions Ni^{2+} conduit à un système antiferromagnétique quasi-2D qui s'ordonne en dessous de $T_N \approx 50\text{K}$ et qui subit une transition de type Kosterlitz-Thouless à $T_{KT} \approx 43\text{K}$, associée un caractère 2D Heisenberg.⁷⁶ iii) finalement nous allons présenter le composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, premier oxyde 2D-Ising ferromagnétique avec une $T_c \approx 65\text{K}$.¹⁸ La synthèse et les caractérisations de ce composé seront présentées dans ce chapitre.

III.1 Etude préliminaire : diagramme de phase de Ba(CoPO₄)₂

En plus de cette variété de comportements atypiques, les composés Ba(MXO₄)₂ forment un système très riche car ils peuvent adopter plusieurs structures selon les conditions de synthèse et les températures mis en jeu. Dans le cas du réseau en nid d'abeille dans Ba(CoXO₄)₂ (désigné sous la forme γ ci-après), la plupart des études se sont concentrées sur le composé arseniate (X=As, γ -Ba(CoAsO₄)₂ = γ -BCAO). Au niveau du composé phosphate γ -Ba(CoPO₄)₂ (= γ -BCPO, aussi appelé la "*forme haute température*" dans de précédents travaux^{19,77}), il apparaît très difficile de la synthétiser exempte de α -BCPO dite «*forme basse température*» (notée α -BCPO dans la suite) dont la structure n'a jamais été déterminée. En outre, pour γ -BCPO, une transformation de phase vers une structure 3D isomorphe de Ba(ZnPO₄)₂⁷⁸ au-dessus de 973K a été annoncé⁷⁹. Cette forme sera appelée la forme- ϵ dans la suite de ce chapitre. A l'inverse, dans le cas de X =As, aucune autre forme que γ -BCAO n'a été signalée, cette dernière étant facilement obtenue aussi bien sous forme de poudre pure¹⁹ que de monocristaux synthétisés par voie hydrothermale.⁸⁰ Le diagramme de phase énigmatique de BCPO mérite donc une attention particulière par analogie avec celui de BCAO. La première partie de ce chapitre, en s'appuyant sur les résultats de thermodiffraction (XRT pour X-Ray Thermodiffraction), DRX sur monocristal et analyse thermique (ATD), va mettre en lumière une situation plus complexe que prévue. En effet, deux nouvelles formes α' et β seront mises en évidence. Nous verrons que le diagramme de phases associé semble dominé par des architectures bidimensionnelles.

III.1.1 Synthèse

Pour la synthèse de la poudre de α -BCPO, un mélange stœchiométrique de BaCO₃, Co₃O₄ et (NH₄)₂HPO₄ a été broyé dans un mortier en agate puis placé dans un creuset d'alumine. Ce dernier a été chauffé à 900°C pendant 72 h puis rapidement refroidi en coupant le four. Pour obtenir des cristaux de la phase, nécessaires à la détermination de la structure, la poudre a été chauffée à très haute température (1500K) afin d'obtenir un fondant puis une trempe à température ambiante a été réalisée. Cette procédure semble permettre d'éviter la formation de la phase γ -BCPO stable à haute température.

III.1.2 Etat de l'art

Le diagramme de phase de $Ba(CoPO_4)_2$ (regroupant nos résultats et ceux de la littérature^{77,79}) est représenté sur la Figure III-2.

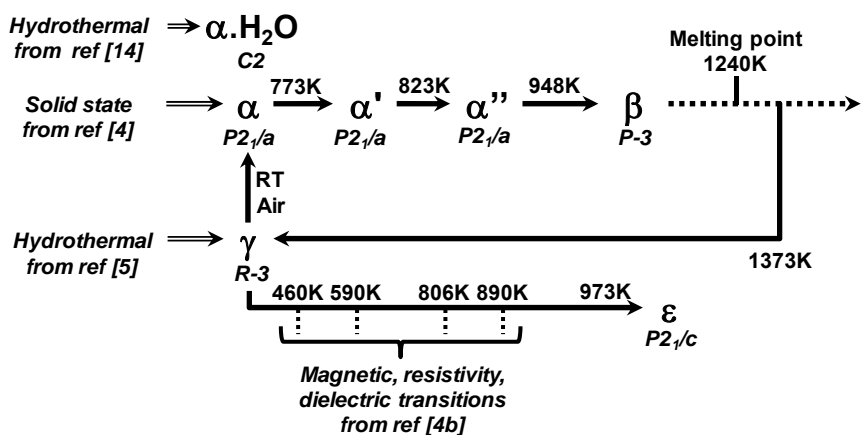


Figure III-2 : diagramme de phase de $Ba(CoPO_4)_2$

Dans la suite de cette étude, les différents polymorphes mis en évidence dans la littérature sont nommés en accord avec la nomenclature introduite dans le paragraphe précédent et détaillée ci-dessous :

La forme α correspond à la forme désignée “*basse température*” dans les publications précédentes.^{19,77} La poudre de α -BCPO est préparée par dissolution des précurseurs dans l’acide nitrique, puis après évaporation, le mélange est chauffé à 1173K, en dessous de la température de fusion du composé (1240K). Dans les premiers travaux, le diagramme DRX de la phase α a été indexé dans une maille monoclinique avec les paramètres : $a \sim 9.2 \text{ \AA}$, $b \sim 5.0 \text{ \AA}$, $c \sim 8.1 \text{ \AA}$, $\beta \sim 87^\circ$. Encore une fois, l’absence de monocristaux n’a pas permis de résoudre la structure associée.

Ce composé conduit à la forme γ -rhomboédrique, désignée comme la forme stable “*haute température*”, après chauffage à 1373K (bien au-dessus du point de fusion) suivi d’un refroidissement à température ambiante (70 heures). γ -BCPO est métastable et se transforme en α -BCPO après plusieurs semaines ou mois exposé à l’air. Une étude des propriétés à haute température a mis en évidence que, lors du chauffage, γ -BCPO montre une séquence d’anomalies à la fois des propriétés diélectriques et magnétiques à 460K, 590K, 806K et 890K⁷⁷ qui coïncide vraisemblablement avec des transitions structurales de faibles amplitudes. Enfin,

le composé subit une transformation autour de 973 K aboutissant à une structure trois dimensions ϵ -BCPO iso-structural au composé 3D BaZn₂(PO₄)₂.⁷⁸

III.1.3 Structure de α -Ba(CoPO₄)₂

Au cours de cette thèse, une poudre monophasique de α -BCPO ainsi que des monocristaux ont pu être obtenus comme détaillé dans la partie III.1.1. La résolution de la structure par affinement des données issues de la DRX monocristal mène aux paramètres: $a = 9,211(3) \text{ \AA}$, $b = 5,0040(2) \text{ \AA}$, $c = 8,0851(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92,737(1)$, groupe d'espace $P2_1/a$ et à des facteurs d'accord: $R_{\text{obs}} = 3,42\%$ et $wR_{\text{obs}} = 3,59\%$. Les données cristallographiques sont résumées dans le Tableau III-1 tandis que les coordonnées atomiques et les distances pertinentes sont respectivement répertoriées dans le Tableau III-2 et le Tableau III-3. Les intensités ont été extraites et corrigées du facteur de polarisation de Lorentz via le logiciel SAINT.⁸¹ Une correction d'absorption de type multi-scan a été faite via SADABS.⁷³ La structure a été résolue en utilisant Superflip⁸² puis affinée en utilisant le programme JANA2006.⁸³ Cette procédure, sauf cas particuliers qui vous seront détaillés, a été utilisée pour l'ensemble des déterminations structurales par DRX monocristal de ce manuscrit.

Tableau III-1 : données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$

Crystal Data (T= 293 K)		
Formula	$\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$	
Molar weight (g/mol)	445.13	
Symmetry	Monoclinic	
Space group	$P2_1/a$	
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 9.211(3)	$\alpha=90$
	b= 5.004(2)	$\beta= 92.737(1)$
	c= 8.085(3)	$\gamma= 90$
Volume	372.23(2) Å ³	
Z	2	
Data Collection		
Equipment	Bruker DUO	
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	3.9703	
Crystal dimensions (µm)	10*5*3	
Color	Blue	
Scan mode	ω, ϕ	
θ (min-max) (°)	2.52-31.4	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	10.074	
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.82	
R(int) (%)	5.8	
Recording reciprocal space	$0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 11$	
Number of measured reflections	10260	
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$), total	2695/2171	
Refinement		
Number of refined parameters	63	
Refinement method	Least squares on F	
Twin fraction hkl/(120° around c*)	0.6559(9)/0.3441(9)	
Weighting scheme	Unit	
$R1(F)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $R1(F^2)$ [all data], %	3.43/4.5	
$wR^2(F^2)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $wR2(F^2)$ [all data], %	3.61/4.39	
GOF	1.99	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	2.74/-1.32	

Tableau III-2 : coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique pour α -Ba(CoPO₄)₂

α -Ba(CoPO ₄) ₂ (P2 ₁ /a)					
Atom	Wyck	x	y	z	Ueq
Ba	2a	0	0	0	0.0154(1)
Co	4e	-0.70689(7)	0.0663(1)	0.34814(7)	0.0141(1)
P	4e	0.3642(1)	-0.0054(2)	0.2639(1)	0.0106(2)
O1	4e	-0.2346(4)	0.3530(7)	0.1410(4)	0.0213(9)
O2	4e	0.5217(4)	0.0504(8)	0.2217(4)	0.0223(10)
O3	4e	0.3280(4)	0.1126(6)	0.4352(4)	0.0185(8)
O4	4e	-0.1565(4)	0.8062(7)	0.2594(4)	0.0241(10)

Tableau III-3 : valeurs des distances pour α -Ba(CoPO₄)₂

α -Ba(CoPO ₄) ₂ (P2 ₁ /a)					
Co		Ba		P	
Co-O1	2.289(3)	Ba-O1	2x3.054(3)	P-O1	1.520(3)
Co-O2	1.948(3)		2x2.748(3)	P-O2	1.532(3)
Co-O3	2.007(3)	Ba-O2	2x2.878(4)	P-O3	1.556(3)
	2.061(3)	Ba-O4	2x2.776(4)	P-O4	1.517(3)
Co-O4	1.970(4)				

α -BCPO possède une structure 2D formée de l'empilement de feuillets infinis $(\text{CoPO}_4)^-$ séparés par des cations Ba^{2+} (Figure III-3). La distance Co-Co la plus courte entre ces feuillets est de 6.25\AA , ce qui confère une déconnexion magnétique élevée entre feuillets distincts.

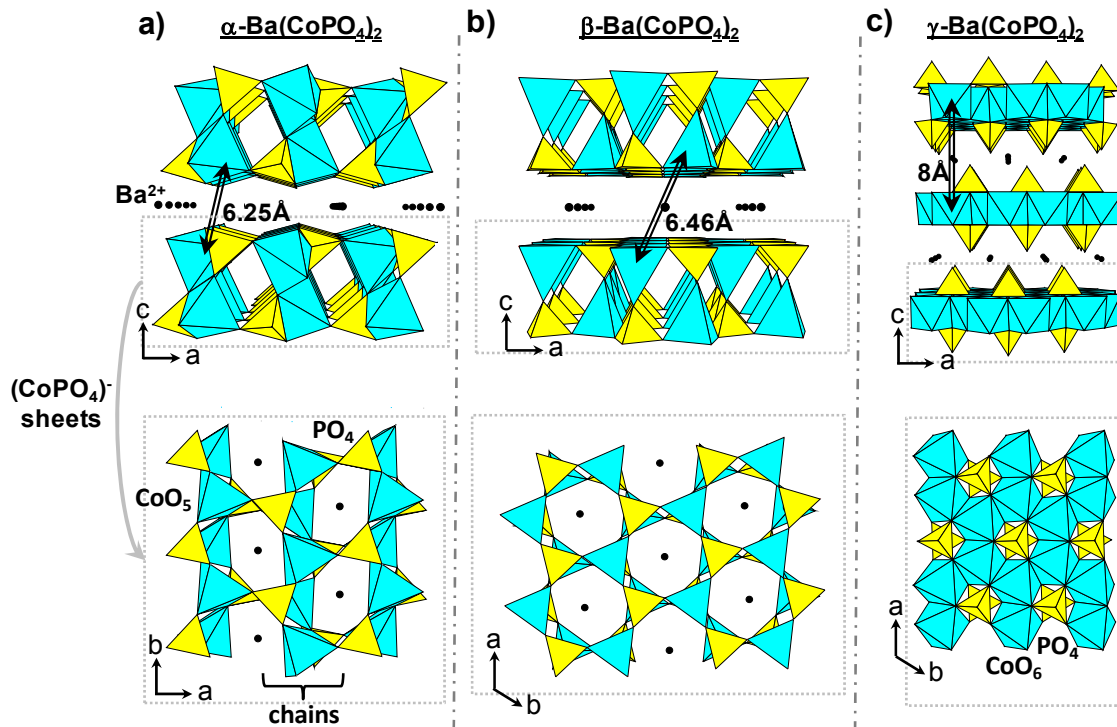


Figure III-3 : description de la structure 2D de a) $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$, b) $\beta\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ et c) $\gamma\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$.

Ces unités 2D sont constituées de chaînes en zigzag formées de bipyramides à base triangulaire Co^{2+}O_5 distordues partageant un sommet le long de l'axe b (Figure III-4 (a) (i)). Ces bipyramides partagent l'atome O3 qui appartient à la fois au plan équatorial de l'une et correspond au sommet apical de l'autre. Ces chaînes, pour former les feuillets $(\text{CoPO}_4)^-$, sont interconnectées de manière complexe par des groupements PO_4 . Ces derniers partagent une arête ainsi qu'un sommet avec deux CoO_5 consécutifs d'une même chaîne et le sommet restant est mis en commun avec un CoO_5 de la chaîne adjacente (Figure III-4 (a) (ii)).

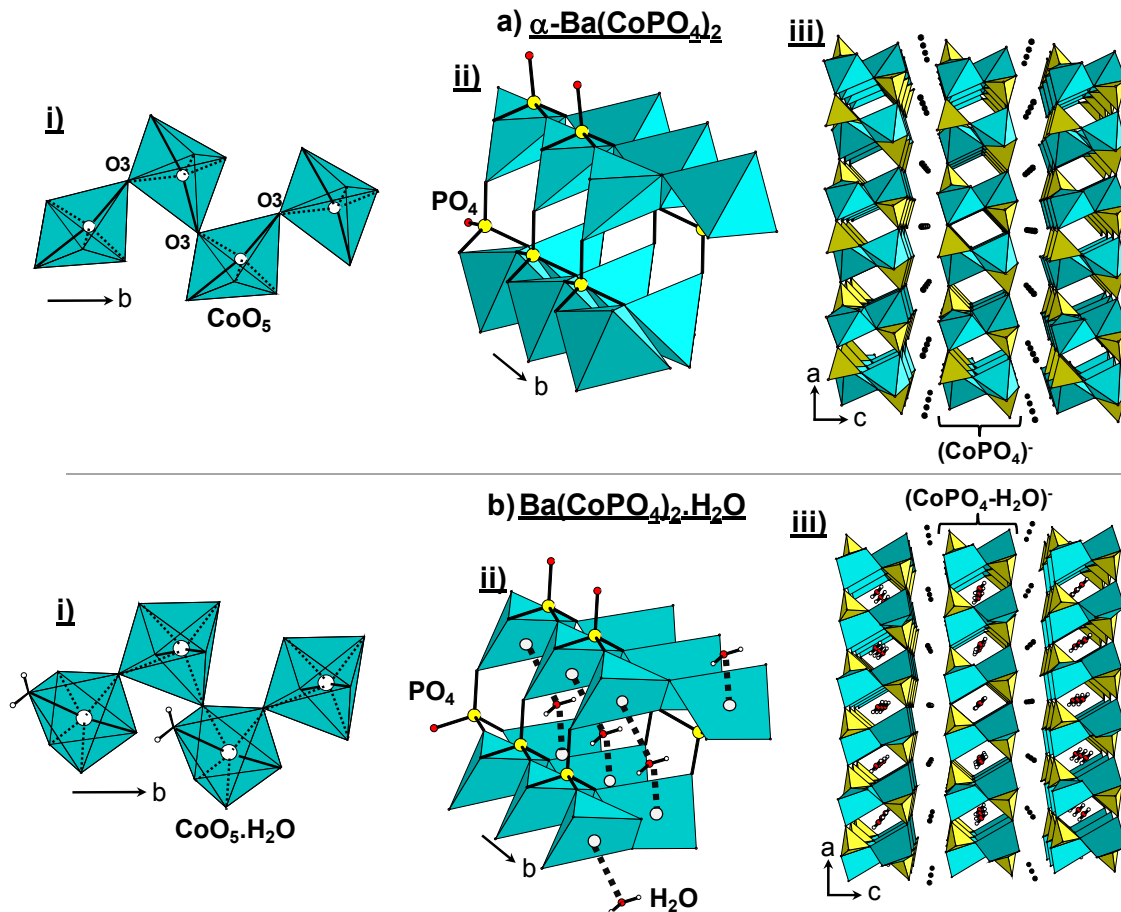


Figure III-4 : comparaison entre la structure de a) α -Ba(CoPO₄)₂ et b) Ba(CoPO₄)₂·H₂O en considérant i) une chaîne, ii) l'arrangement entre les chaînes et iii) l'empilement 2D.

Cette structure est très semblable à celle de l'homologue hydraté Ba(CoPO₄)₂·H₂O (noté α -BCPO·H₂O) qui contient un empilement similaire de feuillets (CoPO₄·H₂O)⁻ (voir Figure III-4 (b)). L'absence de molécules d'eau dans l'échantillon en poudre de α -BCPO a été vérifiée par analyse Infra-Rouge (IR). Le spectre entre 450 et 4000 cm⁻¹, présenté Figure III-5, ne met en évidence que les bandes de vibration des groupements PO₄ (1100-950cm⁻¹: ν_{ass} (mode d'élongation (stretching)) et 625-500cm⁻¹: δ_{ass} (mode de flexion (bending))).

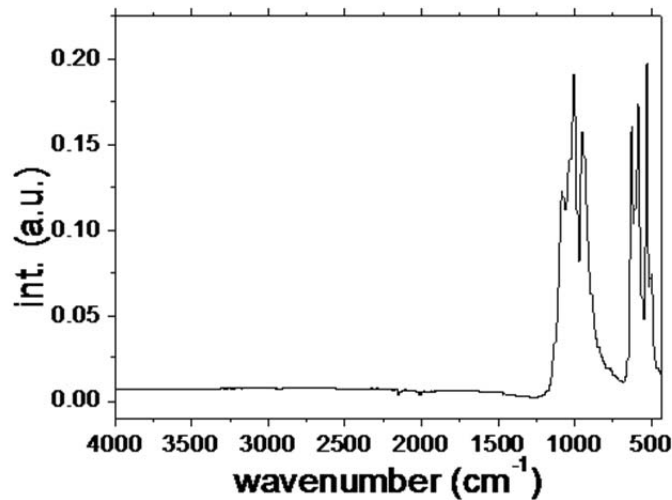


Figure III-5 : spectre infra-rouge collecté sur une poudre de $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$

Après la synthèse de la forme α (poudre) et une exposition à l'air pendant 3 mois, nous avons vérifié que le diagramme DRX de la poudre initiale était préservé et qu'il correspondait parfaitement à la forme anhydre. Même si les structures sont proches, les diagrammes DRX poudre des composés hydrate et anhydre sont différents, voir Figure III-6.

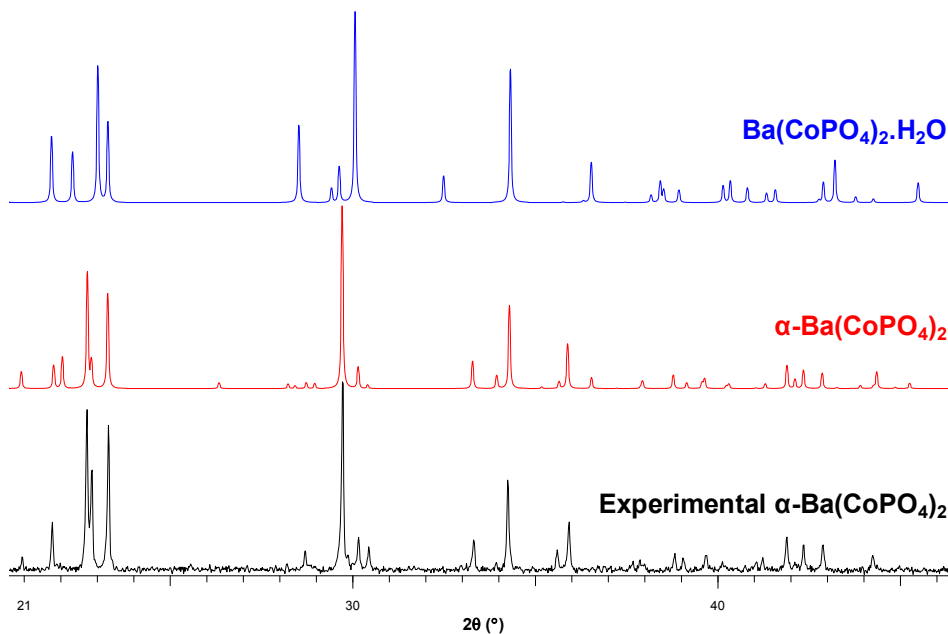


Figure III-6 : comparaison du diagramme DRX poudre du composé $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ après 3 mois d'exposition à l'air, avec les diagrammes simulés de $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ et $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La présence d'eau dans les feuillets hydratés crée des octaèdres CoO_5O_w (O_w correspond à un oxygène appartenant également à une molécule d'eau). Les chaînes d'origine

sont cette fois formées par des CoO₅(OH₂) liés par un sommet. Elles sont directement connectées entre elles par le partage des sommets O_w (voir Figure III-4 (a)). En ce qui concerne l'empilement, la présence de molécule d'eau dans la structure n'implique pas de changements majeurs si ce n'est pour la distance inter-feuillets qui varie de 6.24 Å pour α-BCPO à 6.44 Å pour α-BCPO.H₂O. Une analyse des chemins d'échanges magnétiques dans α-BCPO et α-BCPO.H₂O sera présentée dans le dernier paragraphe de cette étude.

III.1.4 Etude en température

Comme cela a déjà été discuté précédemment, même si la structure de α-BCPO est restée inconnue jusqu'à ce travail, le composé a été désigné comme la forme "*basse température*" car observé lors du refroidissement lent de BCPO fondu dans la littérature. De plus, en partant de la structure rhomboédrique 2D γ-BCPO, une déstabilisation vers une phase 3D iso-structural à Ba(ZnPO₄)₂ (P21/c)_a été signalée dans ⁷⁹. Etant donné ce schéma déroutant, nous avons étudié la stabilité thermique de α-BCPO par ATD (pour sonder la possibilité de nouveaux intermédiaires cristallins. Ces expériences de thermogravimétrie ont été réalisées avec un thermo-analyseur TGA 92 SETARAM sous air, en utilisant une rampe en température de 5 °C min⁻¹ de température ambiante à 1173K.

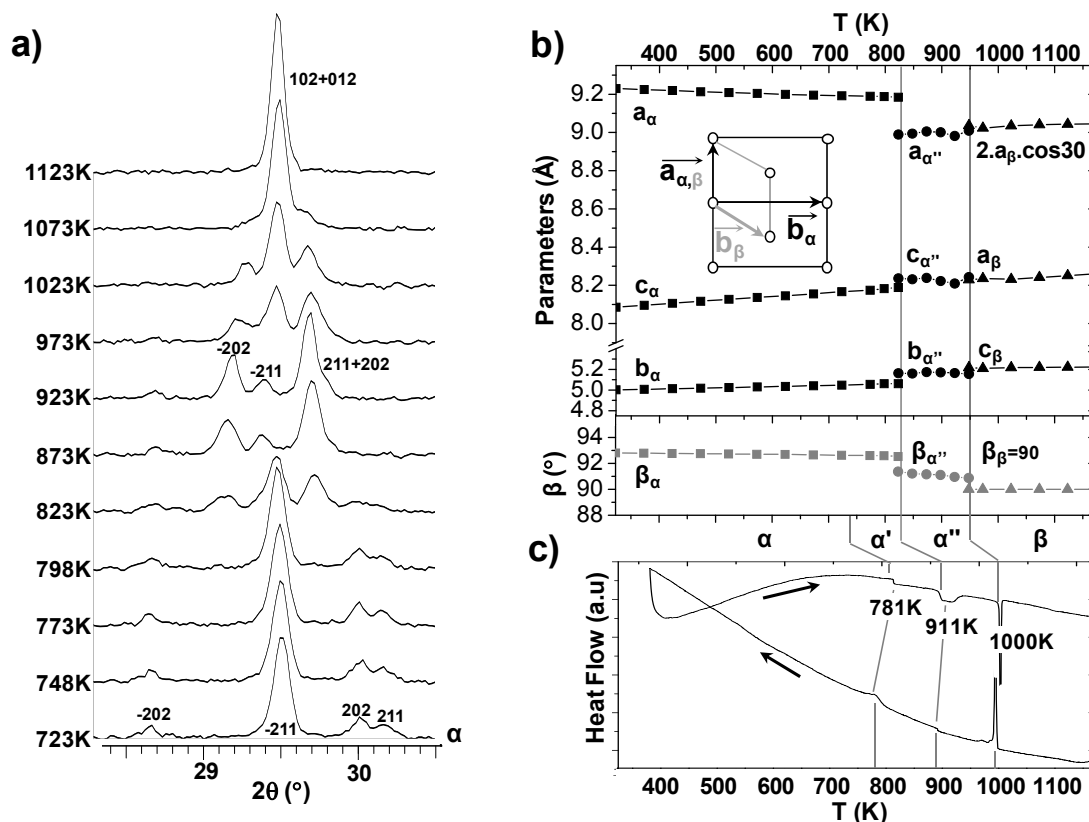


Figure III-7 : a) évolution de certaines réflexions (domaine en 2θ choisi) en fonction de la température, mettant en évidence les transitions $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$. b) évolution des paramètres de maille avec la température et le diagramme de phase résultant. c) courbes DTA de $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$

La courbe ATD représentée Figure III-7 (c) montre des discontinuités endothermiques lors du chauffage, qui mettent en lumière trois transitions réversibles à 770K, 890K et 990K (voir Figure III-7(c)) entre les formes $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ (comme illustré sur la Figure III-2). Pour déterminer les structures cristallines associées, une analyse XRT a été effectuée entre la température ambiante et 1173 K (soit en dessous du point de fusion) sous un flux d'air (5 L/h) dans une chambre d'analyse Anton Paar HTK1200N montée sur un diffractomètre D8 Advance Bruker (θ - θ mode, radiation $\text{Cu K}\alpha$) équipé d'un détecteur Vantec1. La température a été lentement (0.08°C.s) augmentée jusqu'à 1173 K et maintenue constante (pour une durée de 30min) pour la collecte isotherme du diagramme DRX tous les 50 K. Pour des raisons cinétiques liées à la différence de chauffage qui est continue pendant les expériences ATD (5K/min) et discontinue lors de l'analyse XRT, les températures de transition observées sont plus élevées pour l'ATD. L'ensemble des diffractogrammes collectés lors de l'analyse XRT

sont présentés Figure III-8. L'analyse de ces derniers et plus particulièrement de la zone représentée Figure III-7(a), ne met en évidence que deux des trois transitions de phase.

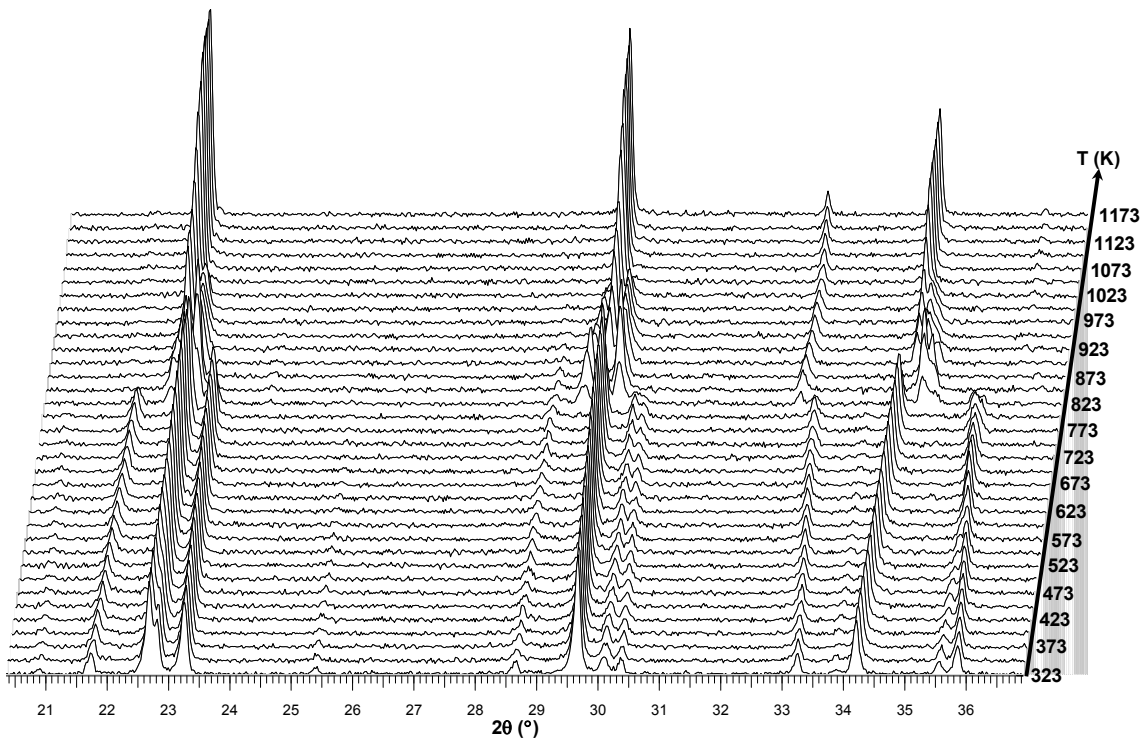


Figure III-8 : diagramme de DRX poudre haute température du composé α -Ba(CoPO₄)₂ de 323K à 1173K (pas de 25K et transformation jusqu'à la forme β).

Les transitions $\alpha \rightarrow \alpha'$, α'' : La transition $\alpha \rightarrow \alpha'$ n'a été observée que par ATD, faible anomalie à 770K, alors que l'affinement des paramètres de maille de la phase monoclinique α -BCPO montre une évolution continue entre 300K et 823K, Figure III-7 (b). Les paramètres b_α et c_α augmentent progressivement tandis que a_α se contracte sous l'effet du chauffage, probablement pour anticiper la prochaine phase α'' , apparaissant à température plus élevée. En l'absence d'indice de la phase α' par DRX, on peut imaginer que la transition est associée à une faible distorsion de la structure d'origine, non quantifiable avec la résolution standard de nos diffractomètres de laboratoire.

A 823K, une rupture nette de l'évolution des paramètres de maille (voir Figure III-7(b)) se produit, cela correspond à l'apparition de la phase α'' . L'indexation des diagrammes de poudre a été testée dans diverses symétries (monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique), mais seule la maille monoclinique d'origine fonctionne (groupe d'espace $P2_1/a$, $a = 8.2395(6)\text{Å}$, $b = 5.1739(4)\text{Å}$, $c = 9.0055(5)\text{Å}$, $\beta = 91.155(3)^\circ$ à 873 K). En fait,

comme le montre la Figure III-7 (a), la transition $\alpha \rightarrow \alpha', \alpha''$ n'est pas accompagnée par une coalescence de pics, mais d'un déplacement net de ces derniers. Ces transitions correspondent donc à des transitions de phases iso-symétriques, assez rares. L'analyse fine de l'intensité des réflexions montre des changements drastiques (voir Figure III-7 (a)). Par exemple, l'intensité de la réflexion 211 diminue fortement tandis que la réflexion 202 augmente lors de la transition. Les changements de facteurs de structure associés sont probablement dus à un réarrangement des ions lourds Ba²⁺ dans les feuillets pour satisfaire à la symétrie hexagonale rencontrée après la transition suivante. Cependant, nous n'avons pas obtenu de diffractogramme de la phase α'' en absence des deux phases la bordant (α' ou β), ce qui a rendu impossible la résolution de la structure associée.

La transition $\alpha'' \rightarrow \beta$: A 973K, une deuxième évolution discontinue des paramètres de maille affinés apparaît (voir Figure III-7(c)), associée à un phénomène endothermique très marqué sur les courbes ATD. Cela correspond à l'apparition de la phase trigonale β . Il est fort probable que la phase α soit métastable à température élevée et que α' , α'' et β soient des phases métastables piégées par la cinétique plutôt que des phases à l'équilibre. La relation entre la base (a, b) de la phase trigonale β et la maille monoclinique de la phase α est représentée dans l'encadré de la Figure III-7 (b). Cette relation se traduit numériquement par : $a_\alpha \sim 2 \cdot a_\beta \cdot \cos(30^\circ)$, $b_\alpha = c_\beta$ et $c_\alpha = a_\beta = b_\beta$. Cette transition est associée à la coalescence de groupes de réflexions, comme indiqué pour le multiplet $(-202, -211, 211, 202)_{\alpha''}$, qui mène à l'unique 102 dans la phase rhomboédrique β (cf Figure III-7 (a)). Les paramètres de maille affinés à 1173 K, en considérant une maille primitive trigonale, sont : $a = 5.222(1) \text{ \AA}$ et $c = 8.260(2) \text{ \AA}$. Une analyse fine des feuillets de la structure mère α -BCPO (voir Figure III-3 (a)) met en évidence un pseudo axe-3 entre les ions métalliques. Sur cette base, en utilisant le programme FullProf Suite⁸⁴, plusieurs modèles trigonaux ont été considérés pour l'affinement Rietveld de la forme β . Deux modèles fiables ont été obtenus. Les deux présentent un arrangement cationique semblable lié à la forme α dans les groupes d'espace P-3 et P-3m1. La position des oxygènes a été localisée à partir des cartes de Fourier différence après affinement des coordonnées cationiques. Le meilleur affinement a été obtenu pour le modèle le moins symétrique P-3 ($\chi^2 = 2.25\%$, $R_{\text{Bragg}} = 8.13\%$, $R_f = 15.8\%$, $R_p = 38.7\%$ and $R_{w_p} = 13.7\%$) par rapport au modèle P-3m1 ($\chi^2 = 2.65\%$, $R_{\text{Bragg}} = 12.6\%$, $R_f = 18.3\%$, $R_p = 40.9\%$ et $R_{w_p} = 14.9\%$). La comparaison entre les deux modèles structuraux est présentée Figure III-9. La différence concerne principalement les positions des oxygènes qui sont relaxés en dehors de la position

particulière associée au miroir. Même si le modèle P-3 a été retenu sur la base des facteurs d'accords légèrement meilleurs, chimiquement les deux modèles sont très proches.

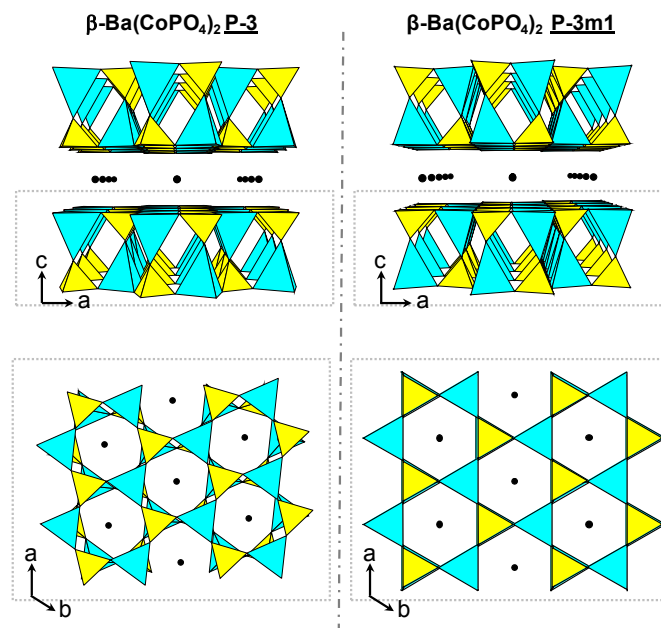


Figure III-9 : comparaison des modèles P-3 (gauche) et P-3m1 (droite) pour la structure de β -Ba(CoPO₄)₂ à 900K

Concernant cet affinement utilisant les données XRT, on peut constater que certains problèmes persistent. Les distances P-O ont été contraintes à se situer dans la fourchette 1,4-1,5 Å. En raison de paramètres d'agitation thermique individuels trop importants pour tous les atomes, nous avons finalement affiné un seul paramètre thermique global, identique pour chacun des atomes (donné dans le Tableau III-4). Les positions atomiques et les distances interatomiques finales sont données dans le Tableau III-4. Le diagramme DRX après affinement est donné Figure III-10.

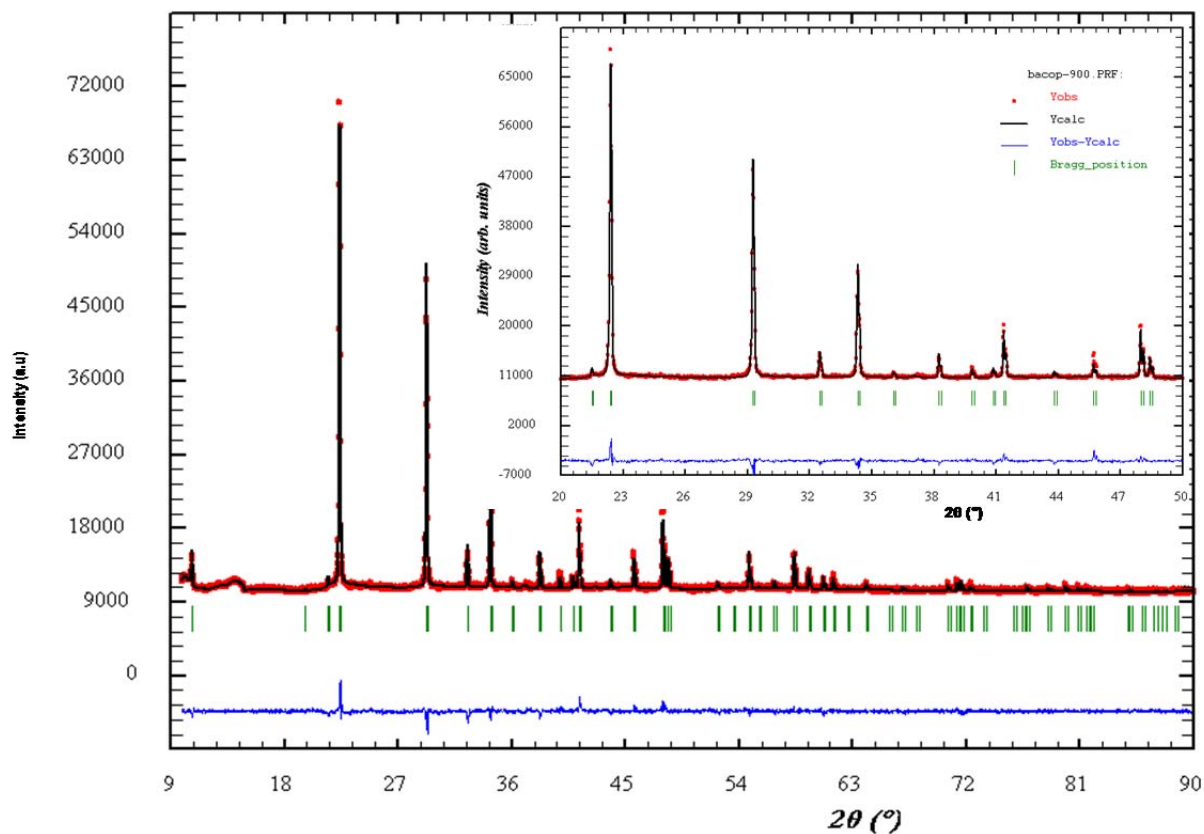


Figure III-10 : diagramme DRX obtenu après affinement de la structure de $\beta\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ à 900K. L'encadré correspond à un zoom du domaine $[20^\circ\text{-}50^\circ]$ en 2θ .

Tableau III-4 : coordonnées atomiques, paramètres d'agitation thermique et valeurs des distances sélectionnées pour $\beta\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$

$\beta\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ (P-3)						
Atom	Wyck	x	y	z	Uiso*	
Ba	1a	0	0	0	0.088(1)	
Co	2d	1/3	2/3	0.6528(3)	0.088(1)	
P	2d	1/3	2/3	0.2551(4)	0.088(1)	
O1	6g	0.4366(6)	0.9731(6)	0.2290(5)	0.088(1)	
O2	2d	1/3	2/3	0.4302(6)	0.088(1)	

Distances (Å)			
Co		P	
Co-O1	3x1.917(4)	P-O1	3x1.427(3)
Co-O2	1.839(6)	P-O2	1.446(6)
Ba			
Ba-O1	6x3.022(4)		

Les ions Co^{2+} adoptent un environnement tétraédrique avec des liaisons Co-O assez courtes ($3 \times 1.917(4)$ et $1.839(6)$ Å). La température élevée est probablement à l'origine de la stabilité de cette configuration déformée adoptée par les ions Co^{2+} . Le modèle structural affiné est constitué d'un empilement de feuillets 2D $(\text{CoPO}_4)^-$ séparés par des couches Ba^{2+} (voir Figure III-3(b)) similaires au modèle α -BCPO. L'arrangement entre les atomes est modifié pour former des couronnes régulières de tétraèdres de phosphore et de cobalt liés par un sommet. A notre connaissance, cette structure est isomorphe à deux composés de la littérature: $\text{CaZn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ⁸⁵ et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ⁸⁶ également associés au groupe d'espace P-3. On peut noter que pour $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, un désordre Si/Al a été mis en évidence par spectroscopie RMN ^{29}Si MAS.⁸⁶ Un tel phénomène n'a pas été considéré dans notre affinement étant donnée la grande différence d'environnement des deux atomes (CoO ~ 2 Å et CPO ~ 1.5 Å). De plus le mauvais contraste Co/P en DRX poudre en présence d'ions lourds Ba^{2+} est trop limitant. De plus, étant donnée la séquence des transitions et les analogies entre les différentes phases, nous n'y croyons pas dans le cas de BCPO.

III.1.5 Propriétés magnétiques

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ mesurée sur un échantillon polycristallin de α -BCPO (ZFC/FC à 0.1T) est illustrée sur la Figure III-11 (a) (PPMS Squid Quantum Design ; Alain Pautrat, CRISMAT Caen). Au-dessus de $T \sim 50\text{K}$, $\chi(T)$ obéit à la loi de Curie-Weiss, modélisée avec $\mu_{\text{eff}} = 7.08 \mu_{\text{B}}/\text{f.u}$ et $\theta_{\text{CW}} = -52.4 \text{ K}$. La grande valeur du moment magnétique effectif, par rapport à celle calculée pour deux Co^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 5.48 \mu_{\text{B}}/\text{f.u}$, $S=3/2$, $g=2$) dans l'approximation du spin seul, indique que le Co^{2+} présente une grande contribution du moment orbitaire, comme prévu pour cet ion généralement associé à une très forte anisotropie magnétique. La constante de Weiss négative indique des échanges antiferromagnétiques prédominants entre les ions Co^{2+} . Le pic marqué observé à $T_{\text{N}}=17\text{K}$ traduit l'apparition d'un ordre AFM. En dessous de 15K, les courbes ZFC/FC diffèrent sensiblement, ce qui suggère l'existence d'un moment magnétique net non compensé. En dessous de T_{N} , l'apparition de ce moment s'effectue en plusieurs étapes, étant données les anomalies observées sur les deux susceptibilités ZFC et FC à 12.5 K et 5 K. On peut faire l'hypothèse d'une transition de type "spin-flop" (rotation commune des spins pour s'aligner sous un champ externe) via des états « cantés » associés à des spins non colinéaires se réorientant au refroidissement. Ce comportement est favorisé par le comportement

magnétique fortement anisotrope des ions $S=3/2 \text{ Co}^{2+}$, comme nous allons le voir dans plusieurs des phases décrites dans la suite de ce manuscrit.

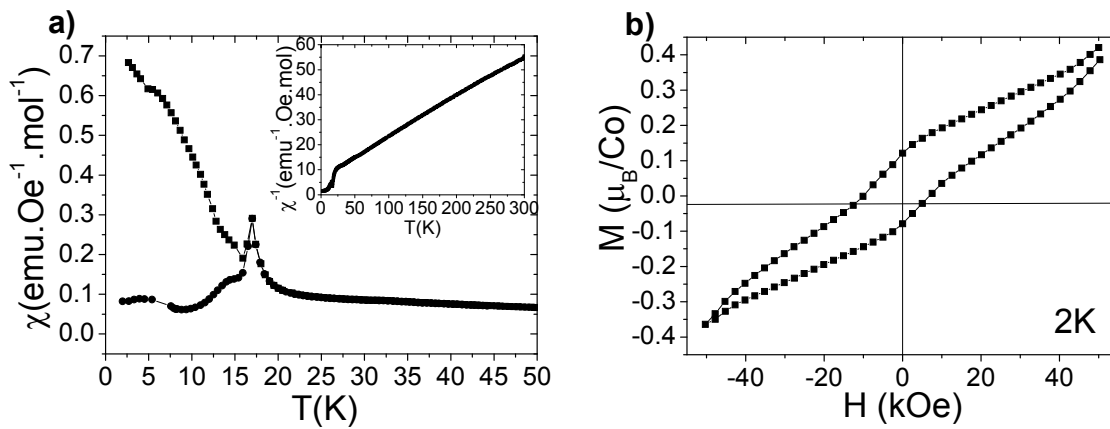


Figure III-11 : mesures magnétiques effectuées sur un échantillon polycristallin de $\alpha\text{-Ba}(\text{CoPO}_4)_2$: a) dépendance en température de la susceptibilité (ZFC et FC) à 1000 Oe avec dans l'encadré l'inverse de la susceptibilité correspondant. b) aimantation en fonction du champ à 2K.

L'aimantation à 2K, représentée sur la Figure III-11 (b), ne montre pas de saturation jusqu'à 5T, mais le cycle d'hystérésis est ouvert avec un moment rémanent de $0.25 \mu_B/\text{f.u.}$ ($0.125 \mu_B/\text{Co}$) et un champ coercitif de 8kOe. Il convient de noter que le cycle magnétique représenté Figure III-11 (b) est asymétrique et décalé verticalement. Ceci est très probablement dû à un effet de boucle du fait que l'aimantation ne soit pas saturée. Les oxydes de cobalt de basse dimensionnalité (1D ou 2D) sont connus pour être assez souvent associés à des phénomènes magnétiques rares tel que du magnétisme en plateaux. Nous avons déjà indiqué que dans les composés parents en feuillets $\gamma\text{-BCAO}$ et $\gamma\text{-BCPO}$, le réseau hexagonal est associé à une topologie frustrée qui crée un plateau en $M_s/3$ (M_s correspond à l'aimantation à saturation).^{29,75} Le même phénomène a été mis en évidence pour le composé en chaîne $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ ^{3,32} et une fois de plus, c'est la géométrie triangulaire/frustrée entre les sous-unités magnétiques qui en serait à l'origine. Le scénario le plus probable associé au « spin-canting » dans $\alpha\text{-BCPO}$ dépend donc des échanges au sein des couches. Si l'on considère uniquement les SE $\text{Co-O} \sim 2.0 \text{ \AA}$, $\text{Co-O-Co} \sim 130^\circ$, la topologie magnétique au sein des feuillets correspond à celle représentée Figure III-12. Il est assez clair que des chemins supplémentaires de SSE Co-OO-Co existent entre les chaînes, pouvant conduire à une topologie frustrée hexagonale. Cette topologie est mieux observée dans le cas de l'analogue

hydrate α -BCPO.H₂O où des chemins de SE supplémentaires sont assurés par les molécules d'eau, Figure III-12(b). Le canting résulterait de la compétition entre les échanges intra-chaîne et inter-chaînes dans un contexte frustré. A première vue, les échanges entre les chaînes peuvent être considérés comme faibles et antiferromagnétiques, en accord avec la transition AFM principale. Une analyse plus précise des propriétés magnétiques de α -BCPO et son monohydrate en utilisant des monocristaux est envisagée, mais n'a pas abouti pour l'instant. Cependant, ce sujet semble très intéressant car il serait un rare exemple, le seul à notre connaissance, de l'impact d'une molécule d'eau sur les propriétés magnétiques d'un composé.

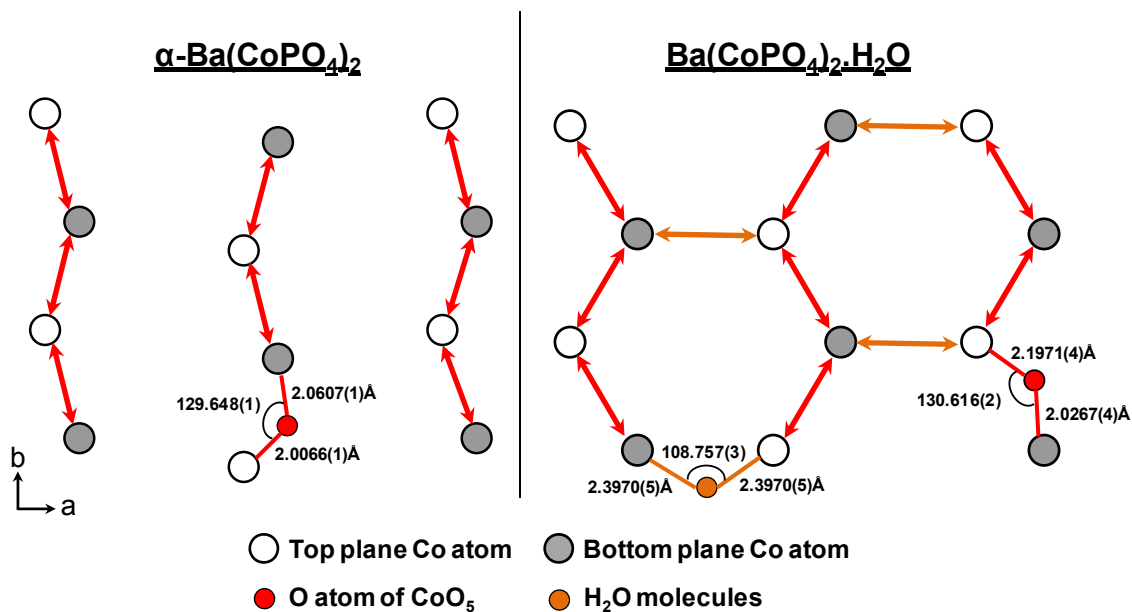


Figure III-12 : description des chemins de Super-Echanges (SE) dans les feuillettes de α -Ba(CoPO₄)₂ (gauche) et Ba(CoPO₄)₂.H₂O (droite). Les chemins de SSE n'ont pas été représentés pour une question de clarté.

III.1.6 Conclusion

Le diagramme de phase du système Ba(CoPO₄)₂ et les propriétés magnétiques de la phase- α , stable à basse température ont donc été caractérisés lors de cette étude. En comparaison avec les systèmes homologues tels que l'arsenate Ba(CoAsO₄)₂, le diagramme de phase est particulier avec l'apparition de plusieurs formes dominées par des architectures en couches. α -Ba(CoPO₄)₂ est constitué d'un empilement de feuillettes 2D (CoPO₄)⁻ séparés par des couches Ba²⁺. La structure a de fortes similitudes avec la forme hydratée déjà reportée et aussi associée à un empilement 2D. Nous avons établi une séquence complexe de transitions de phase réversible $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$. Un affinement Rietveld a également mis en évidence une

topologie en couches pour la forme- β . Les structures de α' et α'' restent proche de celle du composé mère α , avec sûrement un réarrangement dans les feuillets Ba^{2+} . Il est frappant de constater que le diagramme de phase de $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ est dominé par des structures en couches. Cela résulte de la grande taille des cations Ba^{2+} , susceptibles de jouer le rôle de séparateurs entre les sous-unités Co/PO_4 associées en couches plus compactes. En effet, notre prospection de nouveaux composés dans ce système chimique conduit presque systématiquement à des composés avec des unités magnétiques de basse dimensionnalité. Ces derniers vous seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques de α - $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$, les chaînes formant les couches $(\text{CoPO}_4)^-$ semblent interagir à travers des chemins de SSE Co-OO-Co en créant de cette façon une topologie hexagonale frustrée. Dans ce contexte, la structure de spin canté observée expérimentalement pourrait résulter de la compétition entre les couplages intra-chaîne et les couplages inter-chaînes dans un schéma 2D frustré. Des efforts sont actuellement fournis pour former des cristaux de taille suffisante de BCPO et $\text{BCPO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ce qui permettrait une étude et une comparaison plus précise de leurs propriétés magnétiques anisotropes. Ainsi, le rôle des molécules d'eau impliquant un couplage supplémentaire de type SE entre les chaînes dans le composé mono-hydraté pourra être élucidé.

III.2 Conception et étude de BaFe₂(PO₄)₂

Dans le cadre du travail de notre groupe et de l'aspect « Design » que nous tâchons de développer, l'élaboration raisonnée de nouveaux oxydes de métaux de transition est un défi, du fait du peu de contrôle que laisse les méthodes de synthèse en chimie du solide sur le composé final. Plus spécifiquement, au niveau de mon travail de thèse, nous avons considéré pour l'obtention de matériaux à unités 2D ferromagnétiques. La recherche de ce type de matériaux via une approche rationnelle plutôt que par une approche exploratoire systématique, permet de mieux cibler les systèmes chimiques potentiels. En plus du caractère ferromagnétique souhaité, notre raisonnement s'est penché vers des composés à magnétisme uniaxial (type Ising) qui garantirait à un composé FM-2D un retournement « facile » des moments sous l'effet d'un retournement du champ. Nous sommes donc partis du principe qu'un métal de transition sur un site associé à une symétrie d'axe 3 ou plus élevé peut conduire à du magnétisme uniaxial, si le remplissage des orbitales d conduit à un niveau dégénéré à moitié rempli.⁸⁷ On retrouve cette configuration pour les ions HS Fe²⁺ dans des sites de géométrie linéaire ou pour des ions HS Co³⁺ et Co²⁺ placés sur des sites de géométrie trigonale prismatique. En théorie, les octaèdres Fe²⁺O₆ HS peuvent soutenir du magnétisme uniaxial tant qu'ils possèdent une symétrie rotationnelle d'ordre 3. On peut alors imaginer des couches FM isolées formées de tels octaèdres Fe²⁺O₆ partageant une arête pour obtenir un angle $\angle\text{Fe-O-Fe}$ proche de 90°, afin que l'échange de spin entre plus proches voisins soit FM. Typiquement, notre recherche s'est intuitivement orientée vers des phases à réseaux triangulaires (ou dérivant des réseaux triangulaires) comme composés de référence.

Notre recherche orientée d'un tel système magnétique nous a conduit à la synthèse de BaFe₂(PO₄)₂ qui s'avère être le premier oxyde 2D ferromagnétique de type Ising. Il est formé de couches FM avec des FeO₆ liés par une arête formant une géométrie « nid d'abeille » avec des ions Fe²⁺ à l'état HS. De tels octaèdres FeO₆ associés à du magnétisme uniaxial devraient aussi être sensibles à l'instabilité de Jahn-Teller (JT).^{88,89} Nous allons montrer que sous l'effet du refroidissement, BaFe₂(PO₄)₂ subit une transition structurale réentrante rare ayant pour origine la concurrence entre le magnétisme uniaxial et la déformation JT.

III.2.1 Stratégie de synthèse

III.2.1.i Les réseaux triangulaires comme unités magnétiques

Les trois principaux réseaux triangulaires 2D formés d'octaèdres MO₆ liés par une arête sont présentés dans la Figure III-13

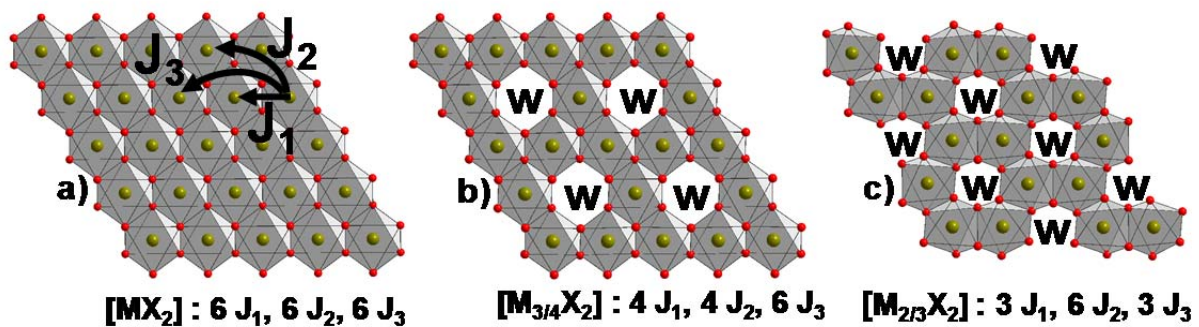


Figure III-13 : comparaison des réseaux triangulaires (a) kagomé (b) et honeycomb (c)

A partir du réseau triangulaire [MO₂], la répartition ordonnée d'un quart de lacune en M conduit au réseau Kagomé [M_{3/4}O₂] et un tiers de sites M vacants mène au réseau en nid d'abeille (Honeycomb) [M_{2/3}O₂]. Ils possèdent tous les mêmes chemins d'échange de spin dans des proportions différentes comme le montre la Figure III-13. Le chemin de type SE noté J₁ se compose de deux ponts M-O-M avec $\angle \text{MOM} \approx 90^\circ$, tandis que les chemins de SSE J₂ et J₃ impliquent des ponts MO ... OM. Pour M = Fe, il est prévu que le SE J₁ à 90° soit FM pour du HS Fe²⁺ (d⁶, S=2), mais AFM pour des cations Fe³⁺ HS (d⁵, S=5/2), étant donné le recouvrement direct t_{2g}-t_{2g}.⁵⁵ Les résultats de notre recherche bibliographique sur les oxydes de fer magnétiques ayant un réseau 2D ou pseudo-2D pertinents, sont résumés dans le Tableau III-5.⁹⁰⁻⁹² L'étude de ce tableau indique que les ions Fe²⁺ sont des cations clés pour l'obtention de moments forts au sein des feuillets mais seules quelques structures cristallines 2D pertinentes sont répertoriées. On peut noter que le découplage optimal des unités magnétiques exige une séparation spatiale entre les couches magnétiques beaucoup plus grande que dans les exemples présentés.

Tableau III-5 : caractéristiques des différents composés en feuillets possédant des réseaux Fe triangulaires déconnectés

	Triangular	Kagomé	Honeycomb
M=Fe²⁺	LDH-Fe(OH)₂ <i>in-plane FM, inter-plane AFM</i> $T_N=34K$, $d_{\perp}=4.5\text{Å}$	<i>No</i>	BaFe₂(PO₄)₂ <i>This work</i> <i>2D-Ising FM</i>
M=Fe³⁺	Delafossite-Ag⁺Fe³⁺O₂ <i>in-plane AFM</i> , $T_N=16K, d_{\perp}=6.2\text{Å}$	normal spinel- Zn²⁺Fe³⁺₂O₄ <i>in-plane AFM</i> , T_N $=10K, d_{\perp}=4.9\text{Å}$	<i>No</i>

III.2.1.ii La famille BaM₂(XO₄)₂ : le réseau parfait

Le composé BaCo₂(AsO₄)₂ et ses analogues, présentés dans la première partie de ce chapitre, sont construits à partir d'un empilement de feuillets possédant un réseau nid d'abeille.¹⁹ Le découplage magnétique entre ces unités résulte d'une déconnexion de l'ordre de $\sim 8\text{Å}$. En dessous de $T_N=5,3\text{K}$, ce composé présente une aimantation par paliers et un état magnétique fondamental complexe basé sur un arrangement de spins hélicoïdal associé à un caractère magnétique 2D XY²⁹. Dans cette famille BaM₂(XO₄)₂ (M = Ni, Co, X = P, V, As), les termes BaCo₂(AsO₄)₂ et BaNi₂(PO₄)₂ ($T_N=23.5\text{K}$)⁷⁵ sont des composés 2D XY antiferromagnétiques tandis que BaNi₂(VO₄)₂ ($T_N=50\text{K}$) a été proposé comme composé 2D antiferromagnétique faiblement anisotrope de type Heisenberg.⁷⁶ Ce sont donc les interactions AFM qui prédominent au sein des couches, ce qui peut être expliqué par un J_1 faible associé à des ions d^7 ou d^8 . Cependant, on peut prévoir que l'incorporation d'ion Fe²⁺ HS dans ce réseau renforcerait ce J_1 FM en raison des échanges directs t_{2g} - t_{2g} FM.⁵⁵ Cependant, aucun composé à ions Fe²⁺ n'a été signalé jusqu'ici dans cette famille. Contrairement aux analogues Co²⁺ favorisant un caractère XY, un grand nombre de composés Fe²⁺, y compris les systèmes en couches, présentent un caractère Ising⁹³, idéal pour la réalisation de magnétisme uniaxial. Cet aspect a déjà été discuté dans la section précédente.

III.2.1.iii Synthèse

La synthèse de la phase hypothétique BaFe₂(XO₄)₂ (X = P, V ou As) n'a pu être atteinte par voie solide-solide « classique » et ce malgré diverses conditions (ampoule scellée, atmosphère N₂ ou H₂,...) visant à stabiliser les cations Fe²⁺. Par conséquent, nous

nous sommes orientés vers la voie hydrothermale à pression autogène, en partant de conditions déjà utilisées pour le composé BaCo₂(AsO₄)₂⁸⁰. Nous avons utilisé l'hydrazine (H₂N-NH₂) afin de créer un milieu réducteur stabilisant les ions Fe²⁺. Pour X = As, des phases inattendues ont été obtenues, étant donnée la réduction des espèces As³⁺, elles seront présentées dans la suite du manuscrit. Pour X= P, des monocristaux jaunes transparents de bonne qualité de BaFe₂(PO₄)₂ ont été obtenus en introduisant 1.38g/1.39g de Ba(CO₃)₂/Fe(Cl)₂.4H₂O, 2mL de (H₃PO₄/65%), 1.6mL d'hydrazine comme agent réducteur et 10 mL d'eau distillée dans une autoclave en Teflon de 25 mL. L'autoclave a été ensuite placée dans une étuve chauffée à 220°C (40°C/h) pendant 72 heures et refroidie lentement jusqu'à la température ambiante (4°C/h).

La difficulté à produire l'isotype à l'arsenic BaFe₂(AsO₄)₂ dans nos conditions découle des potentiels redox $E^0(\text{H}_3\text{As}^{5+}\text{O}_4^{3-}/\text{HAs}^{3+}\text{O}_2 = +0.58\text{V}$, $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+ = -0.23\text{V}$)⁹⁴, qui faciliteraient les réductions $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ et $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ par l'hydrazine en milieu acide. En revanche, le potentiel redox $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3 = -0.28\text{V})$ préserve les groupements $(\text{P}^{5+}\text{O}_4)^{3-}$. Ainsi de nombreux composés alliant différentes valences des cations As et Fe seront présentés à la fin de ce manuscrit.

La synthèse à haut rendement de la poudre de BaFe₂(PO₄)₂ pure, nécessaire aux expériences de diffraction de neutrons, a été réalisée en utilisant un traitement assisté par micro-ondes. Le récipient contenant les réactifs dans les mêmes proportions que la synthèse précédente, a été chauffé à 205°C (puissance de 300W) pendant 30 minutes puis refroidi jusqu'à la température ambiante (3h). L'impureté (non magnétique) BaHPO₄ a pu être éliminée par lavage aux ultrasons dans l'éthanol. Seul la synthèse par chauffage micro-ondes a permis d'obtenir la phase BaFe₂(AsO₄)₂ sous forme de poudre mais jamais exempte d'impureté, comme le montre le diffractogramme représenté dans la Figure III-14. L'affinement des paramètres de maille avec le logiciel ChekCell sur 10 réflexions a donné : $a=5.0281(9) \text{ \AA}$ $c=23.64(2) \text{ \AA}$ SG :R-3H. Ces paramètres ont été utilisés pour simuler le diffractogramme de BaFe₂(AsO₄)₂, en considérant la structure de BaFe₂(PO₄)₂ affinée sur mono-cristal.

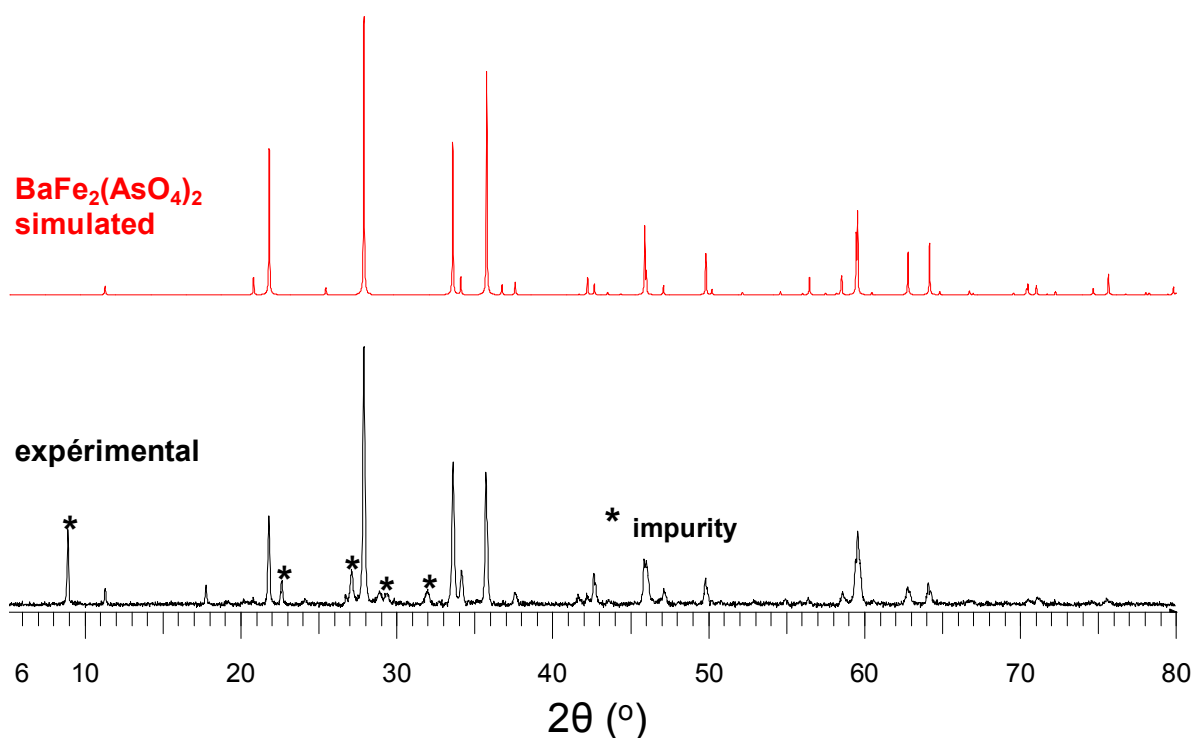


Figure III-14 : comparaison du diffractogramme expérimental associé à la synthèse micro-ondes de BaFe₂(AsO₄)₂ au diffractogramme simulé. Le diffractogramme simulé a été obtenu par la manière décrite dans le texte

III.2.1.iv Structure de BaFe₂(PO₄)₂

Les cristaux obtenus lors des synthèses précédentes ont été utilisés pour déterminer la structure du composé BaFe₂(PO₄)₂ par DRX. Les données relatives à cette collecte vous sont résumées dans le Tableau III-6. Les positions atomiques issues de cet affinement sont données Tableau III-7.

Tableau III-6 : données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de BaFe₂(PO₄)₂

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaFe ₂ (PO ₄) ₂
Molarweight (g/mol)	439
Symmetry	Rhombohedral
Space group	R-3 (N° 148)
Unit cell (Å)	a = 4.8730(2)
	c = 23.368(2)
	V = 480.57(5) Å ³
Z	3
Data Collection	
Equipment	Bruker X8
λ (Mo Kα (graphite monochromator); Å)	0.7107
densitycalc. (g/cm ³)	4.5490
Color	yellow
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.61-35.82
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	11.056
T _{min} /T _{max}	0.67
R(int) (%)	5.77
Recordingreciprocalspace	-8≤h≤7, -7≤k≤6, -36≤l≤33
Number of measuredreflections	5044
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I))	475/479
Crystal dimensions (μm)	200*150*30
Refinement	
Number of refinedparameters	23
Refinementmethod, program	Least squares on F
Twin fraction hkl/-h-kl (obverse/reverse)	60.3(5)/39.7(5)
R1(F) [I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	4.03/4.05
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	4.99/4.99
GOF	3.87
Max/Min residual electronic density (e ⁻ / Å ³)	3.85/-2.14
Refined extinction coefficient	0.00314(53)

Tableau III-7 positions atomiques et paramètres d'agitation thermique issus de la structure de BaFe₂(PO₄)₂

	x	y	z	U _{eq}
Ba	0	0	0	0.088(2)
Fe	0	0	0.17012(6)	0.0065(3)
P	1/3	-1/3	0.24242(10)	0.0048(4)
O1	-1/3	1/3	-0.0251(3)	0.0110(16)
O2	0.0258(11)	-0.6284(11)	0.22077(18)	0.0081(14)

$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ est iso-structural aux autres composés de la série, avec une séparation inter-couche de 7,8 Å ($= c/3$) et des paramètres de maille $a = 4,8730(2)$ Å, $c = 23,368(2)$ Å, groupe d'espace R-3. L'affinement relatif à cette structure est de bonne qualité comme en témoignent les facteurs d'accord : $R_{\text{obs}} = 4,03\%$, $wR_{\text{obs}} = 4,99\%$. Les octaèdres FeO_6 sont réguliers ($\text{Fe-O} = 2,114(5)$ Å ($\times 3$), $2,140(5)$ Å ($\times 3$)) et partagent tous leurs sommets avec des tétraèdres PO_4 pointant dans l'espace inter-feuillets comme le montre la Figure III-15. L'angle $\angle\text{Fe-O-Fe}$ du chemin d'échange J_1 est de 83° , tandis que les chemins J_2 et J_3 sont associés à des distances O...O plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals.

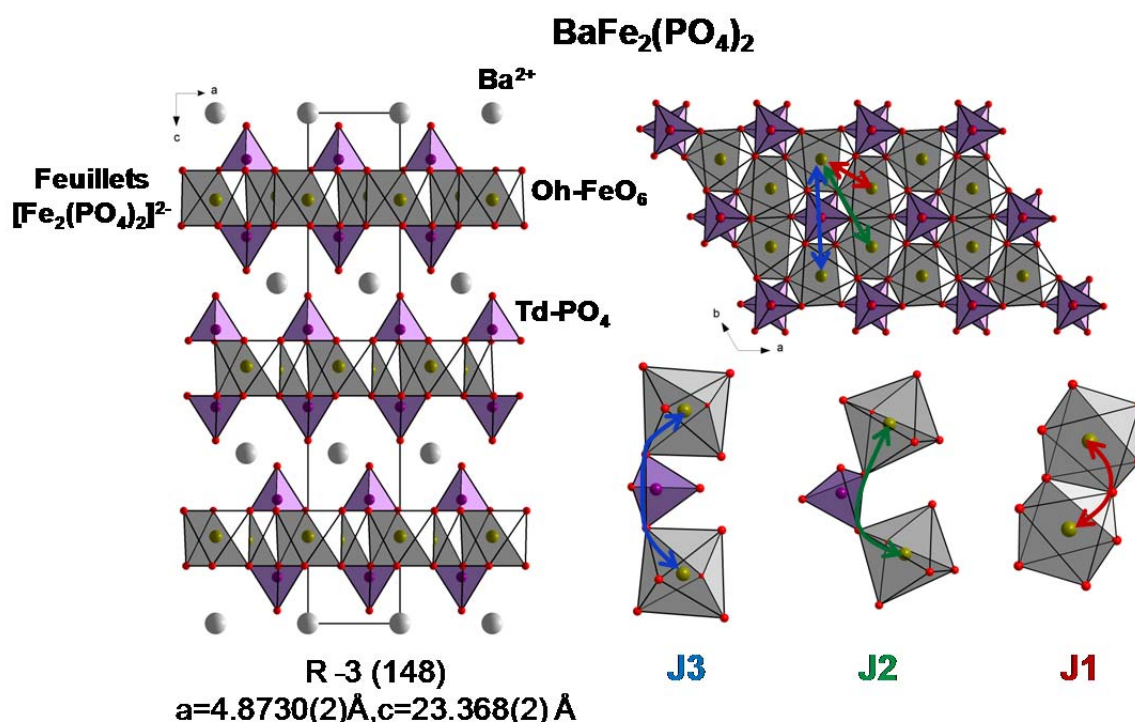


Figure III-15 : structure de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ avec mise en évidence des chemins de couplage intra-feuillet

III.2.2 Validation du Ferro-magnétisme uniaxial

III.2.2.i Caractérisation magnétique

L'ensemble des mesures magnétiques réalisées dans cette partie a été fait sur un PPMS Squid (Quantum Design) (Alain Pautrat, CRISMAT Caen). 5mg de cristaux ont été isolés à la main, broyés et bloqués dans du film cellophane. Les courbes $\chi(T)$ montrent une transition FM autour de 80 K et une divergence entre les courbes ZFC et FC avec un maximum large autour de 70 K (Figure III-16 (a)). Nos mesures de susceptibilité ac après l'affinement des

équations adéquates (décrites dans la suite) donnent $T_c = 65,5$ K. Aux alentours de 150 K, une faible anomalie se produit (Figure III-16 (d)), elle est associée à une distorsion du réseau qui sera décrite par la suite. Au-dessus de 200 K, la modélisation de loi de Curie-Weiss (voir Figure III-16 (c)) donne $\mu_{\text{eff}} = 6.16 \mu_B/\text{Fe}$ et $\theta_{\text{CW}} = 56,5$ K en accord avec une contribution orbitale prononcée (spin seul : $\mu_{\text{eff}} = 4,9\mu_B/\text{Fe}^{2+}$) attendue pour du Fe^{2+} HS.

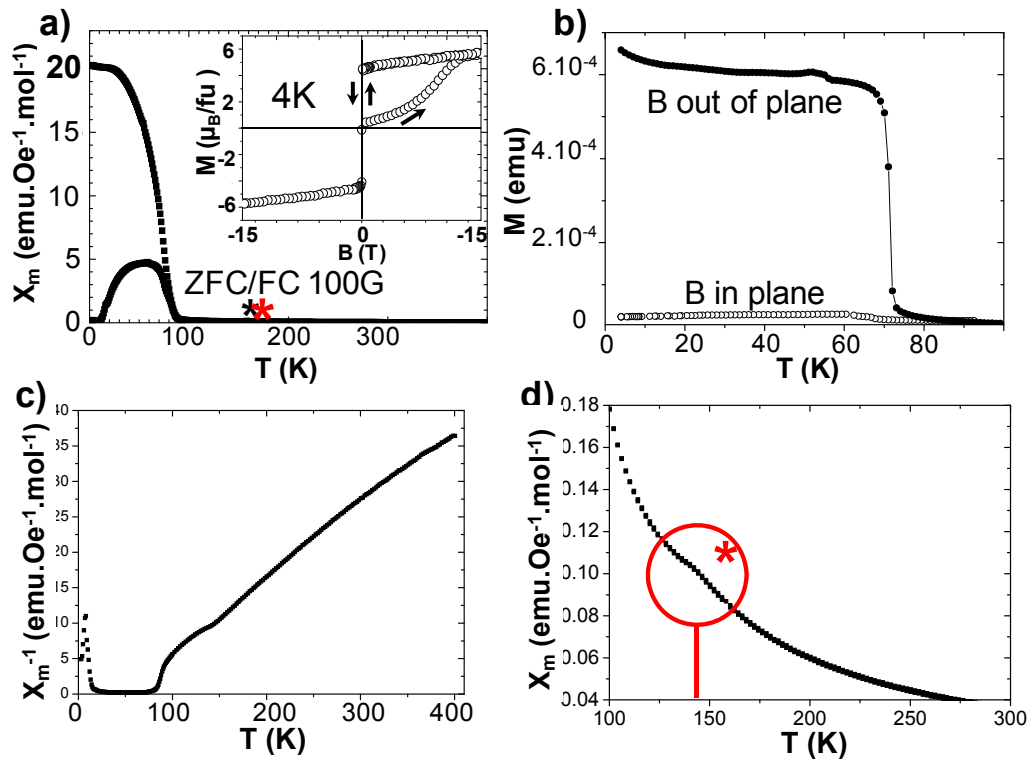


Figure III-16 : mesures magnétiques de BaFe₂(PO₄)₂ : a) $\chi_m(T)$: ZFC/FC mesurées à 100G avec dans l'encadré la courbe d'aimantation incluant la branche de première aimantation mesurée à 4K sur poudre. b) susceptibilité mesurée perpendiculairement et parallèlement au plan des feuillet sur un empilement de cristaux. c) inverse de la susceptibilité mettant en évidence un comportement de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique (poudre). d) zoom sur l'anomalie présente sur les courbes de susceptibilité (poudre).

Pour ce qui est des courbes M(H) (Figure III-16 (a)), à 4 K, la première branche d'aimantation montre des effets irréversibles (réorientation de grains et/ou mouvements de parois de domaines). Après cela, les courbes M(H) montrent une inversion brusque réversible associée à un moment rémanent fort [$M_{\text{rem}} = 4.2 \mu_B/\text{fu}$] et une coercivité faible de 50 Oe. A 14 T, le moment maximal vaut $M = 6\mu_B/\text{f.u.}$, inférieur à $M_s = 8\mu_B$ attendu pour deux cations Fe^{2+} (S = 2). L'approximation du comportement uniaxial pour des grains alignés sous le champ magnétique donne la relation $M_{\text{rem}}/M_s = 0.5$,⁹⁵ qui conduit ici à $M_s = 8\mu_B$ (M_{rem} pour aimantation rémanente et M_s pour aimantation à saturation). La saturation magnétique doit

donc être recherchée à des champs magnétiques encore plus élevés (>14T). Les mesures magnétiques orientées, effectuées sur un empilement de six cristaux, montrent qualitativement un caractère fortement anisotrope avec une réponse maximale pour un champ parallèle à l'axe d'empilement c (M_{\parallel} est environ 20 fois supérieur à M_{\perp}). Cela met en évidence un axe facile d'aimantation, parallèle à l'axe c (Figure III-16(b)). Cette allure carré des courbes $M(H)$ laisse penser à des domaines 2D FM faiblement couplés par des échanges inter-couches, comme déjà observé pour le composé 2D Heisenberg ferromagnétique Cs₂AgF₄ contenant des ions Ag²⁺ ($S = 1/2$).^{96,97}

III.2.2.ii Vérification du caractère 2D Ising

Un comportement ferromagnétique 2D de type Ising est l'exception du théorème de Mermin-Wagner qui favorise les fluctuations magnétiques plutôt qu'une mise en ordre à longue distance (LRO pour Long Range Ordering) dans les systèmes 2D.⁹⁸ Rappelons que d'autres membres de la famille BaM₂(XO₄)₂ présentent des caractéristiques AFM et/ou un ordre magnétique partiel associé à un caractère XY ou Heisenberg.^{29,75}

La susceptibilité ac $\chi_{ac}(B,T)$ a été mesurée proche de la T_c (65-78K) sous un champ alternatif de 1 Oe oscillant à 1KHz associé à différentes valeurs de champs offset dc. Les courbes présentées Figure III-17(a) révèlent une série de pics/maxima à la température notée T_m . Le maximum de χ' décroît avec H et apparaît à plus haute température, comme attendu pour des fluctuations critiques associées à une transition du second ordre. Sous champ croissant/décroissant, les données de susceptibilité sont totalement réversibles et ne montrent aucune réorientation de l'échantillon induite par le champ (Figure III-17 (b) et (d)). Cela prouve bien que la réponse magnétique est intrinsèque au composé. L'apparition des maxima critiques est généralement comprise grâce au théorème de fluctuation-dissipation.⁹⁹ Selon la loi d'échelle statique conventionnelle¹⁰⁰, leurs variations avec le champ et la température sont régies par une série d'équations qui permettent de déduire les exposants critiques et caractérisent la classe d'universalité magnétique du composé, peuvent être déduits. Pour cela, il faut s'affranchir du champ démagnétisant $H_d = -N.M$ (avec N le facteur démagnétisant et M l'aimantation), car c'est B et non H qui est le paramètre régissant ces lois de puissances. B est défini par ses effets (force de Laplace) alors que H est défini par la façon de le créer avec des courants ($\nabla \times H = j$). Dans le vide, puisque $M = 0$ A/m, on a $B = \mu_0 H$. Cependant, dans les matériaux ferromagnétiques, l'aimantation ne peut être négligée. Il est important alors de distinguer les champs B et H à l'intérieur du matériau, bien qu'ils restent identiques à

l'extérieur. Pour extraire ce facteur N , nous avons tout d'abord mesuré les courbes $M(H)$ à champ ac faible à des températures fixées dans un domaine proche de T_c (65-67K) (voir Figure III-17 (c)). Dans ces conditions, la susceptibilité ferromagnétique diverge et l'aimantation tend vers $M = H/N$. $M(H)$ devient alors linéaire avec une pente en $1/N$. La courbe obtenue est représentée Figure III-17 (c), elle nous a permis d'extraire un facteur démagnétisant $N=1/4$.

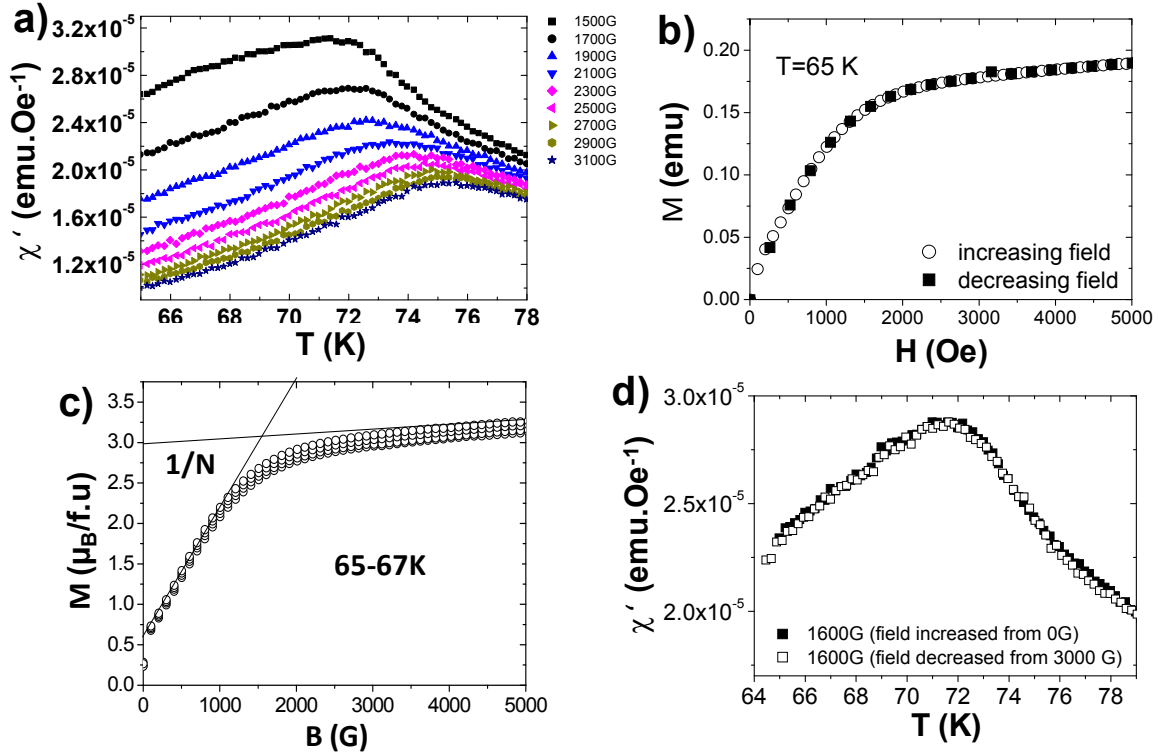


Figure III-17 : a) mesures de susceptibilité ac sous différents champs aux alentours de T_c b) aimantation mesurée en fonction du champ (croissant et décroissant) proche de T_c c) $M(B)$ mesurées à différentes températures (65-67K) proches de T_c permettant d'extraire le facteur démagnétisant N . d) partie réelle de χ_{ac} en fonction de T mesurée à 1600G après deux histoires magnétiques différentes.

Après s'être affranchi du champ démagnétisant, les exposants critiques (γ , β , δ) ont pu être extraits en utilisant les expressions suivantes:

$$t_m = (T_m - T_c) / T_m \propto B^{1/(\gamma + \beta)}$$

$$\chi(B, t_m) \propto t_m^{-\gamma}$$

$$\chi(B, t_m) \propto B^{-(1/\delta - 1)}$$

où T_m représente la température associée au maximum de χ .¹⁰¹ $T_c = 65.5 \text{ K} \pm 0.5 \text{ K}$ a été estimée en relevant l'ordonnée de la droite $T_m(B^{1/(\gamma+\beta)})$ à champ nul. Après application du facteur démagnétisant, la modélisation des courbes associée aux expressions précédentes (représenté Figure III-18) a permis d'extraire les valeurs suivantes : $\gamma = 1.73(8)$, $\beta = 0.12(7)$, $\delta = 17(3)$ en excellent accord avec les paramètres critiques Ising 2D ($\gamma = 1.75$, $\beta = 0,125$, $\delta = 15$). Ainsi, avec un axe d'aimantation facile parallèle à c , mis en évidence précédemment, nous pouvons conclure que $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ représente une réalisation expérimentale unique dans le domaine des oxydes de métaux de transition, d'un composé 2D ferromagnétique de type Ising. À notre connaissance, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ est le seul composé inorganique rapporté présentant un comportement 2D FM Ising avec $\beta = 0,17$ déterminé à partir d'expérience de diffusion de neutrons.⁸⁹

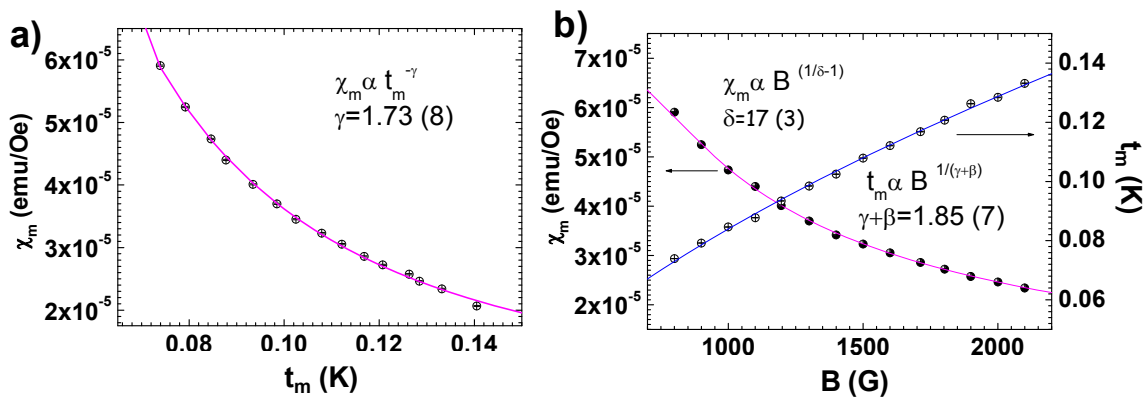


Figure III-18 : modélisations des courbes ayant permis d'extraire les exposants critiques en fonction des équations données dans le texte.

III.2.2.iii Quantification des échanges magnétiques mis en jeu

Nous avons évalué les trois paramètres d'échange de spin J_{1-3} dans le feuillet en nid d'abeille (voir Figure III-15) en effectuant une analyse de cartographie énergétique basée sur des calculs DFT à l'aide du programme VASP⁵⁷, tel que décrit dans la section I.2.3 et l'annexe 2. Les mêmes méthodes et approximations que le chapitre précédent ont été utilisées mais en GGA+U¹⁰². Le terme U, appelé terme de Hubbard, modélise la répulsion entre deux électrons présents sur un même niveau énergétique. Cette méthode a été choisie pour rendre compte de la forte corrélation électronique associée aux électrons d des atomes de Fe. Une

énergie de coupure de 400 eV, un critère de convergence de l'énergie de 10^{-6} et 38 points k dans la zone irréductible de Brillouin ont été utilisés.

Pour simplifier les calculs, nous avons travaillé dans la maille triclinique primitive associée à la maille rhomboédrique de base par les relations suivantes :

$$a_{\text{triclinic}} = a_{\text{trigonal}}$$

$$b_{\text{triclinic}} = b_{\text{trigonal}},$$

$$c_{\text{triclinic}} = \frac{2}{3} a_{\text{trigonal}} + \frac{1}{3} b_{\text{trigonal}} + \frac{1}{3} c_{\text{trigonal}}$$

Cette maille contient un feuillet unique et deux atomes de fer par feuillet (reliés par un centre d'inversion). Pour extraire les valeurs des trois paramètres d'échange J_1 – J_3 , les énergies de quatre configurations magnétiques indépendantes ont été calculées, ce qui a conduit à utiliser une super-maille triclinique ($2a_t$, b_t , c_t). Les configurations utilisées sont détaillées Figure III-19 et les énergies associées sont répertoriées dans le Tableau III-8.

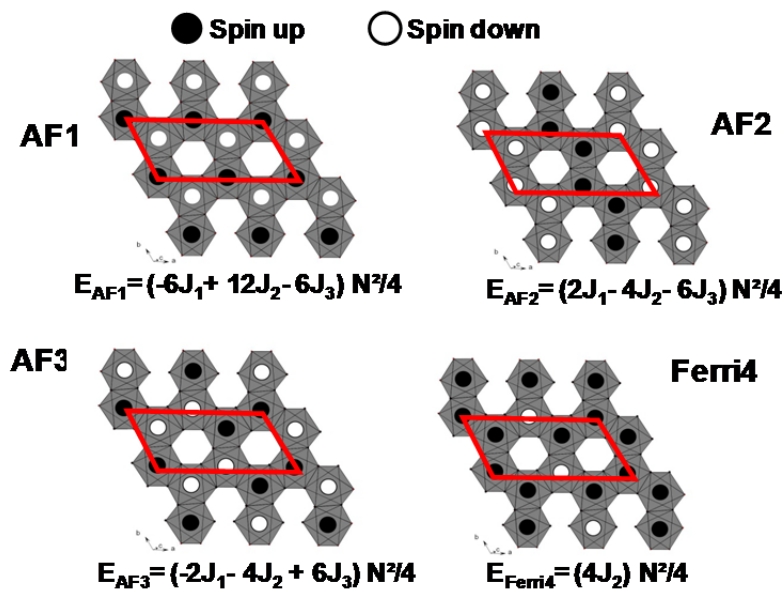


Figure III-19 : description des configurations magnétiques utilisées pour le calcul de J_{1-3} . Seule la configuration au sein des feuillets est représentée car pour tous les calculs la configuration inter-feuillets a été définie de type AFM.

Tableau III-8 : énergies relatives des quatre configurations choisies pour $U=4, 5$ et 6 eV. L'énergie de la plus stable a été définie égale à zéro.

		U= 4eV	U= 5 eV	U= 6eV
Energies relatives (eV/maille)	AF1	0.08096	0.05366	0.03867
	AF2	0	0.00152	0.00011
	AF3	0.03238	0.0159	0.00778
	Ferri4	0.01762	0	0

Les valeurs de J_{1-3} ainsi déterminées sont listées dans le Tableau III-9. Des résultats qualitativement similaires sont obtenus pour $U = 4$ à 6 eV, ce qui s'avère être une gamme de valeurs raisonnables pour des systèmes Fe^{2+} .¹⁰³ Nos calculs montrent que J1 est FM et prédominant, comme attendu, alors que J2 et J3 sont très faibles. La solution exacte du système ferromagnétique Ising 2D, associé à un réseau nid d'abeille d'ions $S = 1$, donne la transition magnétique du second ordre à $T_c = 1,5186 J/k_B$ où J représente le couplage entre les ions voisins.¹⁰⁴ Pour des ions $S = 2$, il faut normaliser J par $S(S+1)$ ce qui conduit à $T_c = 4,55 J/k_B$. Si on prend $J = J1 = 16,8$ K issu des calculs GGA+U avec $U = 6$ eV et que l'on néglige les interactions faibles J2 et J3, T_C est calculée à $76,4$ K, ce qui est en accord raisonnable avec la valeur expérimentale de $65,5$ K. En résumé, les interactions magnétiques intra-feuillet mettent bien en évidence une prédominance des échanges FM.

Tableau III-9 : détails de la géométrie des chemins associés aux paramètres d'échanges J_{1-3} ainsi que leur valeurs extraites des calculs GGA+U.

Local geometry	J1 (SE)	J2 (SSE)	J3 (SSE)	
Fe-Fe (Å)	2.8181	4.8730	5.6292	
O-Fe-O (°)	82.98°	-	-	
Fe-O (Å)	-	2.114	2.1136	
O-O (Å)	-	2.5447	2.5447	
O-Fe (Å)	-	2.1136	2.1401	
Fe-O-O (°)	-	91.26°	136.74°	
O-O-Fe (°)	-	136.74°	135.99°	
J (K)	U=4eV	28.31	-0.52	1.61
	U=5eV	25.22	3.16	4.93
	U=6eV	16.84	1.43	3.76

En raison de la grande séparation inter-couches (≈ 8 Å), il n'est pas facile de déterminer les chemins d'interactions d'échange de spin Fe-Fe inter-feuillets. Nous pouvons estimer que

cette interaction entre couches Fe-Fe est négligeable car la différence d'énergie entre un arrangement FM et un arrangement AFM des couches est très faible ($\Delta E = 0,015$ meV/f.u. à partir de calculs GGA+U) (Avec $U=6$ eV). Cependant, le couplage entre les couches successives FM peut se produire par des interactions Magnétiques Dipôle-Dipôle (MDD), comme c'est le cas pour plusieurs systèmes magnétiques en feuillets.^{97,103} Pour quantifier la force de ces interactions au sein du composé, nous avons calculé l'énergie MDD associée à deux arrangements de spins : FM et AFM entre les feuillets. Dans les deux cas, les feuillets sont considérés FM et les spins ont été orientés parallèles à l'axe c en accord avec les résultats expérimentaux. Pour deux spins donnés, notés \vec{S}_i et \vec{S}_j , l'interaction MDD est donnée par:

$$\left(\frac{g^2 \mu_B^2}{a_0^3}\right) \left(\frac{a_0}{r_{ij}}\right)^3 [-3(\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{e}_{ij}) + (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)]$$

Avec $g=2$, $S=2$, $(g\mu_B)^2/a_0^3=0.725$ meV, $a_0=0.529177$ Å (rayon de Bohr) et \vec{e}_{ij} le vecteur unitaire liant les deux spins. L'énergie totale d'interaction MDD est calculée en sommant tous les termes sur la base de la technique d'Ewald. Les résultats indiquent que l'arrangement FM entre les couches est très légèrement inférieur en énergie (plus stable) que l'arrangement AFM ($\Delta = 0,14$ meV/FU). Cependant, les énergies calculées restent très faibles, ce qui valide le caractère magnétique essentiellement 2D de BaFe₂(PO₄)₂.

III.2.3 Structure magnétique et transition ré-entrante

III.2.3.i Détermination de la structure magnétique

La structure magnétique de BaFe₂(PO₄)₂ a été résolue par diffraction des neutrons sur poudre (Laboratoire Léon Brillouin, ligne haute résolution G41, $\lambda=2.4226$ Å) entre 288 K et 1.8 K. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure III-20.

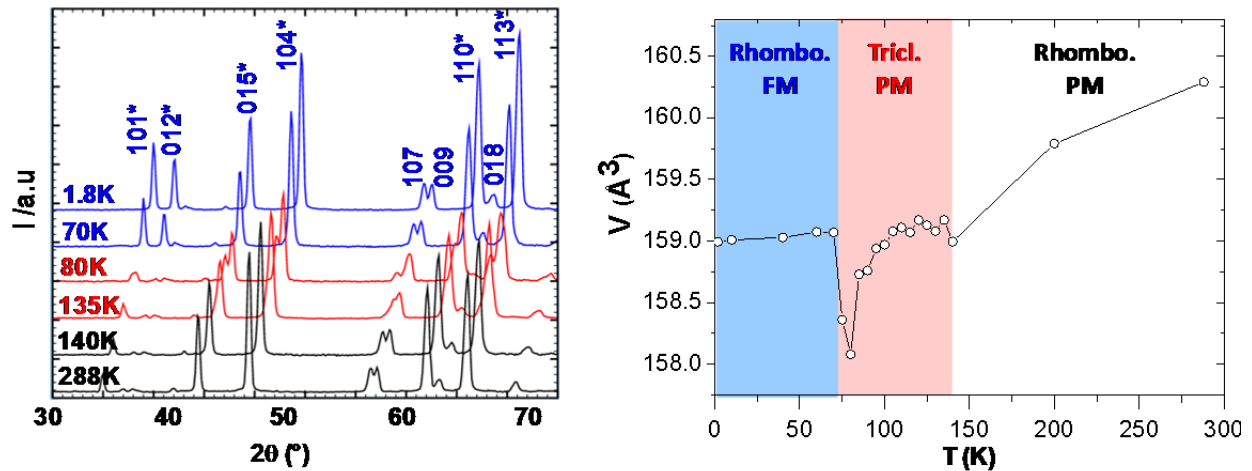


Figure III-20 a) évolution des diffractogrammes de diffraction des neutrons collectés sur poudre, en fonction de la température. b) évolution du volume en fonction de la température et le diagramme de phase résultant.

L'étude des diffractogrammes obtenus met en évidence plusieurs anomalies:

- Entre la température ambiante et 140K, la symétrie rhomboédrique est conservée avec une contraction des paramètres de maille.

- De 135 K à 75 K, on remarque une divergence nette de certaines raies avec un effet maximum autour de 80 K. Cela correspond à l'anomalie mise en évidence sur les courbes $\chi(T)$ aux alentours de 150 K. L'affinement des paramètres de maille dans ce domaine de température nous a conduit à considérer une maille triclinique primitive associée au tiers du volume de la maille de base. Tous les sous-groupes de R-3 ont été testés mais seul le groupe d'espace P-1 a fonctionné. L'orientation de cette maille triclinique correspond à : $a_{\text{tricl}} = b_{\text{rhomb}}$, $b_{\text{tricl}} = -a_{\text{rhomb}}$, $c_{\text{tricl}} = -1/3 a_{\text{rhomb}} + 1/3 b_{\text{rhomb}} + 1/3 c_{\text{rhomb}}$. L'affinement des paramètres à 80 K donne : $a = 4.8457(4) \text{ \AA}$, $b = 4.8464(4) \text{ \AA}$, $c = 8.217(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.501(6)^\circ$, $\beta = 107.497(4)^\circ$, et $\gamma = 60.556(4)$. L'évolution du volume de la maille en fonction de la température, qui est présentée Figure III-20(b), suit une forme concave indiquant une certaine dilatation en accord avec la contraction volumique au refroidissement. L'évolution des paramètres de maille sera plus amplement discutée par la suite mais cette transition peut être associée à une distorsion de type JT, liée à la symétrie locale et au champ cristallin résultant de l'octaèdre FeO_6 .

- En dessous de 75 K, la symétrie rhomboédrique réapparaît soudainement avec la croissance des pics magnétiques. L'apparition de cette contribution magnétique associée à la mise en ordre FM est révélée par une augmentation de l'intensité des raies $hk0$ et hkl alors que

les raies $00l$ restent inchangées. Cela indique que les spins sont alignés FM le long de l'axe c , en accord avec les mesures d'aimantation sur l'empilement de cristaux orientés. A 1.8 K, l'affinement de la structure magnétique ($R_{\text{magn}} = 5.38\%$) conduit à moment $M(\text{Fe}^{2+}) = 5.01(7) \mu_B$. Cette valeur met clairement en évidence la présence d'une forte contribution orbitale (contribution de l'ordre de $1/5$ du moment total), en bon accord avec la loi de Curie-Weiss. Ce retour à la symétrie initiale, avec mise en ordre magnétique, impliquerait que cette transition réentrante ($R-3 \rightarrow P-1 \rightarrow R-3$) semble favorisée par la compétition entre la déformation de JT et le magnétisme uniaxial. En effet, la symétrie d'axe 3 est nécessaire pour satisfaire le ferromagnétisme de type Ising 2D, caractéristique de cette phase. Pour mieux comprendre le problème, l'origine de ces deux phénomènes sera décrite dans le paragraphe suivant, ce qui permettra de poser les bases de la partie suivante portant sur l'étude de cette transition réentrante.

III.2.3.ii Magnétisme uniaxial et distorsion de JT

Comme déjà discuté, l'étude théorique de Ca_3CoMO_6 ($M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Rh}, \text{Ir}$) et $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ⁸⁷ a mis en évidence que le magnétisme uniaxial apparaissait quand les états d des ions magnétiques HS d^6 ou d^7 possédaient des niveaux dégénérés à moitié occupés. (i.e, trois électrons dans un niveau doublement dégénéré). De telles configurations sont aussi sujettes à l'instabilité de JT qui tendrait à lever cette dégénérescence. Le magnétisme uniaxial ne peut donc apparaître que si la dégénérescence est maintenue par des contraintes géométriques. Le comportement 2D FM Ising de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, caractérisé précédemment, implique donc que les octaèdres Fe^{2+}O_6 HS possèdent un magnétisme uniaxial le long de l'axe d'ordre trois. Le diagramme orbitalaire, déduit de calculs basés sur la méthode Hückel Etendue¹⁰⁵ en considérant un octaèdre FeO_6 isolé (issu de la structure à température ambiante), a mis en évidence le schéma de la Figure III-21. Les niveaux d des octaèdres FeO_6 sont séparés en (1a, 1e) et (2e), issus respectivement des orbitales t_{2g} et e_g . Il apparaît aussi que les niveaux 1a et 1e sont accidentellement quasi-dégénérés du fait de la géométrie particulière de l'octaèdre et de la distorsion rhombique associée (Figure III-21).

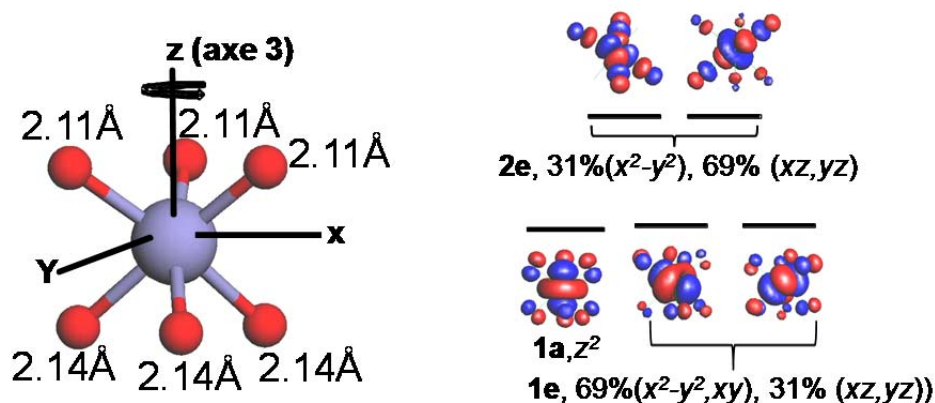


Figure III-21 : diagramme orbitalaire associé à un FeO_6 isolé en alignant l'axe de rotation d'ordre 3 avec l'axe z.

L'état fondamental HS des ions Fe^{2+} est décrit par deux contributions électroniques, $\Phi_1 = (1a)^2(1e)^2(2e)^2$ et $\Phi_2 = (1a)^1(1e)^3(2e)^2$. La configuration Φ_2 , possédant deux niveaux dégénérés à moitié occupés, est nécessaire au magnétisme uniaxial mais elle favorise aussi la déformation de JT. Dans le composé $BaFe_2(PO_4)_2$, l'hypothèse de la compétition entre le magnétisme uniaxial et la déformation de JT à l'origine de la transition réentrante semble probable.

III.2.4 Conclusion

En utilisant de l'hydrazine comme agent réducteur en synthèse hydrothermale, nous avons réussi à synthétiser la phase $BaFe_2(PO_4)_2$. Ce composé est un membre inédit de la famille $BaM_2(XO_4)_2$ (M est un métal de transition et X=As, P ou V). La synthèse de $BaFe_2(PO_4)_2$ est le fruit d'une approche prédictive visant à renforcer le caractère FM des feuilletts par l'incorporation de Fe^{2+} qui, étant donnée la géométrie des chemins d'échange, favorise des couplages FM. De plus, ce type de cation Fe^{2+} HS (d^6) associé à une symétrie trigonale comme c'est le cas dans les feuilletts en nid d'abeille, conduit généralement à du magnétisme uniaxial. Ces deux prédictions (2D FM et magnétisme uniaxial) ont été vérifiées par l'extraction des exposants critiques des mesures de susceptibilité ac qui ont permis de caractériser $BaFe_2(PO_4)_2$ comme le premier oxyde 2D FM Ising. De plus, ce composé est

associé à un retournement facile de ses moments (champ coercitif quasi nul) alignés selon l'axe d'empilement.

Pour finir, l'étude par diffraction des neutrons sur poudre à basse température a mis en évidence un phénomène très rare de transition réentrante (R-3 → P-1 → R-3), potentiellement associé à une compétition entre le magnétisme uniaxial du composé et la déformation de JT. Cet aspect sera développé dans la section suivante.

III.3 Etude de la transition réentrante de BaFe₂(PO₄)₂

III.3.1 Introduction: état de l'art sur les transitions structurales réentrantes

Des transitions structurales réentrantes dépendantes de la température ont rarement été observées dans les solides cristallins en l'absence de contraintes externes telle que la pression. Le sel de Rochelle, NaKC₄H₄O₆·4H₂O, cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12$ au-dessus de 297 K et en dessous de 255 K. Entre ces deux températures, une phase intermédiaire ferroélectrique distordue existe (groupe d'espace $P2_111$).^{106,107} D'autres composés ont aussi fait l'objet d'études poussées tel que la malonitrile, CH₂(CN)₂^{108,109} ou le composé pérovskite hybride (C₃H₇NH₃)₂MnCl₄.¹¹⁰

Des exemples de matériaux purement inorganiques présentant ce phénomène sont d'autant plus rares. A notre connaissance, le conducteur ionique Ag₇P₃S₁₁¹¹¹ et le composé de structure type NaCl, Li₂TiO₃¹¹² sont les seuls exemples connus. La phase haute température γ de Ag₇P₃S₁₁ (groupe d'espace $C2/c$), associée à un désordre dynamique des ions Ag⁺, se transforme à 205 K en une phase intermédiaire β . Aux alentours de 130K, Ag₇P₃S₁₁ subit une nouvelle transition conduisant à la phase basse température α cristallisant dans le même groupe d'espace que la phase γ mais avec cette fois une structure ordonnée. Li₂TiO₃ subit une transition du premier ordre de type ordre-désordre des cations, passant par une phase métastable (groupe d'espace $C2/c$) entre les formes haute et basse température, toutes deux de groupe d'espace Fm-3m. Mais ces deux phases se différencient par l'ordre cationique Li/Ti. Pour ces deux composés, les changements entre la structure cristalline initiale et finale impliquent seulement un retour à la symétrie d'origine mais pas un retour à la structure initiale comme c'est le cas pour BaFe₂(PO₄)₂. Cette partie du chapitre III a pour but d'étudier cette transition réentrante pour valider ou non l'hypothèse émise précédemment. Pour rappel,

cette dernière associe l'origine de la transition réentrante de BaFe₂(PO₄)₂ à une compétition entre le magnétisme uniaxial particulier à cet oxyde et la distorsion de JT, ces deux phénomènes ayant la même origine sans pour autant pouvoir apparaître simultanément.

III.3.2 Distorsion triclinique: R-3→P-1

III.3.2.i Evolution de la structure à travers la transition

On rappelle que la transition réentrante dans BaFe₂(PO₄)₂ a été mise en évidence par diffraction des neutrons sur poudre (LLB; G41; $\lambda=2.4226 \text{ \AA}$) entre 288 K et 1.8 K. La séparation des raies en dessous de 140K et leur coalescence en dessous de 70K sont représentées Figure III-22(a). Un affinement de Le Bail sur l'ensemble des diffractogrammes a permis d'extraire les paramètres de maille pour chaque température étudiée. L'évolution des paramètres de maille à travers la transition réentrante est représentée Figure III-22(b). Pour suivre plus facilement cette évolution, les paramètres de maille rhomboédriques ont été rapportés à leur valeur dans la maille triclinique correspondante, la relation entre ces deux mailles est donnée Figure III-22(c) ($a_{\text{tricl}} = -b_{\text{rhombo}}$, $b_{\text{tricl}} = a_{\text{rhombo}}$, $c_{\text{tricl}} = -1/3 a_{\text{rhombo}} + 1/3 b_{\text{rhombo}} + 1/3 c_{\text{rhombo}}$).

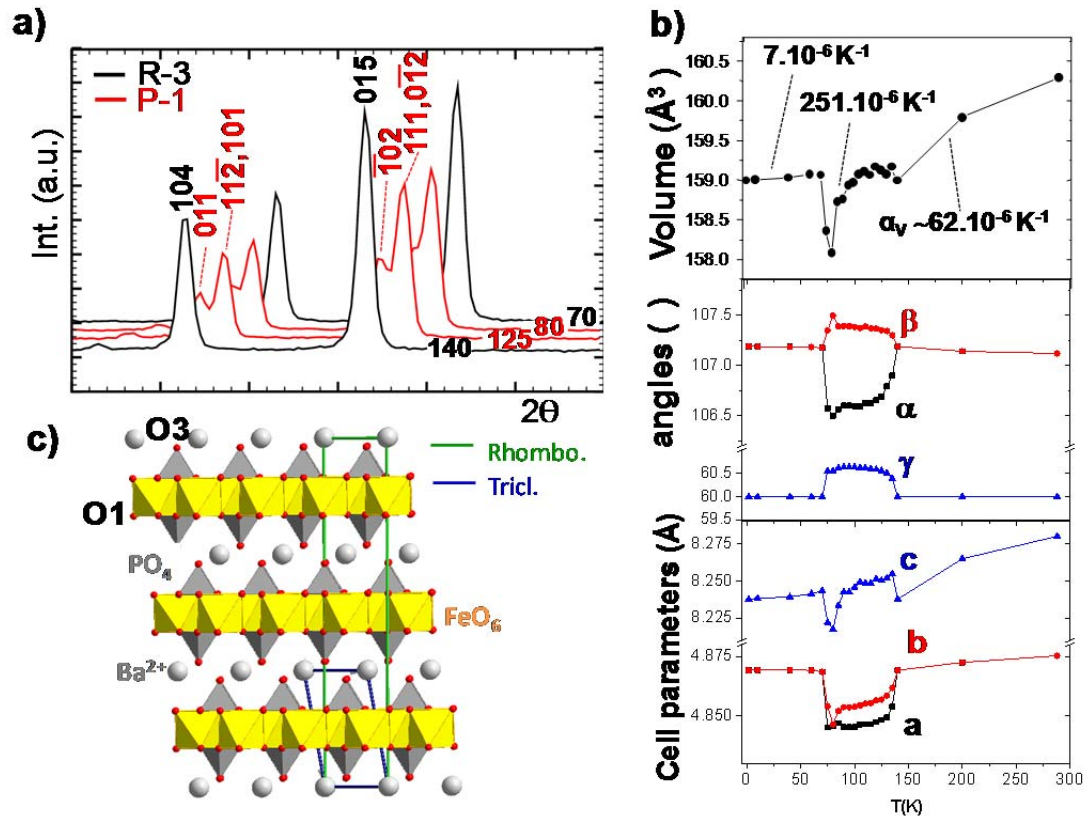


Figure III-22 : a) évolution de certaines raies du diffractogramme neutrons en fonction de la température. b) évolution du volume et des paramètres de maille en fonction de la température. c) correspondance entre la maille rhomboédrique de base et la maille triclinique associée.

L'évolution des paramètres de maille individuels, à travers la transition réentrante, met en évidence que la transition R-3 → P-1 s'accompagne d'une contraction du volume $V(T)$ avec le refroidissement, de 140 à 70K. A 70K, sur la transition P-1 → R-3, le volume de la maille est soudainement dilaté. Par la suite, les paramètres de maille demeurent pratiquement inchangés dans le domaine rhomboédrique à basse température de 70K à 1,8 K. Cette forte contraction est probablement à l'origine de la transition. Suivant l'expression du coefficient de contraction volumique au refroidissement $\alpha_V = 1/V_0(dV/dT)$, on obtient les valeurs $\alpha_{V(RT-160K)} = 62.10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{V(105-80K)} = 251.10^{-6} K^{-1}$, et $\alpha_{V(70-2K)} = 7.3.10^{-6} K^{-1}$. Ces valeurs montrent un comportement inhomogène dans les trois états structuraux/magnétiques.

Etude structurale de la forme triclinique : Une analyse DRX sur monocristal a été faite à basse température (100K) pour tenter de résoudre la structure associée à la phase triclinique. La procédure utilisée est la même que décrite dans le paragraphe III.1.3. Les détails de cette collecte sont donnés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de BaFe₂(PO₄)₂ à 100K

Crystal Data (T = 100K)		
Formula	BaFe ₂ (PO ₄) ₂	
Molarweight (g/mol)	439	
Symmetry	Triclinic	
Space group (number)	P-1 (2)	
Unit cell (Å)	a = 4.8656(8)	α = 106.850(7)
	b = 4.8584(8)	β = 107.012(7)
	c = 8.2481(11)	γ = 60.333(7)
	V = 159.52(4) Å ³	
Z	1	
Data Collection		
Equipment	Bruker Duo	
λ (Mo Kα (graphite monochromator, Å))	0.7107	
densitycalc. (g/cm ³)	4.5681	
Color	pale yellow	
θ (min-max) (°)	2.62-26.07	
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	11.102	
T _{min} /T _{max}	0.65	
R(int) (%)	2.66	
Recordingreciprocal space	-6 ≤ h ≤ 5, -5 ≤ k ≤ 6, -8 ≤ l ≤ 10	
Number of measured reflections	1348	
Number of independent reflections (I > 3σ(I))/total	569/581	
Crystal dimensions (μm)	200*100*20	
Refinement		
Number of refined parameters	63	
Refinement method, program	Least squares on F	
Twin fraction (11-1,0-10,00-1) → 180° / [100]	82.3(4)/17.7(4)	
R1(F) [I > 2σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	2.15/2.36	
wR ² (F ²) [I > 2σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	2.18/2.38	
GOF	0.91	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	0.63/-0.53	
Refined extinction coefficient	0.0012(2)	

Tableau III-11 : positions atomiques issues de l'affinement de la structure de BaFe₂(PO₄)₂ à 100K

Atome	Wyck	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ba	1a	0	0	0	0.0060(3)
Fe	2i	0.8390(3)	0.83037(19)	0.50990(10)	0.0065(4)
P	2i	-0.5744(4)	0.4231(3)	0.72829(18)	0.0057(7)
O1	2i	0.4346(10)	0.1490(11)	0.6602(6)	0.0065(19)
O2	2i	0.3593(12)	-0.6430(10)	-0.0779(5)	0.010(2)
O3	2i	0.1513(11)	0.7531(11)	0.6639(6)	0.008(2)
O4	2i	-0.2447(11)	1.4335(11)	0.6620(6)	0.0076(19)

Les paramètres de maille affinés à partir de l'ensemble des données sont : $a = 4,8584$ (8) Å, $b = 4,8656$ (8) Å, $c = 8,248$ (1) Å, $\alpha = 72,988$ (7) °, $\beta = 73,15$ (7) °, $\gamma = 60,333$ (7) °. Ils ont été affinés dans le groupe d'espace P-1 avec des facteurs d'accords : $R_{\text{obs}} = 2,18\%$, $wR_{\text{obs}} = 2,38\%$. Les positions atomiques affinées sont détaillées dans le Tableau III-11.

La distorsion de la maille (R-3 → P-1) est accompagnée d'un maillage en deux grands domaines liés par une rotation de 180 ° autour de [010], déterminé par le programme Cellnow.¹¹³ Les distances pertinentes à température ambiante (forme R-3) et à 100 K (forme P-1) sont présentées dans le Tableau III-12. L'étude de ces distances montre six liaisons Fe-O de 2.086 (6) à 2.152 (6) Å. En dessous de la transition P-1 → R-3, les structures cristallines rhomboédriques ont été affinées à partir des données de diffraction neutron sur poudre en bloquant les paramètres thermiques à $B = 0,5$ Å² pour tous les atomes et en affinant les moments magnétiques. L'ensemble des paramètres affinés sont donnés dans le Tableau III-12

Tableau III-12 : détails expérimentaux, paramètres de maille, moments magnétiques, distances (Å) et facteurs R relatifs aux structures de BaFe₂(PO₄)₂ affinées aux différentes températures.

Method	S.Crystal	PND	S.Crystal	PND	PND	PND	PND	PND
T (K)	293	288	100	70	60	40	10	1.8
SG	R-3	R-3	P-1	R-3	R-3	R-3	R-3	R-3
a(Å)/α(°)	4.8730(2)	4.874(4)	4.8656(8)/106.85(1)	4.868(6)	4.869(3)	4.869(4)	4.869(4)	4.869(3)
b(Å)/β(°)	4.8730(2)	4.874(4)	4.8584(8)/107.01(1)	4.868(6)	4.869(3)	4.869(4)	4.869(4)	4.869(3)
c(Å)/γ(°)	23.368(2)	23.356(7)	8.248(1)/60.33(1)	23.248(3)	23.241(6)	23.235(5)	23.231(7)	23.230(2)
M_(Fe) (μ_B)				4.285	4.972	5.223	5.291	5.289
Fe	O2		2.086(6)					
	O2	3x2.114(5)	3x2.11(1)	2.127(5)	3x2.11(1)	3x2.12(1)	3x2.12(1)	3x2.11(1)
	O3		2.112(4)					
	O4		2.115(4)					
	O3	3x2.140(5)	3x2.15(1)	2.129(5)	3x2.14 (1)	3x2.14(1)	3x2.14(1)	3x2.13 (1)
	O4		2.151(6)					
P	O1	3x1.554(5)	3x1.56(1)	1.505(4)	3x1.58(4)	3x1.57(2)	3x1.57(1)	3x1.57(1)
	O3	1.538(7)	1.46(3)	1.558(6)	1.49(3)	1.48(2)	1.48(3)	1.48(2)
	O2		1.561(4)					
	O4		1.566(7)					
Ba	O1		2x2.859(7)					
	O1	6x2.874(1)	6x2.86(1)	2x2.883(5)	6x2.86(1)	6x2.86 (1)	6x2.86 (1)	6x2.86(1)
	O1		2x2.886(5)					
Fe	Fe		2.729(2)					
	Fe	3x2.8181(2)	3x2.82(2)	2.8217(2)	3x2.82(1)	3x2.82(1)	3x2.82(2)	3x2.82(1)
	Fe		2.899(2)					
R factor	R=4.03%	R _{Bragg} =3.34	R=2.15%	R _{Bragg} =3.32%	R _{Bragg} =3.62%	R _{Bragg} =3.59%	R _{Bragg} =3.53%	R _{Bragg} =3.83%
				R _{Magn} =5.43%	R _{Magn} =5.33%	R _{Magn} =5.38%	R _{Magn} =5.11%	R _{Magn} =5.17%

Malgré le domaine de d_{hkl} étroit accessible avec la longueur d'onde $\lambda = 2,4226 \text{ \AA}$, les résultats sont fiables, compte tenu du petit nombre de paramètres structuraux et magnétiques à affiner (6 +1) (géométrie rhomboédrique avec des moments uniaxiaux). De plus, nous avons vérifié qu'à température ambiante, l'affinement des données de diffraction neutron menait à des distances Fe-O similaires à celles résultant de l'affinement des données DRX monocristal (Fe et O ayant de grandes longueurs de diffusion de neutrons), voir Tableau III-12. Cependant, on peut remarquer au niveau des phosphates que, dans le cas de neutrons, P-O3 est systématiquement inférieur à P-O1, (mais similaire avec les rayons X). Cela décrit une précision moindre au niveau de l'espace l'inter-feuillet, en raison de la longueur de Fermi comparable des atomes Ba et O (contraste moindre). En effet, O3 est proche d'un atome de baryum alors qu'O1 est proche d'un atome de fer (cf Figure III-22(c)). Le diffractogramme associé à l'affinement Rietveld de la structure R-3 à 1.8K est donné Figure III-23. Pour conclure, la faible évolution des distances interatomiques dans le domaine rhomboédrique basse température est en bon accord avec le fait que le volume soit constant.

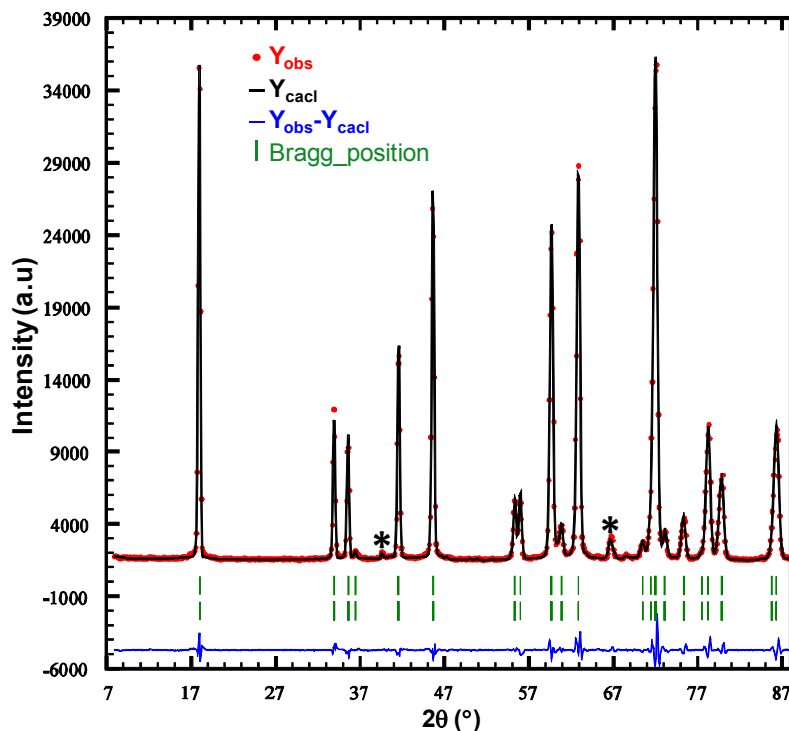


Figure III-23 : diffractogramme associé à l'affinement Rietveld de la structure de BaFe₂(PO₄)₂ R-3 à 1.8K

III.3.2.ii Quantification de l'effet JT

Il est bien connu que l'effet JT, associé aux orbitales t_{2g} dans un champ cristallin octaédrique, est faible. Cependant, dans la structure Verwey de la magnétite Fe_3O_4 , il a récemment été mis en évidence par le groupe de J.P. Attfield, en utilisant le rayonnement synchrotron, que la distorsion JT participait à la mise en ordre Fe^{2+}/Fe^{3+} à basse température.¹¹⁴ Dans cette structure ordonnée (groupe d'espace Cc), les octaèdres actifs vis-à-vis de la déformation JT (notés JT- $Fe^{2+}O_6$) ont été identifiés sur la base de l'amplitude des modes de JT locaux actifs (Q_{JT}). Les composantes Q_{JT} maximales des huit octaèdres JT- $Fe^{2+}O_6$ indépendants ont été trouvées entre $-0.026\text{Å} < Q_{JT} < -0.058\text{Å}$ et correspondent dans ce cas à une distorsion tétragonale uniaxiale (Q_T) prédominante : ($Q_{JT}=Q_T$).

A 100K, dans la forme triclinique de $BaFe_2(PO_4)_2$, nous avons estimé les valeurs Q_{JT} en utilisant cette même méthode¹¹⁴. Pour identifier l'axe et l'ampleur des distorsions JT tétragonales (Q_{JT}), trois amplitudes de symétrie E_g , Q_x , Q_y , et Q_z ont été calculées avec :

$$Q_x = (2(d_{+x+} d_{-x}) - (d_{+y+} d_{-y} + d_{+z+} d_{-z}))/2\sqrt{3}$$

$$Q_y = (2(d_{+y+} d_{-y}) - (d_{+z+} d_{-z} + d_{+x+} d_{-x}))/2\sqrt{3}$$

$$Q_z = (2(d_{+z+} d_{-z}) - (d_{+x+} d_{-x} + d_{+y+} d_{-y}))/2\sqrt{3}$$

Où les d_i représentent les six distances Fe-O dans chaque octaèdre et sont étiquetés de manière à montrer leurs directions dans le système d'axe cubique. Q_x , Q_y et Q_z ont ensuite été classés comme Q_1 , Q_2 et Q_3 tel que $|Q_1| > |Q_2| > |Q_3|$. Cette séquence varie de manière continue entre les deux distorsions-limites de symétrie E_g :

- **distorsion trigonale Q_T** définie par un axe unique de distorsion d'ordre 1 où $Q_1 = Q_T$ et $Q_2 = Q_3 = -Q_T / 2$

- **distorsion orthorhombique Q_O** définie par un axe unique d'ordre 3 où $Q_1 = -Q_2 = Q_O$ et $Q_3 = 0$.

Ainsi Q_T et Q_O sont extraites à partir des sommes $Q_1 = Q_T + Q_O$; $Q_2 = -(Q_T/2 + Q_O)$; $Q_3 = -Q_T/2$. Pour le composé $BaFe_2(PO_4)_2$, en considérant la structure affinée à 100K, le calcul des trois amplitudes de symétrie E_g de FeO_6 associées à Q_x , Q_y et Q_z donne $|Q_{O_2-O_3}|$ ($= 0.0137\text{Å}$) $> |Q_{O_3-O_4}|$ ($= -0.0112\text{Å}$) $> |Q_{O_4-O_2}|$ ($= -0.0025\text{Å}$) (les notations sont décrites Figure III-24). Cela met en évidence un effet JT orthorhombique prédominant, avec les amplitudes $Q_{JT} = Q_O = 0,0187\text{Å}$ beaucoup plus grande que $Q_T = -0.005\text{Å}$, contrairement aux

résultats observés dans la structure Verwey de la magnétite décrite précédemment. Cependant, en termes d'amplitudes, dans $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, la déformation JT semble être plus faible.

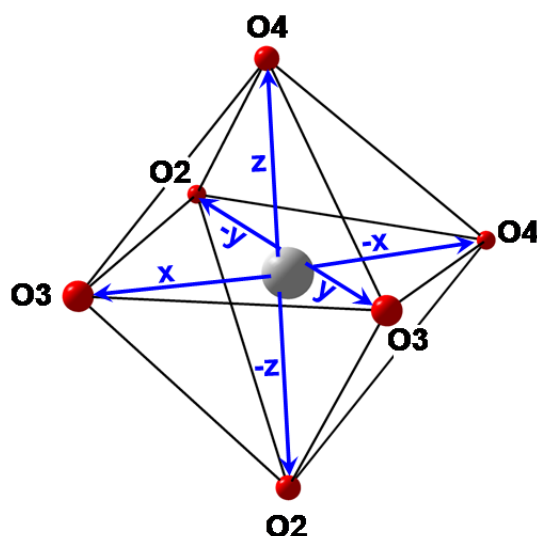


Figure III-24 : description des notations utilisées pour le calcul de l'amplitude de la déformation de JT pour le composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ à 100K.

La structure triclinique est stabilisée entre 140K et 70K. Nous avons étudié cette transition $R-3 \rightarrow P-1$ par calculs DFT dans l'approximation GGA+U en utilisant la même procédure que précédemment décrite dans la section II.3.2. Nous avons déterminé les énergies associées à: i) $E(\text{PM}, P-1)$ la structure triclinique à 100K et ii) $E(\text{PM}, R-3)$ de la structure modèle construite en utilisant la structure à température ambiante $R-3$ à volume constant, i.e. avec les paramètres de maille extraits de la Figure III-22(b) de tel sorte que $V_{R-3} = V_{P-1}$. De cette manière, on s'affranchit de la variation d'énergie associée à la contraction thermique et la différence d'énergie entre les deux structures est seulement due à la stabilisation de JT. Nous avons obtenu $E(\text{FM}, R-3) - E(\text{FM}, P-1) = \sim 7$ meV par unité formulaire. Ce résultat indique que la structure triclinique est bien plus stable que la structure rhomboédrique et ce, malgré la faible intensité de la déformation de JT associée.

D'autres phases présentant la distorsion JT d'octaèdres de Fe^{2+} ont été rapportées dans la littérature, comme $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$.¹¹⁵ Ce composé présente également des couches 2D déconnectées dont la distorsion est discutée en relation avec la déformation JT à température ambiante. Nous pouvons également citer le composé $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, dont tous les atomes d'oxygène sont impliqués dans des groupements phosphates¹¹⁶, de même que dans $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Alors que dans les oxydes une faible distorsion JT d⁶ pourrait être facilement

supprimée par de faibles déplacements O^{2-} statiques ou dynamiques, dans les phosphates cela semble atténué, en particulier dans une structure 2D. Cela pourrait expliquer le fait que la transition de phase soit observable dans le composé étudié. Il est également intéressant de citer des travaux théoriques Mössbauer sur les composés K_2ZnF_4 dopé au fer et Ba_2ZnF_6 . Dans ces derniers, la prise en compte de couplage JT dynamiques de Fe^{2+} HS situés dans des Oh distordus a permis d'améliorer les prédictions théoriques, comparé au modèle statique du champ cristallin¹¹⁷.

III.3.2.iii Influence de la déformation sur les octaèdres FeO6

Dans la couche nid d'abeille distordue (100K) de $BaFe_2(PO_4)_2$, les distances Fe-Fe entre plus proches voisins Fe-Fe sont « splittées » en trois valeurs distinctes de 2,729(2) , 2,822(2), et 2,899(2) Å (voir Figure III-25). Les octaèdres déformés $Fe^{2+}O_6$ sont disposés en chaînes zig-zag alternant des distances Fe-Fe courtes (2.73 Å) et longues (2.82 Å). La distance Fe-Fe entre ces chaînes adjacentes est de $\sim 2,90\text{Å}$ à 100 K. Enfin, la distance inter-feuillets reste pratiquement inchangée, 7,76 Å à 100K contre 7,79 Å à température ambiante.

Le calcul du diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode Hückel étendue, en considérant un octaèdre isolé extrait de la structure à température ambiante, a déjà été présenté dans la section III.2.3.ii (voir Figure III-21), il met en évidence des niveaux 1a et 1e partiellement dégénérés ($\Delta e = 1.5$ meV). La configuration électronique du Fe^{2+} HS pouvait donc être décrite par deux configurations $\Phi_1=(1a)^2(1e)^2(2e)^2(L=1, S=2)$ et $\Phi_2=(1a)^1(1e)^3(2e)^2(L=2, S=2)$. Seule la deuxième donne lieu à du magnétisme uniaxial, étant donnés ses deux états dégénérés à moitiés remplis.^{87,118}

Un calcul similaire, en considérant cette fois un octaèdre isolé FeO_6 issu de la structure triclinique à 100 K, a mis en évidence une nette levée de dégénérescence, voir Figure III-25. La perte de l'axe de rotation d'ordre trois, due à la déformation de JT, n'est plus compatible avec le magnétisme uniaxial. La transition réentrante à 70 K implique donc, qu'au refroidissement, la symétrie triclinique induite par la déformation de JT n'est plus supportée par le système qui revient à une symétrie rhomboédrique qui elle permet le magnétisme uniaxial.

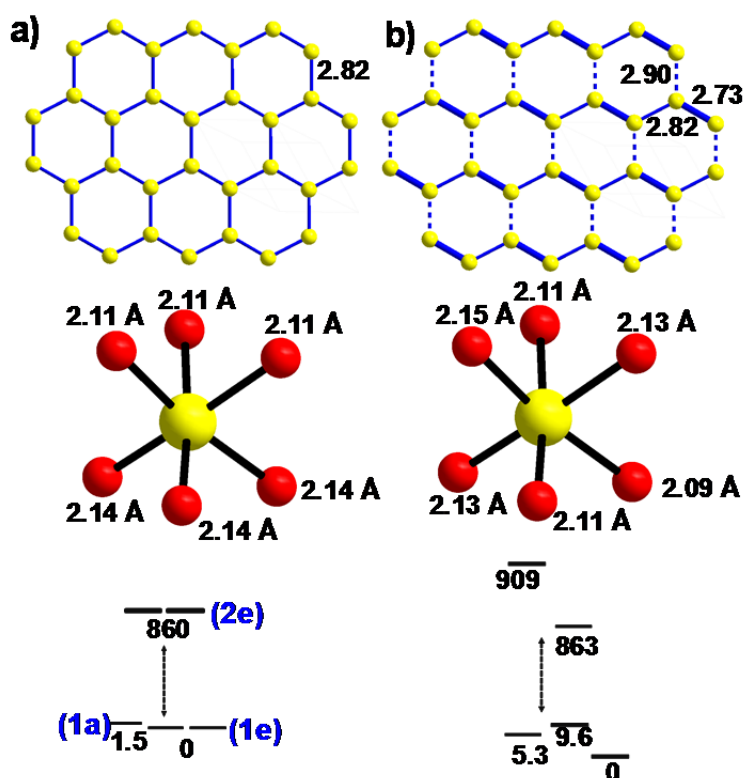


Figure III-25 : réseau Fe^{2+} en nid d'abeille (distance en Å), géométrie des FeO_6 et la répartition des niveaux énergétiques obtenus par la méthode de Hückel étendue (énergie en meV) pour a) la structure R-3 RT et b) la structure triclinique 100K.

III.3.3 Etude de la transition réentrante (P-1 → R-3)

III.3.3.i Etude par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer de BaFe₂(PO₄)₂ ont été collectés entre 4 K et 300 K (Figure III-26 (a)). Cela a été réalisé en collaboration avec Dimitri Filimonov du département de chimie de l'université de Moscou. Les mesures ont été faites en travaillant en transmission avec un spectromètre à accélération constante couplé à un cryostat Helium/Azote. Une source ⁵⁷Co/Rh de rayons γ, maintenue à température ambiante a été utilisée. Des détails sur la technique et l'appareillage sont donnés dans l'annexe 3.

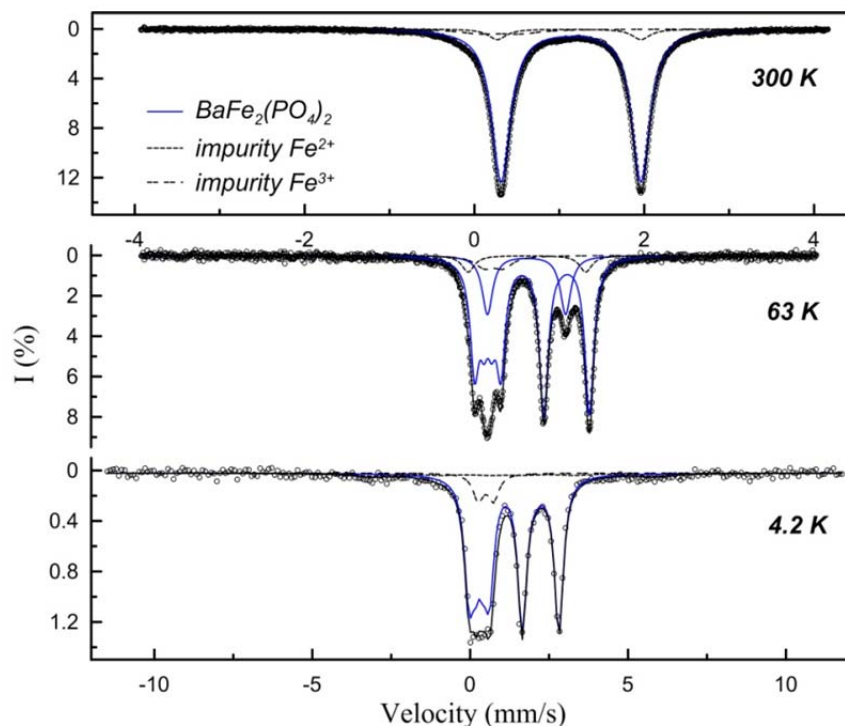


Figure III-26 : spectre Mössbauer de $BaFe_2(PO_4)_2$

Dans le domaine paramagnétique, les spectres correspondent à des doublets associés à un déplacement isomérique (calculé par rapport à l'isomère α -Fe ; IS pour Isomer Shift) supérieur à 1.14 mm/s et une faible largeur, reflétant la présence d'un seul type de cation Fe^{2+} dans la structure. En dessous de 70 K (proche de T_c), le spectre subit un split magnétique en accord avec la mise en ordre FM. Il faut noter que sur tous les spectres, on remarque la présence de deux impuretés mineures (4-5%) non identifiées par DRX. Ces dernières ont été incluses dans le processus de modélisation mais n'apparaissent pas dans le Tableau III-13 récapitulatif, pour plus de clarté.

Tableau III-13 : Paramètres ⁵⁷Fe Mossbauer hyperfine de BaFe₂(PO₄)₂: IS, déplacement isomérique relatif à α-Fe à température ambiante; ΔE_Q éclatement quadripolaire électrique; H_{hf}, champ magnétique hyperfin, Θ angle polaire entre H_{hf} et l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique (EFG pour Electronic Field Gradient); η paramètre d'asymétrie de l'EFG; Γ la largeur de raie ; I l'intensité relative.

T, K	Component	IS, mm/s ± 0.01	ΔE _Q , mm/s ± 0.01	H _{hf} , T ± 0.1	Θ, °	η	Γ, mm/s ± 0.01	I, %
298	D11	1.14	1.65	-	-	-	0.26	89
78	D12	1.25	1.84	-	-	-	0.27	85
63	D13	1.24	1.84	-	-	-	0.30	73
	S11	1.26	1.82	3.4	0	~0.34	0.25	16
4.2	S12	1.26	1.79	3.7	0	~0.7	0.34	86

La variation de l'IS en fonction de la température dans le domaine étudié, est représentée Figure III-27 (a). L'IS peut être décomposé en deux termes $\delta = \delta_i + \delta_D$:

- δ_i le déplacement isomérique intrinsèque (indépendant de la température)

- δ_D le déplacement Doppler du second ordre (dépendant de la température). Ce dernier est exprimé dans le cadre de l'approximation de Debye par :

$$\delta_D(T) = -\frac{9k_B\theta_M}{16Mc} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_M} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_M}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]$$

où k_B est la constante de Boltzmann, M le poids du noyau de ⁵⁷Fe et θ_M la température Mössbauer caractéristique liée à la température de Debye du réseau. Cette dernière peut être évaluée à partir de la dépendance en température de l'IS. La courbe en trait continu de la Figure III-27 (a) représente la courbe modélisée pour $\theta_M = 444(19)$ K. Cette valeur est en bon accord avec les températures Mössbauer (≥ 400 K) reportées pour des composés similaires.

119,120

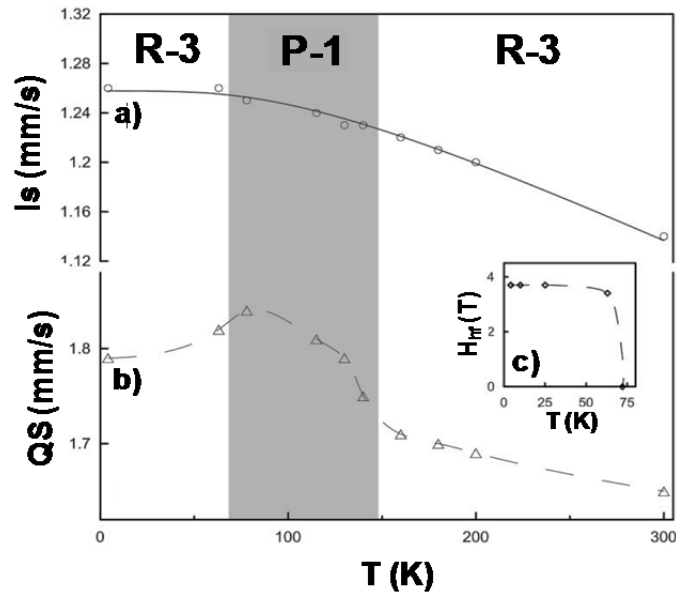


Figure III-27 : évolution des paramètres a) $IS(T)$, b) $QS(T)$ et c) $H_{hf}(T)$ en fonction de la température

L'état paramagnétique de $BaFe_2(PO_4)_2$ montre un large éclatement quadripolaire (QS pour Quadrupole Splitting) de 1.65 mm/s à 300 K (Tableau III-13), qui augmente lors du refroidissement. Ce comportement est typique des composés Fe^{2+} HS avec une forte contribution des électrons 3d dans le gradient de champ électrique totale. La variation en température de QS est représentée Figure III-27 (b). Aux alentours de 140K, dans le domaine où la distorsion de l'octaèdre $Fe^{2+}O_6$ apparaît, le QS augmente rapidement. La seconde inflexion de la courbe QS(T) est observée à ~ 70 K (proche de T_C), suivie d'une décroissance. Cela reflète une augmentation de la symétrie locale des octaèdres FeO_6 . De plus, la valeur non nulle du paramètre d'asymétrie η traduit l'absence d'une distorsion non axiale. Ces deux résultats sont en parfait accord avec la transition réentrante mise évidence par diffraction des neutrons, P-1 \rightarrow R-3. Il est à noter qu'en dessous de T_C , les valeurs de QS sont proches de celles du domaine R-3 à haute température, comme c'est le cas pour les paramètres de maille (Figure III-20 (b)).

Les spectres Mössbauer de $BaFe_2(PO_4)_2$, aux températures inférieures à ~ 70 K, sont associés à un split magnétique (Fig. 4a). La forme compliquée de ces spectres est typique des composés Fe^{2+} ayant une force comparable à des interactions dipôle magnétique et quadripolaire électrique. Les spectres de $BaFe_2(PO_4)_2$ ont été modélisés avec une seule composante associée à une largeur relativement faible < 0.3 mm/s, en utilisant l'Hamiltonien d'interaction hyperfine (Tableau III-13). L'évolution en température de H_{hf} (champ

magnétique hyperfin) montre une transition abrupte à l'état ferromagnétique (Figure III-27 (c)), en accord avec la structure 2D FM de BaFe₂(PO₄)₂. Cependant, à 3.7T et 4.2K, c'est-à-dire proche de la saturation, la valeur de H_{hf} est particulièrement faible comparée aux valeurs observées sur les autres oxydes de phosphates de Fe²⁺. En effet, même si ces valeurs peuvent varier fortement en raison des contributions orbitales ou spin-dipolaires élevées, ils dépassent généralement les 10 T. Ce faible (et pourtant saturé) H_{hf} est attribué à de la relaxation de spin se retournant facilement longitudinalement (up/down) et probablement de la relaxation dans le plan du spin des électrons, liée au caractère FM 2D Ising. Ces conclusions vont pleinement dans le sens de l'allure des courbes M(H) décrites dans la partie précédente, qui traduisent un retournement très facile des moments associés à un champ coercitif quasi nul. (Figure III-16)

III.3.3.ii Etude par spectroscopie RPE

Les mesures ont été faites sur un échantillon poudre en utilisant un spectromètre Bruker ELEXYS E580E. La puissance et l'amplitude de la modulation utilisées sont respectivement 1 mW et 5 G. Les spectres ont été enregistrés entre 120 et 60 K, en utilisant un refroidisseur à hélium oxford ITC503. La Figure III-28(a) représente les spectres collectés dans le domaine paramagnétique de part et d'autre de la transition R-3→P-1 (140K). Tous les spectres sont identiques dans ce domaine et possèdent une résonance majeure à $g=2.20$, associée à $g_{//}$ étant donnée l'anisotropie de spin locale le long de l'axe c . On peut remarquer que la distorsion de JT est accompagnée d'une faible variation de $g_{//}$, en accord avec la faible anomalie mise en évidence sur les courbes $\chi(T)$ à la transition (voir Figure III-28 (a)). La valeur de $g_{//}$ démontre un couplage spin-orbite quantitatif mais ne peut expliquer le moment effectif important $\mu_{eff} = 6.16 \mu_B/Fe^{2+}$ car, en approximant cette valeur à l'expression $g\sqrt{S(S+1)}$, on obtient $g \approx 2.5$. Il faut donc considérer une contribution du g_{\perp} dans le plan et dans le domaine paramagnétique. L'étude des spectres RPE met en évidence trois résonances mineures à $g = 3.77, 3.45$ et 1.27 (encadré Figure III-28 (a)). Elles sont surement intrinsèques au composé étudié étant donné qu'elles disparaissent au refroidissement, après T_c . Leur origine reste assez mystérieuse, mais on peut imaginer que g_{\perp} soit associé à 3.77 ou 3.55, ce qui expliquerait la valeur élevée du g totale.

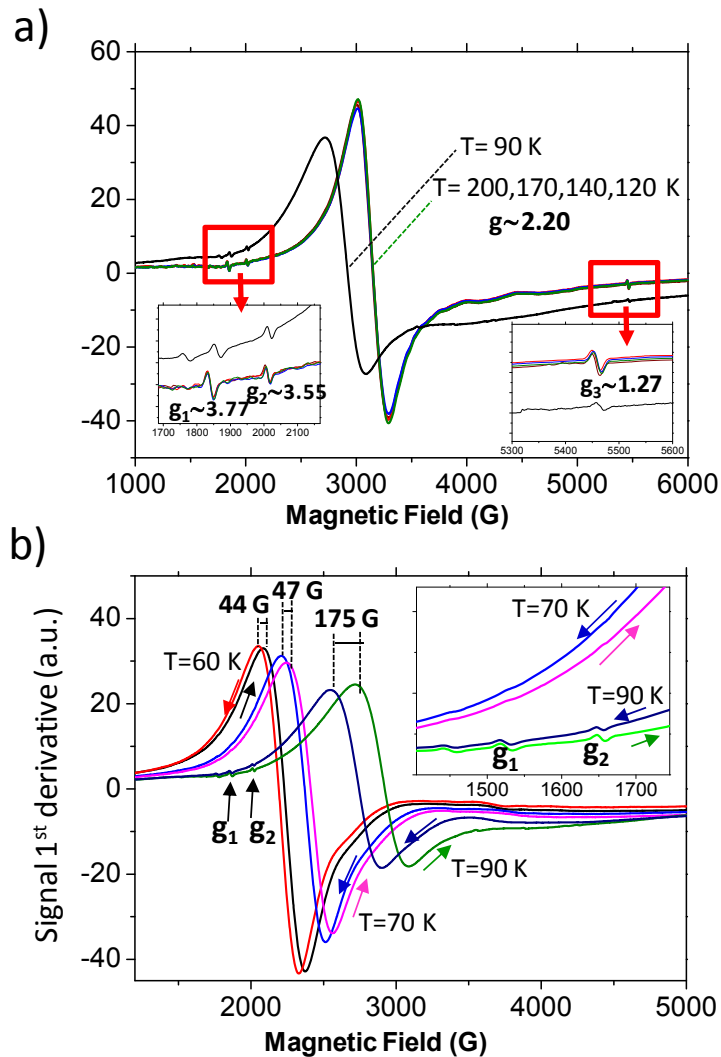


Figure III-28 : a) spectres RPE collectés a) en champ croissant à différentes températures dans le domaine paramagnétique. Différents zooms sur des résonances mineures sont présentés dans les encadrés. b) en champ croissant et décroissant (indiqué par le sens des flèches) aux alentours de T_c (60, 70 et 90)K. L'encadré met évidence la disparition des résonances mineures.

Même en utilisant un échantillon polycristallin dans le régime paramagnétique, un alignement partiel de l'axe facile des grains le long du champ magnétique appliqué ne peut être évité, étant donnée l'aimantation de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ associée à un retournement facile des moments (champ coercitif nul). La Figure III-28(a) met en évidence un décalage important des spectres du domaine paramagnétique en dessous de 90 K. Ce phénomène est à mettre en relation avec l'augmentation de la courbe $M_{H//c}(T)$ qui se produit dans le même domaine de température, zone (1) de la Figure III-29 (a). En effet, si l'affinement des moments en fonction de la température (ND) met en évidence un moment maximal rapidement atteint après la mise en ordre ($T \approx 60\text{K}$), Figure III-29(b), l'analyse des courbes $M_{H//c}(T)$ et $M_{H\perp c}(T)$

(mesurées sur un empilement de cristaux alignés avec le champ) montre une évolution plus progressive. Ces mesures mettent en évidence une divergence $M_{H//c}/M_{H\perp c}$ à partir de 85 K (zone 1 de la Figure III-29 (a)), donc avant T_c . Cela indique l'apparition de domaines thermiques magnétiquement ordonnés à moyenne distance. En dessous de 85 K (zone 2 Figure III-29 (a)), $M_{H//c}$ augmente de manière abrupte mais continue (malgré la transition) jusqu'à saturation (zone (3) Figure III-29 (a)), traduisant l'alignement « totale » des moments. Cela correspond parfaitement à l'évolution attendue pour une transition de phase du 2nd ordre à la température critique d'un système 2D Ising FM, avec l'élargissement progressif des domaines magnétiques au refroidissement.^{100,121}

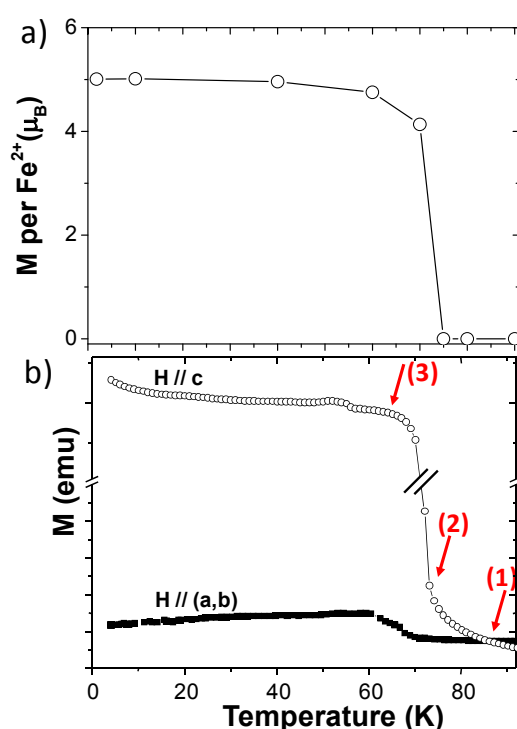


Figure III-29 : correspondance entre l'évolution en température a) des moments affinis et b) de l'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement à c. Trois zones, (1), (2) et (3) sont mises évidences sur la figure et sont discutées dans le texte.

Le décalage des spectres vers des champs résonnants plus faibles ($H_R \approx 3000$ G à 120 K contre $H_R \approx 2700$ G à 90 K) est en accord avec ce qui a déjà été observé pour d'autres systèmes ferromagnétiques.^{122,123} Le champ magnétique résonnant B_0 , en présence de domaines FM, est modifié par un champ magnétique interne B_{int} tel que $h\nu = g\mu_B(B_0 - B_{int})$ ^{124,125}. Le décalage observé est donc lié à la taille des domaines magnétiques et va vers les champs plus faibles dès que le composé est magnétiquement actif (apparition d'un moment net). Les mesures de susceptibilité ont mis en évidence que ces domaines apparaissaient bien

avant la mise en ordre magnétique $T_c = 65.5$ K, en accord avec la théorie associée au magnétisme 2D FM Ising.¹⁰⁴ Pour valider cela, nous avons collecté des spectres RPE à 90 K, 70 K et 60 K en champ croissant et décroissant, respectivement $0 \rightarrow 1$ T et $1 \rightarrow 0$ T.

Les résultats sont présentés Figure III-28 (b). Une hystérèse très forte est observée sur le signal d'absorption principal, qui montre une résonance à plus faible champ, en champ décroissant (quand les domaines ont été préalablement alignés). L'amplitude de l'hystérèse décroît au refroidissement (de $\Delta H_R = 175$ G à $T = 90$ K à $\Delta H_R = 44$ G à 60 K, voir Figure III-28(b)). Cela traduit clairement l'existence de domaines FM forts jusqu'à 90 K non ordonnés. On peut aussi noter que les résonances mineures $g_1 = 3.77$ et $g_2 = 3.45$ ne montrent pas d'hystérèse entre les cycles croissant et décroissant, ce qui suggère leur attachement au plan.

Comme attendu, l'histoire magnétique du composé n'a plus d'influence en dessous de T_c , comme en témoigne l'absence d'hystérèse. L'encadré de la Figure III-28 (b) met en évidence que les résonances mineures g_1 et g_2 disparaissent en dessous de T_c , ce qui valide la mise en place du magnétisme uniaxial : $g_{//}$ fort et $g_{\perp} = 0$.⁸⁷

III.3.4 Conclusion

Nous avons étudié la transition structurale réentrante R-3 (paramagnétique) \rightarrow P-1 (paramagnétique) \rightarrow R-3 (ferromagnétique) de BaFe₂(PO₄)₂ en détail. La déformation de JT observée en-dessous de 140 K est accompagnée d'une distorsion triclinique dans laquelle les octaèdres FeO₆ perdent leur axe de rotation d'ordre 3, ce qui conduit à six distances Fe-O différentes. Cette distorsion est d'autant plus importante que l'instabilité de JT agit sur les niveaux t_{2g} . A plus basse température ~ 70 K, cette distorsion n'est plus supportée par le réseau cristallin. Aux alentours de cette température, le système subit une dilatation abrupte de la maille et revient à la symétrie rhomboédrique d'origine. Cette forme rhomboédrique basse température est très probablement stabilisée par des effets magnétostrictifs qui accompagnent la mise en ordre FM, associée à des moments alignés avec l'axe c . A cette transition, on observe une disparition des résonances RPE présentes dans le régime paramagnétique et associées à des phénomènes dans le plan (ab). D'un point de vue théorique, le comportement au point critique d'un composé 2D FM Ising est très bien connu. Dans la partie III.2.2.iii, nous avons mis en évidence qu'à partir de l'expression théorique de la $T_c = 1.5186 J k_B$ relative à notre composé (Fe^{II} HS dans un réseau nid d'abeille) et en

considérant la valeur de J_1 calculée par DFT on obtenait la valeur $T_c = 65.5$ K très proche de la valeur expérimentale. De plus, dans cette étude, nous avons montré que la mise place de domaines magnétiques lors de la transition magnétique du 2nd ordre était respectée car l'aimantation et les spectres RPE indiquent l'apparition d'une aimantation intrinsèque non nulle au-dessus de T_c ($T > \sim 90$ K), suivie d'une augmentation continue de $M_{H//c}$ à travers la transition R-3 \rightarrow P-1. La valeur faible de $H_{HF} \approx 3.7$ T à 4.2K, déterminée par spectroscopie Mössbauer, est bien en dessous des valeurs observées pour du Fe^{2+} ($H_{HF} > 10$ T). Cela confirme le retournement facile des spins dans ce système 2D Ising avec une coercivité nulle, en accord avec les mesures $M(H)$ discutées dans la partie III.2.2.i.

III.4 Etude en température: extrusion topotactique et réversible d'atome de Fer au sein des feuillets

III.4.1 Introduction

Le composé $BaFe_2(PO_4)_2$ est donc, d'un point de vue physicochimique, particulièrement riche puisqu'il allie un magnétisme unique à des propriétés structurales en fonction de la température étonnantes. Nous n'avons jamais réussi à préparer ce composé par une voie solide HT, contrairement à plusieurs des analogues avec $M = Co$ ou Ni . Nous nous sommes donc naturellement intéressés au devenir thermique de $BaFe_2(PO_4)_2$ pour estimer sa stabilité. Intuitivement, l'oxydation « facile » des composés à base de Fe^{2+} sous air laisse présager une dégradation assez rapide. Cependant, dans la littérature, on trouve quelques rares cas d'extrusion de Fe^{2+} hors de réseaux-hôtes conduisant à des structures lacunaires particulières. Par exemple, le très célèbre composé d'intercalation de structure olivine $LiFe^{2+}PO_4$, sous forme de nano-grains, réagit avec l'air pour donner des composés $Li_{1-\varepsilon}Fe^{2/3+}_{1-y}PO_4$ accompagné de nano-ilots de Fe_2O_3 .¹²⁶ Dans la large gamme de stœchiométries lacunaires formées, les auteurs de ces travaux ont annoncé la stœchiométrie idéale $LiFe^{+3}_{2/3}PO_4$ qui préfigure une oxydation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ totale. Sur la base de spots de superstructures observés en microscopie électronique sur les composés lacunaires, ce comportement a été rapproché de celui du minéral Fe_2SiO_4 (Lafayalite) également de structure olivine.¹²⁷ Dans ce composé, l'extrusion est progressive via des formes $\square_x Fe^{2+}_{3x} Fe^{3+}_{2x} SiO_4$ (\square représentant les lacunes), jusqu'au composé « idéal » $Fe^{2+}_{0.5} Fe^{3+}_{1.0} SiO_4$ (de structure laihunite) avec divers ordres \square/Fe répertoriés.¹²⁸ Dans la structure 3D d'origine

olivine, malgré son caractère 3D, on peut imaginer, pour les ions ferreux, des chemins de diffusion bordant les chemins de diffusion du Li⁺. Cependant, il faut noter un certain nombre d'autres exemples d'exsolution cationique à partir de diverses structures moins propices (spinelle ... etc), mais toujours dans un contexte lié à la présence de Fe²⁺. Nous verrons que dans le cas de notre composé 2D BaFe⁺²₂(PO₄)₂, l'extrusion de fer est très importante, ordonnée et réversible. De plus, il s'avère que le composé obtenu possède des propriétés physiques très différentes de celles du composé d'origine.

III.4.2 Mise en évidence de l'extrusion topotactique et réversible d'atomes de Fer.

Pour caractériser le comportement au chauffage du composé BaFe₂(PO₄)₂, nous avons réalisé une analyse par DRX-HT dans des conditions identiques à celles décrites dans le paragraphe III.1.4. Cette étude a permis de mettre en évidence deux transitions associées à l'apparition 1) d'une phase BaFe_{2-x}(PO₄)₂ dès 400°C puis 2) à la transformation en Ba_{1.5}Fe₂(PO₄)₂ aux alentours de 900°C, comme le montre la Figure III-30.

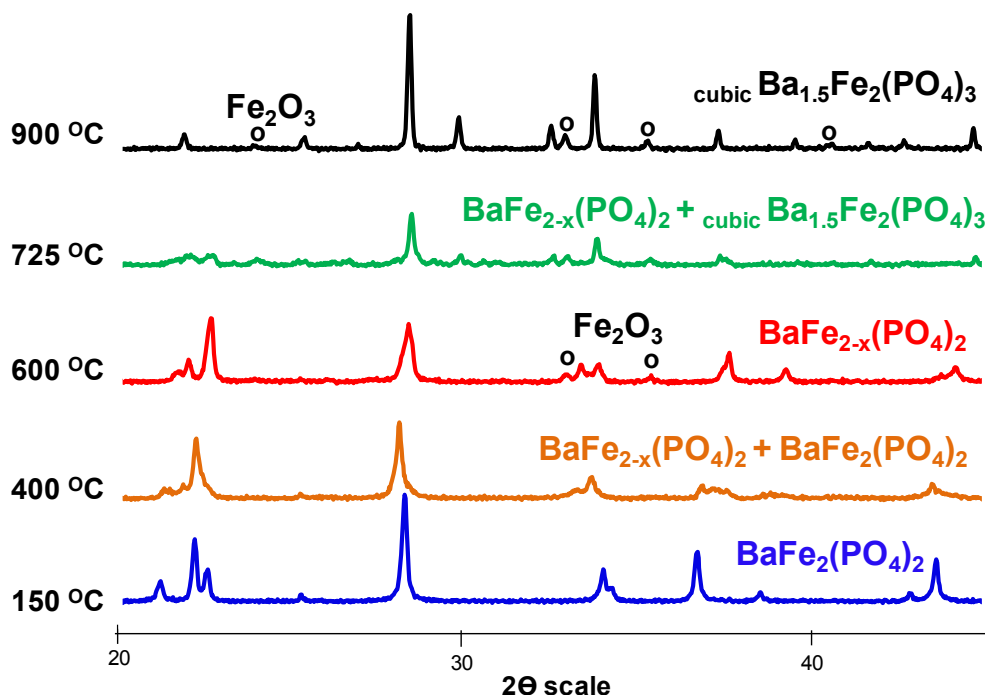


Figure III-30 : étude DRX-HT du composé BaFe₂(PO₄)₂

La transformation BaFe₂(PO₄)₂ → BaFe_{2-x}(PO₄)₂ + x/2 Fe₂O₃ a lieu à partir de 350°C et semble complète à 600°C (voir Figure III-30). Que ce soit sur poudre ou monocristal, le changement de couleur associé est très visuel, comme le montre la Figure III-31 : poudre

jaunâtre → couleur noire dans laquelle on distingue des amas rouges associés à du Fe_2O_3 . L'imagerie de ces monocristaux par MEB a permis de mettre en évidence que l'extrusion de fer de la structure entraînait une destruction de la surface avec l'apparition de filaments de Fe_2O_3 .

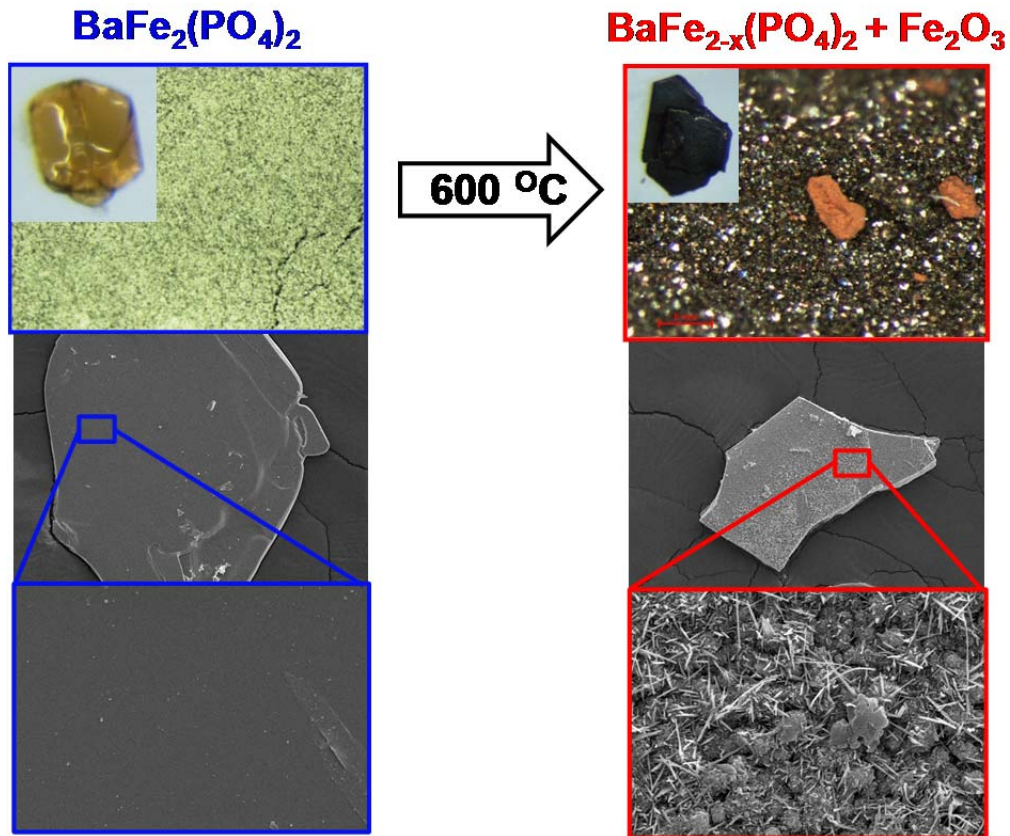


Figure III-31 : Evolution de la poudre et des monocristaux avant et après chauffage avec en haut des photos et en dessous des images MEB.

Le diffractogramme obtenu à 600°C n'a pas pu être complètement indexé dans un premier temps. Seules les raies les plus intenses ont pu être attribuées à la maille initiale avec des paramètres $a \approx 4.8 \text{ \AA}$ et $c \approx 24.1 \text{ \AA}$ (R-3). Le composé obtenu posséderait donc une structure liée à celle du composé 2D- $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Cependant, cette transition ne peut pas être seulement structurale, étant donnée l'apparition de Fe_2O_3 qui semble indiquer un départ des atomes de fer de la structure. Toutes ces conjonctures nous ont menées à la formulation $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ qui sera confirmée par la suite par la détermination structurale sur monocristal.

L'indexation du diffractogramme final obtenu à 900°C a permis d'identifier la phase $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.¹²⁹ Par comparaison avec la formulation du composé initiale $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, le

composé final est déficient en atome de Fer, en accord avec l'apparition de l'oxyde Fe₂O₃ (voir Figure III-30). Le passage de Ba_{1.5}Fe⁺³₂(PO₄)₃ → BaFe⁺²₂(PO₄)₂ est alors associé à un changement de valence de l'atome de fer au sein de la structure. Le fer étant plus stable au degré III, on suppose que ce changement de valence est le moteur de ce processus à haute température.

L'étude DRX à température ambiante des monocristaux obtenus après chauffage à 600°C pendant 48h a permis de résoudre la structure du composé lacunaire BaFe_{1.67}(PO₄)₂, confirmant ainsi l'oxydation / extrusion de la phase. Les détails de la collecte DRX sur monocristal sont donnés dans le Tableau III-14. L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille suivants : a = 8.3198(8) Å, b = 8.3276(12) Å, c = 16.306(2) Å, α = 94.647(11), β = 94.995(8) et γ = 119.853(6), groupe d'espace P-1 avec des facteurs d'accords R_{obs} = 7.07% and wR_{obs} = 7.51%. Précisons que les cristaux ne sont pas parfaits après transformation et qu'un fragment de taille raisonnable a été prélevé d'un cristal plus gros sous binoculaire. L'extrusion de fer est accompagnée d'un maillage en trois grands domaines liés par une rotation de 120 ° autour de c*, déterminés en utilisant le programme Cell-now.¹¹³ Les distances Fe-O ainsi que les calculs de BV⁷⁴ associés sont présentés dans le Tableau III-15. Le reste des paramètres affinés est reporté dans l'annexe 2. La matrice de passage entre la maille d'origine et la maille triclinique est comme suit (avec T pour Triclinique et R pour Rhomboédrique):

$$a_T = -a_R + b_R$$

$$b_T = -a_R - 2 b_R$$

$$c_T = 2/3 a_R + 1/3 b_R - 2/3 c_R$$

Tableau III-14 : données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $BaFe_{1.66}(PO_4)_2$ à 293K.

Crystal Data (T = 293 K)		
Formula	BaFe _{1.66} (PO ₄) ₂	
Molar weight (g/mol)	420	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1 (2)	
Unit cell (Å) et (°)	a = 8.3198(8)	α = 94.647(11)
	b = 8.3276(12)	β = 94.995(8)
	c = 16.306(2)	γ = 119.853(6)
	V = 965.9(2)Å ³	
Z	6	
Data Collection		
Equipment	Bruker Duo	
λ (Mo Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	4.3306	
Color	black	
Scan mode	ω, φ	
θ (min-max) (°)	2.53-30.21	
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	10.264	
T _{min} /T _{max}	0.73	
R(int) (%)	3.62	
Recording reciprocal space	-13 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22	
Number of measured reflections	9990	
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I), total)	3603/5423	
Crystal dimensions (μm)	120*110*50	
Refinement		
Number of refined parameters	168	
Refinement method, program	Least squares on F	
Weighting scheme	Unit	
Twin ratio (%): 3 domains at 120° around c*	0.61/0.22/0.17	
R1(F) [I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	7.07/10.27	
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	7.51/11.23	
GOF	1.23	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	4.57/-3.85	

Tableau III-15 : distances Fe-O et calculs de BV associés dans le composé BaFe_{1.66}(PO₄)₂

Distances (Å)					
Fe Layer 1			Fe Layer 2		
Fe1	O1	2.10(2)	Fe4	O2	2.159(16)
	O1	2.138(18)		O3	2.06(2)
	O8	1.978(17)		O4	1.96(2)
	O13	2.068(19)		O7	1.994(17)
	O14	2.099(17)		O11	2.064(18)
	O18	1.942(19)		O11	2.09(2)
	BV	2.66		BV	2.64
Fe2	O5	2.09(2)	Fe5	O2	2.12(2)
	O5	2.146(17)		O3	2.046(17)
	O9	2.052(18)		O6	2.01(2)
	O13	2.080(17)		O10	2.061(16)
	O14	2.200(18)		O10	2.12(2)
	O16	1.93(2)		O21	1.98(2)
	BV	2.49		BV	2.63
Fe3	O8	2x2.35(2)	Fe6	O6	2x2.32(2)
	O9	2x2.28(2)		O7	2x2.360(16)
	O15	2x1.90(2)		O12	2x1.924(16)
	BV	2.18		BV	2.07

Le composé BaFe_{1.67}(PO₄)₂ possède une structure en feuillet dont l'empilement (le long de l'axe *c*) est quasi-identique au composé original BaFe₂(PO₄)₂ (voir Figure III-32(a)). On peut noter une légère augmentation de la déconnexion à travers l'inter-feuillets : distance Fe-Fe de 8.3 Å pour BaFe_{1.67}(PO₄)₂ et 7.8 Å pour BaFe₂(PO₄)₂. La différence entre les deux composés se fait donc au niveau des feuillets, comme le montre la Figure III-32(b). Le départ d'atome de fer du réseau en nid d'abeille initial implique le déplacement d'un atome voisin pour compenser cette lacune. Cela se modélise par la coalescence de deux positions atomiques conduisant à un environnement fortement modifié pour les atomes Fe3 et Fe6 restant. Ces lacunes sont ordonnées et alignées dans les feuillets entre des chaînes en zig-zag d'octaèdres liées par un sommet, réminiscence du réseau en nid d'abeille d'origine (en violet sur la Figure III-32(b)). D'un feuillet à l'autre, ces chaînes sont tournées de ~120° autour de l'axe *c*, ce qui conduit à un empilement de deux feuillets cristallographiquement

indépendants. Notons que le feuillet tourné de 240° n'existe pas. Cette structure à 2 couches magnétiques cristallographiquement indépendants semble intéressante pour l'obtention d'une vanne de spin naturelle (deux entités ferro/ferri magnétiques associées à des coercivités magnétiques différentes, cf. section I.3.1). Cependant, ici, du point de vue magnétique, les deux feuillets semblent très similaires.

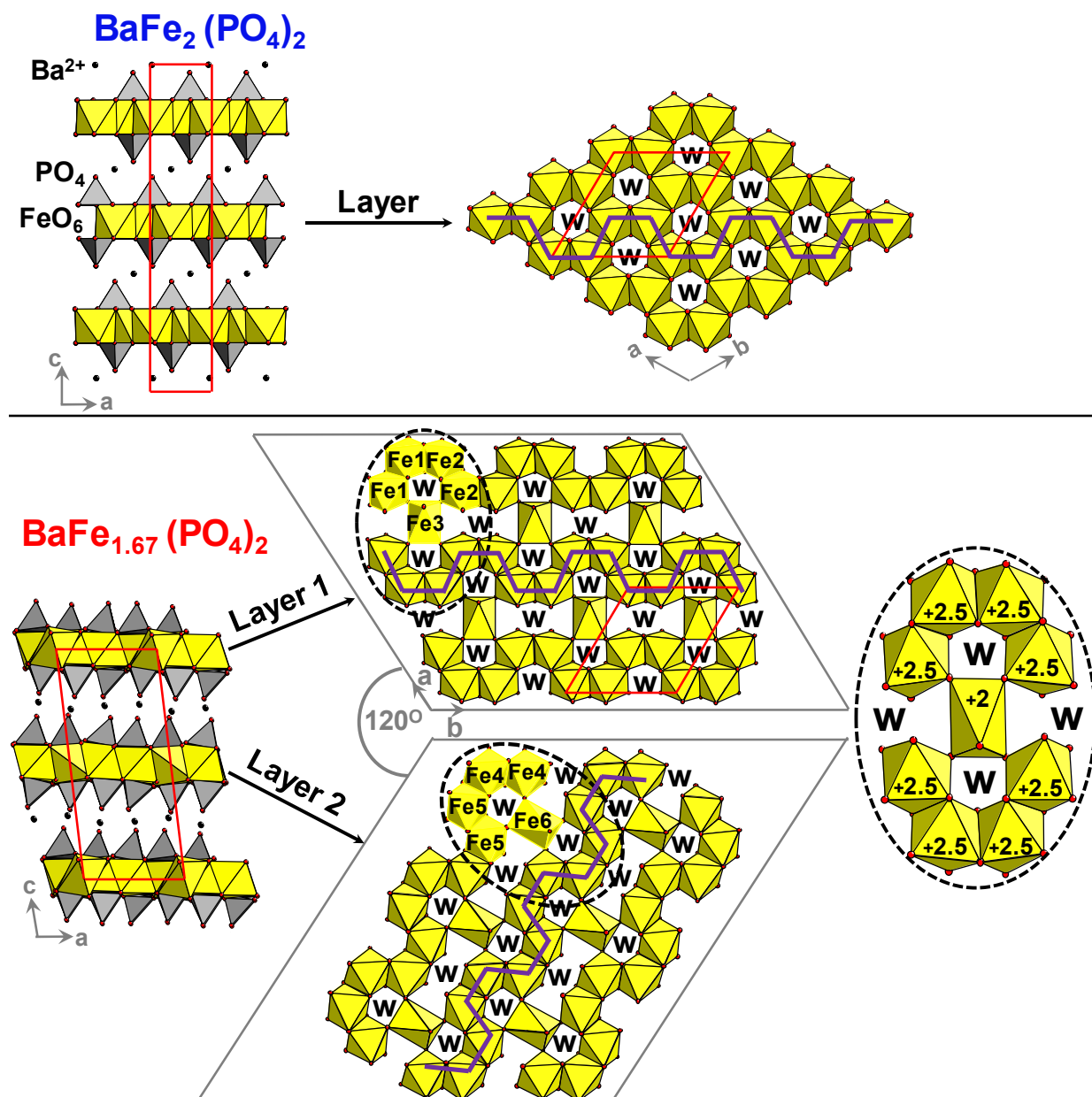


Figure III-32 : comparaison des structures des composés $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ et $\text{BaFe}_{1.67}(\text{PO}_4)_2$ avec vue de l'empilement et vue des feuillets.

Les résultats des calculs de BV réalisés en utilisant les paramètres issus de la ref ⁷⁴ sont donnés dans le Tableau III-15. Pour les atomes Fe3 et Fe6, malgré la forte modification de leur environnement, les calculs mettent en évidence une valence Fe^{+2} . En revanche pour les

atomes Fe1-2 et Fe4-5 formant les chaînes en zig-zag dans chacun des feuillets (voir Figure III-32(b)), le résultat est moins clair puisqu'il donne une valence $\text{Fe}^{+2.5}$ qui satisfait la neutralité de la formule $\text{BaFe}^{+2}_{0.33}\text{Fe}^{+2.5}_{1.33}(\text{PO}_4)_2$. Cela traduit une valence mixte $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ désordonnée le long des chaînes, susceptible d'induire de la conductivité électronique dans les feuillets. Les mesures de transports présentées dans la suite vont révéler un comportement de type semi-conducteur.

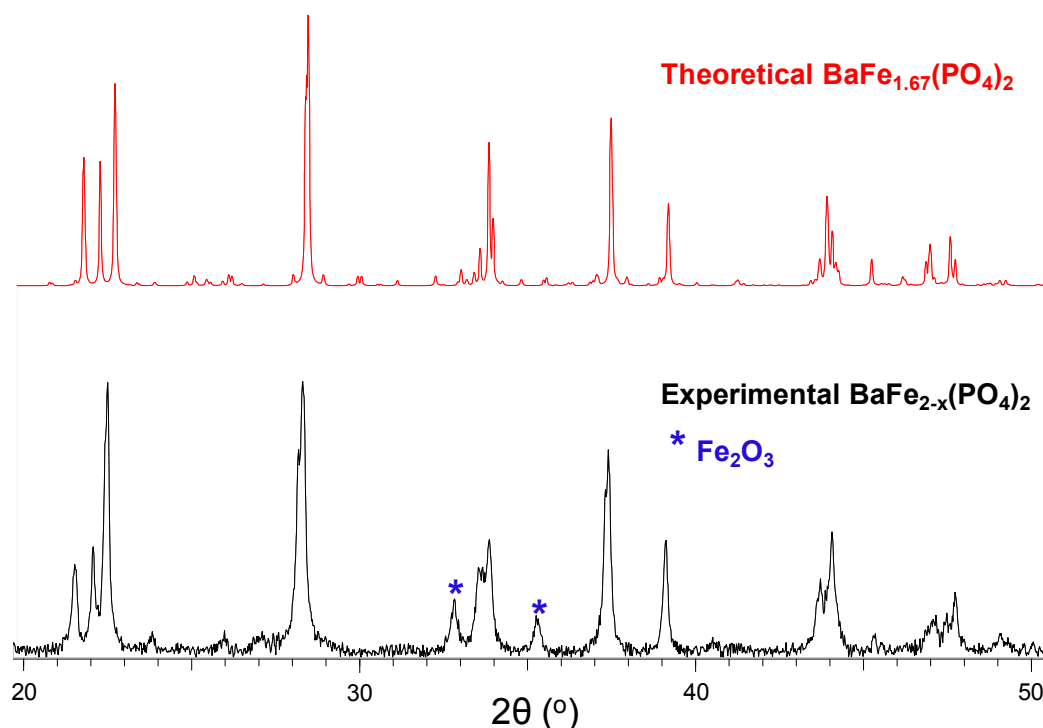


Figure III-33 : comparaison du diffractogramme poudre simulé à partir de la structure affinée sur monocristal (rouge) avec le diffractogramme expérimental d'une poudre chauffée à 600°C (noir).

La Figure III-33 permet de comparer le diffractogramme poudre simulé à partir de la structure affinée sur monocristal avec le diffractogramme expérimental d'une poudre chauffée à 600°C. Si la position des pics semble correspondre (léger décalage dû à l'utilisation de données monocristal statistiquement moins représentatives), les intensités relatives sont différentes. Cela ne semble pas étonnant étant donné le phénomène étudié. En effet, on peut facilement penser que la structure affinée sur monocristal ne représente qu'un modèle et que le taux de lacune peut varier en fonction des conditions de préparation et au sein des domaines cristallins. Cette idée s'appuie sur le fait que nous avons croisé un polytype « moins lacunaire » de formule $\text{BaFe}_{1.71}(\text{PO}_4)_2$ en chauffant des cristaux à 550°C. La topologie des feuillets au sein de ce composé est décrite Figure III-34, par comparaison aux composés

précédents. Les données cristallographiques relatives à cette structure sont données dans l'annexe 2. Des résultats très récents (non présentés ici) semblent indiquer la possibilité de retirer jusqu'à 1/3 du fer initial.

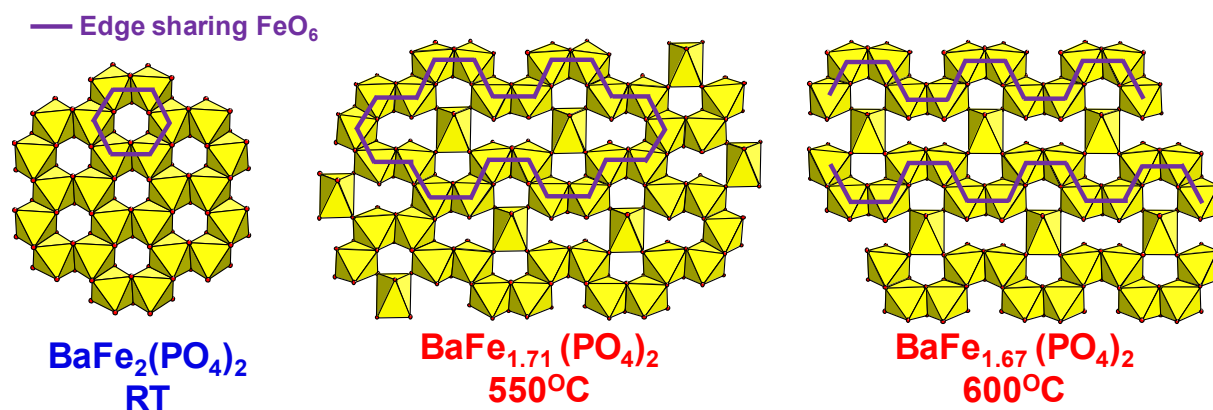


Figure III-34 : comparaison des feuillets des composés $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{BaFe}_{1.71}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{BaFe}_{1.67}(\text{PO}_4)_2$.

Cette idée de pouvoir « jouer » sur le taux de lacune est en accord avec les résultats de l'étude ATG réalisée en chauffant une poudre du composé initial $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ jusqu'à 900°C dans des conditions identiques à celle du paragraphe III.1.4 (voir Figure III-35). La courbe met en évidence un gain de masse constant de 450°C à 750°C (obtention du composé $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$). Cela traduit un départ de fer continu et donc la possibilité de stabiliser différents taux de lacune en fonction de la température de chauffage.

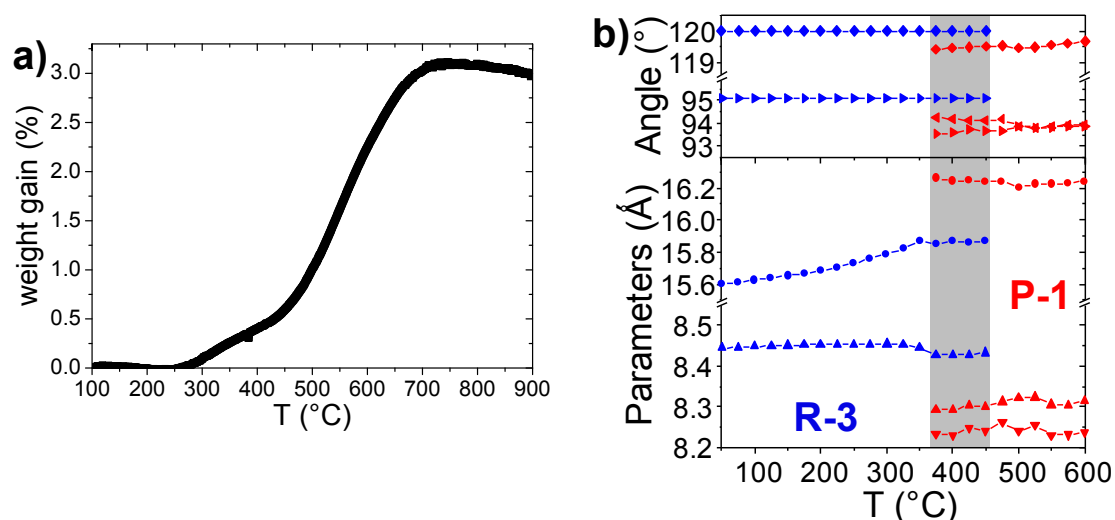


Figure III-35 : a) courbe ATG obtenue en chauffant une poudre du composé initial $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ jusqu'à 900°C. b) évolution des paramètres de maille (orientation triclinique via la matrice de passage décrite dans le texte) en fonction de la température.

L'évolution des paramètres de maille affinés in-situ montre le passage de la symétrie rhomboédrique à la symétrie triclinique. Dans la Figure III-35, l'ensemble des paramètres est présenté dans l'orientation triclinique via la matrice déjà décrite plus haut. On peut imaginer que, dans la forme triclinique, l'invariance des paramètres de maille lors du chauffage traduit en fait une dilatation compensée par une contraction due à l'extrusion plus ou moins continue de Fer.

Réintercalation du Fer : Même si cette extrusion d'atome de fer au sein des feuillets n'est que partiellement comprise, il semble évident que ce soit l'instabilité du Fe⁺² qui est à l'origine du phénomène, comme discuté dans l'introduction. Nous avons donc essayé de réincorporer les atomes de fer par chauffage sous atmosphère de dihydrogène. Le résultat de l'étude par DRX in situ réalisé sur un mélange (BaFe_{2-x}(PO₄)₂ + x/2 Fe₂O₃) vous est donné Figure III-36(a). L'évolution du diffractogramme, met en évidence un retour à la phase R-3 BaFe₂(PO₄)₂ à 600°C. Ce phénomène d'extrusion est donc réversible. Cette réversibilité a aussi été mise en évidence lors de l'étude par microscopie électronique. En effet, comme le montre la Figure III-36(b), sous l'effet du faisceau d'électrons, on peut voir une amorphisation du contour du cristallite lacunaire observé (avec spots de superstructure propre à la symétrie triclinique), qui s'accompagne d'un retour à la symétrie R-3 de la phase originale BaFe₂(PO₄)₂. Les conditions réductrices associées au faisceau énergétique d'électrons sous vide secondaire, sont donc suffisantes pour réintégrer les atomes Fe²⁺ au sein des feuillets. Pour ce faire, dans le cas où il n'y aurait pas de Fe₂O₃ environnant, les domaines cristallins voisins fournissent le fer à réincorporer, ce qui explique l'amorphisation des contours observée en MET (Microscopie Electronique en Transmission).

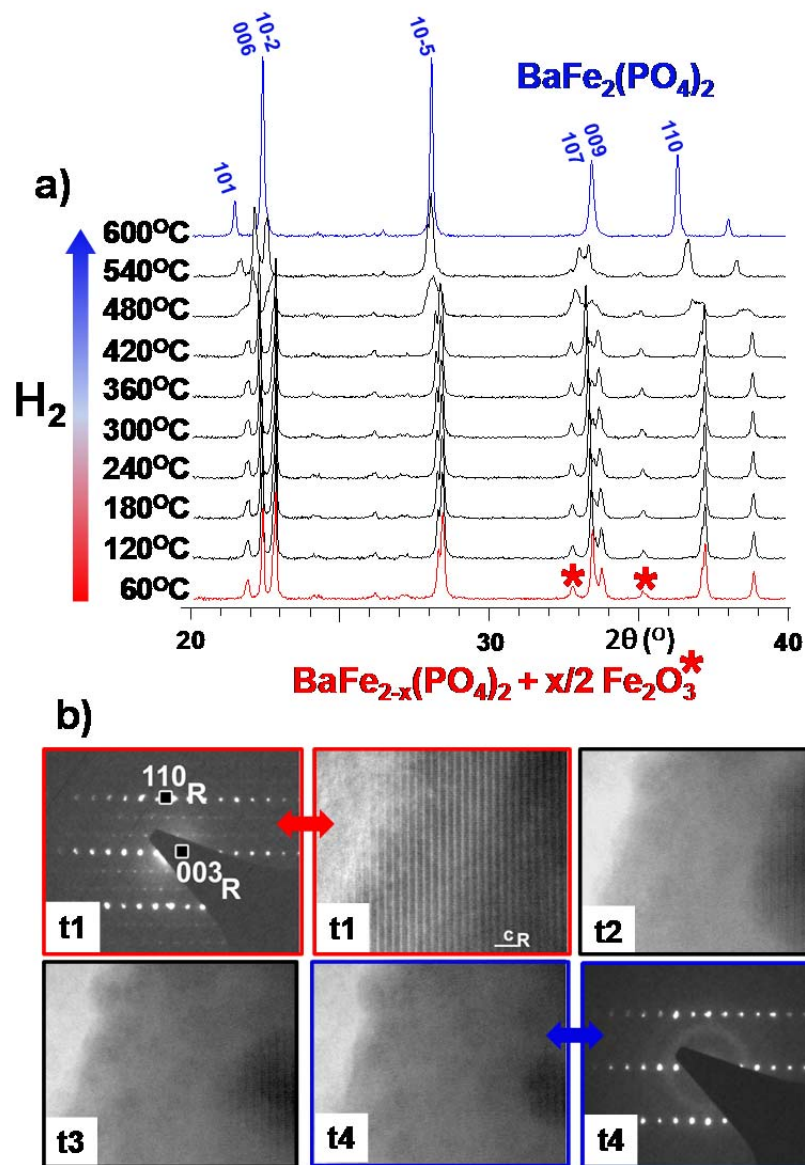


Figure III-36 : mise en évidence de la réversibilité du phénomène d'extrusion : (a) lors du chauffage sous atmosphère de H_2 par DRX in situ et (b) lors de l'exposition au faisceau pendant les expériences de microscopie électronique $t_{i+1} > t_i$.

III.4.1 Caractérisation du composé lacunaire

Des mesures optiques ont été réalisées sur les deux composés poudre : $BaFe_2(PO_4)_2$ initiale (verte) et $BaFe_{2-x}(PO_4)_2$ chauffée à $600^\circ C$ (marron/noire). Les mesures ont été menées par réflectance diffuse sur poudre à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 650 de marque PerkinElmer équipé d'une « mante religieuse ». La Figure III-37 donne les résultats pour les

deux composés directement en valeur de R (Figure III-37(a)) et après transformation de Kubelka-Munk (Figure III-37(b))¹³⁰.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 * R} = \frac{K}{S}$$

Où R correspond à la réflectance mesurée. Les couleurs des composés sont directement appréciables à partir de la largeur des pics en R centrés sur 500-600 nm pour le composé d'origine (vert-jaune) et plus large incluant l'ensemble du spectre visible pour le composé extrudé (marron-noir). En théorie, le gap optique peut être obtenu par le croisement de la ligne de base suivant l'axe des énergies avec l'extrapolation de la zone autour du point d'inflexion de la courbe K/S tracée en fonction de E (eV).

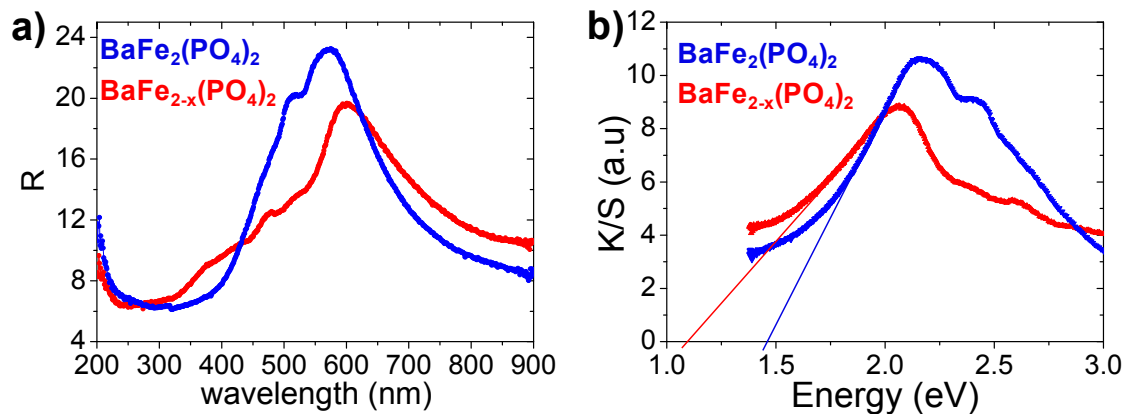


Figure III-37 : Mesures de réflectance diffuse(a) avec (b) une transformation de Kubelka-Munk pour les composés BaFe₂(PO₄)₂ (bleu) et BaFe_{2-x}(PO₄)₂ obtenu à 600°C (rouge)

Pour les composés BaFe₂(PO₄)₂ de teinte verte et BaFe_{2-x}(PO₄)₂ de teinte noire, les gaps ainsi déterminés sont respectivement de $E_g = 1.47$ eV (843 nm) et 1.11 eV (1100 nm). Cette diminution du gap optique (déduite empiriquement du changement de couleur) laisse présager une amélioration du transport électronique du composé. On peut idéalement espérer des énergies d'activation de l'ordre de $E_g/2$ sur les mesures de transport. Notons également qu'aux plus basses énergies mesurées pour nos échantillons, l'absorbance n'est pas nulle (Figure III-37(a)), ce qui implique des « niveaux » intermédiaires entre la bande de valence et celle de conduction, qui seront engagés dans la conduction électronique. Les mesures de transport ont donc été effectuées en montage quatre pointes sur des monocristaux se présentant sous forme de plaquettes. Les courbes obtenues vous sont présentées Figure III-38. Elles mettent en évidence une très nette amélioration de la conductivité après extrusion des

atomes de fer. En effet, à température ambiante, la résistivité du composé lacunaire $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ ($\sim 20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) est 1000 fois plus faible que celle du composé d'origine $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\sim 20000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Les représentations d'Arrhenius (Figure III-38(b)) montrent très clairement un processus thermiquement activé pour le composé extrudé suivant la loi décrite ci-dessous avec $\Delta E = 0.19 \text{ eV}$:

$$\log(\sigma * T) = \log(\sigma_0) - \frac{\Delta E}{2.3 * R * 1000} * \frac{1000}{T}$$

. L'évolution en température pour le composé original $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ est très douteuse car elle conduit à une énergie d'activation moindre $\Delta E = 0.14 \text{ eV}$ malgré une valence unique. Toutefois, pour le composé extrudé, il semblerait que des niveaux de défauts avec des densités d'état non nulles régissent la conductivité. Cette hypothèse est tout à fait compatible avec 1) l'écart à la stœchiométrie prévue, 2) une valence mixte mal définie dans une poudre expérimentalement obtenue sans contrôle du redox, 3) la présence de désordre et 4) les inclusions de Fe_2O_3 attendues.

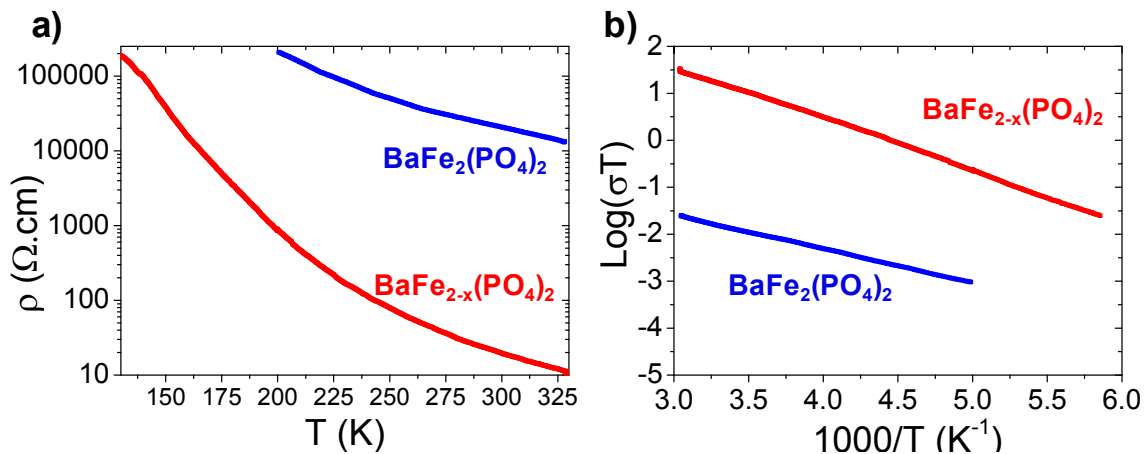


Figure III-38 : a) résistivité mesurée sur des cristaux de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ (bleu) et de $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ obtenu à 600°C (rouge) et b) le tracé d'Arrhenius correspondant.

Les caractérisations magnétiques du composé lacunaire $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ ont très récemment été réalisées sur une poudre chauffée à 600°C . Nous les livrons ici telles-que avec un faible recul sur la nature réelle de l'échantillon collecté. L'oxyde Fe_2O_3 a été extrait « tant que possible » par lavage à l'éthanol dans un bain à ultra-son. L'ensemble des mesures magnétiques réalisées dans cette partie a été réalisé sur un MPMS Squid (Quantum Design) (Alain Pautrat, CRISMAT Caen). Les courbes $\chi(T)$ obtenues par ZFC/FC à 100G ainsi que les courbes $M(H)$ à 2K et 300K sont données Figure III-39.

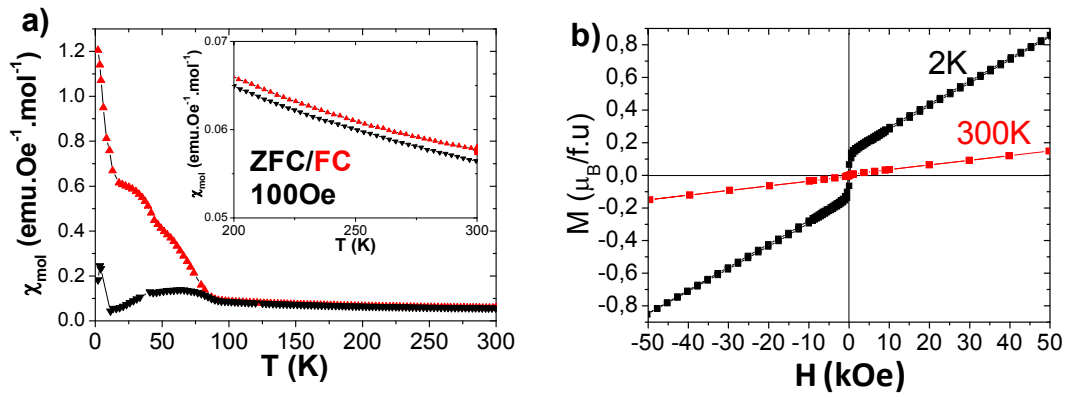


Figure III-39 : Mesures magnétiques faites sur un échantillon de poudre de $BaFe_{2-x}(PO_4)_2$ ($600^\circ C$) avec a) les courbes $\chi(T)$ obtenues par ZFC/FC à 100G et b) la courbe $M(H)$ à 2K et 300K

Il faut tout d'abord noter l'absence d'anomalie à $T \sim 250K$, due à la transition de Morin de l'hématite (voir encadré de la Figure III-39(a)).¹³¹ On valide donc que l'oxyde de fer Fe_2O_3 est nano-structuré (inclusions ou nano-cristallites externes) car dans ce cas, cette transition apparaît à plus basse température ou peut ne pas être observée du tout.¹³² Sur ces courbes, on peut voir une divergence marquée entre les courbes ZFC et FC avec un maximum large autour de 60K (voir Figure III-39(a)). L'analyse des données a été faite en considérant une formule $BaFe_{1.67}(PO_4)_2$ idéale mais vraisemblablement inexacte. La présence des inclusions nanométriques de Fe_2O_3 conduit à du super-paramagnétisme que nous avons également du considérer. En effet, l'aimantation à 300 K montre un moment extrinsèque et prend la valeur 0.1 emu/g à 100 Gauss. La température de blocage étant supérieure à T ambiante, nous avons considéré des valeurs de χ_{extr} constante sur l'ensemble du domaine basse température. La courbe $\chi(T)$ obtenue à 100Oe a alors été modélisée à partir de l'équation $\chi = A/(T - \theta_{CW}) + \chi_{extr}$ conduisant à $A = 5.9 \text{ emu.Oe}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\theta_{CW} = -29.2 \text{ K}$ et $\chi_{extr} = 0.038 \text{ emu.Oe}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. La même valeur de χ_{extr} est obtenue à 1000 Gauss ce qui semble valider notre procédure. Sur la base de la valeur 0.2 emu/g propre au Fe_2O_3 (faiblement FM au-dessus de sa température de transition de Morin), on a pu déduire que $\chi_{extr} = 0.038 \text{ emu.Oe}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ correspondait à 15% Fe_2O_3 dans l'échantillon mesuré. Ce pourcentage est en accord avec les résultats d'une étude par spectrométrie Mossbauer (non présentée dans ce manuscrit) qui a également permis de sonder cette impureté Fe_2O_3 (14 %). Ce ratio comparé aux 20% attendus, en considérant la réaction $BaFe_2(PO_4)_2 \rightarrow BaFe_{1.67}(PO_4)_2 + 0.167 Fe_2O_3$, indique que seule une faible partie a pu être extraite lors du lavage.

A partir de la modélisation précédente on peut déduire les valeurs $\mu_{eff} = 6.87 \mu_B/f.u$ soit $5.31 \mu_B/Fe$ suivant la formule $BaFe_{1.66}(PO_4)_2$ idéale. Ce résultat est en parfait accord avec

la valeur de $5.3\mu_B$ en considérant, dans l'approximation du spin seul, un Fe^{2+} ($S=2$) et $2/3 \text{Fe}^{3+}$ ($S=5/2$). La valeur négative de θ_{CW} indique des interactions AFM prédominantes. Les courbes $\chi(T)$ traduisent un ordre ferrimagnétique associé à une température d'ordre de $\sim 71\text{K}$ (déterminée par la position du pic négatif de la courbe $d\chi/dT$). Le caractère ferrimagnétique est marqué par la courbe $M(H)$ du composé (voir Figure III-39(b)) et est associé à un moment rémanent de $\sim 0.2\mu_B/\text{f.u.}$, très faible comparé aux $4.2 \mu_B / \text{f.u.}$ du composé d'origine $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Dans ce cas, on néglige la contribution extrinsèque qui est largement plus faible, comme observé par comparaison entre les données à température ambiante et à $T=2\text{K}$ (voir Figure III-39(b)). Le composé lacunaire possède donc une composante FM beaucoup moins marquée, ce qui semble logique étant donné que le chemin de SE noté J_1 précédemment ferromagnétique pour Fe^{2+} ($\text{Fe-O-Fe} \approx 90^\circ$) est prédit AFM dans le cas de cations Fe^{3+} .

L'extrusion de fer des feuillets en nid d'abeille implique donc l'apparition d'une composante AFM forte, cependant elle s'accompagne aussi d'une nette amélioration des propriétés de transport électronique. Le composé $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ apparaît alors comme un bon candidat pour des mesures de magnéto-transport, d'autant plus qu'il semble possible de contrôler le taux de lacunes en fonctions des conditions de préparation. Il semble alors possible d'optimiser le compromis entre les propriétés de transport et les propriétés magnétiques du composé.

III.5 Conclusions et perspectives: les solutions solides $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$

Le composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, nouveau membre de la famille $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$, a donc pu être synthétisé par voie hydrothermale en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur pour stabiliser le Fe^{2+} . Les caractérisations magnétiques ont permis d'identifier ce composé comme le premier oxyde 2D FM Ising, associé à un retournement facile des moments au sein de la structure. A basse température, la compétition entre la déformation de JT et le magnétisme uniaxial est à l'origine d'une transition réentrante quasi inédite $R-3 \rightarrow (140\text{K}) P-1 \rightarrow (75\text{K} \approx T_c) R-3$. Même si une étude approfondie de ce phénomène (ND, RPE, Mossbauer...) a permis de mieux le comprendre et d'identifier des phénomènes magnéto-strictifs, certains points restent à éclaircir.

Etant donné le magnétisme uniaxial associé à un retournement facile des moments, ce matériau semble un bon candidat pour une étude de magnéto-transport. D'autant plus que

qu'à haute température (500K), ce composé isolant BaFe₂(PO₄)₂ subit une extrusion réversible d'atomes de fer des feuillets en nid d'abeille pour conduire au composé semi-conducteur ferrimagnétique BaFe_{2-x}(PO₄)₂. Même si l'ensemble des paramètres chimiques/structuraux associés à ce phénomène ne sont pas totalement compris, le dépôt en film-mince et des mesures de magnéto-transport sur la phase lacunaire semble opportune. Rappelons que cette phase possède deux feuillets magnétiques indépendants cristallographiquement, comme idéalement requis pour une vanne de spin naturelle (cf. section I.3.1).

Etant données les propriétés magnétiques des composés BaCo₂(PO₄)₂ (plateau magnétique) et BaFe₂(PO₄)₂ (2D Ising FM), il a semblé très intéressant de concentrer une part de mes efforts à la préparation de solutions solides BaFe_{2-x}Co_x(PO₄)₂ pour étudier la cohabitation du cobalt et du fer au sein des feuillets en nid d'abeille et identifier les propriétés magnétiques résultantes. Pour cela, nous avons utilisé les conditions de synthèse par chauffage micro-onde identique à celles ayant permis d'obtenir la phase BaFe₂(PO₄)₂ pure, en ajustant cette fois le ratio des précurseurs FeCl₂.4H₂O/CoCl₂. Trois ratios différents ont été préparés x=0.5, x=1 et x=1.5. L'homogénéité et le ratio Fe/Co ont été validés par une analyse semi-quantitative par micro-sonde (EPMA Cameca SX100), assez sensible pour différencier le fer du cobalt. Nous avons travaillé à 15kV avec un courant de 15 nA. Plusieurs zones de plusieurs cristaux ont été analysées pour confirmer l'homogénéité. Les résultats vous sont donnés dans le Tableau III-16, ils confirment les ratios attendus. L'augmentation des paramètres de maille affinés sur poudre (via le logiciel CHECKCELL) avec le taux de substitution x, est logique en vue des rayons ioniques : r(Fe²⁺)=0.78 Å > r(Co²⁺)=0.745 Å. L'étude DRX (monocristal et poudre) des différentes solutions solides n'a pas mis en évidence de réflexions de sur-structure, traduisant ainsi un désordre statistique Fe/Co au sein des feuillets.

Tableau III-16 : caractérisation des paramètres de maille affinés sur poudre des solutions solides BaFe_{2-x}Co_x(PO₄)₂ ainsi que le ratio Fe/Co issus de l'analyse semi-quantitative par micro-sonde.

x	Fe/Co exp	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0		4.8768(5)	23.38(2)	481.541(3)
0.5	1.51/0.49	4.872(1)	23.35(2)	480.191(7)
1	1.10/0.90	4.8643(4)	23.31(1)	477.641(3)
1.5	0.54/1.46	4.8563(4)	23.28(2)	475.443(3)
2		4.8554(6)	23.217(2)	473.98

Des caractérisations magnétiques préliminaires ont déjà été faites sur ces poudres (PPMS Squid Quantum Design ; Alain Pautrat, CRISMAT Caen), les résultats vous sont donnés Figure III-40(a). L'étude des courbes $M(H)$ met en évidence que pour $x=0.5$, la substitution du Fer par le Cobalt permet d'augmenter le caractère FM : à 5T, pour $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ $M_{\text{max}} = 4.5 \mu_B/\text{métal}$ alors que pour $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ $M_{\text{max}} = 7.8 \mu_B/\text{métal}$. La seule substitution de Fe^{2+} par du Co^{2+} possédant généralement un couplage spin-orbite plus fort, ne semble pas suffisante pour rendre compte de cette augmentation. A cet effet, doit sûrement s'ajouter un phénomène de diminution des domaines magnétiques par la ségrégation induite par l'ajout de cobalt, ce qui faciliterait leur alignement. Le pic fin présent sur les courbes $\chi(T)$ représentées Figure III-40(b), dans le cas du composé $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$, est associé à un effet Hopkinson propre à l'influence du champ démagnétisant dans les composés ferromagnétiques. Il faut noter que l'étude du domaine paramagnétique de ces courbes ne met en évidence aucune anomalie, la transition structurale associée à la déformation de JT semble donc être supprimée lors de l'ajout de cobalt dans les feuillets. A partir de $x=1$, les courbes $M(H)$ mettent en évidence une contribution AFM grandissante avec x (voir Figure III-40(a)). Cette évolution s'explique par le fait que, dans le cas du Co^{2+} , le chemin de SE des feuillets en nid d'abeille implique un couplage AFM, en accord avec le caractère 2D AFM de $\text{BaCo}_2(\text{PO}_4)_2$.

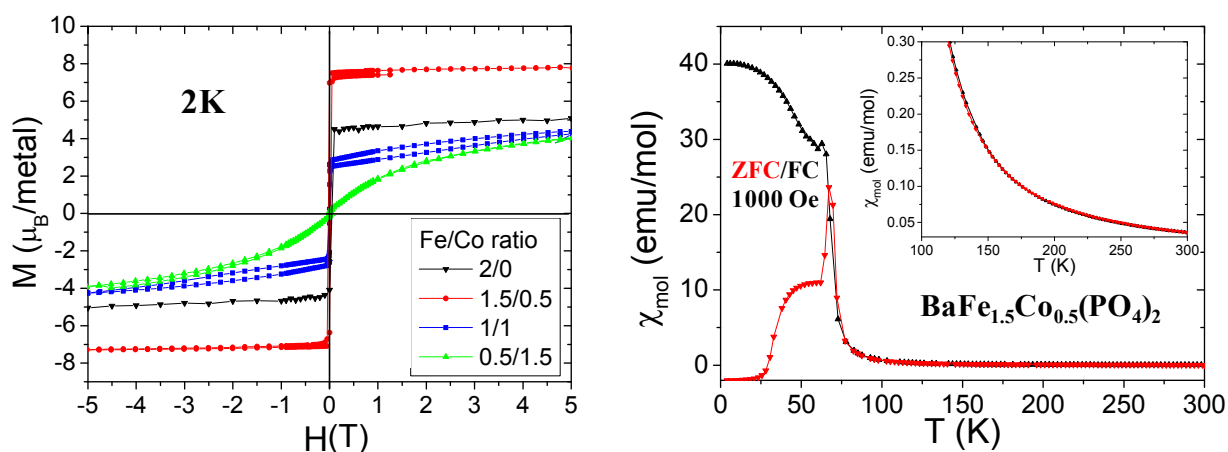


Figure III-40 : a) courbe $M(H)$ à 2K des composés $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) et b) courbes $\chi(T)$ du composé $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ (ZFC/FC à 1000Oe)

Ces premiers résultats semblent donc prometteurs car ils mettent en évidence la possibilité d'augmenter le caractère FM de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ par un « faible » ajout de Co au sein des feuillets. De plus, la disparition réentrante semble étendre le domaine 2D Ising FM du composé. Pour finir, les premiers essais d'extrusion sur ces composés semblent indiquer un départ uniquement des atomes de fer, ce qui conduirait à des feuillets $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ attendus meilleurs conducteurs électroniques.

IV. Etude de BaCoX_2O_7 ($X = \text{As}$ ou P) : plateau magnétique induit par une modulation structurale incommensurable

IV.1 Contexte de l'étude

Dans le contexte de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la famille de composés AMX_2O_7 ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Cd}$; $M =$ métal de transition ; $X = \text{As}, \text{P}$, ou V), étant donné 1) que nous avons croisé ces phases pendant nos explorations, 2) que leurs structures de basse dimension sont associées à des propriétés magnétiques particulières, comme reporté dans la littérature. Ces composés peuvent cristalliser sous deux formes polymorphes β et α , respectivement associées aux groupes d'espace $P2_1/n$ et $P-1$. Le Tableau IV-1 résume de manière non exhaustive des membres reportés dans la littérature.

Tableau IV-1 : Liste non exhaustive des membres de la famille AMX_2O_7 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$, $X = \text{As}, \text{P}$ et $M =$ métal de transition, Mg, Pb) avec le groupe d'espace correspondant

$P2_1/n$ (β)		$P-1$ (α)	
Formulation	Ref	Formulation	Ref
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	133	ACrP_2O_7 $A = (\text{Sr}, \text{Ba})$	136
SrFeP_2O_7	137	BaCoP_2O_7	138
SrCoP_2O_7	139	BaNiP_2O_7	140
SrNiP_2O_7	141	BaCuP_2O_7	21
SrCuP_2O_7	142	BaCdP_2O_7	143
SrCdP_2O_7	143		
BaMgP_2O_7	144		
PbMP_2O_7 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$)	144,145		
BaMnP_2O_7	134	BaMnP_2O_7	134
BaMAs_2O_7 ($M = \text{Mg}, \text{Co}$)	146		
$\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$	147		
PbFeP_2O_7	148		

Le composé $\alpha\text{-BaCoP}_2\text{O}_7$ possède deux transitions magnétiques (aimantation en plateaux) centrées sur $H \sim 5.8\text{T}$ ($M \sim 1.1\mu_B/\text{Co}$) et $H \sim 7.8\text{T}$ ($M \sim 2.8\mu_B/\text{Co}$) en dessous de 5K .²¹ (voir Figure IV-1).

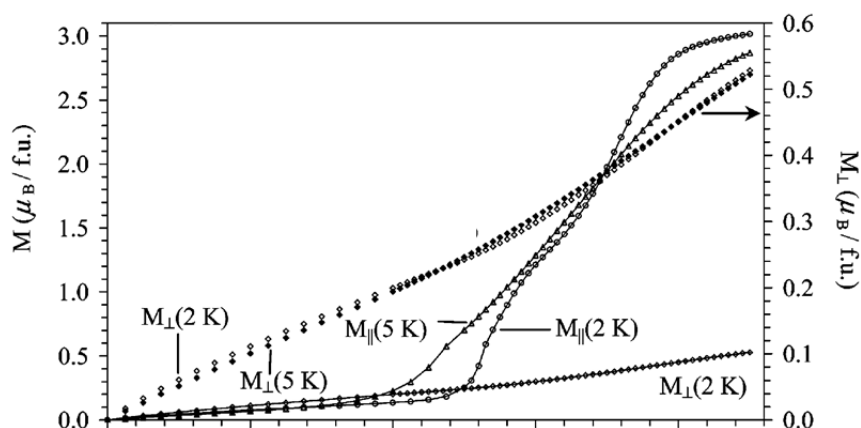


Figure IV-1 : courbes d'aimantation, $M_{//}$ vs H et M_{\perp} vs H , à 2 et 5 K mesurées sur un échantillon de poudre de BaCoP₂O₇ alignée.²¹

La structure cristalline de ce composé correspond à des chaînes infinies isolées alignées le long de l'axe a . Ces chaînes sont formées de dimères Co₂O₈ de pyramides à base carrée de cobalt (CoO₄) liées par un sommet. Ces dimères sont reliés par des groupements PO₄ pour former des chaînes. À première vue, l'arrangement entre ces chaînes déconnectées ne peut pas expliquer les événements magnétiques apparaissant sous champ. L'existence de modulations structurales incommensurables a été annoncée pour les deux composés α -BaCoP₂O₇ et α -BaNiP₂O₇^{138,140}. Cependant, leur influence sur les propriétés magnétiques a été occultée jusqu'à présent. Nous avons préparé un nouveau membre de cette famille, α -BaCoAs₂O₇ (déjà signalé dans sa forme β ¹⁴⁶, cf Tableau IV-1), qui se comporte magnétiquement comme l'homologue phosphate. Ce chapitre décrira l'effet non conventionnel de la modulation a périodique sur ses propriétés magnétiques. En particulier, les relations entre l'aimantation en fonction du champ et le déplacement atomique induit par la modulation structurale seront soulignés pour décrire un mécanisme inédit. Pour cela, après avoir confirmé les propriétés magnétiques des composés α -BaCoP₂O₇ et α -BaCoAs₂O₇, nous avons effectué des calculs DFT sur différentes structures locales créées dans l'espace réel par la modulation. Les résultats conduisent à des estimations quantitatives et/ou qualitatives sur la force des échanges de couplage associés aux chemins magnétiques a périodiques. La validité de ces calculs sera confirmée par la structure magnétique affinée à partir de données de diffraction des neutrons sur poudre (PND pour Powder Neutron Diffraction).

IV.2 Synthèse

α -BaCoAs₂O₇ : Les précurseurs BaCO₃, CoCl₂ et As₂O₅, en ratio molaire 1/1/2.5, ont été mélangés avec 10ml d'eau distillée dans une autoclave de 23 ml (corps en Téflon). Le tout a été chauffé à 483K pendant 72h puis refroidi jusqu'à température ambiante dans une période de 100 heures. Des cristaux bleus transparents, se présentant sous forme d'aiguilles rectangulaires de faible épaisseur et correspondant à α -BaCoAs₂O₇, ont été extraits à la main et caractérisés. On peut noter que la forme β -BaCoAs₂O₇ a elle aussi été obtenue par voie hydrothermale.¹⁴⁶ Cependant, pour cette synthèse, c'est H₃AsO₄ qui a été utilisé comme précurseur d'arsenic avec une température de synthèse de 498K et une rampe de refroidissement complexe en 5 étapes. Bien que l'emploi de H₃AsO₄ implique des conditions de pH différentes, le principal changement avec notre procédure expérimentale concerne le traitement thermique qui pourrait favoriser la cristallisation de la phase α de plus faible symétrie.

α -BaCoP₂O₇ : la poudre pure a été obtenue par voie solide/solide. Un mélange stœchiométrique de BaCO₃, (NH₄)₂HPO₄ et Co₃O₄ a été broyé puis placé dans un creuset d'alumine pour être chauffé à 900°C pendant 72h, avec broyage intermédiaire. La pureté de l'échantillon obtenu a été vérifiée par DRX et diffraction des neutrons. Le ratio entre les cations a été vérifié par analyse EDS (5% d'erreur), qui a confirmé un ratio Ba:Co:X de 1:1:2 (1:0.98:2.01 pour X=P et 1:0.99:2.03 pour X=As).

IV.3 Etude des propriétés magnétiques

IV.3.1 Détails expérimentaux

Les mesures magnétiques ont été faites en deux étapes. Tout d'abord, en utilisant un magnétomètre MPMS SQUID-VSM (Quantum Design) dans un domaine de champ magnétique compris entre 0 et 7 T (Silviu Colis, IPCMS Strasbourg), puis en utilisant un magnétomètre PPMS SQUID-VSM (Quantum Design) dans un domaine de champ magnétique compris entre 0 et 14 T (Alain Pautrat, CRISMAT Caen). La dépendance en température de l'aimantation a été mesurée sous un champ de 0.1 T avec une procédure ZFC/FC déjà décrite précédemment.

Avant toute mesure, la poudre de α -BaCoP₂O₇ et les cristaux broyés de α -BaCoAs₂O₇ ont été magnétiquement « alignés » dans un gel polymère permettant de fixer l'orientation des particules en dessous de $\sim 30^\circ$ C. L'alignement a été fait avec un champ de 7 T.

Des mesures ont aussi été faites sur un empilement d'une vingtaine de cristaux dont les faces ont préalablement été indexées. Cet empilement a été fixé sur un cube de verre pour faciliter l'orientation de l'échantillon vis-à-vis du champ magnétique dans la cavité échantillon. Pour ces mesures, la contribution paramagnétique importante du porte échantillon a été déduite des mesures du porte échantillon seul. L'alignement des cristaux lors de l'empilement a été réalisé sur la base de leur morphologie. L'indexation des faces cristallines au diffractomètre a mis en évidence que la direction longue du plan rectangulaire de ces aiguilles correspond à l'axe a tandis que la largeur et l'épaisseur correspondent respectivement à l'axe c et b . Cette indexation vous est représentée Figure IV-2

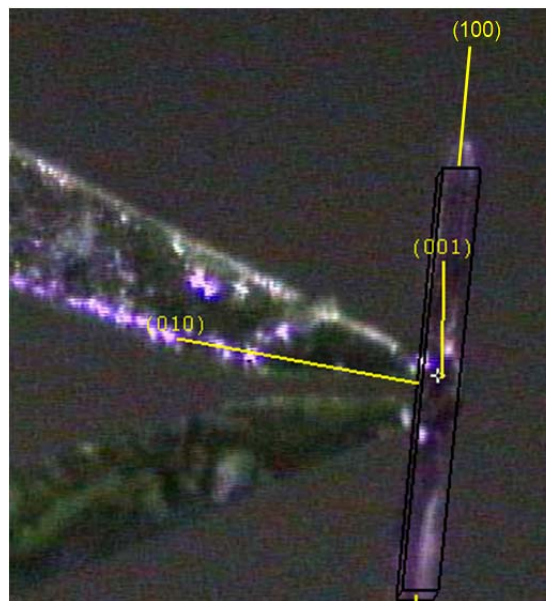


Figure IV-2 : indexation de face réalisée sur un cristal de α -BaCoAs₂O₇. Sur cette photo, le plan de la feuille correspond au plan rectangulaire des aiguilles, le plan perpendiculaire à la feuille correspondant à l'épaisseur.

IV.3.2 Résultats

L'évolution en température de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ mesurée sur des échantillons de poudre orientée dans un gel est représentée Figure IV-3, respectivement pour α -BaCoP₂O₇ et α -BaCoAs₂O₇. L'affinement de la loi de Curie Weiss sur le domaine linéaire

de la courbe $\chi^{-1}(T)$ (visible Figure IV-3) donne $\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$, $\theta_{\text{CW}} = -21.7 \text{ K}$ pour $X = \text{P}$ (quasi identiques aux valeurs obtenues dans la ref. ²¹) et $\mu_{\text{eff}} = 4.35 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$, $\theta_{\text{CW}} = -3.75 \text{ K}$ pour $X = \text{As}$. Ces deux valeurs de μ_{eff} sont en accord avec du Co^{2+} , en prenant en compte une forte contribution orbitale. La valeur de la constante de Weiss, faible mais négative, indique des échanges AFM prédominant. Pour les deux composés, la courbe $\chi(T)$ montre un maximum large à $T_{\text{M}} = 20\text{K}/15\text{K}$ pour $\text{BaCoP}_2\text{O}_7/\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$, alors que la courbe $d(\chi T)/dT$ (encadré de la Figure IV-3) met en évidence un pic fin associé à une mise en ordre AFM respectivement à $T_{\text{N}} = 11\text{K}/10\text{K}$. Pour BaCoP_2O_7 , cette estimation a été corroborée par des mesures de chaleur spécifique.²¹ La grande différence entre T_{M} et T_{N} suggère la présence de fortes corrélations à courte distance.

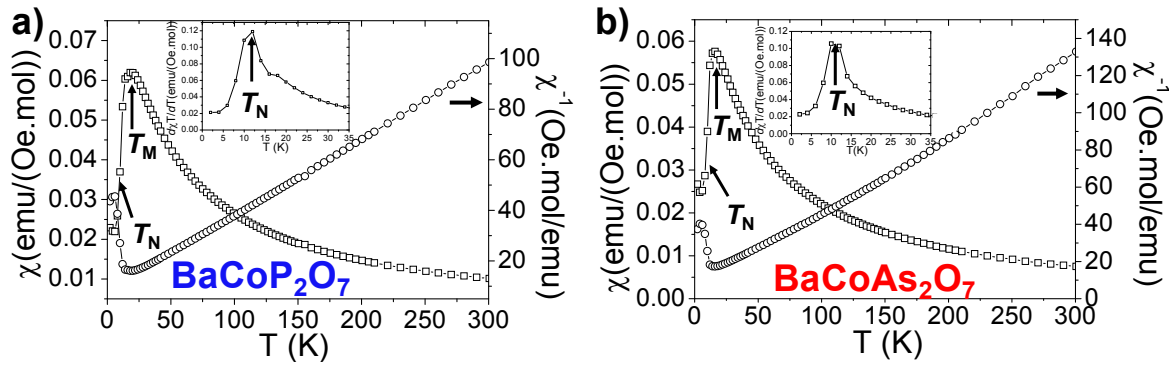


Figure IV-3 : $\chi(T)$, $\chi^{-1}(T)$ mesurées sur une poudre de a) BaCoP_2O_7 et b) $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$. L'encadré correspond $d(\chi T)/dT$.

Nos mesures d'aimantation effectuées sur poudre jusqu'à 14 T sont représentées Figure IV-4 (a). A 14 T, étant donnée la saturation à $M_{\text{max}} \sim 3.4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$, on peut déduire un alignement FM quasi-total des spins des atomes Co^{2+} ($S=3/2$) pour les deux composés. Les données de BaCoP_2O_7 reproduisent parfaitement la courbe $M(H)$ déjà reportée ²¹. Pour les deux composés, les mesures mettent en évidence deux plateaux magnétiques mal résolus, associés à deux maxima $\sim M_{\text{max}}/3$ et M_{max} aux champs critiques $H_{\text{c1}} = 5.2/5.3 \text{ T}$ et $H_{\text{c2}} = 7.1/7.4 \text{ T}$ pour $\text{BaCoP}_2\text{O}_7/\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ respectivement. Ces états correspondent à un état intermédiaire ferrimagnétique (FERRI) suivi d'un alignement ferromagnétique (FM) des spins. Il faut noter que ces notations FERRI et FM sont un abus de langage car elles sont associées à des alignements sous champ. Etant donnée la faible résolution de ces plateaux, nous avons pris soin de vérifier leur reproductibilité, i.e. l'aimantation mesurée (sans correction) est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la marge d'erreur expérimentale.

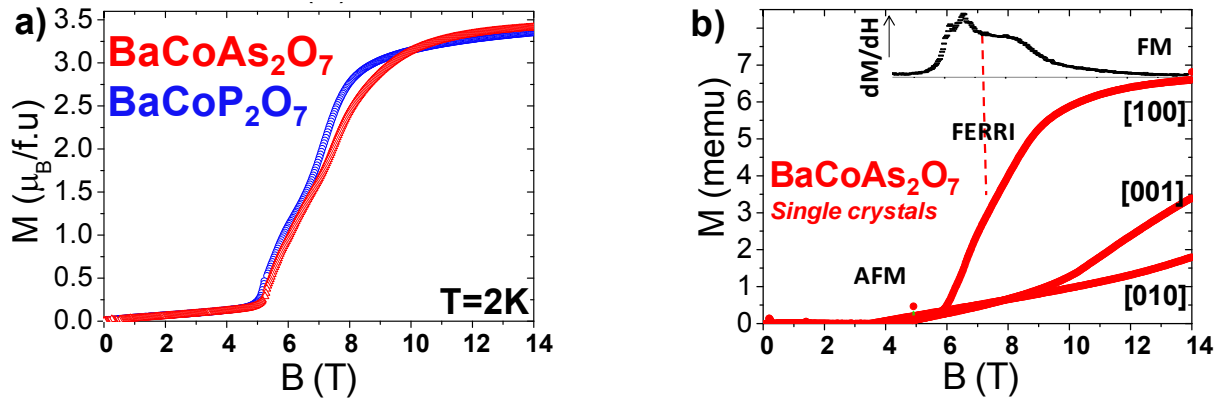


Figure IV-4 : a) courbes $M(H)$ mesurées sur des poudres orientées de $BaCoP_2O_7$ et $BaCoAs_2O_7$. b) mesures d'aimantations orientées réalisées sur l'empilement de cristaux de $BaCoAs_2O_7$ avec la dérivée de la courbe obtenue dans l'orientation [100].

Pour valider l'amplitude associée au premier plateau ($M_{\max}/3$), nous avons procédé comme expliqué ci-dessous. Pour les deux composés, les courbes $d(M)/d(H)$ ont été calculées (voir Figure IV-5), elles permettent de séparer les contributions des deux plateaux. Ensuite, le signal du second plateau (\rightarrow FM) a été modélisé par une fonction Lorentzienne. On peut voir sur la Figure IV-5 une modélisation de moins bonne qualité pour l'arséniate, mais la réalité du plateau reste incontestable. La courbe $M(H)$ associée a été reconstruite par la méthode d'intégration par partie appliquée à la Lorentzienne. Pour finir, le premier plateau (\rightarrow FERRI) a été extrait de la différence $M_{\text{Exp}} - M_{\text{FM}}$. Cette méthode a permis d'obtenir pour $BaCoP_2O_7$: $M_s = 3.35\mu_B = 1.14\mu_B (\Delta M_{\text{FERRI}}) + 2.21\mu_B (\Delta M_{\text{FM}})$ et pour $BaCoAs_2O_7$: $M_s = 3.43\mu_B = 1.10\mu_B (\Delta M_{\text{FERRI}}) + 2.33\mu_B (\Delta M_{\text{FM}})$. Ces résultats confirment une saturation en $\sim M_s/3$ pour le premier plateau (cf Figure IV-5).

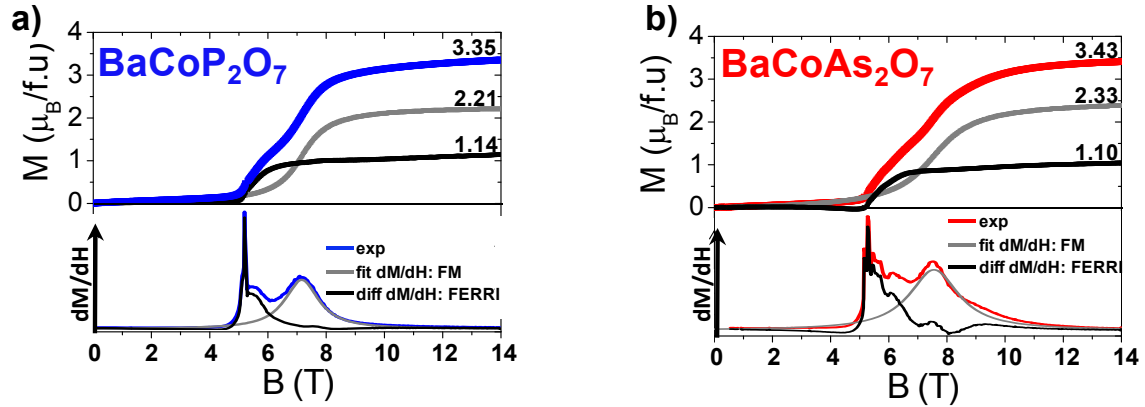


Figure IV-5 : extraction des plateaux magnétiques par la modélisation du second signal de la courbe dM/dH pour (a) $BaCoP_2O_7$ et (b) $BaCoAs_2O_7$

Les mesures d'aimantation collectées selon l'orientation des trois axes cristallographiques pour $BaCoAs_2O_7$ à 2 K sont représentées Figure IV-4 (b), après extraction de la contribution du porte échantillon. Mis à part certains phénomènes apparaissant à haut champ et qui peuvent être attribués à un défaut d'alignement de l'axe de l'échantillon avec l'axe du champ magnétique ou une correction imparfaite de la contribution du porte échantillon, il apparaît clairement que la composante magnétique principale dans l'état FERRI et FM est alignée avec l'axe a . Une analyse plus poussée de l'orientation des spins dans le composé sera faite par la suite via les données de PND. On peut remarquer que sur ces mesures, le plateau intermédiaire $\sim M_{\max}/3$ est moins prononcé mais sa présence est confirmée par le tracé de $dM_{[100]}/dH$ (Figure IV-4(b)). Cette différence entre les mesures $M(H)$ réalisées sur poudre et monocristal sera discutée par la suite sur la base de la topologie magnétique incommensurable. Pour finir, par analogie avec un système similaire 1D Co^{2+} associé à un magnétisme en plateaux tel que $\alpha-CoV_2O_6$, on peut suggérer que les spins conservent leur orientation dans les trois états magnétiques AFM, FERRI, FM, via une très forte anisotropie magnétique.^{32,31}

IV.4 Impact de la modulation sur les propriétés magnétiques

IV.4.1 Affinement de la structure modulée

Une collecte de données DRX sur monocristal a été faite pour déterminer la structure du composé inédit $BaCoAs_2O_7$. Dans un premier temps, la modulation structurale a été occultée car non observée. La structure moyenne a été affinée dans le groupe d'espace $P-1$ dans la

maille $a = 5.5386(2)$, $b = 7.7581(3)$, $c = 7.2947(3)$, $\alpha = 101.5001(2)$, $\beta = 96.4724(2)$ et $\gamma = 91.6781(2)$ en utilisant les réflexions principales, avec des facteurs d'accords $R_I = 2.80\%$ et $wR_2 = 3.96\%$. L'ensemble des positions atomiques affinées ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropes sont respectivement donnés dans les Tableau IV-3 et Tableau IV-4.

Tableau IV-2 : positions atomiques affinées pour la structure moyenne de BaCoAs₂O₇.

	x	y	z
Ba1	0.19829(5)	0.92530(4)	0.27557(4)
As1	0.70573(8)	0.59813(6)	0.32018(6)
As2	-0.30770(8)	1.19894(6)	0.22445(6)
Co1	0.18601(11)	1.39349(8)	0.12627(9)
O1	-0.2982(6)	1.0400(4)	0.3461(5)
O2	-0.0705(6)	1.1933(4)	0.0996(5)
O3	-0.0969(6)	0.5916(4)	0.1590(5)
O4	-0.2724(6)	1.3971(4)	0.3904(5)
O5	0.4201(6)	0.6039(4)	0.2224(5)
O6	-0.5739(6)	1.1950(4)	0.0906(5)
O7	0.7903(7)	0.7425(5)	0.5150(5)

Tableau IV-3 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés pour la structure moyenne de BaCoAs₂O₇.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0.0285(2)	0.0125(2)	0.0119(2)	-0.00285(2)	-0.00223(1)	0.00150(2)
As1	0.0129(3)	0.0153(3)	0.0374(4)	-0.0026(2)	0.0024(2)	-0.0128(3)
As2	0.0173(3)	0.0223(3)	0.0103(3)	-0.0020(2)	0.0026(2)	0.0014(2)
Co1	0.0115(4)	0.0172(4)	0.0726(7)	-0.0047(3)	0.0090(4)	-0.0196(4)
O1	0.029(2)	0.022(2)	0.018(2)	-0.0096(2)	0.0037(3)	0.0042(2)
O2	0.0181(2)	0.0203(2)	0.0106(2)	-0.0004(3)	0.0040(14)	-0.0006(2)
O3	0.0166(2)	0.017(2)	0.067(3)	0.0030(3)	0.021(2)	0.013(2)
O4	0.028(2)	0.024(2)	0.0118(19)	-0.0017(2)	0.0038(3)	-0.0047(2)
O5	0.0130(2)	0.0188(3)	0.024(2)	-0.0042(2)	0.0033(3)	-0.0051(2)
O6	0.0196(2)	0.026(2)	0.020(2)	0.0012(3)	-0.0021(3)	-0.0061(2)
O7	0.039(3)	0.036(3)	0.100(5)	0.017(2)	-0.040(3)	-0.050(3)

L'étude de ces paramètres met en évidence des valeurs d'agitation thermique anormalement fortes le long de l'axe c pour les atomes Co, As1 et O7. Cela peut être expliqué par une modulation des positions atomiques, déjà affinée pour BaNiP₂O₇ et juste mentionnée pour BaCoP₂O₇.^{138,140} L'étude des clichés de diffraction et particulièrement le plan $h0l$

présenté Figure IV-6, a confirmé la présence de cette modulation structurale pour $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$.

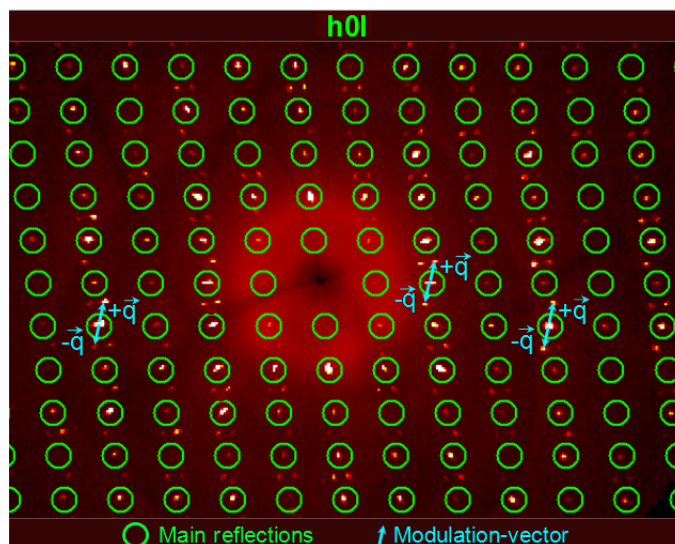


Figure IV-6 : vue du plan $h0l$: mise en évidence de tâches non indexées par la maille de la structure moyenne représentée par les cercles verts.

La modulation structurale se traduit par la présence de réflexions supplémentaires (satellites) qui peuvent être reliées au réseau principal par un vecteur de modulation \mathbf{q} . L'affinement de ce dernier, en utilisant le module dédié du logiciel JANA2006⁸³, a conduit à $\mathbf{q} = (0.13571(4), 0.07806(5), 0.47683(5))$. Les satellites d'ordre deux et trois sont observés et peuvent être indexés en utilisant les indices (h, k, l, m) associés au vecteur de diffraction $\mathbf{S} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}^*$. Les données cristallographiques relatives à la collecte des données de diffraction et à l'affinement de la structure sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : données relatives à la collecte DRX sur un monocristal de BaCoAs₂O₇

Crystal Data (T= 293 K)		
Formula	BaCoAs ₂ O ₇	
Molar weight (g/mol)	458,1	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1($\alpha\beta\gamma$)0	
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 5.5386(2)	α = 101.5001(2)
	b = 7.7581(3)	β = 96.4724(2)
	c = 7.2947(3)	γ = 91.6781(2)
Modulation vector	$q = 0.13571, 0.07806, 0.47683$	
	$V = 304.76(2) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Data Collection		
Equipment	Bruker DUO	
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107	
density calc. (g/cm ³)	4.9905	
Color	Blue	
Scan mode	ω, φ	
θ (min-max) (°)	1.09-31.21	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	19.902	
T_{\min}/T_{\max}	0.70	
R(int) (%)	2.82	
Recording reciprocal space	$-7 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 11$	
Number of measured reflections	17350	
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$), total	4640/10454	
Number of main reflections ($I > 3\sigma(I)$), total	1347/1496	
Number of first order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	2324/2994	
Number of second order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	819/2990	
Number of third order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	150/2974	
Crystal dimensions (μm)	1000x500x200	
Refinement		
Number of refined parameters	215	
Refinement method, program	Least squares on F	
Weighting scheme	Unit	
$R1(F)[I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [all data, %]	3.58/8.63	
$wR^2(F^2)[I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [all data, %]	3.82/6.06	
GOF	1.65	
$R1(F)[I > 2\sigma(I)]$	Main	2.11
	First order satellites	4.67
	Second order satellites	9.19
	Third order satellites	13.22
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	2.29/-1.80	

L'affinement de la modulation des positions atomiques a été fait dans le super groupe d'espace $P-1(\alpha, \beta, \gamma)0$. L'ordre des fonctions de Fourier utilisées pour modéliser l'onde de déplacement a été augmenté progressivement jusqu'à trois (en accord avec la présence de satellites d'ordre 3) pour les atomes de Ba, Co et As, de manière concomitante à l'amélioration notable des facteurs d'accords (R). Cette évolution est présentée dans le Tableau IV-5. Une modulation de déplacement d'ordre 1 a été utilisée pour les atomes d'oxygène, un ordre supérieur n'améliorant pas l'affinement. Les facteurs d'ondes affinés sont donnés dans les annexes 2. Cela a conduit à $R_{\text{main}}=3.57\%$, $R_{1\text{st-order}}=2.11\%$, $R_{2\text{nd-order}}=4.67\%$, $R_{3\text{rd-order}}=9.18\%$, $R_{\text{all}}=13.23\%$ pour les données $I > 3\sigma(I)$ avec 215 paramètres affinés et 10454 réflexions ($4640_{I > 3\sigma(I)} + 5814_{I < 3\sigma(I)}$). Finalement, tous les atomes ont été traités sans modulation de leurs paramètres d'agitation thermique et aucun résidu de densité électronique significatif n'a été observé.

Tableau IV-5 : Résultats des affinements de la structure modulée incommensurable de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ en fonction de l'ordre considéré pour l'onde de déplacement atomique. Les valeurs en gras représentent le modèle final.

	Wave vector order				
	1	2	3	3	3
Ba1	1	2	3	3	3
As1	1	2	3	3	3
As2	1	2	3	3	3
Co1	1	2	3	3	3
O1	0	0	0	1	2
O2	0	0	0	1	2
O3	0	0	0	1	2
O4	0	0	0	1	2
O5	0	0	0	1	2
O6	0	0	0	1	2
O7	0	0	0	1	2
n. refined parameters	125	149	173	215	257
R factors (%)					
All	9.55	8.64	7.77	3.57	3.54
Main	2.59	2.41	2.22	2.11	2.10
Satellite 1	15.61	15.02	14.70	4.67	4.64
Satellite 2	27.45	18.36	12.78	9.18	8.81
Satellite 3	76.72	65.14	15.11	13.23	12.81

IV.4.2 Structure moyenne et chaînes AFM

Si on occulte les spots satellites comme cela a été fait lors de l'étude des propriétés magnétique de BaCoP_2O_7 ²¹, la structure moyenne de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ est formée de dimères

Co₂O₈ de pyramides à base carrée de cobalt (CoO₄) liées par un sommet et ces dimères sont reliés entre eux par des ponts AsO₄ (partage de sommet), pour former des chaînes le long de l'axe *a*. La connectivité est telle que tous les oxygènes des CoO₅ sont partagés avec un groupement AsO₄ tel que représenté Figure IV-7 (a).

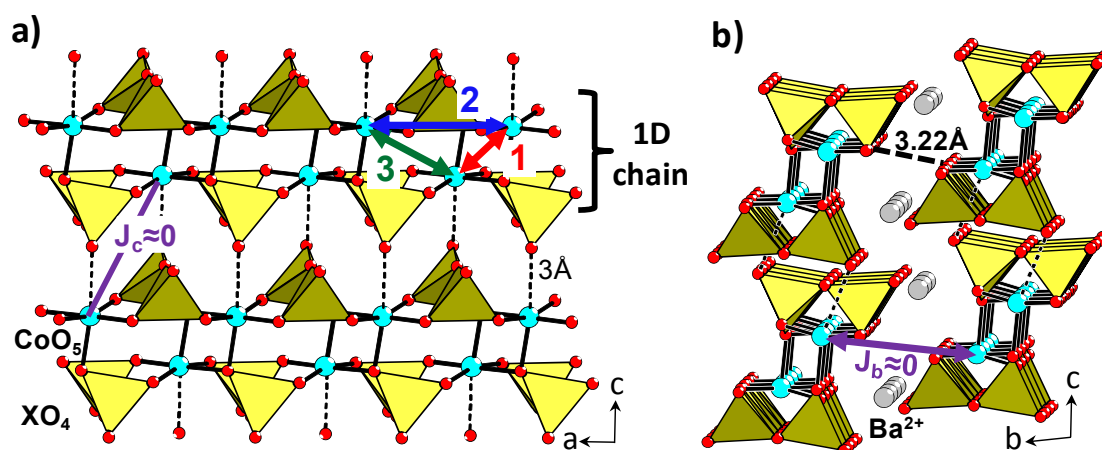


Figure IV-7 : description de la structure moyenne de BaCoAs₂O₇: a) vue des chaînes avec les trois échanges J₁₋₃ b) arrangement entre les chaînes (plan *bc*)

Concernant l'environnement des atomes de cobalt, on pourrait considérer un oxygène supplémentaire dans la direction de la base carrée de la pyramide CoO₅. Cet oxygène appartenant à la chaîne voisine dans la direction *c*, la distance résultante Co-O ~ 3.00 Å semble trop grande pour considérer un environnement octaédrique CoO₆ du cobalt. Du point de vue magnétique, Co²⁺ (S=3/2, t_{2g}⁵e_g²) possède des orbitales magnétiques apicales et dans le plan et qui pointent vers les oxygènes, mais dans la direction de l'axe *c* le chemin de Super-Super-Echange (SSE) J_c entre les chaînes, associé à la longue distance Co-O (~ 3.00 Å) est attendu négligeable (Figure IV-7(a)). Cela a été confirmé par calcul DFT GGA+U en utilisant le logiciel VASP⁵⁷. La différence d'énergie entre deux configurations, FM et AFM entre les chaînes selon *c*, a permis d'évaluer J_c = -0.78K. Cette valeur est très faible comparée à celles des paramètres d'échanges intra-chaîne (J₁₋₃) qui seront calculés par la suite.

Le long de l'axe *b*, la situation est encore plus nette (Figure IV-7 (b)) du fait que les chaînes sont séparées par des cations Ba²⁺. De plus, la plus courte distance O---O associée au chemin d'échange est de 3.22Å, beaucoup plus grande que la somme des rayons ioniques. Le recouvrement orbitalaire est donc inexistant. Etant donné ces deux couplages inter-chaînes (J_c, J_b) faibles, la structure moyenne de α-BaCoAs₂O₇ est associée à une topologie 1D marquée.

Nous avons donc concentré nos calculs sur la caractérisation de trois chemins de couplages magnétiques dans la chaîne qui sont décrits Figure IV-7 (a) et dans le Tableau

IV-6: J_1 le chemin de SE dans les dimères et J_2 (terme directe), J_3 (terme diagonal) chemin de SSE entre les dimères adjacents.

Tableau IV-6 : Description des chemins d'échanges magnétiques et leur évolution en fonction de la modulation structurale dans $BaCoAs_2O_7$. J_1 , J_2 et J_3 sont donnés par rapport à la structure modulée « réelle ». J_4 , J_4' , J_5 et J_5' sont donnés par rapport à la structure extrême décrite dans le texte.

		d_{Co-Co} (Å)	d_{O-O} (Å)	d_{Co-O} (Å)		$\angle_{Co-O-Co}$ (°)	Value(K) (U=4eV)
		In-chains					
J1	Min	3.270(4)		2.161(6)	2.043(7)	97.6	
	Max	3.345(4)		2.303(6)	2.175(7)	101.2	2.7
	Av	3.307(4)		2.229(6)	2.116(7)	99.3	
J2	Min	5.487(4)	2.824(8)	2.008(6)	2.043(7)		
	Max	5.598(4)	2.866(8)	2.038(6)	2.175(7)		-7.5
	Av	5.543(4)	2.849(6)	2.018(6)	2.116(7)		
J3	Min	4.474(4)	2.824(8)	2.008(6)	2.043(7)		
	Max	4.583(4)	2.866(8)	2.038(6)	2.175(7)		-1.4
	Av	4.537(4)	2.849(6)	2.018(6)	2.116(7)		
		Inter chains (extreme structure)					
J4		5.6124	2.8164	2.3276	2.0343		-5.5
J4'		5.5650	2.8304	2.3276	2.2655		
J5		6.7734	2.8279	2.2695	2.1530		-1.1
J5'		6.7234	2.8304	2.3276	2.0779		

Etant données les règles de Kanamori-Goodenough, J_1 ($Co^{2+}-Co^{2+} \sim 3.3$ Å, $Co^{2+}-O-Co^{2+} \sim 99^\circ$) est attendu FM, comme démontré par PND pour $BiCoPO_5$ ¹⁴⁹ qui possède une topologie quasi-identique de paires d'ions Co^{2+} . Les énergies de 4 configurations magnétiques indépendantes ont été calculées pour extraire les valeurs de J_{1-3} , comme détaillé dans le chapitre introductif. Les quatre configurations choisies vous sont présentées Figure IV-8, elles ont nécessité de travailler dans une maille ($2a \times b \times c$). Pour les calculs, une énergie de coupure des ondes planes de 400 eV, un critère de convergence de l'énergie de 10^{-6} et 76 points k ont été utilisés.

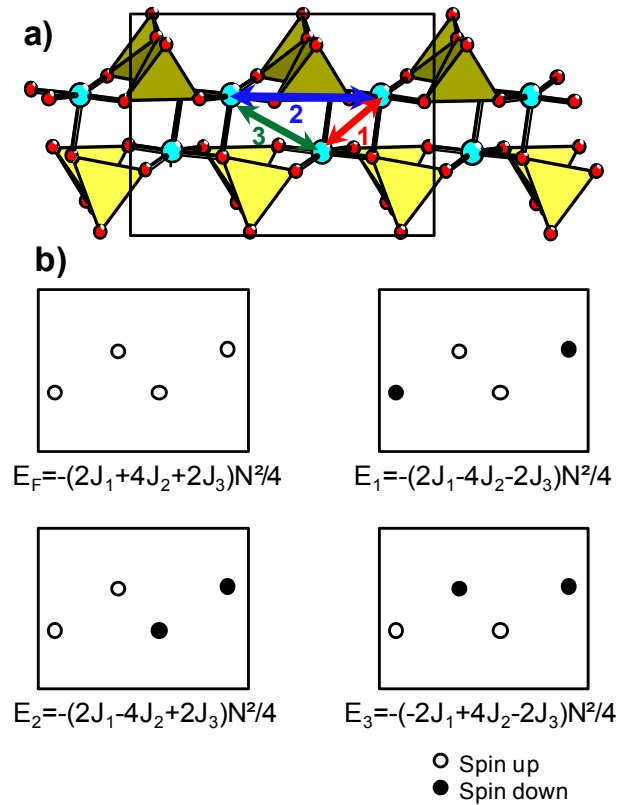


Figure IV-8 : description des configurations magnétiques choisies pour l'extraction des valeurs de J_{1-3} .

La valeur du terme U associée au calcul GGA+ U utilisé, a été augmentée jusqu'à l'ouverture d'un gap énergétique en accord avec le caractère isolant du composé. Cette condition est réalisée pour $U > 3\text{eV}$, comme le montre le Tableau IV-7. Pour les valeurs de U supérieures, les interactions ont systématiquement été obtenues FM dans le dimère (J_1) et AFM entre les dimères (J_2 et J_3). Leur ratio évolue peu en fonction de U , $|J_1/J_2| = 2.7$ pour $U = 4\text{eV}$ et $|J_1/J_2| = 2.5$ pour $U = 5\text{eV}$ Tableau IV-7. En prenant $U=4\text{eV}$, généralement choisi pour des systèmes Co^{2+} ,^{150,151} on obtient un caractère AFM fort entre les dimères et FM dans les dimères : $J_1=2.73\text{K}$, $J_2=-7.50\text{K}$, $J_3=-1.3\text{K}$. Cette topologie sera confirmée par la suite par la résolution de la structure magnétique par PND.

Tableau IV-7 : valeurs de J calculées en fonction du terme de répulsion de Hubbard (U) pour $BaCoAs_2O_7$

	U=3eV	U=4eV	U=5eV
In-chain (Average structure)			
J1 in K	No gap	2.73	2.36
J2 in K	No gap	-7.50	-5.94
J3 in K	No gap	-1.37	-0.99
Inter-chains (Extreme structure)			
J4 in K	-	-5.5	-
J5 in K	-	-1.1	-

Etant donnés ces résultats et le caractère Ising probable dans les composés 1D $BaCoX_2O_7$, une topologie AFM entre des chaînes Ising de dimères $S=3$ peut être proposée. En gardant à l'esprit ce modèle, la mise en ordre 3D AFM (en-dessous de $T_N = 10K$ pour $BaCoAs_2O_7$) devrait résulter des faibles couplages inter-chaînes J_b et J_c . L'existence de cette distribution régulière de couplages FM et AFM le long de la chaîne, indépendamment de la modulation structurale, sera validée plus tard par l'analyse de PND. La transition métamagnétique (à H_c) dans un état FM pourrait donc être associée à un retournement des moments. Dans ce cas, H_c devrait surmonter les échanges J_2 pour permettre le retournement des spins entre les dimères. Cependant, cela ne semble pas favorable dans le cas de chaînes fortement AFM isolées. De plus, cette topologie 1D n'est pas compatible avec une aimantation en plateau en $1/3$ sans un mécanisme de type spin-flop (rotation commune des spins pour s'aligner sous un champ externe) ou spin-flip (retournement abrupte de la moitié des spins pour s'aligner avec les autres sous un champ externe). Pour finir, étant donnés les spins Co^{2+} anisotropes dans un état ordonné AFM, une topologie de chaîne d'Haldane de spin $S=3$ (pouvant également conduire à des plateaux magnétiques¹⁵²) ne peut être retenue.

Dans un système de type Ising, l'axe facile d'aimantation selon l'axe a doit être conservé dans toutes les configurations AFM, FERRI et FM, comme cela a été mis en évidence pour le composé $\alpha-CoV_2O_6$.^{32,31} Dans ce dernier, dans les trois états AFM, Ferrimagnétique et FM, les chaînes de spins sont essentiellement parallèles à l'axe c et soumises à de fortes contraintes dues à une topologie triangulaire frustrée. Une telle configuration pourrait être une condition nécessaire à l'obtention d'une aimantation en plateau, étant donnés d'autres exemples très connus tel que $Ca_3Co_2O_6$, formé de chaînes FM également arrangées en réseau triangulaire.⁸ Cependant, à ce niveau de l'étude, en considérant seulement la structure moyenne de $BaCoAs_2O_7$, il n'y a aucune mise en évidence de topologie frustrée capable d'affaiblir les couplages AFM forts entre les dimères au sein des chaînes. La

topologie 1D associée à la structure moyenne ne peut donc expliquer les transitions magnétiques au sein du composé étudié. Seule l'étude précise de la structure modulée va permettre de justifier une topologie frustrée entre les chaînes.

IV.4.3 Détermination de la structure magnétique de BaCoP_2O_7

En l'absence de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ sous forme de poudre pure ou de monocristal assez grand pour des expériences de diffraction des neutrons, les expériences de PND ont été réalisées sur le composé BaCoP_2O_7 (ILL de Grenoble; D2b ; $\lambda=2.4\text{\AA}$; Emmanuelle Suard). L'étude du diffractogramme de PND, collecté à 2K sur une poudre de BaCoP_2O_7 , met en évidence des satellites magnétiques par comparaison aux données collectées au-dessus de $T_N = 10\text{K}$, voir Figure IV-9 (a) et (b).

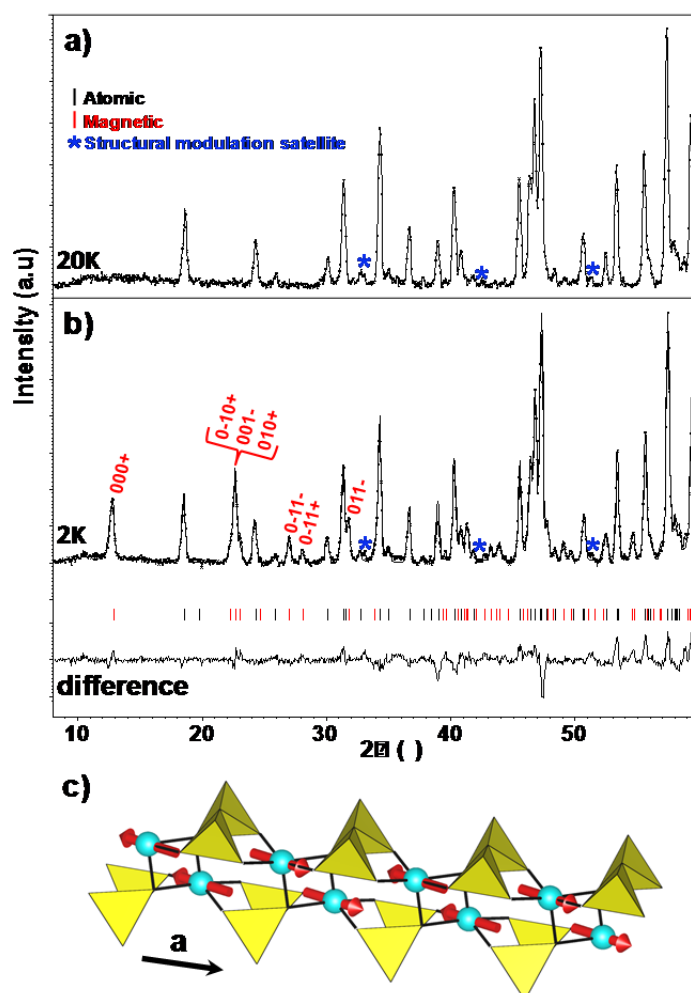


Figure IV-9 : Pour $\alpha\text{-BaCoP}_2\text{O}_7$: a) diagramme de PND à 20K; b) affinement de la structure atomique et magnétique à 2K. c) structure magnétique au sein des chaînes (axe a).

Ces raies magnétiques peuvent être indexées en utilisant le vecteur de propagation $k = (1/2, 0, 0)$ qui indique que la périodicité magnétique est le double de la périodicité cristalline selon l'axe a . Il est étonnant de constater que, sur cette base, une simple périodicité de spins antiparallèles (mêmes orientations et mêmes valeurs de moments) est affectée sur les positions moyennes du sous-réseau Co^{2+} , indépendamment du déplacement modulé des atomes. Etant donnée la complexité de cet affinement, résolution de la structure magnétique couplée à la résolution de la structure modulée incommensurable dans une maille triclinique en utilisant des données de PND, nous avons procédé par étape. Pour pouvoir prendre en compte la modulation structurale, nous avons travaillé avec le programme JANA2006.⁸³ Dans un premier temps, la structure atomique modulée a été affinée à 20K (juste avant T_N) en utilisant les données de PND. Via un affinement de profil, le vecteur q a été affiné $q = (0.146(4), 0.075(2), 0.470(2))$, en bon accord avec la valeur déterminée pour l'arséniate par DRX sur monocristal. Comme point de départ, nous avons considéré un modèle atomique issu de la structure de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ affinée précédemment. Un modèle plausible du point de vue chimique a été obtenu en considérant une onde de déplacement du premier ordre pour tous les atomes. Le diagramme correspondant est présenté Figure IV-10, il est associé aux facteurs d'accord $R_1/wR_1=3.95/4.75\%$, $R_{1st-order}=5.77/5.59\%$, $R_p = 5.69/7.28\%$.

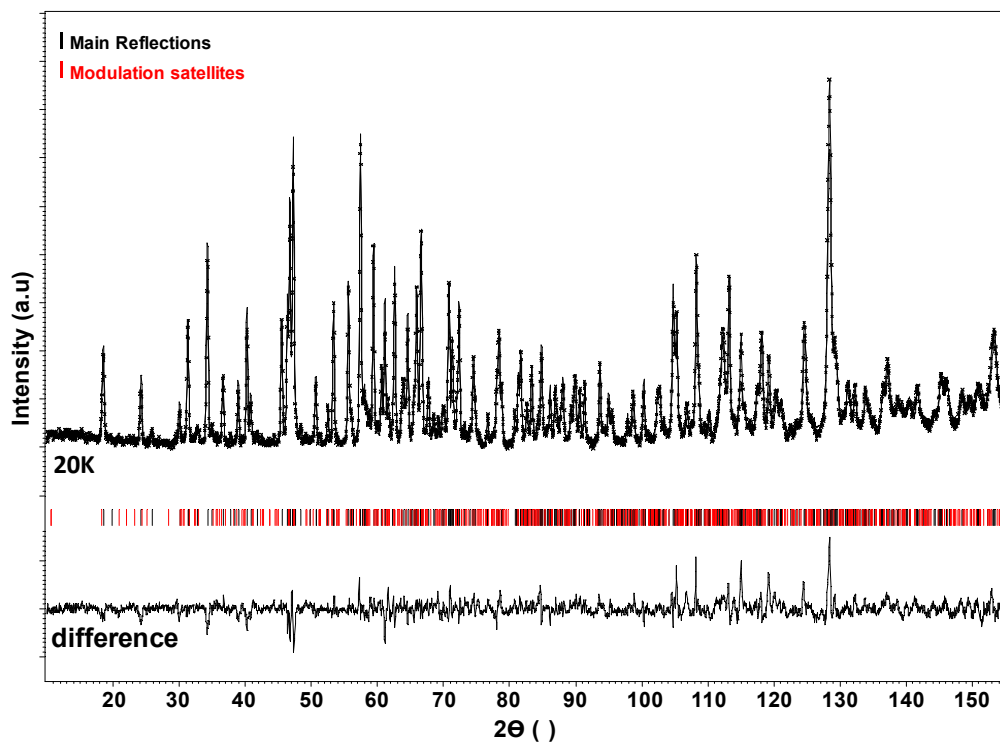


Figure IV-10 : affinement de la structure modulée de BaCoP_2O_7 à 20K.

Dans un second temps, nous avons utilisé le diffractogramme collecté à 2K. Pour l'affinement de la structure magnétique, nous sommes partis de la structure moyenne à 20K associée au vecteur $k = (1/2, 0, 0)$, en négligeant les raies de modulation structurale. Il est à noter que l'affinement mixte d'un modèle structural modulé incommensurable avec une structure magnétique commensurable n'est pas encore implémenté en routine dans Jana 2006. Dans la maille cristalline, les deux atomes de cobalt $\text{Co}(x,y,z)$ et $\text{Co}(-x,-y,-z)$ peuvent avoir des spins parallèles ou antiparallèles (FM ou AFM dans le dimère). Seule la première solution a permis de faire converger l'affinement avec ces valeurs d'accord : $R_{\text{struc}}/wR_{\text{struct}}=6.23/7.16\%$, $R_{\text{magn}}/wR_{\text{magn}}=6.76/7.37\%$, $R_p/wR_p = 5.88/7.57\%$ sur le domaine $[8^\circ-60^\circ]$ en 2θ . Le diffractogramme associé est représenté Figure IV-9(b). Ce modèle correspond à une configuration de dimères FM couplés antiferromagnétiquement le long des chaînes parallèles à l'axe a (voir Figure IV-9 c), comme prédit précédemment d'après les valeurs calculées de J_{1-3} . L'orientation des spins entre les chaînes adjacentes est conservée le long des axes b et c , c'est-à-dire à travers les couplages J_b et J_c faibles. Le moment local affiné $M=3.730(1)\mu_B$ possède trois composantes $M_a = 3.114(5) \mu_B$, $M_b=2.037(4) \mu_B$ et $M_c=0.250(9) \mu_B$ qui indiquent une orientation principalement dans le plan ab , avec une composante maximale selon l'axe a , en accord avec l'orientation de l'axe facile d'aimantation déduit des mesures précédentes. La valeur du moment confirme une contribution orbitale importante déjà mise en évidence par la valeur du moment effectif déduit de la loi de Curie-Weiss. Finalement, la maille $(2a, b, c)$ associée à la structure magnétique semble indiquer une distribution régulière d'échanges magnétiques égaux dans et entre les chaînes malgré l'onde de déplacement structural qui, on le verra plus tard, implique des déplacements importants, notamment pour les atomes magnétiques. Mais cela est-il possible ?

Pour répondre à cette question, il faut résoudre le problème « entier », c'est-à-dire affiner la modulation structurale incommensurable triclinique et la structure magnétique AFM. Pour cela, nous avons collaboré avec Vaclav Petricek, qui développe JANA2006. Grâce à son aide, après quelques changements dans le programme et la mise en place d'une notation de groupe d'espace permettant de rendre compte des deux vecteurs de modulations (structural \mathbf{q} et magnétique \mathbf{k}), nous avons finalement pu affiner la modulation structurale incommensurable et la structure magnétique ($\mathbf{k}=1/2,0,0$). Cela a été fait dans une maille $(2a, b, c)$ avec le groupe d'espace $P[a]-1(\alpha\beta\gamma)$, l'indice $[a]$ indiquant un retournement des spins selon l'axe a . Cet affinement a conduit aux facteurs d'accords $R_{\text{tot}}/wR_{\text{tot}}=2.76/2.99\%$, $R_{\text{main}}/wR_{\text{main}}=2.36/2.83\%$, $R_{\text{satellite}}/wR_{\text{satellite}}= 3.29/3.08\%$ sur le domaine $[8^\circ-155^\circ]$ en 2θ . Ces

valeurs sont relativement bonnes compte tenu de la complexité de l'affinement. On remarque qu'il n'y a pas de facteurs d'accord relatifs à la structure magnétique mais ils ne sont pas accessibles dans l'état actuel du programme. Le diffractogramme résultant est présenté Figure IV-11.

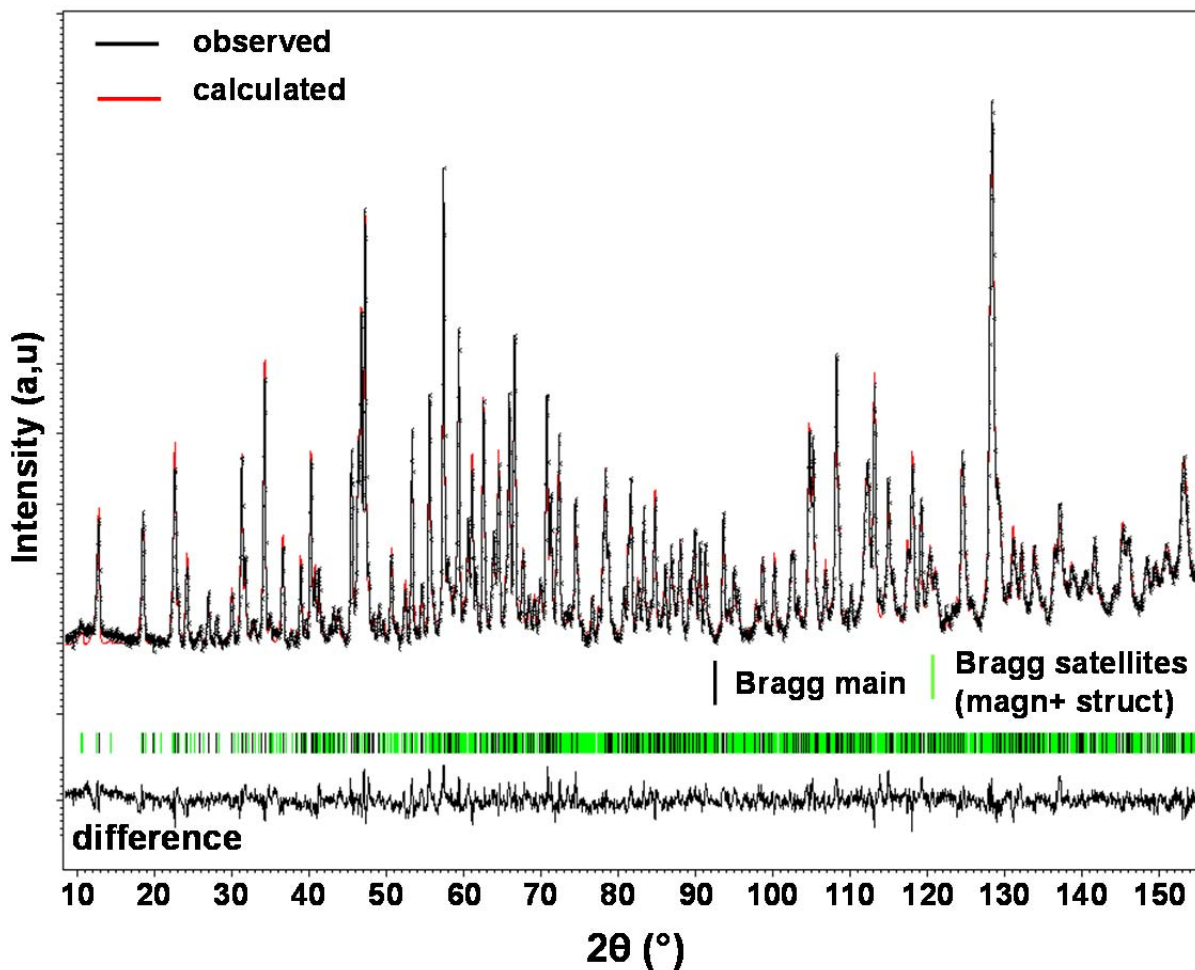


Figure IV-11 : affinement de la structure modulée atomique et de la structure magnétique de $BaCoP_2O_7$ à 2K

Nous avons ensuite considéré l'influence de l'affinement d'une onde de spin sur les valeurs des facteurs d'accord. L'ordre des fonctions de Fourier utilisées pour modéliser l'onde a été augmenté progressivement jusqu'à deux. Les valeurs des facteurs d'accord sont données dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Résultats des affinements de la structure atomique modulée incommensurable et de la structure magnétique de BaCoP₂O₇ en fonction de l'ordre considéré pour l'onde de spins.

Order of magnetic modulation	GOF	wR _p	parameters	reflections
0	1.86	5.45	105	1899
1	1.85	5.44	111	1899
2	1.85	5.44	111	3171

On ne constate qu'une très légère amélioration par rapport aux valeurs précédentes (ordre 0 dans le tableau). Cela semble donc confirmer que, malgré la modulation structurale incommensurable qui implique une distribution d'environnements différents pour les atomes magnétiques, la structure magnétique semble associée à une distribution périodique d'échanges magnétiques. Toutefois, les affinements en question sont très complexes et nous sommes limités par la résolution des données de PND. Pour preuve, les positions de Bragg du diffractogramme de l'affinement précédent (voir Figure IV-11) révèlent un continuum à partir de $2\theta = 60^\circ$. Ces résultats sont donc à considérer avec beaucoup de précautions. On peut tout de même conclure que, si modulation magnétique il y a, elle semble largement plus faible en amplitude que la modulation structurale.

Pour finir, lors de notre campagne de mesures sur D2b à l'ILL, nous avons eu accès à un cryostat Helium couplé à une bobine pouvant produire un champ magnétique maximum de 6T. Même si le fait de travailler sur poudre n'est pas adapté pour ce type d'étude (orientation de grain, orientation moyenne...), nous avons pu collecter des diagrammes de PND sous champ pour voir leur évolution : changement de la structure atomique ou magnétique. L'ensemble de ces mesures est présenté Figure IV-12. La superposition des diagrammes ne met en évidence qu'un faible changement d'intensité de certains pics, en particulier une diminution de la raie magnétique (00 l-m). Ces variations mineures pouvant tout aussi bien être associées à une réorientation des grains sous l'effet du champ magnétique, ces résultats ne permettent pas de conclure sur un effet potentiel du champ sur la structure (magnétique et/ou atomique).

De plus, en l'absence de pics supplémentaires, tous les diffractogrammes semblent associés au même vecteur de propagation magnétique (\mathbf{k}). Un champ $H_{c1} \approx 6T$ étant nécessaire pour accéder à la structure FERRI, le champ magnétique appliqué ($< 6T$) est donc trop faible. Il semble très intéressant de caractériser cet état intermédiaire par des mesures ND sous

champ plus fort, comme cela a été réalisé pour CoV_2O_6 .^{31,32} Une demande de temps de faisceau est envisagée mais nécessiterait l'obtention de monocristaux de grande taille pour réaliser une étude complète. Malheureusement, nos tentatives de synthèse n'ont pas abouti jusqu'à présent.

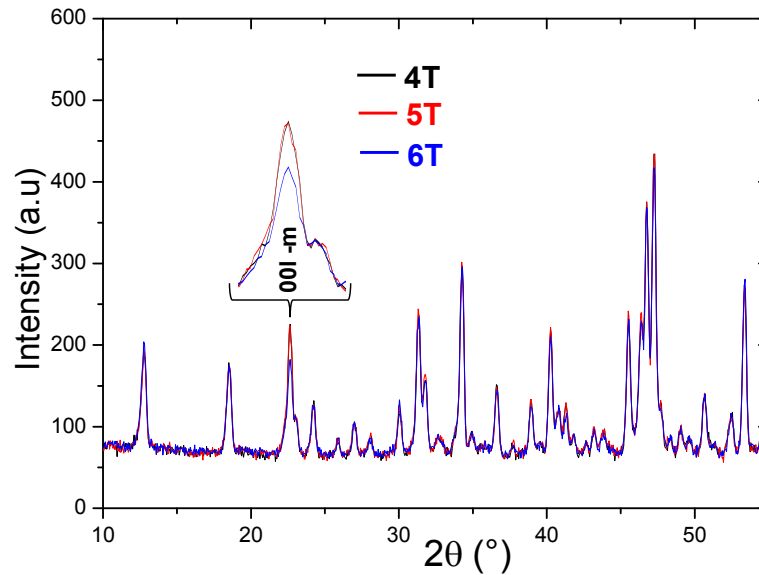


Figure IV-12 : évolution du diagramme de PND en fonction du champ magnétique externe.

IV.4.4 Modulation structurale et feuillets frustrés.

Comme le vecteur $q = 0.13571 a + 0.07806 b + 0.47683 c$, le laisse présager, les déplacements atomiques les plus marqués apparaissent dans le plan (ac). Ils concernent plus particulièrement l'atome Co1 et le groupement As1O_4 . L'ensemble des déplacements est présenté dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : impact de la modulation structurelle incommensurable sur les distances pertinentes pour cette étude pour BaCoAs₂O₇.

	d_{av} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	Δ (%)		d_{av} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	Δ (%)
	Ba-O					As-O			
Ba1-O1	2.9846	2.9396	3.0136	0.02	As1-O3	1.6937	1.6597	1.7357	0.04
Ba1-O1	2.8636	2.7856	2.9496	0.06	As1-O4	1.7437	1.7166	1.7757	0.03
Ba1-O1	2.7176	2.6816	2.7546	0.03	As1-O5	1.6686	1.6476	1.6866	0.02
Ba1-O2	3.0016	2.9886	3.0196	0.01	As1-O7	1.6466	1.6226	1.6926	0.04
Ba1-O2	2.7195	2.6985	2.7545	0.02	As2-O1	1.6567	1.6327	1.6707	0.02
Ba1-O3	2.9516	2.8666	3.0455	0.06	As2-O2	1.6786	1.6666	1.6916	0.01
Ba1-O5	2.7926	2.7526	2.8416	0.03	As2-O4	1.7485	1.7215	1.7725	0.03
Ba1-O6	3.0247	2.8897	3.1837	0.10	As2-O6	1.6716	1.6616	1.6896	0.02
Ba1-O7	2.7366	2.6456	2.8516	0.08					
Ba1-O1	2.9846	2.9396	3.0136	0.02					
	Co-O								
Co1-O2	2.0516	2.0296	2.0696	0.02					
Co1-O3	2.2296	2.1616	2.3036	0.06					
Co1-O3	2.1167	2.0437	2.1757	0.06					
Co1-O5	2.0186	2.0086	2.0386	0.01					
Co1-O6	2.0677	2.0167	2.1086	0.04					
Co1-O7	2.9988	2.2678	3.7078	0.48					

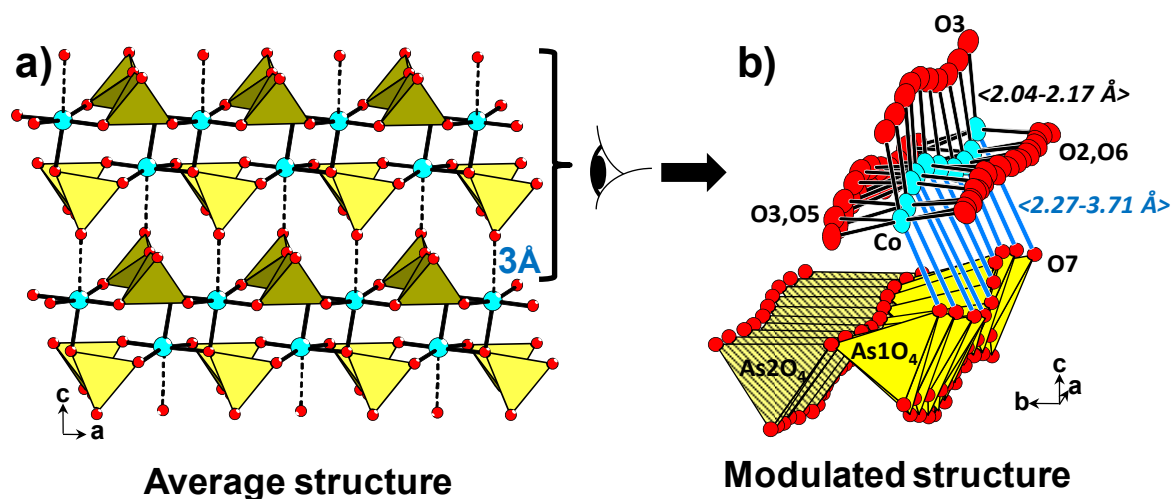


Figure IV-13 : impact de la modulation structurelle incommensurable sur les chaînes (b) par comparaison à la structure moyenne (a) pour BaCoAs₂O₇.

Le groupement As₁O₄ est fortement déformé (d'une maille à une autre) alors que As₂O₄ est quasiment inchangé, voir Figure IV-13. Les pyroarsénites As₂O₇ semblent soumis à

une flexion modulée. Les ondes de déplacements de Co1 et de O7, l'oxygène apical appartenant au groupement AsO_4 de la chaîne voisine selon l'axe c , sont alors en antiphase à travers l'espace inter-chaîne (voir Figure IV-14(a)). La distance correspondante Co1-O7 varie alors très fortement entre 2.27\AA et 3.71\AA (voir Figure IV-14 (b)), ce qui conduit à une distribution de points d'accroche et de points de déconnexion entre les chaînes dans le plan (ac) (voir Figure IV-14(a)). Cette grande variation est aussi visible sur la distance Co1-Co1, comprise entre 5.61 et 6.37\AA (voir Figure IV-14 (b)). L'amplitude des déplacements atomiques observés est à notre connaissance très largement supérieure à ce que l'on observe en général dans des cas modulés.

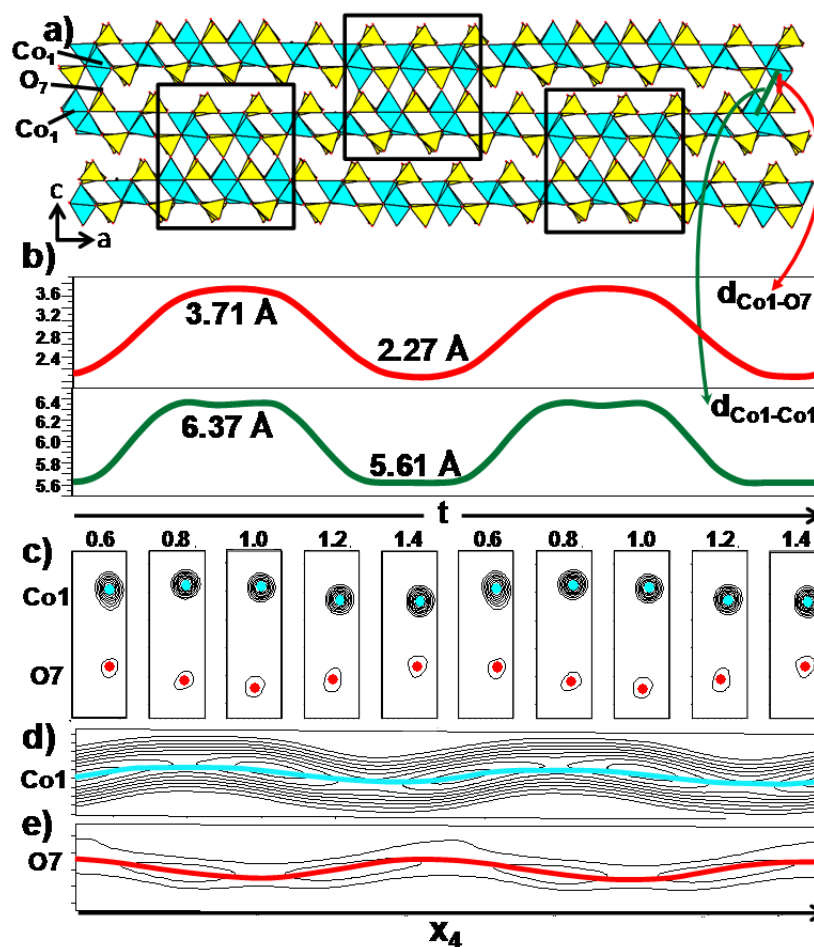


Figure IV-14 : Visualisation de la structure modulée de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$: a) vue dans le plan (ac) dans l'espace réel. b) évolution dans l'espace réel des distances $d(\text{Co1-O7})$ et $d(\text{Co1-Co1})$ en fonction de t , la projection du super espace x_4 dans l'espace réel. c) cartographie Fourier des sites Co1 et O7 pour différentes valeurs de t . L'axe vertical a été choisi pour correspondre à la direction de la liaison Co1-O7. d) Fourier au site Co1 en fonction de x_4 (super espace) e) Fourier au site O7 en fonction de x_4 (super espace)

A première vue, les domaines les plus contractés selon l'axe c permettent localement des interactions de Super-Super-Exchange (SSE) fortes. On brise alors la topologie magnétique 1D en une topologie 2D. Typiquement, le couplage J_c (Co-O-O-Co SSE, Co-O=2.05Å, O-O=2.74Å, Co-O=3.00Å), calculé inefficace dans la structure moyenne, apparaît localement fort ((Co-O=2.1Å O-O=2.82Å Co-O=2.27Å) lors du rapprochement entre les chaînes. Ce schéma d'onde de déplacement des chaînes en antiphase d'une chaîne à l'autre le long de l'axe c est directement relié à la symétrie du super groupe d'espace $P-1(\alpha\beta\gamma)$. La connectivité donne des dimères Co₂O₉₊₁ formés d'un groupe CoO₅ (Co1-O7 longue non incluse), partageant une arête avec un CoO₆ (Co1-O7 courte incluse). Le long de l'axe b , les contacts O---O sont faiblement impactés par la modulation structurale incommensurable (3.349 Å < d(O2-O6) < 3.660 Å), ce qui renforce un schéma global de feuillets magnétiques 2D dans le plan ac , faiblement couplés le long de l'axe b .

Pour quantifier la force des points d'accroches entre les chaînes, nous avons calculé les interactions d'échanges associées au rapprochement maximal entre les chaînes. Pour cela, nous avons travaillé dans une structure hypothétique idéale correspondant à la projection de la modulation dans l'espace réel, dans le cas de la plus faible distance inter-chaînes. La structure 1D obtenue, appelée « structure extrême », correspond donc à des doubles chaînes infinies de dimères s'étendant le long de l'axe a et isolées selon les directions perpendiculaires b et c , telles que représentées Figure IV-15.

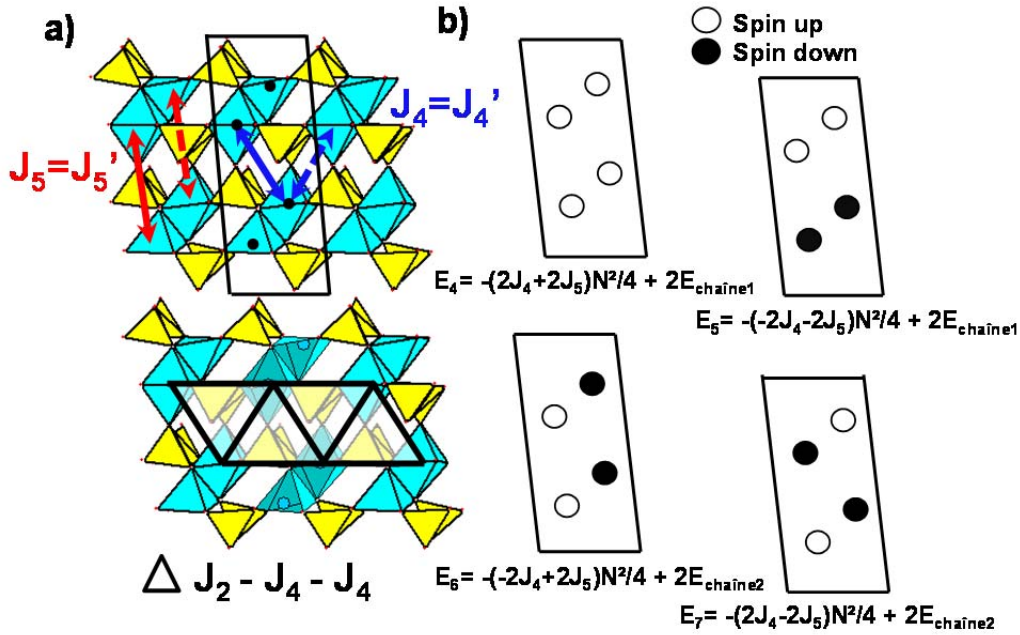


Figure IV-15 : a) description des chemins d'échange magnétique dans la structure extrême frustrée modélisant le rapprochement entre deux chaînes dans $BaCoAs_2O_7$. b) configurations magnétiques utilisées pour l'extraction de $J_4(=J_4')$ et $J_5(=J_5')$

Entre ces deux chaînes, deux couples de chemins de SSE (J_4 - $J_4'_{\max}$ and J_5 - $J_5'_{\max}$) coexistent. Considérant la faible différence géométrique (cf Tableau IV-6), les termes de chaque couple ont été considérés égaux. Les énergies de quatre configurations magnétiques indépendantes ont été calculées pour extraire les valeurs de J_4_{\max} et J_5_{\max} . Elles sont présentées Figure IV-15. Si on s'intéresse à l'expression des énergies associées à ces configurations, on remarque que $E_{\text{chaîne}}$, qui est l'énergie associée à J_{1-3} au sein d'une chaîne de dimères, est identique pour les couples E_4/E_5 ($=E_{\text{chaîne1}}$) et E_6/E_7 ($=E_{\text{chaîne2}}$). En effet, pour chaque couple, les énergies sont associées à des configurations identiques au sein des chaînes de dimères. Cela permet d'éliminer les termes J_{1-3} après soustraction. Pour $U=4\text{eV}$, nous avons obtenu $J_4_{\max}=-5.5\text{K}$ et $J_5_{\max}=-1.1\text{K}$. La prédominance de J_4_{\max} peut être expliquée par une distance Co-Co courte (5.56 \AA) associée à un réseau oxygène O_4 parfaitement plan qui favorise le recouvrement orbitalaire^{153,154} par rapport à J_5_{\max} (Co-Co= 6.7\AA). Il faut donc prendre en compte ces interactions AFM fortes entre les chaînes le long de l'axe c , même si ces dernières sont distribuées le long de l'onde de modulation. La valeur de $J_4_{\max}=-5.5\text{K}$ est comparable à celle de $J_2=-7.5\text{K}$, ce qui fait ressortir une topologie frustrée entre des triangles de dimères $(Co_2O_8)_3$ représentés Figure IV-15(a).

A l'état fondamental, la structure magnétique montre un réseau régulier d'échanges magnétiques. Toutefois, sous champ, dans l'état ferrimagnétique associé au plateau en 1/3, il semble assez difficile de spéculer sur la séquence réelle entre les spins en tenant compte de :

- i) la modulation aperiodique qui dilue la topologie frustrée dans le plan (*ac*) par une distribution de couplages à l'intensité modulée entre les chaînes.
- ii) l'empilement de ces couches 2D le long de l'axe *b* tenues par des interactions faiblement modulées capables d'affaiblir un état ordonné 3D

Pour expliquer les faibles différences observées entre poudres et monocristaux (largeur des pseudo-plateaux), les tailles de domaine dans le plan (*ac*) jouent probablement un rôle important. En effet, des domaines de petites tailles s'aligneront plus facilement sous l'effet d'un champ magnétique impliquant un plateau intermédiaire un peu plus prononcé. A l'opposé, pour un monocristal associé à une topologie de spins frustrés distribuée de façon étendue suivant la modulation incommensurable, les effets sous champ sont attendus moins marqués, en accord avec les résultats précédents, si on associe à la modulation une notion de désordre. Il n'en reste pas moins que ce phénomène de plateau ne peut être expliqué sans la modulation structurale. Récemment, des simulations de type Wang-Landau, utilisant les interactions anisotropes dans α -CoV₂O₆ dans un modèle approché de chaînes FM arrangées dans un réseau triangulaire (J_a, J_c, J_c) (voir Figure IV-16(a)), ont permis de reproduire parfaitement le ratio des champs magnétiques H_{c1} ($M_{\max}/3$) and H_{c2} (M_{\max}) associés aux plateaux magnétiques (voir Figure IV-16(b)).⁷ En effet, le plateau en $M_{\max}/3$ est induit par la compétition entre les couplages inter-chaînes AFM J_a et J_c du réseau triangulaire tandis que la frustration est relaxée par l'anisotropie. Les valeurs relatives des échanges du réseau triangulaire jouent un rôle clef dans l'établissement du phénomène de plateau magnétique. En utilisant la courbe de H_{c1}/H_{c2} en fonction de J_a/J_c tracée pour α -CoV₂O₆ (voir Figure IV-16(c)), on trouve que nos valeurs expérimentales $H_{c1}/H_{c2} = \sim 5/\sim 7 = 0.7$ conduisent à $J_b/J_c \sim 0.15$. Si on considère que les chaînes FM de Co²⁺ de α -CoV₂O₆⁷ sont remplacées ici par des paires de Co²⁺ (S=3) dans BaCoX₂O₇, cette valeur peut être comparée au ratio $J_{4 \max}/J_{2 \sim} = 5.5/7.5 = 0.75$. Il est attendu plus élevé car il est calculé dans le cas de la structure frustrée extrême, ce qui conduit à une surestimation de $J_{4 \max}$ étant donné la distribution des distances Co-Co dans le cristal.

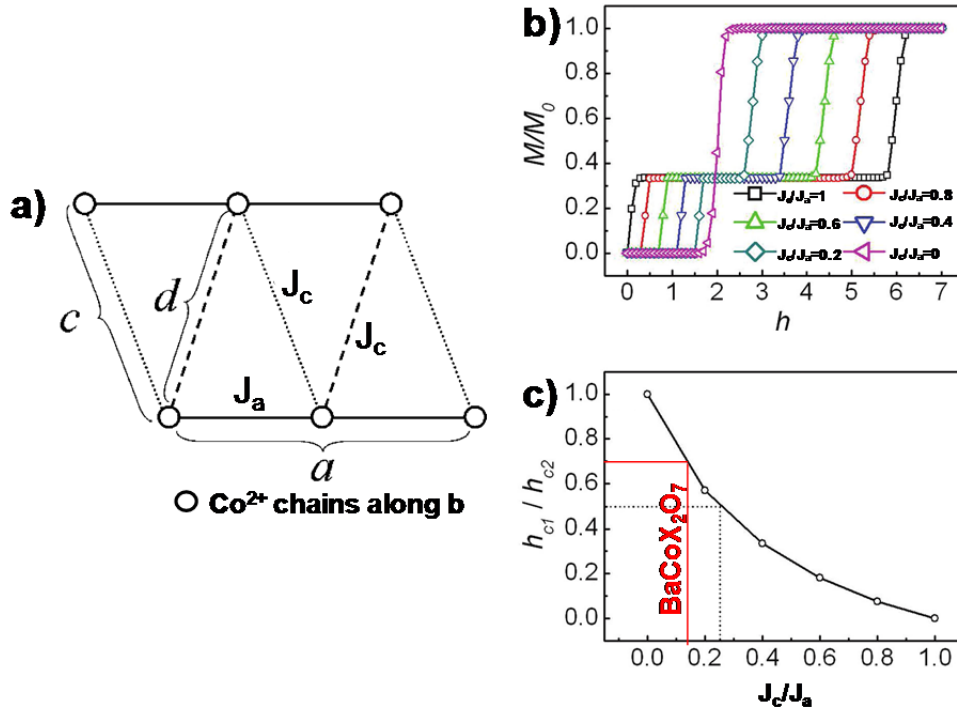


Figure IV-16 : résultats des simulations de type Wang-Landau utilisant les interactions anisotropes dans $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ issus de la référence ⁷ avec : a) description des échanges inter-chaînes (plan ac), b) évolution du plateau magnétique en fonction du ratio J_c/J_a et c) la courbe h_{c1}/h_{c2} vs J_c/J_a avec en rouge la position du cas BaCoX_2O_7 .

Il apparaît donc clairement que la topologie magnétique 1D, déduite de la structure moyenne, est transformée en une configuration 2D lors de la prise en compte de la modulation. Seule la frustration résultante est capable de générer un plateau magnétique en $M_{\text{max}}/3$ sous l'effet du champ magnétique H_{c1} . Cela est mis en évidence dans la Figure IV-17 avec les moments alignés selon l'axe a . On s'attend à ce que l'orientation des moments magnétiques soit conservée à travers les transitions. La configuration magnétique idéale associée à l'état ferrimagnétique est déduite de l'étude de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$. Elle est associée à une configuration « up, up, down » des dimères le long des chaînes. En réalité, dans le cristal, étant donnée la distribution des interactions responsables de la frustration, cet ordre est loin d'être parfait ce qui se traduit par un plateau magnétique intermédiaire large.

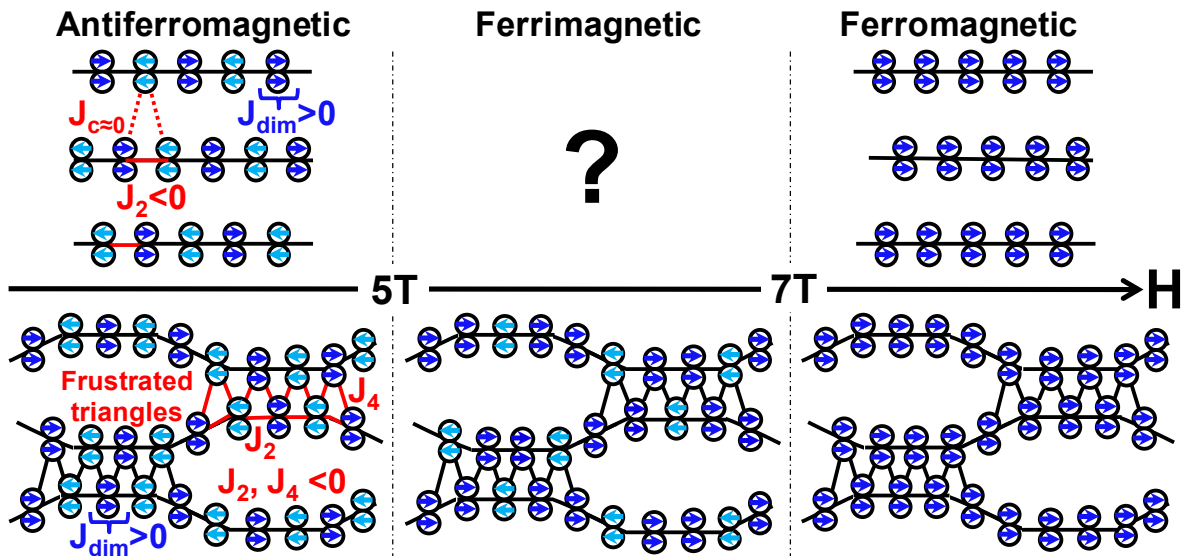


Figure IV-17 : Description des structures magnétiques idéales associées aux trois configurations magnétiques: AFM (gauche), Ferrimagnétique (milieu) et FM (droite) dans la structure moyenne 1D et la topologie 2D associée à la modulation structurale.

IV.5 Conclusion

Dans l'approximation de sa structure moyenne, BaCoX₂O₇ est formé de chaînes 1D AFM formées par des dimères de Co²⁺ FM. Cependant, l'apparition de plateaux magnétiques en $M_{\max}/3$ et M_{\max} ne peut être expliquée par cette topologie, étant donné les trop faibles couplages inter-chaînes qui valident plutôt un système 1D faiblement couplé. La modulation structurale incommensurable est à l'origine de déplacements atomiques importants qui entraînent une forte variation des distances inter-chaînes (Co-Co varie de 5.61 to 6.37 Å), ce qui crée localement des chemins d'échanges inter-chaînes. Cette modulation géométrique dessine alors des triangles de dimères frustrés régulièrement distribués dans les feuillets quasi 2D. La largeur du plateau associé traduit très bien la distribution des domaines frustrés dans la réalité. Ces composés représentent donc des cas très rares et très intéressants pour lesquels la modulation structurale impacte sur les propriétés magnétiques.

V. Les groupements $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ comme séparateurs non-magnétiques

V.1 Dynamique de spins lente dans le composé inorganique $\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$

V.1.1 Introduction

La question qui sera abordée dans ce chapitre concerne la possibilité d'atteindre le même degré de déconnexion qu'entre les unités magnétiques d'aimants moléculaires à l'aide de séparateurs inorganiques. Dans le cas de sous-unités ferromagnétiques idéalement découplées, en utilisant des séparateurs organiques de grande taille, on peut atteindre de la relaxation magnétique lente et/ou l'apparition d'hystérèses d'aimantation magnétique comme dans les composés de type aimant moléculaire (SMM pour Single Molecular Magnet)^{155,156} et des chaînes aimants (SCM pour Single Chain Magnet).¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Des stratégies de synthèse rationnelles ont été développées durant la dernière décennie¹⁶⁰ pour concevoir de tels composés magnétiques moléculaires dans le but d'obtenir de nouveaux dispositifs électroniques pour le stockage de données. Dans le cas de matériaux purement inorganiques, par rapport à des matériaux hybrides moléculaires/métal, on peut envisager une plus grande stabilité thermique et une manipulation plus facile pour opérer des dépôts de films minces. Cependant, l'obtention d'une déconnexion efficace entre les unités magnétiques reste un obstacle de taille dans le contexte « inorganique ».

Nous nous sommes donc intéressés à des nouveaux composés issus du système chimique $\text{BaO-X}_2\text{O}_5$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$)- MO_x ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$), étant donnée leur capacité à former des composés magnétiques de basse dimensionnalité, comme cela a été discuté dans les chapitres précédents. Les résultats présentés jusqu'à présent résultent de la grande taille des cations Ba^{2+} ($r=1.35\text{\AA}$), et des entités $[\text{X}_x\text{O}_y]^{n-}$, susceptibles de jouer le rôle de séparateur entre des sous-unités magnétiques arrangées en couches compactes. Par exemple, on rappelle les différents individus de la famille $\text{BaM}_2(\text{XO})_4$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$, $\text{X}^{\text{V}}=\text{As}, \text{P}, \text{V}$)¹⁹ décrite dans le chapitre III dont les composés sont généralement associés à du magnétisme 2D.^{18,29,76,79} Plus particulièrement, l'étude du diagramme de phase de $\text{Ba}(\text{CoPO}_4)_2$ a souligné que ce dernier était dominé par des architectures en feuillets $(\text{CoPO}_4)^-$ séparés par des couches Ba^{2+} dans l'ensemble des nouveaux termes identifiés.²³ D'autres composés issus de ce système chimique peuvent être cités à titre exemple, tels que les composés en chaînes CoV_2O_6 ^{31,32} et BaCoX_2O_7 ²⁰ (étudié dans le chapitre IV), qui sont tous deux associés à des plateaux

magnétiques en $M_s/3$, associés à une topologie frustrée entre les chaînes résultant de faibles couplages inter-chaînes.

Dans ces composés, l'atome X étant au degré d'oxydation (V), il forme des groupements $X^V O_4$ ou $X^V_2 O_7$ qui jouent le plus souvent le rôle de connecteurs entre les unités magnétiques comme dans $NH_4 Co PO_4 \cdot H_2 O$ ¹⁶¹, $Ba(Co PO_4)_2 \cdot H_2 O$ ¹⁶² ou $BaFe_2 P_2 O_7 F_2$ ¹⁶³. Cependant, dans les conditions hydrothermales ayant conduit à l'obtention du composé $BaFe_2(AsO_4)_2$, l'ajout d'hydrazine dans le but de stabiliser du Fe^{II} a conduit à la réduction $As^V \rightarrow As^{III}$ qui préfère l'environnement $EAsO_3$ (où E représente le doublet non liant). Ces groupements semblent plus avantageux en terme de séparateurs non magnétiques étant donnée leur propension à former des polyanions volumineux allant du dimère au tétramère¹⁶⁴ grâce aux interactions supplémentaires entre électrons E et les centres positifs des cations. Cela peut conduire à une augmentation de la déconnexion entre les unités magnétiques, comme démontré dans ce chapitre. De plus, l'obtention de nouveaux composés issus du système Ba/Co^{II}/As^{III} reste très pertinente car, à notre connaissance, seul un exemple a été reporté dans la littérature : l'oxyde $Co^{II}_2 As^{III}_2 O_5$. La « pauvreté » de ce diagramme de phase semble associée à la difficulté d'accéder aux degrés d'oxydation Co^{II} et As^{III} par voie solide ou hydrothermale classique.

L'étude décrite ci-dessous porte sur le composé $BaCo^{II}_2(As^{III}_3 O_6)_2 \cdot (H_2 O)_2$ formé de chaînes infinies d'octaèdres de Co^{II} reliés par une arrête. Ces chaînes sont déconnectées par des chaînes infinies de $[As^{III} O_2]^-_\infty$, formées par des groupements AsO_3 partageant un sommet. Les caractérisations magnétiques mettront en évidence une transition métamagnétique qui résulte de l'alignement des moments des chaînes FM Ising de spins non colinéaires. Des résultats complémentaires montrent que ce composé représente un système métamagnétique original dans lequel les unités fortement déconnectées possèdent une relaxation de spins lente, très similaire à ce qui est observé dans les composés moléculaires SCM. A notre connaissance, ce scénario est inédit pour un matériau purement inorganique.

V.1.2 Synthèse

Des monocristaux de $Co^{II}_2 As^{III}_2 O_5$, à notre connaissance le seul oxyde à base de Co^{II} et As^{III} , ont été obtenus par l'oxydation parasite de $CoAs_2$ par voie solide comme annoncé dans la référence¹⁶⁵. Dans le chapitre III, j'ai mentionné la difficulté d'obtenir le composé $BaFe_2(AsO_4)_2$, étant donnée la réduction parasite de $As^V \rightarrow As^{III}$ lors de l'ajout d'hydrazine

comme agent réducteur. En misant sur des phases parasites intéressantes, BaCO_3 (0.345g), $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (0.454g) et $\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (1.04g) ont été dissous dans 10ml d'eau distillée avec 1ml d'hydrazine (85%) dans une autoclave en Téflon. La solution a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (200 h). Des aiguilles transparentes roses correspondant à $\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ont été extraites à la main. Pour l'obtention de la poudre pure, le chauffage a été fait par micro-onde, 493K pendant 30min puis retour à température ambiante en 3h. Les impuretés résiduelles ont été extraites par lavage à l'eau bouillante et à l'éthanol.

V.1.3 Structure cristalline

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans la section III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau V-1.

Tableau V-1: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$

Crystal Data (T= 293 K)	
Formula	BaCo ₂ (As ₃ O ₆) ₂ ·(H ₂ O) ₂
Molar weight (g/mol)	932.8
Symmetry	orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 17.9785(1)
	b = 13.9388(1)
	c = 5.9900(4)
Volume	1501.09(2)Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo Kα (graphite monochromator); Å)	0.7107
density calc. (g/cm ³)	3.9703
Crystal dimensions (μm)	120*130*15
Color	Pink
θ (min-max) (°)	2.7-33.01
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	17.973
T _{min} /T _{max}	0.680/0.836
R(int) (%)	8.7
Recording reciprocal space	-24≤h≤22, -20≤k≤21, -8≤l≤8
Number of measured reflections	42127
Number of independent reflections (I > 3σ(I))/total	1511/1849
Refinement	
Number of refined parameters	84
Refinement method, program	Least squares on F
Weighting scheme	Unit
R1(F)[I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	4.85/6.14
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	6.95/7.07
Max/Min residual electronic density (e ⁻ / Å ³)	1.89/-1.72
Refined extinction coefficient	0.0012(2)

Tableau V-2 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de BaCo₂(As₃O₆)₂.2(H₂O)

	Wyck	x	y	z	U _{eq}
Ba1	4c	0.30619(6)	0.25	0.42262(2)	0.0147(3)
As1	8d	0.40547(7)	0.13139(8)	0.91743(2)	0.0129(4)
As2	8d	0.12088(7)	0.13844(8)	0.44607(2)	0.0135(3)
As3	8d	0.39989(6)	-0.01016(8)	0.49003(2)	0.0132(3)
Co1	8d	0.25774(8)	0.00943(1)	0.1635(2)	0.0131(5)
O1	8d	0.2085(4)	0.0867(5)	0.4235(2)	0.0131(2)
O2	4c	0.1479(6)	0.25	0.3098(2)	0.016(2)
O3	8d	0.3128(4)	-0.0579(5)	0.4208(2)	0.0127(2)
O4	8d	0.4270(4)	-0.0903(5)	0.7055(2)	0.0154(2)
O5	8d	0.3554(4)	0.0791(5)	0.6715(2)	0.0181(2)
O6	8d	0.3424(4)	0.1079(5)	1.1225(2)	0.0157(2)
O7	4c	0.3754(7)	0.25	0.840(2)	0.027(3)
O8	4c	0.2939(7)	-0.25	0.285(2)	0.024(3)
O9	4c	0.4670(9)	0.25	0.359(2)	0.033(3)
H1	8d	0.497(7)	0.219(1)	0.31(2)	0.06(5)
H2	8d	0.305(7)	-0.199(8)	0.358(19)	0.02(3)

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille : $a = 17.978(1) \text{ \AA}$, $b = 13.939(1) \text{ \AA}$, $c = 5.9900(4) \text{ \AA}$, groupe d'espace Pnma avec des facteurs d'accords $R_{\text{obs}} = 4.85\%$ et $wR_{\text{obs}} = 6.14\%$. La position des hydrogènes contenus dans la structure a été extraite des cartes de Fourier différence et affinée sans contrainte géométrique. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés sont donnés dans le Tableau VI-5.

BaCo₂(As₃O₆)₂.2(H₂O) possède une structure 2D formée par l'empilement de feuillets [BaCo₂(As₃O₆)₂.H₂O] dans le plan (*bc*) séparés par des molécules d'eau le long de l'axe d'empilement *a*, comme décrit Figure V-1. La plus courte distance Co-Co à travers l'inter-feuillets est de 8.93 Å. Les feuillets sont formés de chaînes infinies $\infty[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]^{6-}$ d'octaèdres partageant une arête ($d_{\text{Co-Co}} = 3.02 \text{ \AA}$) le long de l'axe *c*. L'arête mise en commun correspond aux atomes O1 et O3 qui appartiennent au plan équatorial (O1₂O3₂) des octaèdres (Figure V-1(b)). Les atomes de cobalt sont décalés hors de ce plan formant ainsi un octaèdre déformé avec une liaison apical longue Co1-O5 (2.38Å) et une courte (2.06Å) Co1-O6. Au sein des chaînes, les plans équatoriaux sont inclinés de $\sim 21^\circ$ entre deux octaèdres consécutifs. Dans le plan *bc*, le plan équatorial « moyen » est incliné de $\sim 90^\circ$ entre les chaînes consécutives Figure V-1(b).

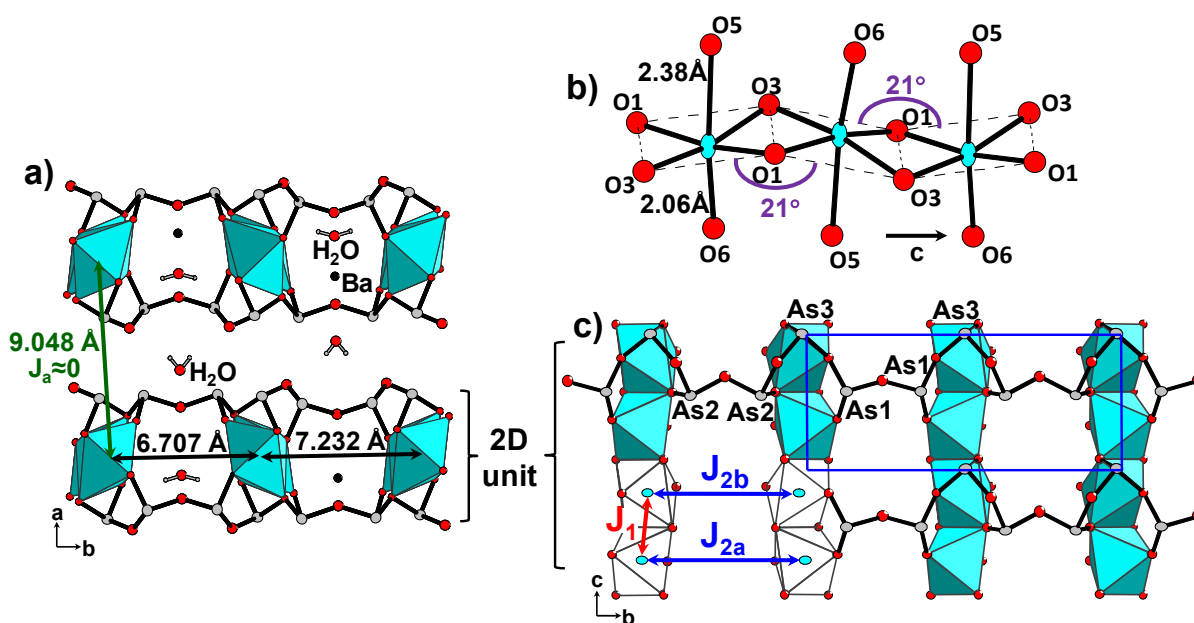


Figure V-1 : structure de $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$, description de a) l'empilement des feuillets $BaCo_2(As_3O_6)_2(H_2O)$, b) des chaînes d'octaèdres CoO_6 et c) des feuillets 2D avec les chemins d'échange.

Ces chaînes sont connectées entre elles par des chaînes infinies de tétraèdres $EAs^{III}O_3$ partageant un sommet, où E représente le doublet non liant de l'As. Ces chaînes en zig-zag le long de l'axe b possèdent trois atomes d'As indépendants, arrangés selon la séquence (O-As1-O-As3-O-As2-O-As2-O-As3-). Les fragments As_1O_5 et As_2O_5 jouent le rôle de séparateurs entre les chaînes de Co^{2+} tandis que les groupements As_3O_3 sont situés sur les sommets de ces chaînes comme décrit Figure V-1(c). Cette connectivité, de part et d'autre des octaèdres, force l'inclinaison ($\sim 90^\circ$) entre deux chaînes adjacentes pour rapprocher ou éloigner les sommets apicaux lorsqu'ils sont respectivement liés par As_1O_5 ou As_2O_5 . Une multitude de topologies peut être adoptée par des arrangements de groupements AsO_3 liés par un sommet, comme répertorié dans ¹⁶⁴. Par exemple, des dimères As_2O_5 ont déjà été mis en évidence dans $Pb_8OCl_6(As_2O_5)_2$ ¹⁶⁶, tandis que le composé $M_4(As_2O_5)_2(As_4O_8)$ ($M=Nd, Sm$) ¹⁶⁷ possède des couronnes de tétramères. Les chaînes infinies $\infty[AsO_2]$ (autrement appelées *catena-arsenites* dans la littérature) restent relativement rares même si elles ont déjà été mises en évidence dans l'oxyde de base $NaAsO_2$ ¹⁶⁸, le minérale $ZnAs_2O_4$ ¹⁶⁹, le composé hybride $(H_3NCH_2CH_2NH_3)_{0.5}[AsO_2]$ ¹⁶⁸ ou le composé plus complexe $(As_2O_4)(PO)(OH)$ ¹⁷⁰. Cependant, à notre connaissance, notre composé est le premier exemple dans lequel ce type de chaînes joue le rôle de séparateur entre des unités magnétiques. Les distances inter-chaînes

associées (6.71Å and 7.23Å) sont suffisamment longues pour conduire à une déconnexion magnétique étant donné un couplage d'échange J faible. Finalement, l'espace inter-chaînes résultant est occupé par des atomes de Ba^{2+} et la moitié des molécules d'eau du composé qui forment des liaisons hydrogènes avec O3 ($d_{H_2-O_3}=2.001\text{Å}$) (Figure V-1(a)). L'autre moitié des molécules d'eau sépare les feuillets le long de l'axe a , conduisant à une distance Co-Co 9.05Å suffisante pour négliger les interactions magnétiques, spécialement en l'absence de chemin d'échange : aucun recouvrement d'orbital Co-(O)_n-Co n'apparaît possible en suivant les distances interatomiques.

V.1.4 Caractérisation magnétique

Toutes les mesures présentées dans cette étude ont été réalisées sur un échantillon de poudre de $BaCo_2(As_3O_6)_2.(H_2O)_2$ alignée via un gel polymère figeant l'orientation des cristallites en dessous de 30°C. L'alignement suivant l'axe facile a été réalisé sous un champ magnétique de 7T (MPMS SQUID-VSM, Silviu Colis, IPCMS Strasbourg). La Figure V-2(a) représente les courbes $\chi(T)$ et $\chi^{-1}(T)$ (courbes ZFC/FC à 1kOe). Aucune différence notable n'apparaît entre les courbes ZFC/FC. Entre 50 et 300K, la courbe $\chi^{-1}(T)$ linéaire a été modélisée par la loi de Curie-Weiss. Cela a permis d'extraire les paramètres : $\mu_{\text{eff}} = 7.30\mu_B/\text{f.u.}$ ($5.16 \mu_B/\text{Co}^{\text{II}}$) et $\theta_{\text{CW}} = 21.4 \text{ K}$. Il faut noter qu'étant donné le caractère magnétique 1D du composé qui sera mis en évidence par la suite, la loi de Curie-Weiss, qui est valide dans l'approximation du champ moyen, n'est pas appropriée mais donne des résultats approximatifs. De plus, étant donné que les mesures sont faites sur un échantillon « aligné », les valeurs extraites sont relatives à la direction de l'axe facile d'aimantation. Comparée à la valeur associée à la contribution du spin seul ($\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_B/\text{Co}^{\text{II}}$, $S=3/2$, $g=2$), la valeur expérimentale de μ_{eff} indique encore une fois une contribution orbitale importante, attendue pour le Co^{2+} . La constante de Weiss positive indique la présence de couplages FM prédominants, sûrement le long des chaînes. En effet, en s'appuyant sur les règles de Kanamori-Goodenough, avec un chemin de SE associé à $d(\text{Co-Co})\sim 3.02 \text{ Å}$ et un angle Co-O-Co $\sim 93^\circ$, les couplages dans la chaîne sont attendus fortement FM. Cela s'appuie aussi sur les résultats expérimentaux (affinement des structures magnétiques à partir des data de PND) qui ont été validés dans $BaCoAs_2O_7$ ²⁰ (voir chapitre IV) et BiCoPO_5 ¹⁴⁹ un couplage FM entre des octaèdres Co^{2+}O_6 liés par une arête. La courbe $\chi(T)$ à 1kOe au-dessus de $T=10\text{K}$, peut être modélisée en utilisant le modèle de chaîne 1D de Fisher ($S=3/2$, $H=-JS_iS_j$) détaillé dans la

référence¹⁷¹ et qui a déjà été utilisé dans des cas similaires¹⁷². Cela a donné : $J_{Fischer}=15.8(8)$ K et $g=2.32(6)$ (facteur d'accord $R=3.2\%$), la modélisation associée est représentée sur la Figure V-2(a). Des valeurs similaires ont été obtenues à 200Oe. Reprécisons que le fait de travailler avec un échantillon aligné minimise l'influence des échanges perpendiculaires. En utilisant l'expression de la température de Curie-Weiss dans le cadre de l'approximation du champ moyen (MF pour Mean Field), $\theta_{CW}=zJS(S+1)/3k_B$ où z est le nombre de Co voisins le long de la chaîne (ici $z=2$), on obtient $J_{MF}\sim 8.6$ K pour $S=3/2$. Les différentes valeurs calculées sont en relativement bon accord.

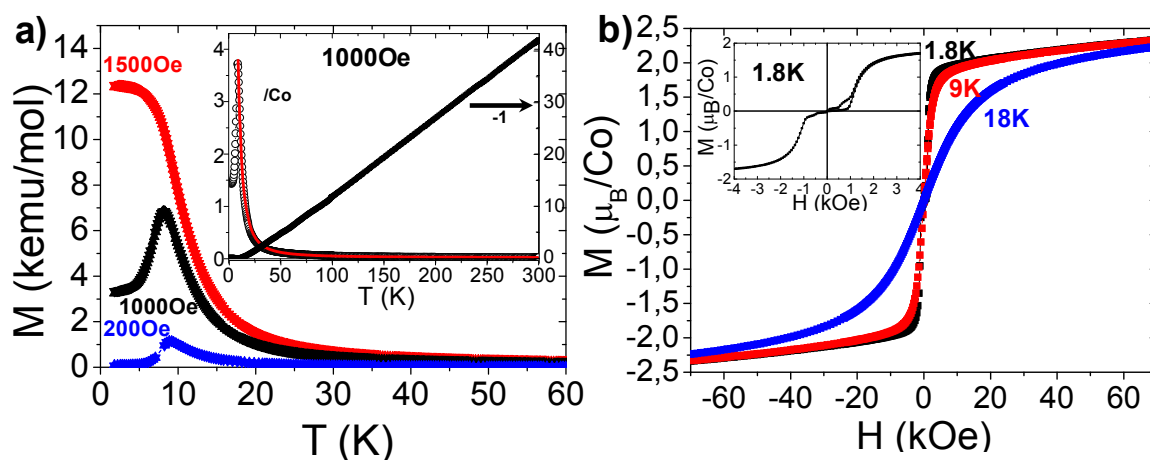


Figure V-2 : Mesures magnétiques de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$: a) dépendance en température de la susceptibilité magnétique mesurée à 200, 1000 et 1500 Oe avec dans l'encadré l'inverse correspondant et le fit de la susceptibilité molaire (1000 Oe). b) Aimantation en fonction du champ à 2 K, 9 K et 18 K avec dans l'encadré un zoom sur les faibles champs à 1.8K.

Au refroidissement, un pic large apparaît à $T \sim 9$ K (9.19 K d'après les mesures ac à H_{DC} nul), le comportement de $\chi(T)$ dépend fortement du champ magnétique externe appliqué comme en témoigne la Figure V-2(a). En dessous de 0.1T, ce pic peut être associé à une mise en ordre 3D AFM, même si la largeur du pic laisse à penser à la mise en place progressive de corrélations à courte distance. Sous un champ magnétique plus élevé, le comportement évolue vers un système FM aligné, ce qui signe une transition métamagnétique survenant autour de 0,1 T attendue en présence de chaînes magnétiques déconnectées susceptibles de subir des transitions de type spin-flip (retournement abrupte d'un spin pour s'aligner avec le second sous un champ externe). Ce résultat est conforté par l'allure des courbes $M(H)$ à 1.8 K (Figure V-2(b)). Ces dernières mettent en évidence une évolution abrupte de l'aimantation à 0.11 T, au-dessus duquel la valeur maximale du moment $M_{\max}=4.65 \mu_B/\text{f.u}$ (à 5 T) est rapidement atteinte. On peut remarquer l'irréversibilité associée à la branche de première aimantation (voir encadré Figure V-2(b)) associée à une réorientation mineure des grains ou/et à un

mouvement des parois de domaines. Etant donnée cette courbe $M(H)$ particulière associée à des chaînes de Co^{2+} , le retournement des moments des chaînes à 0.1 T et -0.1 T peut être évoqué avec l'hypothèse de chaînes de type Ising. La Figure V-2(b) représente les courbes $M(H)$ à 1.8 K, 9 K et 18 K. Une évolution similaire mais moins abrupte est visible sur la courbe $M(H)$ à 9 K (au-dessus de la mise en ordre), ce qui suggère un effet de blocage des couplages inter-chaînes AFM moins importants. Ce phénomène est très similaire à ce qui a été observé pour deux composés en chaînes métamagnétiques, l'un formé de chaînes nitronyl nitroxyde- Tb^{III} ¹⁷³, l'autre comportant des chaînes de Co^{II} associées à des ponts mixtes azide-carboxylate.¹¹⁸ Ils combinent tous deux une mise en ordre 3D AFM et de la dynamique lente des moments.

Pour comprendre pleinement ce phénomène induit par le champ, les courbes $M(H)$ et $\chi(T)$ ont été combinées pour suivre l'évolution du champ critique H_c au sein du diagramme de phase magnétique (T, H). Dans la Figure V-3, le champ caractéristique H_c est estimé à 1100 Oe à 1.8 K. Il décroît continuellement à plus haute température pour disparaître à 10 K. Cette allure de $H_c(T)$ est typique d'une transition paramagnétique (PM) \rightarrow antiferromagnétique (AFM) pouvant avoir lieu dans certains matériaux métamagnétiques de type SCM.¹⁷⁴

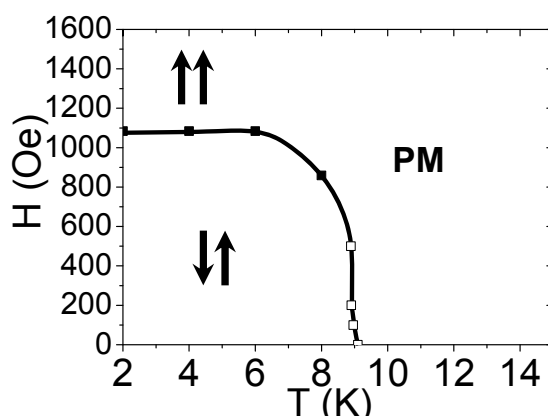


Figure V-3 : diagramme de phase magnétique de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$: ■ issu de $M(H)$ et □ issu de $\chi(T)$.

V.1.5 Estimation des échanges magnétiques mis en jeu

Dans le but de quantifier les échanges magnétiques au sein du composé, des calculs DFT dans l'approximation GGA+U ont été réalisés. Nous avons choisi l'énergie de coupure des ondes planes de 400 eV, un critère de convergence de l'énergie de 10^{-6} et 50 points k dans la zone irréductible de Brillouin. Etant donnée la très forte déconnexion (Co-Co=8.93Å)

entre les unités $(\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon l'axe a , le chemin d'échange hypothétique associé correspond à $\text{Co-O-O}_{\text{As}}\text{-OH}_2\text{-O}_{\text{As}}\text{-O-Co}$ avec $d(\text{O}_{\text{As}}\text{-OH}_2)=3.3\text{\AA}$. Cette distance étant bien supérieure à la somme des rayons de Van-der Waals, J_a sera considéré nul. Cependant, on peut supposer une interaction magnétique de type dipôle-dipôle prédominante entre les feuillets. Cette éventualité sera discutée plus tard.

Dans les feuillets, sur la base des distances Co-Co les plus courtes, nous avons considéré deux paramètres d'échange : J_1 l'interaction entre plus proches voisins dans la chaîne et J_2 l'interaction inter-chaînes entre deux Co consécutifs selon l'axe b . Le paramètre d'échange J_1 correspond à une combinaison entre de l'échange direct Co-Co et du SSE Co-O-Co, comme décrit dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : détails des chemins d'échanges dans $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

	dCo-Co (Å)	dCo-O (Å)	dO-O (Å)	dCo-O (Å)	J value at U=3eV (K)
J_1	3.0194(2)	2.0903(7) 2.0582(7)		2.0568(7) 2.0441(7)	7.6
J_{NNN}		2.0568(7)	3.0622(3)	2.0582(7)	
J_{2a}		2.0568(7) 2.3796(7)	2x2.6138(9) 2x2.6120(9)	2.0568(7) 2.3796(7)	
J_{2b}		2.0903(7) 2.0642(7)	2x2.6138(9) 2x2.6718(1)	2.0903(7) 2.0642(7)	-0.2

L'interaction avec les atomes de Co, deuxièmes voisins (J_{NNN} pour Next Nearest Neighbor) le long de la chaîne, a été négligée car elle est généralement faible lors d'une connectivité par partage d'arrête, comme cela a été vérifié pour $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ dans le chapitre III. Pour J_2 , la situation est plus compliquée car deux distances Co-Co existent (J_{2a} , J_{2b}) mais les chemins sont tous deux associés au recouvrement orbitalaire avec trois oxygènes intermédiaires (Co-O-O-O-Co) (voir Tableau V-3). J_{2a} et J_{2b} ont donc été approximés égaux et sont attendus beaucoup plus faibles que J_1 . Les énergies de trois configurations magnétiques indépendantes ont été calculées (GGA+U) pour extraire les valeurs de J_1 et J_2 . Ces dernières sont décrites Figure V-4, elles sont toutes associées à la maille cristalline de base.

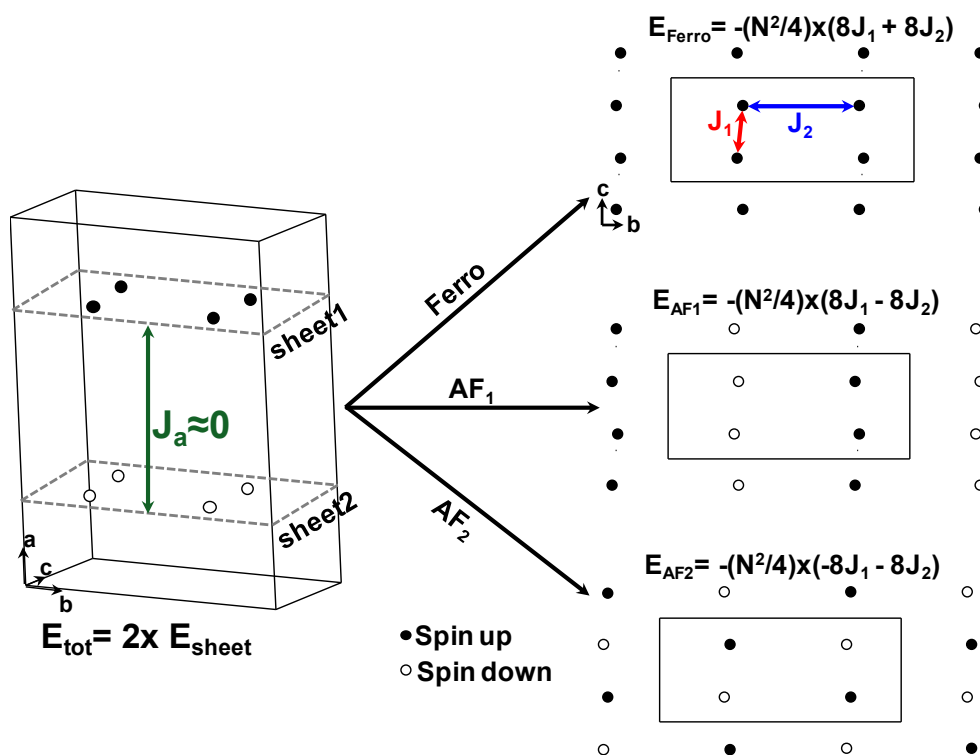


Figure V-4 : énergies des configurations magnétiques calculées pour extraire les valeurs de J_1 et J_2 .

Pour les calculs, nous avons choisi $U=3\text{eV}$, dans le domaine utilisé pour ce type de composé avec des cations Co^{II} .^{150,151} Comme attendu, le résultat des calculs (voir tableau Tableau V-3) met en évidence des interactions FM fortes le long des chaînes ($J_1 = 7.6\text{K}$) et des interactions AFM faibles entre les chaînes ($J_2 = -0.2\text{K}$). Ces valeurs sont plus faibles que celles précédemment extraites des mesures expérimentales $J_{\text{Fischer}} = 15.8(8)\text{K}$ et $J_{\text{MF}} \sim 8.6\text{K}$. On peut expliquer cela par le fait que les valeurs calculées par DFT rendent compte de l'ensemble des contributions J_x, J_y, J_z (AFM et FM) en rapport avec l'anisotropie magnétique locale, alors que seul la contribution FM le long de l'axe facile d'aimantation est jaugée lors des mesures sur des échantillons orientés. Ainsi, les valeurs de $J_{\text{Fischer}} = 15.8(8)\text{K}$ et $J_{\text{MF}} \sim 8.6\text{K}$ extraites de nos mesures sont surestimées.

Etant donnée la présence de chaînes fortement FM, il est fort probable que les couplages AFM inter-chaînes le long des axes a et b soient assistés par des interactions magnétiques de type dipôle-dipôle, comme décrit dans la Figure V-5. L'ordre magnétique qui en découle respecte la maille cristalline car la périodicité de cette dernière, selon les axes a et b , inclut deux chaînes. Cependant, cet ordre AFM, étant donnée la faiblesse des couplages inter-chaînes, n'est pas stable lors de l'application d'un champ magnétique externe.

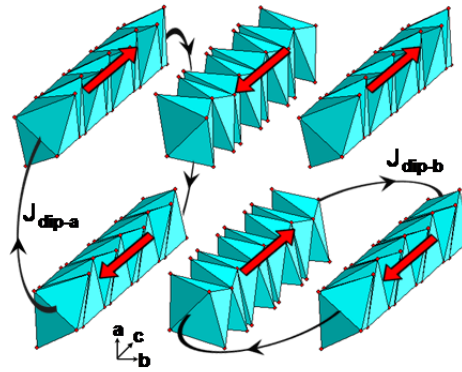


Figure V-5 : description des échanges dipolaires induisant la mise en ordre AFM selon les axes a et b .

V.1.6 Scénario métamagnétique plausible

Dans le contexte d'un magnétisme uniaxial favorisé par le caractère Ising des chaînes qui sera démontré par la suite, la transition métamagnétique peut être associée à un passage d'une configuration AFM à FM-alignée entre les chaînes (voir Figure V-6). Cette transition est supportée par des considérations énergétiques car l'énergie associée à l'amplitude du champ magnétique critique $0.11\text{T} \approx 0.22\text{K}$ (à 1 Tesla : $3\mu_{\text{B}}H \# 0.174\text{ meV} \# 2.01\text{ K}$) est en bon accord avec la valeur de J_2 , -0.2K à dépasser. En ce qui concerne les couplages entre les unités 2D, dans l'état AFM ($H=0$), ils sont très certainement le fruit de faibles interactions dipolaires qui favorisent un ordre AFM entre les chaînes le long de l'empilement suivant l'axe a . Ces interactions étant attendues très faibles ($J_{\text{dip}} < J_2$, validé par la suite), l'ordre est facilement « brisé » par l'application d'un champ magnétique externe inférieur ou égal à H_c . La transition méta-magnétique peut donc raisonnablement être associée à un passage d'une configuration AFM à FM-alignée entre les unités 2D et entre les chaînes au sein de ces mêmes unités. Ce scénario est décrit Figure V-6. Toutefois, nous ne pouvons pas statuer sur le caractère concomitant du découplage dans les plans et entre les plans.

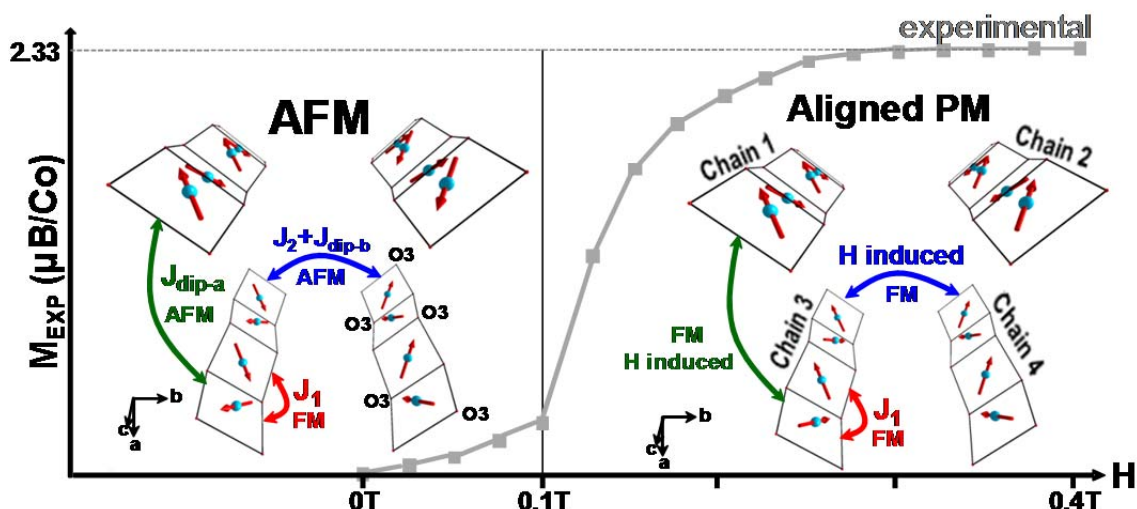


Figure V-6 : modèle de transition métamagnétique avec description de l'ordre AFM (gauche) et de la configuration alignée (droite) en accord avec l'évolution de $M(H)$ donnée en arrière-plan. Seuls les plans équatoriaux des octaédres sont représentés pour plus de clarté.

A 14T, l'aimantation sature à la valeur $M_{\max}=2.33 \mu_B/\text{Co}^{\text{II}}$, ce qui est plus faible que la valeur attendue pour des ions $S=3/2$ possédant une forte contribution orbitale, dans le cas d'une configuration de spins alignés FM. Dans le chapitre précédent, pour le composé BaCoP_2O_7 qui possède un moment effectif quasi-identique ($\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_B/\text{Co}$), nous avons obtenu une aimantation maximale de $3.35 \mu_B/\text{Co}$ à 2K et 14T en bon accord avec la valeur affinée par PND de $3.7 \mu_B/\text{Co}$. Quantitativement, dans le composé $(\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M_{\max} représente $\sim 70\%$ ($=2.33/3.35$) de la saturation attendue M_s . Nous allons montrer l'influence du champ cristallin local sur l'orientation relative des moments magnétiques sur la valeur observée.

L'orientation des moments est fortement dépendante de la géométrie locale dans le cas d'ions anisotropes, comme récemment démontré par des résultats de mécanique quantique pour $\infty[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $[\text{L}=4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CPO}_3\text{H}_2)_2]$.¹⁷⁵ En résumé, dans ce travail, il a été montré que, dans les chaînes en zigzag de Co^{II} concernées, le moment orbital non bloqué et le champ cristallin axial fort sont responsables de l'orientation du spin qui suit l'anisotropie locale et le recouvrement orbitalaire dans le champ cristallin. Dans la topologie en chaîne concernée, les spins sont inclinés d'un Co^{II} à l'autre, en respectant la symétrie locale, ce qui donne lieu à une structure AFM cantée associée à une aimantation non nulle. Dans ce cas, la décomposition de l'échange effectif J_{eff} en des composantes FM et AFM, selon les 3 axes locaux, a été exprimée de manière analytique ce qui a permis de valider le canting observé.

Partant de ce résultat et prenant en compte la géométrie octaédrique du composé étudié ($\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), une distorsion quadratique similaire à celle présente dans $\infty[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{175}$ est attendue avec, dans notre cas, une distorsion quadratique associée à la direction O5-Co-O6, (voir Figure V-1(c)). On attend une orientation des moments dirigée par la symétrie locale pour l'ensemble des ions Co^{II} de la chaîne. Comme le montre la Figure V-7, l'hypothèse de spins alignés selon les directions Co-O5 ou Co-O6 ne peut être retenue car elle conduirait à un moment résultant nul au sein d'une chaîne. Le scénario le plus probable implique des spins alignés dans le plan basal avec, comme direction privilégiée, les axes O1-Co-O1 ou O3-Co-O3, mais toute autre direction dans le plan basal reste plausible. Dans le cas O1-Co-O1, représenté Figure V-7, l'inclinaison des spins le long des chaînes implique deux composantes d'échange : FM le long de l'axe local x et AFM le long de l'axe local y. Elles contribuent à l'échange effectif FM entre deux Co voisins $J_1 (= J_{\text{eff}})$, comme validé précédemment à travers la référence ¹⁷⁵.

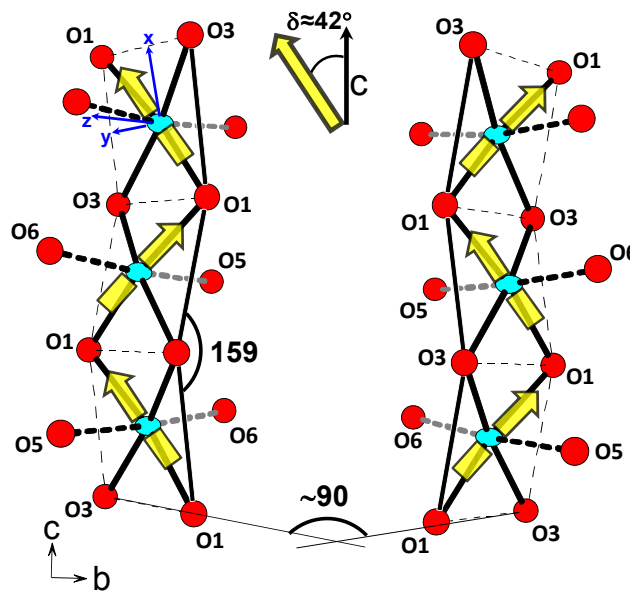


Figure V-7 : orientation des moments magnétiques dans les feuillets $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

Suivant notre hypothèse de spins selon la diagonale O1-O1 des octaèdres, on peut estimer le moment magnétique résultant à la fois de l'état AFM (FM intra-chaîne, AFM inter chaînes selon b et a) et de l'état FM-aligné (FM intra-chaîne, FM inter-chaînes). La valeur métrique de O1-O1 a été considérée comme une unité de spin magnétique : $\vec{S}_i = \overline{\text{O1}} - \underline{\text{O1}} = 0.083\vec{a} + 0.1734\vec{b} + 0.5\vec{c}$, $|\vec{S}_i| = \sqrt{(0.083 * a)^2 + (0.1734 * b)^2 + (0.5 * c)^2}$. Ensuite, la somme des contributions magnétiques (moyenne sur les 8 vecteurs O1-O1 dans la maille) a conduit à : $\sum \vec{S}_i = 0\vec{a} + 0\vec{b} + 0\vec{c}$, dans le cas AFM et $\sum \vec{S}_i = 0\vec{a} + 0\vec{b} + 0.5\vec{c}$, dans le cas FM. Un

vecteur moyen $|\overline{S_{FM}}| = 0.734 |\overline{S_I}|$ a été trouvé, très proche de 70% de M_{\max} observé expérimentalement. Si $\overline{S_I} = \overline{O3 - O3}$ (autre diagonale de l'octaèdre), on trouve $|\overline{S_{FM}}| = 0.726 |\overline{S_I}|$, tout autant plausible. Ce scénario a aussi été validé par le calcul de l'énergie dipolaire en considérant une configuration FM dans la chaîne et AFM entre les chaînes (selon a et b) et des moments parallèles à l'axe a , b ou c . Le principe de calcul est identique à celui utilisé dans la section III.2.2.ii. Toutes les interactions entre spins distants de moins 400 Å ont été sommées. Nous avons obtenu une énergie de stabilisation (négative) pour des moments parallèles à c $E_{//c} = -0.16$ meV/f.u. et déstabilisante (positive) pour des moments perpendiculaires $E_{//a} = 0.07$ et $E_{//b} = 0.09$ meV/f.u. La comparaison en énergie entre une configuration FM ou AFM entre les chaînes (moments alignés avec c) indique que l'arrangement AFM est inférieur en énergie ($\Delta = 0,23$ meV/FU), confirmant ainsi notre mise en ordre.

Finalement, en associant l'ordre 3D AFM à la configuration proposée (FM intra-chaîne, AFM inter-chaînes selon b et a) et représentée Figure V-6, il est possible de vérifier que l'ordre magnétique correspondant est autorisé par la théorie des groupes. En considérant les huit ions Co^{II} (site 8d) de la maille disposés dans quatre chaînes indépendantes (deux Co^{II} par chaîne), l'alignement AFM selon les axes a et b est associé à un vecteur de propagation magnétique $k = (0,0,0)$. Autrement dit, l'ordre AFM conserve la périodicité cristalline. En utilisant le logiciel BasIrep¹⁷⁶, la représentation magnétique globale a été réduite en huit représentations irréductibles, chacune de dimension une :

$$\Gamma = 3\Gamma_1^{(1)} + 3\Gamma_2^{(1)} + 3\Gamma_3^{(1)} + 3\Gamma_4^{(1)} + 3\Gamma_5^{(1)} + 3\Gamma_6^{(1)} + 3\Gamma_7^{(1)} + 3\Gamma_8^{(1)}$$

Le modèle magnétique proposé pour l'ordre AFM est compatible avec la représentation irréductible Γ_3 décrite dans le Tableau V-4. Cette symétrie magnétique correspond au groupe de Shubnikov $Pn'm'a$.

Tableau V-4 : Description de la représentation magnétique irréductible Γ_3 compatible avec l'ordre AFM proposé dans le texte. La numérotation utilisée correspond à celle décrite Figure V-6.

		Γ_3							
		Co1	Co2	Co3	Co4	Co5	Co6	Co7	Co8
		x, y, z	$\frac{1}{2}-x, -y, z+\frac{1}{2}$	$x, \frac{1}{2}-y, z$	$\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z$	$-x, -y, -z$	$x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$	$-x, y+\frac{1}{2}, -z$
Mx		+	-	-	+	+	-	-	+
My		+	-	+	-	+	-	+	-
Mz		+	+	-	-	-	-	+	+
		Chain 1		Chain 2		Chain 3		Chain 4	
		Layer 1				Layer 2			

V.1.7 Validation du caractère 1D Ising

Le caractère magnétique typiquement « 1D » de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été vérifié par l'étude de la longueur de corrélation ξ . Cette dernière est proportionnelle au produit χT à champ magnétique dc nul dans tous les cas 1D classiques. Dans le cas de chaînes ferromagnétiques de type Ising, la susceptibilité magnétique est associée à une divergence exponentielle de la longueur de corrélation $\xi \propto \chi T = C \exp(\Delta_\xi / T)$, où Δ_ξ est l'énergie d'échange nécessaire à la création de domaines le long des chaînes.^{177,178} Cependant, dans le cas de spins non colinéaires, la longueur de corrélation accessible expérimentalement est relative à la composante des moments non nulle, comme détaillé dans la référence¹⁷⁹. Dans notre cas, l'axe non compensé et l'axe des chaînes coïncident tous deux avec l'axe c . La courbe $\ln(\chi' T)$ vs $1/T$ a été tracée Figure V-8(a) avec χ' la susceptibilité magnétique à $H_{ac}=2.5\text{Oe}$ avec une fréquence ac de 1Hz et un champ dc nul. Cela met en évidence un domaine linéaire entre 10 et 48 K, conduisant à $C=3.3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ et $\Delta_\xi/k_b = 23.4 \text{ K}$.

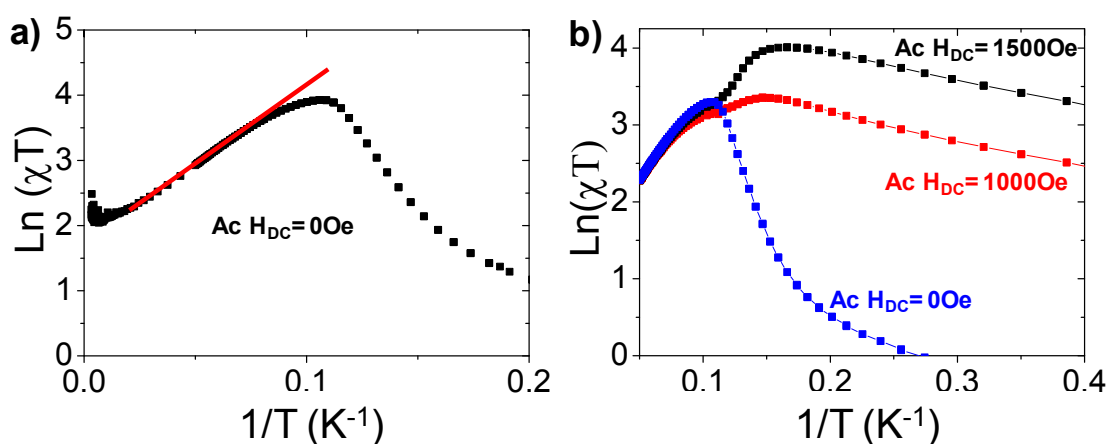


Figure V-8 : mesure d'aimantation ac avec a) la courbe $\ln(\chi T)$ vs. $1/T$ à $H_{DC} = 0\text{Oe}$, la ligne rouge représente une modélisation linéaire et b) dépendance de $\ln(\chi T)$ vs. $1/T$ avec H_{DC} .

Dans le cas limite d'Ising attendu, l'énergie Δ_ξ correspond à $\Delta_\xi = 2J \cdot S^2 \cdot \cos\delta$ (avec $\hat{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$), où δ représente l'angle entre le spin et l'axe facile c , $\delta \sim 42^\circ$ (voir Figure V-7).¹⁷⁹ Pour $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, en considérant $S=3/2$ ($\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$) et $J_1=7.6\text{K}$ issu des calculs DFT, Δ_ξ est calculé égal à 25.3K en bon accord avec la valeur expérimentale (23.4K). On confirme ainsi le caractère 1D Ising. On peut noter que l'énergie Δ_ξ est comparable à celle obtenue dans le cas de chaînes Ising métamagnétiques de Co^{II} associées à des ponts mixtes azide-carboxylate ($\Delta_\xi/k_b = 38.9\text{K}$), avec cette fois des spins colinéaires.¹¹⁸

Les tracés d'Arrhenius à plus basse température donnent aussi beaucoup d'informations quant à la nature magnétique du système, en terme d'échanges inter-chaînes. Pour exemple, la comparaison des courbes $\ln(\chi T)$ vs. T^{-1} de deux composés possédant des chaînes de motif $[-Mn^{III}-ON-Ni^{II}-NO-]$, a permis de distinguer entre un régime SCM de taille restreinte (finite size regime) et un ordre AFM entre des SCM.¹⁷⁴ L'un se comporte comme un composé paramagnétique avec une saturation de la courbe alors que le second possède un ordre 3D AFM entre des chaînes FM, traduit par une chute de $\ln(\chi T)$ vs. T^{-1} . Une décroissance similaire a été observée pour le composé métamagnétique formé de chaînes Ising de Co^{II} associées à des ponts mixtes azide-carboxylate.¹¹⁸ Comme représenté dans la Figure V-8(b), pour notre composé, dans le domaine basse température, $\ln(\chi T)$ vs. T^{-1} varie en fonction du champ magnétique H_{dc} . En dessous de T_N , cela reflète assez bien le diagramme de phase déduit précédemment (Figure V-3) car l'application du champ magnétique (H_{DC}) implique le changement d'une décroissance marquée de χT (ordre AFM à champ nul) à une augmentation (spins alignés) en fonction de T^{-1} .

V.1.8 Dynamique magnétique

Pour aller plus loin dans la caractérisation magnétique de $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$ et valider le comportement de type SCM sous champ magnétique, des mesures de susceptibilité ac en fonction de la température ont été réalisées avec un champ magnétique dc nul (ordre AFM), de 1000 (zone métamagnétique) et 1500 Oe.

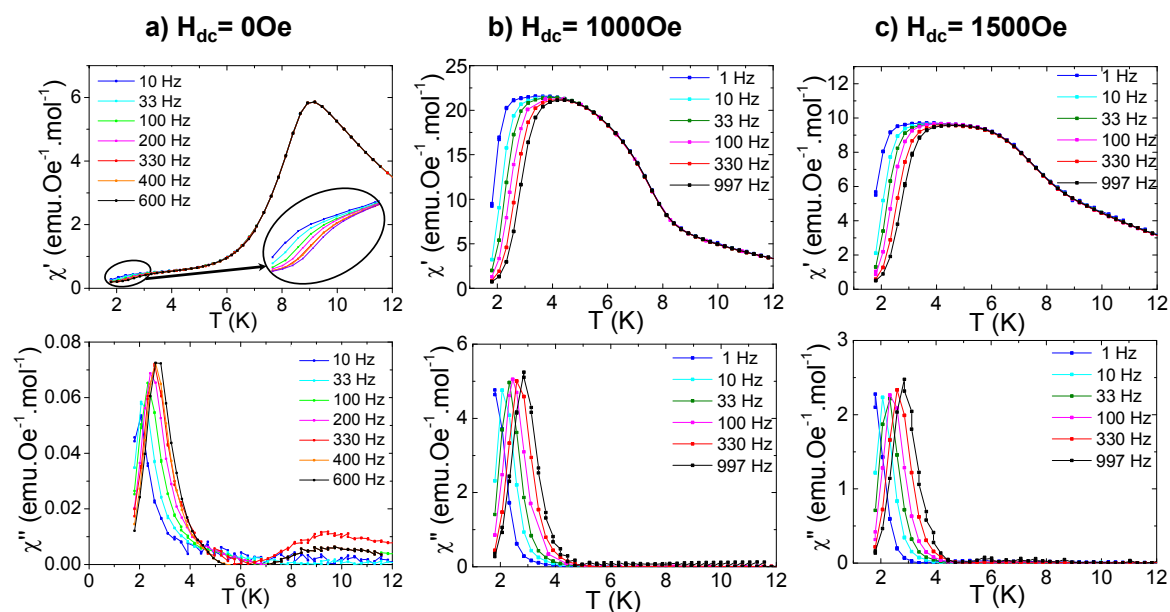


Figure V-9 : susceptibilité magnétique ac de $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$ mesurée à différentes fréquences avec un champ magnétique ac de 2.5 Oe et un champ magnétique dc de a) 0 Oe, b) 1000 Oe et c) 1500 Oe.

Sans champ magnétique Figure V-9(a), la composante en phase χ' , possède un maximum à 9.2 K indépendant de la fréquence alors que χ'' reste quasi nulle à cette température. Ce comportement est typique d'un composé antiferromagnétique. Le faible pic associé à χ'' montre une évolution erratique et sera ignoré car très faible dans le domaine AFM ($T < T_N$ et $H = 0$ Oe). Aux alentours de 2-3 K, χ' varie faiblement avec la fréquence alors que $\chi''(T)$ montre un pic prononcé qui lui évolue avec la fréquence. Ce comportement indique des effets de relaxation lents, caractéristiques des SCM.¹⁸⁰⁻¹⁸² Sous l'effet du champ magnétique dc (Figure V-9(b) et (c)), le pic de χ' s'élargit et se déplace vers les basses températures tandis que χ'' reste inchangée, la dynamique intrinsèque des chaînes étant retenue dans l'état aligné. Le paramètre ϕ définit par $\phi = (\Delta T_p / T_p) / \Delta(\log f)$, où T_p est la température du maximum de $\chi''(T)$ pour chaque fréquence, a été utilisé pour estimer la dépendance en fréquence.^{183,184} ϕ a été estimé à 0.13, valeur en dehors du domaine des verres de spins mais caractéristique des composés super-paramagnétiques incluant les SCMs ($0.1 \leq \phi \leq 0.3$)^{160,182}. En d'autres termes, la dynamique de spins lente n'est pas supprimée dans le domaine AFM.

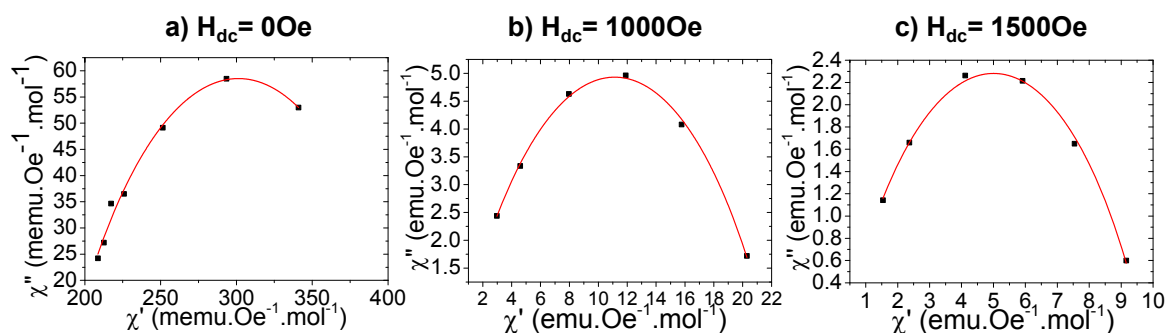


Figure V-10 : courbes $\chi''(f)$ vs $\chi'(f)$ (appelées tracé Cole-Cole) à 2.06 K pour a) 0 Oe et 2.35 K pour b) 1000 Oe et c) 1500 Oe. La ligne rouge correspond à la modélisation par la méthode des moindres carrés en considérant un modèle de Debye.

La Figure V-10(a) représente le tracé de type Cole-Cole, χ'' vs. χ' , à $T=2.05$ K pour $H_{DC}=0$ Oe. Ces courbes donnent des informations sur le processus de relaxation. La forme en demi-cercle indique la présence d'un seul mode de relaxation. Ces courbes ont été modélisées par un modèle de Debye généralisé en utilisant les équations issues de la référence ¹⁸⁴ considérant une distribution de ces processus uniques :

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

où χ_S est la susceptibilité adiabatique et χ_T la susceptibilité isothermale. Ces paramètres sont affinés mais importent peu dans le contexte de cette étude.¹⁸⁵ En revanche, le paramètre α est très important. Il peut prendre une valeur entre 0 et 1 et jauge la largeur de la distribution ($\alpha=1$: distribution de largeur infinie et $\alpha=0$: processus unique idéal). La modélisation donne $\alpha=0.6(1)$ à champ magnétique dc nul, suggérant une distribution relativement large comparée à la valeur $\alpha\sim 0.1$ généralement observée pour des systèmes SCM typiques.^{186,187} Cette grande distribution de temps de relaxation (via un processus unique) est cohérente avec la largeur importante des pics observés sur les courbes $\chi(T)$. On peut toutefois noter que des valeurs similaires ont été reportées pour le composé SCM [Co(2,2'-bithiazoline)(N₃)₂].¹⁷²

Dans notre composé, même si l'ordre AFM ne supprime pas la dynamique de spins lente, il semble fortement la perturber. Pour évaluer l'impact du champ magnétique sur le processus de relaxation, nous avons réalisé la même procédure sur les mesures réalisées à $H_{DC} = 1000$ Oe et 1500 Oe (voir Figure V-10(b) et (c)). De même que précédemment, l'allure en

demi-cercle valide encore une fois la présence d'un unique processus de relaxation magnétique. L'affinement conduit à $\alpha=0.88(7)$ et $\alpha=0.66(5)$, respectivement à 1000 Oe et 1500 Oe. Autour du champ magnétique critique (1100 Oe), l'augmentation de la distribution des temps de relaxation est cohérente avec un scénario métamagnétique supprimant l'ordre AFM entre les chaînes et perturbant ainsi le processus de relaxation entre ces mêmes chaînes via le retournement des moments.

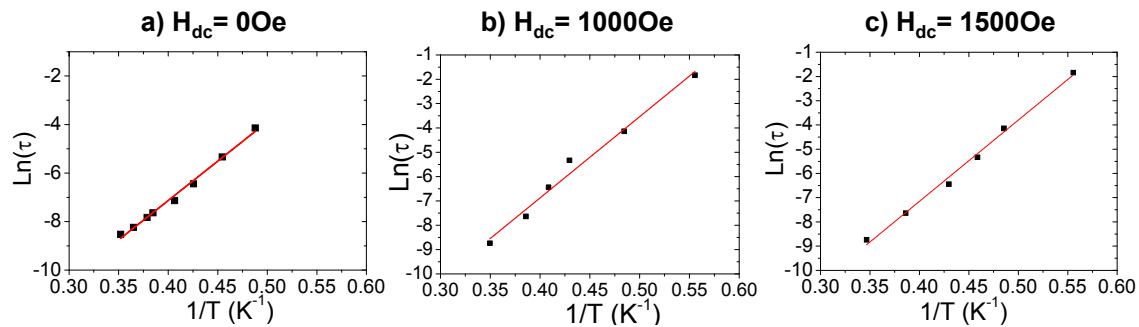


Figure V-11 : tracés d'Arrhenius $\ln(\tau)$ vs $1/T$ avec $\tau=1/(2\nu\pi)$. La droite rouge correspond au la modélisation linéaire à a) $H_{DC}=0$ Oe, b) $H_{DC}=1000$ Oe et c) $H_{DC}=1500$ Oe.

La barrière en énergie (Δ_τ) et le temps de relaxation caractéristique (τ_0) du système ont été obtenus en modélisant l'évolution de la température des maximums en fonction de la fréquence ν avec une loi d'Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(\Delta_\tau/T)$ où $\tau=1/(2\nu\pi)$. Cela conduit à $\tau_0 = 1.83 \times 10^{-9}$ s et $\Delta_\tau = 32.5$ K at $H_{dc} = 0$ (voir Figure V-11(a)), ce qui valide une relaxation thermiquement activée très lente car « chère » en énergie, étant donné l'énergie d'activation élevée. Sous champ magnétique dc, Δ_τ évolue peu contrairement à τ_0 : $\tau_0 = 1.65 \times 10^{-9}$ s et $\Delta_\tau = 33.7$ K à $H_{dc} = 1000$ Oe ; $\tau_0 = 1.15 \times 10^{-9}$ s et $\Delta_\tau = 33.5$ K à $H_{dc} = 1500$ Oe (voir Figure V-11(b) et (c)), ce qui reste tout de même proche des valeurs reportées pour des composés en chaînes de Co^{II} (i.e. $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-10}$ s et $\Delta_\tau = 49.2$ K dans $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{COO})_2]_n$ ¹¹⁸). Contrairement aux résultats reportés pour d'autres composés de type SCM possédant une aimantation non nulle¹⁸⁸, dans notre cas, il semblerait que la transition magnétique induise un élargissement de la distribution en temps de relaxation (effet déjà discuté sur α), alors que le champ magnétique déplace le temps caractéristique vers des valeurs plus faibles. Des observations similaires réalisées dans des systèmes de chaînes couplées AFM ont conduit à conclure que l'ordre AFM imposait un champ magnétique interne qui modifiait la composante SCM.¹¹⁸ Finalement, dans le régime de taille restreinte (finite size regime), la dynamique de Glauber¹¹⁸ pour des chaînes FM Ising prédit $\Delta_\tau = \Delta_\xi$ avec l'augmentation de ξ limitée par des

défauts. Dans notre cas, la différence entre Δ_τ (32.5 K) et Δ_ξ (23.4 K) correspond au fait que le modèle Ising soit un cas limite idéal alors que dans les systèmes réels, le retournement des moments en l'absence d'échange magnétique est activé thermiquement avec une barrière en énergie Δ_a telle que $\Delta_\tau = \Delta_\xi + \Delta_a$.¹⁷⁴ Nous obtenons $\Delta_a = 9.1$ K, très proche des 10 K reporté pour un autre composé en chaînes de Co^{II} possédant aussi un ordre 3 AFM.¹¹⁸

V.1.9 Conclusion

En utilisant l'hydrazine comme agent réducteur en condition hydrothermale, nous avons obtenu le second exemple d'oxyde Co^{II}/As^{III} : BaCo₂(As₃O₆)₂.(H₂O)₂. D'un point de vue chimique, l'obtention de ce composé confirme la possibilité de stabiliser des oxydes aux valences originales, en utilisant nos conditions de synthèse. La structure du composé obtenu ici consiste en un empilement de feuillets BaCo₂(As₃O₆)₂.(H₂O) fortement déconnectés (≈ 9 Å). Ces unités 2D sont formées de chaînes d'octaèdres CoO₆ liés par une arête. Ces chaînes sont reliées par des chaînes infinies de groupements AsO₃ liés par des sommets. C'est la première fois que ce type de chaînes, au demeurant très rares, sert de séparateur entre des unités magnétiques. Ici, elles conduisent à une déconnexion de l'ordre de 7 Å entre les chaînes de Co^{II}. L'étude des propriétés magnétiques a permis de mettre en évidence une transition métamagnétique aux alentours de 0.1 T qui conduit rapidement à une aimantation maximum de l'ordre de 70% de la saturation attendue (spins alignés). Pour expliquer cet écart, nous avons proposé un modèle de transition en nous appuyant sur des considérations géométriques et les valeurs des paramètres d'échanges de spins calculées par DFT. Nous avons démontré que le composé de cette étude remplissait la plupart des critères décrits dans la littérature¹⁵⁷ pour être considéré comme un SCM. En effet, il est formé de chaînes ferromagnétiques isolées de spins « cantés ». Les interactions inter-chaînes sont négligeables, en comparaison des interactions intra-chaînes FM fortes. De plus, le champ cristallin de l'octaèdre favorise une anisotropie uni-axiale forte. Cependant, même si ce composé possède une relaxation de spins très lente et faiblement influencée par la transition métamagnétique, les faibles couplages AFM inter-chaînes empêchent l'apparition d'une aimantation nette à champ magnétique nul. C'est pourquoi, même si ce composé possède la plupart des caractéristiques des SCMs, l'absence d'aimantation spontanée ne permet pas de le classer dans cette catégorie.¹⁸⁹ Cela n'enlève en rien l'originalité de BaCo₂(As₃O₆)₂.(H₂O)₂ qui s'avère être le premier composé purement inorganique possédant une telle dynamique de spins, les SCMs étant généralement des matériaux hybrides organiques/inorganiques. En ce sens des similitudes peuvent être faites avec le composé 1D Ca₃Co₂O₆ formé de chaînes FM

de Co^{II} placés dans un réseau triangulaire frustré. Des mesures d'aimantation ac ont aussi mis en évidence une dynamique de spins lente¹⁹⁰. Cependant, à champ magnétique nul, la dépendance en température de la relaxation de spin montre un croisement entre un régime thermiquement activé (type Arrhenius) au-dessus de 8 K et un régime quantique en dessous de 8 K, cohérent avec l'effet tunnel responsable des plateaux d'aimantation. La différence de comportement entre le composé de notre étude et $Ca_3Co_2O_6$ provient sûrement de la topologie frustrée dans ce dernier.

V.2 Rôle de la paire libre E des groupements $EAsO_3$: cobalt plan carré (CoO_4) stabilisé par une liaison $Co-E$ à deux orbitales-trois électrons dans $BaCoAs_2O_5$.

V.2.1 Introduction

A travers l'exemple du composé inédit $BaCoAs_2O_5$, nous verrons dans cette partie qu'en plus de la propension à former des polyanions « *spacers* » non magnétiques, les groupements $EAsO_3$, via leur paire libre, peuvent créer des architectures originales stabilisées par des interactions atypiques. Les aspects théoriques liés à la formation de la distorsion électronique de type « effet stéréo-actif du doublet non-liant » ont été revus relativement récemment, par rapport au modèle généralement admis proposé par Orgel (voir ref ¹⁹¹), basé sur l'hybridation de niveaux s et p non liants. Ce modèle est maintenant bien établi, du moins pour les oxydes de métaux post-transitions:

- la forte interaction entre les orbitales s du cation et p de l'anion crée des états non-liants associés à une grande contribution du caractère s du cation dans la zone supérieure de la bande de valence.
- l'interaction des niveaux p vide du cation avec les orbitales non-liantes est à l'origine de la densité électronique très asymétrique attribuée à l'effet du doublet non liant.¹⁹²

De tels systèmes à paire libre (notée E) suscitent un fort intérêt car ils concernent un large champ de propriétés physicochimiques: photocatalyseurs avec des transitions optiques impliquant le doublet non-liant en haut de la bande de valence ($BiVO_4$ ¹⁹³, Bi_2WO_6 ¹⁹⁴) multiferroïques basé sur l'inversion de l'asymétrie de coordination de cations à doublet non-liants (les pérovskites $BiMO_3$ ($M=Mn, Fe$)¹⁹⁵), conducteurs transparents à bande incomplète impliquant des états électroniques de type paire libre (SnO et PbO ¹⁹⁶) etc...

La possibilité de transférer les électrons *E* de la paire libre et son caractère électronique asymétrique à un métal voisin par une liaison directe *E*-métal, est relativement familier dans le domaine de la chimie des organo-métalliques, via par exemple des ligands à paire libre de type phosphine EPX_3 , arsine $EAsX_3$ ($X=H$, halogène...).¹⁹⁷ Au contraire, une liaison directe cation-E-cation est rarissime dans les oxydes ou autres composés purement inorganiques. Parmi les exemples les plus fréquents, on trouve certains oxydes de métaux post-transition (Bi, Pb) pour lesquels des arrangements particuliers entre les cations métalliques sont stabilisés par les électrons de la paire libre *E* du site voisin, par exemple des chaînes $-(Bi-E)_n-$ dans la hollandite au bismuth associées à une distance Bi-Bi de 2.9 Å.¹⁹⁸ A notre connaissance, des cas similaires dans le domaine des oxydes de métaux de transition sont rares et concernent principalement les groupements $[EAs^{3+}O_3]$ ^{199,200} avec des distances As-M $\sim 2.3-2.5$ Å. Par exemple, des unités $[E_2Cu^{2+}Cl_2]$ ont été mises en évidence dans $Pb_8Cu(AsO_3)_2O_3Cl_5$ ²⁰¹ alors que dans le minéral *Nanlingite*, les atomes Fe^{2+} forment des octaèdres $[Fe^{2+}E_6]$ entourés de six arsenites As-Fe ~ 2.4 Å.²⁰²

Lors de notre exploration du système chimique Co/As en condition réductrice, nous avons préparé le composé original $BaCo^{2+}(As^{3+}_2O_5)$, qui s'avère être le premier oxyde avec une interaction directe Co-*E*. Les électrons de la paire libre du groupement arsenite stabilisent alors un environnement plan carré ($ECoO_4$), lui aussi original pour le cobalt. Nous allons montrer comment une interaction de type « deux orbitales-trois électrons », impliquant les électrons *E*, stabilise la liaison courte Co-As.

V.2.2 Synthèse

Nous avons mentionné précédemment la possibilité de stabiliser par voie hydrothermale le composé $BaCo^{II}_2(As^{III}_3O_6)_2 \cdot (H_2O)_2$, un très rare exemple d'oxyde contenant les ions Co^{II} et As^{III} , en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur. Le composé $BaCo^{II}As^{III}O_5$ a été obtenu de manière similaire, confirmant ainsi la capacité de l'hydrazine à réduire $As^V \rightarrow As^{III}$. Les précurseurs $BaCO_3$, $Co^{II}Cl_2$ et $As^{III}_2O_3$ en ratio 7:3.5:10.5 mmol ont été dissous dans 10mL d'eau distillée avec 1.6mL d'hydrazine (85%) dans une autoclave en Téflon. Cette dernière a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (200 h). Quelques cristaux bleus, se présentant sous forme d'aiguilles, ont pu être extraits à la main d'une matrice poudre. Il faut mentionner les difficultés de reproductibilité de ces résultats, ces cristaux ayant pu être préparés une unique fois.

V.2.3 Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans l'ensemble des travaux précédents. Les données relatives à cette résolution structurale sont résumées dans le Tableau VI-1

Tableau V-5: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de BaCoAs₂O₅

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaCoAs ₂ O ₅
Molar weight (g/mol)	426,1
Symmetry	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /m
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 7.2151(4)
	b = 5.4504(3)
	c = 7.2816(4)
	$\beta = 104.296(3)$
	$V = 277.48(3) \text{Å}^3$
Z	2
Data Collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107
density calc. (g/cm ³)	5.0983
Color	blue
θ (min-max) (°)	2.89-35.28
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	21.812
T_{\min}/T_{\max}	0.5913/0.7469
R(int) (%)	3.98
Recording reciprocal space	$-11 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 8, -11 \leq l \leq 11$
Number of measured reflections	11009
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$),	1073/1329
Crystal dimensions (μm)	13*8*2
Refinement	
Number of refined parameters	51
Refinement method, program	Least squares on F
Weighting scheme	Unit
$R1(F)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $R1(F^2)$ [all data, %]	2.77/3.29
$wR^2(F^2)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $wR2(F^2)$ [all data, %]	3.71/3.38
GOF	1.65
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	4.02/-2.01

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille suivants : a = 7.2151(4) Å, b = 5.4504(3) Å, c = 7.2816(4) Å, $\beta = 104.296(3)^\circ$ et groupe d'espace P2₁/m avec des facteurs d'accords $R_{\text{obs}} = 2.77\%$ et $wR_{\text{obs}} = 3.71\%$. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés ainsi que les distances sont donnés dans le Tableau V-6. Les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés Tableau V-7.

Tableau V-6 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de BaCoAs₂O₅ ainsi que les distances et le résultat des calculs de BV⁷⁴.

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²).
Ba	2d	0.9229(1)	¼	0.7287(1)	0.010(1)
As1	2d	0.3609(1)	¼	0.5661(1)	0.009(1)
As2	2d	0.3549(1)	¼	0.1093(1)	0.008(1)
Co	2d	0.2863(1)	-¼	0.8180(1)	0.010(1)
O1	2d	0.2496(6)	¼	0.3104(7)	0.013(1)
O2	4d	0.7740(5)	-0.0043(6)	0.0019(4)	0.012(1)
O3	4d	0.2251(5)	0.0051(6)	0.6117(5)	0.013(1)

Distances (Å)						
Atom	Wick	d _{X-As2}	d _{X-O2}	d _{X-O3}	d _{X-O4}	BV
Ba	2d		2x2.844(3)	2x2.860(4)		2.07
			2x2.882(3)	2x2.813(3)	2x2.980(3)	
As1	2d			2x1.736(4)	1.837(5)	3.23
As2	2d		2x1.716(3)		1.808(5)	3.44
Co	2d	2.510(5)	2x2.028(3)	2x2.014(3)		1.67

Tableau V-7 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å²) pour la structure de BaCoAs₂O₅

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba	0.00991(14)	0.00881(14)	0.01161(17)	0	0.00161(16)	0
As1	0.0098(2)	0.0087(2)	0.0083(4)	0	0.0020(3)	0
As2	0.0081(2)	0.0069(2)	0.0079(3)	0	0.0018(3)	0
Co	0.0114(3)	0.0070(3)	0.0114(4)	0	0.0022(4)	0
O1	0.0163(19)	0.0159(18)	0.0062(18)	0	0.003(2)	0
O2	0.0135(14)	0.0076(14)	0.0148(16)	-0.0013(11)	0.0030(13)	-0.0026(11)
O3	0.0164(15)	0.0082(14)	0.0130(15)	-0.0008(12)	0.0023(13)	0.0023(11)

La structure cristalline du composé BaCoAs₂O₅ consiste en un empilement de blocs 2D [(CoAs₂O₅)₂]⁴⁺, empilés le long de l'axe *a*, séparés par des ions Ba²⁺ (voir Figure V-12(a)).

Ces blocs contiennent deux feuillets formés de groupements pyro-arsenides As_2O_5 plans partageant chacun leurs sommets avec un CoO_4 quasi plan carré ($2.014 \text{ \AA} < \text{Co-O} < 2.028 \text{ \AA}$). L'atome de cobalt est déplacé verticalement, hors du plan O_4 , d'une distance de 0.44 \AA . Dans les blocs, les deux feuillets empilés sont séparés d'une distance de $\sim 3.9 \text{ \AA}$, si on se réfère aux positions des atomes d'oxygène. De plus, les 2 feuillets du bloc sont décalés dans le plan (bc), de telle sorte que les groupements CoO_4 (feuillelet 1) sont à l'aplomb des groupements As_2O_3 (feuillelet 2). Cela conduit à une liaison directe Co-As_2 via les électrons de la paire libre E , $d(\text{Co-As}(2)) = 2.51 \text{ \AA}$ (voir Figure V-12(b)). Le sommet opposé est occupé par un atome d'oxygène à travers l'espace inter-blocs qui n'entre pas dans la sphère de coordination du cobalt ($\text{Co-O} = 3.7 \text{ \AA}$). La valence du cobalt est +2. Comme mentionné précédemment, la liaison Co-As n'a jamais été mise en évidence dans des composés purement inorganiques, elle correspondrait à un transfert de charge de type paire libre $\rightarrow d$ (métal), avec un recouvrement de type σ donneur, associé à un caractère très liant si on considère la distance courte Co-As de 2.5 \AA .²⁰³

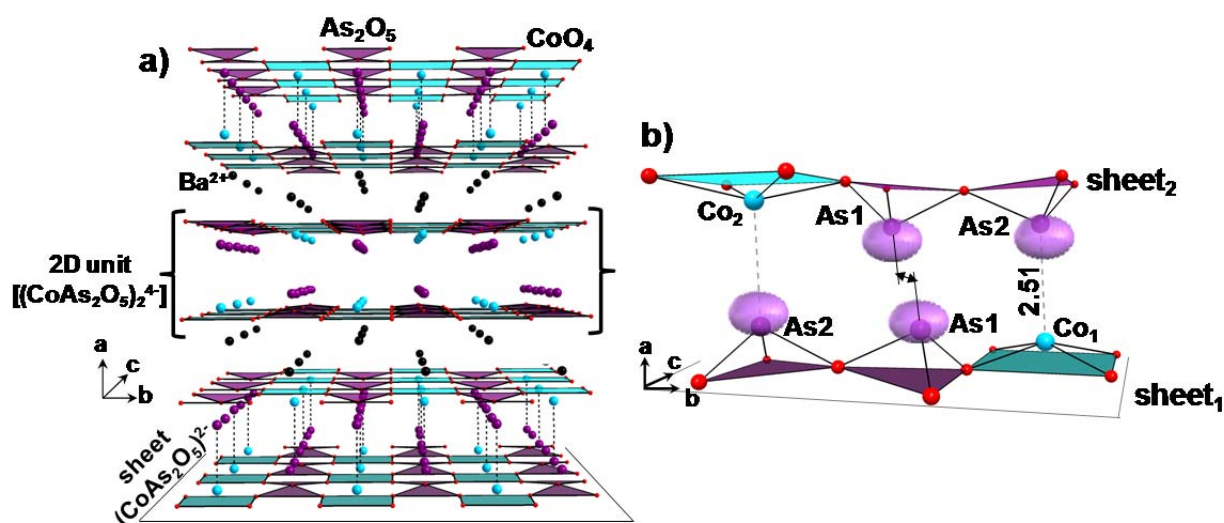


Figure V-12 : structure de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$ avec a) la description de l'empilement des blocs 2D et b) la description de l'empilement des feuillets au sein de ces blocs.

V.2.4 Mise en évidence de la liaison Co-EAs^{3+}

La comparaison entre le diagramme d'orbitales moléculaires, calculé par la méthode Hückel étendue, en considérant soit un groupement CoO_4 isolé, soit un fragment (O_3AsE) - (CoO_4) isolé, donne une idée précise du processus de liaison. Les 6 orbitales moléculaires

mettant en jeu les niveaux d du cobalt sont représentées sur la Figure V-13. Dans ces 6 niveaux on remarque la création des orbitales (z^2-E) liante (la plus basse) et anti-liante (la plus haute). On peut également noter que les orbitales xz et yz sont combinées en 2 orbitales $dxz+yz$ et $dxz-yz$.

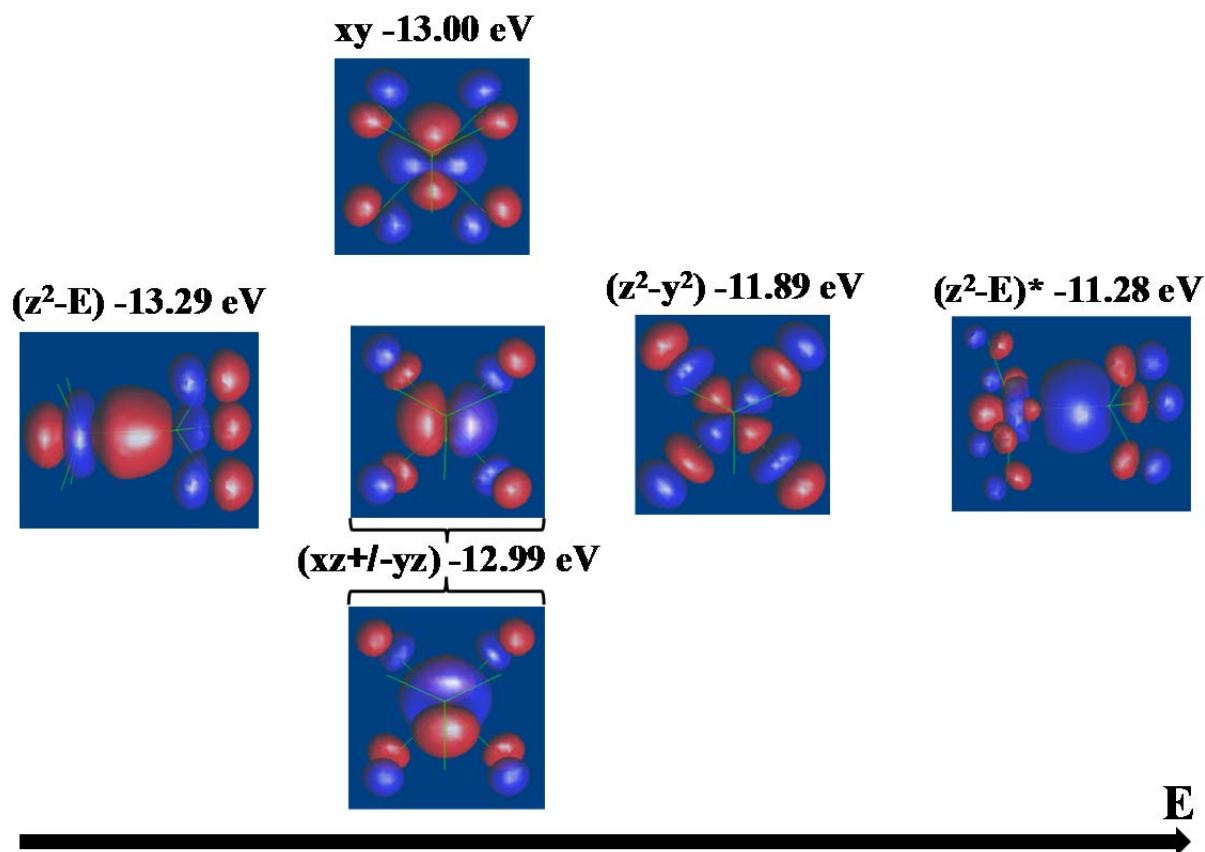


Figure V-13 : 6 orbitales moléculaires mettant en jeu les niveaux d du cobalt dans $\text{CoO}_4\text{-AsO}_3$

En l'absence du groupement AsO_3 , la topologie plan carré CoO_4 conduit à une stabilisation du niveau doublement occupé d_{z^2} (voir Figure V-14(a)), d'après nos calculs de Huckel. Une interaction de type σ entre le niveau dz^2 (2 électrons) et les électrons E de l' As^{3+} (2 électrons) devrait conduire à un état faiblement liant, étant donnée la déstabilisation induite par l'état $(z^2-E)^2$ non liant (processus de type 2 orbitales, 4 électrons (voir Figure V-14(b))

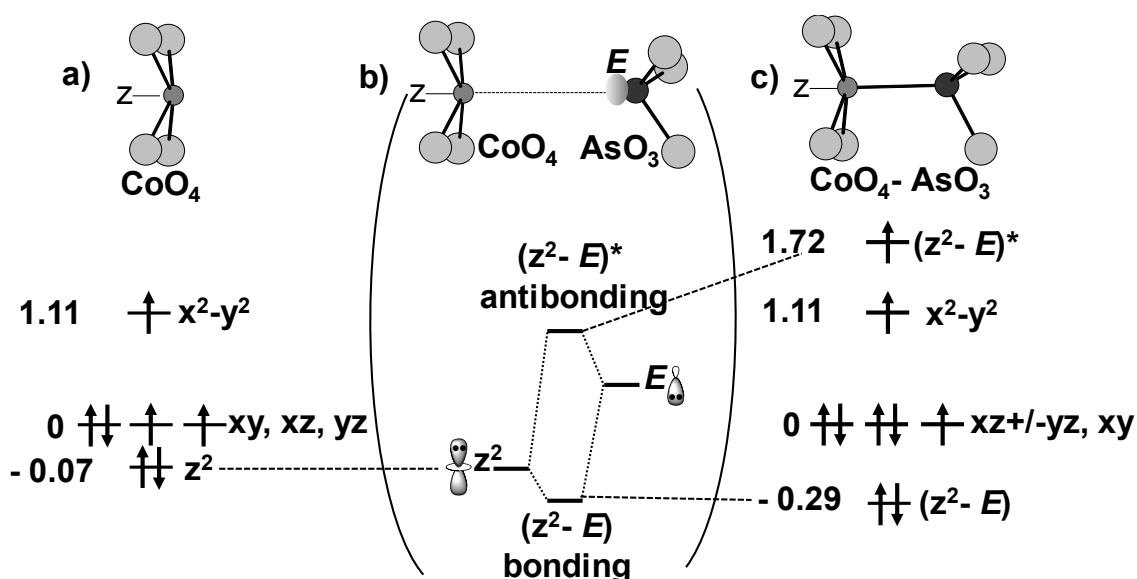


Figure V-14 : diagramme d'orbitales moléculaires calculé par la méthode Hückel étendue en considérant soit un groupement CoO_4 (a) soit $\text{CoO}_4\text{-AsO}_3$ (c). Le schéma central (b) est hypothétique, il représente l'interaction du niveau d_z d'un atome de Co en environnement plan carré CoO_4 avec les électrons du doublet non liant d'un As^{3+} éloigné.

En réalité, étant donnée la proximité Co-As, la liaison est créée par la déstabilisation du niveau anti-liant (z^2-E), ce dernier se situant à 1.72 eV au-dessus des niveaux t_{2g} (d_{xy} , d_{xz+yz} , d_{xz-yz}). Il n'est donc peuplé que par un électron unique (voir Figure V-14(c)), ce qui confère un caractère fortement liant à la liaison courte Co-As. Elle est alors promue par une interaction de type 2 orbitales, 3 électrons. La séquence totale des orbitales moléculaires résultante est : $(z^2-E) < d_{xy}, (d_{xz}, d_{yz}) < d_{x^2-y^2} < (z^2-E)^*$ (voir Figure V-14(a))

Calculs DFT : Nos calculs Huckel sont en bon accord avec les DOS projetées sur les orbitales 3d, qui sont présentées Figure V-15. Ces dernières ont été obtenues par calculs DFT en GGA+U ($U=3\text{eV}$) en considérant une configuration FM. Une énergie de coupure de 400 eV, un critère de convergence de l'énergie de 10^{-6} et 102 points k dans la zone irréductible de Brillouin ont été utilisés. Sur la Figure V-15, on observe clairement une séparation entre spin up et spin down pour les états 3d du Co. Après examen des contributions individuelles des orbitales d , on trouve deux niveaux pleins qui correspondent, en bon accord avec les résultats de type Hückel, aux combinaisons (+/-) de d_{xz} et d_{yz} . On trouve également les niveaux (d_{xy} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) à moitié remplis. Ces résultats indiquent un état HS des ions Co^{2+} (d^7). Il faut noter que le niveau d_{z^2} correspond au niveau $(z^2-E)^*$ des calculs précédents. Un moment magnétique de $\sim 2.6 \mu\text{B}/\text{Co}$ a été obtenu. Un gap d'une valeur de $\sim 2 \text{ eV}$ est observé en accord avec l'aspect transparent des cristaux.

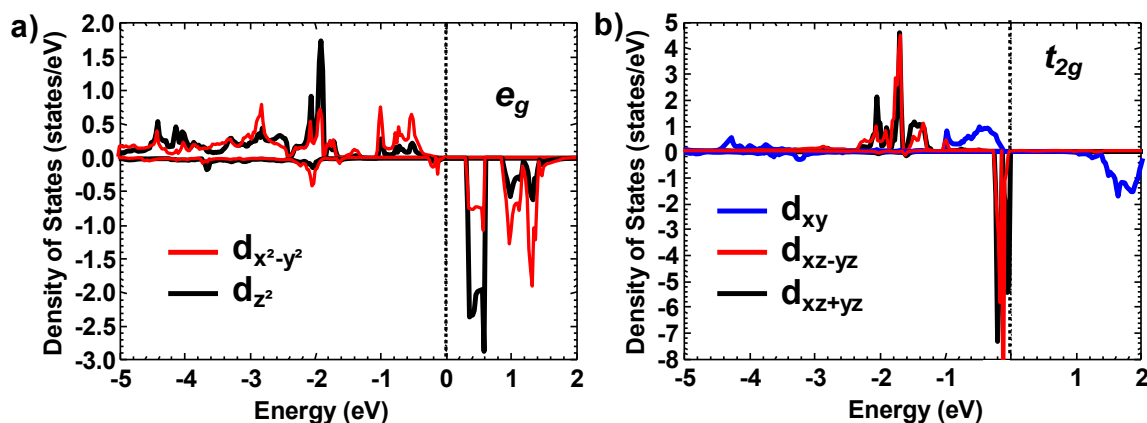


Figure V-15 : topologie des DOS projetées sur les niveaux d du Co considéré pour BaCoAs₂O₅ avec a) les niveaux e_g et b) t_{2g}.

La coordination CoO₄ est rare dans le composé inorganique. Elle n'a été mise en évidence que dans deux types structuraux, tous deux associés à du Co²⁺:

- les composés A₂Cu₂Co²⁺O₂S₂ (A= Ba, Sr)²⁰⁴, dans lesquels les atomes de cobalt en plan carré CoO₄ sont fortement liés à deux atomes S²⁻ en position apicale (d_{Co-S} = 3.37 Å pour A=Ba).
- les composés Sr₂Co²⁺O₂X₂²⁰⁵ (X= Cl or Br), dans lesquels des interactions longues M-X (d_{Co-Cl}=2.745Å) stabilisent l'environnement plan carré.

Dans cette dernière série de composés possédant des unités CoO₄X₂, une très bonne corrélation a été faite entre la valeur de la contribution orbitale émanant du couplage spin-orbite (SO) et l'élongation des groupements Co-X/Co-O.²⁰⁶ Dans ce travail cité, il a été conclu que la contribution orbitale résulterait du mélange des orbitales d_{xy}/d_{yz} et d_{z2}. Le couplage SO est alors possible par saut des électrons ↓ d_{z2} dans les niveaux vides des états d_{xz} et d_{yz}, rendus possibles car ΔL ±1. Le gain en énergie est inversement proportionnel à l'écart Δe entre les niveaux d_{z2} et (d_{xz}, d_{yz}).^{207,208} Le moment orbital est fort dans ce cas, comme confirmé via les structures magnétiques des composés à sous unités CoO₄X₂.²⁰⁶

Dans le cas de BaCoAs₂O₅, la configuration électronique fortement modifiée change le comportement : les électrons ↓ (d_{xz}, d_{yz}) peuvent encore conduire à du couplage SO avec les niveaux vides d_{z2} (de type ↓). Cependant, le gain en énergie est très faible puisque Δe est maintenant très grand (1.72 eV d'après nos calculs Huckel). Le couplage est donc

« inefficace ». On retrouve alors une configuration identique à celle des composés La_2CoO_4 ²⁰⁹, $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ²¹⁰ et $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ ²¹¹, avec des niveaux d_{z^2} relativement hauts et qui sont aussi associés à un couplage SO quasi-nul. Nous avons vérifié le couplage SO nul pour $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$ par des mesures RPE qui ont montré une résonance à $g=1.93$ qui n'implique pas de contribution de SO (voir Figure V-16(a)). Ces mesures ont été faites sur un échantillon composé de plusieurs monocristaux. Les mesures de susceptibilité magnétique (ZFC/FC 1000Oe), données Figure V-16(a), confirment aussi l'absence de couplage SO. La modélisation du domaine paramagnétique par la loi de Curie-Weiss a permis d'extraire les paramètres $\mu_{\text{eff}}=3.64\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ et $\theta_{\text{CW}} = -32 \text{ K}$. La valeur de μ_{eff} est donc très proche de celle calculée dans le cas du spin seul $g\sqrt{S(S+1)} = 3.72 \mu_{\text{B}}$. La valeur négative de θ_{CW} indique la prépondérance de couplages AFM en accord avec l'anomalie à 8 K sur la courbe $\chi(T)$ pouvant être associée à une température de Néel. La divergence des courbes ZFC/FC et l'allure de la courbe $M(H)$ (voir Figure V-16) montrent un faible moment possiblement associé à du canting de spins. Toutefois, ces résultats mettent en évidence que, malgré la topologie en feuillets, la mise en ordre AFM est plutôt forte. Contrairement aux propriétés d'aimantation en plateaux ou de dynamique de spins lente mise en évidence pour les autres oxydes basse dimension présentés dans ce manuscrit, on peut conclure que des couplages AFM relativement forts ont lieu dans les feuillets de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$. En effet, l'aimantation reste très faible au moins jusqu'à 5T.

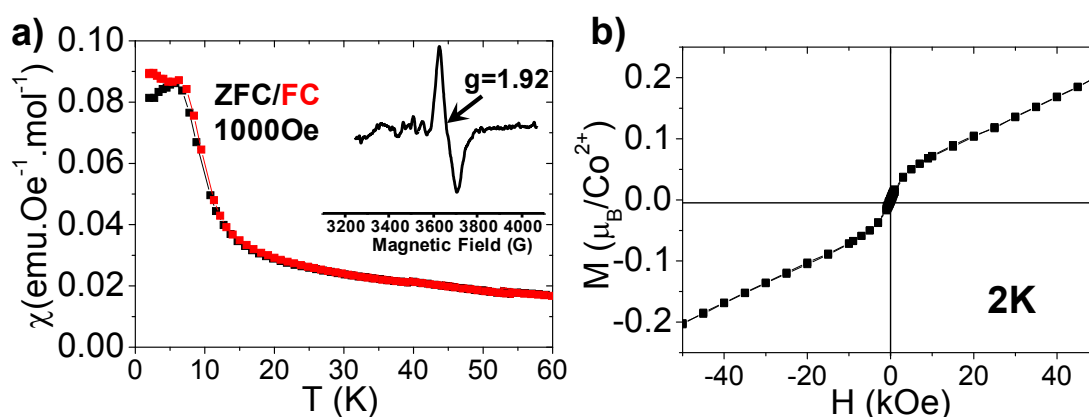


Figure V-16 : Mesures magnétiques réalisées sur des cristaux de $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$: a) courbes $\chi(T)$ associées à la procédure ZFC/FC avec dans l'encadré le spectre RPE du composé et b) courbes $M(H)$.

Bond valence : La contribution de la liaison Co-As2 à la valence totale du cobalt peut être identifiée par le calcul des BV. En tenant compte seulement de la contribution des oxygènes dans le groupe CoO4, avec les paramètres issus de la référence⁷⁴, on trouve une BV de +1.67, ce qui traduit un caractère « sous-lié ». La contribution de la liaison Co-As peut alors être quantifiée en considérant l'écart à la charge Co⁺² attendue. Pour cela, le paramètre empirique R₀ a été extrait en utilisant la formule $S=e^{(R_0-d)/B}$, avec S= 0.33 (=2-1.67) B=0.37 Å (utilisé dans le cas de Co²⁺⁷⁴) et d=2.51 Å, obtenu en considérant les électrons de E sur le site As2. Cela conduit au résultat $R_0(\text{Co}^{2+}-\text{EAs}^{3+}) = 2.13 \text{ \AA}$. Une valeur similaire $R_0(\text{Fe}^{2+}-\text{EAs}^{3+}) = 1.99 \text{ \AA}$ a été extraite de la *Nanlingite*, possédant des octaèdres de Fe²⁺(EAsO₃)₆, comme déjà discuté dans l'introduction. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-6.

Pour les atomes As3+, l'atome As2 (BVS = 3.44) apparaît trop lié par comparaison à As1 (3.23). Les valeurs calculées traduisent la dissymétrie des groupements As1As2O₅ associés aux liaisons As-O : $\langle d_{\text{As1-O}} \rangle = 1.770 \text{ \AA}$ and $\langle d_{\text{As2-O}} \rangle = 1.746 \text{ \AA}$. Il est fortement probable que le transfert des électrons E de As2 vers l'atome de cobalt conduise à une augmentation de son électronégativité, ce qui expliquerait les distances As-O plus courtes.

La fonction de localisation des électrons (ELF pour Electron Localization Function) permet de visualiser les paires libres E mis en jeu.²¹² La Figure V-17 représente une section de la ELF relative au plan (Co, As1, As2). Les électrons relatifs aux E des atomes As1 et As2 correspondent aux lobes asymétriques de couleur orange/rouge pointant dans la direction opposée à celle des atomes d'oxygènes voisins. Il est clair que E_{As2} est partagé avec l'atome de cobalt voisin, conduisant à un caractère plus confiné de E_{As2} par rapport à E_{As1} . On peut noter que les électrons de Co apparaissent fortement délocalisés alors que ceux des ions Ba²⁺ sont localisés dans des sphères, en accord avec son caractère ionique au sein de la structure.

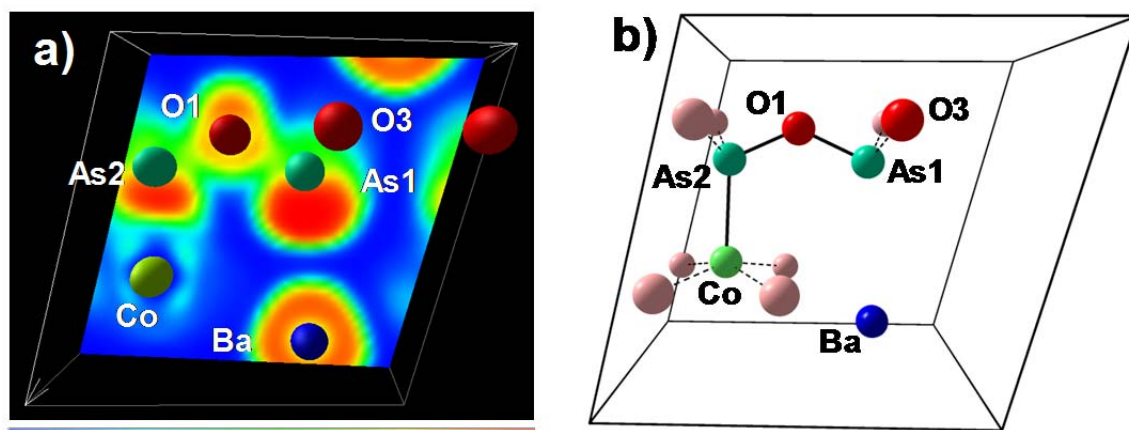


Figure V-17 : section de la ELF (pour Electron Localization Function) (a) relative au plan (Co, As1, As2) (b).

V.2.5 Conclusion

Nos conditions de synthèse ont donc permis de stabiliser le composé $\text{BaCo}^{\text{II}}\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_5$ confirmant ainsi la possibilité d'obtenir des oxydes de valences exotiques en utilisant de l'hydrazine comme agent réducteur en condition hydrothermale. La structure inédite de cet oxyde possède des ions Co^{+2} en environnement quasi plan-carré CoO_4 . Cette topologie, rarissime pour les ions du cobalt, est stabilisée par la contribution des électrons de la paire libre E de l'atome As^{+3} à l'environnement du Co. Cette interaction fortement liante conduit à la distance courte $\text{Co-As}=2.51 \text{ \AA}$ et correspond à un processus de type 3 électrons 4 orbitales. Les calculs de BV, incluant la contribution de la paire libre, ont permis d'extraire le paramètre empirique $R_{0(\text{Co}^{2+}-\text{As}^{3+})} = 2.13$. La liaison Co-EAs est responsable de la localisation de l'orbitale d_{z^2} de l'atome Co, 1.72eV au-dessus des niveaux dégénérés t_{2g} . Ce schéma implique un couplage spin-orbite bloqué, ce qui a été vérifié expérimentalement. La découverte de ce nouveau composé ouvre un nouveau champ de prospection dans la recherche de nouveaux oxydes magnétiques.

VI. Autres composés pertinents

VI.1 Système chimique Ba/Fe/As

Dans la section III.2.1, nous avons noté la difficulté à produire le composé $\text{BaFe}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_2$, dans les mêmes conditions qui ont permis d'obtenir l'isotype au phosphore. En effet, l'ajout d'hydrazine, étant donnés les potentiels redox $E^0(\text{H}_3\text{As}^{5+}\text{O}_4^{3-}/\text{HAs}^{3+}\text{O}_2 = +0.58\text{V}$, $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+ = -0.23\text{V}$)⁹⁴, faciliterait à la fois la réduction $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ mais aussi $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$. Après diverses synthèses détaillées cas par cas, cela a conduit à des phases inattendues présentées dans la suite.

Pour tenter de rationaliser les résultats obtenus, nous nous sommes appuyés sur le diagramme de Pourbaix du système Fe/As. Ce dernier, issu de la superposition du digramme de chacune des deux espèces, est présenté Figure VI-1. La phase $\text{BaFe}_2(\text{AsO}_4)_2$ est associée à la zone 1, représentée Figure VI-1. Les deux composés, qui vous seront présentés dans la suite, se situent dans les zones 2 et 3 associées à des domaines de pH et de potentiels différents, rendus accessibles par des conditions de synthèse différentes.

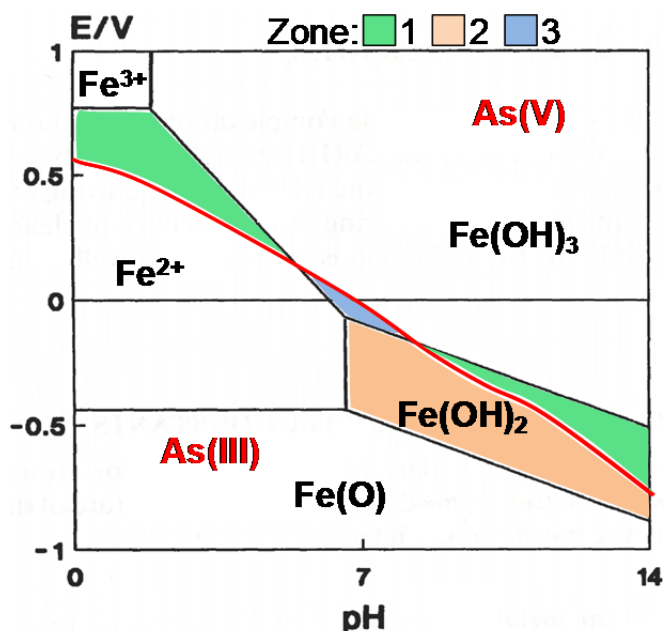


Figure VI-1 : diagramme de Pourbaix du système Fe/As (extrait de <http://www.gh.wits.ac.za/chemnotes/chem2001-2/CBP/Redox-student.pdf>) correspondant à la superposition du diagramme de Pourbaix du Fer (noir) et de l'arsenic (rouge). Différentes zones correspondant aux composés obtenus, sont mises en évidence.

Les travaux présentés dans la suite, ne sont pas des études « abouties » comme peuvent l'être celles décrites dans les chapitres précédents. En effet, par manque de temps nous n'avons pas optimisé les synthèses pour aboutir à des phases pures. Les résultats présentés seront donc centrés sur les aspects « synthèse » et « structural ». Toutefois, les différentes topologies inédites présentées sont toujours de basse dimensionnalité (structurale et magnétique) et peuvent donc être potentiellement associées à des aimantations particulières. Il faut noter aussi que dans ce chapitre la notion de dimensionnalités sera fortement discutée. Cependant il faut bien séparer la notion de dimensionnalité structural de la dimensionnalité de la topologie magnétique, les deux pouvant être différentes. Par exemple le premier composé possède une structure 2D formées de feuillets d'octaèdres de Fer isolés ce qui conduit à une topologie magnétique 0D. C'est cette dernière qui nous intéresse le plus et c'est pourquoi c'est celle qui figure dans le titre des sous-parties.

VI.1.1 0D-Ba₂Fe^{II}(As^{III}₃O₆)₂.H₂O

VI.1.1.i Synthèse

Des monocristaux de Ba₂Fe^{II}(As^{III}₃O₆)₂.H₂O ont été obtenus par voie hydrothermale. Les précurseurs Ba(OH)₂.8H₂O (2.24g), Fe^{II}Cl₂.4H₂O (1.39g) et As^V₂O₅ (2.07g) (ratio molaires 1/2/1.5) ont été dissous dans 10ml d'eau distillée avec 1.6ml d'hydrazine (85%) dans une autoclave en Téflon. Cette dernière a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (200 h). Quelques cristaux jaunes transparents, se présentant sous forme de plaquette, ont pu être extraits à la main d'une matrice poudre.

Les états Fe^{II}/As^{III} nous situent dans la zone 2 du diagramme de Pourbaix du système considéré, représenté Figure VI-1. Restons cependant prudent car nous identifions un solide dans un contexte « liquide ». De plus, la phase obtenue n'est pas seule. On peut cependant expliquer cette zone par l'utilisation de Ba(OH)₂.8H₂O (base forte, pka=14) conduisant à des pH élevés. De plus, l'ajout conséquent d'hydrazine (1.6mL) permet de stabiliser les états Fe^{II} et As^{III} comme discuté dans le chapitre III.

VI.1.1.ii Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau VI-1

Tableau VI-1: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $Ba_2Fe(As_3O_6)_2 \cdot H_2O$ à 293K.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	Ba ₂ Fe(As ₃ O ₆) ₂ ·H ₂ O
Molar weight (g/mol)	989.1
Symmetry	Orthorhombic
Space group	Imma (74)
Unit cell (Å)	a = 6.9555(5)
	b = 11.8434(8)
	c = 17.9074(13)
	V = 1475.15(18) Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker Duo
λ (Mo Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.7107
Density calc. (g/cm ³)	4.452
Color	yellow
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.27-31.4
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	19.668
T _{min} /T _{max}	0.67
R(int) (%)	6.28
Recording reciprocal space	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 26
Number of measured reflections	27817
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I), total)	2434/1799
Crystal dimensions (μm)	180*150*30
Refinement	
Number of refined parameters	71
Weighting scheme	unit
Refinement method, program	Least squares on F
R1(F) [I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	6.11/8.29
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR ² (F ²) [all data, %]	7.47/8.43
GOF	1.01
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	1.77/-1.47

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille suivants : a = 6.9555(5) Å, b = 11.8434(8) Å, c = 17.9074(13) Å, SG Imma avec des facteurs d'accords R_{obs}=6.11% and wR_{obs}=7.47%. La position des atomes d'hydrogène contenus dans la structure a été extraite des Fourier différence puis fixée. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés et les distances sont donnés dans le Tableau VI-5. Les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés dans le Tableau IV-3. Les calculs de BV⁷⁴, dont les résultats sont donnés dans le Tableau VI-5, mettent en évidence des degrés d'oxydation respectant parfaitement la neutralité du composé Ba^{II}Fe^{II}(As^{III}₃O₆)₂·H₂O.

Tableau VI-2 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de $Ba_2Fe(As_3O_6)_2 \cdot H_2O$ ainsi que les distances et le résultat des calculs de BV.

Atom	Wyck	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ba	8d	-0.00825(12)	0.33147(6)	0.46395(6)	0.0223(2)
Fe	4a	0	0	0.5	0.0169(6)
As1	8d	0.2173(2)	0.09481(12)	0.34790(8)	0.0190(3)
As2	8d	-0.3157(2)	0.07423(11)	0.35561(9)	0.0193(3)
As3	8d	0.4895(2)	0.32289(11)	0.35459(8)	0.0187(3)
O1	8d	0.3815(15)	0.3576(9)	0.4372(6)	0.022(2)
O2	8d	-0.3467(17)	0.2154(9)	0.3961(6)	0.027(2)
O3	8d	0.3143(16)	0.2275(9)	0.3128(6)	0.024(2)
O4	8d	0.1539(18)	0.1298(10)	0.4371(7)	0.032(2)
O5	8d	0.437(2)	0.0274(13)	0.3657(9)	0.047(3)
O6	8d	-0.2483(19)	0.0096(11)	0.4364(7)	0.034(3)
O7	0.5x8d	-0.052(4)	0.317(2)	0.2980(14)	0.035(5)
H	8d	0.0902	0.2822	0.2677	0.037995

Distances (Å)

Fe			As		
Fe	O1	2x2.189(10)	As1	O3	1.822(11)
	O4	2x2.186(12)		O4	1.708(12)
	O6	2x2.072(13)		O5	1.752(16)
	BV	1.99	BV		3.32
			As2	O2	1.835(11)
				O5	1.818(16)
				O6	1.703(13)
			BV		3.13
Ba			As3	O1	1.709(10)
Ba	O1	2.770(11)		O2	1.863(11)
		2.956(10)		O3	1.822(11)
	O2	2.802(11)	BV		3.04
		2.984(11)			
	O4	2.685(12)			
		2.979(13)			
	O5	2.954(15)			
	O6	2.750(13)			
		3.162(13)			
	O7	2.99(3)			
	BV	2.02			

Tableau VI-3 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure de $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.0154(3)	0.0119(3)	0.0397(5)	0.0011(3)	0.0019(3)	0.0013(3)
Fe	0.0161(11)	0.0113(10)	0.0234(12)	0.0004(9)	0.0018(10)	0.0013(9)
As1	0.0154(6)	0.0154(6)	0.0263(7)	-0.0019(5)	-0.0023(5)	-0.0025(5)
As2	0.0163(6)	0.0125(5)	0.0291(7)	0.0014(5)	0.0057(5)	0.0000(5)
As3	0.0209(6)	0.0090(5)	0.0262(7)	-0.0016(5)	0.0002(5)	0.0010(5)

Le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède une structure 2D associée à l'empilement de feuillets $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{As}_3\text{O}_6)_2$ le long de l'axe c , comme le montre la Figure VI-2(a). La déconnexion est telle que la distance la plus courte entre Fe est de $\approx 8.95 \text{ \AA}$, ce qui laisse présager d'un découplage efficace, étant donnée l'absence de chemin d'échange associé. L'inter-feuillets est occupé par des molécules d'eau. L'oxygène associé O7, étant donnée la symétrie de la structure, est associé à deux positions stéréo-chimiquement incompatibles ($d_{\text{O7-O7}} \approx 1.87 \text{ \AA}$), traduisant deux orientations possibles de la molécule d'eau (voir Figure VI-2(a)). L'affinement du taux d'occupation de cet atome a abouti à une valeur de 65%. Dans la suite de l'affinement, nous avons fixé l'occupation de O7 à 50%. On peut donc penser que cette molécule d'eau occupe ces deux positions de manière aléatoire ou ordonnée. Le passage à une symétrie inférieure $\text{Imm}2$, permettant de rendre les deux positions indépendantes, ne lève pas le problème de désordre. L'étude des données de DRX n'ont pas permis de mettre en évidence des tâches supplémentaires associées à une surstructure qui pourrait traduire la mise en ordre des molécules d'eau au sein d'un feuillet. Dans le modèle final, la molécule d'eau est considérée comme statistiquement désordonnée.

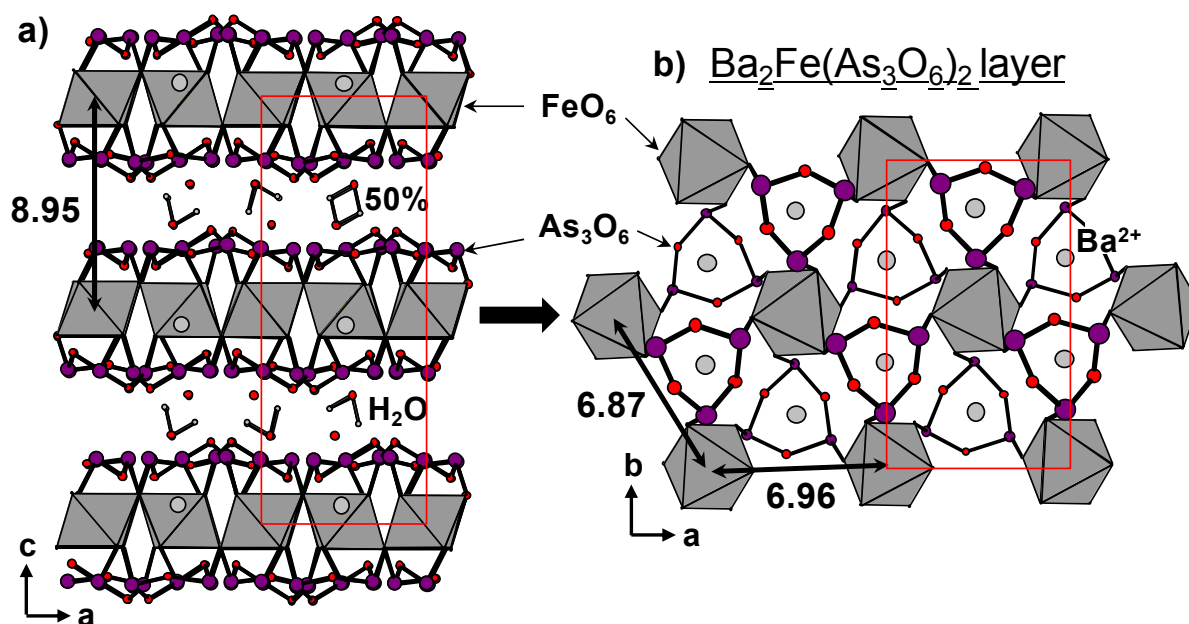


Figure VI-2 : description de la structure de $Ba_2Fe(As_3O_6)_2 \cdot H_2O$ avec a) une vue de l'empilement et b) une vue des feuillets $Ba_2Fe(As_3O_6)_2$. Les distances indiquées sont en Å.

Les feuillets ($Ba_2Fe(As_3O_6)_2$) sont formés d'octaèdres de fer FeO_6 isolés, reliés entre eux par des couronnes As_3O_6 de part et d'autre du feuillet, comme décrit sur la Figure VI-2. Ces groupements As_3O_6 correspondent à trois groupements $EAsO_3$ (où E représente la paire libre), reliés par un sommet, chaque membre partageant un sommet avec chacun des deux autres. Même si des couronnes de groupements $EAsO_3$ ont déjà été mis en évidence, ($As_{10}O_{10}$ dans $Ba_2As_6O_{11}$ ²¹³ ou As_4O_8 dans $Pb(AsO_3)_2$ ²¹⁴, $CaFeSbAs_2O_7$ ²¹⁵ et $M_4(As_2O_5)_2(As_4O_8)$ ($M = Nd, Sm$)¹⁶⁷), de telles entités restent rares. A notre connaissance, des couronnes As_3O_6 n'ont été rencontrées que deux fois dans des travaux antérieurs : a) Dans le composé hybride $Cu_2(MeCOO)As_3O_6$ ²¹⁶ et b), plus récemment dans le composé As_2O_3 vitreux, par une étude neutrons²¹⁷. C'est donc, à notre connaissance, la première fois que ce groupement As_3O_6 apparaît dans un composé périodique inorganique. Dans le composé $Ba_2Fe(As_3O_6)_2 \cdot H_2O$, ces couronnes sont déformées (voir Figure VI-2), dans le but de minimiser les répulsions stériques fortes dans un cycle à trois membres. Le dernier atome d'oxygène libre de chaque groupement $EAsO_3$ est mis en commun avec un octaèdre FeO_6 . Ainsi, tous les atomes de ces derniers sont partagés avec un As^{III} . De part cette connectivité, les octaèdres FeO_6 sont isolés les uns des autres au sein du feuillet, avec une distance Fe-Fe minimum de ≈ 6.9 Å (voir Figure VI-2(b)). Cette déconnexion est telle que des atomes Ba^{2+} se placent entre les FeO_6 , dans l'axe du centre des couronnes (voir Figure VI-2(b)). De part leur grande taille et leur

forte connectivité, les couronnes As_3O_6 jouent le rôle de séparateurs non magnétiques au sein des feuillets. De plus, ils jouent aussi un rôle dans la déconnexion des feuillets. En effet, si on s'intéresse aux paires libres E des groupements EAsO_3 , on remarque, en regardant la Figure VI-3, qu'elles pointent toutes dans l'inter-feuillet. Dans le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les couronnes As_3O_6 joueraient donc le rôle de séparateur non magnétique efficace, permettant d'obtenir une topologie 0D. Il paraît utile de caractériser les propriétés magnétiques de cette phase inédite. C'est pourquoi des efforts sont actuellement produits pour obtenir ce composé sous forme de phase pure.

VI.1.2 1D- $\text{BaFe}^{\text{III}}_2(\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_5)(\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3)\text{OH}$

VI.1.2.i Synthèse

Des monocristaux de $\text{BaFe}^{\text{III}}_2(\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_5)(\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3)\text{OH}$ ont été obtenus par voie hydrothermale. Les précurseurs BaCO_3 (0.69g), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.35g) et $\text{As}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ (1.21g) ont été introduits en ratio molaires 2/1/3 puis dissous dans 10ml d'eau distillée avec 0.1ml d'hydrazine (85%) dans une autoclave en Téflon. Cette dernière a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (200 h). Des cristaux jaunes, se présentant sous forme d'aiguille, ont pu être extraits à la main d'une matrice poudre.

L'obtention de ce composé confirme la possibilité de stabiliser As^{III} par voie hydrothermale en milieu réducteur (hydrazine). Cependant, cette fois, contrairement aux composés $\text{BaFe}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{IV}}\text{O}_4)_2$ et $\text{Ba}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le composé étudié possède des atomes Fe^{III} . Ici, la source de baryum utilisée est BaCO_3 qui, contrairement à l'hydroxyde, influence faiblement sur le pH. On peut alors se situer dans la zone 3 du diagramme de Pourbaix du système considéré, représenté Figure VI-1. Dans cette zone, le faible ajout d'hydrazine (0.1ml comparé à 1.6mL) va réduire préférentiellement l' As^{V} et ne permet pas de stabiliser le Fe^{II} .

VI.1.2.ii Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau VI-4

Tableau VI-4: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $BaFe_2(As_2O_5)(AsO_3)OH$ à 293K.

Crystal Data (T= 293 K)	
Formula	BaFe ₂ (As ₂ O ₅)(AsO ₃)OH
Molar weight (g/mol)	618.8
Symmetry	orthorhombic
Space group	Pbam
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 13.5950(18)
	b = 7.3677(10)
	c = 9.0083(12)
Volume	902.3(2)Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo Kα (graphite monochromator); Å)	0.7107
density calc. (g/cm ³)	4.5537
Crystal dimensions (μm)	206x30x25
Color	yellow
θ (min-max) (°)	2.26-30.62
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	18.434
T _{min} /T _{max}	0.480/0.736
R(int) (%)	8.01
Recording reciprocal space	-19≤h≤17, -10≤k≤10, -12≤l≤12
Number of measured reflections	11436
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)/total	1474/958
Refinement	
Number of refined parameters	76
Refinement method, program	Least squares on F
Weighting scheme	Unit
R1(F)[$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	2.91/6.24
wR ² (F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	2.91/3.35
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	1.47/-1.27
GOF	1.12

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille suivants : a = 13.5950(18) Å, b = 7.3677(10) Å, c = 9.0083(12) Å, SG Pbam avec des facteurs d'accords R_{obs} = 2.91% and wR_{obs} = 2.91%. La position des atomes d'hydrogène de la structure a été extraite des Fourier différence et fixée. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés et les distances pertinentes sont donnés dans le Tableau VI-5 et les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés Tableau IV-3

Tableau VI-5 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de $BaFe_2(As_2O_3)(AsO_3)OH$ ainsi que les distances correspondantes.

Atom	Wyck	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ba	4g	0.17929(3)	0.74871(7)	0	0.01092(12)
As1	4h	0.10914(7)	0.69474(11)	0.5	0.0116(2)
As2	8i	0.07515(4)	1.25857(8)	0.18605(6)	0.01129(15)
Fe	8i	0.25743(6)	0.49837(10)	0.32763(8)	0.0100(2)
O1	8i	-0.1901(3)	1.2515(5)	0.6531(4)	0.0128(11)
O2	8i	0.1547(3)	1.0728(5)	0.1681(4)	0.0133(12)
O3	4h	0.1553(4)	0.4642(7)	0.5	0.0117(17)
O4	4h	-0.1518(4)	0.9408(7)	0.5	0.0106(17)
O5	4g	0.0232(4)	1.2628(7)	0	0.0151(16)
O6	8i	0.1648(3)	1.4280(5)	0.1679(4)	0.0125(12)
H	4h	-0.128	0.8172	0.5	0.037995

Distances (Å)

Fe			As			
Fe	O1	1.982(4)	As1	O1	2x1.808(4)	
		2.065(4)		O3	1.811(5)	
	O2	1.947(4)		As2	O2	1.752(4)
	O3	2.098(4)			O5	1.819(2)
	O4	2.034(4)			O6	1.752(4)
	O6	1.982(4)				
Ba			H			
Ba	O2	2x2.847(4)	H	O3	0.966	
	O5	2.754(6)				
	O6	2.812(4)				

Tableau VI-6 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å^2) pour la structure de $BaFe_2(As_2O_3)(AsO_3)OH$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.0117(2)	0.00863(19)	0.0124(2)	0.00055(19)	0	0
As1	0.0121(4)	0.0112(4)	0.0115(4)	-0.0002(3)	0	0
As2	0.0115(3)	0.0115(2)	0.0109(2)	0.0002(2)	0.0018(2)	0.0000(2)
Fe	0.0158(4)	0.0057(3)	0.0085(3)	-0.0004(3)	0.0007(4)	0.0000(3)
O1	0.019(2)	0.0079(16)	0.0119(16)	0.0026(17)	0.0049(15)	0.0021(16)
O2	0.022(2)	0.0071(18)	0.011(2)	0.0038(15)	-0.0042(18)	-0.0020(15)
O3	0.015(3)	0.008(3)	0.012(3)	-0.001(2)	0	0
O4	0.011(3)	0.012(3)	0.008(3)	0.001(2)	0	0
O5	0.012(3)	0.019(3)	0.014(2)	0.001(2)	0	0
O6	0.015(2)	0.0120(19)	0.011(2)	-0.0006(15)	0.0008(18)	-0.0008(15)

Le composé $\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}$ possède une structure 2D formée par l'empilement (selon l'axe a) de feuillets $(\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH})$. Cet empilement est associé à une distance minimale Fe-Fe de $\approx 7.72 \text{ \AA}$. Les feuillets contiennent des rubans, formés de doubles chaînes d'octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$, reliés par les sommets O1 et inclinés de 132° le long de l'axe b (voir Figure VI-3). Ces deux chaînes sont liées par le partage de l'arrête O3O4 entre les octaèdres de chaque chaîne pour former les rubans. Cette interconnexion est accentuée par un groupement EAs^{III} pontant, lié à O3 et à un atome O1 de chaque chaîne pour former un groupement EAsO_3 pontant. Pour former les blocs $[\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}]$, ces rubans sont liés le long de l'axe c par des groupements As_2O_5 conduisant à une déconnexion de $\approx 5.90 \text{ \AA}$ entre les atomes de Fe^{III} . Comme dans le composé $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$ vu dans la partie V, ces groupements jouent le rôle de séparateurs entre des unités magnétiques. Dans le composé $\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}$, même si les groupements sont inclinés ($\text{As-O-As} \approx 133^\circ$), la déconnexion reste assez importante pour que des atomes de Ba^{2+} se positionnent entre les chaînes (voir Figure VI-3(a)). Dans ce composé, tous les atomes d'oxygène des octaèdres FeO_6 sont partagés avec des As^{III} , si ce n'est O4 qui lui est lié à un proton $d_{\text{H-O4}} \approx 0.97 \text{ \AA}$ (voir Figure VI-3(b) et (c)).

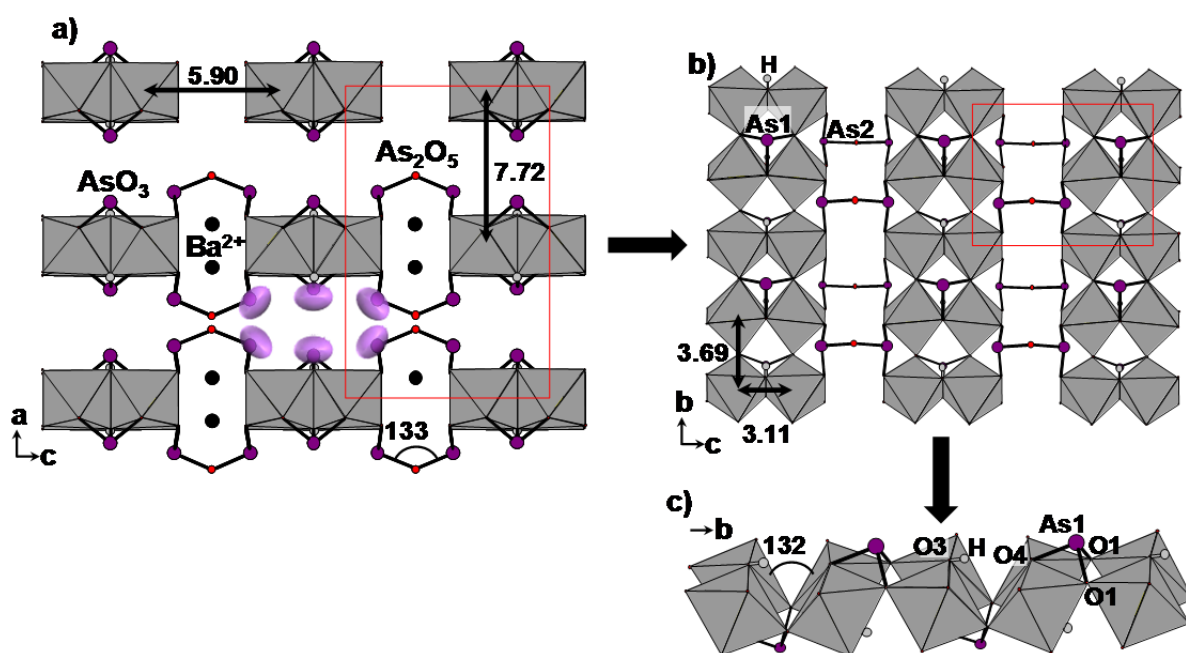


Figure VI-3 : structure de $\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}$ avec la description a) de l'empilement 3D, b) des feuillets $[\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}]$ et c) des rubans formant des unités magnétiques 1D. Les distances sont données en \AA et les angles en $^\circ$.

Cette topologie en unités magnétiques en double-chaînes séparées par des polyanions $(\text{AsO}_3)_n$ n'est pas sans rappeler celle rencontrée dans le composé $\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$,

vu dans le chapitre V. Ce dernier possède une structure 2D associée à l'empilement de feuillets $(\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ formés de chaînes infinies d'octaèdres de Co^{II} séparées par chaînes infinies de $[\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2]^-_{\infty}$. Ce type de séparation inédit a permis d'obtenir un découplage suffisant pour observer un comportement de type quasi-« *SCM* » entre les chaînes. Si, dans $\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, la séparation entre les feuillets 2D est assurée par des molécules d'eau, dans $\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}$, aucune molécule n'est présente dans l'inter-feuillet. Etant donné le fait que tous les doublets non-liants E des groupements $E\text{AsO}_3$ semblent pointer vers l'espace inter-feuillets comme le montre la Figure VI-3(a), on peut penser que les répulsions électrostatiques sont à l'origine de la déconnexion entre les feuillets, en créant des « tunnels » où pointent les électrons E . Ce type de tunnel a déjà été mis en évidence dans de nombreux composés à doublets non-liants, e.g., dans le composé $\text{LiFe}(\text{SeO}_3)_2$ ²¹⁸ qui possède un réseau 3D d'octaèdres de FeO_6 liés par des groupements $E\text{SeO}_3$ formant des tunnels le long de l'axe c .

Nous espérons pour $\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_5)(\text{AsO}_3)\text{OH}$ une réelle topologie magnétique 1D associée à des rubans de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$, même si ces derniers laissent plutôt présager des couplages antiferromagnétiques. Des efforts sont actuellement produits pour obtenir ce composé sous forme de phase pure.

VI.1.3 Conclusion

Du point de vue de la synthèse, l'ensemble des résultats semble donc indiquer qu'en variant les conditions de synthèse (ajout d'hydrazine, pH, précurseur...), il est possible de stabiliser des valences $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{As}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{As}^{\text{V}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{III}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$. L'ensemble du diagramme de phase semble donc accessible, même si les conditions d'obtention ne sont pas clairement rationalisées.

Du point de vue structural, les composés en feuillets 0D- $\text{Ba}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 1D- $\text{BaFe}^{\text{III}}_2(\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_5)(\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3)\text{OH}$ confirment l'intérêt des groupements AsO_3 , en terme de séparateurs non magnétiques, étant donnée leur propension à former des multi polyanions volumineux. En effet, que ce soit les pont As_2O_5 ou les couronnes As_4O_8 , ces groupements peuvent assurer une déconnexion efficace entre les unités magnétiques au sein des feuillets propre à chacun des composés. Les électrons E associés jouent ici un rôle important en permettant de stabiliser un espace inter-feuillets volumineux par un jeu d'interactions électrostatiques.

Finalement, les déconnexions obtenues sont propices à une forte anisotropie des interactions magnétiques associées aussi bien dans le réseau 0-D dans $\text{Ba}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que dans 1D dans $\text{BaFe}^{\text{III}}_2(\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_5)(\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3)\text{OH}$. Cela laisse présager des propriétés magnétiques particulières.

VI.2 Système chimique Ba/Fe/P

VI.2.1 1D-BaFe(PO₄)₂(OH)

Les synthèses ayant conduit au composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, vu dans le chapitre III, nous ont aussi permis de stabiliser un certain nombre d'autres phases inédites. Seuls les composés possédant une structure de basse dimensionnalité vous seront présentés. Ces résultats confirment la propension du système chimique Ba/M/X (M=Co ou Fe et X=As ou P) à produire des phases de basse dimensionnalité, comme déjà mis en évidence dans l'ensemble de ce manuscrit. Les composés décrits dans ce paragraphe ont fait l'objet d'optimisation des paramètres de synthèse qui, sur la fin de mon travail de thèse, a permis d'extraire des quantités de matière suffisantes pour réaliser des mesures magnétiques. Malheureusement, ces dernières étant en cours, elles ne pourront être présentées systématiquement dans ce manuscrit. Seul le dernier composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ de ce paragraphe a fait l'objet de caractérisations magnétiques poussées qui seront discutées. Ce composé est associé à un cycle d'aimantation (M(H)) quasi-identique à celui d'un système de vanne de spin, comme décrit dans l'introduction de ce mémoire. Ce résultat est d'autant plus surprenant que ce composé possède une structure 3D (au sens magnétique et structural) complexe. Les résultats, ne s'appuyant que sur des mesures préliminaires, sont à considérer avec beaucoup de prudence mais ils méritent d'être présentés, étant donné que le même phénomène a récemment été observé sur le composé isotype $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$.²¹⁹

VI.2.1.i Synthèse

Des monocristaux de $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus par voie hydrothermale. Les précurseurs BaCO_3 (0.345g) et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.695g) (ratio molaire 1 :4) ont été dissous dans 10ml d'eau distillée avec 0.25 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4 ; 65%) et 0.5 ml d'hydrazine (85%) dans une autoclave en Téflon. Cette dernière a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (200 h). Des cristaux, de forme mal définie et de couleur orange de la phase $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ont pu être isolés à la main.

Le mélange obtenu par cette synthèse contient plusieurs types de cristaux:

- des plaquettes hexagonales transparentes de couleur jaune, correspondant au composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ (voir chapitre III).
- des plaquettes hexagonales transparentes de couleur orange, correspondant au composé $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (voir VI.1.2)
- des plaquettes rectangulaires jaune, correspondant au composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ (voir VI.1.3).

VI.2.1.ii Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau VI-14

Tableau VI-7: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $Ba_2Fe(PO_4)_2(OH)$ à 293K.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	$Ba_2Fe(PO_4)_2(OH)$
Molar weight (g/mol)	537.5
Symmetry	Monoclinic
Space group	P21/m (11)
Unit cell (Å)	a = 7.6635(2)
	b = 5.98190(10) $\beta=114.2990(10)^\circ$
	c = 9.0572(2)
	$V = 378.420(15)\text{Å}^3$
Z	2
Data Collection	
Equipment	Bruker X8
λ (Mo $K\alpha$ (graphite mono-chromator); Å)	0.7107
Density calc. (g/cm ³)	4.7154
Color	orange
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.92-38.21
μ (mm ⁻¹ ; for λ $K\alpha = 0.7107$ Å)	12.633
T_{\min}/T_{\max}	0.78
R(int) (%)	3.72
Recording reciprocal space	$-12 \leq h \leq 13, -7 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 15$
Number of measured reflections	7710
Nbr of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)/total	1753/2212
Crystal dimensions (μm)	340*310*220
Refinement	
Number of refined parameters	82
Refinement method, program	Least squares on F
$R1(F)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $R1(F^2)$ [all data, %]	2.47/3.56
$wR^2(F^2)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $wR2(F^2)$ [all data, %]	2.63/2.79
GOF	1.14
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	1.14/-1.22

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille $a = 7.6635(2)$ Å, $b = 5.98190(10)$ Å, $c = 9.0572(2)$ Å, $\beta = 114.2990(10)^\circ$, SG P2₁/m avec des facteurs d'accords $R_{\text{obs}} = 2.47\%$ and $wR_{\text{obs}} = 2.63\%$. La position de l'hydrogène contenu dans la structure a été extraite des Fourier différence et affinée sans contrainte. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés et les distances pertinentes sont donnés dans le Tableau VI-15 et les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés Tableau VI-16. Les calculs de BV⁷⁴, dont les résultats sont donnés dans le Tableau VI-8, mettent en évidence des degrés d'oxydation respectant parfaitement la neutralité du composé $Ba^{II}_2Fe^{III}(P^V O_4)_2(OH)$

Tableau VI-8 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de $Ba_2Fe(PO_4)_2(OH)$ ainsi que les distances et le résultat des calculs de BV.

Atom	Wyck	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ba1	2e	0.32343(3)	0.75	0.42142(3)	0.00783(6)
Ba2	2e	0.73371(3)	0.75	0.24781(3)	0.01335(8)
Fe	2a	0	0	0	0.00753(15)
P1	2e	0.04697(13)	0.25	0.33436(10)	0.0060(3)
P2	2e	0.43395(14)	0.25	0.16823(11)	0.0066(3)
O1	4f	0.4782(3)	0.0418(3)	0.2744(2)	0.0106(6)
O2	4f	0.0093(3)	0.0367(3)	0.2249(2)	0.0091(6)
O3	2e	0.2076(4)	0.25	0.0493(3)	0.0075(7)
O4	2e	0.5394(4)	0.25	0.0576(3)	0.0190(10)
O5	2e	0.1785(4)	0.75	0.0746(3)	0.0096(8)
O6	2e	-0.0835(4)	0.25	0.4220(3)	0.0140(9)
O7	2e	0.2569(4)	0.25	0.4537(3)	0.0113(8)
H	2e	0.265(10)	0.75	0.024(8)	0.05(2)

Distances (Å)

Fe			Ba		
Fe	O2	2x2.021(2)	Ba1	O1	2x2.744(2)
	O3	2x2.093(2)			2x2.829(2)
	O5	2x1.951(2)		O2	2x2.895(2)
BV	3.05		O5	2.869(2)	
			O6	2.746(4)	
			O7	2.938(3)	
				2x2.938(3)	
			BV	2.36	
P					
P1	O2	2x1.568(2)	Ba2	O1	2x2.707(2)
	O6	1.511(4)		O2	2x2.794(2)
	O7	1.525(3)		O3	2.906(3)
BV	4.95		O4	2.696(3)	
			O6	3.087(2)	
			O7	2.675(3)	
			BV	2.35	
P2	O1	2x1.524(2)			
	O3	1.622(2)			
	O4	1.524(4)			
BV	4.90				

Tableau VI-9 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure de $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.00734(10)	0.00889(8)	0.00671(9)	0	0.00232(7)	0
Ba2	0.01040(11)	0.02194(12)	0.01020(10)	0	0.00674(8)	0
Fe	0.0091(2)	0.00663(19)	0.0062(2)	0.00090(17)	0.00240(18)	0.00025(15)
P1	0.0066(4)	0.0065(3)	0.0056(3)	0	0.0033(3)	0
P2	0.0058(4)	0.0084(3)	0.0054(4)	0	0.0020(3)	0
O1	0.0107(9)	0.0078(7)	0.0095(8)	0.0008(6)	0.0004(7)	0.0014(6)
O2	0.0139(9)	0.0061(7)	0.0070(7)	-0.0016(6)	0.0040(7)	-0.0006(6)
O3	0.0058(11)	0.0066(9)	0.0073(10)	0	0.0000(9)	0
O4	0.0112(14)	0.0369(18)	0.0121(13)	0	0.0079(11)	0
O5	0.0081(12)	0.0106(11)	0.0102(11)	0	0.0039(10)	0
O6	0.0126(13)	0.0202(13)	0.0137(12)	0	0.0099(11)	0
O7	0.0087(12)	0.0131(11)	0.0093(11)	0	0.0007(9)	0

Le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ est isotype à un certain nombre de minéraux hydroxydes de formule $\text{A}_2\text{M}(\text{XO}_4)_2(\text{OH})$ (avec $\text{A} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr ; M un métal de transition ; $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{V}, \text{Cr}$ ou S) qui possèdent une structure en chaînes d'octaèdres MO_6 de type rutile décorées de groupements XO_4 pointant dans l'inter-chaînes occupé par des atomes A . Les chaînes d'octaèdres partageant des arrêtes correspondent à des entités de type rutile. Cette structure sera décrite dans la suite en s'appuyant sur l'exemple du composé titre. Une liste non exhaustive de ces phases est donnée dans le Tableau VI-10.

Tableau VI-10 : liste non exhaustive de minéraux isotopes de formule $\text{A}_2\text{M}(\text{XO}_4)_2(\text{OH})$ (avec $\text{A} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr ; M un métal de transition ; $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{V}, \text{Cr}$ ou S) avec en plus le composé de synthèse $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$.

Name	Formula	Ref
Arsenbrackebuschite	$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$	220
Arsentsumebite	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$	221
Bearthite	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	222
Brackebuschite	$\text{Pb}_2(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$	223
Bushmakinite	$\text{Pb}_2((\text{Al}, \text{Cu})(\text{PO}_4)((\text{V}, \text{Cr}, \text{P})\text{O}_4)(\text{OH}))$	224
Calderonite	$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$	225
Feinglosite	$\text{Pb}_2(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$	226
Fornacite	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{CrO}_4)(\text{OH})$	227
Gamagarite	$(\text{Ba}_{1.8}, \text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.56}, \text{Mn}_{0.44})(\text{VO}_4)(\text{V}_{0.83}, \text{As}_{0.17}\text{O}_4)(\text{OH})$	228
Goedkenite	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	229
Tokyoite	$\text{Ba}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$	230
Tsumebite	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$	231
Vauquelinite	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$	232
	$\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$	233

Ce tableau met en évidence une certaine richesse chimique associée à cette famille de minéraux. Toutefois, le composé titre $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ représente un membre inédit issu d'une synthèse hydrothermale. Ce tableau fait aussi apparaître l'oxyde synthétique $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$. Ce dernier, malgré sa formulation quelque peu différente, peut être considéré comme un isotype dans lequel les octaèdres MO_5OH sont remplacés par des octaèdres V^{4+}O_6 (la liaison M-OH est remplacée par une liaison vanadyle $\text{V}=\text{O}$ très courte, $\sim 1.6 \text{ \AA}$). Comme nous le verrons dans la suite, le composé $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ a été largement étudié pour ses propriétés magnétiques associées à son caractère chaîne de spin $S=1/2$.²³³ Il est intéressant de noter que, dans le cas de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8.5}$ ²³⁴ qui possède le même type de chaînes, ces dernières sont liées le long d'une direction par le partage de sommet entre les groupements VO_4 pour donner lieu à une structure en feuillets (2D). Ce rapprochement entre les chaînes est lié à un effet de taille des atomes de l'inter-chaînes (Pb^{2+} vs Ba^{2+}). Toutefois, à partir des minéraux identifiés dans le Tableau VI-10, ce seul critère n'est pas responsable de la structure finale puisque des structures 1D associées au cation Pb^{2+} existent dans la Brackebuschite et la Tokyoite. Le ratio entre les différents rayons ioniques impliqués dans les chaînes et les « spacers » est à considérer.

Le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ possède une structure 1D formée de chaînes de type rutilite d'octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ liés par une arrête (O3O5) le long de l'axe b (voir Figure VI-4). Ces chaînes sont décorées de tétraèdres de phosphore (PO_4). Un premier groupement P_2O_4 est lié à la chaîne par le partage de l'oxygène O3, appartenant à l'arrête mis en commun par les FeO_6 . Le second groupement P_1O_4 est lui lié deux fois à la chaîne via le partage de l'oxygène apical O2 de deux FeO_6 consécutifs dans la chaîne. Ce groupement bidentate force une inclinaison de 65° entre les deux octaèdres, comme le montre la Figure VI-4(b).

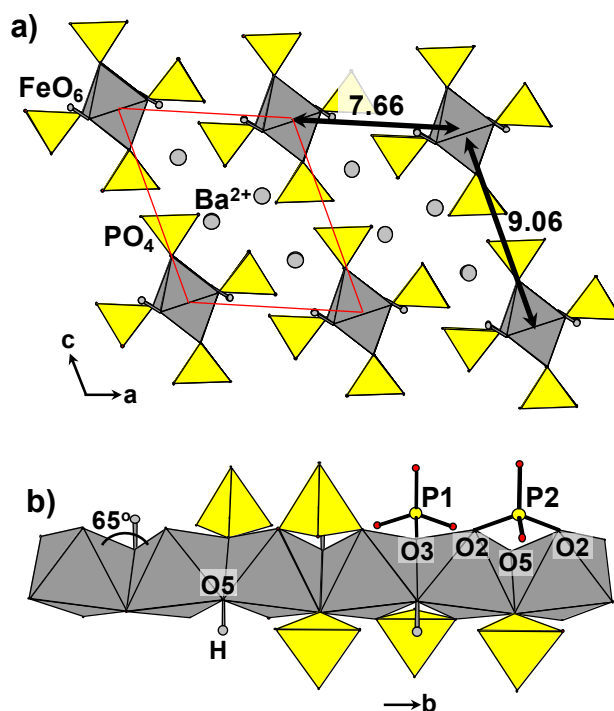


Figure VI-4 : structure de $Ba_2Fe(PO_4)_2(OH)$ avec description : a) de l'arrangement des chaînes dans plan ac. b) des chaînes de long de l'axe b.

L'atome O5, qui ne participe pas à une liaison avec un groupement PO_4 , est lié à un proton ($d_{O5-H} \approx 0,947 \text{ \AA}$), conduisant à deux distances Fe-O5 courtes de $1,951(2) \text{ \AA}$ (cf. Tableau VI-8) par rapport aux quatre autres Fe-O $2 \times 2,021(2) \text{ \AA}$ et $2 \times 2,093(2) \text{ \AA}$. Il en suit une distorsion des octaèdres FeO_6 qui vous est représentée Figure VI-5(a). Pour quantifier cette dernière, nous avons utilisé la formule ⁴⁹ qui indique les variations à la moyenne des différentes longueurs M-O :

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum ((R_i - R_a)/R_a)^2$$

où R_i représente les distances individuelles et R_a la distance moyenne. Le calcul donne $\Delta = 8,2 \times 10^{-4}$, qui traduit une déformation relativement forte. Ce phénomène est identique à celui mis en évidence dans le composé iso-structural $Ba_2V_3O_9$. Dans ce dernier, la liaison Fe-O-H est « remplacée » par une double liaison V=O très courte $1,686(3) \text{ \AA}$ et à son opposé une liaison V-O longue $2,240(3) \text{ \AA}$. Ce comportement est typique du vanadium tétravalent. La déformation associée est donc significative ($\Delta = 6,2 \times 10^{-3}$), Figure VI-5(b). Dans le cas particulier de $Ba_2V_3O_9$, la symétrie conduit à un désordre du vanadium sur deux positions satellites « shiftés » du centre de l'octaèdre, sans mise en ordre entre deux chaînes voisines.

Un tel phénomène n'a pas été détecté lors de la détermination structurale du composé titre $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$, deux distances Fe-O5 restant identiques par symétrie..

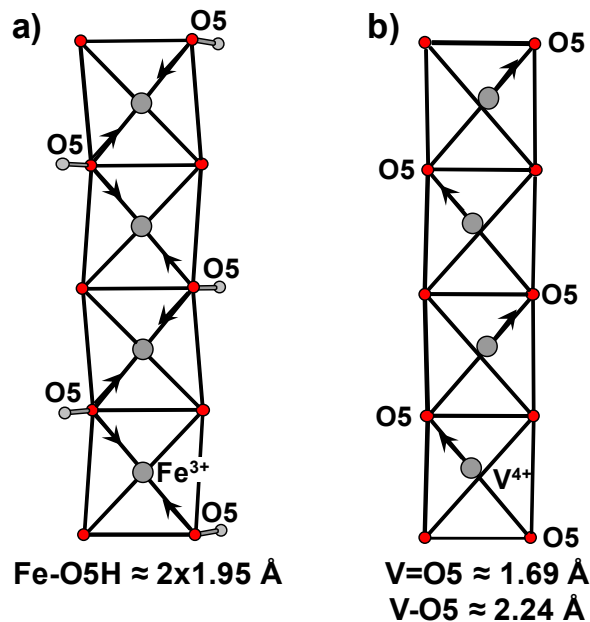


Figure VI-5 : description de la distorsion des octaèdres FeO_5OH dans $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ (a) par comparaison à celle des octaèdres VO_6 dans $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ (b)

Dans le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$, la déconnexion entre les chaînes est assurée par la présence d'atomes de Ba^{2+} fortement ioniques et donc coordonnés par un grand nombre d'atomes d'oxygène assez éloignés. Comme le montre le tableau Tableau VI-8, l'atome Ba1 est lié à dix atomes d'oxygène pour une distance moyenne $\langle \text{Ba1-O} \rangle \approx 2.875 \text{ \AA}$ et Ba2 est lié à huit atomes d'oxygène pour une distance moyenne $\langle \text{Ba2-O} \rangle \approx 2.796 \text{ \AA}$. Cette connectivité entraîne une déconnexion inter-chaînes entre les atomes de fer de $7.633(2) \text{ \AA}$, le long de l'axe a et $9.057(2) \text{ \AA}$ le long de l'axe c (voir Figure VI-4(a)). Cette forte déconnexion, liée à la présence d'atome Ba^{2+} entre les chaînes et l'absence de chemin de SSE entre les chaînes ($d_{\text{O-O}}$ la plus courte 3.14 \AA supérieure à la somme des rayons ioniques $\approx 1.4 \text{ \AA}$), laisse présager d'un caractère magnétique 1D pour le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$. Mais encore une fois, le cation Fe^{+3} laisse présager des couplages plutôt antiferromagnétiques. Etant donnée la géométrie associée au partage d'arrête entre les FeO_6 au sein de la chaîne, les règles de Kanamori-Goodenough prédisent un échange directe AFM et un SE principalement AFM. A notre connaissance, aucune mesure magnétique n'a été faite sur les différents minéraux de formule $\text{A}_2\text{M}(\text{XO}_4)_2(\text{OH})$ listés précédemment dans le Tableau VI-10. En revanche, le composé $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ a fait l'objet de caractérisations magnétiques qui l'ont décrit comme un système Heisenberg de chaînes AFM de spins $S=1/2$, confirmant ainsi le caractère magnétique 1D.²³⁵

Le fit des courbes de susceptibilité magnétique a permis de quantifier un couplage intra-chaîne $J = -94 \text{ K}$.²³⁵ Des calculs par « spin dimer analysis » ont mis en évidence que les couplages intra-chaîne par SSE, via les oxygènes mis en commun avec les groupements VO_4 , étaient contributifs, étant donnés les recouvrements associés à du V^{4+} ($d=1$) présent au sein des octaèdres.²³⁶ De plus, une analyse complémentaire, basée sur les calculs des orbitales moléculaires, a révélé une forte influence du groupement VO_4 bidentate sur les couplages par SSE.²³⁷

Pour notre phase, une quantité suffisante de cristaux a été extraite à la main et des caractérisations magnétiques préliminaires sont en cours ($\chi(T)$, $M(H)$...). Ces résultats, couplés à des calculs DFT visant à quantifier les différents chemins d'échange intra-chaîne (en particulier le SSE), permettront de caractériser les propriétés magnétiques du composé 1D $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$.

VI.2.2 2D- $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VI.2.2.i Synthèse

Les cristaux de $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus dans des conditions de synthèse identique à celle décrite dans le paragraphe VI.1.1.i. Les cristaux de cette phase se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales transparentes de couleur orange. L'analyse semi-quantitative par EDS, réalisée sur plusieurs zones de plusieurs cristaux, a confirmé un ratio 2/3/3 pour les atomes Ba/Fe/P.

VI.2.2.ii Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau VI-11

Tableau VI-11: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $Ba_2Fe_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ à 293K.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	Ba ₂ Fe ₃ (PO ₄) ₄ ·2H ₂ O
Molar weight (g/mol)	858.1
Symmetry	Orthorhombic
Space group	Pbca (61)
Unit cell (Å)	a = 6.71240(10)
	b = 10.6077(2)
	c = 20.9975(5)
	V = 1495.09(5) Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker X8
λ (Mo Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.7107
Density calc. (g/cm ³)	3.8111
Color	orange
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	1.94-35.56
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	8.578
T _{min} /T _{max}	0.55
R(int) (%)	4.49
Recording reciprocal space	-10 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 14, -34 ≤ l ≤ 26
Number of measured reflections	18827
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I))	2964/3398
Crystal dimensions (μm)	270*250*30
Refinement	
Number of refined parameters	119
Weighting scheme	Sigma
Refinement method, program	Least squares on F
R1(F) [I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	3.39/3.80
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	4.95/5.12
GOF	2.01
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	1.16/-2.45

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille: a = 6.71240(10) Å, b = 10.6077(2) Å, c = 20.9975(5) Å, S.G. Pbca avec des facteurs d'accords R_{obs} = 3.39% et wR_{obs} = 3.80%. Il faut noter que les atomes d'hydrogènes, apparaissant dans la formule du composé, n'ont pas pu être localisés sur les cartes de fourrier différence. Plus d'informations seront données dans la description structurale. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés et les distances pertinentes ainsi que les calculs de BV⁷⁴ sont donnés dans le Tableau VI-12. Les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés Tableau VI-13.

Tableau VI-12 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de $Ba_2Fe_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ainsi que les distances et les résultats des calculs de BV ⁷⁴

Atom	Wyck	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Ba	8c	0.10967(2)	-0.006566(14)	0.336311(7)	0.00996(6)
Fe1	4a	0	-0.5	0.5	0.00609(12)
Fe2	8c	0.24216(4)	-0.25001(2)	0.585940(16)	0.00772(10)
P1	8c	0.60610(9)	0.00190(5)	0.34705(4)	0.00559(16)
P2	8c	0.24423(6)	-0.24915(4)	0.45483(3)	0.00616(14)
O1	8c	-0.2009(2)	-0.64150(15)	0.49615(7)	0.0074(4)
O2	8c	-0.2095(2)	-0.36114(15)	0.49728(7)	0.0077(4)
O3	8c	0.4673(2)	0.00054(12)	0.40600(8)	0.0076(4)
O4	8c	0.7351(3)	-0.11812(16)	0.34649(8)	0.0115(4)
O5	8c	0.7537(2)	0.11254(16)	0.35203(8)	0.0119(4)
O6	8c	0.4822(3)	0.01325(15)	0.28710(8)	0.0125(5)
O7	8c	0.4233(3)	-0.28431(16)	0.41423(8)	0.0130(4)
O8	8c	0.0612(3)	-0.21591(16)	0.41536(8)	0.0126(4)
O9	8c	0.1984(3)	-0.24219(19)	0.27584(10)	0.0301(4)
Distances (Å)					
Fe			P		
Fe1	O1	2x2.019(2)	P1	O3	1.549(2)
	O2	2x2.037(2)		O4	1.540(3)
	O3	2x1.986(2)		O5	1.540(3)
	BV	3.08		O6	1.514(3)
Fe2	O1	2.091(2)	BV		5.03
	O2	2.133(3)	P2	O1	1.578(2)
	O4	1.993(3)		O2	1.574(3)
	O5	1.955(2)		O7	1.520(3)
	O8	2x2.172(3)		O8	1.523(3)
	BV	2.58	BV		4.90
Ba					
Ba	O3	2.813(2)			
	O4	2.787(2)			
	O5	2.723(2)			
	O6	2.714(2)			
		2.737(2)			
	O7	2.878(2)			
	O8	2.791(2)			
	O9	2.866(2)			
	BV	2.21			

Tableau VI-13 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure de $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.00566(10)	0.01547(10)	0.00876(12)	0.00035(3)	-0.00047(4)	-0.00010(4)
Fe1	0.0050(2)	0.0097(2)	0.0036(2)	-0.00013(11)	0.00009(15)	0.00037(12)
Fe2	0.00965(17)	0.00776(17)	0.00573(19)	-0.00090(10)	0.00011(9)	-0.00029(9)
P1	0.0052(3)	0.0078(3)	0.0038(3)	-0.00018(13)	-0.00043(18)	-0.00008(14)
P2	0.0071(2)	0.0076(3)	0.0038(3)	0.00080(18)	0.00056(14)	0.00011(15)
O1	0.0085(6)	0.0074(6)	0.0061(7)	-0.0009(5)	-0.0013(5)	0.0006(5)
O2	0.0086(6)	0.0079(6)	0.0065(7)	0.0014(5)	-0.0018(5)	0.0004(5)
O3	0.0069(6)	0.0119(8)	0.0039(7)	0.0000(4)	0.0004(6)	0.0009(4)
O4	0.0106(6)	0.0101(7)	0.0137(8)	0.0033(5)	-0.0003(6)	-0.0026(6)
O5	0.0089(6)	0.0110(7)	0.0158(8)	-0.0030(5)	0.0014(6)	-0.0011(6)
O6	0.0090(7)	0.0243(9)	0.0042(7)	-0.0007(5)	-0.0018(6)	0.0013(6)
O7	0.0167(7)	0.0113(7)	0.0109(8)	0.0029(6)	0.0073(6)	0.0001(6)
O8	0.0156(7)	0.0124(7)	0.0100(8)	0.0030(6)	-0.0055(6)	0.0008(6)

Le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède une structure 2D associée à l'empilement de feuillets $(\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4)$ le long de l'axe c , comme le montre la Figure VI-6(a). La déconnexion implique une Fe-Fe minimum de $\approx 7.67 \text{ \AA}$ à travers l'espace inter-feuillets, ce qui laisse présager d'un découplage efficace, étant donnée l'absence de chemins d'échanges associés ($d_{\text{O-O}} \approx 3.7 \text{ \AA}$).

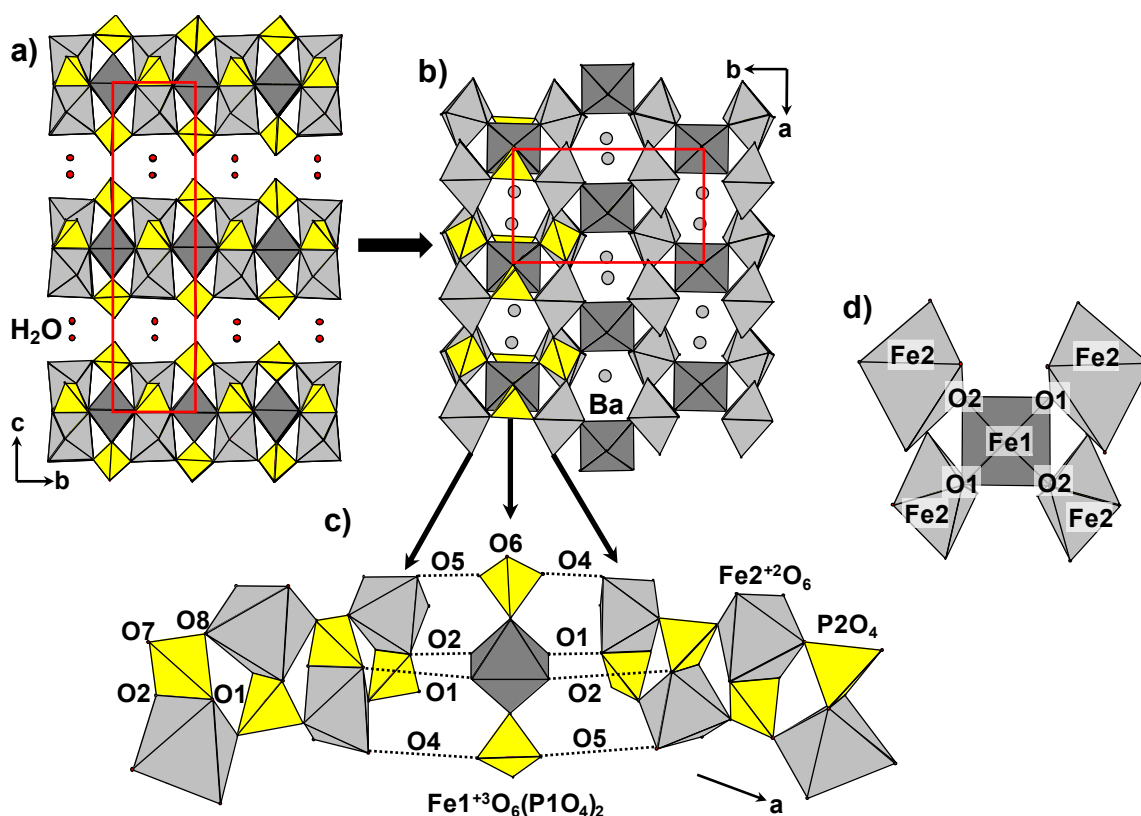


Figure VI-6: structure de $Ba_7Fe_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ avec la description : a) de l'empilement, b) des feuilletts c) de la liaison entre les chaînes d'octaèdres $Fe^{2+2.5}O_6$ par les groupements $Fe^{1+3}O_6(P1O_4)_2$ et d) de la connectivité $Fe1-O-Fe2$

Les feuilletts contiennent deux types d'atomes de fer en environnement octaédrique, comme le montre la Figure VI-6(b). Les octaèdres Fe_2O_6 forment des chaînes en zig-zag le long de l'axe a via des ponts P_2O_4 qui partagent un sommet (O7 ou O8) avec deux octaèdres et une arête (O1O2) avec un troisième (voir Figure VI-6(c)). Les octaèdres Fe_1O_6 partagent chacun de leurs sommets apicaux avec un groupement P_1O_4 pour former des unités $Fe_1O_6(P_1O_4)_2$. Ces dernières assurent la liaison entre les chaînes pour former les feuilletts ($Ba_7Fe_3(PO_4)_4$). Pour ce faire, mis à part O6 (sommet d'un groupement PO_4), tous les oxygènes libres de ces unités $Fe_1O_6(P_1O_4)_2$ sont mis en commun avec les chaînes. Au niveau des connexions directes entre polyèdres du fer, on remarque des pentamères (figure I.6 d) dans les feuilletts.

- O1 et O2 appartiennent à la fois au plan équatorial des octaèdres Fe_1O_6 et à l'arête mise en commun entre Fe_2O_6 et P_2O_4 au sein des chaînes (voir Figure VI-6(c) et (d)).
- O4 et O5 appartiennent à la fois au groupement P_1O_4 des unités $Fe_1O_6(P_1O_4)_2$ et au plan équatorial des octaèdres Fe_2O_6 des chaînes (voir Figure VI-6(c)).

L'oxygène O6 des groupements P1O_4 pointe dans l'inter-feuillets et voit sa sphère de coordination complétée par deux liaisons ($2.714(2)$ Å et $2.737(2)$ Å), avec un atome de baryum. Les calculs de BV sur cet atome donnent 1.94. Ces derniers se placent au-dessus et en dessous des ouvertures des feuillets ($\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$), comme le montre la Figure VI-6(b). La connectivité des octaèdres FeO_6 fait apparaître des fenêtres entre les chaînes d'une taille de ≈ 4.58 Å (plus courte distance entre les atomes délimitant ces ouvertures).

Lors de la résolution structurale, après avoir placé les atomes des feuillets, l'analyse des cartes de Fourier différence a révélé la présence d'un atome dans l'inter-feuillet. Nous avons attribué cela à la présence d'une molécule d'eau sans pour autant pouvoir identifier la position des protons associés. Cette hypothèse a été confirmée par analyse IR. Le spectre collecté sur un amas de mono-cristaux est donné Figure VI-7. Entre 1250 et 400 cm^{-1} , le spectre met en évidence les bandes de vibration des groupements PO_4 , qui sont ici élargies, étant donnée la différence d'environnement de P1O_4 et P2O_4 (1200 - 950 cm^{-1} : ν_{ass} (mode d'élongation (stretching)) et 625 - 500 cm^{-1} : δ_{ass} (mode de flexion (bending))). En plus de ces signaux, on peut voir un pic à 1640 cm^{-1} ainsi qu'un doublet à 3400 cm^{-1} , respectivement associés au mode de déformation ($d(\text{H}_2\text{O})$) et au mode d'élongation ($\nu_{\text{ass}}(\text{H}_2\text{O})$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{H}_2\text{O})$) de l'eau. Le doublet à 3400 cm^{-1} , même s'il semble additionné à un signal large, traduit un caractère figé des molécule d'eau.²³⁸ On peut supposer que ces dernières sont tenues par des liaisons H avec l'oxygène O6, le sommet des groupements P1O_4 pointant dans l'inter-feuillet.

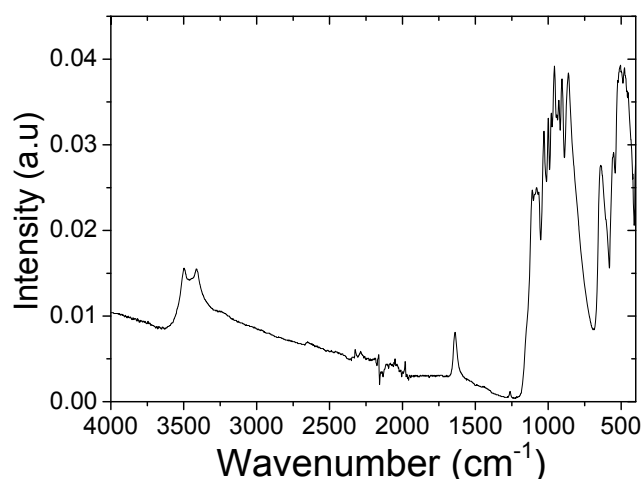


Figure VI-7: spectre infra-rouge collecté sur un amas de monocristaux de $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les calculs de BV, dont les résultats sont présentés dans le Tableau VI-12, indiquent clairement une valence III des atomes Fe1. Pour les atomes Fe2, le résultat est moins clair. En effet, que ce soit la valeur 2.44 calculée avec les paramètres relatifs au Fe^{II} ou 2.58 calculée

avec les paramètres relatifs aux Fe^{III} , le résultat semble indiquer une valence mixte +II/+III désordonnée au sein des chaînes. Cette dernière est en accord avec la neutralité du composé $\text{Ba}^{+2}_2\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2.5}_2(\text{P}^{+5}\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.4 avec le composé $\text{BaFe}_{1.66}(\text{PO}_4)_2$, ce type de désordre de charges peut améliorer la conductivité électronique du composé. Malheureusement, les cristaux obtenus n'ont pas une taille suffisante pour réaliser un montage quatre pointes. En revanche, nous avons pu coller une dizaine de cristaux sur un morceau de silicium pour faire des mesures magnétiques parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'empilement. Les caractérisations magnétiques de ce composé 2D $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à valence mixte sont en cours ($\chi(T)$, $M(H)$...).

VI.2.3 3D-BaFe₃(PO₄)₃

VI.2.3.i Synthèse

Des monocristaux de BaFe₃(PO₄)₃ ont été obtenus par la synthèse décrite dans la partie VI.1.1.i. Nous avons optimisé les conditions de synthèse pour pouvoir obtenir des cristaux de plus grande taille. Les précurseurs BaCO₃ (1.38g) et Fe^{II}Cl₂.4H₂O (2.01g) (ratio 1/3) ont été dissous dans 10mL d'eau distillée avec 2 mL d'acide phosphorique (H₃PO₄ ; 65%) dans une autoclave en Téflon. Cette dernière a été chauffée à 493K pendant 72h puis lentement refroidie jusqu'à température ambiante (300 h). Des cristaux se présentant sous forme de plaquettes rectangulaires jaunes ou noires en fonction de leur épaisseur, ont pu être extraits à la main. Certains étant de l'ordre du millimètre, des mesures magnétiques ont pu être réalisées. L'analyse semi-quantitative par EDS réalisée sur plusieurs zones de plusieurs cristaux a confirmé un ratio 1/3/3 pour les atomes Ba/Fe/P.

VI.2.3.ii Structure

La détermination structurale a été réalisée par DRX sur monocristal. La procédure utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe III.1.3. L'ensemble des données relatives à cette résolution structurale est résumé dans le Tableau VI-14

Tableau VI-14: données cristallographiques relatives à la résolution structurale de $BaFe_3(PO_4)_3$ à 293K.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaFe ₃ (PO ₄) ₃
Molar weight (g/mol)	589.8
Symmetry	Orthorhombic
Space group	Imma (74)
Unit cell (Å)	a = 10.5236(3)
	b = 13.4454(4)
	c = 6.6411(2)
	V = 939.68 (5) Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker X8
λ (Mo Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.7107
Density calc. (g/cm ³)	4.1676
Color	black
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	3.03-38.03
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	9.254
T _{min} /T _{max}	0.75
R(int) (%)	1.63
Recording reciprocal space	-18≤h≤17, -22≤k≤22, -11≤l≤11
Number of measured reflections	40630
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I), total)	1172/1376
Crystal dimensions (μm)	410*362*47
Refinement	
Number of refined parameters	54
Refinement method, program	Least squares on F
R1(F) [I > 3σ(I)]/R1(F ²) [all data, %]	1.63/2.34
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [all data, %]	2.07/2.17
GOF	1.20
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	0.61/-0.89

L'affinement de la structure a conduit aux paramètres de maille suivants : a = 10.5236 (3) Å, b = 13.4454(4) Å, c = 6.6411(2) Å, groupe d'espace Imma avec des facteurs d'accords R_{obs} = 1.63% and wR_{obs} = 2.07%. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique affinés et les distances pertinentes ainsi que les calculs de BV⁷⁴ sont donnés dans le Tableau VI-15. Les paramètres thermiques anisotropes affinés sont donnés Tableau VI-16.

Tableau VI-15 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure de $BaFe_3(PO_4)_3$ ainsi que les distances et les résultats des calculs de BV⁷⁴

Atom	Wyck	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Ba	4e	0.5	0.75	0.10940(2)	0.00828(5)
Fe1	4a	0	0.5	0	0.00488(9)
Fe2	8g	0.75	0.86791(2)	-0.25	0.00673(7)
P1	8g	0.25	0.57201(4)	0.25	0.0050(2)
P2	4 ^c	0.5	0.75	-0.3960(2)	0.0041(2)
O1	16j	0.13760(9)	0.49892(7)	0.2055(2)	0.0065(2)
O2	8h	0.5	1.1560(2)	0.5260(2)	0.0068(3)
O3	16j	0.2840(2)	0.63445(8)	0.0670(2)	0.0092(3)
O4	8i	0.6176(2)	0.75	-0.2572(2)	0.0063(3)

Distances (Å)

Fe			P		
Fe1	O1	4x1.989(2)	P1	O1	2x1.566(1)
	O2	2x2.104(2)		O3	2x1.520(2)
	BV	2.99		BV	4.97
Fe2	O1	2x2.142(1)	P2	O2	2x1.531(2)
	O3	2x2.136(2)		O1	2x1.543(2)
	O4	2x2.112(2)	BV		5.02
	BV	2.13			
Ba					
Ba	O2	2x2.731(2)			
	O3	4x2.768(2)			
	O4	2x2.731(2)			
	BV	2.40			

Tableau VI-16 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å²) pour la structure de $BaFe_3(PO_4)_3$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.00777(8)	0.0120(3)	0.00510(7)	0	0	0
Fe1	0.0038(2)	0.0061(3)	0.0047(2)	0	0	0.0001(2)
Fe2	0.0067(2)	0.0051(2)	0.0083(2)	0	-0.00041(9)	0
P1	0.0050(2)	0.0050(2)	0.0049(3)	0	-0.0007(2)	0
P2	0.0042(3)	0.0042(3)	0.0038(3)	0	0	0
O1	0.0052(4)	0.0067(4)	0.0077(4)	-0.0013(3)	-0.0017(3)	0.0010(3)
O2	0.0082(6)	0.0050(5)	0.0071(6)	0	0	0.0014(4)
O3	0.0107(5)	0.0090(4)	0.0077(4)	-0.0020(3)	-0.0004(4)	0.0032(3)
O4	0.0051(6)	0.0071(6)	0.0068(5)	0	-0.0012(4)	0

La structure de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ est associée à un réseau 3D complexe identique à celui du composé isomorphe $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$.²³⁹ Ce réseau peut être décrit comme l'empilement le long de l'axe a , de deux types de feuillets qui vous sont décrits Figure VI-8(a). Un premier feuillet de formulation $(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2)$ est formé de dimères d'octaèdres de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ liés par une arête et inclinés de 72° entre eux. Ces unités $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2$ sont liées entre elles dans le plan cb par des groupements PO_4 partageant une arête avec un groupement Fe_2O_3 et un sommet avec deux autres. Cette connectivité forme un réseau de dimères en quinconce possédant des fenêtres notées W (pour windows) sur la Figure VI-8(a). Le second type de feuillets est associé à la formule $(\text{BaFe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{PO}_2)$. Ces unités sont formées de chaînes infinies d'octaèdres de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ reliés par des ponts PO_4 par le partage de sommets le long de l'axe b (voir Figure VI-8(a)). Cela forme des chaînes $\infty(\text{FeO}_5\text{OPO}_3)$ avec des groupements PO_4 , retournés d'un motif à l'autre, pour satisfaire à la connexion avec les feuillets $(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2)$ du dessus et du dessous. Les atomes de baryum du feuillet se situent dans l'espace inter-chaînes à l'aplomb des fenêtres des feuillets $(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2)$ (voir Figure VI-8(a) et (c)).

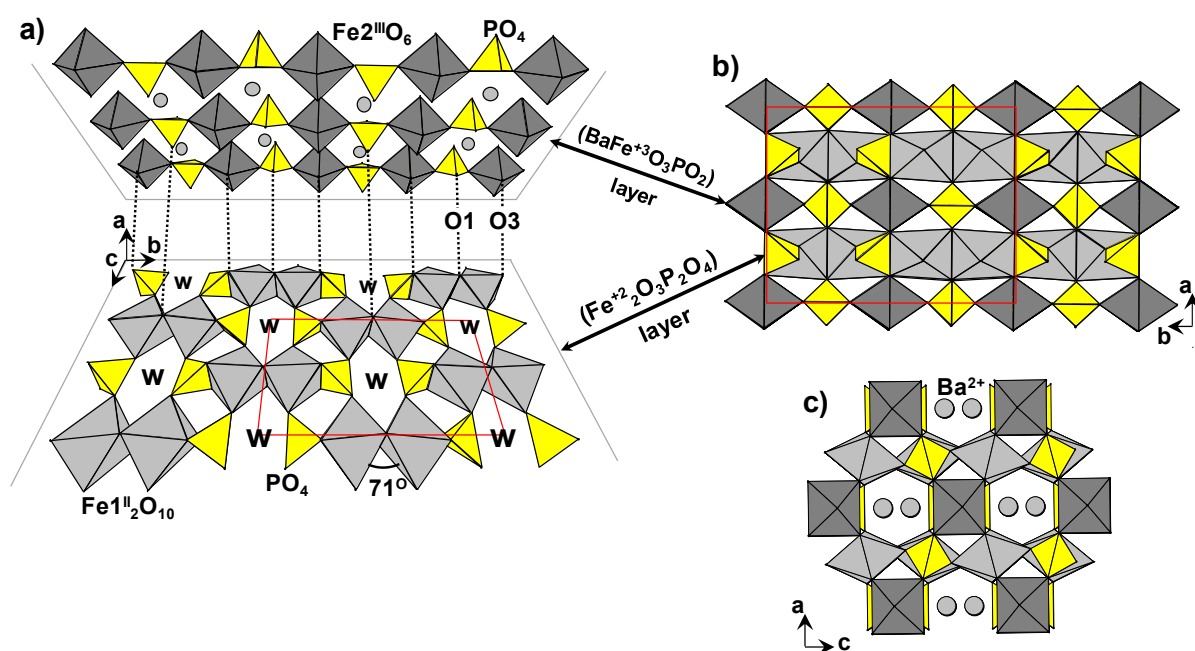


Figure VI-8 : Structure de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$: a) description des feuillets $(\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2)$, $(\text{BaFe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{PO}_2)$ et de leur interconnexion. b) et c) vue de l'empilement respectivement dans les plans ab et ac .

Pour former le réseau 3D décrit Figure VI-8(b), ces feuillets sont liés par les atomes O_1 et O_3 (voir Figure VI-8(a)).

$-\text{O}_1$ appartient à la fois à l'arête mise en commun au sein des dimères Fe_2O_3 dans les feuillets $(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2)$ et à un sommet « libre » du groupement PO_4 du feuillet $(\text{BaFe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{PO}_2)$.

- O₃ appartient à la fois à l'arrête mis en commun entre le dimère Fe₂O₁₀ et un groupement PO₄ dans le feuillet (Fe₂O₃(PO₂)₂) et à un sommet « libre » d'un octaèdre FeO₆ dans le feuillet (BaFeO₃PO₂).

Ces atomes d'oxygène qui jouent le rôle de point d'encrage entre les feuillets sont tous deux liés à la fois à deux atomes de fer et à un atome de phosphore. Les atomes d'oxygènes restants (O₂ et O₄) ne sont, quant à eux, liés qu'à un atome de fer et un atome de phosphore. Cette différence de connectivité entraîne une déformation des octaèdres FeO₆ déjà mise en évidence dans SrFe₃(PO₄)₃. En utilisant la même formule que dans le paragraphe VI.1.1.ii, nous avons pu quantifier cette déformation associée aux distances: 4x1.989(2) Å et 2x2.104(2) Å pour Fe1 et 2x2.142(1) Å, 2x2.136(2) Å et 2x2.112(2) Å pour Fe2. Les calculs donnent ΔFe1 = 3.7x10⁻⁵ et ΔFe2 = 7.15 x10⁻⁴. La distorsion est donc plus marquée dans les octaèdres Fe₂O₆ que dans les dimères Fe₁₂O₁₀, ce qui semble logique étant donné la forte anisotropie de connectivité dans les couches (BaFe₂O₃PO₂). Cependant, cette distorsion de l'octaèdre est moins marquée que dans SrFe₃(PO₄)₃ (ΔFe2 = 1.3 x10⁻³). Cette différence entre les deux composés est sûrement due à la plus grande taille du Ba²⁺ (rayons ioniques : r_{Ba}=1.42 Å r_{Sr}=>1.26 Å ⁴⁹) qui semble relaxer les contraintes à l'origine de la distorsion au sein des feuillets (BaFe₂O₃PO₂). Pour ce qui est du dimère Fe₂O₁₀, la déformation est très faible dans les deux cas (ΔFe1 = 3.7x10⁻⁵ pour BaFe₃(PO₄)₃ et ΔFe1 = 2.8x10⁻⁵ pour SrFe₃(PO₄)₃).

L'empilement 3D décrit précédemment possède des tunnels le long de l'axe *b*, résultant de l'espace inter-chaînes des feuillets (BaFe₂O₃PO₂) (voir Figure VI-9(a)). Ce réseau possède aussi des tunnels le long de l'axe *a* qui résultent de l'empilement des fenêtres W des feuillets (Fe₂O₃(PO₂)₂) (voir Figure VI-9(b)). L'atome de baryum se situe dans l'espace inter-chaînes à l'intersection de ces tunnels. Il est entouré de huit atomes d'oxygènes avec des distances : 4x2.731(2) Å et 4x2.768(2) Å pour une distance moyenne de 2.750 Å. Dans le cas du composé SrFe₃(PO₄)₃ l'atome de Sr possède un environnement identique avec des distances plus faibles : 2x2.651(3) Å, 2x2.657(3) Å et 4x2.681(3) Å pour une distance moyenne 2.668 Å. Malgré cela, la taille des tunnels évolue peu : 4.838(3) Å pour Sr et 4.867(2) Å pour Ba pour les tunnels || à l'axe *b* ; 4.009(2) Å pour Sr et 3.953(3) Å pour Ba pour les tunnels || à l'axe *a* (les distances prises sont les distance O-O décrites sur la Figure VI-9). C'est pourtant la forte différence de taille entre les atomes de Ba et Sr qui a été évoquée par les auteurs des études précédentes de SrFe₃(PO₄)₃, pour expliquer l'incapacité à obtenir de la phase BaFe₃(PO₄)₃.

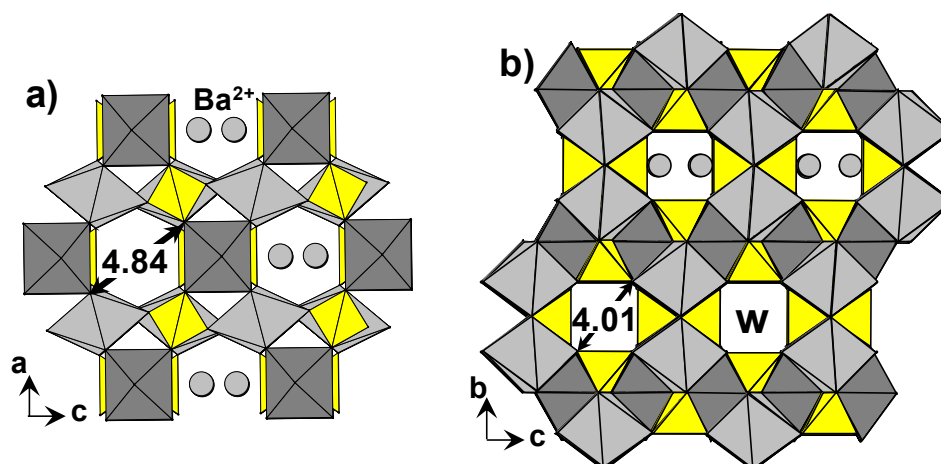


Figure VI-9 : vue des tunnels \parallel à l'axe b (a) et l'axe a (b).

La première étude menée par Korzenski et al a reporté la synthèse du composé inédit $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ par voie hydrothermale haute température (375°C).²³⁹ Malgré leurs tentatives, la voie de synthèse utilisée n'a pas permis de stabiliser la phase $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$. Leur étude d'échange d'ions a mis en évidence qu'une substitution partielle des atomes de Sr^{II} des tunnels était possible, notamment par du Ba^{+2} . C'est ce résultat qui les a conduits à conclure que la phase $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ ne pouvait pas être stabilisée à cause de la trop grande taille des atomes de Ba^{+2} . On peut noter que l'augmentation du volume de $916.13(11) \text{ \AA}^3$ pour $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$, $917.89(10) \text{ \AA}^3$ pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ et $939.68(5) \text{ \AA}^3$ pour $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ est logique.

Dans la seconde étude menée par Chen Y., le composé $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ a été obtenu par voie hydrothermale classique (483 K).²⁴⁰ Ce mode de synthèse a permis la substitution des sites Fe^{2+} par Mg^{2+} . Cette substitution, étant donnée la plus petite taille des ions Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.86 \text{ \AA} < r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.92 \text{ \AA}$), a rendu possible l'obtention de la phase $\text{BaFe}_{2.4}\text{Mg}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$. Cependant, encore une fois, les tentatives d'obtention de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ n'ont pas abouti.

Les conditions de synthèse qui nous ont permis d'obtenir des cristaux de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ sont quasiment identiques à celles utilisées dans la ref ²⁴⁰. La seule différence concerne le précurseur phosphate utilisé. Nous avons utilisé de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et non de l'oxyde de phosphore (P_2O_5). Cette différence de réactif implique une forte différence de pH de la solution lors de la réaction. Cependant, nous n'avons pas réussi à rationaliser l'influence de ce paramètre. Ce changement semble pourtant suffisamment important pour stabiliser une phase décrite comme inaccessible dans deux travaux antérieurs.

Les travaux précédents ayant mis en évidence la possibilité d'échanger les cations Sr^{2+} par des ions ammoniums NH_4^+ et le fait que notre voie de synthèse soit associée à un pH

acide (H_3PO_4), l'absence de molécules d'ammonium dans nos échantillons de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ a été confirmée par analyse Infra-Rouge (IR) sur monocristal. Le spectre entre 450 et 4000 cm^{-1} présenté Figure VI-10 ne met en évidence que les bandes de vibration des groupements PO_4 ($1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$: ν_{ass} (mode d'élongation (stretching)) et $625\text{-}500\text{ cm}^{-1}$: δ_{ass} (mode de flexion (bending))).

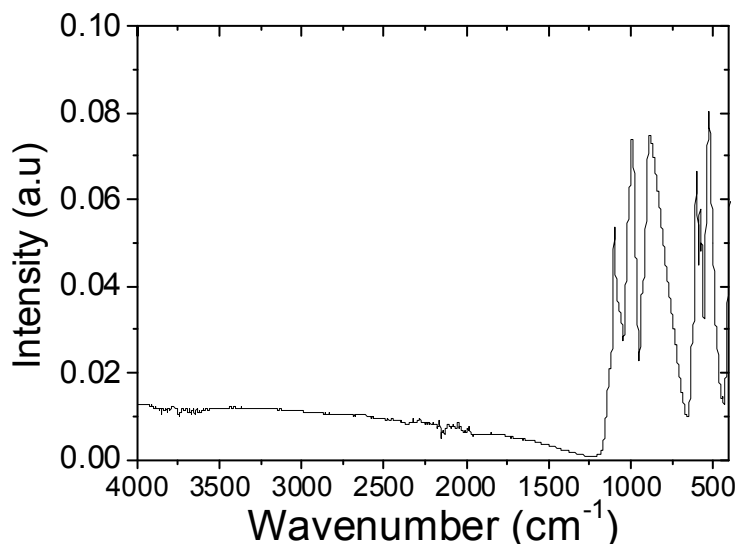


Figure VI-10 : spectre infra-rouge collecté sur un monocristal de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$

Les calculs de BV ⁷⁴ résumés dans le Tableau VI-15 mettent en évidence du Fe^{II} dans les feuillets ($\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{O}_3(\text{PO}_2)_2$) et du Fe^{III} dans les feuillets ($\text{BaFe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{PO}_2$). Il faut noter qu'à part une légère déviation du calcul pour l'atome de Baryum ($\text{BV}=2.4$), les résultats obtenus satisfont à la neutralité du composé $\text{Ba}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P}^{\text{IV}}\text{O}_4)_3$.

VI.2.3.iii Caractérisations magnétiques

La taille des cristaux de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$, obtenus avec les conditions de synthèse décrites précédemment, a permis de réaliser des mesures magnétiques. Les résultats obtenus seront discutés et comparés à ceux reportés pour le composé isotype 210- $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ (210 décrivant la température de synthèse).²¹⁹ Dans cette étude, les auteurs ont mis en évidence que les propriétés magnétiques du composé $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ étaient dépendantes de la synthèse utilisée. Ainsi, la synthèse hydrothermale à haute température (350°C) conduit à un composé ($350\text{-SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$) ferromagnétique ($T_c = 55\text{K}$; $\theta_{\text{CW}} = 10.2\text{K}$)²³⁹, alors que la synthèse hydrothermale classique (210°C) conduit à un composé ($210\text{-SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$) ferrimagnétique ($T_c = 42\text{K}$; $\theta_{\text{CW}} = -130\text{K}$) possédant plusieurs transitions magnétiques. Il faut noter que cette

étude magnétique du composé $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ est très récente (janvier 2013) et a été publiée alors que nous avons déjà effectué nos caractérisations préliminaires du composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$. Nos résultats montrent un comportement identique à celui du composé 210- $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$. Cela semble logique étant donné que les conditions de synthèses utilisées sont quasi-identiques. Pour simplifier la discussion, le composé 210- $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ sera noté $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ dans la suite.

Les mesures magnétiques ont tout d'abord été faites sur un échantillon de cristaux broyés. Les courbes $\chi(T)$ associées sont représentées Figure VI-11(a) (MPMS Squid Quantum Design ; Alain Pautrat, CRISMAT Caen). Les courbes noire et rouge correspondent à la procédure ZFC/FC classique réalisée à 1000Oe alors que la courbe bleue a été obtenue en refroidissant l'échantillon sans champ magnétique.

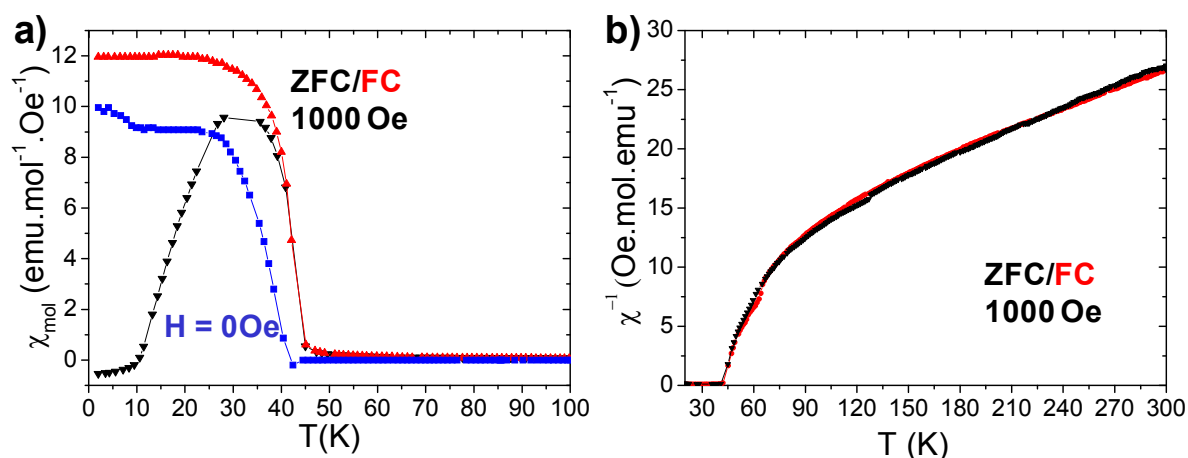


Figure VI-11 : a) courbes $\chi(T)$ avec en noir et rouge les courbes ZFC/FC à 1000Oe et en bleu la courbe correspondant à un refroidissement de l'échantillon sans champ magnétique avec mise en évidence d'une anomalie à 10K. b) courbes $\chi^{-1}(T)$ avec en noir et rouge les courbes ZFC/FC à 1000Oe avec mise en évidence d'une anomalie à 130K.

On peut voir une divergence marquée entre les courbes ZFC et FC avec un maximum large autour de 30K. Au-dessus de $T \sim 140\text{K}$, $\chi(T)$ obéit à la loi de Curie-Weiss (voir Figure VI-11), modélisée avec $\mu_{\text{eff}} = 6.75 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ et $\theta_{\text{CW}} = -160 \text{ K}$ comparables à celles rapportées pour $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.70 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ et $\theta_{\text{CW}} = -130 \text{ K}$).²¹⁹ La valeur du moment magnétique effectif est beaucoup plus grande que celle attendue de $5.26 \mu_{\text{B}}$, en considérant, dans l'approximation du spin seul, deux Fe^{2+} ($S=2$) et un Fe^{3+} ($S=5/2$) suivant l'équation : $\mu_{\text{eff}}^2(\text{total}) = 2/3 \mu_{\text{eff}}^2(\text{Fe}^{2+}) + 1/3 \mu_{\text{eff}}^2(\text{Fe}^{3+})$. Cet écart indique une contribution du moment orbitalaire des atomes Fe^{2+} . On rappelle que les ions Fe^{3+} ($L=0$) ne présentent pas de couplage spin orbite. La valeur négative de θ_{CW} indique des interactions AFM prédominantes. Les courbes $\chi(T)$ traduisent probablement un ordre ferrimagnétique associé à une température d'ordre de 38.2K

(déterminée par la position du pic négatif de la courbe $d\chi_{H=0}/dT$). Le caractère ferrimagnétique de la transition peut se déduire de la valeur de l'aimantation à saturation $M_s = 3 \mu_B/\text{f.u.}$. En effet, si on regarde la courbe $M(H)$ donnée Figure VI-13(a), on peut voir que l'aimantation maximale du composé à 5T est de $\approx 3.0 \mu_B/\text{f.u.}$ Cette valeur peut être retrouvée en considérant $M_{\text{max}} = 2 \times M(\text{Fe}^{2+}) - M(\text{Fe}^{3+}) \approx 8 \mu_B - 5 \mu_B$. Il faut noter qu'à 5T, la saturation du composé n'est pas obtenue et que le raisonnement précédant ne prend pas en compte le couplage spin-orbite contributif dans notre cas.

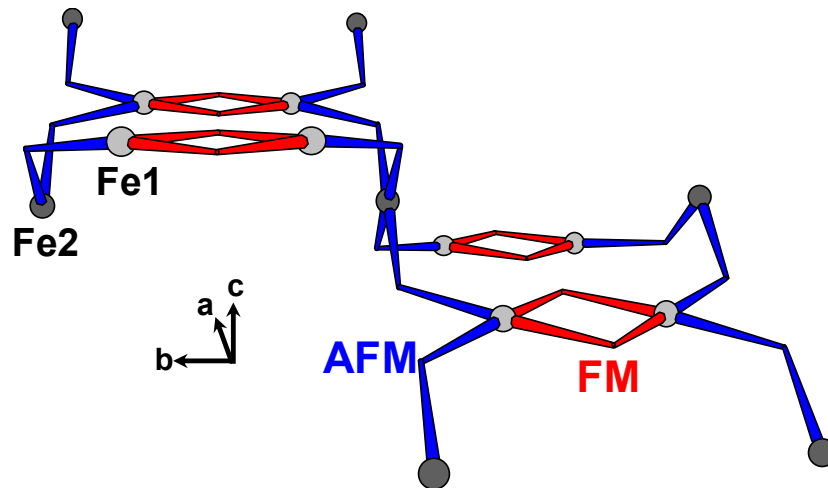


Figure VI-12: Schéma de couplage par SE dans la structure du composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$

Pour expliquer cet ordre ferrimagnétique, on peut s'intéresser aux différents couplages magnétiques ayant lieu dans le composé. Deux couplages par SE existent, J_1 entre les ions Fe^{2+} des dimères ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+} \sim 3.17 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+} \sim 97^\circ$) et J_2 entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à travers les feuillets ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+} \sim 3.58 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+} \sim 120^\circ$). En s'appuyant sur les règles de Kanamori-Goodenough, on en déduit un couplage J_1 faiblement FM et J_2 fortement AFM (en l'absence de frustration dans le réseau $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+} \sim 120^\circ$), en accord avec la valeur négative de θ_{CW} et la mise en ordre ferrimagnétique (voir Figure VI-12).

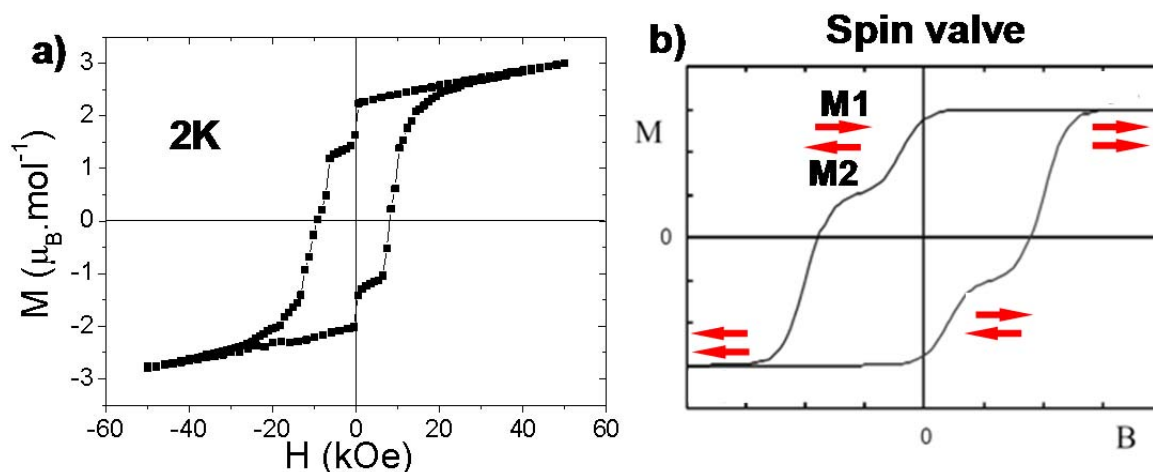


Figure VI-13 : courbe $M(H)$ du composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ à 2K (a) comparée à celle d'un système vanne de spin (b)

La courbe $M(H)$ fait aussi apparaître des paliers d'aimantation à champ nul. Le cycle obtenu est quasi identique à celui présenté dans l'introduction, caractérisant un empilement de deux réseaux magnétiques FM dur et mou déconnectés, typiques d'un système vanne de spin. Ce cycle est rappelé Figure VI-13(b). Cependant, dans le cas du composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$, cette configuration semble peu probable étant donnée la structure 3D. Le même cycle d'aimantation a été reporté pour le composé $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$. Ces paliers ont alors été attribués à des mouvements de parois de domaines. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans quelques composés possédant un moment net.^{241–243} Les courbes $M(H)$ de certains de ces composés vous sont présentées Figure VI-14. Dans le cas de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ et $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$, ces paliers semblent mieux définis et représentent une partie importante de l'aimantation maximum : $(M_{\text{palier}} \approx 1.18 \mu_B / M_{\text{max}} \approx 3.0 \mu_B) = 0.4$.

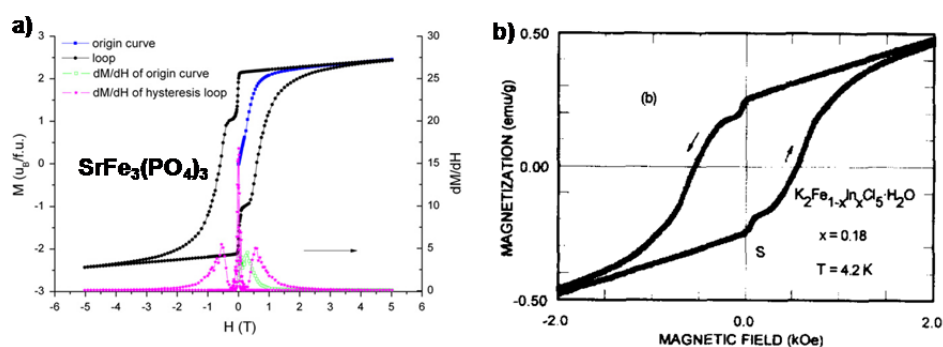


Figure VI-14 : plateaux magnétiques associés à des mouvements de paroi de domaines dans a) $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ (issu de²¹⁹) et b) $\text{K}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁴¹

L'étude de $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ a mis en évidence que l'existence de ces plateaux était fortement dépendante de la préparation de l'échantillon, ces derniers n'apparaissant qu'après

re-broyage de la poudre. Les mesures n'ayant pas été faites avec des échantillons bloqués (colle, gel...), ces plateaux pourraient aussi bien être associés à une orientation des cristallites sous l'effet du champ magnétique. Ce fût notre première hypothèse lorsque nous avons mesuré ce cycle d'aimantation sur le composé $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$. Même si cette possibilité n'est pas à exclure, elle nous paraît peu probable étant donné que les mêmes paliers ont été mis en évidence sur deux composés différents, mesurés de manière différente.

Nos conditions de synthèse ayant permis d'obtenir des cristaux de l'ordre du millimètre, nous avons pu réaliser des mesures magnétiques orientées. Pour cela, un cristal, dont les faces ont été préalablement indexées, a été collé sur un support en silicium rectangulaire pour faciliter l'orientation dans la cavité échantillon. Les résultats obtenus sont présentés Figure VI-15.

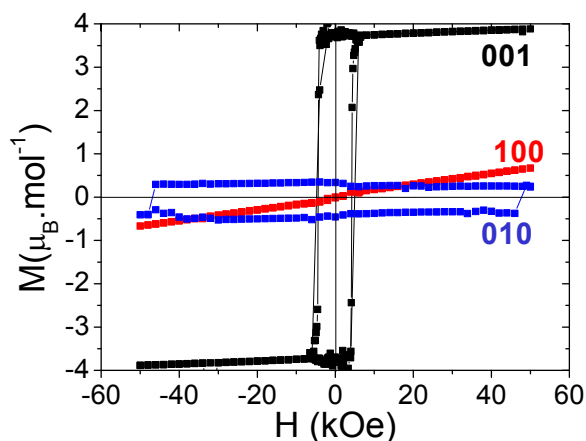


Figure VI-15 : courbes $M(H)$ obtenues selon l'orientation du champ magnétique avec les axes cristallographiques d'un cristal de $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$

Ces courbes mettent en évidence un axe facile d'aimantation aligné avec l'axe a . Le signal observé selon la direction 010 est assez surprenant et peut-être dû à une erreur d'alignement ou de centrage, de nouvelles mesures sont en cours. Cette forte anisotropie et le caractère ferromagnétique fort sont des facteurs très souvent associés à de la réorientation de grains. De plus, les courbes $M(H)$ ne mettent en évidence aucun phénomène apparaissant à champ nul et ce pour chacune des directions du cristal. Ces mesures semblent donc indiquer que les plateaux obtenus précédemment sont associés à une orientation des cristallites sous l'effet du champ magnétique. Toutefois, il est connu que dans le cas d'un cristal ou d'une poudre, étant donnée la différence de taille des domaines cristallins, l'évolution des domaines magnétiques est différente. Ce point a déjà été discuté lors de l'étude des plateaux d'aimantation du composé BaCoX_2O_7 dans le chapitre IV. Des mesures sur un échantillon de

cristaux broyés figés dans de l'Araldite sont donc en cours pour définitivement savoir si ce phénomène de plateau magnétique est d'origine macroscopique (mouvement de parois de domaines) ou microscopique (mouvement des cristallites).

VI.2.4 Conclusion

Dans cette section, contrairement à l'atome As du système Ba/Fe/As présenté précédemment, l'atome P est toujours associé à une valence +5 dans les structures présentées. Toutefois, cela n'empêche pas l'obtention de phases de basse dimensionnalité, comme en témoignent les composés 1D-Ba₂Fe₃(PO₄)₃.2H₂O et 2D-Ba₂Fe₃(PO₄)₄.2H₂O. Dans ces dernières, ce sont les atomes de Ba qui, de par leur grande taille, jouent le rôle de séparateur entre les unités magnétiques. Ainsi, comme discuté tout au long de ce manuscrit, le système chimique Ba/(Co,Fe)/(As,P) semble tout indiqué pour l'obtention de nouvelles phases associées à des structures de basse dimensionnalité. Cependant, si on compare les deux systèmes chimiques présentés dans ce chapitre, on peut noter que la présence d'atomes As⁺³ conduit plus facilement à des phases de basse dimensionnalité bien que ces phases aient été plus difficiles à stabiliser. Cependant, ces phases semblent difficiles reproduire et par conséquent à obtenir pure, ce qui empêche les caractérisations magnétique. Ce point semble découler de la complexité du diagramme de Pourbaix du système Fe/As, associée à une forte influence des paramètres expérimentaux, difficile à rationaliser. Au contraire, le système Ba/Fe/P associé à une valence unique des atomes de P semble plus facile à « contrôler ». L'optimisation des paramètres de synthèse a permis, pour tous les composés de ce système, d'extraire une quantité de matière suffisante pour des mesures magnétiques. Cependant, les mesures sont en cours pour les phases 1D-Ba₂Fe₃(PO₄)₃.2H₂O et 2D-Ba₂Fe₃(PO₄)₄.2H₂O et n'ont donc pas pu être présentées dans ce manuscrit. En revanche, pour le dernier composé 3D-BaFe₃(PO₄)₃, les caractérisations préliminaires ont mis en évidence un cycle d'aimantation pouvant simuler parfaitement le comportement d'une vanne de spin, bien que cela ne semble pas traduire l'existence d'un système à deux réseaux magnétiques découplés, difficile à identifier dans une structure 3D. Les paliers d'aimantation observés semblent ici découler d'un phénomène macroscopique et/ou microscopique d'orientation de domaines et/ou de cristallites.

Conclusion générale

Au cours de mon travail de thèse, nous avons, à partir du concept de vanes de spins naturelles, élaboré de nouveaux composés à propriétés magnétiques/électriques remarquables. Le cahier des charges imposé implique l'existence de sous unités magnétiques déconnectées autant que possible et propices à l'existence d'un transport « magnéto-dépendant » à travers l'espace intermédiaire. De plus, les températures de mise en ordre magnétique doivent, autant que possible, s'approcher de la température ambiante avec, si possible, des effets « mémoire » nécessaires pour le stockage de données numériques. Clairement, cet objectif n'a pas été atteint mais certaines des phases obtenues possèdent des spécificités recherchées.

Nous avons pu valider des conditions expérimentales (par voies solide ou en synthèse solvothermale en ajustant le redox de la solution) et des systèmes chimiques aussi bien au niveau des ions magnétiques (Fe^{+2} , Co^{+2} ...) que des « *spacers* » non-magnétiques (Ba^{+2} , XO_4 , XO_3 , association de polyanions ...) qui se sont avérés très efficaces. En effet, la plupart des composés obtenus présente les caractéristiques de magnétisme de basse dimension et des couplages ferromagnétiques suffisamment forts pour s'exprimer entre 50 et 70 K. S'il est vrai que la plupart des composés a été obtenu de manière fortuite, je pense avoir bien rationalisé la synthèse (par voie micro-ondes) quand il s'agissait de les reproduire. De plus, certains composés, comme l'oxyde $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$, font partie intégrante de séries rationalisées, alors que le composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ a été produit de manière prédite par analogie à des composés similaires en anticipant les propriétés.

Il est clair que l'ensemble des comportements observés 2D-Ising-FM, SCM, plateaux d'aimantation, extrusion réversible, est relativement original et nous a conduit à des avancées importantes dans la compréhension du magnétisme de sous-unités en faible interaction. En outre, au niveau des liaisons chimiques mises en jeu, nous avons isolé un composé unique dans lequel la liaison courte entre deux cations As^{+3} et Co^{+2} est assurée par un doublet électronique généralement non-liant.

Bien sûr, ce travail ouvre des perspectives importantes qui s'inscrivent dans l'amélioration des propriétés remarquées. Par exemple, le dopage de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ par du cobalt semble augmenter sensiblement les caractéristiques ferromagnétiques du composé de départ. Les charpentes magnétiques basse-dimension ayant été validées via les groupements non magnétiques opportuns, il semble aussi logique de multiplier les combinaisons entre des couples de métaux de transition pour garantir, par exemple, des couplages à plus haute

température (cf. Kanamori-Goodenough) ou améliorer les propriétés de conductivité au sein des unités magnétiques. A ce niveau, il est clair que la possibilité de transiter de manière réversible d'un composé isolant à valence unique Fe^{+2} vers un composé semi-conducteur à valence mixte $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ marque une étape importante dans la réalisation de systèmes magnéto-résistants « fonctionnels ».

De plus, en considérant les enjeux majeurs que représentent les composés multiferroïques, également au niveau du stockage, nous pensons que plusieurs des phases présentées seraient des composés modèles pour la compréhension des paramètres importants pertinents. En effet, plutôt que la quête de nouveaux composés « potentiellement » multi-F dans lesquels les couplages magnéto-électriques (ME) sont très souvent insuffisants, nous proposons une stratégie de recherche alternative. On peut proposer, via nos composés, une compréhension de paramètres physicochimiques à l'origine du couplage ME (matériau magnéto-diélectrique) ou du couplage spin/charge (matériau magnéto résistant). La possibilité du passage d'un composé isolant à conducteur magnéto-électrique a récemment été mise en évidence dans des composés magnétiques de basse dimension, associés à des couplages spin-orbite forts.^{244,245} Ces caractéristiques associées à des transitions magnétiques de type spin-flip favorisent la réalisation de haute constante diélectrique et d'effets ME importants à travers les transitions magnétiques. Toutes ces conditions sont réunies dans nos phases. Le couplage spin-orbite, paramètre clé, peut alors être modulé par substitution entre ions Co^{+2} (SO fort), Fe^{+2} (SO intermédiaire), Mn^{+2} (SO nul). Cela devrait permettre de distinguer, pour différentes topologies, les facteurs nécessaires à la réalisation de composés multi-F (donc non centrosymétriques) à fort impact sociétal.

Bibliographie

- (1) Zhao, Y.; Gong, S.-S.; Li, W.; Su, G. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 162503.
- (2) He, Z.; Yamaura, J. I.; Ueda, Y.; Cheng, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7554–7555.
- (3) Lenertz, M.; Alaria, J.; Stoeffler, D.; Colis, S.; Dinia, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17190–17196.
- (4) Maignan, A.; Hardy, V.; Hébert, S.; Drillon, M.; Lees, M. R.; Petrenko, O.; Paul, D. M. K.; Khomskii, D. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1231–1234.
- (5) Yao, X.; Dong, S.; Yu, H.; Liu, J. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 134421.
- (6) Soto, R.; Martínez, G.; Baibich, M. N.; Florez, J. M.; Vargas, P. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 184422.
- (7) Yao, X. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2278–2282.
- (8) Moubah, R.; Colis, S.; Ulhaq-Bouillet, C.; Drillon, M.; Dinia, A. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 276002.
- (9) Toulemonde, O.; Roussel, P.; Isnard, O.; André, G.; Mentré, O. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3807–3816.
- (10) Singh, K.; Maignan, A.; Pelloquin, D.; Perez, O.; Simon, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6436–6440.
- (11) Ishiwata, S.; Terasaki, I.; Ishii, F.; Nagaosa, N.; Mukuda, H.; Kitaoka, Y.; Saito, T.; Takano, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 217201.
- (12) Bao, W.; Mao, Z. Q.; Qu, Z.; Lynn, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 247203.
- (13) Ishiwata, S.; Wang, D.; Saito, T.; Takano, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2789–2791.
- (14) Cao, G.; Korneta, O.; Chikara, S.; DeLong, L. E.; Schlottmann, P. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09D718–1–09D718–3.
- (15) Yuasa, S.; Nagahama, T.; Fukushima, A.; Suzuki, Y.; Ando, K. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 868–871.
- (16) Ehora, G.; Daviero-Minaud, S.; Colmont, M.; André, G.; Mentré, O. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2180–2188.
- (17) David, R.; Pautrat, A.; Kabbour, H.; Sturza, M.; Curelea, S.; André, G.; Pelloquin, D.; Mentré, O. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5191–5199.
- (18) Kabbour, H.; David, R.; Pautrat, A.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; André, G.; Mentré, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11745–11749.
- (19) Eymond, S.; Martin, M. C.; Durif, A. *Mater. Res. Bull.* **1969**, *4*, 595–599.
- (20) David, R.; Kabbour, H.; Colis, S.; Pautrat, A.; Suard, E.; Mentré, O. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18190–18198.
- (21) Belik, A. A.; Azuma, M.; Takano, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7523–7529.
- (22) David, R.; Kabbour, H.; Colis, S.; Mentré, O. *Inorg. Chem.* *accepted*.
- (23) David, R.; Kabbour, H.; Pautrat, A.; Mentré, O. *Inorg. Chem.* **2013**.
- (24) David, R.; Pautrat, A.; Filimonov, D.; Kabbour, H.; Vezin, H.; Whangbo, M.-H.; Mentré, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13023–13029.
- (25) Fjellvåg, H.; Gulbrandsen, E.; Aasland, S.; Olsen, A.; Hauback, B. C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 190–194.
- (26) Lin, X. N.; Zhou, Z. X.; Durairaj, V.; Schlottmann, P.; Cao, G. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 017203.
- (27) Mentré, O.; Kauffmann, M.; Ehora, G.; Daviero-Minaud, S.; Abraham, F.; Roussel, P. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 471–475.
- (28) De Wolff, P. M.; Janssen, T.; Janner, A. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 625–636.
- (29) Regnault, L. P.; Burlet, P.; Rossat-Mignod, J. *Phys. BC* **1977**, *86–88, Part 2*, 660–662.
- (30) Melot, B. C.; Rousse, G.; Chotard, J.-N.; Ati, M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Kemei, M. C.; Tarascon, J.-M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2922–2930.

- (31) Lenertz, M.; Alaria, J.; Stoeffler, D.; Colis, S.; Dinia, A.; Mentré, O.; André, G.; Porcher, F.; Suard, E. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 214428.
- (32) Markkula, M.; Arévalo-López, A. M.; Attfield, J. P. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 134401.
- (33) Kageyama, H.; Yoshimura, K.; Kosuge, K.; Mitamura, H.; Goto, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1607–1610.
- (34) Hardy, V.; Lees, M. R.; Petrenko, O. A.; Paul, D. M.; Flahaut, D.; Hebert, S.; Maignan, A. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 064424.1–064424.7.
- (35) Moubah, R.; Colis, S.; Schmerber, G.; Petersen, J.; Dinia, A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 141907.
- (36) Wei, T.; Huang, Y.-H.; Zeng, R.; Yuan, L.-X.; Hu, X.-L.; Zhang, W.-X.; Jiang, L.; Yang, J.-Y.; Zhang, Z.-L. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (37) Singh, D. J.; Auluck, S. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 097203.
- (38) Karpus, J. F.; Gupta, R.; Barath, H.; Cooper, S. L.; Cao, G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 167205.
- (39) Saito, T.; Williams, A.; Attfield, J. P.; Wuernisha, T.; Kamiyama, T.; Ishiwata, S.; Takeda, Y.; Shimakawa, Y.; Takano, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 1584–1586.
- (40) Pardo, V.; Blaha, P.; Iglesias, M.; Schwarz, K.; Baldomir, D.; Arias, J. E. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 144422.
- (41) Yamaura, K.; Cava, R. J. *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 301–305.
- (42) Pardo, V.; Rivas, J.; Baldomir, D.; Iglesias, M.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Arias, J. E. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 212404.
- (43) Jacobson, A. J.; Hutchison, J. L. *J. Solid State Chem.* **1980**, *35*, 334–340.
- (44) Parras, M.; Varela, A.; Seehofer, H.; González-Calbet, J. M. *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 327–331.
- (45) Maignan, A.; Hébert, S.; Pelloquin, D.; Pralong, V. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1852–1856.
- (46) Yamaura, K.; Young, D. P.; Siegrist, T.; Besnard, C.; Svensson, C.; Liu, Y.; Cava, R. J. *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 175–179.
- (47) Tancret, N.; Roussel, P.; Abraham, F. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3066–3073.
- (48) Ehora, G.; Renard, C.; Daviero-Minaud, S.; Mentré, O. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2924–2926.
- (49) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (50) Kauffmann, M.; Roussel, P. *Acta Crystallogr. B* **2007**, *63*, 589–596.
- (51) Sun, J.; Yang, M.; Li, G.; Yang, T.; Liao, F.; Wang, Y.; Xiong, M.; Lin, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9151–9153.
- (52) Ehora, G.; Daviero-Minaud, S.; Colmont, M.; André, G.; Mentré, O. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2180–2188.
- (53) Pelloquin, D.; Pérez, O.; Martinet, G.; Hébert, S.; Maignan, A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2658–2662.
- (54) Kauffmann, M.; Tancret, N.; Abraham, F.; Roussel, P. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 885–894.
- (55) Goodenough, J. B. *Magnetism And The Chemical Bond*; John Wiley And Sons, 1963.
- (56) Ostrovsky, S.; Haase, W.; Drillon, M.; Panissod, P. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 134418.
- (57) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)*; Institut für Materialphysik: Vienna (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>), 2004.
- (58) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (59) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (60) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (61) Floros, N.; Michel, C.; Hervieu, M.; Raveau, B. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3197–3201.

- (62) Floros, N.; Michel, C.; Hervieu, M.; Raveau, B. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 11–17.
- (63) Deiseroth, H.-J.; Müller-Buschbaum, H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3177–3182.
- (64) Kahlenberger, V. *Cryst. Res. Technol.* **2001**, *36*, 319–326.
- (65) Kahlenberger, V. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2386–2390.
- (66) Shklovskii, B. I. *Electronic properties of doped semiconductors*; Springer series in solid-state sciences; Springer-Verlag: Berlin ; New York, 1984.
- (67) Mott, N. F. *Philos. Mag.* **1969**, *19*, 835–852.
- (68) Zabrodskii, A. G.; Zinov'eva, K. N. *Sov Phys JETP* **1984**, *59*, 425.
- (69) Sivan, U.; Entin-Wohlman, O.; Imry, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 1566–1569.
- (70) Kurobe, A.; Kamimura, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, *51*.
- (71) Fertey, P.; Argoud, R.; Bordet, P.; Reymann, J.; Palin, C.; Bouchard, C.; Bruyère, R.; Wenger, E.; Lecomte, C. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 526–531.
- (72) Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg, L. M. J.; Schreurs, A. M. M. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 220–229.
- (73) *SADABS: Area-Detector Absorption Correction*; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
- (74) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 192–197.
- (75) Regnault, L. P.; Rossat-Mignod, J. *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*; L.J. De Jongh (Kluwer, Dordrecht), 1990.
- (76) Heinrich, M.; Krug von Nidda, H.-A.; Loidl, A.; Rogado, N.; Cava, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 137601.
- (77) Dojčilović, J.; Napijalo, M. M.; Novaković, L.; Napijalo, M. L. *Mater. Chem. Phys.* **1990**, *26*, 339–345.
- (78) Schmidt, R.; Kniep, R. *Z. Für Krist.* **1991**, *196*, 312–313.
- (79) Regnault, L. P. *Contribution à l'étude des excitations non linéaires dans des systèmes uni et bidimensionnels à anisotropie planaire*; Phd Thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 1981.
- (80) Đorđević, T. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, i58–i59.
- (81) *SAINT: Area-Detector Integration Software*; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1995.
- (82) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- (83) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *JANA2000: The Crystallographic, Computing System*; Institute of Physics: Praha, Czech Republic. *JANA2000: The Crystallographic, Computing System; Institute of Physics: Praha, Czech Republic*, 2000.
- (84) Rodríguez-Carvajal, J. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.
- (85) Czaya, R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 322–323.
- (86) Kremenović, A.; Norby, P.; Dimitrijević, R.; Dondur, V. *Solid State Ion.* **1997**, *101–103, Part 1*, 611–618.
- (87) Dai, D.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4407–4414.
- (88) Marsh, R. E. *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 190–191.
- (89) Carteaux, V.; Moussa, F.; Spiesser, M. *EPL Europhys. Lett.* **1995**, *29*, 251.
- (90) Miyamoto, H. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 329–335.
- (91) Vasiliev, A.; Volkova, O.; Presniakov, I.; Baranov, A.; Demazeau, G.; Broto, J.-M.; Millot, M.; Leps, N.; Klingeler, R.; Büchner, B.; Stone, M. B.; Zheludev, A. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 016007.
- (92) Schiessl, W.; Potzel, W.; Karzel, H.; Steiner, M.; Kalvius, G. M.; Martin, A.; Krause, M. K.; Halevy, I.; Gal, J.; Schäfer, W.; Will, G.; Hillberg, M.; Wäppling, R. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 9143–9152.

- (93) Kabbour, H.; Janod, E.; Corraze, B.; Danot, M.; Lee, C.; Whangbo, M.-H.; Cario, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8261–8270.
- (94) Weast, R. C. *Crc Handbook of Chemistry & Physics 53RD Edition*; CHEMICAL RUBBER CO.
- (95) Lacheisserie, É. du T. de; Cyrot, M. *Magnétisme: Fondements*; EDP sciences, 2000.
- (96) McLain, S. E.; Dolgos, M. R.; Tennant, D. A.; Turner, J. F. C.; Barnes, T.; Proffen, T.; Sales, B. C.; Bewley, R. I. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 561–565.
- (97) Tong, J.; Kremer, R. K.; Köhler, J.; Simon, A.; Lee, C.; Kan, E.; Whangbo, M.-H. *Z. Für Krist. Cryst. Mater.* **2010**, *225*, 498–503.
- (98) Mermin, N. D.; Wagner, H. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 1133–1136.
- (99) Kunkel, H. P.; Roshko, R. M.; Williams, G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 5880–5883.
- (100) Stanley, H. E. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*; Oxford University Press: New York, 1987.
- (101) Li, W.; Kunkel, H. P.; Zhou, X. Z.; Williams, G.; Mukovskii, Y.; Shulyatev, D. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 012406.
- (102) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505–1509.
- (103) Koo, H.-J.; Xiang, H.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9051–9053.
- (104) Da Silva, P. C.; Fulco, U. L.; Nobre, F. D.; da Silva, L. R.; Lucena, L. S. *Braz. J. Phys.* **2002**, *32*, 617–623.
- (105) Dai, D.; Ren, J.; Liang, W.; Whangbo, M. H. *SAMOA (Structure and Molecular Orbital Analyzer) program package*; <http://chvamw.chem.ncsu.edu/>; <http://chvamw.chem.ncsu.edu/>, 2002.
- (106) Beevers, C. A.; Hughes, W. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1941**, *177*, 251–259.
- (107) Suzuki, E.; Shiozaki, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 5217–5221.
- (108) Wasiutynski, T.; Olejarczyk, W.; Sciesinski, J.; Witko, W. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1987**, *20*, L65.
- (109) Dove, M. T. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 225402.
- (110) Brunskill, I. H.; Depmeier, W. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, *38*, 132–137.
- (111) Brinkmann, C.; Eckert, H.; Wilmer, D.; Vogel, M.; auf der Günne, J. S.; Hoffbauer, W.; Rau, F.; Pfitzner, A. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1077–1088.
- (112) Leu, L.-C.; Bian, J.; Gout, D.; Letourneau, S.; Ubic, R. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1598–1604.
- (113) Sheldrick, G. M. *CELL NOW, program for unit cell determination*; Göttingen University, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX>.
- (114) Senn, M. S.; Wright, J. P.; Attfield, J. P. *Nature* **2012**, *481*, 173–176.
- (115) Gutlich, P.; Garcia, Y. *Chemical Applications of Mossbauer Spectroscopy, in Mossbauer Spectroscopy, Tutorial Book*; Springer, 308, 33.; Yoshida, Yutaka; Langouche, Guido (Eds.), 2013.
- (116) Benarafa, A.; Kacimi, M.; Gharbage, S.; Millet, J.-M. M.; Ziyad, M. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 2047–2055.
- (117) Ducouret-Cereze, A.; Varret, F. *J. Phys.* **49**, 661–666.
- (118) Zhang, X.-M.; Wang, Y.-Q.; Wang, K.; Gao, E.-Q.; Liu, C.-M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1815–1817.
- (119) Menil, F. *J Phys Chem Solids* **1985**, *46*, 763.
- (120) Van Alboom, A.; De Grave, E.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 408–416.
- (121) Landau, D. P. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 2997–3011.
- (122) Marczynski, S.; Guskos, N.; Typek, J.; Grech, E.; Kolodziej, B. *Mater. Sci.-Pol.* **2006**, *24*, 983.

- (123) Atsarkin, V. A.; Demidov, V. V. *J. Exp. Theor. Phys.* **2006**, *103*, 589–596.
- (124) Koksharov, Y. A.; Pankratov, D. A.; Gubin, S. P.; Kosobudsky, I. D.; Beltran, M.; Khodorkovsky, Y.; Tishin, A. M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 2293.
- (125) Guskos, N.; Anagnostakis, E. A.; Likodimos, V.; Bodziony, T.; Typek, J.; Maryniak, M.; Narkiewicz, U.; Kucharewicz, I.; Waplak, S. *J. Appl. Phys.* **2004**, *97*, 024304.
- (126) Hamelet, S.; Casas-Cabanas, M.; Dupont, L.; Davoisne, C.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 32–38.
- (127) Kondoh, S.; Kitamura, M.; Morimoto, N. *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 737–746.
- (128) Tamada, O.; Shen, B.; Morimoto, N. *Miner. J* **1983**, *11*, 382–391.
- (129) V. I. Pet'kov, I. A. S. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55*.
- (130) Wendlandt, W. W.; Hecht, H. G. *Reflectance spectroscopy*; Interscience, New York, 1966.
- (131) Özdemir, Ö.; Dunlop, D. J.; Berquó, T. S. *Geochem. Geophys. Geosystems* **2008**, *9*, n/a–n/a.
- (132) Díaz-Guerra, C.; Pérez, L.; Piqueras, J.; Chioncel, M. F. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 104302.
- (133) Calvo, C. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1345–1351.
- (134) Adams, R. D.; Layland, R.; Payen, C. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3473–3480.
- (135) Riou, D.; Goreaud, M. *Acta Crystallogr. C* **1990**, *46*, 1191–1193.
- (136) Maaß, K.; Glaum, R.; Gruehn, R. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2081–2090.
- (137) Le Meins, J.-M.; Courbion, G. *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 481–483.
- (138) Riou, D.; Labbe, P. H.; Goreaud, M. *C R Acad Sci Ser II* **307**, 903–907.
- (139) Riou, D.; Raveau, B. *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 1708–1709.
- (140) Riou, D.; Leligny, H.; Pham, C.; Labbe, P.; Raveau, B. *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 608–617.
- (141) El-Bali, B.; Boukhari, A.; Aride, J.; Maaß, K.; Wald, D.; Glaum, R.; Abraham, F. *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 669–676.
- (142) Moqine, A.; Boukhari, A.; Elammari, L.; Durand, J. *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 368–372.
- (143) Alaoui El Belghiti, A.; Boukhari, A.; Holt, E. M. *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 473–477.
- (144) Murashova, E. V.; Velikodnyi, Y. A.; Trunov, V. K. *Russ. J. Inorg. Chem.* **36**, 481–483.
- (145) Elmarzouki, A.; Boukhari, A.; Holt, E. M.; Berrada, A. *J. Alloys Compd.* **1995**, *227*, 125–130.
- (146) Mihajlović, T.; Kolitsch, U.; Effenberger, H. *J. Alloys Compd.* **2004**, *379*, 103–109.
- (147) Wardojo, T. A.; Hwu, S.-J. *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 280–284.
- (148) Elmarzouki These d'Etat, Université Mohammed V, Rabat, 1995.
- (149) Mentre, O.; Bouree, F.; Rodriguez-Carvajal, J.; Jazouli, A. E.; Khayati, N. E.; Ketatni, E. M. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 415211.
- (150) Dalverny, A.-L.; Filhol, J.-S.; Lemoigno, F.; Doublet, M.-L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21750–21756.
- (151) Walsh, A.; Wei, S.-H.; Yan, Y.; Al-Jassim, M.; Turner, J.; Woodhouse, M.; Parkinson, B. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*.
- (152) Oshikawa, M.; Yamanaka, M.; Affleck, I. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1984–1987.
- (153) Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; VerNooy, P. D.; Torardi, C. C.; Marshall, W. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4664–4672.
- (154) Whangbo, M.-H.; Koo, H.-J.; Dai, D. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 417–481.
- (155) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.

- (156) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- (157) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- (158) Clérac, R.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Coulon, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837–12844.
- (159) Lescouëzec, R.; Vaissermann, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Carrasco, R.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Dromzee, Y.; Gatteschi, D.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1483–1486.
- (160) Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081–1100.
- (161) Yakubovich, O. V.; Karimova, O. V.; Dimitrova, O. V.; Massa, W. *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 151–153.
- (162) Bu, X.; Feng, P.; Stucky, G. D. *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 387–393.
- (163) Le Meins, J.-M.; Grenèche, J.-M.; Coubion, G. *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 286–294.
- (164) Hamida, B. *Oxo-Selenate(IV) und Oxo-Arsenate(III) der Selten-Erd-Metalle und ihre Derivate.*; PhD, Universität Oldenburg, 2007.
- (165) Lösel, S.; Hillebrecht, H. Z. *Für Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2299–2302.
- (166) Klaska, R.; Gebert, W. Z. *Fuer Krist. Krist. Krist. Krist.* **1982**, *159*, 75.
- (167) Ben Harmida, M.; Warns, C.; Wickleder, M. S. **2005**, *60*, 1219.
- (168) Lee, C.; Harrison, W. T. A. *Acta Crystallogr. C* **2004**, *60*, 215–218.
- (169) Ghose, S.; Sen Gupta, P. K.; Schlemper, E. O. *Am. Mineral.* *72*, 629–632.
- (170) Bondenstein, D.; Brehm, A.; Jones, P. G.; Schwarzmann, E.; Sheldrick, G. M. Z. *Fuer Naturforschung Teil B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, *37*, 531.
- (171) Fisher, M. E. *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343.
- (172) Liu, T.-F.; Fu, D.; Gao, S.; Zhang, Y.-Z.; Sun, H.-L.; Su, G.; Liu, Y.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13976–13977.
- (173) Liu, R.; Zhang, C.; Mei, X.; Hu, P.; Tian, H.; Li, L.; Liao, D.; Sutter, J.-P. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2088–2093.
- (174) Miyasaka, H.; Takayama, K.; Saitoh, A.; Furukawa, S.; Yamashita, M.; Clérac, R. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 3656–3662.
- (175) Andrei V Palii, O. S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14729–38.
- (176) Carjaval, R. *BasIrep: a Program for Calculating Irreducible Representations of Little Groups and Basis Functions of Polar and Axial Vector Properties*; Grenoble: ILL, 2004.
- (177) Loveluck, J. M.; Lovesey, S. W.; Aubry, S. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1975**, *8*, 3841.
- (178) Nakamura, K.; Sasada, T. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1978**, *11*, 331.
- (179) Bernot, K.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Vindigni, A.; Thion, J.; Richeter, S.; Leclercq, D.; Larionova, J.; van der Lee, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1619–1627.
- (180) Bogani, L.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5817–5821.
- (181) Žumer, S. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 1298–1303.
- (182) Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Winpenny, R., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg, 2006; pp. 163–206.
- (183) Pardo, E.; Train, C.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Delgado, F. S.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Paulsen, C. *Chem. Commun. Camb. Engl.* **2010**, *46*, 2322–2324.

- (184) Visinescu, D.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Duhayon, C.; Sutter, J.-P.; Ungur, L.; Van den Heuvel, W.; Chibotaru, L. F. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 11808–11814.
- (185) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, 2006.
- (186) Ishikawa, R.; Katoh, K.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9123–9131.
- (187) Kajiwara, T.; Tanaka, H.; Yamashita, M. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2297–2308.
- (188) Coulon, C.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Colin, T.; Miyasaka, H. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 167204.
- (189) Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294–307.
- (190) Hardy, V.; Lees, M. R.; Petrenko, O. A.; Paul, D. M.; Flahaut, D.; Hebert, S.; Maignan, A. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 064424.1–064424.7.
- (191) Orgel, L. E. *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 3815–3819.
- (192) Walsh, A.; Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Watson, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4455.
- (193) Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S.-H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 547–551.
- (194) Mohn, C. E.; Stølen, S. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 014103.
- (195) Seshadri, R.; Hill, N. A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2892–2899.
- (196) Walsh, A.; Watson, G. W. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5158–5164.
- (197) Pašteka, L. F.; Rajský, T.; Urban, M. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4472–4485.
- (198) Abraham, F.; Mentre, O. *J. Solid State Chem.* **1994**, *109*, 127–133.
- (199) Pertlik, F. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **1986**, *117*, 1257–1261.
- (200) Araki, T.; Moore, P. B. *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 1263–1273.
- (201) Pertlik, D. D. F. *Mineral. Petrol.* **1987**, *36*, 85–92.
- (202) Yang, Z.; Giester, G.; Ding, K.; Tillmanns, E. *Eur. J. Mineral.* **2011**, *23*, 63–71.
- (203) Małecki, J. G.; Kruszynski, R. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 637–641.
- (204) Zhu, W. J.; Hor, P. H.; Jacobson, A. J.; Crisci, G.; Albright, T. A.; Wang, S.-H.; Vogt, T. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12398–12399.
- (205) Knee, C. S.; Weller, M. T. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 1–4.
- (206) Smura, C. F.; Parker, D. R.; Zbiri, M.; Johnson, M. R.; Gál, Z. A.; Clarke, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2691–2705.
- (207) Dai, D.; Xiang, H.; Whangbo, M.-H. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2187–2209.
- (208) Xiang, H.; Lee, C.; Koo, H.-J.; Gong, X.; Whangbo, M.-H. *Dalton Trans.* **2012**, *42*, 823–853.
- (209) Yamada, K.; Matsuda, M.; Endoh, Y.; Keimer, B.; Birgeneau, R. J.; Onodera, S.; Mizusaki, J.; Matsuura, T.; Shirane, G. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 2336–2343.
- (210) Hansteen, O. H.; Fjellvåg, H.; Hauback, B. C. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 411–417.
- (211) Hansteen, O. H.; Fjellvåg*, H.; Hauback, B. C. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2089–2093.
- (212) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- (213) Sheldrick, W. S.; Häusler, H.-J. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *538*, 45–52.
- (214) Dinterer, F.; Effenberger, H.; Kugler, A.; Pertlik, F.; Spindler, P.; Wildner, M. *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 2043–2045.
- (215) Coda, A.; Dal Negro, A.; Sabelli, C.; Tazzoli, V. *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1807–1811.
- (216) Pertlik, F. *Z. Für Krist.* **1977**, *145*, 35–45.
- (217) Alexis G. Clare, A. C. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 123–138.
- (218) Giester, G. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **1994**, *125*, 535–538.

- (219) Shang, M.; Chen, Y.; Tian, G.; Yuan, H.; Feng, S. *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *409*, 42–46.
- (220) Hofmeister, W.; Tillmanns, E. A. *Fortschritte Mineral.* **1976**, *54*, 38.
- (221) Zubkova, N. V.; Pushcharovsky, D. Y.; Giester, G.; Tillmanns, E.; Pekov, I. V.; Kleimenov, D. A. *Mineral. Petrol.* **2002**, *75*, 79–88.
- (222) Chopin, C.; Brunet, F.; Gebert, W.; Medenbach, O.; Tillmanns, E. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen* **73**, 1–9.
- (223) Foley, J. A.; Hughes, J. M.; Lange, D. *Can. Mineral.* **1997**, *35*, 1027–1033.
- (224) Yakubovich, O. V.; Massa, V.; Pekov, I. V. *Dokl. Earth Sci.* **382**, 100–105.
- (225) Tánago, J. G. D.; Iglesia, Á. L.; Rius, J.; Santín, S. F. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 1703–1708.
- (226) Clark, A. M. *Mineral. Mag. - Min. MAG* **1997**, *61*, 285–289.
- (227) Cocco, G.; Fanfani, L.; Zanazzi, P. F. *Z. Für Krist.* **1967**, *124*, 385–397.
- (228) Basso, R.; Palenzona, A.; Zefiro, L. *Neues Jahrb. Für Mineral. Monatshefte* 295–304.
- (229) Moore, P. B.; Irving, A. J.; Kampf, A. R. *Am. Miner.* **1975**, *60*, 957–964.
- (230) Satoshi Matsubara, R. M. *J. Mineral. Petrol. Sci. - J Min. Pet. SCI* **2005**, *99*, 363–367.
- (231) Bogani, L.; Zanazzi, P. F. *Mineral. Mag.* **1969**, *36*, 522–529.
- (232) Fanfani, L.; Zanazzi, P. F. *Z. Für Krist.* **1968**, *126*, 433–443.
- (233) Dhaussy, A.-C.; Abraham, F.; Mentre, O.; Steinfink, H. *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 328–335.
- (234) Henry, N.; Mentré, O.; Abraham, F. *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 519–526.
- (235) Kaul, E. E.; Rosner, H.; Yushankhai, V.; Sichelschmidt, J.; Shpanchenko, R. V.; Geibel, C. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 174417.
- (236) Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 824–832.
- (237) Dae-Bok, K. *Bull Korean Chem Soc* **2012**, *33*, 2341.
- (238) Olchowka, J.; Falaise, C.; Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 2012–2022.
- (239) Korzenski, M. B.; Kolis, J. W.; Long, G. J. *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 390–398.
- (240) Chen, Y. *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47*, 1185–1189.
- (241) Paduan-Filho, A.; Becerra, C. C.; Barbata, V. B.; Shapira, Y.; Campo, J.; Palicio, F. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140–144, Part 3*, 1925–1926.
- (242) Belik, A. A.; Azuma, M.; Takano, M.; Lazoryak, B. I. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4311–4318.
- (243) Adams, R. D.; Payen, C.; Datta, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3492–3497.
- (244) White, J. S.; Levatić, I.; Omrani, A. A.; Egetenmeyer, N.; Prša, K.; Živković, I.; Gavilano, J. L.; Kohlbrecher, J.; Bartkowiak, M.; Berger, H.; Rønnow, H. M. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 432201.
- (245) Yang, J. H.; Li, Z. L.; Lu, X. Z.; Whangbo, M.-H.; Wei, S.-H.; Gong, X. G.; Xiang, H. *J. Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 107203.

Annexe 1 : théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans le cas d'un système quantique comportant plus d'une particule (électrons ou noyaux), système dit à N corps, l'équation de Schrödinger n'a pas de solution analytique. Il est alors nécessaire de faire certaines approximations pour la résoudre numériquement et, en chimie quantique, deux approches distinctes sont couramment utilisées :

- la méthode Hartree-Fock et les méthodes dérivées post-Hartree-Fock (MPn, CI, CASSCF...) sont des méthodes auto-cohérentes basées sur la fonction d'onde électronique. La première est une approche monodéterminante dans laquelle la fonction d'onde globale est un produit de fonctions monoélectroniques. L'hamiltonien de la méthode Hartree-Fock traite l'échange électronique de façon exacte mais, en contrepartie, n'introduit aucun effet de corrélation. Dans les méthodes post-Hartree-Fock, un traitement de la corrélation électronique est rajouté soit via des développements perturbatifs, soit grâce à des approches multidéterminales.
- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche basée uniquement sur la densité électronique (ρ). Elle exprime en effet l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle (fonction de fonction) de ρ . Comme il sera montré dans la suite, les contributions multiélectroniques sont représentées grâce à un potentiel d'échange et de corrélation, et les développements utilisés pour construire ce potentiel d'échange et de corrélation définissent la précision de la méthode DFT.

I. L'hamiltonien électronique

L'objectif est de résoudre, pour un système quantique de N électrons et \square noyaux, l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, c'est-à-dire déterminer E et Ψ avec H l'opérateur hamiltonien, E étant l'énergie totale du système et Ψ la fonction d'onde totale ; la connaissance de E et Ψ permet d'accéder aux propriétés électroniques, chimiques et physiques du système.

L'expression exacte de l'hamiltonien est :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}}$$

Cette expression comporte deux contributions : l'une cinétique \hat{T} et l'autre potentielle \hat{V} . On trouve, dans le terme d'énergie potentielle, un terme attractif noyau-électron et deux termes répulsifs noyau-noyau et électron-électron, et, dans le terme d'énergie cinétique, une contribution électronique ainsi qu'une contribution nucléaire. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux ayant une masse très supérieure à celle des électrons, on considère que leur énergie cinétique peut être négligée. Le terme de répulsion noyau-noyau devient donc une constante et la résolution de l'hamiltonien global se réduit à la seule détermination de l'hamiltonien électronique.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} (= \text{cste}) \text{ avec } \hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}}$$

soit

$$\hat{H}_{\text{él}} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Les deux premiers termes sont monoélectroniques, tandis que le troisième est biélectronique.

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 La densité électronique

Un électron n'est pas une particule classique mais une particule quantique qui est décrite par sa probabilité de présence dans un élément de volume : c'est la densité électronique. L'ensemble des électrons forme le nuage électronique. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive qui dépend uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Elle s'annule à l'infini $\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$ et s'intègre au nombre d'électrons $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$.

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui, lorsqu'elle est connue, permet de décrire l'ensemble des propriétés physico-chimiques d'un système. Les premières tentatives de mise en place d'un formalisme reliant la densité électronique à l'énergie totale ont été proposées par Thomas et Fermi en 1927. Ce n'est cependant que 30 ans plus tard que Hohenberg et Kohn proposent le formalisme exact de la DFT, formalisme basé sur deux théorèmes.

II.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ contient par exemple l'attraction électron-noyau et toute autre forme de potentiel extérieur : champ magnétique, champ électrique ...). Ce potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est en effet, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et comme $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit l'hamiltonien, le problème multiélectronique de l'état fondamental est donc complètement défini par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

avec $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\mathbf{r})]$. C'est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Le deuxième théorème stipule que $E[\rho(\mathbf{r})]$ suit une loi variationnelle. En d'autres termes, il est possible d'approcher (par valeurs supérieures) l'énergie totale exacte, et donc la densité électronique totale exacte, d'un système de N particules indépendantes, en utilisant un processus autocohérent. En résumé, si $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonction connue, la densité électronique de l'état fondamental d'un système constitué de N électrons en interaction est accessible variationnellement.

Toutefois, si ces deux théorèmes montrent que $\rho(\mathbf{r})$ et $E[\rho(\mathbf{r})]$ sont des quantités liées, ils ne précisent pas comment la seconde est calculée à partir de la première. Il faut, pour cela, procéder à de nouvelles approximations.

II.3 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham sont parvenus à développer un système d'équations qui permet de trouver la densité électronique exacte à l'aide d'un concept de particules fictives sans interactions de même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit alors :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_{ref}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

et
$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ref}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

avec un terme classique d'interaction coulombienne : $J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$

$T_{ref}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système de référence des particules sans interactions

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation : $E_{xc} = T_{\acute{e}l} - T_{ref} + V_{\acute{e}l-\acute{e}l} - J$

$E_{xc}[\rho]$ représente la correction qu'il faut appliquer à l'énergie cinétique $T_{ref}[\rho]$ et à l'énergie de répulsion $J[\rho]$ afin d'obtenir l'énergie totale exacte. Le système de référence peut être décrit par N équations monoélectroniques développées maintenant sur des spin-orbitales $\psi_i(\mathbf{r})$. Les équations de Kohn et Sham s'obtiennent à partir du principe variationnel :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_{GS}} = 0.$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Le potentiel $v_{eff}(\vec{r})$ est obtenu par dérivation fonctionnelle de l'expression de l'énergie totale.

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r})$$

avec
$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'$$
 le potentiel classique de Hartree

et
$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$
 le potentiel d'échange et de corrélation

Comme on peut le voir plus haut, la seule approximation utilisée dans l'expression du potentiel effectif de Kohn et Sham concerne le potentiel d'échange et de corrélation. Aucune formulation exacte n'existe en effet pour cette quantité qui regroupe tous les effets multiélectroniques. La première approximation proposée est basée sur une approche locale de la densité (LDA, « local density approximation ») et considère que les effets d'échange et de corrélation sont des propriétés locales qui ne dépendent que de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} . L'approche LDA, a été paramétrée à partir de calculs sur un gaz homogène d'électrons. Les fonctionnelles de type GGA (pour « generalized gradient approximation ») ont apporté ensuite des améliorations par rapport à la LDA car elles prennent en compte les fortes variations de la densité électronique autour du point \mathbf{r} . Depuis, de nombreuses autres fonctionnelles ont été introduites et les plus performantes pour l'instant (mais non encore disponibles pour les codes de calculs sur les systèmes périodiques) sont des fonctionnelles hybrides type B3LYP où une partie d'échange exact est introduite dans le calcul de l'hamiltonien. Signalons finalement que pour le traitement des systèmes à électrons fortement corrélés (éléments de la 1^{ère} série de transition ou lanthanides), ces approches champ moyen sont peu performantes. Dans de tels cas, des approches du type LDA+U ou LDA+DMFT améliorent grandement le traitement des états électroniques autour du niveau de Fermi. Ces fonctionnelles utilisent des équations dérivées de modèles de Hubbard pour traiter spécifiquement l'échange et la corrélation des orbitales concernées. Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange et de corrélation de type GGA PW91.

III. Méthodes de calcul

Le code de calcul principalement utilisé au cours de ma thèse est VASP. Il est basé sur le formalisme DFT (Density Functional Theory) présenté auparavant, et permet d'accéder à une estimation quantitative de l'énergie totale des systèmes étudiés. Ce code utilise le formalisme de Bloch pour le traitement des systèmes périodiques. Il permet d'effectuer des

optimisations de géométrie avec la possibilité de relaxer la maille et les positions atomiques, simultanément. Les bases des fonctions d'onde utilisées sont de type OP/PP (onde planes / pseudopotentiels). Toutes les méthodes de calcul basées sur ce formalisme ont pour point commun la résolution des équations de Kohn et Sham. Les orbitales de Kohn et Sham sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales monoélectroniques de la base et s'écrivent :

$$|\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \sum_{j=1}^P c_j^{i,\mathbf{k}} |\phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$$

où $|\phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$ sont les fonctions de bases et $c_j^{i,\mathbf{k}}$ les coefficients de développement correspondants. Du fait de l'approche de Bloch, \mathbf{k} est un bon nombre quantique. L'hamiltonien est donc évalué pour un nombre discret de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin (le plus petit possible mais suffisant pour obtenir une énergie totale convergente). Le problème aux valeurs propres/vecteurs propres est ensuite résolu par diagonalisation itérative, afin d'obtenir l'ensemble des coefficients $c_j^{i,\mathbf{k}}$.

III.1 Bases (onde plane / pseudopotentiels)

Les fonctions de base qui sont utilisées dans le code VASP sont des ondes planes (OP). D'un point de vue mathématique, ce type de base est idéal pour décrire les systèmes périodiques car parfaitement adapté au formalisme de Bloch. De plus, il permet d'évaluer à moindre coût nombre de quantités telles que l'énergie totale et ses dérivées grâce à l'utilisation d'algorithmes performants comme les transformées de Fourier rapides (FFT). Les OP ne sont cependant pas adaptées pour décrire les fortes variations de densité électronique à proximité des noyaux et, pour rendre ces bases plus efficaces dans le traitement de la structure électronique des matériaux, on les couple à des pseudo potentiels (PP). On considère pour cela que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique et donc à la plupart des propriétés physico-chimiques des systèmes étudiés. Les électrons de cœur sont donc explicitement supprimés de la base. Un PP est alors utilisé pour reproduire les propriétés de diffusion de ces électrons de cœur sur les électrons de valence (cf. figure 1 ci-dessous). Ainsi, en dessous d'un certain rayon de coupure autour de chaque atome, les fonctions d'onde de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde : plus lisses et sans nœuds, donc

plus facile à décrire avec des OP. Pour nos calculs, nous avons utilisé des potentiels PAW (Projected Augmented Wave) qui, autorisant la reconstruction de la vraie fonction d'onde, permettent d'atteindre des précisions très semblables à celles de codes « tous » électrons.

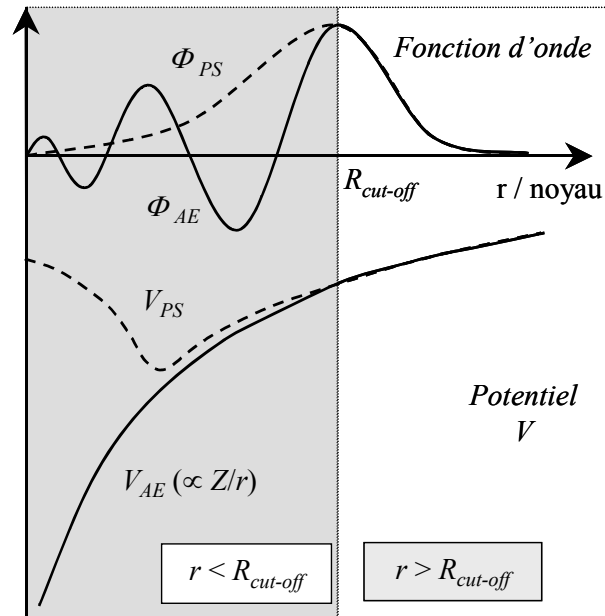


Figure 1. Représentation des allures générales de la « vraie » fonction d'onde Φ_{AE} et de la pseudo-fonction d'onde Φ_{PS} (en haut), ainsi que du « tous électrons » V_{AE} et du pseudo-potential V_{PS} (en bas).

III.2 Etapes d'un calcul de structure électronique périodique

Dans le cas des solides infinis périodiques, l'utilisation du théorème de Bloch permet de réduire l'étude à celle d'un système fini (la maille cristalline). On utilise pour cela un nombre discret, et assez faible, de points \mathbf{k} et l'évaluation de la densité électronique se fait via des méthodes d'intégration assez sophistiquées sur cette grille de point \mathbf{k} .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_k} \sum_{\epsilon_i^{\mathbf{k}} < E_F} \omega_i^{\mathbf{k}} |\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$$

La densité électronique du système qui permet d'atteindre l'énergie totale minimale pour le système est obtenue variationnellement selon un processus itératif SCF (self-consistent-field). Une densité initiale est introduite par la superposition des densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at}$$

Cette densité électronique est utilisée dans l'équation de Poisson pour accéder au potentiel coulombien.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r)$$

Le potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution $V_{\text{él-él}}$) et du potentiel nucléaire $V_{\text{noy-noy}}$. Pour obtenir le potentiel effectif, on ajoute alors le terme d'échange et de corrélation. Le potentiel effectif V_{eff} et la densité électronique $\rho(r)$ permettent la construction de l'Hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham sont ensuite résolues pour accéder aux fonctions propres et aux valeurs propres de l'Hamiltonien électronique (ψ_i, ε_i). Une nouvelle densité électronique ρ_{i+1} est alors obtenue en sommant le module du carré des fonctions d'ondes monoélectroniques sur l'ensemble des états occupés. Un mélange des densités ρ_i et ρ_{i+1} est réintroduit dans le cycle jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint, c'est-à-dire lorsque la densité électronique (ou l'énergie électronique qui lui correspond) est stable.

Le principe général d'un calcul DFT est résumé sur le schéma de la figure 2.

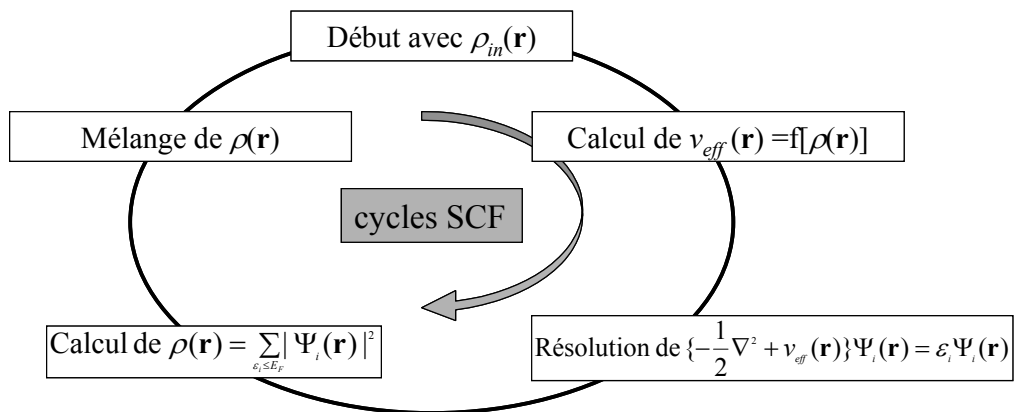


Figure 2. Cycle autocohérent lors d'un calcul DFT

III.3 Principe d'une optimisation de géométrie

Optimiser une structure cristalline revient à rechercher un minimum dans la surface d'énergie potentielle d'un système. Techniquement, dans l'approche que nous avons utilisé, cette exploration de surface consiste à faire varier les positions nucléaires dans des directions

dictées par les forces atomiques. Pour chaque pas ionique, le calcul SCF d'énergie totale est effectué et les forces atomiques sont recalculées. C'est la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées atomiques, qui permet d'accéder aux forces agissant sur les atomes.

Le théorème de Hellman-Feynman permet d'évaluer les forces sur les atomes. Pour l'état fondamental on a :

$$F_{\alpha} = -\frac{dE}{dR_{\alpha}} = -\frac{\partial E}{\partial R_{\alpha}}$$

Le critère de convergence est atteint lorsque les forces atomiques deviennent négligeables et que la structure cristalline obtenue ne peut plus évoluer.

L'énergie totale du système provient de la relation suivante :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_z} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int \left\{ \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - V_{xc}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Et la dérivée partielle de l'expression de l'énergie totale par rapport aux déplacements atomiques conduit, dans le cas d'une base d'onde plane (base qui n'est pas liée aux positions atomiques) à l'expression simplifiée suivante pour les forces atomiques :

$$F_I^{HF} = Z_I e \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left(- \sum_{\beta \neq I} \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z_{\beta} e}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{R}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \right)$$

Annexe 2 : données cristallographiques

I. Structure du composé $Ba_3Co_{10}O_{17}$ à 4.9K (chapitre II)

Tableau A2- 1: paramètres associés à la collecte d'un cristal de $Ba_3Co_{10}O_{17}$ à 4.9K.

Crystal (T= 4.9 K)	
Formule	$Ba_3Co_{10}O_{17}$
Masse molaire (g/mol)	848.9
Symmétrie	Rhomboédrique
Grouped'espace	R-3m
Paramètres de maille	a = 11.367(3) c= 72.001(5)
Volume	8056.768(5)Å ³
Z	24
Paramètres de collecte	
Equipement	Bruker-AXS Kappa ApexII
λ (Ag K α (graphite monochromator); Å)	0.56087
Densité calc. (g/cm ³)	6.296
Dimensions du crystal (μ m)	120x95x145
Couleur	black
Scan	ω, φ
θ (min-max) (°)	4.41-33
μ (mm ⁻¹ ; pour λ K α = 0.7107 Å)	20.732
T_{min}/T_{max}	0.5118/0.7460
R(int) (%)	9.86
Espace réciproque	-22 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -98 \leq l \leq 139
Nombre de réflexions mesurées	49949
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$ /total)	2907/813
Affinement	
Nombres de paramètres affinés	76
Méthode d'affinement	Least squares on F
Schéma de pondération	Unit
R1(F) [$I > 2\sigma(I)$] / R1(F ²) [all data], %	4.52 / 15.17
wR ² (F ²) [$I > 2\sigma(I)$] / wR ² (F ²) [all data], %	4.12 / 9.11
GOF	1.64
Densité électronique des résidus Max/Min	6.99 / -7.12

Tableau A2- 2: paramètres d'affinement associés aux différents modèles considérés. Les paramètres d'agitation thermique ont dû être fixés (0.001\AA^3) car obtenus négatifs lors de l'affinement.

Space groupe	R-3m	R32	R3m	R-3	R3	C2/m
a (Å)	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367	19.688
b (Å)/β(°)	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367	11.367/105.29
c (Å)	72.001	72.001	72.001	72.001	72.001	24.881
sin(θ)/λ limit	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Indpdt						
Reflections [I>3σ(I)]/tot	813/2907	1409/5121	1193/4459	1254/5116	1767/7658	3663/11272
R _{obs} /R _{all}	4.52/9.11	5.99/17.07	4.91/15.39	4.68/17.31	4.93/17.43	7.76/18.11
wR _{obs} /wR _{all}	4.12/9.11	4.56/10.22	4.36/9.05	4.17/10.13	4.48/17.43	7.06/10.39
GOF _{obs} /GOF _{all}	1.44/1.64	0.89/1.02	1.55/1.60	1.40/1.64	1.57/1.63	1.23/1.02
Parameters	76	118	157	118	241	194
Weighting scheme	Unit	Unit	Unit	Unit	Unit	Unit
max/min Δρ (e/Å ³)	7.09 /-6.23	5.53/-7.24	7.09/-7.02	6.7/-6.95	5.83/-7.6	5.48/-7.02
Ba Indep	6	6	12	6	12	9
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
Co Indep	20	22	34	20	36	32
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
O Indep	19	24	38	24	44	41
U _{iso}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed
Converged	yes	no	yes	yes	No	yes

Tableau A2- 3 : position atomiques affinées. Les paramètres d'agitation thermique ont dû être fixés (0.001\AA^3) car obtenus négatifs lors de l'affinement.

Atom	Wyck.	x	y	z	U [\AA^2]
Ba1	6c	2/3	1/3	0.08324	0.0001
Ba2	18h	0.16957	0.33914	0.08371	0.0001
Ba3	18h	0.33163	0.16582	0.11762	0.0001
Ba4	6c	0	0	0.04922	0.0001
Ba5	18h	0.50110	0.49890	0.04991	0.0001
Ba6	6c	1/3	2/3	0.11701	0.0001
Co1-1-1	9d	-1/6	1/6	1/6	0.0001
Co1-1-2	3b	1/3	2/3	1/6	0.0001
Co1-2-1	3a	0	0	0	0.0001
Co1-2-2	9e	-1/2	0	0	0.0001
Co2-1-1	18g	0.08474	0.41807	1/6	0.0001
Co2-1-2	18h	-0.16551	0.41724	1/6	0.0001
Co2-2-1	18f	0	0.24919	0	0.0001
Co2-2-2	18h	-0.24970	0.24970	0.00021	0.0001
Co3-1-1	6c	0	0	0.09756	0.0001
Co3-1-2	18h	0.50090	0.49910	0.09745	0.0001
Co3-2-1	18h	-0.16578	0.16578	0.07001	0.0001
Co3-2-2	6c	1/3	2/3	0.06986	0.0001
Co4-1-1	6c	0	0	0.13425	0.0001
Co4-1-2	18h	-0.00061	0.49970	0.13438	0.0001
Co4-2-1	18h	-0.16571	0.16571	0.03281	0.0001
Co4-2-2	6c	1/3	2/3	0.03187	0.0001
Co5-1-1	18h	1/6	0.33429	0.12753	0.0001
Co5-1-2	6c	-1/3	1/3	0.12813	0.0001
Co5-2-1	18h	0.16740	0.33480	0.03943	0.0001
Co5-2-2	6c	-1/3	1/3	0.04011	0.0001
O1	36i	-0.07335	0.35262	0.15187	0.0001
O2	18h	-0.07332	0.07332	0.15120	0.0001
O3	6c	-1/3	1/3	0.15290	0.0001
O4	36i	-0.00206	0.24774	0.04940	0.0001
O5	36i	-0.08843	0.32311	0.08437	0.0001
O6	18h	0.16908	0.33817	0.01333	0.0001
O7	18h	-0.08609	0.08609	0.01542	0.0001
O8	36i	-0.32713	0.08544	0.01515	0.0001
O9	18h	0.24051	0.48103	0.18265	0.0001
O10	18h	0.16471	0.32942	0.15382	0.0001
O11	18h	-0.24670	0.24670	0.05077	0.0001
O12	36i	0.35869	0.42845	0.11813	0.0001
O13	18h	-0.14148	-0.07074	0.11842	0.0001
O14	18h	0.57364	0.42636	0.11901	0.0001
O15	18h	-0.08664	0.08664	0.08317	0.0001
O16	18h	-0.41269	0.17461	-0.01521	0.0001
O17	6c	-1/3	1/3	0.01610	0.0001
O18	18h	0.25075	0.50150	0.04841	0.0001
O19	18h	0.41297	0.58703	0.08235	0.0001

II. Structure du composé α -Ba(CoPO₄)₂ à 293K (chapitre III)

Tableau A2- 4 : données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de α -Ba(CoPO₄)₂

Crystal Data (T= 293 K)		
Formula	Ba(CoPO ₄) ₂	
Molar weight (g/mol)	445.13	
Symmetry	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /a	
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 9.211(3)	α =90
	b= 5.004(2)	β = 92.737(1)
	c= 8.085(3)	γ = 90
Volume	372.23(2) Å ³	
Z	2	
Data Collection		
Equipment	Bruker DUO	
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	3.9703	
Crystal dimensions (μ m)	10*5*3	
Color	Blue	
Scan mode	ω , φ	
θ (min-max) (°)	2.52-31.4	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	10.074	
T_{\min}/T_{\max}	0.82	
R(int) (%)	5.8	
Recording reciprocal space	0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 11	
Number of measured reflections	10260	
Number of independent reflections/($I > 3\sigma(I)$), total	2695/2171	
Refinement		
Number of refined parameters	63	
Refinement method	Least squares on F	
Twin fraction hkl/(120° around c*)	0.6559(9)/0.3441(9)	
Weighting scheme	Unit	
R1(F)[$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data], %	3.43/4.5	
wR ² (F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data], %	3.61/4.39	
GOF	1.99	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	2.74/-1.32	

Tableau A2- 5: coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique pour le composé α -Ba(CoPO₄)₂

α-Ba(CoPO₄)₂ (P2₁/a)					
Atom	Wyck	x	y	z	Ueq
Ba	2a	0	0	0	0.0154(1)
Co	4e	-0.70689(7)	0.0663(1)	0.34814(7)	0.0141(1)
P	4e	0.3642(1)	-0.0054(2)	0.2639(1)	0.0106(2)
O1	4e	-0.2346(4)	0.3530(7)	0.1410(4)	0.0213(9)
O2	4e	0.5217(4)	0.0504(8)	0.2217(4)	0.0223(10)
O3	4e	0.3280(4)	0.1126(6)	0.4352(4)	0.0185(8)
O4	4e	-0.1565(4)	0.8062(7)	0.2594(4)	0.0241(10)

Tableau A2- 6 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å²) pour la structure du composé α -Ba(CoPO₄)₂

	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
Ba	0.01524(17)	0.01887(17)	0.01229(14)	-0.00446(13)	-0.00280(11)	0.00324(13)
Co	0.0152(3)	0.0147(3)	0.0125(2)	-0.00003(19)	-0.00106(19)	-0.00005(18)
P	0.0109(4)	0.0099(4)	0.0109(4)	0.0002(3)	-0.0019(3)	-0.0003(3)
O1	0.0181(15)	0.0258(17)	0.0193(14)	-0.0047(13)	0.0050(12)	-0.0007(12)
O2	0.0120(14)	0.038(2)	0.0174(14)	-0.0028(13)	-0.0006(11)	-0.0058(14)
O3	0.0268(17)	0.0163(14)	0.0129(13)	0.0008(12)	-0.0051(11)	0.0006(11)
O4	0.0345(19)	0.0114(14)	0.0276(17)	0.0029(13)	-0.0161(15)	-0.0020(12)

III. Structure du composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ à 293K (chapitre III)

Tableau A2- 7: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$
Molarweight (g/mol)	439
Symmetry	Rhombohedral
Space group	R-3 (N° 148)
Unit cell (Å)	a = 4.8730(2)
	c = 23.368(2)
	V = 480.57(5) Å ³
Z	3
Data Collection	
Equipment	Bruker X8
Λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107
densitycalc. (g/cm ³)	4.5490
Color	yellow
Scan mode	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.61-35.82
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	11.056
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.67
R(int) (%)	5.77
Recordingreciprocalspace	$-8 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 6, -36 \leq l \leq 33$
Number of measuredreflections	5044
Nbr of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)/	475/479
Crystal dimensions (μm)	200*150*30
Refinement	
Number of refinedparameters	23
Refinementmethod, program	Least squares on F
Twin fraction hkl/-h-k-l (obverse/reverse)	60.3(5)/39.7(5)
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	4.03/4.05
wR ² (F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	4.99/4.99
GOF	3.87
Max/Min residual electronic density (e ⁻ / Å ³)	3.85/-2.14
Refined extinction coefficient	0.00314(53)

Tableau A2- 8 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique issus de la structure de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$

	x	y	z	U_{eq}
Ba	0	0	0	0.088(2)
Fe	0	0	0.17012(6)	0.0065(3)
P	1/3	-1/3	0.24242(10)	0.0048(4)
O1	-1/3	1/3	-0.0251(3)	0.0110(16)
O2	0.0258(11)	-0.6284(11)	0.22077(18)	0.0081(14)

Tableau A2- 9 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure du composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0.0080(3)	0.0080(3)	0.0104(4)	0.00400(14)	0.00000	0.00000
Fe1	0.0055(3)	0.0055(3)	0.0083(5)	0.00277(17)	0.00000	0.00000
P1	0.0040(5)	0.0040(5)	0.0064(8)	0.0020(3)	0.00000	0.00000
O1	0.0097(19)	0.0097(19)	0.014(3)	0.0049(9)	0.00000	0.00000
O2	0.0075(17)	0.0073(17)	0.0096(16)	0.0036(15)	-	-0.0021(14)

IV. Structure du composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ à 100K (chapitre III)Tableau A2- 10: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ à 100K

Crystal Data (T = 100K)		
Formula	$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$	
Molarweight (g/mol)	439	
Symmetry	Triclinic	
Space group (number)	P-1 (2)	
Unit cell (Å)	a = 4.8656(8)	$\alpha = 106.850(7)$
	b = 4.8584(8)	$\beta = 107.012(7)$
	c = 8.2481(11)	$\gamma = 60.333(7)$
	$V = 159.52(4) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Data Collection		
Equipment	Bruker Duo	
λ (Mo K α (graphite monochromator, Å)	0.7107	
densitycalc. (g/cm ³)	4.5681	
Color	pale yellow	
θ (min-max) (°)	2.62-26.07	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K $\alpha = 0.7107$ Å)	11.102	
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.65	
R(int) (%)	2.66	
Recordingreciprocal space	$-6 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 6, -8 \leq l \leq 10$	
Number of measured reflections	1348	
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)/total	569/581	
Crystal dimensions (μm)	200*100*20	
Refinement		
Number of refined parameters	63	
Refinement method, program	Least squares on F	
Twin fraction (11-1,0-10,00-1) $\rightarrow 180^\circ$ / [100]	82.3(4)/17.7(4)	
$R1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]/ $R1(F^2)$ [all data, %]	2.15/2.36	
$wR^2(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]/ $wR2(F^2)$ [all data, %]	2.18/2.38	
GOF	0.91	
Max/Min residual electronic density ($e^-/\text{\AA}^3$)	0.63/-0.53	
Refined extinction coefficient	0.0012(2)	

Tableau A2- 11 : positions atomiques issues de l'affinement de la structure de $BaFe_2(PO_4)_2$ à 100K.

Atome	Wyck	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ba	1a	0	0	0	0.0060(3)
Fe	2i	0.8390(3)	0.83037(19)	0.50990(10)	0.0065(4)
P	2i	-0.5744(4)	0.4231(3)	0.72829(18)	0.0057(7)
O1	2i	0.4346(10)	0.1490(11)	0.6602(6)	0.0065(19)
O2	2i	0.3593(12)	-0.6430(10)	-0.0779(5)	0.010(2)
O3	2i	0.1513(11)	0.7531(11)	0.6639(6)	0.008(2)
O4	2i	-0.2447(11)	1.4335(11)	0.6620(6)	0.0076(19)

Tableau A2- 12 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å^2) pour la structure du composé $BaFe_2(PO_4)_2$ à 100K.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.0069(3)	0.0076(3)	0.0055(3)	-0.0035(2)	0.0017(2)	0.00298(18)
Fe	0.0060(5)	0.0105(4)	0.0039(4)	-0.0031(4)	0.0020(4)	0.0026(3)
P	0.0062(8)	0.0082(7)	0.0045(7)	-0.0032(7)	0.0020(7)	0.0028(5)
O1	0.005(2)	0.012(2)	0.004(2)	-0.0044(18)	0.0003(16)	0.0032(18)
O2	0.007(2)	0.016(2)	0.007(2)	-0.003(2)	0.003(2)	0.0045(16)
O3	0.007(2)	0.010(2)	0.007(2)	-0.0029(18)	0.0024(17)	0.0014(19)
O4	0.007(2)	0.009(2)	0.005(2)	-0.0019(18)	0.0012(17)	0.0019(18)

V. Structure du composé BaFe_{1.67}(PO₄)₂ à 293K (chapitre III)

Tableau A2- 13: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de BaFe_{1.67}(PO₄)₂

Crystal Data (T = 293 K)		
Formula	BaFe _{1.67} (PO ₄) ₂	
Molar weight (g/mol)	420	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1 (2)	
Unit cell (Å)	a = 8.3198(8)	94.647(11)
	b = 8.3276(12)	94.995(8)
	c = 16.306(2)	119.853(6)
	V = 965.9(2)Å ³	
Z	6	
Data Collection		
Equipment	Bruker Duo	
λ (Mo Kα (graphite mono-chromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	4.3306	
Color	black	
Scan mode	ω, φ	
θ (min-max) (°)	2.53-30.21	
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα = 0.7107 Å)	10.264	
T _{min} /T _{max}	0.73	
R(int) (%)	3.62	
Recording reciprocal space	-13≤h≤12, -12≤k≤12, -22≤l≤22	
Number of measured reflections	9990	
Nbr of independent reflections (I > 3σ(I), total)	3603/5423	
Crystal dimensions (μm)	120*110*50	
Refinement		
Number of refined parameters	168	
Refinement method, program	Least squares on F	
Weighting scheme	Unit	
R1(F) [I > 3σ(I)] / R1(F ²) [all data, %]	7.07/10.27	
wR ² (F ²) [I > 3σ(I)] / wR2(F ²) [all data, %]	7.51/11.23	
GOF	1.23	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ / Å ³)	4.57/-3.85	

Tableau A2- 14 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique issus de la structure de $BaFe_{1.67}(PO_4)_2$

Atom	Wyck.	x	y	z	U [\AA^2]
Ba1	2i	0.5806(2)	0.4017(2)	0.23579(9)	0.0105(5)
Ba2	2i	0.9218(2)	1.0815(2)	0.25141(12)	0.0123(5)
Ba3	2i	0.2644(2)	-0.2513(2)	0.26306(9)	0.0108(5)
Fe1	2i	0.6766(5)	0.4864(5)	0.5075(2)	0.0072(6)
Fe2	2i	0.0208(5)	-0.1696(5)	0.4991(2)	0.0090(6)
Fe3	1f	0.5	1	0.5	0.0112(9)
Fe4	2i	0.1897(5)	0.0177(5)	0.0020(2)	0.0077(6)
Fe5	2i	0.8139(5)	0.3305(5)	0.0078(2)	0.0097(6)
Fe6	1e	0.5	0.5	0	0.0154(10)
P1	2i	0.3089(8)	0.1419(9)	0.3955(3)	0.0060(10)
P2	2i	0.9619(8)	0.4525(9)	0.3864(3)	0.0074(10)
P3	2i	0.6455(8)	0.7801(8)	0.3872(3)	0.0061(10)
P4	2i	0.5440(8)	0.0296(8)	0.1132(3)	0.0042(9)
P5	2i	0.9019(8)	0.7181(8)	0.1127(3)	0.0061(10)
P6	2i	0.1996(8)	0.3686(9)	0.1068(3)	0.0058(10)
O1	2i	0.556(2)	0.593(2)	0.4260(10)	0.007(3)
O2	2i	-0.015(2)	0.250(2)	0.0750(10)	0.010(3)
O3	2i	0.334(2)	-0.081(2)	0.0698(11)	0.011(3)
O4	2i	0.645(3)	-0.071(3)	0.0835(12)	0.015(3)
O5	2i	0.855(2)	0.902(2)	0.4250(10)	0.009(3)
O6	2i	0.292(2)	0.553(3)	0.0663(10)	0.011(3)
O7	2i	0.298(2)	0.264(2)	0.0736(10)	0.008(3)
O8	2i	0.521(3)	0.247(3)	0.4322(11)	0.014(3)
O9	2i	0.228(2)	-0.054(2)	0.4261(10)	0.010(3)
O10	2i	0.979(2)	0.597(3)	0.0721(11)	0.011(3)
O11	2i	0.969(2)	0.897(2)	0.0687(10)	0.010(3)
O12	2i	0.688(2)	0.601(2)	0.0971(10)	0.010(3)
O13	2i	0.883(2)	0.563(2)	0.4319(10)	0.009(3)
O14	2i	0.209(2)	0.243(2)	0.4271(10)	0.007(3)
O15	2i	0.543(2)	0.884(2)	0.4054(10)	0.010(3)
O16	2i	0.883(2)	0.257(2)	0.4142(10)	0.009(3)
O17	2i	0.963(3)	0.771(3)	0.2038(11)	0.015(3)
O18	2i	1.177(2)	0.566(2)	0.4112(9)	0.003(3)
O19	2i	0.633(2)	0.737(3)	0.2938(11)	0.012(3)
O20	2i	0.552(3)	0.044(3)	0.2057(11)	0.013(3)
O21	2i	0.636(3)	0.229(3)	0.0888(11)	0.014(3)
O22	2i	0.236(3)	0.405(3)	0.2013(11)	0.012(3)
O23	2i	0.918(3)	0.436(3)	0.2948(11)	0.013(3)
O24	2i	0.286(2)	0.124(3)	0.3028(10)	0.012(3)

Tableau A2- 15 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure du composé $\text{BaFe}_{1.67}(\text{PO}_4)_2$

	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₁₂	U₁₃	U₂₃
Ba1	0.0108(6)	0.0085(6)	0.0140(6)	0.0065(5)	0.0011(5)	0.0004(5)
Ba2	0.0110(6)	0.0100(6)	0.0178(5)	0.0059(6)	0.0042(6)	0.0051(6)
Ba3	0.0091(6)	0.0071(6)	0.0163(7)	0.0042(5)	0.0010(5)	0.0027(5)

VI. Structure du composé $\text{BaFe}_{1.67}(\text{PO}_4)_2$ à 293K (chapitre III)Tableau A2- 16: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de $\text{BaFe}_{1.67}(\text{PO}_4)_2$

Crystal Data (T = 293 K)		
Formula	$\text{BaFe}_{1.71}(\text{PO}_4)_2$	
Molar weight (g/mol)	422.8	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1 (2)	
Unit cell (Å)	a = 8.3253(5)	$\alpha = 90.717(3)$
	b = 9.8484(6)	$\beta = 94.489(3)$
	c = 14.4323(8)	$\gamma = 106.833(3)$
	$V = 1128.37(12)\text{Å}^3$	
Z	6	
Data Collection		
Equipment	Bruker Duo	
λ (Mo $K\alpha$ (graphite mono-chromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	4.3538	
Color	black	
Scan mode	ω, φ	
θ (min-max) (°)	1.42-29.91	
μ (mm ⁻¹ ; for $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	10.359	
T_{\min}/T_{\max}	0.68	
R(int) (%)	2.92	
Recording reciprocal space	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 19$	
Number of measured reflections	29311	
Nbr of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$),	4957/7100	
Crystal dimensions (μm)	170*130*40	
Refinement		
Number of refined parameters	403	
Refinement method, program	Least squares on F	
$R1(F)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $R1(F^2)$ [all data, %]	2.98/4.83	
$wR^2(F^2)$ [$I > 3\sigma(I)$]/ $wR2(F^2)$ [all data, %]	3.13/3.33	
GOF	1.25	
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	3.01/-1.16	

Tableau A2- 17 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique issus de la structure de $BaFe_{1.71}(PO_4)_2$

Atom	Wyck.	x	y	z	U [\AA^2]
Ba1	2i	0.93508	0.38104	0.35256	0.01213(7)
Ba2	2i	0.34852	0.19222	0.21918	0.01162(7)
Ba3	2i	0.77890	0.05554	0.07579	0.01336(8)
Ba4	1h	1/2	1/2	1/2	0.01371(10)
Fe1	2i	0.42658	0.14247	0.64142	0.00958(16)
Fe2	2i	0.71431	0.71014	0.21507	0.00991(16)
Fe3	2i	0.46088	0.57126	0.07148	0.00892(16)
Fe4	2i	0.18271	0.00453	0.48812	0.00900(16)
Fe5	2i	1.10328	0.56295	0.08469	0.00966(16)
Fe6	2i	1.14199	0.78539	0.28784	0.01339(18)
P1	2i	0.73379	0.40132	0.12515	0.0076(3)
P2	2i	1.32858	0.54319	0.27859	0.0080(3)
P3	2i	0.54550	0.16518	0.43688	0.0077(3)
P4	2i	0.39040	-0.14242	0.15166	0.0083(3)
P5	2i	0.89114	0.71026	0.42325	0.0076(3)
P6	2i	0.82969	-0.27054	0.00576	0.0075(3)
P7	2i	0.95317	0.02616	0.29915	0.0075(3)
O1	2i	0.84722	-0.21774	0.10649	0.0115(8)
O2	2i	0.66961	0.26000	0.16723	0.0166(9)
O3	2i	1.31326	0.40655	0.32813	0.0149(9)
O4	2i	0.35921	0.08699	0.40561	0.0122(8)
O5	2i	0.64275	-0.36116	-0.02103	0.0107(8)
O6	2i	0.60563	0.28918	0.37582	0.0174(9)
O7	2i	0.91791	0.47287	0.15992	0.0131(8)
O8	2i	1.29313	0.51054	0.17135	0.0112(8)
O9	2i	0.96841	0.16371	0.25167	0.0140(8)
O10	2i	0.87183	0.66486	0.31853	0.0118(8)
O11	2i	0.85774	0.58084	0.48171	0.0149(9)
O12	2i	1.19677	0.60873	0.31074	0.0105(8)
O13	2i	1.07650	0.80370	0.43975	0.0126(8)
O14	2i	0.56528	0.21803	0.53836	0.0146(8)
O15	2i	0.41680	-0.01402	0.09293	0.0174(9)
O16	2i	0.62831	0.50139	0.15133	0.0112(8)
O17	2i	0.98640	0.05274	0.40711	0.0106(8)
O18	2i	1.12709	0.14604	0.05673	0.0137(8)
O19	2i	1.08376	-0.03943	0.26491	0.0118(8)
O20	2i	0.94718	-0.36560	-0.00921	0.0106(8)
O21	2i	1.20685	0.76155	0.13677	0.0145(8)
O22	2i	0.41313	-0.09796	0.25679	0.0124(8)
O23	2i	0.64945	0.05777	0.42477	0.0132(8)
O24	2i	0.76731	0.79594	0.44464	0.0112(8)
O25	2i	1.50836	0.64669	0.30043	0.0112(8)
O26	2i	0.71701	0.38095	0.01684	0.0111(8)
O27	2i	0.77268	-0.07649	0.27440	0.0103(8)
O28	2i	0.51814	-0.22311	0.12867	0.0102(8)

Tableau A2- 18 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure du composé $\text{BaFe}_{1.71}(\text{PO}_4)_2$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.01009(12)	0.01179(11)	0.01403(12)	0.00237(9)	0.00176(9)	-0.00208(9)
Ba2	0.01006(11)	0.01285(11)	0.01141(11)	0.00271(9)	0.00046(9)	-0.00209(8)
Ba3	0.01053(12)	0.01522(12)	0.01441(12)	0.00459(9)	-0.00090(9)	-0.00371(9)
Ba4	0.01123(16)	0.01525(16)	0.01400(16)	0.00358(13)	-0.00145(13)	-0.00229(12)
Fe1	0.0105(3)	0.0104(3)	0.0085(3)	0.0040(2)	0.0011(2)	-0.0008(2)
Fe2	0.0107(3)	0.0107(2)	0.0085(3)	0.0033(2)	0.0007(2)	-0.00090(19)
Fe3	0.0077(3)	0.0099(2)	0.0091(2)	0.0027(2)	0.0001(2)	-0.00046(20)
Fe4	0.0070(3)	0.0094(2)	0.0105(3)	0.0024(2)	0.0002(2)	-0.0004(2)
Fe5	0.0072(3)	0.0098(3)	0.0115(3)	0.0021(2)	0.0000(2)	-0.0003(2)
Fe6	0.0133(3)	0.0118(3)	0.0176(3)	0.0068(2)	0.0046(2)	0.0022(2)
P1	0.0069(5)	0.0084(4)	0.0075(4)	0.0021(4)	0.0010(3)	-0.0003(3)
P2	0.0081(5)	0.0081(4)	0.0074(4)	0.0017(4)	0.0002(4)	-0.0009(3)
P3	0.0067(5)	0.0078(4)	0.0087(4)	0.0021(4)	0.0013(4)	-0.0006(4)
P4	0.0085(5)	0.0085(4)	0.0084(4)	0.0036(4)	0.0002(3)	-0.0018(3)
P5	0.0073(4)	0.0080(4)	0.0083(4)	0.0033(3)	0.0004(3)	-0.0013(3)
P6	0.0066(5)	0.0078(4)	0.0079(4)	0.0018(3)	0.0009(3)	-0.0009(3)
P7	0.0084(5)	0.0074(4)	0.0062(4)	0.0017(4)	-0.0004(3)	-0.0005(3)
O1	0.0092(13)	0.0161(13)	0.0077(12)	0.0017(10)	0.0005(10)	-0.0058(10)
O2	0.0185(15)	0.0133(13)	0.0201(14)	0.0063(11)	0.0074(11)	0.0051(11)
O3	0.0210(15)	0.0099(12)	0.0147(13)	0.0056(11)	0.0028(11)	0.0025(10)
O4	0.0082(13)	0.0157(13)	0.0113(12)	0.0015(10)	0.0001(10)	0.0000(10)
O5	0.0099(13)	0.0114(12)	0.0100(12)	0.0021(10)	-0.0001(10)	-0.0027(10)
O6	0.0137(14)	0.0163(14)	0.0229(15)	0.0040(11)	0.0058(11)	0.0114(11)
O7	0.0063(13)	0.0209(14)	0.0110(12)	0.0034(10)	-0.0031(10)	-0.0017(10)
O8	0.0090(13)	0.0145(13)	0.0096(12)	0.0030(10)	-0.0016(10)	-0.0021(10)
O9	0.0165(14)	0.0100(12)	0.0155(13)	0.0038(11)	0.0005(11)	0.0030(10)
O10	0.0130(13)	0.0137(13)	0.0092(12)	0.0054(10)	-0.0011(10)	-0.0026(10)
O11	0.0166(14)	0.0127(13)	0.0155(13)	0.0040(11)	0.0031(11)	0.0057(10)
O12	0.0079(12)	0.0111(12)	0.0125(12)	0.0024(10)	0.0018(10)	-0.0015(10)
O13	0.0081(13)	0.0139(13)	0.0151(13)	0.0025(10)	0.0002(10)	-0.0051(10)
O14	0.0091(13)	0.0205(14)	0.0118(13)	0.0016(11)	-0.0018(10)	-0.0060(11)
O15	0.0239(15)	0.0132(13)	0.0166(14)	0.0070(11)	0.0041(12)	0.0049(11)
O16	0.0098(13)	0.0132(13)	0.0117(12)	0.0057(10)	-0.0013(10)	-0.0034(10)
O17	0.0109(13)	0.0126(12)	0.0076(12)	0.0031(10)	-0.0015(10)	-0.0019(10)
O18	0.0130(13)	0.0121(13)	0.0144(13)	0.0007(11)	0.0026(10)	0.0058(10)
O19	0.0112(13)	0.0112(12)	0.0130(13)	0.0029(10)	0.0026(10)	0.0005(10)
O20	0.0086(13)	0.0113(12)	0.0139(13)	0.0064(10)	-0.0008(10)	-0.0028(10)
O21	0.0119(13)	0.0159(13)	0.0157(13)	0.0040(11)	0.0021(11)	-0.0055(11)
O22	0.0128(13)	0.0159(13)	0.0084(12)	0.0044(10)	0.0007(10)	-0.0039(10)
O23	0.0141(13)	0.0133(13)	0.0153(13)	0.0091(10)	0.0008(11)	-0.0017(10)
O24	0.0098(13)	0.0138(13)	0.0120(12)	0.0064(10)	0.0010(10)	-0.0009(10)
O25	0.0086(13)	0.0144(13)	0.0096(12)	0.0025(10)	-0.0008(10)	-0.0032(10)
O26	0.0091(13)	0.0141(13)	0.0108(12)	0.0055(10)	-0.0032(10)	-0.0033(10)
O27	0.0081(12)	0.0112(12)	0.0101(12)	0.0010(10)	0.0003(10)	-0.0018(10)
O28	0.0089(12)	0.0142(13)	0.0088(12)	0.0059(10)	-0.0001(10)	-0.0028(10)

VII. Structure du composé BaCoAs₂O₇ à 293K (chapitre IV)Tableau A2- 19: données relatives à la collecte DRX sur un monocristal de BaCoAs₂O₇

Crystal Data (T= 293 K)		
Formula	BaCoAs ₂ O ₇	
Molar weight (g/mol)	458,1	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1($\alpha\beta\gamma$)0	
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 5.5386(2)	α = 101.5001(2)
	b = 7.7581(3)	β = 96.4724(2)
	c = 7.2947(3)	γ = 91.6781(2)
Modulation vector	$q = 0.13571, 0.07806, 0.47683$	
	$V = 304.76(2) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Data Collection		
Equipment	Bruker DUO	
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107	
density calc. (g/cm ³)	4.9905	
Color	Blue	
Scan mode	ω, φ	
θ (min-max) (°)	1.09-31.21	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	19.902	
T_{\min}/T_{\max}	0.70	
R(int) (%)	2.82	
Recording reciprocal space	$-7 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 11$	
Number of measured reflections	17350	
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$), total	4640/10454	
Number of main reflections ($I > 3\sigma(I)$), total	1347/1496	
Number of first order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	2324/2994	
Number of second order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	819/2990	
Number of third order satellites ($I > 3\sigma(I)$), total	150/2974	
Crystal dimensions (μm)	1000x500x200	
Refinement		
Number of refined parameters	215	
Refinement method, program	Least squares on F	
Weighting scheme	Unit	
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	3.58/8.63	
wR ² (F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	3.82/6.06	
GOF	1.65	
R1(F) [$I > 2\sigma(I)$]	Main	2.11
	First order satellites	4.67
	Second order satellites	9.19
	Third order satellites	13.22
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	2.29/-1.80	
Refined extinction coefficient	0.0014 (9)	

Tableau A2- 20 : Résultats des affinements de la structure modulée incommensurable de $BaCoAs_2O_7$ en fonction de l'ordre considéré pour l'onde de déplacement atomique. Les valeurs en gras représentent le modèle final.

	Wave vector order					
	1	2	3	3	3	
Ba1	1	2	3	3	3	
As1	1	2	3	3	3	
As2	1	2	3	3	3	
Co1	1	2	3	3	3	
O1	0	0	0	1	2	
O2	0	0	0	1	2	
O3	0	0	0	1	2	
O4	0	0	0	1	2	
O5	0	0	0	1	2	
O6	0	0	0	1	2	
O7	0	0	0	1	2	
n. refined parameters	125	149	173	215	257	
R factors (%)	All	9.55	8.64	7.77	3.57	3.54
	Main	2.59	2.41	2.22	2.11	2.10
	Satellite 1	15.61	15.02	14.70	4.67	4.64
	Satellite 2	27.45	18.36	12.78	9.18	8.81
Satellite 3	76.72	65.14	15.11	13.23	12.81	

Tableau A2- 21 : positions atomiques issues de l'affinement de la structure de $BaCoAs_2O_7$.

	x	y	z
Ba1	0.19829(5)	0.92530(4)	0.27557(4)
As1	0.70573(8)	0.59813(6)	0.32018(6)
As2	-0.30770(8)	1.19894(6)	0.22445(6)
Co1	0.18601(11)	1.39349(8)	0.12627(9)
O1	-0.2982(6)	1.0400(4)	0.3461(5)
O2	-0.0705(6)	1.1933(4)	0.0996(5)
O3	-0.0969(6)	0.5916(4)	0.1590(5)
O4	-0.2724(6)	1.3971(4)	0.3904(5)
O5	0.4201(6)	0.6039(4)	0.2224(5)
O6	-0.5739(6)	1.1950(4)	0.0906(5)
O7	0.7903(7)	0.7425(5)	0.5150(5)

Tableau A2- 22 : paramètres de modulation affinés pour la structure de BaCoAs₂O₇.

		x	y	z
Ba1	$U_v^s(1)$	-0.01064(7)	-0.00437(5)	-0.00137(5)
	$U_v^c(1)$	-0.02804(7)	0.00582(5)	0.00416(5)
	$U_v^s(2)$	0.00025(7)	0.00023(5)	-0.00061(5)
	$U_v^c(2)$	0.00306(7)	-0.00085(5)	-0.00164(5)
	$U_v^s(3)$	-0.00218(7)	-0.00028(5)	0.00048(6)
	$U_v^c(3)$	0.00145(7)	0.00025(5)	-0.00003(6)
As1		-		
	$U_v^s(1)$	0.01301(11)	-0.00414(8)	0.01673(9)
		-		
	$U_v^c(1)$	0.01220(11)	0.01293(8)	-0.02352(9)
		-		
	$U_v^s(2)$	0.00007(11)	0.00005(8)	0.00103(9)
$U_v^c(2)$	0.00186(11)	-0.00194(8)	-0.00059(9)	
$U_v^s(3)$	0.00051(12)	0.00108(9)	-0.00291(10)	
$U_v^c(3)$	0.00157(12)	-0.00017(9)	-0.00192(10)	
As2		-		
	$U_v^s(1)$	0.00902(11)	-0.01549(8)	0.00113(9)
		-		
	$U_v^c(1)$	0.02086(11)	0.01168(8)	-0.00289(9)
	$U_v^s(2)$	0.00043(11)	0.00180(8)	0.00113(9)
$U_v^c(2)$	0.00099(11)	-0.00066(8)	-0.00070(9)	
	-			
$U_v^s(3)$	0.00134(12)	0.00028(9)	-0.00031(9)	
$U_v^c(3)$	0.00056(12)	0.00129(9)	0.00016(9)	
Co1	$U_v^s(1)$	0.00369(15)	-0.01263(12)	0.03808(13)
		-		
	$U_v^c(1)$	0.01414(15)	0.00681(12)	-0.01356(13)
		-		
	$U_v^s(2)$	0.00049(15)	0.00123(12)	-0.00134(13)
$U_v^c(2)$	0.00023(15)	0.00017(12)	-0.00143(13)	
$U_v^s(3)$	0.00020(17)	-0.00048(13)	0.00158(16)	
	-			
$U_v^c(3)$	0.00114(17)	0.00111(13)	-0.00625(16)	
O1	$U_v^s(1)$	-0.0096(9)	-0.0108(6)	0.0015(7)
	$U_v^c(1)$	-0.0257(9)	0.0180(6)	-0.0022(7)
O2	$U_v^s(1)$	-0.0078(8)	-0.0119(6)	-0.0004(6)
	$U_v^c(1)$	-0.0194(8)	0.0057(6)	-0.0002(6)
O3	$U_v^s(1)$	0.0102(8)	0.0049(6)	0.0369(7)
	$U_v^c(1)$	-0.0168(8)	-0.0002(6)	-0.0195(7)

O4	$U_v^s(1)$	-0.0202(8)	-0.0074(6)	0.0026(6)
	$U_v^c(1)$	-0.0118(8)	0.0220(6)	-0.0072(6)
O5	$U_v^s(1)$	0.0015(8)	-0.0079(6)	0.0119(7)
	$U_v^c(1)$	-0.0187(8)	0.0104(6)	-0.0110(7)
O6	$U_v^s(1)$	-0.0010(8)	-0.0199(6)	0.0104(7)
	$U_v^c(1)$	-0.0217(8)	0.0027(6)	0.0000(7)
O7	$U_v^s(1)$	-0.0202(9)	0.0045(7)	-0.0016(8)
	$U_v^c(1)$	0.0252(9)	0.0269(7)	-0.0471(8)

$$\mathbf{u}_v = \sum_{i=1}^l U_v^s(i) \sin[2\pi \bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}] + \sum_{i=1}^l U_v^c(i) \cos[2\pi \bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}]$$

Where \mathbf{u}_v is the general modulation function of atomic position, l the wave order, and \mathbf{n} represents the lattice translations

Tableau A2- 23 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (\AA^2) pour la structure du composé $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.01247(13)	0.00991(14)	0.01046(14)	0.00001(9)	0.00004(9)	0.00043(9)
As1	0.00672(19)	0.0083(2)	0.0114(2)	0.00001(15)	0.00095(15)	0.00029(16)
As2	0.00788(19)	0.0092(2)	0.0094(2)	0.00046(15)	0.00160(15)	0.00238(16)
Co1	0.0078(3)	0.0097(3)	0.0168(3)	-0.0006(2)	0.0002(2)	0.0010(2)
O1	0.0168(16)	0.0139(16)	0.0134(16)	-0.0020(12)	0.0023(12)	0.0059(13)
O2	0.0112(14)	0.0112(15)	0.0107(15)	-0.0006(11)	0.0040(11)	-0.0006(12)
O3	0.0102(14)	0.0131(16)	0.0178(16)	0.0013(12)	0.0046(12)	0.0049(13)
O4	0.0158(15)	0.0107(15)	0.0103(15)	0.0011(12)	0.0020(12)	0.0004(12)
O5	0.0071(14)	0.0102(15)	0.0217(17)	0.0008(11)	-0.0017(12)	0.0030(13)
O6	0.0121(15)	0.0138(16)	0.0150(16)	0.0024(12)	-0.0021(12)	0.0000(13)
O7	0.0191(17)	0.0156(17)	0.0201(18)	0.0011(14)	-0.0061(14)	-0.0096(14)

VIII. Structure du composé $\text{BaCo}^{\text{II}}_2(\text{As}^{\text{III}}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ à 293K (chapitre V)

Tableau A2- 24: données relatives à la collecte DRX d'un monocristal du composé $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Crystal Data (T= 293 K)	
Formula	$\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$
Molar weight (g/mol)	932.8
Symmetry	orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 17.9785(1)
	b = 13.9388(1)
	c = 5.9900(4)
Volume	1501.09(2)Å ³
Z	4
Data Collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107
density calc. (g/cm ³)	3.9703
Crystal dimensions (μm)	120*130*15
Color	Pink
θ (min-max) (°)	2.7-33.01
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	17.973
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.680/0.836
R(int) (%)	8.7
Recording reciprocal space	-24 \leq h \leq 22, -20 \leq k \leq 21, -8 \leq l \leq 8
Number of measured reflections	42127
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)/total	1511/1849
Refinement	
Number of refined parameters	84
Refinement method, program	Least squares on F
Weighting scheme	Unit
R1(F)[$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	4.85/6.14
wR ² (F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	6.95/7.07
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	1.89/-1.72
Refined extinction coefficient	0.0012(2)

Tableau A2- 25 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure du composé $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$

	Wyck	x	y	z	U_{eq}
Ba1	4c	0.30619(6)	0.25	0.42262(2)	0.0147(3)
As1	8d	0.40547(7)	0.13139(8)	0.91743(2)	0.0129(4)
As2	8d	0.12088(7)	0.13844(8)	0.44607(2)	0.0135(3)
As3	8d	0.39989(6)	-0.01016(8)	0.49003(2)	0.0132(3)
Co1	8d	0.25774(8)	0.00943(1)	0.1635(2)	0.0131(5)
O1	8d	0.2085(4)	0.0867(5)	0.4235(2)	0.0131(2)
O2	4c	0.1479(6)	0.25	0.3098(2)	0.016(2)
O3	8d	0.3128(4)	-0.0579(5)	0.4208(2)	0.0127(2)
O4	8d	0.4270(4)	-0.0903(5)	0.7055(2)	0.0154(2)
O5	8d	0.3554(4)	0.0791(5)	0.6715(2)	0.0181(2)
O6	8d	0.3424(4)	0.1079(5)	1.1225(2)	0.0157(2)
O7	4c	0.3754(7)	0.25	0.840(2)	0.027(3)
O8	4c	0.2939(7)	-0.25	0.285(2)	0.024(3)
O9	4c	0.4670(9)	0.25	0.359(2)	0.033(3)
H1	8d	0.497(7)	0.219(1)	0.31(2)	0.06(5)
H2	8d	0.305(7)	-0.199(8)	0.358(19)	0.02(3)

Tableau A2- 26 : paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å^2) pour la structure du composé $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.0189(6)	0.0140(5)	0.0113(5)	0.00000	-0.0008(4)	0.00000
As1	0.0151(6)	0.0143(6)	0.0092(6)	0.0009(4)	-0.0008(4)	0.0002(4)
As2	0.0169(6)	0.0144(6)	0.0091(6)	0.0000(5)	0.0011(4)	-0.0009(4)
As3	0.0133(6)	0.0160(6)	0.0104(6)	0.0004(5)	0.0007(4)	0.0009(4)
Co1	0.0181(9)	0.0145(8)	0.0068(8)	-0.0001(6)	0.0002(6)	-0.0002(6)

IX. Structure du composé BaCoAs₂O₅ à 293K (chapitre V)Tableau A2- 27 : données cristallographiques relatives à la résolution structurale du composé BaCoAs₂O₅ à 293 K

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaCoAs ₂ O ₅
Molar weight (g/mol)	426,1
Symmetry	Monoclinic
Space group	P21/m
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 7.2151(4)
	b = 5.4504(3)
	c = 7.2816(4)
	$\beta = 104.296(3)$
	$V = 277.48(3)\text{Å}^3$
Z	2
Data Collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107
density calc. (g/cm ³)	5.0983
Color	blue
θ (min-max) (°)	2.89-35.28
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.7107 Å)	21.812
T_{\min}/T_{\max}	0.5913/0.7469
R(int) (%)	3.98
Recording reciprocal space	$-11 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 8, -11 \leq l \leq 11$
Number of measured reflections	11009
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$),	1073/1329
Crystal dimensions (μm)	13*8*2
Refinement	
Number of refined parameters	51
Refinement method, program	Least squares on F
Weighting scheme	Unit
$R1(F) [I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [all data, %]	2.77/3.29
$wR^2(F^2) [I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [all data, %]	3.71/3.38
GOF	1.65
Max/Min residual electronic density (e ⁻ /Å ³)	4.02/-2.01
Refined extinction coefficient	0.0010 (2)

Tableau A2- 28 : positions atomiques et paramètres d'agitation thermique affinés pour la structure du composé BaCoAs₂O₅

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²).
Ba	2d	0.9229(1)	¼	0.7287(1)	0.010(1)
As1	2d	0.3609(1)	¼	0.5661(1)	0.009(1)
As2	2d	0.3549(1)	¼	0.1093(1)	0.008(1)
Co	2d	0.2863(1)	-¼	0.8180(1)	0.010(1)
O1	2d	0.2496(6)	¼	0.3104(7)	0.013(1)
O2	4d	0.7740(5)	-0.0043(6)	0.0019(4)	0.012(1)
O3	4d	0.2251(5)	0.0051(6)	0.6117(5)	0.013(1)

Tableau A2- 29: paramètres d'agitation thermique anisotrope affinés (Å²) pour la structure du composé BaCoAs₂O₅

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba	0.00991(14)	0.00881(14)	0.01161(17)	0	0.00161(16)	0
As1	0.0098(2)	0.0087(2)	0.0083(4)	0	0.0020(3)	0
As2	0.0081(2)	0.0069(2)	0.0079(3)	0	0.0018(3)	0
Co	0.0114(3)	0.0070(3)	0.0114(4)	0	0.0022(4)	0
O1	0.0163(19)	0.0159(18)	0.0062(18)	0	0.003(2)	0
O2	0.0135(14)	0.0076(14)	0.0148(16)	-0.0013(11)	0.0030(13)	-0.0026(11)
O3	0.0164(15)	0.0082(14)	0.0130(15)	-0.0008(12)	0.0023(13)	0.0023(11)

Annexe 3 : techniques expérimentales

I. Caractérisation cristallographique

I.1 Diffraction des rayons X et des neutrons

I.1.1 *Diffraction des rayons X. Dispositifs utilisés*

Le principe de la diffraction est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ avec la matière cristallisée, ceci conduit à la diffusion élastique cohérente d'un rayonnement de même longueur d'onde dans des directions discrètes, parfaitement définies de l'espace qui sont caractéristiques de la structure cristallographique du composé.

Selon la méthode de dispersion angulaire utilisée fixe ou variable expérimentalement, nous avons deux techniques de diffraction qui sont :

- la diffraction sur monocristal: Elle permet une mesure très précise des intensités diffractées par contrôle de l'orientation du cristal pendant l'expérience. Les réflexions ont une excellente résolution spatiale, ce qui en fait la technique de prédilection pour la détermination structurale de nouveaux composés.

- la diffraction sur poudre: Généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, elle peut également servir pour la résolution et l'affinement de structures en l'absence de monocristaux. Cependant elle présente un grand désavantage par rapport à la technique monocristal, c'est de ne représenter qu'une projection monodimensionnelle du réseau réciproque qui, lui, est tridimensionnel. Nous avons donc une perte d'informations par rapport à la technique précédente. Ceci se traduit dans le cas de structures de basse symétrie et avec de grandes mailles, par un fort degré de recouvrement des réflexions, rendant difficile, voire impossible, l'extraction des facteurs de structure correspondants, nécessaires au processus de résolution ou d'affinement structural.

-

I.1.2 Diffractions des rayons X sur monocristal

Pour notre travail nous avons à disposition deux diffractomètres : un BRUKER X8 et un BRUKER DUO tous deux des diffractomètres 4 cercles (figure I.1 a), équipés d'un détecteur APEX2. Les intensités de diffraction ont été collectées en utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda_{K_{\alpha}}=0,71073\text{\AA}$) sélectionnée par un monochromateur graphite.

Le cristal est collé à l'extrémité d'une fine tige de verre fixée sur une tête goniométrique (figure I.1 b) qui permet d'orienter le cristal dans toutes les directions, selon trois ou quatre axes successifs, tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X.

Le diffractomètre DUO est équipé d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes à basse température grâce à un jet d'azote pulsé OXFORD Cryosystems CRYOSTREAM 700. Ce dernier est utilisé principalement lorsque les cristaux sont instables à température ambiante, ou pour diminuer l'agitation thermique des atomes légers dans des composés contenant des molécules organiques. Ce dispositif permet aussi la mise en évidence de transitions structurales à basses températures.

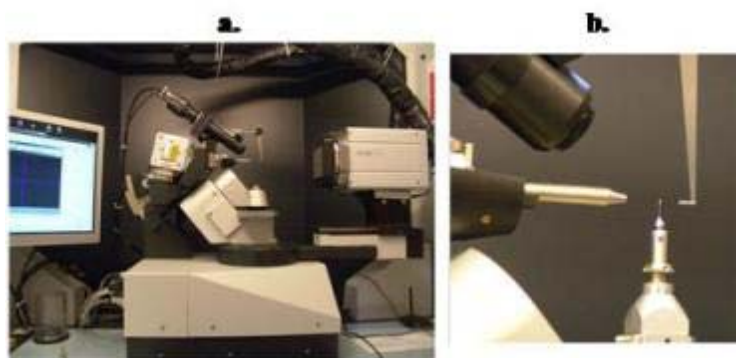


Figure I.1 – a. Diffractomètre X8 APEX II (Bruker AXS). b. tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.

La collecte est définie après une première détermination des paramètres de maille et de la symétrie des monocristaux à partir de 30 images de diffraction avec un balayage en Ω de $0,3^{\circ}$ et un temps de pose de 20s. Une fois la collecte effectuée, un affinement de ces paramètres est effectué. La collecte correspond à un balayage de la sphère réciproque, pour récolter les réflexions d'intensités $I \geq 3\sigma(I)$ nécessaires à la résolution de la structure.

La détermination structurale d'un monocristal consiste à déterminer la distribution de la densité électronique correspondant aux atomes, c'est-à-dire la position des atomes dans une maille, à partir des données de la diffraction des rayons X. L'acquisition des données est réalisée à l'aide de un des deux diffractomètres cités précédemment.

Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (h, k, l) de la sphère d'Ewald dépendant de la symétrie du système cristallin. Pour chaque plan (hkl) en position de diffraction, la condition de Bragg est satisfaite :

$$\lambda_{Mo} = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

On procède ensuite à la détermination de la structure.

Le rayonnement diffracté est caractérisé par son amplitude qui est une grandeur vectorielle : \vec{F}_{hkl} . La relation entre le module F_{hkl} appelé facteur de structure et les positions atomiques est donnée par l'équation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec:

N = nombre d'atomes dans la maille.

f_j = facteur de diffusion de l'atome j.

x_j, y_j et z_j = coordonnées de l'atome j.

La densité électronique au point (x, y, z) est proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de structure. Elle s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v_0} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(xh + yk + zl)]$$

Les positions atomiques correspondent aux maximums de densité. Les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffractée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure.

$$I_{hkl} \approx k |F_{hkl}|^2$$

Les intensités sont collectées après détermination d'une stratégie, à partir des paramètres de maille et du groupe de Laue déterminés lors d'un test préalable afin de compléter au mieux le jeu de données.

Dans tous les cas, les intensités sont extraites et corrigées du facteur L.P. (Lorentz-Polarisation) grâce au programme SaintPlus, version 7.12 [Bruker-2004].

Les corrections d'absorption liées à la géométrie du cristal sont appliquées grâce au programme SADABS [Sheldrick-2001].

Le groupe d'espace est déterminé par les règles d'extinction et confirmé par la résolution de la structure. Dans un premier temps cette dernière est effectuée par méthode directe (programme SHELXS) qui permet de placer les atomes les plus lourds. La structure est ensuite affinée par "moindres carrés" en incluant les positions atomiques des atomes légers comme l'oxygène, ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropiques pour les atomes les plus lourds, en se basant sur l'accord entre les facteurs de structure calculés et observés. Les affinements par méthode des « moindres carrés » ont été menés à l'aide du programme JANA2006 [Petricek-2005]. La progression de l'affinement est contrôlée par le coefficient de fiabilité, qui représente l'erreur relative moyenne des facteurs de structure.

$$R_1 = \frac{\sum |F_{calc}| - |F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|}$$

avec:

F_{calc} = facteur de structure calculé

F_{obs} = facteur de structure observé

Ce coefficient permet de juger de la qualité de l'affinement, il doit être le plus bas possible.

1.1.3 Diffractions des rayons X sur poudre

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées en utilisant un diffractomètre D8 passeur. Il est équipé d'un *détecteur linéaire rapide* de type Lynxeye et d'un *robot-passeur* à 90 positions avec un montage θ/θ (figure I.2 a.). La longueur d'onde est celle du cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors

que le tube de RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle θ autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

Pour les études de diffraction des rayons X haute températures nous avons utilisé un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS), (figure I.2 a.) qui peut travailler avec ou sans balayage de gaz (N_2 , O_2 , He, Ar, Propène,...).

Un détecteur linéaire de type Vantec permet des temps d'acquisition très courts. Les principales caractéristiques de cet équipement sont les suivantes: goniomètre θ - θ , optique avant fentes programmables, Chambre Anton Paar HTK1200N permettant des mesures de l'ambiante à 1200°C ou chambre Anton Paar XRK900 permettant des mesures de l'ambiante à 900°C sous différentes atmosphères pour une pression allant de 1 mbar à 10 bars.

L'identification des phases présentes dans l'échantillon est réalisée à l'aide de l'ensemble de logiciels DIFFRAC^{plus} et plus particulièrement du programme EVA. Le diagramme enregistré du produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2011) est la base Powder diffraction file (PDF) de l'ICSD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.

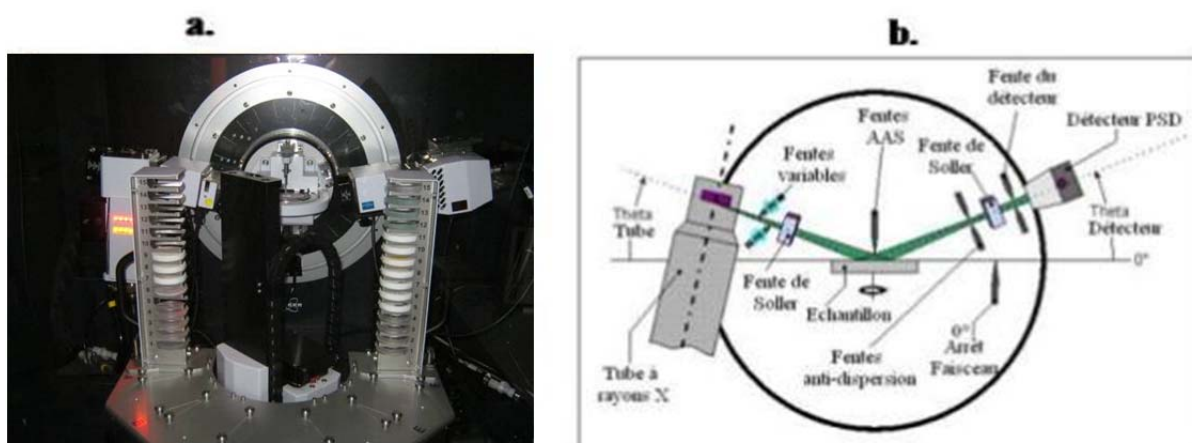


Figure I.2 – a. Diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) b. Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ .

I.1.3 Diffraction des neutrons. Principe et appareils utilisés.

La diffraction des neutrons est souvent employée dans la caractérisation des composés cristallins en complément de la diffraction des RX. En effet par rapport à cette dernière, l'un de ses avantages consiste dans le fait que les neutrons « voient » certains éléments légers, en particulier l'oxygène. Pour les rayons X, l'amplitude de diffusion atomique dépend du numéro atomique Z , ce qui rend les éléments légers invisibles par rapport aux éléments lourds et pose des problèmes de contraste pour les éléments qui se suivent dans le système périodique. Pour les neutrons l'amplitude de diffusion atomique ne présente pas de corrélation avec le numéro atomique. Elle varie avec l'isotope considéré et peut être très différente pour deux éléments voisins. Des atomes légers tels que le fluor ou l'oxygène seront difficiles à localiser vis-à-vis d'éléments lourds par DRX. C'est pourquoi le rayonnement neutronique s'impose pour résoudre la structure de nombreux oxydes, notamment lorsqu'on dispose que de données sur poudre et que l'on cherche à mettre en évidence des sites lacunaires en oxygène par exemple. Lors de l'interaction des neutrons avec la matière, le pouvoir diffractant d'un atome n ne dépendra que de la longueur de diffusion cohérente (ou longueur) b_n de son noyau avec les caractéristiques suivantes:

- il n'y a pas de relation entre b_n et Z (tableau I.1);
- il existe un effet isotopique ;
- il n'y a pas de variation avec l'angle de diffusion.

Ce dernier point permet d'avoir une meilleure information aux grands angles par rapport aux rayons X. De plus, les faibles coefficients d'absorption massique de la plus part des atomes améliorent le pouvoir pénétrant de l'onde dans la matière et permettent d'adopter un montage en transmission qui atténue les problèmes d'orientation préférentielle.

Tableau I.1 – Longueur de Fermi pour différent éléments entrant dans la composition des produits étudiés par diffraction des neutrons

Atome	Z	b (10^{-12} cm)
Ba	56	0.525
As	33	0.658
Co	27	0.25
Fe	26	0.954
P	15	0.513
O	8	0.580
H	1	-0.374

De plus, les neutrons sont sensibles aux moments magnétiques des ions ce qui permet de détecter et caractériser une éventuelle mise en ordre magnétique à longue distance dans un composé. Dans le cas de composés présentant un ordre magnétique, la diffusion magnétique est cohérente et donne lieu à un phénomène de diffraction suivant des directions discrètes de l'espace, permettant ainsi de définir la maille magnétique de la phase. Ces particularités, complémentaires de celles des rayons X, font de la diffraction de neutrons une technique très puissante.

Dans le cadre de notre travail, les données de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble (sur le diffractomètre haute résolution à deux axes D2B) avec l'aide Mme. Emmanuelle Suard ainsi qu'au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay avec l'aide de Mme. Florence Porcher et M. Giles André, sur le diffractomètre haute résolution 3T2 et sur le diffractomètre G4.1. Les analyses en diffraction neutronique nécessitent l'utilisation d'une quantité de poudre d'environ 5-8g.

Sur le spectromètre haute résolution D2B les mesures ont été effectués à l'ambiante ainsi qu'à basse température. Sur le diffractomètre haute résolution 3T2 les mesures ont été effectuées à température ambiante uniquement à une longueur d'onde 1.254 \AA , les données obtenues étant utilisées pour une caractérisation structurale des composés. Une étude à basse température de 289K à 1.5K a été réalisée sur le diffractomètre G4.1 à une longueur d'onde 2.4226 \AA (figure I.3).

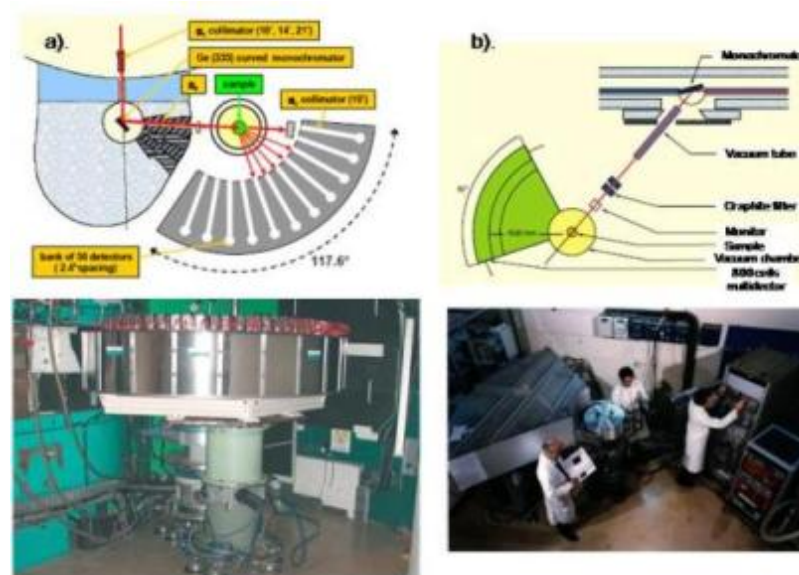


Figure I.3 – Différentes diffractomètres des neutrons utilisés : a. diffractomètre haute résolution 3T2 (LLB) et b. Diffractomètre de poudre de type 2 axes G4.1 (LLB).

I.1.4 Processus d'affinement structural – la méthode Rietveld

L'analyse des données recueillies par diffraction de rayons X ou neutrons sur poudre, a été effectuée par la méthode d'affinement de profil de raies établie par Rietveld [Rietveld 1967], [Rietveld 1969]. Cette méthode permet l'exploitation très efficace des données de diffraction sur poudre (rayons X et neutrons), en donnant accès à des informations comme les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupation sur les différents sites, les facteurs thermiques, etc... Elle repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte. Pour effectuer des affinements en utilisant la méthode de Rietveld nous avons utilisé le logiciel FullProf [Carvajal 1990].

En première approche on réalise l'affinement du profil avec l'option "Profile Matching" du logiciel FullProf, qui permet si l'on connaît les paramètres de maille approximatifs d'affiner les paramètres de profil sans connaître la structure cristalline: la position des raies, la largeur à mi-hauteur (FWHM), la forme des raies (gaussienne, lorentzienne, Pseudo-Voigt,...) et paramètre d'asymétrie.

L'objectif est de déterminer la meilleure fonction de profil correspondant au profil des intensités expérimentales [Young-1982] en déterminant les paramètres qui décrivent au mieux l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies. L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument, est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti *et al* [Caglioti-1958]:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \text{ où } H \text{ représente la largeur à mi-hauteur d'une raie située à } 2\theta.$$

On décrit le profil d'une raie par un mélange des fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont montrées sur la figure I.4. La fonction de profil la mieux adaptée dans notre cas, est la Pseudo-Voigt, elle représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne [Wertheim-1974], soit : $\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$, où η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

Il est aussi nécessaire de corriger les erreurs systématiques tel que le décalage d'origine, l'asymétrie, d'affiner les paramètres de maille, d'ajuster l'intensité des réflexions et enfin de vérifier la symétrie proposée.

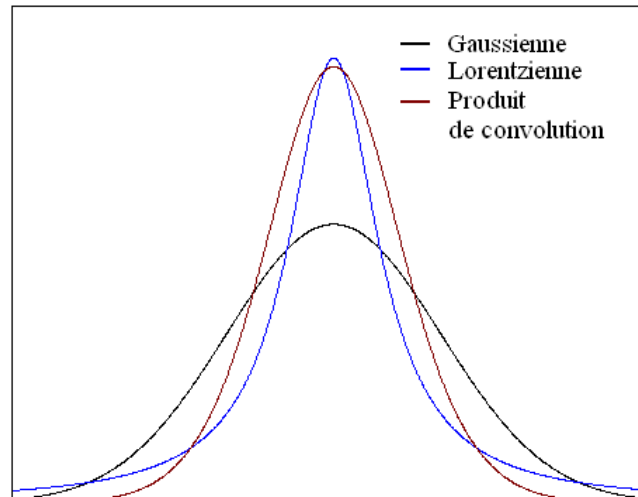


Figure I.4 – Profils des courbes gaussiennes, lorentzienne et Pseudo-Voigt.

La procédure d'affinement minimise, par la méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \{y_{obs_i} - y_{calc_i}\}^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable y_{obs_i} (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type.

Différents facteurs d'accord permettent de juger de la qualité de l'affinement:

- le résidu de profil pondéré:

$$Rwp = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

- le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

- le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

Pour que l'affinement soit considéré comme "bon", il faut que χ^2 tende vers 1 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) = \frac{M}{N - P + C}$$

où N-P+C est le nombre de degrés de liberté, N, P et C étant respectivement le nombre d'observations indépendantes, le nombre de paramètres ajustés et le nombre de contraintes entre ces paramètres. Enfin M est la fonction à minimiser.

L'un des avantages du logiciel FullProf est la possibilité de réaliser des affinements en combinant des clichés de diffraction de rayons X avec celui de neutrons ("multi pattern raffinement"). Ceci est très utile, surtout lorsqu'il s'agit de structures complexes, car ainsi il est possible de bénéficier du contraste différent des deux techniques et d'augmenter l'apport d'informations disponibles dans l'affinement.

La diffraction des rayons X, par sa haute résolution, donne des informations plus précises sur la dimension de la maille, mais aussi sur la position des atomes lourds, tandis que la diffraction des neutrons permet la "localisation" des ions plus légers et plus particulièrement dans notre cas de l'oxygène et fluor.

Lorsque l'affinement est considéré comme satisfaisant, dans les résultats du calcul nous avons accès aux écarts type estimées des paramètres affinés. Ces valeurs sont très souvent utilisées comme indicateurs de précision de l'affinement. Il faut noter que ces écarts type ne tiennent pas compte des vraies erreurs expérimentales, ils représentent l'erreur aléatoire minimale obtenue par l'application d'un modèle théorique sur un jeu de données

expérimentales [Young 1996]. Les principales sources d'erreurs expérimentales, dans le contexte d'un diffractomètre de rayons X de laboratoire, sont présentées dans le tableau I.2:

Tableau I.2 – Quelques sources d'erreurs systématiques [Young 1996]

Echantillon à gros grains
Orientation préférentielle des cristallites
Déplacement de l'échantillon
Transparence de l'échantillon
Absorption de la radiation
Erreur de zéro (en 2θ)
Ligne de base du diffractogramme
Forme des raies - choix adéquat de la fonction de profile
Fluctuations du rayon incident
Instabilités électriques ou mécaniques de l'instrument utilisé

Du point de vue expérimental, il est possible de minimiser certaines de ces erreurs.

Pour nos mesures, les poudres sont soigneusement broyées pour éviter les gros grains et un porte-échantillon tournant est utilisé systématiquement afin de moyenniser l'intensité du signal diffracté. Grâce à un temps de comptage assez élevé, le rapport signal/bruit des diffractogrammes obtenues est très bon ce qui nous permet une extraction facile de la ligne de base lors de l'affinement. L'asymétrie des raies de diffraction est faible grâce à d'un très bon alignement optique du diffractomètre utilisé. Le déplacement vertical de l'échantillon ainsi que l'erreur de zéro sont des quantités qui peuvent être corrigées au mieux pendant l'affinement grâce à des paramètres ajustables inclus dans le modèle.

I.2 Microscopie électronique

I.2.1 *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'étude et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc...[Eberhart 1991]. Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons – matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires avec des relations associées. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



Figure I.5 – *Microscope Electronique à balayage HITACHI S4700*

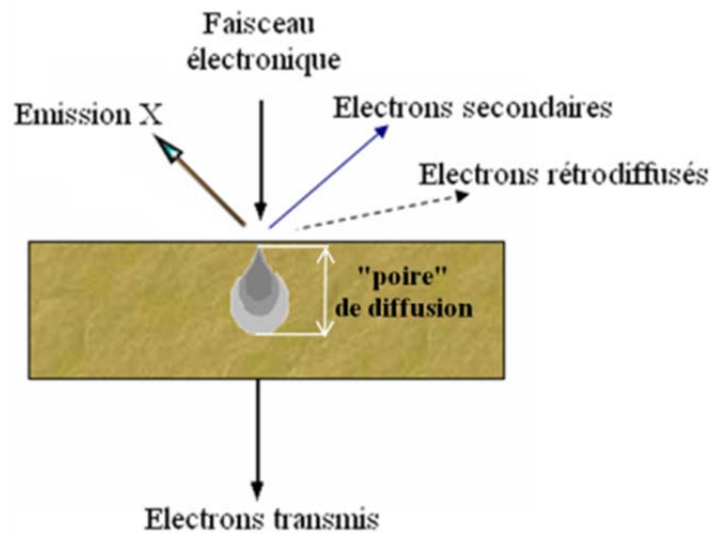


Figure I.6 – Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Le microscope Hitachi S4700 (figure I.5) utilisé permet la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés (figure I.6). Il est équipé d'un système de microanalyse EDS, qui utilise les rayons X émis par l'échantillon caractéristiques de chaque élément présent.

Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier (figure I.6). Son énergie cinétique ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, les seuls électrons secondaires qui peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur sont ceux émis proches de la surface (< 10nm). La moindre variation topographique de cette surface va influencer sur la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont créés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon (figure I.6). Ce sont des électrons primaires qui ont inter réagi de façon

élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Leur forte énergie, permet aux électrons rétrodiffusés de provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires, avec une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X est produit lorsque un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, reviennent à l'état fondamental (figure I.7). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche supérieure va venir combler la lacune il y a alors émission du photon X de longueur d'onde et d'énergie caractéristique propre à chaque élément qui l'a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires usuellement couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «images» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition.

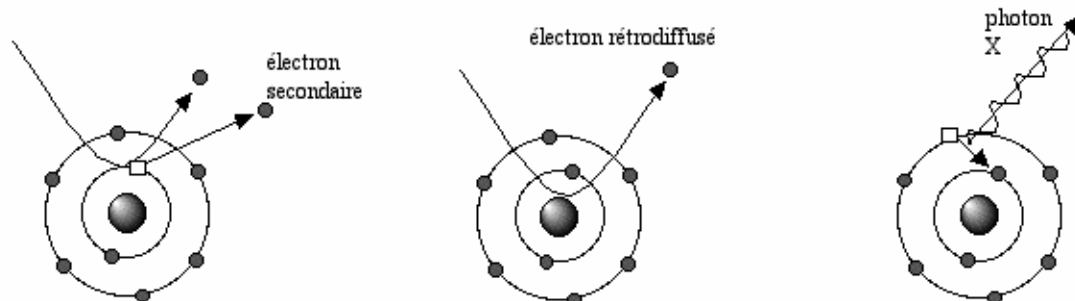


Figure I.7 – Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S

I.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les études ont été réalisées sur deux microscopes électroniques en transmission un microscope Philips CM30 (figure I.8 a.) et un microscop FEI Tecnai G2-20 (figure I.8 b.), avec filament LaB₆ fonctionnant, avec une tension d'accélération de 300 kV et 200 kV. Ces deux microscopes peuvent aussi fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM). Ils sont équipés d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour les analyses chimiques locales (résolution spatiale 10⁻⁵ mm³). La fenêtre ultramince installée devant la diode de silicium permet une excellente détection des éléments légers et leur quantification. Ils sont équipés d'un porte-objet support béryllium pour microanalyse, porte-objet froid (température azote liquide), porte-objets simple tilt, double tilt chauffant (1100°C), tilt rotation et une camera CCD pour acquisition numérique ou photographie sur négatifs - acquisition numérique en STEM.

La microscopie électronique en transmission est une technique que nous avons utilisée pour l'étude structurale de nos matériaux car elle apporte des informations essentielles à nos études cristallographiques. L'un de ses intérêts est qu'en mode diffraction, la théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus avec des rayons X. Cependant, l'interaction de ces rayonnements avec la matière est différente et permet donc une étude sous un angle différent des matériaux cristallisés. Dans le cas des rayons X, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour ne pas diffracter de nouveau: la diffraction est unique, on est dans l'approximation cinématique. Dans le cas des électrons, l'interaction avec la matière est plus complexe, ce qui entraîne que l'intensité diffractée n'est pas forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux transmis subissent diffractions multiple. Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux, l'approximation cinématique n'est plus valable et il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Cette technique permet d'étudier les cristallites de façon isolée et de mettre en évidence des surstructures ou des structures modulées commensurable ou incommensurable, difficilement accessible par diffraction de RX.

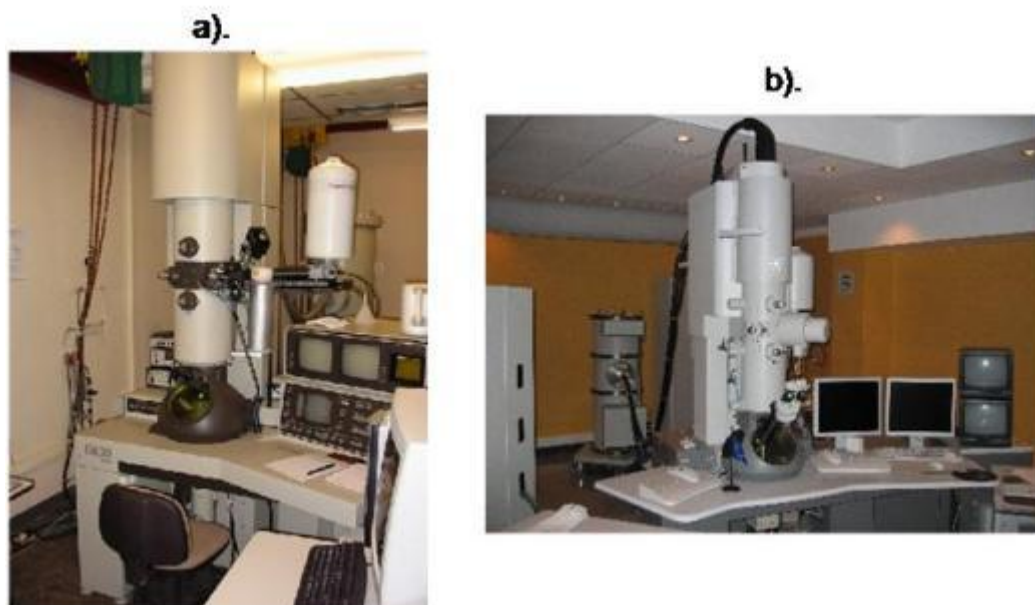


Figure 1.8 – Microscope Electronique en transmission : a. Philips CM30 et b. FEI Tecnai G2-20.

I.3 Analyses thermogravimétriques - Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD)

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (air, Ar, mélanges H₂-Ar, O₂, etc...), la caractérisation de processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène. Le taux d'oxygène devient accessible en réduisant totalement le produit de départ jusqu'à l'obtention de produit finaux dont la composition en oxygène est connue. La perte de masse permet de déterminer la quantité d'oxygène libéré et donc d'atteindre la stœchiométrie initiale en oxygène.

Les analyses ont été effectuées avec un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD) couplé à une analyse thermogravimétrique (ATG) "TG-DTA-SETARAM 92-1600", tout en analysant in-situ les composés volatiles qui se dégagent à l'aide d'un spectromètre de masse (SM) "PFEIFFER-Omnistar GSD 3010". Des échantillons de quelque dizaines de mg

sont mis sous forme de poudre dans des creusets de platine. Pour ces investigations, la montée en température est fixée à 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 1000°C.



Figure I.9 – a. Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et b. Deux thermo balances couplées (ATG-ATD/DSC).

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les transformations du matériau en fonction de la température. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure I.9).

I.4 Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer peut s'appliquer à toutes sortes de matériaux solides massifs (incluant les systèmes cristallins, amorphes, quasicristallins, nanocristallins, solutions gelées, alliages métalliques, isolants, conducteurs, polymères ou encore céramiques) mais aussi à des nano composites (poudres nanostructurées, nanoparticules). Elle peut répondre à de nombreuses questions rencontrées dans de nombreux domaines de la physique, chimie et biologie, selon la nature des isotopes présents. Elle constitue une technique complémentaire à la diffraction, aux microscopies et aux mesures magnétiques.

La spectroscopie Mössbauer à température ambiante a été réalisée par Laurent Aldon de l'équipe AIME – Institut Charles Gerhardt de l'université de Montpellier II, UMR 5253 CNRS et celle à haute température par Dmitry Filimonov de l'Université de Moscou, Russie.

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante des rayons gamma dans les solides. La conservation de l'impulsion implique, lors de l'émission d'un photon γ par un atome libre au repos, que le noyau doit reculer. L'énergie du photon émis s'avère donc inférieure à l'énergie de la transition nucléaire et ce, d'une quantité correspondant à l'énergie de recul E_R . Le photon émis n'est donc plus assez énergétique pour être réabsorbé par le noyau d'un atome identique, qui devrait lui aussi reculer avec E_R . La largeur de la transition nucléaire étant beaucoup plus petite que E_R , il ne peut y avoir d'absorption résonnante. Les photons sont absorbés par les noyaux, leurs niveaux d'énergie peuvent être sondés en changeant l'énergie du rayonnement incident et en analysant le spectre des rayons gamma après interaction avec l'échantillon. Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées *interactions hyperfines*, sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent donc être résolues par Spectrométrie Mössbauer (Γ de l'ordre de 10^{-8} eV).

L'analyse par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe a été effectuée en transmission à l'aide d'un spectromètre Mössbauer (figure I.11) avec une accélération constante (MS1104, Rostov-na-Donu, Russie) et des sources de rayons γ $^{57}\text{Co/Rh}$ équipé avec une installation haute température. Les vitesses ont été étalonnées avec Fe- α standard ou le nitroprussiate de sodium comme absorbeurs, le déplacement isomérique a été déterminé à Fe- α . Les traitements des spectres ont été effectués à l'aide de logiciels personnalisés.

Les différents termes affinés sont:

➤ $IS = (v_1+v_2+v_3+v_4+v_5+v_6)/6$ qui représente le barycentre du spectre. Il mesure la différence de densité électronique au niveau du noyau entre l'échantillon et la référence. Les déplacements isomériques sont exprimés par rapport au fer, notre référence étant Fe- α . Compte tenu de la variation négative du rayon nucléaire dans le cas du ^{57}Fe , une perte de densité électronique " δ " se traduit expérimentalement par un déplacement isomérique positif. Nous pouvons alors établir une échelle des déplacements isomériques qui va nous aider dans les différentes attributions (Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$...). Ainsi quand on passe de l'ion Fe $^{3+}$ ($3d^5$) à l'ion Fe $^{2+}$ ($3d^6$) le déplacement isomérique augmente (+0.7 mm·s $^{-1}$ en moyenne). Par ailleurs, l'effet d'écran des orbitales "d" a aussi tendance à diminuer encore la densité électronique et donne ainsi des déplacements encore plus positifs, d'où la séquence Fe 0 , Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$.

➤ ΔE_Q représente la perturbation quadrupolaire. Selon son signe positif ou négatif, elle va induire un décalage des raies (2, 3, 4 et 5) vers la gauche ou la droite par rapport aux

raies 1 et 6. Cette perturbation traduit généralement une légère dissymétrie des octaèdres FeO_6 , ou une répartition non-sphérique des charges électriques dans le voisinage de l'atome sonde, pouvant aller jusqu'au 2^{ème} voisins. Cette perturbation mesure la composante principale du gradient de champ électrique (V_{zz}).

➤ le champ magnétique hyperfin H_{hf} en Tesla est la distance qui sépare les 2 raies les plus externes (v_6-v_1) (voir figure I.12). Le facteur de conversion des mm/s en T est 3,1003 pour le ^{57}Fe .

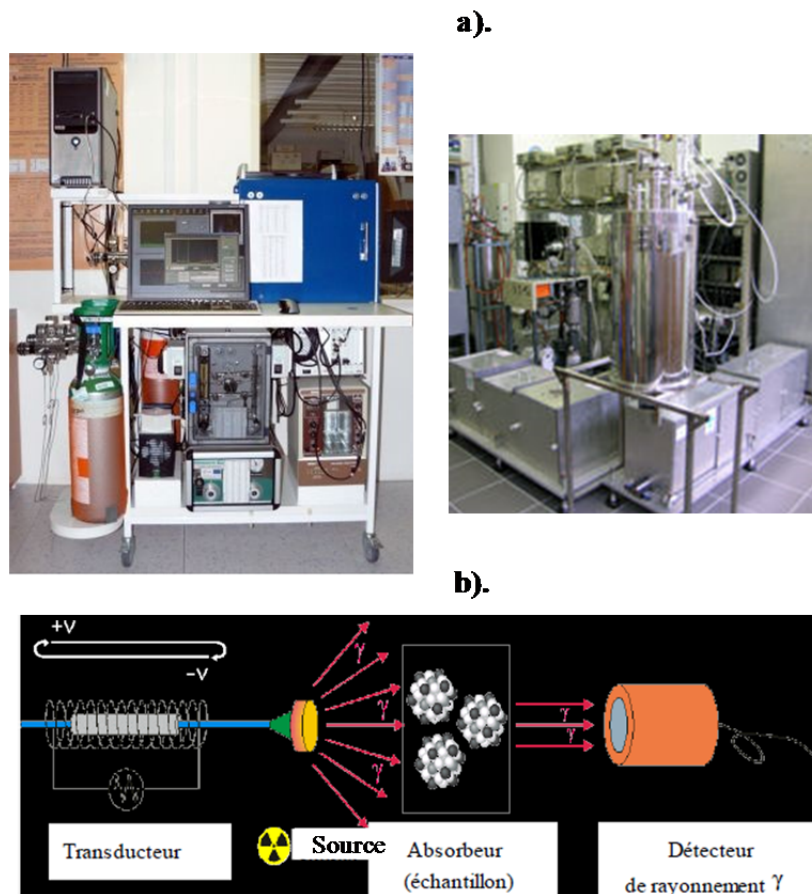


Figure I.11 – (a) Spectromètre Mössbauer en transmission (b) montage pour la spectrométrie Mössbauer en géométrie de transmission

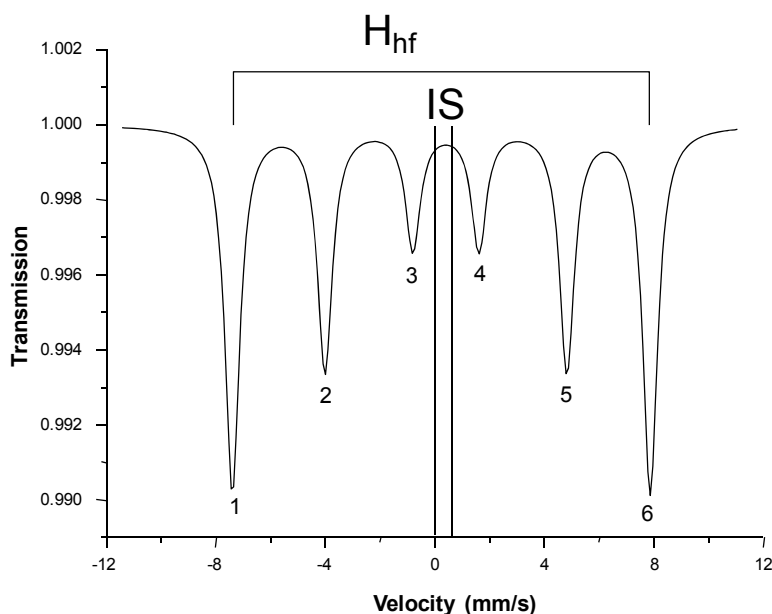


Figure I.12 – Spectre Mössbauer ^{57}Fe théorique présentant graphiquement les différents termes affinis: déplacement isomérique (IS) et champ magnétique hyperfin (H_{hf}).

I.5 Calculs de valence des liaisons

Le calcul des valences de liaisons est basé sur les travaux de Brese et O’Keeffe [Brese-1991]. Si l’on considère i un cation et j un anion, la somme des valences pour un atome

$$i \text{ est égale à : } V_i = \sum_j v_{ij}$$

Pour chaque liaison, la valence est calculée à partir de la formule suivante :

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]$$

ou d_{ij} correspond à la distance entre l’atome i et l’atome j , R_{ij} et b sont des constantes issues des tables. De manière générale, b vaut $0,37\text{\AA}$.

Cette méthode est basée sur l’approximation considérant que la longueur de la liaison est une fonction unique de sa valence. Cependant, elle nécessite d’avoir un modèle structural le plus correct possible et avec des distances interatomiques définies avec bonne précision (de l’ordre de 0.01\AA). Ce ci n’est pas toujours le cas dans des matériaux à caractère

désordonné, et l'on constatera souvent une erreur significative pour beaucoup de composés non stœchiométriques.

Pour notre travail, cette méthode s'est toutefois avérée intéressante, lorsque nous étions en présence de plusieurs sites du fer dans la structure. En effet, alors que les techniques d'analyse donnaient un degré d'oxydation moyen du fer dans le composé, celle-ci nous permet de déterminer la valence associée à chaque site, qui peut s'avérer différentes.

II. Caractérisation physique

II.1 Mesures de conductivité électrique: méthode 4 pointes

Les propriétés de transport de nos échantillons ont été caractérisées en effectuant principalement des mesures d'évolution de la résistance avec la température ($R = f(T)$). Ces mesures ont été faites en utilisant la méthode des quatre pointes à l'aide d'un dispositif expérimental que j'ai mis au point au sein du laboratoire (figure I.13 b. et c.). En utilisant ce dispositif nous avons effectué des mesures de résistance des échantillons de l'ambiante jusqu'à environ 10K à l'aide d'un cryostat à hélium de marque Advanced Research System. Quatre contacts sont collés sur la surface d'un cristal. Un courant fixe est envoyé dans l'échantillon par les contacts extérieurs 1 et 4 (ils constituent la voie courant) et la tension est mesurée entre les deux contacts intérieurs 2 et 3 (qui constituent la voie tension), (figure I.13 a.). La résistivité ρ est ensuite calculée en utilisant la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{S}{l} \cdot R, \text{ avec } R = U_{2,3} / I_{1,4}$$

Une des principales sources d'incertitudes qui affectent les données obtenues est représentée par la géométrie de l'échantillon. Plus précisément il s'agit des imprécisions dans la mesure de la surface de la section de l'échantillon (S) ainsi que de la distance entre les contacts centraux 2 et 3 (l). Pour nos échantillons qui ont en général un comportement assez résistifs voir très résistifs, la distance l est prise entre les bords des contacts et non pas entre les fils.

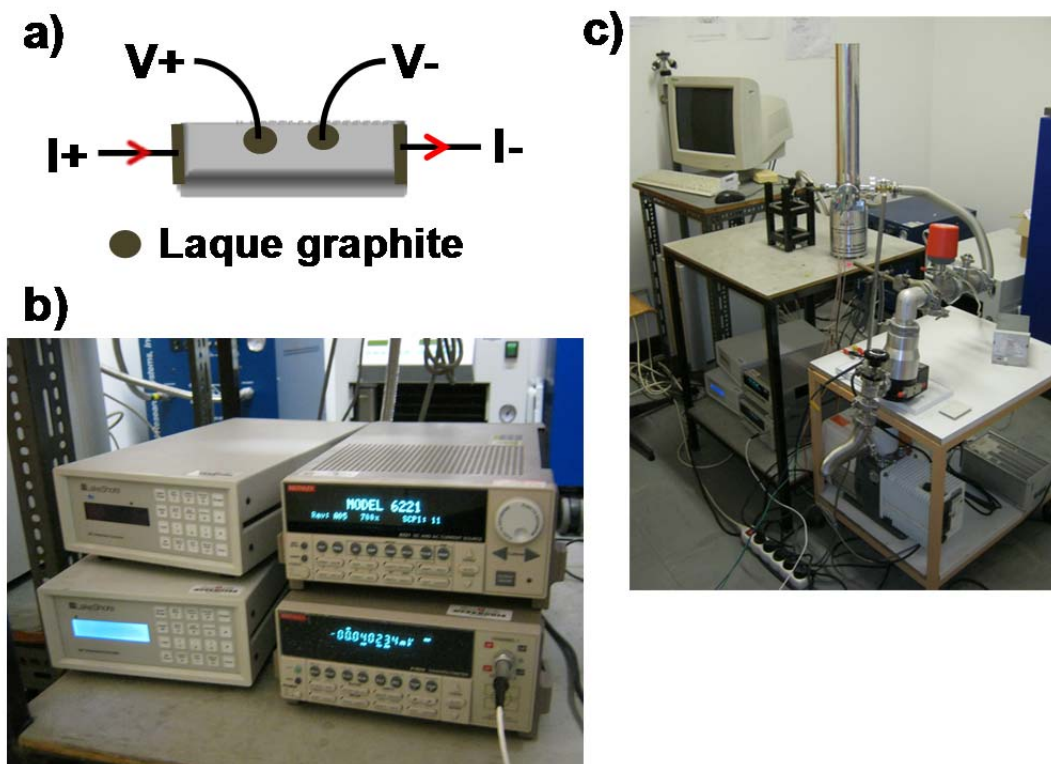


Figure I.13 – a. Schéma d'un échantillon pour la mesure de la résistance avec la méthode à quatre points ; b. et c. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure.

II.2 Mesures des propriétés magnétiques

Toute substance mise en présence d'un champ magnétique (H) présente un comportement spécifique de l'aimantation (M). Selon sa valeur et son évolution avec le champ magnétique appliqué et la température, on peut distinguer plusieurs catégories de substance diamagnétiques, paramagnétiques, ferro, antiferro et ferrimagnétiques.

Les mesures magnétiques ont été réalisées à basse température à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design (figure I.14).

Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. Il est constitué d'un anneau supraconducteur en alliage de Nb_3Ge , fermé par une jonction Josephson et lié par des fils supraconducteurs à une série de quatre boucles de courant qui agissent comme un gradiomètre (la bobine détectrice). Lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation traverse ces boucles de courant, il crée une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la bobine détectrice. Le détecteur à SQUID, qui est un convertisseur linéaire courant – tension, permet de récupérer la

tension proportionnelle à cette force électromotrice et donc proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Pour assurer les conditions nécessaires au bon fonctionnement (maintenir l'état supraconducteur de l'anneau du SQUID, des boucles du gradiomètre et des fils de connexion) l'ensemble est immergé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide.

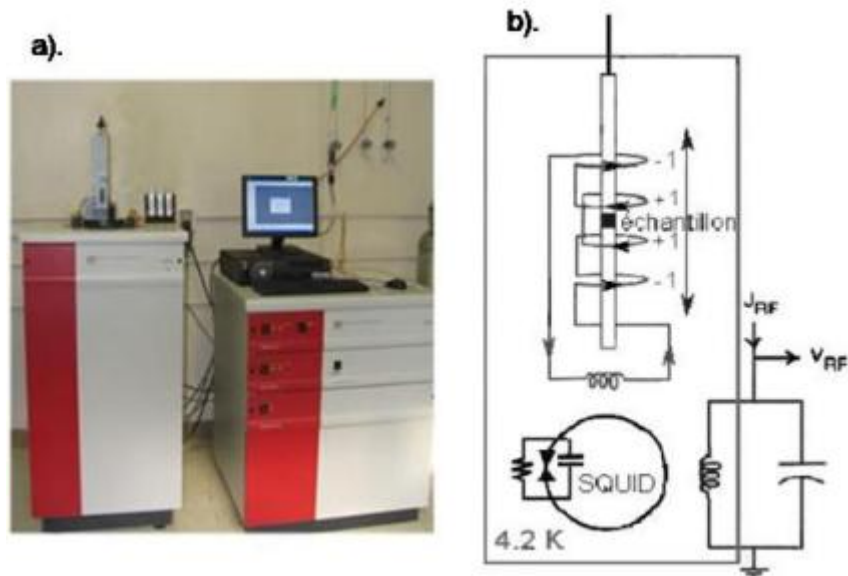


Figure I.14 – a. Photo SQUID Quantum Design et b. Schéma du magnétomètre à SQUID.

La sensibilité et la souplesse de ce système sont exceptionnelles, car elles permettent de détecter et de mesurer des aimantations comprises entre 10^{-8} et 2 emu (ElectroMagnetic Units). Cet appareil est doté d'un électroaimant (supraconducteur, immergé dans le même cryostat) capable de produire des champs magnétiques de -5.5T à $+5.5\text{T}$. Le système de régulation de température de la chambre de l'échantillon permet de couvrir un intervalle de température de 2 à 300 K. Pour ces mesures les échantillons sont sous forme de poudre ou d'amas de cristaux immobilisés à l'intérieur d'une gélule. La masse des échantillons est ajustée en fonction de la valeur de l'aimantation mesurée pour ne pas saturer le détecteur (maximum 2 emu). Dans notre cas elle a été comprise entre 0.1 et 120 mg. La gélule contenant l'échantillon est placée dans une paille en plastique (diamagnétique) fixée au bout de la canne de mesure.

Pour la caractérisation magnétique de nos échantillons plusieurs types de mesures ont été pratiquées. Une première série de mesures est consacrée à l'étude à champ appliqué fixe ($M = f(T)$, $H = \text{cst.}$) de l'évolution de l'aimantation avec la température. La plupart des mesures sont faites de 2 à 330 K, avec un champ fixé à 1000 Oe.

A partir des courbes d'aimantation, nous pouvons déterminer les températures de transition entre les différents états magnétiques que peut présenter un matériau (température de Curie (T_C), température de Néel, (T_N) ou remonter par calcul à la susceptibilité molaire χ à l'aide de l'expression :

$$\chi = \frac{M_{\text{exp}} \times M_{\text{mol}}}{m_{\text{ech}} \times H}$$

avec M_{exp} le moment mesuré (emu), M_{mol} la masse molaire de l'échantillon, m_{ech} la masse de l'échantillon (g) et H le champ magnétique appliqué (Oe). A partir de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ il est possible ensuite de déterminer la température de Curie-Weiss (θ_{CW}) par extrapolation vers l'abscisse la partie linéaire du domaine paramagnétique et calculer le moment magnétique effectif (μ_{eff}) en magnétons de Bohr (μ_B) est calculé à partir de la relation suivante:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3kC}{N_A} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\mu_B}$$

ou la relation simplifiée $\mu_{\text{eff}} = 2.82(C)^{1/2}$ où k est la constante de Boltzman ($k=1.38016 \times 10^{-16}$ erg. K^{-1}), C la constante de Curie, N_A nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} mol $^{-1}$) et μ_B le magnéton de Bohr (9.274×10^{-21} emu).

Une deuxième série de mesures est consacrée à l'étude de la variation de l'aimantation avec le champ appliqué. Pour cela, des mesures à température constante (ambiante et basse température) sont faites tout en variant le champ appliqué de $-2.2T$ à $+2.2T$ (boucles d'hystérésis, $m = f(H)$, $T = \text{cst.}$). A partir de ces courbes on peut obtenir l'aimantation à saturation en utilisant la relation :

$$M_s = m_{\text{exp}} \times \frac{M_{\text{mol}}}{m_{\text{ech}}} \frac{1}{N_A \mu_B}$$

ou simplifié

$$M_s = m_{\text{exp}} \times \frac{M_{\text{mol}}}{m_{\text{ech}}} \frac{1}{5585}$$

avec M_s l'aimantation en nombre de magnétons de Bohr par formule, m_{ech} la masse de l'échantillon (g), et M_{mol} la masse molaire de l'échantillon.

Résumé

Les oxydes magnétiques de basse dimensionnalité présentent un intérêt scientifique croissant de par leurs propriétés étonnantes : transition métamagnétique, aimantation en plateau... Outre la compréhension de la nature de ces phénomènes, un intérêt qui émergeant concerne les propriétés indirectement associées à l'aimantation particulière de ces systèmes qui peuvent s'inscrire dans le champ de la « spintronique » ou du stockage. Nos travaux, en amont, concernent la synthèse et l'étude de nouveaux composés, essentiellement des oxydes de basses dimensions, qui amènent un regard nouveau sur le contexte de ce magnétisme particulier. L'objectif de cette thèse a donc été de préparer et de caractériser de nouveaux composés inédits, mais également de résoudre les relations structure-propriétés parfois complexes.

Les résultats obtenus via une approche de synthèse réfléchi, ont permis d'identifier des systèmes chimiques favorables à la réalisation de matériaux de basse dimensionnalité magnétique. Plusieurs phases inédites aux propriétés remarquables ont pu être identifiées. Il est clair que les comportements observés, 2D-Ising-FM, SCM, plateaux d'aimantation, extrusion réversible, sont tous relativement originaux et nous ont conduit à des avancées importantes dans la compréhension du magnétisme de sous-unités en faible interaction.

Abstract

Low-dimensional oxides with disconnected magnetic units are of increasing interest due the peculiar properties and the versatile interplay between individual magnetic moments into an external magnetic field: metamagnetic transition, magnetization steps... In addition to understanding these phenomena, the importance of this type of compounds is also emerging properties indirectly related to the specific magnetization of these systems that can be part of the field of "spintronic". Our work, upstream, is the synthesis and study of new compounds, mainly low dimensional oxides, which bring a new vision on such properties, due to their particular magnetic behaviors. The aim of this thesis was therefore to prepare and characterize novel compounds, but also to solve the structure-properties relationship.

The results obtained through a work of reflected synthesis, have identified chemical systems favorable to the realization of low-dimensional magnetic materials. Several new phases with specific properties have been identified. It is clear that all the observed behavior: 2D Ising-FM, SCM, magnetization plateaus, reversible extrusion are relatively original and have led to important advances in the understanding of magnetism of weakly interacting subunits.