HAL
open science

Etude des Langasites magnétiques:De la frustration magnétique au multiferroïsme

Karol Marty

To cite this version:

Karol Marty. Etude des Langasites magnétiques:De la frustration magnétique au multiferroïsme. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00351575

HAL Id: tel-00351575

https://theses.hal.science/tel-00351575v1

Submitted on 9 Jan 2009

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

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

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER
INSTITUT NÉEL

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de
docteur de l'université Joseph Fourier
en Physique des Matériaux

Directeur de thèse: Pierre Bordet

Etude des Langasites magnétiques

De la frustration magnétique au multiferroïsme

Karol Marty

Thèse soutenue le *18 novembre 2008 , à Grenoble*
Devant la commission d'examen:

Pierre Bordet (Directeur de thèse)
Benoît Boulanger (Président du Jury)
Philippe Mendels (Rapporteur)
Loreynne Pinsard-Gaudart (Examinateur)
Charles Simon (Rapporteur)
Virginie Simonet (Examinateur)

Ce manuscrit m'est dédié.

Remerciements

Merci.

Oui, ingrat que je suis, après une auto-dédicace, j'ai failli me contenter d'un simple mot au lieu d'énumérer toutes les personnes que je tiens à remercier (il y en a tellement... si si !). Mais bon, évidemment, je n'ai pas pu m'empêcher de m'étaler sur ces pages où la rigueur scientifique n'est pas de mise.

Par ordre d'importance, je me dois de commencer par... non, finalement je vais plutôt commencer par le jury :

Benoît Boulanger tout d'abord, président du formidable jury de la brillante soutenance de ma légendaire thèse, qui à l'issue de l'épreuve a su trouver les mots appropriés pour complimenter mon travail à sa juste valeur (et je le dis en toute objectivité, bien entendu).

Philippe Mendels et **Charles Simon**, qui ont accepté d'être rapporteurs et donc de lire entièrement et dans le détail le pavé que je leur avais fourni (et que vous avez maintenant entre vos mains, hé hé hé). On dit que c'est mal de rapporter. Mais j'ai décidé de ne pas leur en tenir rigueur. Après tout, tous deux ont participé, plus ou moins récemment et avec plus ou moins de succès (mais chut, c'est classé top secret), à l'aventure des Langasites.

Loreynne Pinsard-Gaudart qui a ainsi pu me poser des questions sur les matériaux, histoire de montrer tout l'éclectisme de ce travail de thèse (et ce qui m'a par ailleurs permis de pouvoir enfin répondre à des questions sans balbutier...).

Virginie Simonet , qui soutient contre vents et marées que je suis têtu, non pardon, obstiné (ce qu'elle peut être butée quand même !), et même pessimiste et laconique, moi, un modèle de positivisme, le dynamisme incarné, un vrai moulin à paroles ! En tout cas, elle n'aura pas ménagé ses efforts pour former le jeune padawan que j'étais, pour l'empêcher de succomber au côté obscur de la cristallographie et le guider jusqu'à la lumière du magnétisme.

Pierre Bordet évidemment. On n'a pas le droit de ne pas citer le chef. C'est la règle. C'est le chef qui dicte les règles. Étrangement, lui aussi soutient que je suis têtu. Non mais j'vous jure ! Mais bon, lui c'est le chef. En tout cas, il n'aura pas ménagé ses efforts pour former le jeune padawan que j'étais, pour l'empêcher de succomber au côté obscur du magnétisme et le guider jusqu'à la lumière de la cristallographie.

La thèse, c'est avant tout un travail collectif, le respect des consignes tactiques du coach. Oui je crois que bon, il faut remettre le contexte à sa place. À partir de là, on prend les manips les unes après les autres, et si le groupe vit bien, que tout le monde mouille le maillot, tire dans le même sens, la physionomie de la thèse permet d'éviter de friser la correctionnelle et de végéter dans le ventre mou de la recherche. Derrière ces banales évidences (ou évidentes banalités) se cache une bien pauvre transition pour introduire tous ceux qui ont participé d'une manière ou d'une autre au travail accompli pendant ces trois années (sans prolongations), au premier rang desquels je citerai :

Rafik Ballou et **Céline Darie** qui dans des registres très différents m'ont permis, entre autres, de m'initier avec réjouissance respectivement à la modélisation physique et à la synthèse de matériaux. Leur personnalité attachante n'est bien sûr pas étrangère au plaisir eprouvé à travailler ensemble. Grâce leur en soit rendue.[1]

Maintenant place à la liste de tous mes précieux collaborateurs. Oui, une liste. Vous ne pensez quand même pas que je vais tous vous consacrer plusieurs lignes non ? Bon, bon, ok, je vais voir ce que je peux faire

Jaques Marcus , **Bartosz Zawilski** et **Philippe Plaindoux** m'ont aidé... enfin je les ai aidé... enfin quand je n'explosais pas la manip (il parait qu'on apprend en faisant des erreurs, alors j'ai bien appris !), à monter la canne de mesure de capacité électrique (et polarisation électrique) en fonction de la température et du champ magnétique. Tout un programme.

Alain Ibañez et **Amélie Lecchi** ont été les premiers à m'initier à la poudre et à la façon de s'en procurer, avant que **Céline Darie** (dite "le caïd") ne prenne la relève.

[1] Cher lecteur, si tu -on peut se tutoyer ?- as besoin de faire des compliments, contacte-moi, mes tarifs ne sont pas prohibitifs

Pascal Lejay , **Jérôme Debray**, **Bertrand Ménaert**, **Abdel Hadj-Azzem** et **Joël Balay** m'ont fourni de la bonne came, des purs cristaux, admirablement coupés, orientés et polis par dessus ça.

Merci aussi à

Elsa Lhotel , **Denis Maillard**, **Eric Eyraud**, **Rodolphe Boursier** grâce à qui j'ai pu mesurer tout plein de magnétisme bien compliqué sur mes composés.

Pierre Bonville qui ma reçu et qui a pris le temps de m'expliquer la spectroscopie Mössbauer, chez lui, dans le froid, l'humidité, la grisaille et les transports en commun, à Saclay.

Olivier Isnard , **Claire Colin**, **Jaques Ollivier**, **Anne Stunault**, **Thomas Hansen**, **Peter Fouquet**, **Mechtilde Enderle**, **Daniel Petitgrand**, qui m'ont accueilli sur leurs instruments respectifs à l'ILL ou au LLB. Ainsi que **Andy Fitch** à l'ESRF. Mention particulière à **Eric Ressouche** qui a mis à rude épreuve mon flegme (et non pas flemme, j'insiste) légendaire à coups de cristaux qui se décollent (trois fois), de coupures d'électricité, de chute de barres, de zéros perdus, de bobine supra qui transite (si, je t'ai vu, t'étais pas loin !). Après on me targue de pessimisme... c'est du réalisme !

Frédéric Bourdarot pour son temps précieux passé à mesurer de la chaleur spé au CEA, derrière les barrières. Allez, encore un peu s'il te plaît...

Benjamin Canals pour rien, comme ça.

« *Cherchez, et vous trouverez.* »
Meng-Tseng

Encore un philosophe qui n'a pas jamais touché un diffracto de sa vie. Non, la recherche, ce n'est pas aussi simple, ça ne tombe pas du ciel. Comme tous les Cancers, je ne crois pas à l'horoscope. Il faut savoir persévérer et ne pas se laisser abattre. Je préfère la vision de ce bon vieil Albert :

« *Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas.* »
Albert Einstein

Moi si je devais résumer ma thèse, aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d´abord des rencontres, des gens qui m'ont tendu la main peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seul chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée. Parce que quand on a le goût de la physique, quand on a le goût de la physique bien faite, la belle manip, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face, je dirais le miroir qui vous aide à avancer. Alors ce n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire j'ai pu, et je dis merci à la vie, je lui dis merci, je chante la vie, je danse la vie, je ne suis qu'amour. Et finalement quand beaucoup de gens me disent aujourd'hui "Mais comment fais-tu pour avoir cette humanité ?" et bien je leur réponds très simplement, je leur dis : "C'est ce goût de la science", ce goût donc, qui m'a poussé aujourd'hui à entreprendre une thèse, mais demain qui sait ? Peut-être simplement à me mettre au service de la communauté, à faire le don, le don de soi[2].

Encore une transition bancale pour dire qu'il n'y a pas que le boulot dans la vie, et que si je n'ai à aucun moment regretté d'avoir choisi cette voie (pas si évidente, vu que je reviens de loin, au sens propre comme au figuré), c'est aussi grâce à tous ces gens que j'ai fréquenté pendant ces trois années à Grenoble.

Tout d'abord au labo, puisque c'est là que j'aurai passé le plus de temps (si si, j'vous jure !), avec un grand merci (et bravo) à **Céline** puis **Corinne** qui ont partagé ce bureau et qui ont supporté euh... l'intarissable bavard que je suis.

[2] Adaptation du monologue d'Edouard Baer dans Astérix et Cléopâtre

Merci à **Jérôme**, **Edouard**, **Laurent** & Co pour m'avoir laissé fréquenter leur table (heureusement qu'on parle pas la bouche pleine), et aussi **Stéphanie**, **Pierre** et **Pierre** (comme ça y'en a pour tout le monde).

Merci aux footeux d'avoir trouvé une excuse pour rentrer au labo à 15h deux fois par semaine (quoi, vous croyez vraiment qu'ils jouent au foot jusqu'à cette heure ?) : **Farid**, **Yves**, **Holger**, re-**Jérôme**, **Charles**, **Stéphane**, **Eric**, **Hélio**, **Olivier** (ponctuellement), **Houmed**.

Enfin je pense aussi à tous ceux avec qui j'avais plaisir à discuter quand je les croisais dans les couloirs : (et là attention, ce n'est pas parce que vous n'êtes pas dans la liste que je ne peux pas vous piffrer, c'est surement que je vous ai oublié... surement) **Luc**, **Sophie**, **Emmanuel**, **Maria**, les **Jean-Louis**, **Pierre-Fred** et **Paul** (les CRETAins), **Pierre** (encore un)...

Je tiens aussi à remercier les membres (et pas seulement les bras et les jambes, les personnes aussi ! ... désolé) de l'équipe de Handball de l'AS CEA-ST qui ont été témoins de mes trois entorses (doigt et chevilles droite puis gauche, dont deux avec ligaments "pétés" selon le terme médical), de mes déchirures musculaires et autres tendinites et petites foulures. Non, décidément, je ne faisais pas tache dans cette équipe de bras cassés ! Je vous cite pas tous les gars, j'ai pas la place (et puis surtout je vous aime pas tous).

Enfin, comment ne pas citer Case, alias la coloc du bonheur, où se sont succédés à un rythme pas très effréné tous ces colocs formidables (pas autant que moi mais bon). Comme ça je n'avais aucun regret à quitter le labo le soir (ou l'après-midi). Allez, je les cite : **JJ la fouine** (alias **SaM**), **Maitre Dong**, **Poul**, **José-Luis**, **Cloé**, **Nat Chou-fleur** et **Cécile** (alias **The brain**).

Malgré ça, j'étais aussi content de retourner au labo le matin (ou l'après-midi) ! Après tout :

« *Une civilisation sans la Science, ce serait aussi absurde qu'un poisson sans bicyclette.* »
Pierre Desproges

Au revoir... et à bientôt...

Tableau des constantes physiques.

Grandeur physique	Valeur et unité
Masse du neutron	$m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg
Charge du neutron	0
Spin du neutron	$\sigma = 1/2$
Charge de l'électron	$e = -1.602 \times 10^{-19}$ C
Masse de l'électron	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J.K^{-1}
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Magneton de Bohr	$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ J.T^{-1}
Magneton nuléaire	$\mu_N = 5.051 \times 10^{-27}$ J.T^{-1}
Rayon classique de l'électron	$r_0 = 2.818 \times 10^{-15}$ m
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m^{-1}
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$F.m^{-1}

TAB. 1: Tableau récapitulatif des constantes physiques utilisées dans ce manuscrit.

Table des matières

Remerciements i

Tableau des constantes physiques. vii

Introduction 1
1 Les langasites . . . 2
2 La frustration magnétique . . . 4
2.1 Dégénérescence de l'état fondamental . . . 5
2.2 Signatures expérimentales de la frustration . . . 7
2.3 Liquide de spins, gap de spins et autres états magnétiques exotiques . . . 8
3 Le multiferroïsme . . . 11
3.1 L'effet magnéto-électrique . . . 11
3.2 Renaissance des multiferroïques : nouvelles origines du multiferroïsme . . . 14

I Techniques expérimentales 25

A Techniques expérimentales 27
A.1 Diffraction des rayons X . . . 28
A.1.1 Rappels sur le principe de la diffraction . . . 28
A.1.2 Diffraction sur poudre . . . 30
A.1.3 Diffraction sur monocristal . . . 33
A.2 Neutronique . . . 36
A.2.1 Rappels de diffusion élastique des neutrons . . . 36
A.2.2 Les instruments de diffraction des neutrons . . . 37
A.2.3 Rappels de diffusion inélastique des neutrons . . . 38
A.2.4 Spectromètres de diffusion inélastique . . . 41
A.2.5 Diffusion des neutrons polarisés . . . 47
A.3 Magnétométrie . . . 53
A.3.1 Méthode d'extraction . . . 53
A.3.2 Mesures haute sensibilité : SQUID DC . . . 54
A.3.3 Mesures sous haut champ magnétique . . . 56
A.4 Mesure de chaleur spécifique . . . 57
A.4.1 Introduction . . . 57
A.4.2 Méthode de relaxation . . . 57
A.4.3 Appareil de mesure PPMS . . . 57
A.5 Spectroscopie d'absorption Mössbauer . . . 58
A.5.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer . . . 58
A.5.2 Interactions du noyau avec son environnement électronique et ionique . . . 58
A.5.3 Application à la spectroscopie de ^{57}Fe . . . 59
A.6 Caractérisations électriques . . . 61

A.6.1 Mesure de constante diélectrique . . . 61
A.6.2 Mesure de polarisation électrique spontanée . . . 64

II Cristallographie des langasites : des synthèses aux caractérisations structurales 67

B Synthèses des langasites 69
B.1 Synthèse des poudres . . . 70
B.1.1 Quels composés synthétiser ? . . . 70
B.1.2 Réaction à l'état solide . . . 72
B.1.3 Techniques et appareillages utilisés . . . 72
B.1.4 Résultats des synthèses . . . 76
B.2 Synthèse des monocristaux . . . 82
B.2.1 Synthèse des barreaux de langasite . . . 82
B.2.2 Méthode de tirage par fusion de zone . . . 82
B.2.3 Technique du four à image . . . 83
B.2.4 Cristaux obtenus . . . 83

C Caractérisation structurale des langasites 87
C.1 Structure générale des langasites . . . 88
C.1.1 Groupe d'espace . . . 88
C.1.2 Sites cationiques et polyèdres de coordination . . . 88
C.1.3 Réseaux magnétiques . . . 91
C.2 Affinements de structure . . . 95
C.2.1 Principe de l'affinement de Rietveld . . . 95
C.2.2 Résultats des affinements . . . 96

III Frustration magnétique et champ cristallin : langasites de Terres Rares 103

D Étude du composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ 105
D.1 Un composé magnétiquement frustré ? . . . 106
D.1.1 Magnétométrie . . . 106
D.1.2 Mesures de Chaleur Spécifique . . . 113
D.1.3 Diffraction neutronique à haut flux : D20 . . . 116
D.2 Diffusion inélastique des neutrons : étude des excitations magnétiques . . . 118
D.2.1 Spectroscopie en temps de vol (TOF) : IN4, IN5 . . . 118
D.2.2 Spectroscopie en trois axes (TAS) : 4F1 . . . 123
D.2.3 Mesures de temps de relaxation en Spin Echo : IN11 . . . 125
D.3 Calculs de Champ Cristallin . . . 126
D.3.1 Le champ cristallin dans les oxides de Terres Rares . . . 126
D.3.2 Comparaison calculs-mesures physiques . . . 129
D.4 Conclusion . . . 132

E Étude du composé $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ 135
E.1 Mesures d'aimantation . . . 137
E.1.1 Aimantation à basse température . . . 137
E.1.2 Aimantation à haute température . . . 137
E.2 Diffraction neutronique sur poudre . . . 141

E.2.1 Conditions expérimentales . . . 141
E.2.2 Résultats . . . 141
E.3 Conclusion . . . 143

IV Multiferroïsme et chiralités : langasites au fer **145**

F Étude du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ **147**
F.1 Premières caractérisations . . . 148
F.1.1 Magnétométrie . . . 148
F.1.2 Mesures de chaleur spécifique . . . 154
F.1.3 Spectroscopie Mössbauer . . . 154
F.2 Résolution de la structure magnétique . . . 158
F.2.1 Détermination du vecteur de propagation . . . 158
F.2.2 Détermination de la structure magnétique . . . 161
F.2.3 Frustration, chiralité et hélicité . . . 167
F.3 Calculs de Champ Moyen . . . 172
F.3.1 Théorie du Champ Moyen, méthode de Fourier . . . 172
F.3.2 Modèle de calcul . . . 174
F.3.3 Comparaison calculs-mesures physiques . . . 176
F.4 Un composé multiferroïque ? . . . 179
F.4.1 Mesures de constante diélectrique . . . 179
F.4.2 Mesures de constante diélectrique sous champ magnétique . . . 183
F.4.3 Mesures de polarisation électrique rémanente . . . 185
F.4.4 Analyse structurale en température . . . 186
F.5 Conclusion . . . 191

G Étude d'autres langasites au fer : comparaisons avec $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ **195**
G.1 Caractérisations physiques . . . 196
G.1.1 Propriétés magnétiques . . . 196
G.1.2 Propriétés diélectriques . . . 200
G.1.3 Mesure de chaleur spécifique . . . 202
G.2 Caractérisations structurales . . . 204
G.2.1 Structures magnétiques . . . 204
G.2.2 Structures cristallographiques . . . 206
G.3 Conclusion . . . 217

Conclusion générale **219**

Introduction

Le présent manuscrit relate le travail accompli au cours des trois années de ma thèse sur l'étude relative aux propriétés magnétiques de composés de la famille des langasites. Après une brève description de la famille des langasites et de leur intérêt dans le cadre de cette thèse, je présenterai des notions générales des deux thématiques associées à ce travail, à savoir la frustration magnétique et le multiferroïsme. Après cette introduction, j'aborderai la partie présentant les techniques expérimentales ayant été utilisées lors de cette étude. Puis je détaillerai dans la partie cristallographie comment sont obtenus nos échantillons, et leur structure affinée. Enfin, les deux parties suivantes exposeront les résultats des études pour d'une part les langasites aux Terres Rares, et d'autre part les langasites au fer. Je terminerai sans surprise par la conclusion.

1 Les langasites

Les langasites sont une famille de composés découverts pendant les années 80 dans l'ancienne Union Soviétique (Mill' *et al.*, 1982). Les différentes études sont restées confidentielles jusqu'à la fin de la guerre froide, et c'est seulement après la chute du mur de Berlin que la communauté internationale a pu profiter des résultats des chercheurs soviétiques (Eysel *et al.*, 1992).

Les langasites tiennent leur nom du composé $La_3Ga_5SiO_{14}$, dont la structure (Belokoneva *et al.*, 2000; Maksimov *et al.*, 2005) est similaire à celle de $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (Belokoneva *et al.*, 1980) appartenant au groupe d'espace P321. Ce groupe d'espace leur assure une structure non centro-symétrique à l'origine de propriétés piézoélectriques. Ce sont pour ces dernières que les langasites sont le plus connues et ont été largement étudiées (Iwataki *et al.*, 2001; Sato *et al.*, 1998; Takeda *et al.*, 1999), et qui en font des matériaux idéaux dans le domaine des télécommunications, notamment pour les appareils d'onde acoustique de surface (SAW) et de volume (BAW) (Xin *et al.*, 2002), et grâce aussi à la possibilité de faire croître de larges monocristaux, notamment par la technique de Czochralski (Shimamura *et al.*, 1996; Bohm *et al.*, 1999; Zheng *et al.*, 2008).

C'est également cette structure non centro-symétrique qui octroie aux langasites des propriétés intéressantes pour des applications en optique non linéaire et lasers, raison pour laquelle les propriétés optiques ou électro-optiques ont aussi été largement étudiées (Kaminskii *et al.*, 1983*b*,*a*; Boulon, 1999; Stade *et al.*, 2002).

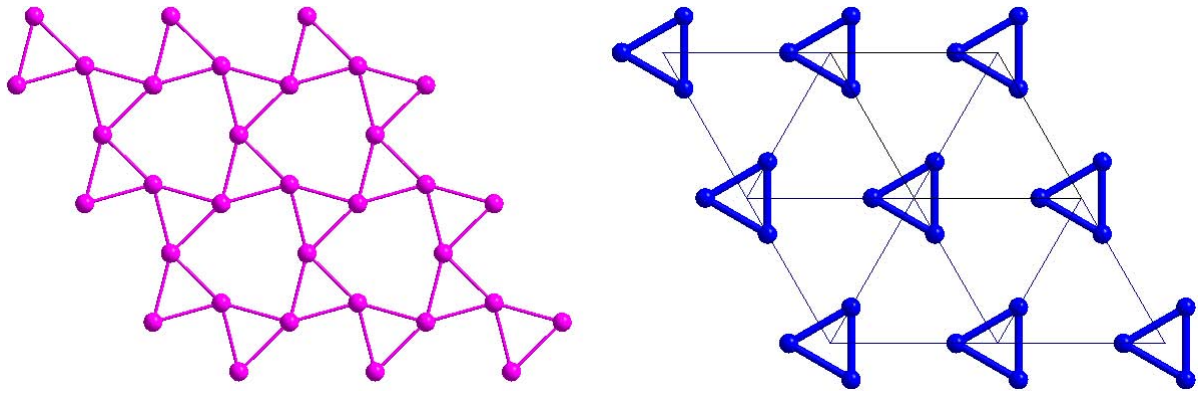


FIG. 1: Les différents réseaux de cations magnétiques des langasites : à gauche réseau topologiquement équivalent à un réseau kagomé ; à droite réseau triangulaire de triangles.

L'avantage de cette famille est qu'elle regorge de composés tous différents les uns des autres. La formule générale d'une langasite est $A_3BC_3D_2O_{14}$ où chaque lettre représente un site cationique. Il est difficile de donner une liste exhaustive de tous les cations pouvant occuper chaque site, tant les possibilités sont nombreuses. On

recense au final pas moins d'une centaine de composés différents appartenant à cette famille des langasites (Mill' *et al.*, 1998*b*,*a*; Mill' & Pisarevsky, 2000).

Notamment, et c'est ce qui nous intéresse ici, on peut remarquer que plusieurs de ces composés possèdent des cations magnétiques (Terres Rares et métaux 3d) occupant certains des sites de la structure cristallographique. Pourtant jusqu'à recemment, les propriétés magnétiques des langasites n'ont jamais été étudiées. En particulier, la possiblité d'un ordre magnétique dans cette structure non centro-symétrique laisse espérer la possibilité de propriétés magnéto-électriques liées au multiferroïsme. Il s'agit de l'idée à l'origine de nos travaux.

Un intérêt supplémentaire a été mis à jour à l'examen des réseaux magnétiques présents au sein des composés contenant des cations magnétiques. Ceux-ci sont formés de plans de triangles, d'une part connectés par leurs sommets (topologiquement équivalent au réseau kagomé) et d'autre part sur les noeuds d'un réseau triangulaire (voir figure 1).

Comme nous allons le voir juste après, ces types de réseaux sont fortement susceptibles d'occasionner des phénomènes de frustration magnétique topologique aboutissant à des états magnétiques exotiques. D'où un intérêt supplémentaire dans l'étude des propriétés magnétiques des langasites.

2 La frustration magnétique

La frustration dans un système physique désigne l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les énergies liées aux interactions. Les systèmes magnétiques frustrés attirent un nombre croissant de physiciens et chimistes de la matière condensée, théoriciens et expérimentateurs, ces systèmes permettant d'observer des états de la matière insolites et exotiques. La frustration des interactions magnétiques empêche un état magnétique standard dit de Néel de s'établir, favorisant l'apparition de phases magnétiques dont les correlations restent à courte portée, et qui possèdent un état fondamental fortement dégénéré, comme les liquides de spin et les glaces de spin. Des matérialisations de tels réseaux frustrés ont été abondamment étudiées par différentes techniques complémentaires : neutrons, muons, RMN, effet Mössbauer, résonance électronique de spin, chaleur spécifique, aimantation. Cette thématique a aussi suscité des approches théoriques originales, concernant des spins classiques ou quantiques.

En magnétisme, on distingue deux types de frustrations : la frustration d'interactions et la frustration topologique ou géométrique.

Frustration d'interactions

Dans le premier cas, la frustration est induite par la multiplicité des chemins d'échange. Considérons le cas de spins Ising (un degré de liberté) placés au sommet d'un carré, avec des interactions ferromagnétiques (F) entre premiers voisins, et antiferromagnétiques (AF) entre seconds voisins (figure 2). Si l'on satisfait les interactions entre premiers voisins, tous les spins sont orientés dans le même sens, ce qui défavorise les interactions entre seconds voisins. Si l'on respecte ces dernières, alors ce sont certaines interactions entre premiers voisins qui ne sont plus satisfaites. Aucune des configurations de spin ne peut satisfaire simultanément les six interactions.

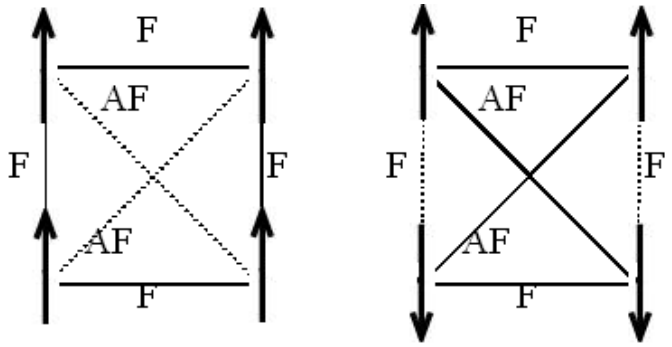


FIG. 2: Frustration d'interactions dans le cas Ising : les pointillés représentent les interactions non satisfaites.

Pour aboutir à la frustration d'interactions, plusieurs type d'interactions (entre premiers et seconds voisins, et/ou F et AF) sont nécessaires. C'est notamment cette catégorie de frustration qui est à l'origine de certaines structures magnétiques hélicoïdales (Villain, 1959; Yoshimori, 1959).

On notera que le désordre d'interactions est aussi une cause de la frustration d'interactions, pouvant donner lieu à des phases magnétiques désordonnées telles que les verres de spin (Villain, 1977).

Frustration topologique ou géométrique

Dans le cas de la frustration topologique, c'est la géométrie du réseau qui est responsable de la frustration du système. L'exemple classique du triangle avec interactions AF entre spins Ising illustre bien ce phénomène (figure 3). Les deux premiers spins placés en opposition, le troisième ne sait pas comment s'orienter, et il est

impossible de minimiser toutes les énergies d'interactions. Avec un seul type d'interaction entre premiers voisins, c'est bien la géométrie des interactions qui aboutit à la frustration.

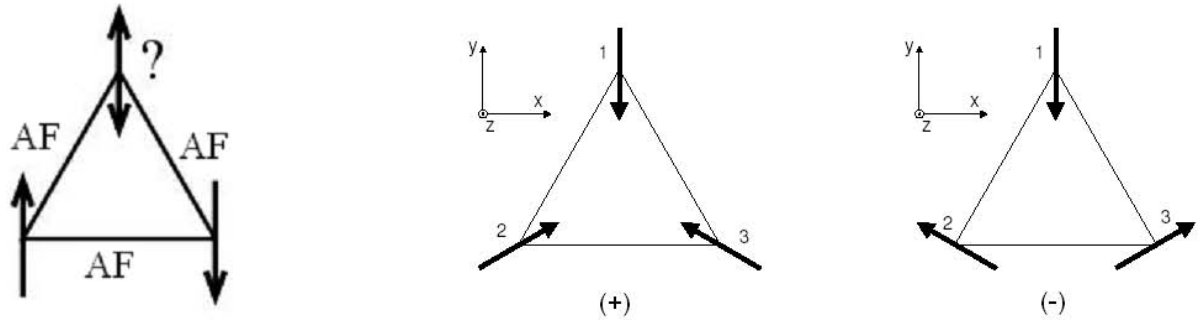


FIG. 3: Frustration géométrique : dans le cas Ising à gauche, XY à droite, avec les deux chiralités autorisées.

Dans le cas d'interactions d'échange antiferromagnétiques entre premiers voisins, tout réseau à base de triangles, tel que le réseau triangulaire, constitué de triangles possédant des côtés en commun, et le réseau kagomé (figure 4), où les sommets des triangles sont en commun, peut être frustré. Ceci est aussi valable en trois dimensions avec les réseaux à base de tétraèdres comme le réseau cubique face centrée et le réseau pyrochlore. Cette frustration entraîne des propriétés magnétiques exotiques particulièrement originales.

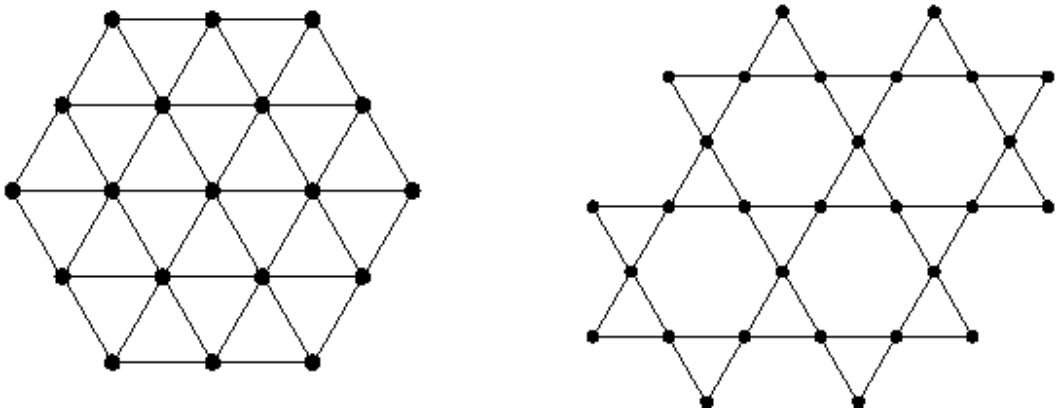


FIG. 4: Réseau triangulaire à base de triangles joints par leurs côtés, à gauche, et kagomé, à base de triangles joints par leurs sommets, à droite.

2.1 Dégénérescence de l'état fondamental

Considérons un système de spins avec des interactions antiferromagnétiques J<0 entre plus proches voisins i,j. Ce système a pour hamiltonien :

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{1}$$

Sur un réseau carré (2D) ou cubique (3D), l'énergie de cet hamiltonien est minimisée lorsque les spins sont antiparallèles deux à deux. Ce fondamental est unique (à une rotation globale près dans le cas Heisenberg), et constitué de deux sous-réseaux de spins ↑ et ↓. Nous venons de voir que la géométrie de cet état dit de Néel, à deux sous-réseaux, est incompatible avec un réseau à base de triangles. Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés au cas des spins Ising (Wannier, 1994; Kano & Naya, 1953). La frustration topologique dans les réseaux triangulaires et kagomé Ising entraîne une dégénérescence infinie (dite "macroscopique") de l'état fondamental (la dégénérescence deux associée à un triangle augmente exponentiellement avec la taille du réseau (Moessner & Sondhi, 2001)), ce qui implique une entropie par spin finie à température nulle[3], et une forte densité d'états à très basse énergie. La fonction de corrélation spin-spin $< \vec{S}_i \vec{S}_j >$ est en $r_{ij}^{-1/2}$ dans le cas du réseau triangulaire (avec r_{ij} la distance entre les spins i et j), et en $e^{-rij/\xi}$ pour le réseau kagomé, avec une longueur de corrélation ξ = 1.7a (où a est le paramètre de maille) dans le modèle Ising (Liebmann, 1986). Ce qui montre bien qu'on n'a pas d'ordre à longue distance. La différence est liée à la coordinance plus élevée du réseau triangulaire (6 contre 4).

La dégénérescence du fondamental du réseau triangulaire est levée par l'augmentation des degrés de liberté des spins. L'hamiltonien peut être réécrit :

$$H = -\frac{J}{b}\sum_N \left(\sum_{i=1}^{p} \vec{S}_i\right)^2 + \frac{J}{b}\sum_N \left(\sum_{i=1}^{p} \vec{S}_i^2\right) \tag{2}$$

où le deuxième terme est une constante, p est le nombre de spins de la plaquette sur laquelle on effectue la somme (3 pour un triangle), et b une constante liée à la coordinance du système (6 pour le réseau triangulaire à côtés partagés, 2 pour le réseau kagomé de triangles à sommets partagés). L'énergie est minimisée lorsque la somme des spins sur chaque plaquette est nulle.

Dans le cas XY (deux degrés de liberté, dans le plan) l'état fondamental correspond à la configuration où l'énergie est minimisée, soit en disposant les trois spins de chaque triangle à 120° les uns des autres dans le plan. Deux chiralités différentes sont alors possibles pour chaque triangle (figure 3). Celle-ci est donnée par le paramètre d'ordre :

$$\boxed{\varsigma = \frac{2}{3\sqrt{3}}(\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \wedge \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \wedge \vec{S}_1)} \tag{3}$$

Or la chiralité d'un triangle dans le réseau triangulaire impose la chiralité des triangles voisins et donc du réseau (voir figure 5 a) : l'état fondamental du réseau triangulaire, en dehors de la dégénérescence par rotation globale des spins, présente seulement une double dégénérescence liée au choix de la chiralité. Au contraire, une fois l'orientation des spins fixée sur un triangle du réseau kagomé, rien n'impose à son voisin une orientation particulière (figure 5 b). L'état fondamental présente donc toujours une dégénérescence macroscopique dans des réseaux de triangles à sommets communs.

La faible coordinance des réseaux à sommets partagés est responsable d'une autre propriété remarquable dans le cas Heisenberg (3 degrés de liberté pour les spins) : il est possible de modifier continûment l'orientation d'un nombre fini de spins sans modifier l'énergie du système, même à basse température (Chandra *et al.*, 1993). Dans le réseau kagomé, considérons un spin comme fixé (ainsi que tous ceux orientés de la même façon). Les deux autres spins de chaque triangle peuvent alors tourner collectivement autour de la direction définie par le premier, à la manière de la précession d'un spin dans un champ magnétique (voir figure 6). Le coût en énergie est nul.

Selon la chiralité des triangles, plusieurs configurations de rotations peuvent intervenir. Notamment, un nombre macroscopique de spins peut contribuer à cette rotation collective dans le cas de la configuration q=0 (la périodicité magnétique et de la maille coïncident, voir figure 7). Cela correspond à un mode mou dans l'espace réciproque. Une autre configuration possible est la $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (la périodicité magnétique est 3 fois, ou $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ fois plus grande que la périodicité de la maille) où six spins situés sur les sommets d'un hexagone participent à la rotation (figure 7). On se retrouve alors dans l'espace réciproque avec un mode mou **localisé**.

[3] L'entropie d'un système est $S = k_B ln\Omega$, avec Ω le nombre d'états accessibles.

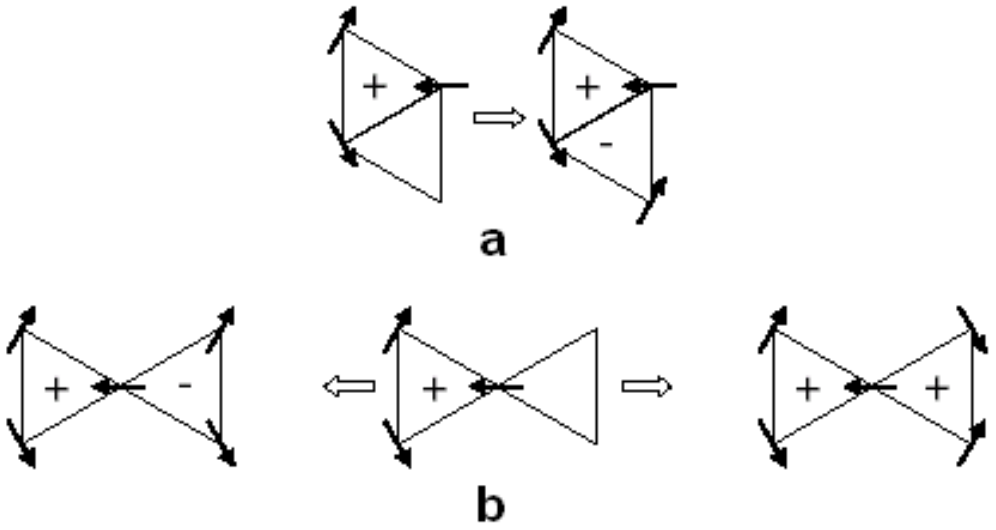


FIG. 5: **a**. La chiralité d'un triangle impose celle de son voisin à côté commun ; **b**. Avec des sommets en commun, la chiralité d'un triangle ne fixe pas celle des voisins.

Ces modes mous (Chandra *et al.*, 1991) permettent l'existence d'un réservoir d'excitations magnétiques d'énergie nulle, susceptibles de contribuer à la dynamique basse température. On s'attend à un déplacement du poids spectral (augmentation de la densité d'états des excitations magnétiques $\rho(\omega)$) vers $\omega \rightarrow 0$ (Keren, 1994). Les modes mous localisés, en particulier, sont singulièrement destructeurs vis-à-vis de tout ordre magnétique à longue portée, limitant les corrélations magnétiques aux spins proches voisins.

2.2 Signatures expérimentales de la frustration

Nous avons vu qu'une des conséquences de la frustration est d'empêcher l'état de Néel, et plus généralement des états magnétiques avec un ordre à longue portée. On attend donc un comportement paramagnétique de la susceptibilité se prolongeant à des températures bien plus basses que les interactions d'échange (censées se traduire par la température de Curie-Weiss) (Ramirez, 1994). En d'autres termes, le champ moyen continue à s'appliquer dans un domaine de températures inhabituel. Sachant que dans la théorie du champ moyen à haute température on néglige complètement les corrélations magnétiques, la linéarité de l'inverse de la susceptibilité macroscopique est une indication que le système n'arrive pas à développer de corrélations magnétiques, bien que l'interaction entre spins soit forte. Expérimentalement, le phénomène d'ordre par le désordre (Villain *et al.*, 1980) ou un terme supplémentaire dans le hamiltonien de Heinsenberg peuvent lever la dégénérescence des états de basse énergie et induire une mise en ordre ou un gel de type verre de spins, à de très basses températures. Cela permet une mesure f de la frustration : f = $\frac{\theta}{T_N}$, où θ est la température de Curie-Weiss et T_N la température à laquelle la transition est observée. Certains composés frustrés présentent un ordre à longue portée, mais celui-ci est souvent non colinéaire ou non coplanaire. C'est le cas du réseau triangulaire antiferromagnétique où les spins sont à 120° les uns des autres. Certains composés kagomés présentent également une transition à basse température : les interactions entre seconds voisins ou une anisotropie sur site lèvent la dégénérescence du fondamental. L'absence d'un ordre magnétique traditionnel et le comportement paramagnétique jusqu'à des températures bien plus basses que la température de Curie sont des signatures bien établies de la frustration. Toutefois, les expériences sur des composés dont le magnétisme est frustré font apparaître une richesse de comportements qui va au-delà de ces deux caractéristiques.

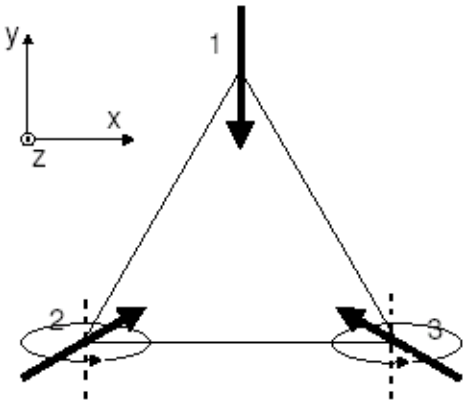


FIG. 6: Rotation collective des spins dans la configuration d'énergie minimale d'un triangle de spins Heisenberg.

2.3 Liquide de spins, gap de spins et autres états magnétiques exotiques

On appelle liquide de spins un système de moments en interaction sans ordre magnétique à longue portée et dont les corrélations spin-spin restent à courte portée. Dans les systèmes unidimmensionnels (chaîne de spins) à spin entier, le calcul a montré que la fonction de corrélation entre spins décroit bien exponentiellement (Haldane, 1983), et qu'elle est associée à un gap d'énergie entre le fondamental singulet (non magnétique) et le premier niveau excité triplet (S=1). Expérimentalement, ce résultat a été confirmé dans plusieurs composés comme $CsNiCl_3$, $(NiC_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$, $Ni(C_5H_14N_2)_2N_3PF_6$, $Ni(C_5H_14N_2)_2N_3ClO_4$ ou encore Y_2BaNiO_5 (Renard *et al.*, 1988; DiTusa *et al.*, 1994; Zheludev *et al.*, 2001).

Toutes les études dans le cas quantique montrent que pour un réseau kagomé, l'état fondamental du hamiltonien Heisenberg est construit à partir de singulets et ne présente pas d'ordre magnétique (Zeng & Elser, 1990). De plus la corrélation spin-spin est exponentiellement décroissante et la longueur de corrélation reste finie (de l'ordre d'un à deux paramètres de maille) (Elstner & Young, 1994). Classiquement, la seule contrainte qui s'impose est $\sum_i \vec{S}_i = 0$ sur un triangle. Enfin la dynamique à basse température (T = 0 K) reste élevée. La frustration magnétique dans les réseaux kagomé laisse donc supposer un état liquide de spins à basse température (Chalker *et al.*, 1992).

Différents calculs numériques ont été entrepris pour simuler une approche quantique de la frustration dans le réseau kagomé de spins 1/2 (Lecheminant *et al.*, 1997). Les résultats suggèrent l'existence d'un gap entre l'état fondamental singulet (non magnétique) et le premier état triplet, mais surtout que ce terme de gap semble être un abus de langage : en fait il y a une continuité d'états singulets entre l'état fondamental (S=0) et le premier état magnétique excité (S=1). Ceci est dû à la dégénérescence macroscopique du système. En fait, ce continuum est l'équivalent quantique des modes mous. C'est une propriété jamais rencontrée auparavant dans la théorie du magnétisme. Le liquide de spin quantique est en fait un cas particulier (à courte portée) de l'état RVB (Resonating Valence Bond (Anderson, 1973; Mila, 1998)) où les spins se regroupent par paires de premiers voisins pour former des singulets.

En réalité, la dégénérescence de l'état fondamental est souvent levée par des termes supplémentaires dans l'hamiltonien, dus aux interactions seconds voisins, aux distortions du réseau, à la présence de lacunes ou à l'anisotropie sur site, aux interactions de type Dzyaloshinskii-Moriya (Dzyaloshinsky, 1958; Moriya, 1960), au champ magnétique extérieur, aux fluctuations thermiques (ordre par le désordre) (Harris *et al.*, 1992; Elhajal *et al.*, 2002; Zhitomirsky, 2002; Sachdev, 1992).

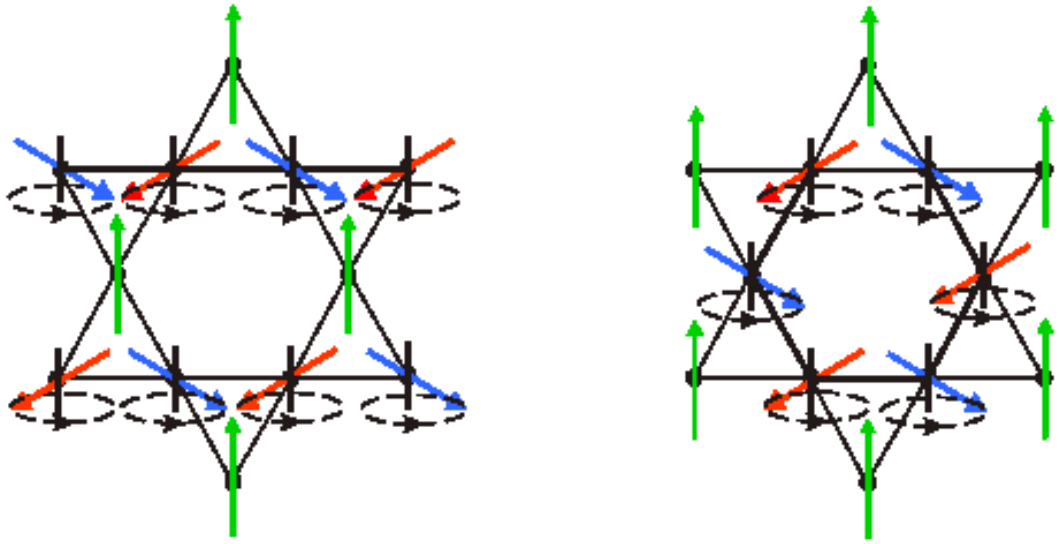


FIG. 7: Rotation collective des spins dans la configuration mode mou q=0 et mode mou localisé $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du réseau kagomé.

Néanmoins, l'état liquide de spin a déjà été caractérisé expérimentalement (Ballou *et al.*, 1996; Ballou, 1998), mais généralement, dans les réseaux kagomés, on observe une transition verre de spin, ou un ordre magnétique exotique à basse température.

Ainsi, dans les composés à réseau kagomé bi-couches $SrCr_{8-x}Ga_{4+x}O_19$ (Obradors *et al.*, 1988) présentant un désordre structural, on observe une transition de type verre de spins avec cependant certaines differences par rapport au comportement attendu pour ce genre de transition. En effet, à basse température, la chaleur spécifique présente un comportement en T^2 alors que l'évolution est prédite en T (Ramirez *et al.*, 1990), et les mesures de neutrons et de μSR ont montré qu'une partie des spins restait fluctuante (Uemura *et al.*, 1994; Keren *et al.*, 2000). Le composé voisin $Ba_2Sn_2Ga_{10-7x}ZnCr_{7x}O22$ présente des propriétés assez similaires (Bono *et al.*, 2004).

La volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$ ne présente que peu de défauts d'occupation ($\approx$1%) et une asymétrie des couplages d'échange. Le composé présente une transition de phase à 2 K (Bert *et al.*, 2005) avec une partie des moments gelée, et une partie ordonnée en $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Les mesures de μSR montrent des fluctuations associées à un plateau de relaxation entre 1 K et 50 mK (Fukaya *et al.*, 2003).

Dans la famille des jarosites, les composés $KCr_3(SO_4)_2(OD)_6$ et $KFe_3(SO_4)_2(OD)_6$ s'ordonnent à basse température avec un ordre de type q=0 probablement causé par les interactions Dzyaloshinskii-Moriya (Elhajal *et al.*, 2002). La mise en ordre magnétique peut aussi provenir d'interactions inter-plans ou d'anisotropies de type Ising, comme dans le cas de la jarosite au vanadium (Ballou *et al.*, 2003), et dont découlent une description de type glace de spins sur le réseau kagomé (Wills *et al.*, 2002). D'autres jarosites ($KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$, $(H_3O)Fe_3(SO)_2(OH)_6$) présentent au contraire des transitions verre de spins (Keren *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 2000).

Certains composés présentent malgré tout une phase proche du liquide de spins. Ainsi $Y_{0.5}C_{0.5}BaCo_4O_7$ ne s'ordonne pas au moins jusqu'à 1.2 K (Schweika *et al.*, 2007) et présente à cette température des corrélations à courte portée de type $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ prédits par des simulations de Monté-Carlo pour un réseau de spins Heisenberg isotropes en interactions antiferromagnétiques (Reimers & Berlinsky, 1993).

Enfin, le composé herbertsmithite, issu de la Zn-paratacamite $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$ pour x=1, présente un état fluctuant jusqu'à 50 mK, sans ordre magnétique (Mendels *et al.*, 2007). Cet état diffère du liquide de spins prédit par son absence de gap entre le niveau fondamental et le premier excité (Helton *et al.*, 2007).

Ceci illustre la grande variété des phases obsevées en pratique dans les composés magnétiquement frustrés (ici en prenant presque exclusivement des exemples de réseaux kagomés).

L'intérêt de la frustration magnétique réside dans l'étude des phases exotiques auxquelles elle donne lieu, et à la découverte de nouveaux états magnétiques originaux auxquels elle aboutit. D'un point de vue expérimental, l'un des enjeux est d'arriver à synthétiser des composés modèles dont les propriétés peuvent être confrontées aux prédictions théoriques. Quant à la théorie, elle s'attache notamment à expliquer les différences observées entre expériences et calculs calculs en integrant de nouveaux termes ou perturbations dans les modèles. Les deux aspects complémentaires contribuent à une évolution rapide des connaissances sur le sujet, mais il reste heureusement beaucoup de résultats à expliquer et de nouveaux états à découvrir, ce qui fait de la frustration magnétique un domaine d'étude actuellement en pleine activité.

La frustration magnétique joue également un rôle crucial dans certains phénomènes physiques récemment observés dans divers matériaux, comme l'effet Hall anormal géant (Taguchi *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2004) dans les pyrochlores ferromagnétiques ou les spinelles, et l'interaction entre les propriétés magnétiques et électriques dans les multiferroïques. C'est cette dernière thématique que nous allons vous et moi aborder maintenant si vous le voulez bien.

3 Le multiferroïsme

Un composé est dit multiferroïque quand il présente deux (ou plus) phases ferroïques primaires en même temps. Les phases ferroïques primaires sont le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité. Chacune de ces phases est respectivement définie par la présence d'une aimantation spontanée (en l'absence de champ magnétique extérieur), d'une polarisation électrique spontanée (en l'absence de champ électrique extérieur) et d'une déformation mécanique spontanée (en l'absence de contrainte mécanique extérieure).

3.1 L'effet magnéto-électrique

L'intérêt soulevé par l'étude de la multiferroïcité découle d'une propriété souvent associée à de tels composés : l'effet magnéto-électrique. Celui-ci relie le paramètre d'ordre de la phase respectivement ferromagnétique (aimantation) ou ferroélectrique (polarisation) au paramètre extérieur associé à l'autre phase, respectivement le champ électrique ou le champ magnétique (voir figure 8). La présence d'un tel effet dans un composé multiferroïque le rend potentiellement très utile en termes d'applications. Ainsi, la possibilité de maitriser la polarisation à l'aide d'un champ magnétique ou l'aimantation avec un champ électrique permet d'envisager l'utilisation de matériaux multiferroïques pour la réalisation de mémoires à quatre états (+$\vec{M}$, +$\vec{P}$) ; (+$\vec{M}$, -$\vec{P}$) ; (-$\vec{M}$, +$\vec{P}$) ; (-$\vec{M}$, -$\vec{P}$). Idéalement, on peut imaginer un mécanisme d'écriture à l'aide d'un champ électrique (comme dans les FeRAM) et sans avoir besoin d'un fort champ magnétique (nécessaire dans les MRAM), et d'autre part une lecture de l'information non destructive (comme pour les MRAM et contrairement aux FeRAM). Récemment, l'élaboration d'un tel mécanisme à l'aide d'une jonction tunnel avec barrière multiferroïque à base de $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ indique que la communauté scientifique est sur la bonne voie (Gajek *et al.*, 2007).

En plus de ces aspects appliqués, il existe un intérêt fondamental à l'étude du couplage à l'origine de l'effet magnéto-électrique, ce méchanisme étant encore assez mal compris, et les hypothèses tentant d'en expliquer les tenants et aboutissants regorgent, comme on le verra plus loin.

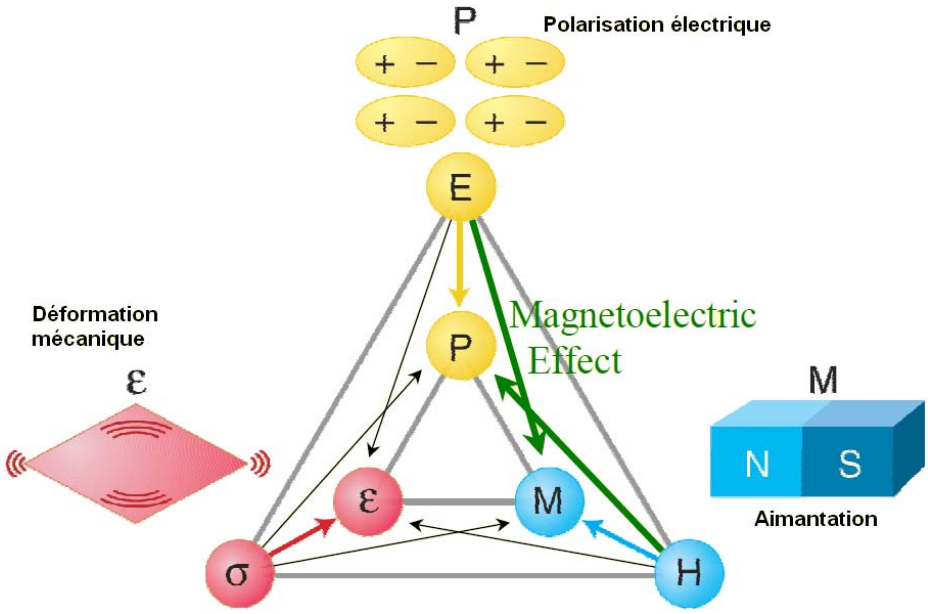


FIG. 8: Représentation des différentes phases ferroïques, de leur paramètre d'ordre et de l'effet magnéto-électrique (Spaldin & Fiebig, 2005).

Bref historique

La première fois que ce genre de corrélation a été évoquée remonte à Pierre Curie en 1894, qui précisait : "Les conditions de symétrie nous permettent d'imaginer qu'un corps à molécule dissymétrique se polarise peut-être magnétiquement lorsqu'on le place dans un champ électrique" (Curie, 1894).

Le nom "magnéto-électrique" n'est apparu que plus tard, en 1926, de la plume de Debye (Debye, 1926), et son association avec un ordre magnétique brisant la symétrie de renversement du temps qu'en 1960, dans le livre de Landau et Lifshitz (Landau & Lifshitz, 1960).

Dzyaloshinskii est à l'origine de la première prédiction d'un effet magnéto-électrique dans le composé antiferromagnétique Cr_2O_3 (Dzyaloshinskii, 1959), composé non multiferroïque.

Cet effet a été confirmé l'année suivante par Astrov qui a montré expérimentalement que l'aimantion était proportionnelle au champ électrique appliqué (Astrov, 1960), puis par Folen *et al* un an plus tard, qui ont mesuré une polarisation proportionnelle au champ magnétique (Folen *et al.*, 1961).

Une hypothèse de mécanisme microscopique responsable de cet effet sera détaillée entre autres par Hornreich *et al* en 1967 (Hornreich & Shtrikman, 1967).

Enfin notons que le renversement complet de la polarisation électrique par un champ magnétique a été mis en évidence en 1966 dans la boracite $Ni_3B_7O_{13}I$ (Ascher *et al.*, 1966).

Énergie libre, développement de Landau

Intéressons-nous maintenant de plus près à ce couplage magnéto-électrique dont on parle depuis le début. Pour cela, développons l'expression de l'énergie libre d'un composé présentant des phases ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique de paramètre d'ordre respectifs M et P et e :

$$F = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - e_{ij}^S \sigma_{ij} \tag{4}$$

où E_i et H_i sont respectivement les champs électrique et magnétique appliqués, et σ_{ij} les contraintes, tandis que P_i^S, M_i^S et e_{ij}^S sont respectivement les polarisation, aimantation et déformation spontanées. Il s'agit pour l'instant de la description de systèmes dits ferroïques primaires. Voyons la nouvelle expression pour des ferroïques secondaires :

$$F = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - e_{ij}^S \sigma_{ij} - \frac{1}{2}\epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2}\mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \frac{1}{2} s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \tag{5}$$

avec ϵ_0 et ϵ_{ij} les perméabilités du vide et relative, μ_0 et μ_{ij} les constantes diélectriques du vide et relative, et s_{ijkl} le tenseur de compliance élastique. Les ferroïques secondaires mixtes peuvent quant à eux s'écrire :

$$F = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - e_{ij}^S \sigma_{ij} - \frac{1}{2}\epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2}\mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \frac{1}{2} s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl}$$

$$-\alpha_{ij} E_i H_i - d_{ijk} E_i \sigma_{jk} - Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} \tag{6}$$

Le terme d_{ijk} représente le tenseur de couplage **piézoélectrique**, Q_{ijk} celui du tenseur de couplage **piézomagnétique**, et enfin α_{ij} est le terme de couplage **magnéto-électrique** linéaire, ou du premier ordre. En effet, l'aimantation/polarisation totale, obtenue en dérivant l'énergie libre par rapport au champ magnétique/électrique appliqué, et en l'absence de champ électrique/magnétique extérieur, s'écrit :

$$\boxed{M_i = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \alpha_{ij} E_i} \tag{7}$$

$$\boxed{P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \alpha_{ij} H_i} \tag{8}$$

La variation de l'aimantation $M_i - M_i^S$ / polarisation $P_i - P_i^S$ est bien proportionnelle au champ électrique/magnétique appliqué, via le coefficient de couplage α_{ij} qui est le même dans les deux cas.

On peut encore développer l'énergie libre en ajoutant un ordre supplémentaire :

$$F = F_0 - P_iE_i - M_iH_i - e_{ij}\sigma_{ij} - \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j - \frac{1}{2}s_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl}$$

$$-\alpha_{ij}E_iH_i - d_{ijk}E_i\sigma_{jk} - Q_{ijk}H_i\sigma_{jk} - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - ... \quad (9)$$

On n'écrira pas tous les termes, mais on remarquera que c'est à cet ordre qu'apparaît le terme de couplage magnéto-diélectrique :

$$\Delta(\epsilon_0\epsilon_{ij}) = \frac{\partial P_i}{\partial E_j} - \epsilon_0\epsilon_{ij} = -\frac{\partial^2 F}{\partial E_i \partial E_j} - \epsilon_0\epsilon_{ij} = \gamma_{ijk}H_k \quad (10)$$

Quelques restrictions de symétrie

L'idée ici n'est pas d'énumérer tous les groupes de Shubnikov[4] autorisant l'effet magnéto-électrique dans tous les cas de figure, mais de faire prendre conscience que la symétrie joue un rôle crucial dans ces propriétés et peut autoriser (sans que ce soit une condition suffisante) ou interdire l'effet recherché.

On notera notamment que les paramètres d'ordre concernés par l'effet magnéto-électrique n'ont pas les mêmes symétries. En effet, l'aimantation est invariante par la symétrie de renversement de l'espace, mais sensible au renversement du temps. Pour la polarisation, il s'agit du contraire. Or l'énergie libre est invariante par les deux brisures de symétrie citées. C'est pourquoi pour les ferroïques primaires, les termes d'aimantation/polarisation multipliés par le champ magnétique/électrique sont autorisés, étant des termes quadratiques au niveau des symétries de renversement du temps et de l'espace. Pour le terme de couplage magnéto-électrique, par contre, l'inversion du temps mais aussi de l'espace inversent le produit E_iH_i. Pour respecter la symétrie de l'énergie libre, il est nécessaire pour le tenseur α_{ij} d'être invariant par les symétries du système (Landau & Lifshitz, 1960). Il s'avère que tous les groupes de Shubnikov ne respectent pas cette condition. Tous les composés ne sont donc pas susceptibles de présenter un effet magnéto-électrique linéaire. Il est intéressant de noter que concernant l'effet magnéto-diélectrique, l'invariance par symétrie de renversement de l'espace est assurée par le terme quadratique en champ électrique $H_iE_jE_k$. Par contre la symétrie de renversement du temps est conservée, il faut donc pour avoir cet effet présent un système appartenant à un groupe pour lequel l'inversion du temps n'est pas une opération de symétrie, rendant le produit $\gamma_{ijk}H_iE_jE_k$ invariant par renversement du temps.

Dans le cas de la ferroélectricié aussi des restrictions de symétrie apparaissent à l'examen des conditions d'apparition d'une polarisation électrique spontanée. Comme pour l'effet magnéto-électrique, il est nécessaire de briser la symétrie de renversement de l'espace, ce qui revient à avoir une structure non centro-symétrique. Mais cela n'est pas suffisant. Il faut que les symétries du système permettent le déplacement des centres des distributions des charges électriques positives et/ou négatives selon un axe commun à toutes les charges. Il faut donc une structure polaire. On peut avoir une structure non centro-symétrique sans qu'elle soit polaire.

De même, des conditions supplémentaires apparaissent pour permettre au système de devenir ferromagnétique, ou antiferromagnétique.

Magnéto-électrique = multiferroïque ?

Les matériaux purement multiferroïques sont rares, et ce qui nous intéresse avant tout est ce fameux effet magnéto-électrique. C'est pourquoi habituellement, on étend la définition des multiferroïques à la présence de

[4] Ici il s'agit des 122 groupes réduits représentant les groupes d'espace prenant en compte les symétries magnétiques, tels qu'ils ont été définis par Heesch (1930).

phases antiferroïques consistant en sous-réseaux ferroïques dont le paramètre d'ordre s'annule macroscopiquement[5]. Quelques fois, on trouve même dans la littérature un amalgalme entre les composés multiferroïques et les composés à effet magnéto-électrique.

Comme on l'a vu avec l'exemple de Cr_2O_3 (qui ne présente pas d'ordre électrique), tous les matériaux présentant un effet magnéto-électrique ne sont pas forcément multiferroïques, et le contraire est aussi vrai ! Ainsi, le composé $BiFeO_3$ présente un ordre ferroélectrique commensurable (Teage *et al.*, 1970) et un ordre antiferromagnétique non colinéaire et incommensurable à température ambiante (Sosnovska *et al.*, 1982). Mais l'effet magnéto-électrique linéaire est nul (Tabarez-Muñoz & and, 1985). Pour des raisons de symétrie citées plus haut, on notera aussi que le composé $YMnO_3$, bien que ferroélectrique et ferromagnétique, ne peut présenter de couplage magnéto-électrique linéaire (Fiebig *et al.*, 2002).

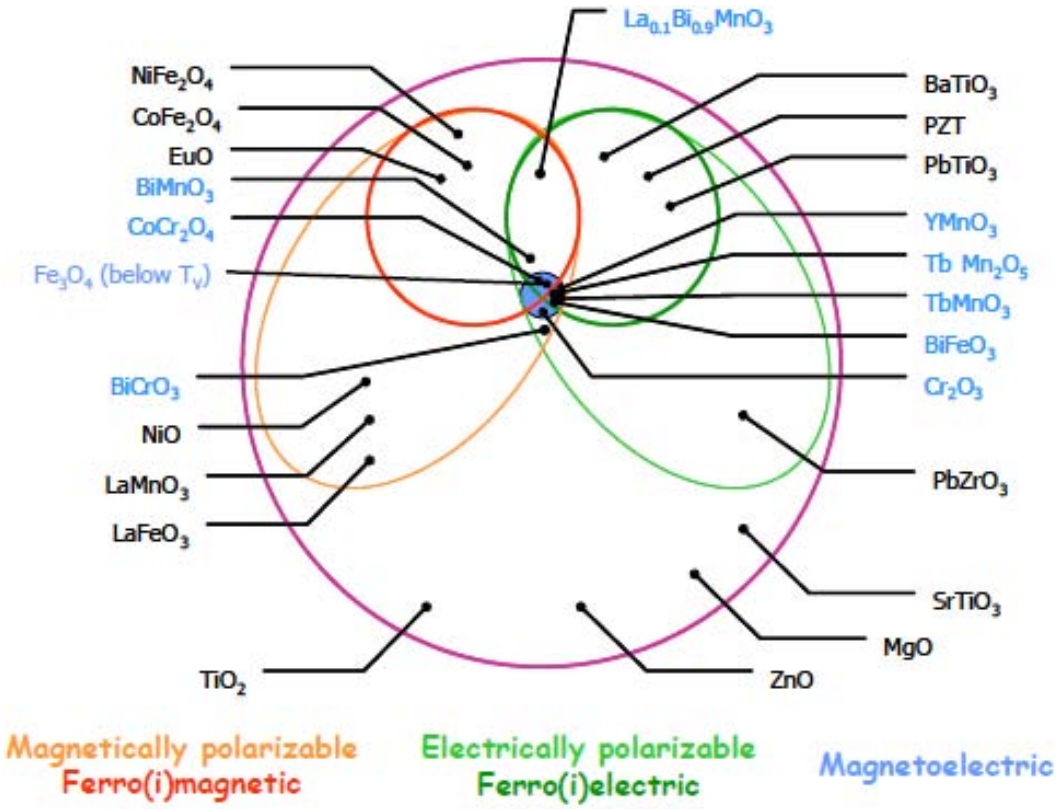


FIG. 9: Diagramme de phases des composés ferroïques. Figure issue de (Eerenstein *et al.*, 2006).

La figure 9 illustre le "diagramme de phases" des composés ferroïques, avec quelques exemples de composés illustrant les différentes phases (ici l'effet magnéto-électrique peut être linéaire ou non).

3.2 Renaissance des multiferroïques : nouvelles origines du multiferroïsme

Vers la fin des années 70, l'intérêt envers les composés multiferroïques a connu un essoufflement certain. La difficulté de trouver de nouveaux matériaux magnéto-électriques, assocé aux faibles couplages observés a détourné plus d'un chercheur de cette thématique (voir figure 10).

En effet, comme l'a expliqué Hill (Hill, 2000), le magnétisme est généralement issu des électrons de la couche

[5]Le paramètre d'ordre est dans ce cas l'aimantation ou la polarisation d'un sous-réseau.

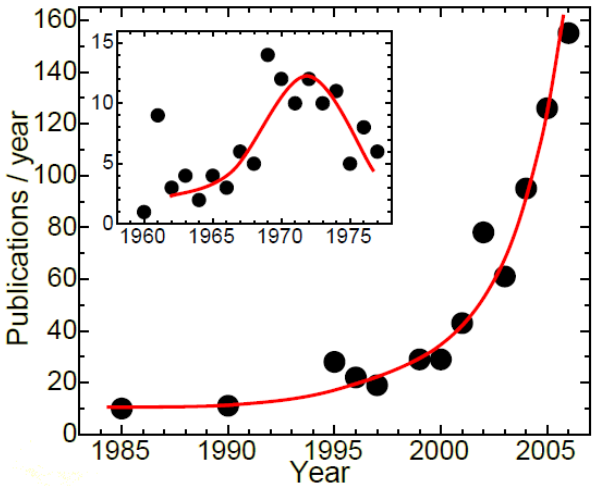


FIG. 10: Évolution du nombres de publications contenant le terme magnetoelectric recensées par Web of Science.

3d^n avec n non nul, or la ferroélectricité, elle, provient habituellement d'un déplacement de charges d'un ion 3d^0. Les deux semblent donc incompatibles.

De plus, il a été montré (Brown *et al.*, 1968) que le terme de couplage magnéto-électrique ne pouvait excéder la valeur suivante :

$$\boxed{\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m} \tag{11}$$

où $\chi_{ii}^e = 1 - \epsilon_{ii}$ est la susceptibilité électrique et $\chi_{jj}^m = 1 - \mu_{jj}$ la susceptibilité magnétique. Pour obtenir un couplage magnéto-électrique fort, il faut donc à la fois une susceptibilité électrique et magnétique fortes, ce qui est peu courant.

Mais depuis quelques années, les travaux sur le sujet reprennent, et la thématique du multiferroïsme est redevenue à la mode. Pourquoi donc ?

De nouvelles pistes concernant la création de composés multiferroïques ont fait leur apparition, comme la synthèse de matériaux composites (à base de matériaux ferroélectriques et de matériaux ferromagnétiques), l'étude de composés dont l'origine du magnétisme provient de cations distincts de ceux à l'origine de la phase électrique, et la découverte de nouveaux phénomènes à l'origine du couplage magnéto-électrique.

L'étude de ces nouveaux matériaux multiferroïques a été rendue possible grâce aux nombreux progrès réalisés dans le domaine de la théorie, avec l'apparition de nouveaux concepts, mais aussi de la modélisation, permettant d'expliquer de mieux en mieux les propriétés observées, et même de les prévoir. D'autre part, les nouvelles techniques de synthèses permettent d'obtenir de nouveaux matériaux "sur commande". En particulier, les matériaux multiferroïques à base de couches minces ont connu un essor extraordinaire grâce à l'amélioration des techniques de synthèse. Ce sont d'ailleurs ces matériaux composites à base de couches minces qui présentent le plus grand intérêt au niveau des applications. Nous allons, nous, plutôt nous intéresser aux matériaux multiferroïques intrinsèques et à l'étude fondamentale du couplage magnéto-électrique.

Différentes origines de la ferroélectricité ou du magnétisme permettent aujourd'hui d'obtenir des composés multiferroïques. Nous allons en voir certaines.

Asymétrie de charge créée par les paires d'électrons libres

Ici, les cations responsables du magnétisme ($3d^n$) sont distincts de ceux responsables de la ferroélectricité. L'asymétrie des charges est alors assurée par les paires d'électrons non liantes, plus proches du cation auxquelles elles appartiennent que les électrons impliqués dans les liaisons covalentes. C'est le cas dans les composés $BiFeO_3$ et $BiMnO_3$ (Kimura *et al.*, 2003), où ce sont les paires d'électrons libres du bismuth qui créent le déplacement de charges et donc la ferroélectricité. Ce ne sont donc plus ici les électrons d^0 qui participent à la polarisation électrique spontanée, mais la paire d'électrons libre de la couche $6s^2$.

On notera que l'origine des deux phases ferroïques étant distincte, les deux paramètres d'ordre sont en pratique très peu couplés et les effets magnéto-électriques faibles.

Non centro-symétrie issue de l'ordre de charge

Pour illustrer ce concept (Efremov *et al.*, 2004; Ederer & Spaldin, 2004), prenons l'exemple du composé $LuFe_2O_4$ (Ikeda *et al.*, 2005) où les cations de fer existent avec les deux valences Fe^{2+} et Fe^{3+}, et où ces deux cations sont **ordonnés** dans la structure cristallographique. Il en résulte naturellement une polarisation due à la différence de charges entre les deux cations, qui se retrouve périodiquement dans tout le composé.

C'est le même cas de figure auquel on est confronté dans le composé $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, où l'ordre des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} avec liaisons partielles entraine l'apparition de la ferroélectricité (Jooss & and, 2007).

Ferroélectricité statique par réarrangement géométrique

Dans ce cas, c'est généralement le magnétisme qui est à l'origine de changements géométriques dans la structure, et donc à l'origine de la ferroélectricité. Le couplage magnéto-électrique en est d'autant plus fort.

Ce phénomène explique l'apparition de la ferroélectricité concomitante à la transition magnétique dans les composés $YMnO_3$ (van Aken *et al.*, 2004) et $BaNiF_4$ (Ederer & Spaldin, 2006). On n'observe pas dans ces composés l'hybridation à l'origine du déplacement cationique au sein du polyèdre de coordination créant la polarisation, notamment dans les perovskites au bismuth. Par contre, à la transition magnétique, les polyèdres de coordination sont tiltés, et même si les cations restent bien en leur centre (pas de décentrage), la géométrie est modifiée et il y a déplacement global des cations Ba par rapport à Ni pour $BaNiF_4$, et Y par rapport à Mn dans $YMnO_3$. Il en résulte une polarisation électrique spontanée.

La frustration magnétique à l'origine du multiferroïsme

Il s'agit ici de ferroélectricité purement due au magnétisme. Une transition magnétique assistée de la brisure de la symétrie d'inversion magnétique s'accompagne d'échange-striction qui induit des distortions non centro-symétriques du réseau, conduisant à de la polarisation électrique. En fait, cet ordre sans symétrie d'inversion magnétique nécessite de la frustration magnétique, que ce soit de la frustration d'interactions ou topologique.

En particulier, la frustration d'interactions peut donner lieu à des structures magnétiques spirales. D'après Katsura et ses collaborateurs (Katsura *et al.*, 2005), cette configuration particulière donne lieu à un courant de spin responsable de l'apparition d'une polarisation électrique, donnée par la formule :

$$\boxed{\vec{P} = \vec{r}_{S1-S2} \wedge (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2)} \tag{12}$$

Expérimentalement, cela a effectivement été vérifié, notamment dans le composé $TbMnO_3$ (Kenzelmann *et al.*, 2005). On notera que ce courant de spin prévoit une polarisation nulle dans le cas d'une hélice magnétique où le vecteur de propagation est perpendiculaire au plan de l'hélice.

Dans le cas de la frustration géométrique aussi, les ordres magnétiques non colinéaires peuvent donner lieu à des abaissements de symétrie pouvant autoriser la ferroélectricité. Pour cela, la structure magnétique doit être

polaire (Harris, 2007). C'est ce qui se passe dans le composé $RbFe(MoO_4)_2$ (Kenzelmann *et al.*, 2007) dont la structure magnétique présente des moments à 120° les uns des autres dans le plan du réseau triangulaire, et des hélices perpendiculairement au plan. Ici, ce n'est donc pas le phénomène de courant de spin qui peut expliquer la polarisation électrique mesurée, mais des considérations de symétrie générales. Kenzelmann et ses collaborateurs arrivent finalement à la conclusion générale que tout composé antiferromagnétique de moments à 120° sur un réseau triangulaire plan est multiferroïque.

À noter que ce genre de structure magnétique présentant des chiralités[6] intéresse de plus en plus les chercheurs, notamment à cause d'un nouvel état ferroïque, la toroïdicité, où le paramètre d'ordre est le vecteur moment toroïdal :

$$\vec{T} \propto \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{S}_i \tag{13}$$

Alors que la déformation élastique ne brise ni la symétrie de renversement du temps, ni celle de renversement de l'espace, que l'aimantation brise uniquement la symétrie de renversement du temps, et que la polarisation électrique brise seulement la symétrie de renversement de l'espace, ici le moment toroïdal brise **les deux symétries**. Ce nouvel état permet donc de compléter la classification des différents états ferroïques (voir figure 11). Les termes non nuls du tenseur d'effet magnéto-électrique linéaire (s'il existe) sont les termes diagonaux $\alpha_{ij} = -\alpha_{ji}$. Ce moment toroïdal induit par des vortex magnétiques spontanés est en particulier présent dans les structures à base de triangles et semble autoriser le couplage linéaire entre les propriétés électriques et magnétiques (Spaldin *et al.*, 2008).

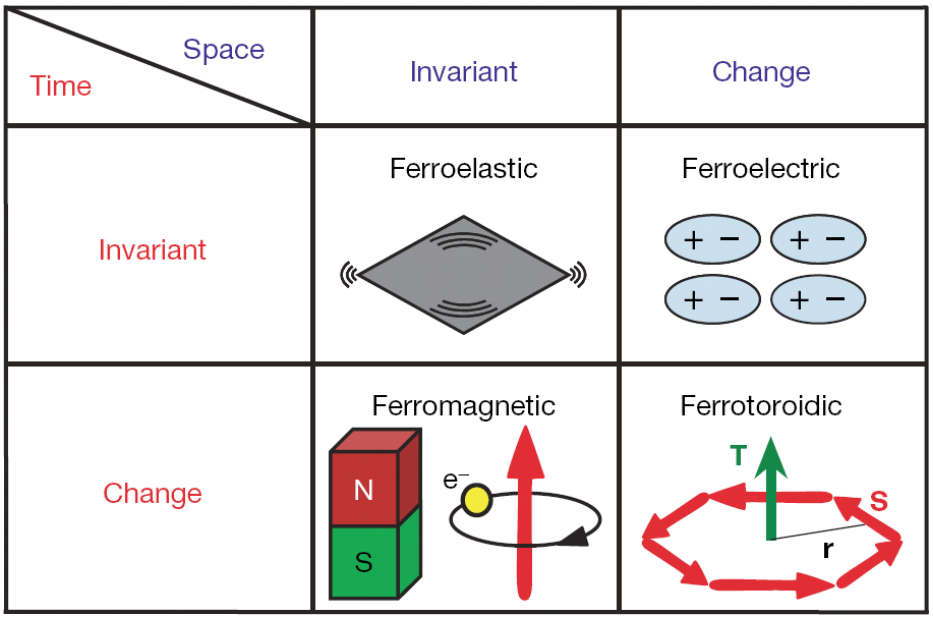


FIG. 11: Classification des différents paramètres d'ordre ferroïques selon leurs symétries. Extrait de van Aken *et al.* (2007)

Toujours dans le cadre des réseaux frustrés à base de triangles, on notera que Bulaevskii, Khomskii et leurs collaborateurs ont proposé un nouveau méchanisme purement électronique d'apparition de la polarisation électrique (Bulaevskii *et al.*, 2008). Dans certains cas, il pourrait y avoir création spontanée dans l'état fondamental de

[6] Deux configurations=chiralités différentes existent pour des moments à 120° sur un triangle.

courants circulaires proportionaux à la chiralité scalaire :

$$\chi_{123} = (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2) \wedge \vec{S}_3 \tag{14}$$

Dans d'autres cas, on pourrait assister à une redistribution spontanée de charge aboutissant à des charges moyennes sur site différentes. Ceci conduisant à l'apparition de moments dipolaires et à la possibilité d'une polarisation spontanée.

Il est intéressant de préciser que ces composés multiferroïques magnétiquement frustrés présentent généralement un couplage magnéto-électrique très fort, les deux phases ferroïques étant fortement corrélées. Notamment, les propriétés électriques sont très sensibles au champ magnétique, et il est possible par exemple de faire tourner la polarisation électrique avec un champ magnétique (Ishiwata *et al.*, 2008) ou de la retourner entièrement (Hur *et al.*, 2004). C'est pour cette raison que les multiferroïques magnétiquement frustrés font l'objet de nombreuses études à l'heure actuelle.

Bibliographie

ANDERSON, P. 1973 Resonating Valence Bond : a new kind of insulators. *Materials Research Bulletin* **8**, 153.

ASCHER, E., RIEDER, H., SCHMID, H. & STÖSSEL, H. 1966 Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$. *Journal of Applied Physics* **37**, 1404–1405.

ASTROV, D. 1960 *SOV. Phys.-JETP* **11**, 708.

BALLOU, R. 1998 Geometric frustration in Rare Earth antiferromagnetic compounds. *J. Alloys and Comp.* **275-277**, 510.

BALLOU, R., CANALS, B., ELHAJAL, M., LACROIX, C. & WILLS, A. 2003 Models for ordering in the jarosites kagomé systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **262**, 465.

BALLOU, R., LELIÈVRE-BERNA, E. & FAK, B. 1996 Spin Fluctuations in $(Y_{0.97}Sc_{0.03})Mn_2$: A Geometrically Frustrated, Nearly Antiferromagnetic, Itinerant Electron System. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2125.

BELOKONEVA, E., SIMONOV, M., BUTASHIN, A., MILL', B. & BELOV, N. 1980 Crystal structure of calcium gallogermanate $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ = $Ca_3Ge[(Ga_2Ge)Ge_2O_{14}]$ and its analog $Ba_3Fe_2Ge_4O_{14}$ = $Ba_3Fe[(FeGe_2)Ge_2O_{14}]$. *Soviet Physics Doklady* **25**, 954.

BELOKONEVA, E. L., STEFANOVICH, S. Y., PISAREVSKII, Y. V. & MOSUNOV, A. V. 2000 Refined Structures of $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and the Crystal-Chemical Regularities in the Structure and Properties of Compounds of the Langasite Family. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **45**, 1642.

BERT, F., BONO, D., MENDELS, P., LADIEU, F., DUC, F., TROMBE, J.-C. & MILLET, P. 2005 Ground state of the kagomé-like S=1/2 antiferromagnet volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087203.

BOHM, J., HEIMANN, R., HENGST, M., ROEWER, R. & SCHINDLER, J. 1999 Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN), and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) Part I. *Journal of crystal growth* **204**, 128.

BONO, D., MENDELS, P., OLLIN, G. & BLANCHARD, N. 2004 Intrinsic susceptibiity and bond defects in the novel two dimensional frustrated antiferromagnet $Ba_2Sn_2ZnCr_{7p}Ga_{10-7p}O_{22}$. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217202.

BOULON, G. 1999 Les solides luminescents inorganiques : vers un dopage réussi. *Jap. J. Appl. Phys* .

BROWN, W. F., HORNREICH, R. M. & SHTRIKMAN, S. 1968 Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility. *Phys. Rev.* **168**, 574–577.

BULAEVSKII, L. N., BATISTA, C. D., MOSTOVOY, M. V. & KHOMSKII, D. I. 2008 Electronic orbital currents and polarization in Mott insulators. *Phys. Rev. B* **78**, 024402.

CHALKER, J., HOLDSWORTH, P. & SHENDER, E. 1992 Hidden Order in a Frustrated System : Properties of the Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 855.

CHANDRA, P., COLEMAN, P. & RITCHEY, I. 1991 Magnets without moments : spin nematics and beyond. *J. Appl. Phys* **69**, 4974.

CHANDRA, P., COLEMAN, P. & RITCHEY, I. 1993 The anisotropic kagomé antiferromagnet : a topological spin glass ? *J. Phys. I France* **3**, 591.

CURIE, P. 1894 Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique, 3e série* p. 393.

DEBYE, P. 1926 Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik* **386**, 1154–1160.

DITUSA, J., AEPPLI, G., CHEONG, S.-W., PARK, J.-H., BROHOLM, C. & CHEN, C. 1994 Magnetic and Charge Dynamics in a Doped One-Dimensional Transition Metal Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1857.

DZYALOSHINSKII, I. 1959 *SOV. Phys.-JETP* **10**, 628.

DZYALOSHINSKY, I. 1958 A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **241**, 4.

EDERER, C. & SPALDIN, N. A. 2004 Magnetoelectrics : A new route to magnetic ferroelectrics. *Nature Materials* **3**, 849–851.

EDERER, C. & SPALDIN, N. A. 2006 Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides $BaMF_4$: A first principles study. *Phys. Rev. B.* **74** (2), 024102.

EERENSTEIN, W., MATHUR, N. & SCOTT, J. 2006 Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759.

EFREMOV, D. V., VAN DEN BRINK, J. & KHOMSKII, D. I. 2004 Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials* **3**, 853–856.

ELHAJAL, M., CANALS, B. & LACROIX, C. 2002 Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice. *Phys. Rev. B* **66**, 014422.

ELSTNER, N. & YOUNG, A. 1994 Spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice : High-temperature expansion and exact-diagonalization studies. *Phys. Rev. B* **50**, 6871.

EYSEL, W., LAMBERT, U., MAYER, B., RENKENBERGER, C. & NUBER, B. 1992 Crystal structures and crystal chemistry of compounds $M_{5-p}T_{4+p}O_{14}$. *Zeitschrift für Kristallographie* **201**, 235.

FIEBIG, M., LOTTERMOSER, T., FRÖHLICH, D., GOLTSEV, A. V. & PISAREV, R. V. 2002 Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature* **419**, 818–820.

FOLEN, V. J., RADO, G. T. & STALDER, E. W. 1961 Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607–608.

FUKAYA, A., FUDAMOTO, Y., GAT, I., ITO, T., LARKIN, M., SAVICI, A., UEMURA, Y., KYRIAKOU, P., LUKE, G., ROVERS, M., KOJIMA, K., KEREN, A., HANAWA, M. & HIROI, Z. 2003 Muon Spin Relaxation and susceptibility studies of the pure and diluted spin 1/2 kagomé-like lattice system $(Cu_xZn_{1-x})_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 20603.

GAJEK, M., BIBES, M., FUSIL, S., BOUZEHOUANE, K., FONTCUBERTA, J., BARTHÉLÉMY, A. & FERT, A. 2007 Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials* **6**, 296–302.

HALDANE, F. 1983 Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets : semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153.

HARRIS, A., KALLIN, C. & BERLINSKY, A. 1992 Possible Néel ordering of the kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B* **45**, 2899.

HARRIS, A. B. 2007 Landau analysis of the symmetry of the magnetic structure and magnetoelectric interaction in multiferroics. *Phys. Rev. B* **76** (5), 054447.

HARRISON, A., KOJIMA, K., WILLS, A., FUDAMATO, Y., LARKIN, M., LUKE, G., NACHUMI, B., UEMURA, Y., VISSER, D. & LORD, J. 2000 μ.SR studies of the kagome antiferromagnet $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. *Physica B : Phys. Cond. Mat.* **289-290**, 217.

HEESCH, H. 1930 Über die vierdimensionalen Gruupen des dreidimensionalen Raumes. *Z. Kristallogr.* **73**, 325–345.

HELTON, J., MATAN, K., SHORES, M., NYTKO, E., BARTLETT, B., YOSHIDA, Y., TAKANO, Y., SUSLOV, A., QIU, Y., CHUNG, J.-H., NOCERA, D. & LEE, Y. 2007 Spin dynamics of the spin-1/2 kagomé lattice antiferromagnet $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204.

HILL, N. 2000 Why are they so few magnetic ferroelectrics ? *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694.

HORNREICH, R. & SHTRIKMAN, S. 1967 Statistical Mechanics and Origin of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3. *Phys. Rev.* **161**, 506–512.

HUR, N., PARK, S., SHARMA, P. A., AHN, J. S., GUHA, S. & CHEONG, S.-W. 2004 Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature* **429**, 392–395.

IKEDA, N., OHSUMI, H., OHWADA, K., ISHII, K., INAMI, T., KAKURAI, K., MURAKAMI, Y., YOSHII, K., MORI, S., HORIBE, Y. & KITÔ, H. 2005 Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$. *Nature* **436**, 1136–1138.

ISHIWATA, S., TAGUCHI, Y., MURAKAWA, H., ONOSE, Y. & TOKURA, Y. 2008 Low-Magnetic-Field Control of Electric Polarization Vector in a Helimagnet. *Science* **319**, 1643–.

IWATAKI, T., OHSATO, H., TANAKAA, K., MORIKOSHIB, H., SATOB, J. & KAWASAKI, K. 2001 Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1409.

JOOSS, C. & AND 2007 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* .

KAMINSKII, A., SILVESTROVA, I., SARKISOV, S. & DENISENKO, G. 1983*a* Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3GA_5SiO_{14}$ crystals. II : Spectral laser and electromechanical properties. *physica status solidi (a)* **80**, 607.

KAMINSKII, A. A., MILL, B. V., KHODZHABAGYAN, G. G., KONSTANTINOVA, A. F., OKOROCHKOV, A. I. & SILVESTROVA, I. M. 1983*b* Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3GA_5SiO_{14}$ crystals. I. Growth and optical Properties. *physica status solidi (a)* **80**, 387.

KANO, K. & NAYA, S. 1953 Antiferromagnetism. The kagomé Ising net. *Progress in Theoritical Physics* **10**, 158.

KATSURA, H., NAGAOSA, N. & BALATSKY, A. V. 2005 Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **95** (5), 057205.

KENZELMANN, M., HARRIS, A. B., JONAS, S., BROHOLM, C., SCHEFER, J., KIM, S. B., ZHANG, C. L., CHEONG, S.-W., VAJK, O. P. & LYNN, J. W. 2005 Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in $TbMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.* **95** (8), 087206.

KENZELMANN, M., LAWES, G., HARRIS, A. B., GASPAROVIC, G., BROHOLM, C., RAMIREZ, A. P., JORGE, G. A., JAIME, M., PARK, S., HUANG, Q., SHAPIRO, A. Y. & DEMIANETS, L. A. 2007 Direct Transition from a Disordered to a Multiferroic Phase on a Triangular Lattice. *Phys. Rev. Lett.* **98** (26), 267205.

KEREN, A. 1994 Dynamical simulation of spins on kagomé and square lattices. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3254.

KEREN, A., KOJIMA, K., LE, L., LUKE, G., UEMURA, W. W. Y., TAKANO, M., DABKOWSKA, H. & GINGRAS, M. 1996 Muon-spin-rotation measurements in the kagomé lattice systems : Cr-jarosite and Fe-jarosite. *Phys. Rev. B* **53**, 6451.

KEREN, A., UEMURA, Y., LUKE, G., MENDELS, P., MEKATA, M. & T., T. A. 2000 Magnetic Dilution in the Geometrically Frustrated $SrCr_9ppGa_{12-9p}O_{19}$ and the Role of Local Dynamics : A Muon Spin Relaxation Study. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3450.

KIMURA, T., KAWAMOTO, S., YAMADA, I., AZUMA, M., TAKANO, M. & TOKURA, Y. 2003 Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$. *Phys. Rev. B* **67** (18), 180401.

LANDAU, L. & LIFSHITZ, E. 1960 *Electrodynamics of continuous media*. Energy Conversion Management.

LECHEMINANT, P., BERNU, B., LHUILLIER, C., PIERRE, L. & SINDZINGRE, P. 1997 Order versus disorder in the quantum Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice using exact spectra analysis. *Phys. Rev. B* **56**, 2521.

LEE, W.-L., WATAUCHI, S., MILLER, V., CAVA, R. & ONG, N. 2004 Dissipationless Anomalous Hall Current in the Ferromagnetic Spinel $CuCr_2Se_{4-x}Br_x$. *Science* **303**, 1647.

LIEBMANN, R. 1986 *Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems*. Springer-Verlag.

MAKSIMOV, B. A., MOLCHANOV, V. N., MILL, B. V., BELOKONEVA, E. L., RABADANOV, M. K., PUGACHEVA, A. A., PISAREVSKII, Y. V. & SIMONOV, V. I. 2005 Absolute structure of $La_3Ga_5SiO_{14}$ langasite crystals. *Crystallography Reports* **50**, 751.

MENDELS, P., BERT, F., DE VRIES, M., OLARIU, A., HARRISON, A., DUC, F., TROMBE, J., LORD, J., AMATO, A. & BAINES, C. 2007 Quantum magnetism in the paratacamite family : towards an ideal kagomé lattice. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077204.

MILA, F. 1998 Low-energie sector of the S=1/2 kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2356.

MILL', B., BELOKONEVA, E. & FUKUDA, T. 1998*a* New compounds with a $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$-type structure : $A_3XY_3Z_2O_{14}$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb ; X=Sb, Nb, Ta ; Y=Ga, Al, Fe, In ; Z=Si, Ge). *Russian journal of inorganic chemistry* **43**, 1168.

MILL', B., BELOKONEVA, E. & FUKUDA, T. 1998*b* Novel Gallates and Aluminates of the $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ Crystal Structure. *Russian journal of inorganic chemistry* **43**, 1032.

MILL', B., BUTASHIN, A., KHODZHABAGYAN, G., BELOKONEVA, E. & BELOV, N. 1982 Modified rare-earth gallates with a $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ structure. *Soviet Physics Doklady* **27**, 434.

MILL', B. & PISAREVSKY, Y. 2000 Langasite-type materials : from discovery to present state. *Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International* p. 133.

MOESSNER, R. & SONDHI, S. 2001 Ising models of quantum frustration. *Phys. Rev. B* **63**, 224401.

MORIYA, T. 1960 Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Physical Review* **120**, 91–98.

OBRADORS, X., LABARTA, A., ISALGUÉ, A., TEJADA, J., RODRIGUEZ, J. & PERNET, M. 1988 Magnetic frustration and lattice dimensionality in $SrCr_8Ga_4O_{19}$. *Solid State Communication* **65**, 189.

RAMIREZ, A. 1994 Strongly geometrically frustrated magnets. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453.

RAMIREZ, A., ESPINOSA, G. & COOPER, A. 1990 Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070.

REIMERS, J. & BERLINSKY, A. 1993 Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B* **48**, 9539.

RENARD, J., REGNAULT, L. & VERDAGUER, M. 1988 Experimental evidences for an Haldane gap in quasi one-dimensional antiferromagnets. *J. Physique (les Ulis)* **49**, 1425.

SACHDEV, S. 1992 Kagomé- and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets : Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons. *Phys. Rev. B* **45**, 12377.

SATO, J., TAKEDA, H., MORIKOSHI, H., SHIMAMURA, K., RUDOLPH, P. & FUKUDA, T. 1998 Czochralski growth of $RE_3Ga_5SiO_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity. *Journal of crystal growth* **191**, 746.

SCHWEIKA, W., VALLDOR, M. & LEMMENS, P. 2007 Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201.

SHIMAMURA, K., TAKEDA, H., KOHNO, T. & FUKUDA, T. 1996 Growth and charaterization of lanthanum gallium silicate $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals for piezoelectric applications. *Journal of crystal growth* **163**, 388.

SOSNOVSKA, I., PETERLIN-NEUMAIER, T. & STEICHELE, E. 1982 Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C* **15**, 4835.

SPALDIN, N. & FIEBIG, M. 2005 The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science* **309**, 391–392.

SPALDIN, N., FIEBIG, M. & MOSTOVOY, M. 2008 Magnetoelectric properties of magnetic multipoles. *to be published* .

STADE, J., BOHATY, L., HENGST, M. & HEIMANN, R. 2002 Electro-optic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$), Langanite ($La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$) and Langataite ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$). *Cryst. Res. Technol.* **37**, 1113.

TABAREZ-MUÑOZ, C. & AND 1985 Measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline $BiFeO_3$. *Jpn. J. Appl. Phys* **24**, 1051.

TAGUCHI, Y., OOHARA, Y., YOSHIZAWA, H., NAGAOSA, N. & TOKURA, Y. 2001 Spin Chirality, Berry Phase, and Anomalous Hall Effect in a Frustrated Ferromagnet. *Science* **291**, 2573.

TAKEDA, H., KATOA, T., CHANIB, V. I., MORIKOSHIC, H., SHIMAMURAA, K. & FUKUDA, T. 1999 Effect of (Sr, Ba) substitution in $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $La_3M_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ (M=Nb^{5+}, Ta^{5+}) crystals on their synthesis, structure and piezoelectricity. *Journal of Alloys and Comp.* **290**, 79.

TEAGE, J., GERSON, R. & JAMES, W. 1970 Dielectric hysteresis in single crystal $BiFeO_3$. *Solid State Commun.* **8**, 1073.

UEMURA, Y., KEREN, A., KOJIMA, K., LE, L., LUKE, G., WU, W., AJIRO, Y., ASANO, T., KURIYAMA, Y., MEKATA, M., KIKUCHI, H. & KAKURAI, K. 1994 Spin Fluctuations in Frustrated Kagomé Lattice System $SrCr_8Ga_4O_{19}$ Studied by Muon Spin Relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3306.

VAN AKEN, B. B., PALSTRA, T. T. M., FILIPPETTI, A. & SPALDIN, N. A. 2004 The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$. *Nature Materials* **3**, 164–170.

VAN AKEN, B. B., RIVERA, J.-P., SCHMID, H. & FIEBIG, M. 2007 Observation of ferrotoroidic domains. *Nature* **449**, 702–705.

VILLAIN, J. 1959 La structure des substances magnetiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 303–309.

VILLAIN, J. 1977 Spin glass with non-random interactions . *Journal of Physics C Solid State Physics* **10**, 1717–1734.

VILLAIN, J., BIDAUX, R., CARTON, J. & CONTE, R. 1980 Order as an effect of disorder. *J. Physique (Paris)* **41**, 1263.

WANNIER, G. 1994 Antiferromagnetism. The triangular Ising net. *Phys. Rev.* **79**, 357.

WILLS, A., BALLOU, R. & LACROIX, C. 2002 Model of localized highly frustrated ferromagnetism : The kagomé spin ice. *Phys. Rev. B* **66**, 144407.

XIN, Y., JIYANG, W., HUAIJIN, Z., RONGJIANG, H. & TINGXIOU, C. 2002 Electrooptic properties and electrooptic Q switch of $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystal. *Jap. J. Appl. Phys* **41**, 7419.

YOSHIMORI, A. 1959 A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan* **14**, 807.

ZENG, C. & ELSER, V. 1990 Numerical studies of antiferromagnetism on a kagomé net. *Phys. Rev. B* **42**, 8436.

ZHELUDEV, A., CHEN, Y., BROHOLM, C., HONDA, Z. & KATSUMATA, K. 2001 Haldane-gap excitations in the low-H_c one dimensional quantum antiferromagnet $Ni(C_5D_{14}N_2)_2N_3(PF_6)$. *Phys. Rev. B* **63**, 104410.

ZHENG, Y., XINA, J., KONGA, H., CHENA, H. & SHI, E. 2008 Growth and characterization of langasite-type $Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$ single crystals. *Journal of crystal growth* **310**, 2284.

ZHITOMIRSKY, M. 2002 Field-Induced Transitions in a Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057204.

Première partie

Techniques expérimentales

Chapitre A

Techniques expérimentales

Sommaire

1 Les langasites **2**

2 La frustration magnétique **4**

2.1 Dégénérescence de l'état fondamental 5

2.2 Signatures expérimentales de la frustration 7

2.3 Liquide de spins, gap de spins et autres états magnétiques exotiques 8

3 Le multiferroïsme **11**

3.1 L'effet magnéto-électrique 11

3.2 Renaissance des multiferroïques : nouvelles origines du multiferroïsme 14

Ce chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées lors de cette thèse. Les résultats et analyses des mesures seront eux exposés dans les chapitres correspondants aux matériaux étudiés. Cette thèse a été l'occasion d'utiliser de nombreuses techniques différentes, depuis l'utilisation d'instruments de caractérisation de laboratoire jusqu'à l'élaboration de nouvelles techniques de mesures, en passant par l'utilisation de Grands Instruments.

A.1 Diffraction des rayons X

A.1.1 Rappels sur le principe de la diffraction

Diffusion par un atome isolé

Le processus de diffusion est complexe et provient dans le cas des rayons X de l'interaction électromagnétique avec le nuage électronique de l'atome isolé. On considère une onde plane incidente définie par son vecteur d'onde $\vec{k_i} = 2\pi/\lambda$. L'onde est diffusée avec un vecteur d'onde $\vec{k_f}$. Dans le cas de la diffusion élastique, $|\vec{k_i}| = |\vec{k_f}|$. Lorsqu'il y a deux centres diffuseurs, il y a un phénomène d'interférence lié à la différence de phase entre les deux ondes diffusées. La différence de phase s'exprime comme $\phi = \vec{R}.(\vec{k_f} - \vec{k_i})$, avec $\vec{R}$ le vecteur reliant les deux centres diffuseurs. L'onde résultante s'écrit comme la somme de deux ondes, proportionnelle à $(1 + e^{i\vec{Q}.\vec{R}})$ où le facteur de phase est donné par $e^{i\vec{Q}.\vec{R}}$. Dans cette relation $\vec{Q} = (\vec{k_f} - \vec{k_i})$ (convention qui contient le terme 2π) et $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident. On mesure l'efficacité du processus de diffusion par la **section efficace différentielle**, qui mesure le nombre de particules diffusées dans un angle solide donné :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_d}{I_0 N d\Omega},$$

où I_0 est le nombre de particules incidentes par seconde, I_d le nombre de particules diffusées dans l'angle solide $d\Omega$ et N la densité surfacique de centre diffuseur. La section efficace différentielle s'exprime en cm^2/strd/atome. Pour les rayons X, elle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f^2.r_e^2.P,$$

où f est le facteur de diffusion atomique, P un terme correctif de polarisation et r_e le rayon classique de l'électron. f est relié à la transformée de Fourier du nuage électronique, et diminue avec Q (voir figure A.8). On a $f(0) = Z$, Z nombre d'électrons de l'atome. f est d'autant plus grand que les atomes sont lourds. En contrepartie, il est difficile de mesurer des éléments très légers, ou de distinguer deux atomes différents mais qui se suivent dans la table de Mendeleev (numéros atomiques proches, donc facteurs de diffusion proches).

Diffusion par un ensemble d'atomes

Pour un ensemble d'atomes, repérés par leur position $\vec{R_j}$, l'amplitude diffusée s'écrit :

$$\boxed{F_S(\vec{Q}) = \sum_j f_j e^{i\vec{Q}.\vec{R_j}} = \int_{Vol} \rho(\vec{R}) e^{i\vec{Q}.\vec{R}} d\vec{R},} \tag{A.1}$$

la sommation étant effectuée sur tous les atomes à l'intérieur du volume. F_S est appelé le facteur de structure. Dans cette expression, f peut être remplacé par la longueur de Fermi b dans le cas de la diffusion nucléaire des neutrons, ou $pM_\perp f_M$ pour la diffusion magnétique (voir paragraphe A.2.1). Dans le cas de l'expression continue, $\rho(\vec{R})$ est la densité électronique au point $\vec{R}$. L'amplitude diffusée est donc la transformée de Fourier de la densité de l'objet considéré. Ce qui est accessible à l'expérience est l'intensité :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i\vec{Q}.(\vec{R_j} - \vec{R_{j'}})}$$

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto I(\vec{Q}) = F_S(\vec{Q}).F_S^*(\vec{Q}).} \tag{A.2}$$

$I(\vec{Q})$ étant le produit de deux transformées de Fourier (TF) de la densité, peut s'écrire comme la TF du produit de convolution de la densité :

$$I(\vec{Q}) = \int_{Vol} \rho(\vec{R}) * \rho(-\vec{R}) e^{i\vec{Q}.\vec{R}} d\vec{R}.$$

Diffraction par un réseau périodique

Dans l'espace à trois dimensions, un réseau est défini par $L = \sum \delta(\vec{R} - (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}))$, avec $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ vecteurs de base de la maille élémentaire et u, v, w des entiers relatifs.

La TF d'un réseau est un réseau appelé réseau réciproque (RR) :

$$L^* = \frac{1}{V_{Maille}} \sum \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}),$$

où $\vec{Q}_{hkl}$ est un vecteur du réseau réciproque égal à $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, et les vecteurs $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ définissent la maille du réseau réciproque. V_{Maille} est le volume de la maille dans l'espace direct. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont donnés par :

$$\boxed{\vec{a}.\vec{a}^* = 2\pi \quad \texttt{et} \quad \vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{Maille}} \vec{b} \wedge \vec{c},} \tag{A.3}$$

ainsi que les permutations circulaires. On retrouve la loi de Bragg en écrivant que $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl}$. En effet le vecteur du réseau réciproque $\vec{Q}_{hkl}$ définit une direction dans l'espace direct qui est normale à une famille de plans dont la distance interplanaire est donnée par $d_{hkl} = 2\pi/Q_{hkl}$. D'autre part $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$. On obtient donc la relation :

$$\boxed{\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta.} \tag{A.4}$$

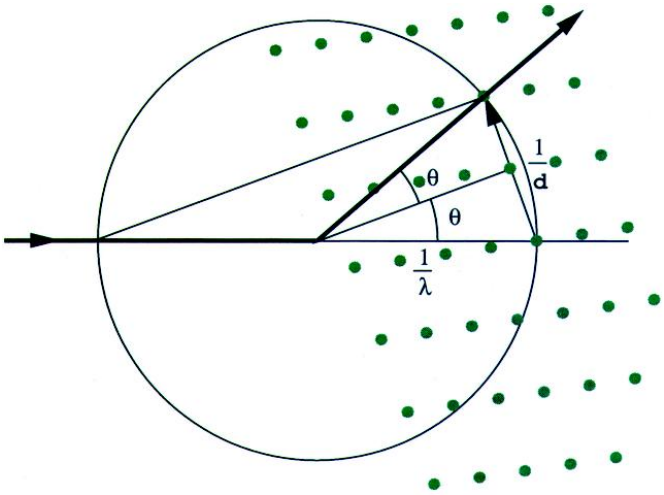


FIG. A.1: Sphère d'Ewald interceptant le réseau réciproque au noeud hkl.

Géométriquement, on peut visualiser les directions de diffraction grâce à la construction d'Ewald représentée sur la figure A.1. La sphère d'Ewald est centrée au point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est de $1/\lambda$. L'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident $\vec{k_i}$. Les taches du diagramme de diffraction correspondent aux noeuds du réseau réciproque qui sont sur la sphère d'Ewald. Il s'en suit que le diagramme de diffraction va dépendre du réseau réciproque et de son orientation mais aussi des caractéristiques de la sphère d'Ewald liées au rayonnement incident.

Diffraction par un cristal

Un cristal peut être décrit comme la convolution d'un réseau périodique par un motif qui le décore. La diffraction par un cristal se calcule donc facilement par le produit de la TF du réseau par la TF du motif, autrement dit le produit du réseau réciproque par le facteur de structure :

$$F(\vec{Q}) = L^*(\vec{Q}).\sum_{Maille} f_j e^{i\vec{Q}.\vec{R_j}} = L^*(\vec{Q}).F_S(\vec{Q}). \tag{A.5}$$

Cette expression est non nulle uniquement pour les noeuds du réseau réciproque, c'est à dire $Q = Q_{hkl}$. C'est le type de réseau de Bravais et les opérations de symétrie avec translation qui contribuent aux extinctions systématiques. Le facteur de structure, lui, va relier les intensités des pics de diffraction situés aux noeuds du réseau réciproque à la densité électronique du cristal.

A.1.2 Diffraction sur poudre

Appareillage de laboratoire

Quand un des plans réticulaire de l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident du diffractomètre, il vérifie la loi de Bragg (A.4) et la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi A.4 (voir schéma du D8, figure A.3). Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

Dans le cas d'une poudre, chaque cristallite présente une orientation de réseau direct, et donc réciproque. Si l'on considère une infinité de grains, toutes les orientations sont donc représentées, et les noeuds du réseau réciproque forment des sphères de rayons Q_{hkl}. L'intersection de ces sphères et de la sphère d'Ewald étant des cercles, les vecteurs des ondes diffusées en condition de diffraction forment des cônes représentés sur la figure A.2 appelés cônes de Debye-Scherrer.

Le balayage en angle selon une direction donnée (par la géométrie de l'appareillage) permet d'intercepter successivement tous ces cônes afin d'obtenir le diagramme de diffraction final. Ce système est donc uniquement sensible au module de $\vec{Q}$, et non pas à sa direction. Notamment, il n'est pas possible de distinguer la chiralité d'un composé par la diffraction sur poudre, les pics de diffraction en $\vec{Q}$ = (h,k,l) et $\vec{Q}$ = (-h,-k,-l) se retrouvant superposés au même $|\vec{Q}|$. Puis en comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches de la base de données Powder Diffraction File (PDF) mise à jour annuellement et distribuée par l'International Centre for Diffraction Data (ICDD), on devrait pouvoir retrouver les composés issus de cette base à partir desquels on pourrait indexer l'ensemble des pics mesurés.

Les diffractomètres disponibles au MCMF utilisés pour les caractérisations sont deux D5000 de Siemens (un en réflexion, l'autre en transmission), et un D8 de Bruker (voir schéma A.3). Ils diffèrent de la géométrie Bragg-Brentano classique en ce sens que ce ne sont pas le tube de rayons X et le détecteur qui tournent autour de l'échantillon, mais l'a source qui est fixe et l'échantillon qui se positionne à l'angle θ et le détecteur à 2θ. Les D5000, en raison de leur plus faible résolution, sont utilisés pour la caractérisation de phases après une synthèse, alors que le D8 permet d'obtenir des diagrammes suffisamment bien résolus pour pouvoir affiner les structures avec une

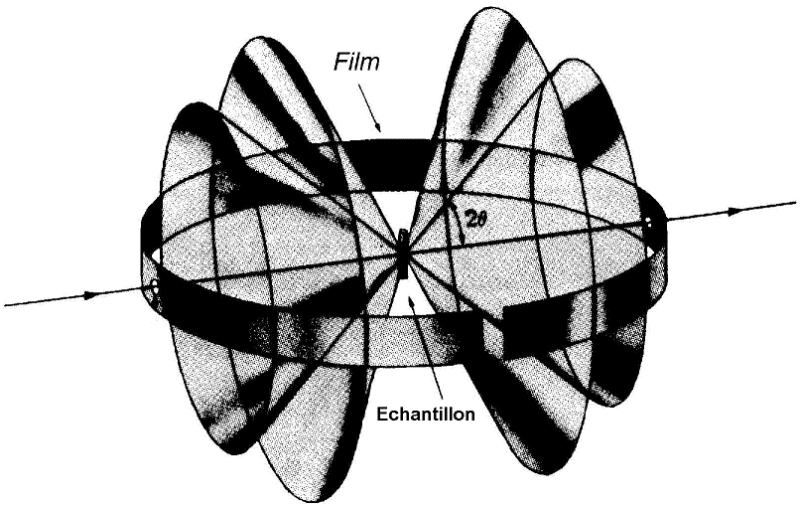


FIG. A.2: Représentation schématique des cônes de Debye-Scherrer lors de la diffraction d'un échantillon polycristallin.

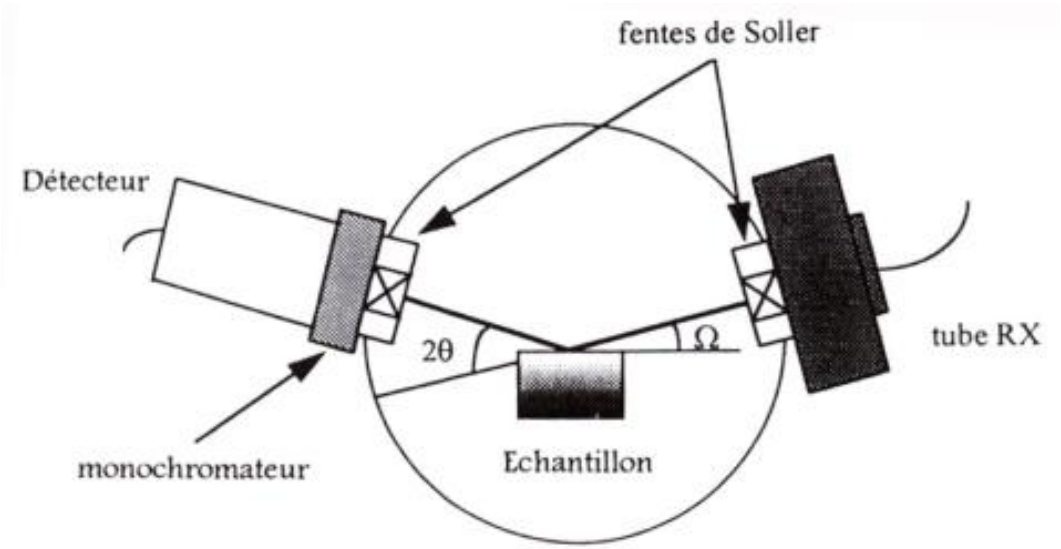


FIG. A.3: Schéma de principe du diffractomètre D8 en géométrie $\theta - 2\theta$. Le tube est immobile et l'échantillon tourne de l'angle θ pendant que le détecteur subit une rotation de 2θ.

bonne précision. Les autres avantages du D8 sont de pouvoir travailler au choix en transmission (c'est notre cas) ou réflexion, d'avoir peu de bruit de fond, d'avoir un domaine angulaire accessible plus grand que les D5000 (110° contre 90°) et de pouvoir faire tourner l'échantillon pour augmenter la statistique. Un monochromateur primaire Ge (111) permet de sélectionner la longueur d'onde du cuivre CuKα1 (1.54056 Å), et les rayons X diffractés sont mesurés grâce à un détecteur MoxteK PF2400 résolu en énergie, ce qui permet d'éliminer la fluorescence.

ESRF ID31

Le rayonnement Synchrotron produit par l'ESRF propose des avantages incontestables faces aux sources de laboratoire :
-une haute brillance 10^{19} photons/sec.mrad^2.mm^2.0,1% BW (largeur de bande en énergie de 0,1%)
-une micro-focalisation précise $\leq 1\mu m^2$
-une stabilité verticale de quelques μm
-un état défini de polarisation : linéaire et circulaire

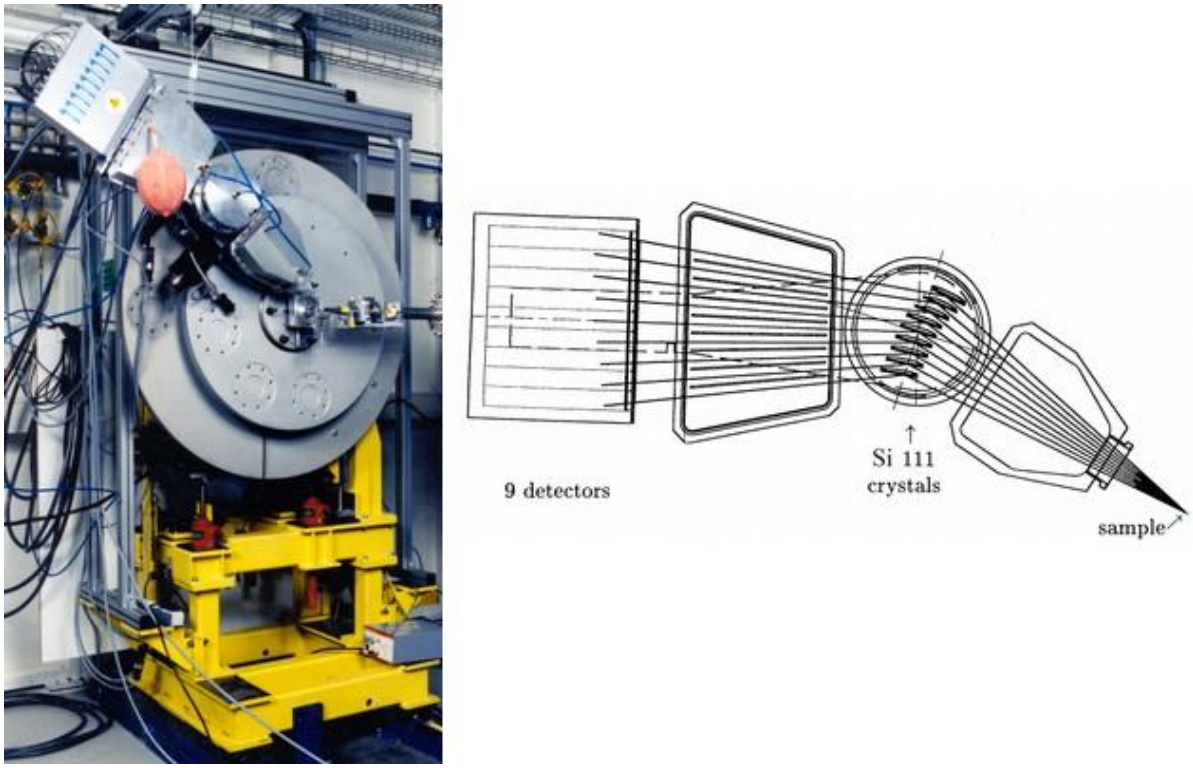


FIG. A.4: Photo de la géométrie 2θ de la ligne ID31 (à gauche). Schéma du système d'analyse et détection à neuf détecteurs (à droite).

La ligne de lumière ID31 est dédiée à la diffraction de poudre à très haute résolution. Les rayons X sont produits par trois onduleurs standards autorisant un domaine d'énergie accessible de 5 keV à 60 keV, et monochromatisés par un double cristal Si (111). L'échantillon sous forme de poudre est installé dans un capillaire tournant autour de son axe. La détection est effectuée au moyen de neuf détecteurs précédés chacun d'un cristal analyseur Si (111). Cet ensemble de détecteurs est déplacé pour mesurer l'intensité diffractée en fonction de 2θ (voir figure A.4). Pour atteindre les basses températures, l'utilisation d'un cryostat est nécessaire. ID31 autorise l'utilisation d'un cryostat horizontal à circulation d'hélium liquide illustré sur la photo A.5 permettant d'atteindre 4 K (3 K en pompant).

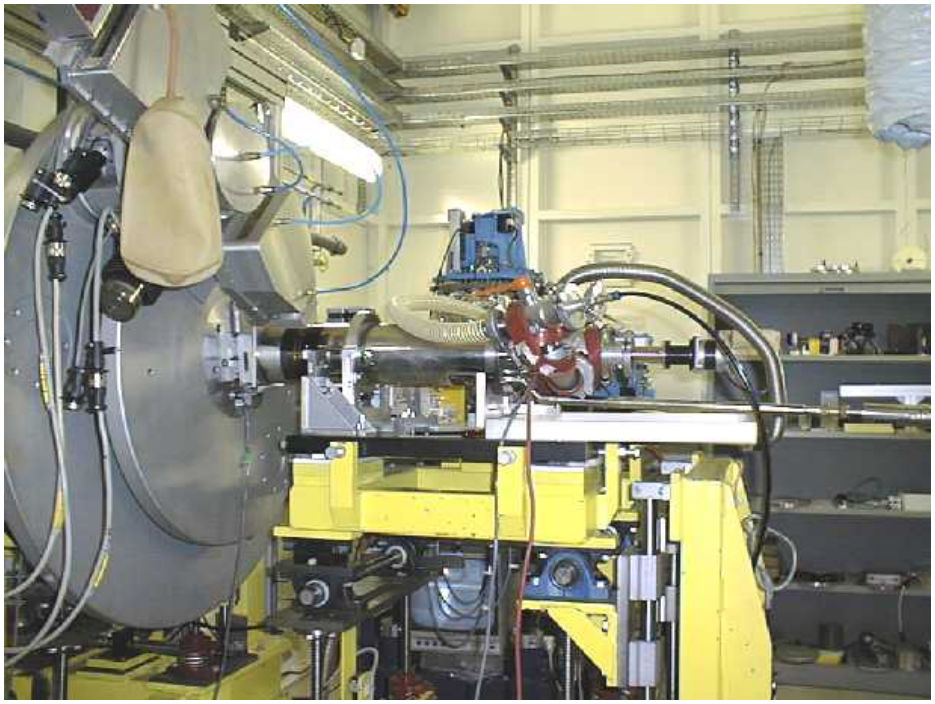


FIG. A.5: Photo du cryostat horizontal à hélium utilisé sur ID31.

A.1.3 Diffraction sur monocristal

Méthode de Laue

La méthode Laue est historiquement la plus ancienne méthode de radiocristallographie. Le principe est simple : on envoie un faisceau **polychromatique** (obtenu à partir de rayonnement de freinage avec des tubes de tungstène) sur l'échantillon et on récupère les taches de diffraction sur un film, situé soit après l'échantillon (transmission), soit avant (réflexion). La direction du faisceau incident reste fixe par rapport à l'échantillon. Une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ_θ quand la condition de Bragg est satisfaite. Chaque tache du diagramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion.

Cette méthode est très pratique pour vérifier la qualité d'un monocristal, en effectuant des clichés à plusieurs endroits du cristal, ou pour orienter un échantillon selon une direction cristallographique particulière. En effet, on obtient sur le film une image du réseau réciproque, or les symétries d'un réseau direct (associé au cristal) sont les mêmes que celles de son réseau réciproque (associé aux directions de diffraction) : cela signifie que les symétries de la figure de diffraction doivent se retrouver parmi les symétries du cristal. On peut donc repérer des axes de symétrie particuliers du cristal, puis l'orienter grâce à une tête goniométrique pour ramener cet axe dans une direction particulière. Pour cela, on utilise la formule suivante : $tan(2\phi) = \frac{d}{D}$, avec d distance de la tache au centre du film, et D distance de l'échantillon au film. ϕ est ici l'angle de la rotation à appliquer pour amener le cristal dans la bonne direction.

Technique du 4-cercles

Le diffractomètre 4-cercles est un instrument destiné à mesurer les intensités des pics de Bragg diffractées par un monocristal pour en résoudre et en affiner ensuite la structure cristallographique. L'appareil utilisé au laboratoire

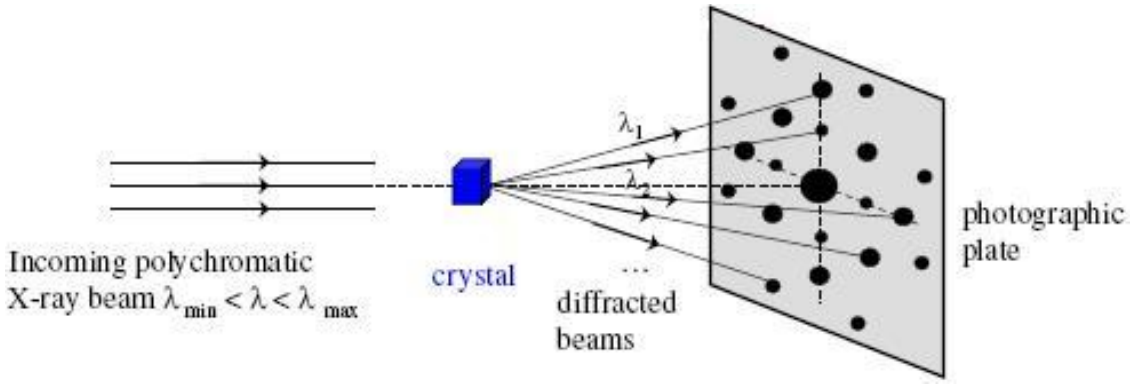


FIG. A.6: Principe de la méthode Laue en mode transmission.

est un difractomètre de type KappaCCD (Bruker-Nonius) équipé dune caméra ApexII et de la longueur d'onde de l'argent (0.5608 Å) sélectionnée par un monochromateur de graphite (voir figure A.7). Il se compose d'une source de rayons X (un tube), d'un goniomètre à quatre cercles et d'un détecteur bidimensionnel de type caméra CCD. Le goniomètre permet d'orienter le cristal autour d'un point fixe placé sur le trajet du faisceau direct à l'aide de trois rotations autour de trois axes concourants et non-coplanaires, notés ω (axe vertical), ϕ (axe de la tête goniométrique supportant l'échantillon) et κ (à 45° de ce dernier). Par rapport à la géométrie classique eulérienne, la géométrie kappa présente l'avantage de limiter les zones de l'espace inaccessibles. Un quatrième mouvement (θ, vertical coaxial à ω) assure le déplacement du détecteur, qui peut également se mouvoir sur un rail de façon à modifier sa distance au centre du goniomètre où est positionné l'échantillon.

La caméra CCD est un système permettant la mesure fiable et rapide d'un grand nombre de réflexions de Bragg. Les faisceaux diffractés sont reçus par un phosphore qui les transforme en lumière visible, qui va ensuite atteindre le détecteur CCD. Afin de détecter un nombre suffisamment grand de réflexions sur un image, on va faire tourner le cristal de quelques degrés pendant que le détecteur accumule les photons X qui l'atteignent. Les paramètres de la mesure sont la distance cristal-détecteur (qui modifie l'angle solide vu du cristal et qu'on adaptera en fonction de la maille et de la longueur d'onde), l'amplitude et la vitesse de la rotation (suivant la maille et le pouvoir diffractant de l'échantillon). L'ensemble du diffractomètre est piloté par informatique, les logiciels permettant d'optimiser les conditions de mesures, d'extraire et de corriger les intensités intégrées des pics de Bragg, puis de résoudre et affiner la structure.

Expérimentalement, on commence par positionner le cristal au centre du diffractomètre, à l'aide d'une camera video. On va ensuite déterminer la maille du cristal et son orientation sur le diffractomètre à l'aide des positions de quelques dizaines pics de Bragg. Connaissant la maille et l'orientation du cristal, on peut prédire les positions de l'ensemble des pics de Bragg et on va utiliser cette information pour optimiser la stratégie de mesure (c'est-à-dire minimiser le temps de mesure) en fonction des paramètres choisis pour la collecte, qui sont 1) l'angle de Bragg maximum (qui définit la résolution de l'expérience) 2) la complétude des mesures (qui vaut 1 si pour chaque groupe de réflexions équivalentes par symétrie, une au moins est mesurée) et 3) la redondance (combien d'équivalentes pour chaque groupe : par exemple, pour une redondance de 2, on mesurera au moins 2 équivalentes par groupe dans 90% des groupes). On doit également définir la vitesse de mesure (c'est à dire la vitesse de rotation de l'axe du goniomètre pendant la mesure) et l'amplitude des images, chaque expérience étant découpée en tranche de quelques dixièmes à quelques degrés pour éviter la superposition des taches. Les intensités des pics sont ensuite intégrées par un logiciel de traitement d'images utilisant la connaissance préalable de leurs positions et estimant leurs volumes à partir de la géométrie de diffraction et d'informations sur la taille et la mosaïcité de l'échantillon. Les données sont ensuite corrigées de l'aborption et du facteur de Lorentz-polarisation et prêtes à être utilisées

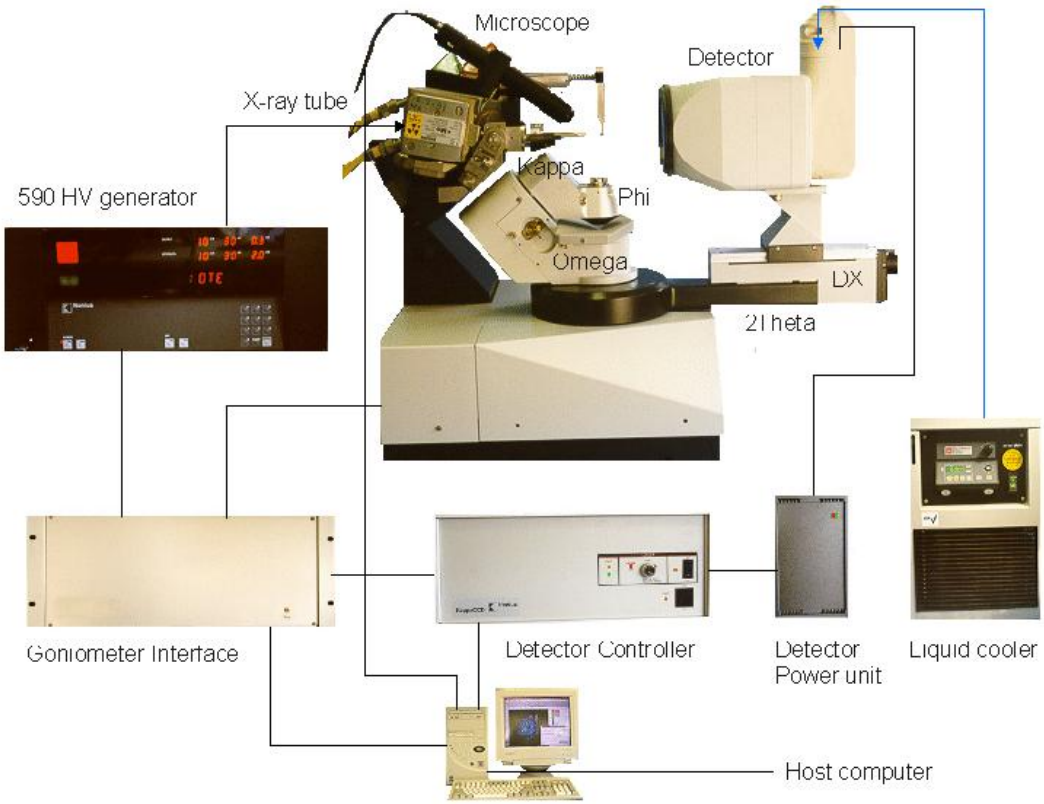


FIG. A.7: Diffractomètre 4-cercles KappaCCD du département MCMF. Sur cette image, il y a l'ancienne camera Princeton, et non l'ApexII qui équipe maintenant le diffractomètre.

sous forme d'une liste (h k l I σ(I)) pour la résolution et l'affinement de la structure. À noter que contrairement à la diffraction des rayons X sur poudre, il est ici possible de distinguer la chiralité dun cristal, dune part parce que les pics en $\vec{Q}$ = (h,k,l) et -$\vec{Q}$ = (-h,-k,-l) ne se situent pas au même endroit, et dautre part car pour une chiralité donnée, la diffusion anomale induit une légère différence dans les intensités des deux pics. Laffinement de lensemble des intensités integrées permet alors de remonter à linformation sur la chiralité du cristal.

A.2 Neutronique

A.2.1 Rappels de diffusion élastique des neutrons

Diffraction nucléaire

Le principe de la diffraction décrit dans le paragraphe A.1.1 reste valable dans le cas de la diffraction des neutrons par le noyau, avec cependant quelques différences notables. En effet, dans le cas de la diffraction nucléaire, les neutrons sont diffusés par le noyau et non pas par le nuage électronique[1] comme dans le cas des rayons X. Il en résulte un facteur de diffusion **qui ne varie pas avec** Q, puisqu'il s'agit de la TF du noyau, considéré comme **ponctuel** dans l'espace direct.

$$\boxed{F_N(\vec{Q}) = L^*(\vec{Q}).\sum_{Maille} b_j e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j}.} \tag{A.6}$$

Par ailleurs, l'évolution de cette constante notée b, et appelée longueur de diffusion ou de Fermi, avec le numéro atomique ne suit aucune loi particulière, deux isotopes pouvant avoir des longueurs de diffusion très différentes, comme l'illustre la figure A.8. C'est donc une technique très intéressante dans les cas où la diffraction des rayons X n'est pas assez efficace (éléments légers ou de numéros atomiques trop proches).

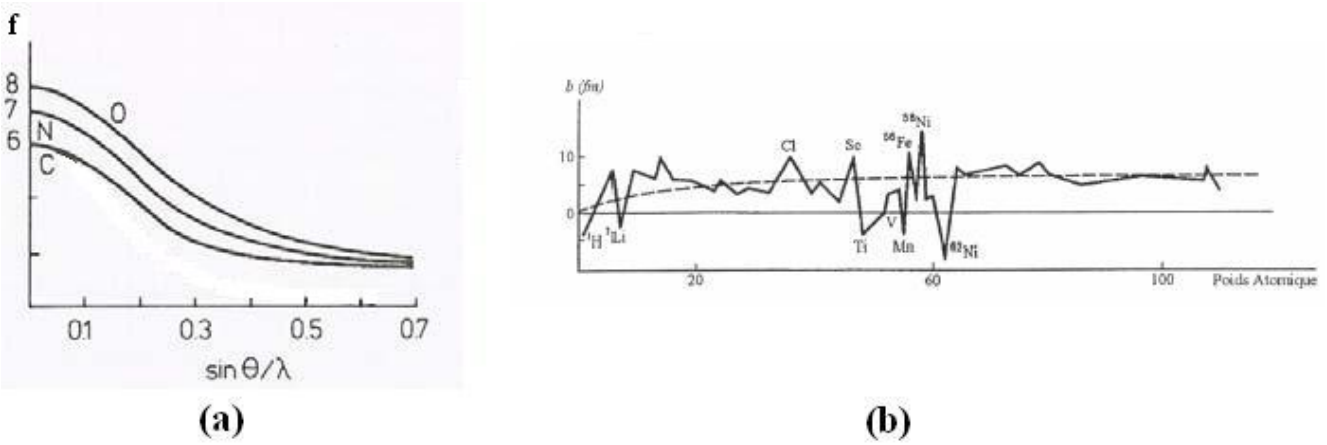


FIG. A.8: Evolution du facteur de diffusion des rayons X en fonction de Q (a), et des longueurs de Fermi en fonction du poids atomique (b).

Les neutrons, une sonde du magnétisme

Les neutrons sont électriquement neutres donc n'interagissent pas électriquement avec le nuage électronique. Par contre ils portent un spin $s = 1/2$, et sont donc sensibles au magnétisme provenant des électrons non appariés de l'atome diffuseur. Le facteur de diffusion magnétique des neutrons résultant, à l'image de celui des rayons X, diminue quand Q augmente, puisque les orbitales de ces électrons non appariés occupent un certain volume dans l'espace direct. Il présente au final une forme similaire[2] à celui des rayons X.

[1] Les neutrons sont neutres électriquement, il n'y a donc pas de répulsion coulombienne.
[2] À la différence près que pour les rayons X, toutes les orbitales contribuent à l'interaction.

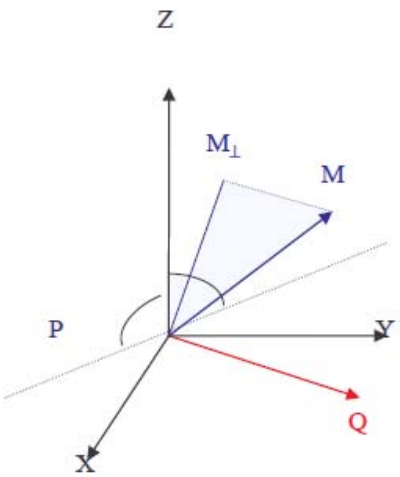


FIG. A.9: Projection $M_\perp$ du moment magnétique M sur le plan perpendiculaire au vecteur diffusion Q.

Il dépend aussi bien évidemment du moment magnétique de l'atome diffuseur, mais seulement de sa **projection sur le plan perpendiculaire au vecteur diffusion** $\vec{Q}$ (voir figure A.9).

$$F_M(\vec{Q}) = L^*(\vec{Q}). \sum_{Maille} pM_{j\perp} f_{jM} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j}. \tag{A.7}$$

La loi de Bragg A.4 reste donc toujours valable, en gardant à l'esprit que la maille magnétique n'est pas forcément la même que la maille nucléaire (quand le composé est ordonné magnétiquement), et donc que des pics de surstructure peuvent apparaître. Ce sont eux qui contiennent les informations sur l'ordre magnétique.

A.2.2 Les instruments de diffraction des neutrons

Pour la diffraction des neutrons, on utilise le même type d'instruments que pour les rayons X, la loi de diffraction étant la même dans les deux cas.

Diffraction sur poudre : D1B, D20

On retrouve donc des instruments de type 2-axes pour la diffraction sur poudres, comme D1B et D20, tout deux à l'ILL (schémas A.10). Le principe est le même que pour les rayons X : on sélectionne la longueur d'onde du faisceau incident grâce à un monochromateur (réflexion (002) du graphite pyrolytique pour D1B, et nombreux choix de monochromateurs pour D20). Le faisceau est ensuite collimaté jusqu'à l'échantillon puis après diffraction, détecté par un multi-détecteur à ^{3}He (400 cellules couvrant une ouverture angulaire de 80° pour D1B, pouvant être bougé pour mesurer dans une fenêtre $2° < 2\theta < 130°$, et 1536 cellules couvrant 153.6° pour D20). Les flux de neutrons sont en moyenne respectivement de 6.5 10^6 n/cm^2/s à λ = 2.52 Åpour D1B et 4.2 10^7 n/cm^2/s à λ = 2.41 Åpour D20.

Diffraction sur monocristal : D15

Concernant la diffraction sur monocristal, on retrouve sur l'instrument D15 à l'ILL (figure F.1) la technique du 4-cercles. La monochromatisation du faisceau de neutrons est assurée par la réflexion (331) du cuivre mono-

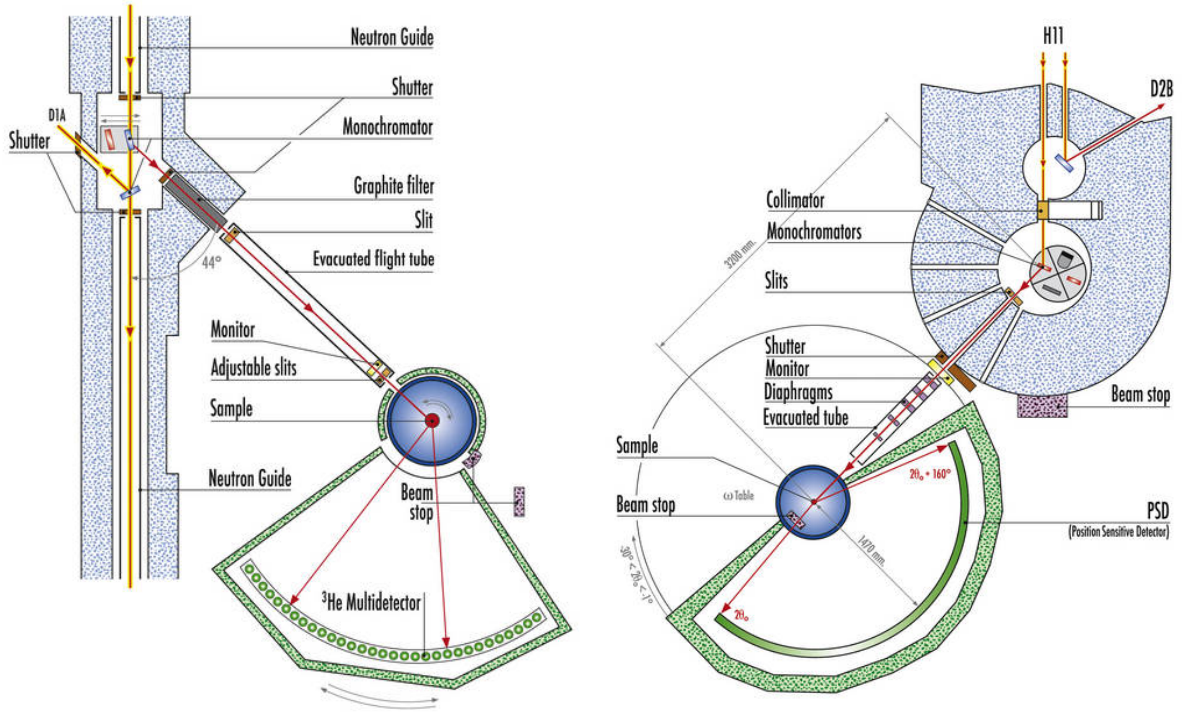


FIG. A.10: Schéma des instruments de diffraction neutronique 2-axes sur poudre D1B (à gauche) et D20 (à droite) de l'ILL.

cristallin. La longueur d'onde ainsi sélectionnée est de λ = 1.1743 Åpour un flux de 7.8 10^6 n/cm^2/s. Le détecteur est un simple mono-détecteur à ^{3}He, qui reste dans le pln équatorial. L'échantillon peut être refroidi à l'aide d'un displex (10 K à 300 K) autorisant plus de rotations qu'un cryostat orange classique. En effet, la géométrie 4-cercles permet théoriquement d'atteindre tout point de l'espace, mais en pratique, des questions d'encombrement limitent les domaines angulaires des 4 angles. Ainsi, seuls les domaines -5° $< 2\theta <$ 135°, -2.5° $< \omega <$ 50°, 120° $< \chi <$ 270° et -181° $< \phi <$ 181° peuvent être explorés.

A.2.3 Rappels de diffusion inélastique des neutrons

On a déjà traité le cas particulier de la diffusion statique $t \rightarrow \infty \Leftrightarrow \omega = 0$, revenons maintenant à un cas plus général.

Règle d'or de Fermi

La règle d'or de Fermi (Squires, 1978) permet d'exprimer à l'aide de la règle de conservation de l'énergie la section efficace différentielle partielle pour un processus décrivant le passage d'un état défini par le vecteur d'onde du neutron incident $\vec{k_i}$ et l'état initial du système diffuseur λ, à l'état final défini par $\vec{k_f}$ et λ' :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\lambda\rightarrow\lambda'} = \hbar\frac{k_f}{k_i}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \mid \langle\vec{k_f}\lambda' \mid V(\vec{r}) \mid \vec{k_i}\lambda\rangle \mid^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \tag{A.8}$$

La section efficace différentielle partielle (figure A.11) correspond au nombre de neutrons ayant diffusé dans l'angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre E_f et $E_f + \hbar\omega$. $V(\vec{r})$ est une expression générale représentant le potentiel d'interaction entre le neutron et le système diffuseur (noyau ou électrons non appariés).

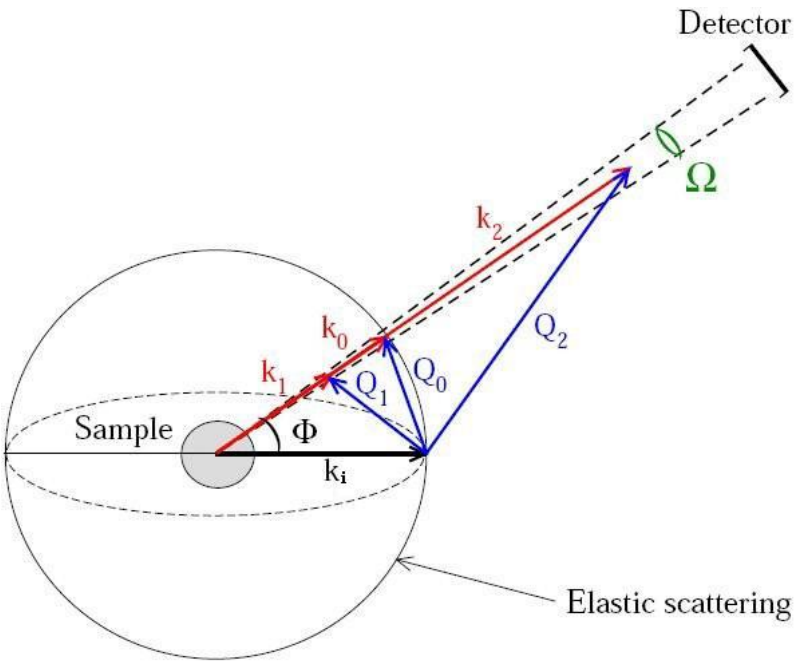


FIG. A.11: Schema de la section efficace différentielle partielle.

Diffusion nucléaire

Le potentiel d'interaction neutron-noyau peut s'écrire :

$$V(\vec{r}) = \sum_j V_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

où $\vec{r}$ est la position du neutron, $\vec{R}_j$ la position du noyau j et V_j prend la forme du pseudo-potentiel de Fermi représentant l'interaction forte avec un noyau unique :

$$V_j(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(\vec{r})$$

et dont la TF s'écrit :

$$\boxed{V_j(\vec{Q}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j.} \tag{A.9}$$

On montre Squires (1978) qu'au final, la section efficace différentielle nucléaire totale peut s'écrire :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \langle F_S^N(\vec{Q},0).F_S^{N*}(\vec{Q},t)\rangle.e^{-i\omega t}dt} \tag{A.10}$$

Où $\langle \quad \rangle$ représente la moyenne statistique sur les états λ associés aux probabilités p_λ, et F_S^N est le facteur de structure nucléaire dont on rappelle l'expression :

$$F_S^N(\vec{Q},t) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j(t)}.$$

Fonction de diffusion cohérente et incohérente

Soit la densité de particules :

$$\rho(\vec{r},t) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j(t)).$$

On définit la **fonction de corrélation de paires** par :

$$G(\vec{r},t) = \frac{1}{N}\int \langle \rho(\vec{r'},0).\rho(\vec{r'}+\vec{r},t)d\vec{r'}\rangle$$

$$G(\vec{r},t) = \frac{1}{N}\sum_{jj'}\int \langle \delta(\vec{r'} - \vec{R}_j(0)).\delta(\vec{r'}+\vec{r}-\vec{R}_{j'}(t))d\vec{r'}\rangle,$$

et la **fonction intermédiaire**, TF dans l'espace de la fonction de corrélation de paires :

$$\boxed{I(\vec{Q},t) = \int G(\vec{r},t)e^{i\vec{Q}.\vec{r}}d\vec{r}.} \tag{A.11}$$

Enfin la **fonction de diffusion cohérente** est définie par la TF dans le temps de la fonction intermédiaire :

$$\boxed{S(\vec{Q},\omega) = \tfrac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q},t)e^{-i\omega t}dt.} \tag{A.12}$$

On peut de même définir la fonction d'auto-corrélation (Hove, 1954) :

$$G_S(\vec{r},t) = \frac{1}{N}\sum_j \int \langle \delta(\vec{r'} - \vec{R}_j(0)).\delta(\vec{r'}+\vec{r}-\vec{R}_j(t))d\vec{r'}\rangle, \texttt{et}$$

$$I_S(\vec{Q},t) = \int G_S(\vec{r},t)e^{i\vec{Q}.\vec{r}}d\vec{r}$$

On aboutit finalement à la **fonction de diffusion incohérente** :

$$\boxed{S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \tfrac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} I_S(\vec{Q},t)e^{-i\omega t}dt,} \tag{A.13}$$

qui est donc **la double TF dans le temps et l'espace de la fonction d'auto-corrélation**. La section efficace différentielle s'écrit alors :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{inc}$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}\hbar N \cdot S(\vec{Q},\omega) + \frac{\sigma_{inc}}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}\hbar N \cdot S_{inc}(\vec{Q},\omega),$$

avec $\sigma_{coh} = 4\pi(\overline{b})^2$ et $\sigma_{inc} = 4\pi(\overline{b^2} - (\overline{b})^2)$. Le terme de diffusion cohérente correspond à une diffusion par des atomes diffuseurs identiques, avec une même longueur de Fermi pour tous (longueur moyenne). La diffusion incohérente provient de l'écart à la moyenne (désordre moyen) de la longueur de diffusion.

À noter qu'à partir de là, on peut retrouver assez facilement par calcul l'expression de la section différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ dans le cas élastique A.2 en considérant la diffusion **cohérente stationnaire** ($t \to \infty \Leftrightarrow \omega = 0$).

Diffusion magnétique

Le moment magnétique du neutron s'écrit : $\vec{\mu_n} = -g_n \mu_N \vec{\sigma}$, où $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n}$, g_n le rapport gyromagnétique du neutron (1.913) et $\vec{\sigma}$ son spin ($\sigma = 1/2$). Le potentiel résultant de l'interaction magnétique entre le moment du neutron et un moment magnétique $\vec{M}$ s'exprime comme il suit :

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n.\vec{rot}\left(\frac{\vec{M} \wedge \vec{r}}{r^3}\right).$$

C'est ce potentiel qui est à l'origine de l'amplitude de diffusion magnétique :

$$\boxed{f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\langle \vec{k}_{fM} \mid \vec{k}_i \rangle = p\vec{\sigma}.\vec{M}_\perp f_M(\vec{Q}).} \tag{A.14}$$

Il en résulte une section efficace différentielle magnétique totale (Lovesey, 1984*a*,*b*) :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \langle F_S^M(\vec{Q},0).F_S^{M*}(\vec{Q},t)\rangle.e^{-i\omega t}dt} \tag{A.15}$$

avec F_S^M le facteur de structure magnétique déjà introduit :

$$F_S^M(\vec{Q}) = \sum_j pM_{j\perp} f_{jM} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j}.$$

C'est l'occasion de rappeler que les neutrons ne sont sensibles qu'à **la projection du moment magnétique sur le plan perpendiculaire au vecteur diffusion**.

A.2.4 Spectromètres de diffusion inélastique

Spectromètres à temps de vol : IN4, IN5

Le neutron étant une particule à masse non nulle, on peut écrire son énergie comme : $E = \frac{1}{2}m_n v^2$ avec m_n la masse du neutron et v sa vitesse. Ainsi, dans le cas de la diffusion inélastique, quand le neutron perd ou gagne de l'énergie, sa vitesse est modifiée. C'est cette propriété dont tire parti la technique du temps de vol (TdV) : dans le cas de la géométrie directe (le seul cas traité ici) un pulse de neutrons monochromatisés est diffusé par l'échantillon polycristallin, et il en resulte une distribution des neutrons en fonction de leur énergie, donc de leur vitesse, donc (à distance fixe) du temps (voir figure A.12). En mesurant le nombre de neutrons absorbés par un détecteur situé à un 2θ donné et une distance connue, en fonction du temps, on a accès à **une** section efficace différentielle partielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} = \frac{d\omega}{dt}.\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}.$$

On ne mesure donc pas directement $S(Q,\omega)$, on le déduit de :

$$\boxed{S(Q,\omega) \propto t^4 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt}.} \tag{A.16}$$

Comme on travaille à k_i donné (faisceau monochromatique dans une géométrie fixe), un scan en énergie (en fait en temps) consiste à se déplacer dans l'espace réciproque sur un arc de cercle de rayon Q, comme le montre la figure A.13. En plaçant des détecteurs à la même distance mais à un 2θ différent, on peut récolter tous ces spectres pour des Q différents et donc obtenir une carte d'intensité dans le plan (E, Q).

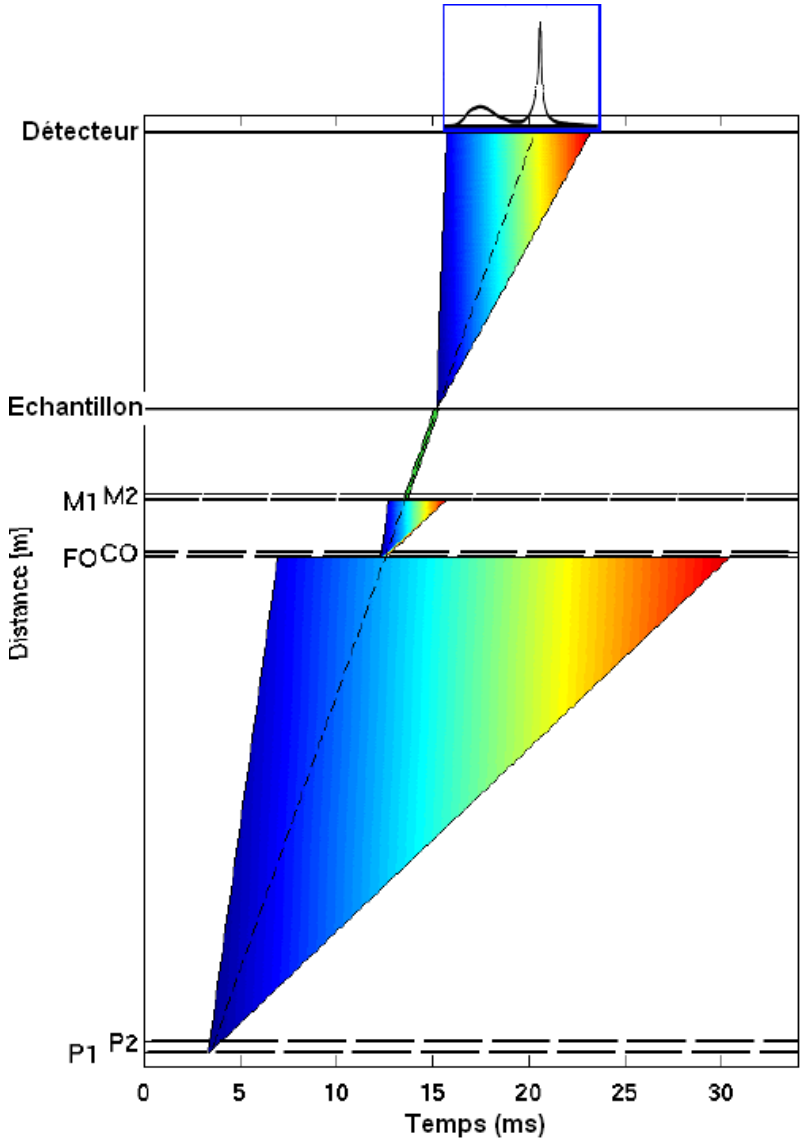


FIG. A.12: Principe de la spectrométrie en temps de vol sur un diagramme distance-temps. Un faisceau de neutrons polychromatique (chaque couleur représente une énergie) est monochromatisé par un ensemble de choppers (FO, CO, M1, M2), puis diffusé par l'échantillon. Les neutrons n'ayant pas la même énergie, ils n'ont pas la même vitesse et n'arrivent pas en même temps sur le détecteur.

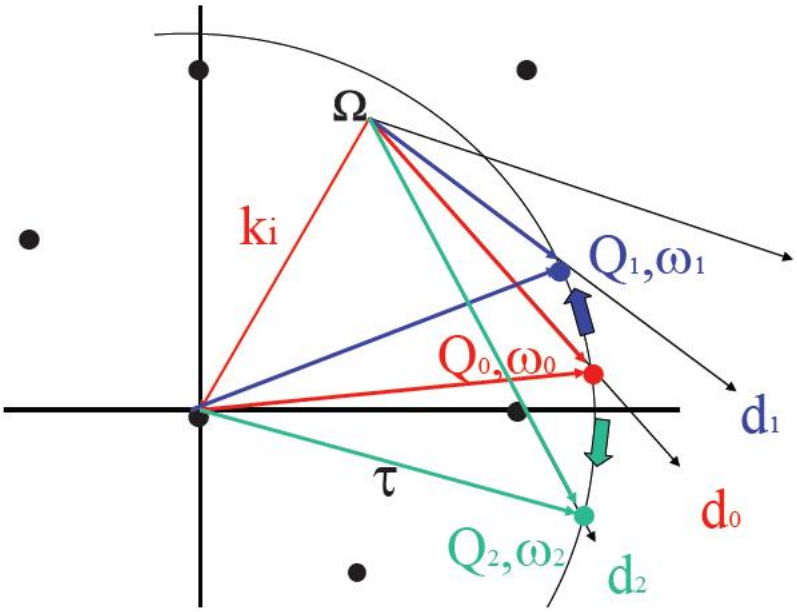


FIG. A.13: Scan en énergie à Q constant en TdV.

Tout le plan (E, Q) n'est malheureusement pas accessible, puisque le neutron ne peut perdre plus d'énergie qu'il n'en a au départ. De plus, on a les relations suivantes : $\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2(k_i^2 - k_f^2)}{2m_n}$, $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ et la relation géométrique issue de la figure A.11

$$Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2|k_i||k_f|cos2\theta,$$

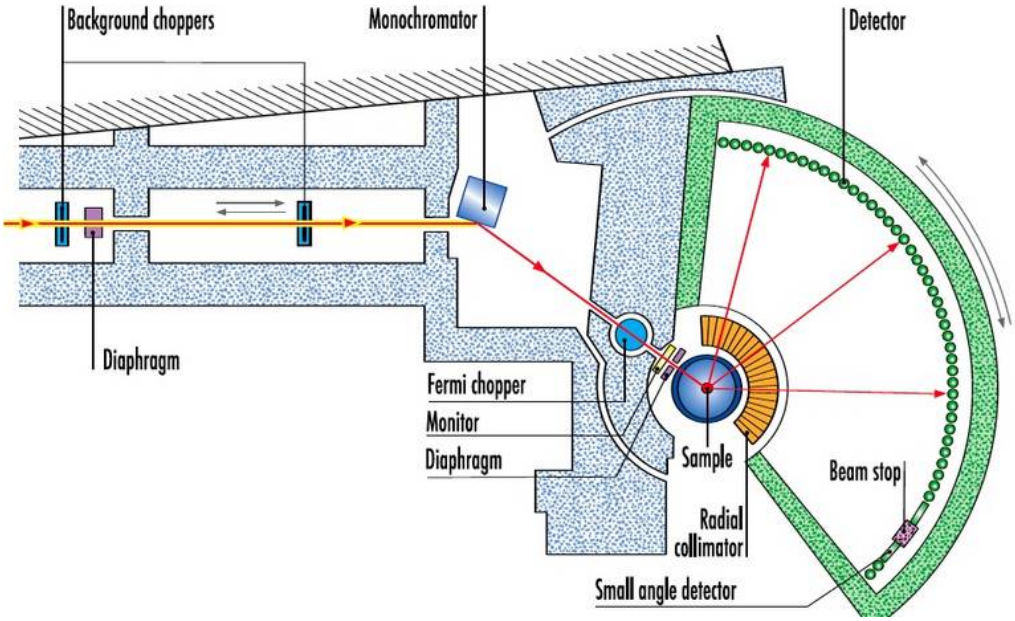
ce qui nous amène à :

$$\boxed{\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = 2E_i - \hbar\omega - 2cos\theta\sqrt{E_i(E_i - \hbar\omega)},} \tag{A.17}$$

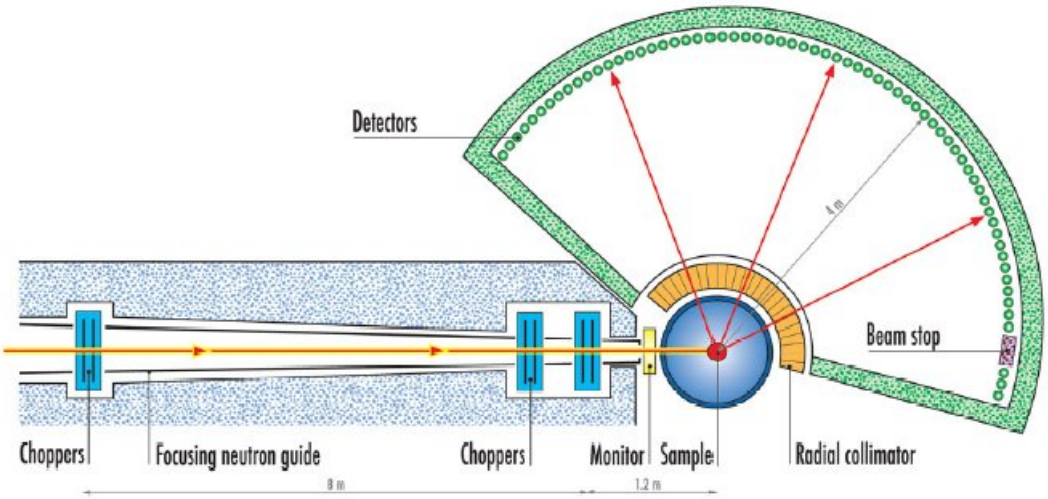
où E_i est une contante, et θ est considéré comme un paramètre. L'illustration géométrique de cette formule est représentée pour différents θ sur la figure A.15. Le spectromètre à TdV est donc un outil de choix pour explorer de larges sections de l'espace (E, Q), c'est à dire quand on ne sait pas où se trouve exactement la physique recherchée, ou si elle est diffuse.

Le spectromètre IN5 utilise un faisceau de neutrons froids (de 0.2 meV à 20 meV d'énergie incidente) permettant d'effectuer des scans en énergie correspondants à une énergie finale comprise entre $-\infty$ et $0.4E_i$ meV pour une résolution de $\frac{\Delta E}{E_i} = 1\% - 3\%$. 852 détecteurs à ^{3}He constituent l'ensemble de détection et permettent de détecter les neutrons entre 14.5° et 132.5° (ainsi qu'une ouverture verticale de 11°). La spallation du faisceau et sa monochromatisation est effectuée à l'aide de choppers à disque tandis que l'échantillon est installé dans un cryostat orange permettant de refroidir classiquement jusqu'à 1.5 K.

Le spectromètre IN4 reçoit lui des neutrons thermiques (de 15 meV à 80 meV d'énergie incidente) permettent de mesurer des énergies finales inférieures à 0.8 E_i meV pour une résolution de 3 à 6 %. Le détecteur couvre un angle de 120° grâce à ses tubes d'^{3}He, tandis que la monochromatisation est assurée par un monocristal courbe (au choix), et les pulses sont créés par un chopper de Fermi. IN4 possède ainsi une plus grande gamme d'énergie accessible en perte d'énergie du neutron, mais une moins bonne résolution.



(a) IN4 - TdV à neutrons thermiques.



(b) IN5 - TdV à neutrons froids.

FIG. A.14: Représentation schématique des spectromètres à temps de vol.

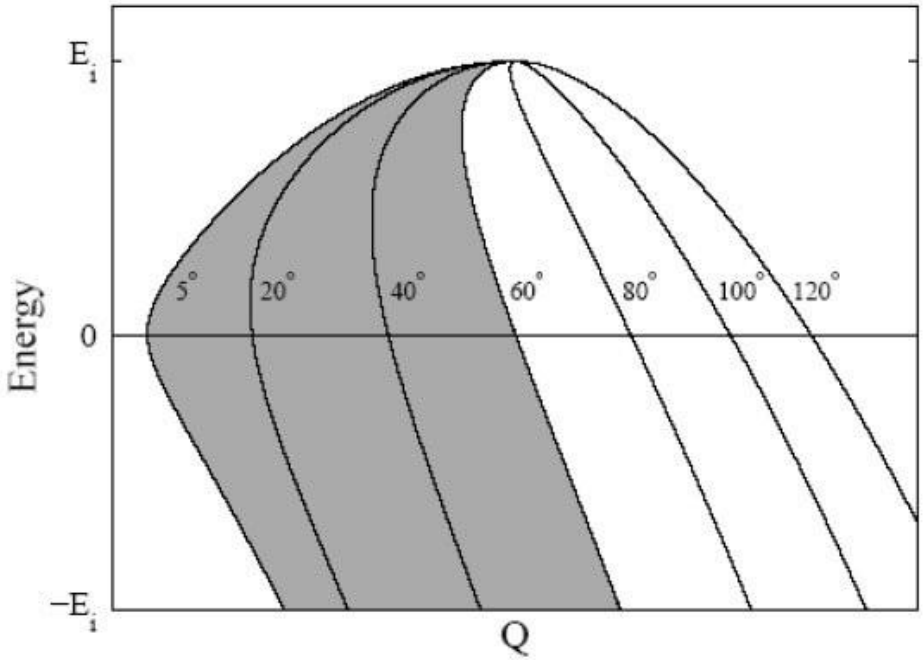


FIG. A.15: Diagramme énergie-vecteur de diffusion accessible par la géométrie directe du TdV.

Spectromètre trois axes : 4F1

Le spectromètre trois-axes, ou Three Axis Spectrometer (TAS), permet d'explorer l'espace $(\vec{Q}, \omega)$, donc à partir d'un échantillon monocristallin. C'est un outil de choix quand on sait ce que l'on veut mesurer et où le mesurer, ou s'il s'agit d'un phénomène très localisé (en énergie ou dans l'espace réciproque).

Ce type d'instrument permet de faire varier $\vec{k}_i$ (grâce au monochromateur pour le module, et en tournant l'échantillon pour la direction[3]) et $\vec{k}_f$ (grâce à l'analyseur pour le module, et à la rotation de l'analyseur autour de l'échantillon pour la direction).

Cette technique permet de réaliser des scans en énergie à $\vec{Q}$ constant, ou bien en $\vec{Q}$ à énergie constante. Pour cela, on travaille soit à $|\vec{k}_i|$ constant, soit à $|\vec{k}_f|$ constant. Par exemple pour un scan en énergie, à $|\vec{k}_i|$ constant, il suffit de faire varier $\vec{k}_f$ pour modifier l'énergie et donc mesurer de l'inélastique, tout en restant au même $\vec{Q}$ en adaptant les directions de $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$. Il en est de même à $|\vec{k}_f|$ constant (voir figure A.17). Pour des scans en $\vec{Q}$, on fixe le transfert d'énergie grâce à $|\vec{k}_i|$ et $|\vec{k}_f|$ et on fait varier $\vec{Q}$ en modifiant leur direction (et leur module, mais en respectant $\hbar^2(k_i^2 - k_f^2)$ constant).

4F1 possède deux monochromateurs en graphite pyrolytique autorisant une gamme de longueurs d'onde comprises entre 1.8 Ået 6 Å. L'analyseur est lui aussi en graphite pyrolytique et le détecteur fonctionne à l'^{3}He. Le cryostat permet à l'échantillon d'être thermalisé à des températures comprises entre 1.5 K et 300 K. Tous ces éléments sont montés sur coussin d'air pour pouvoir être déplacés sans à-coups.

[3] La direction de $\vec{k}_i$ change dans le repère de l'échantillon.

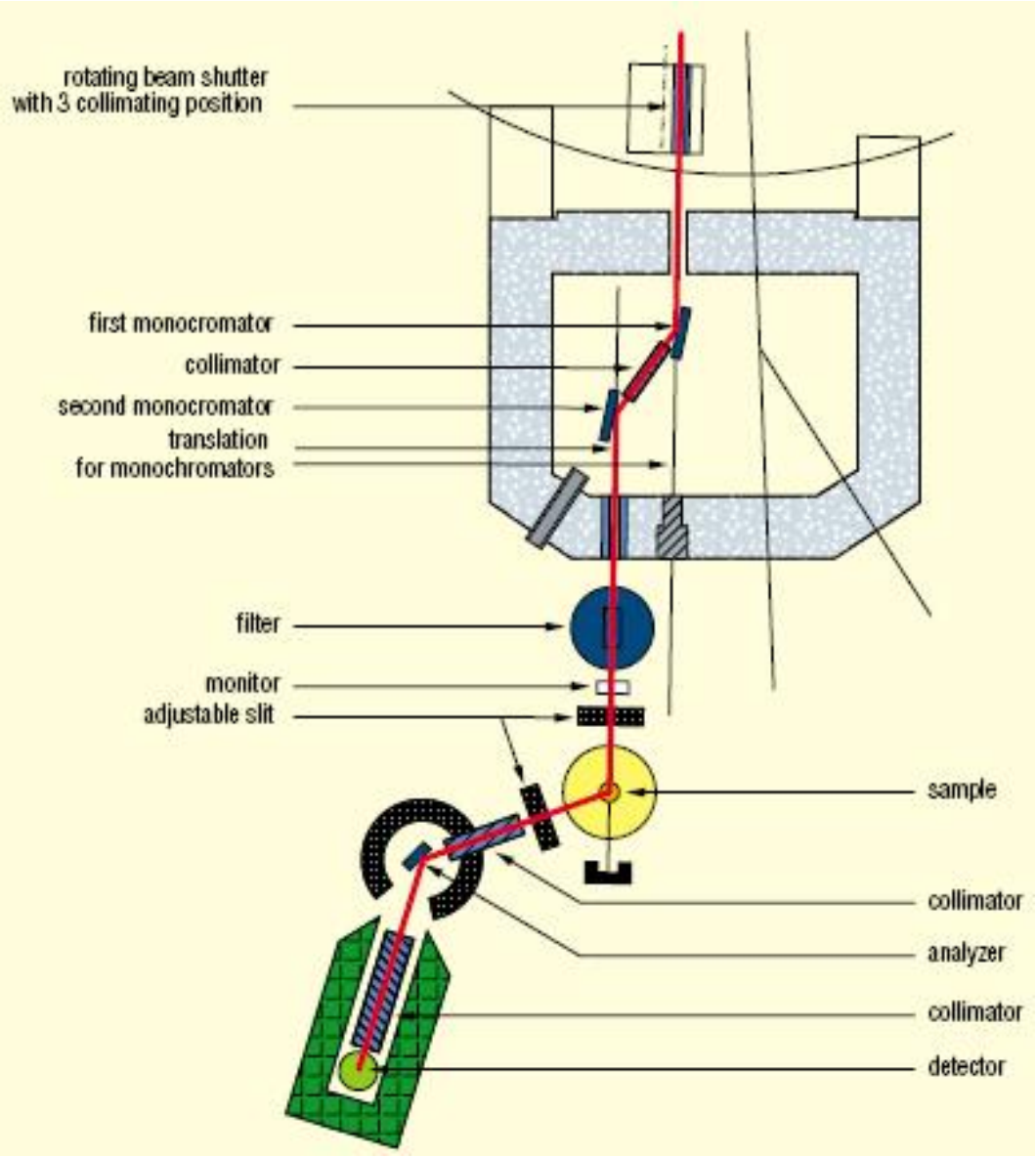


FIG. A.16: Schéma du spectromètre 3-axes 4F1 au LLB.

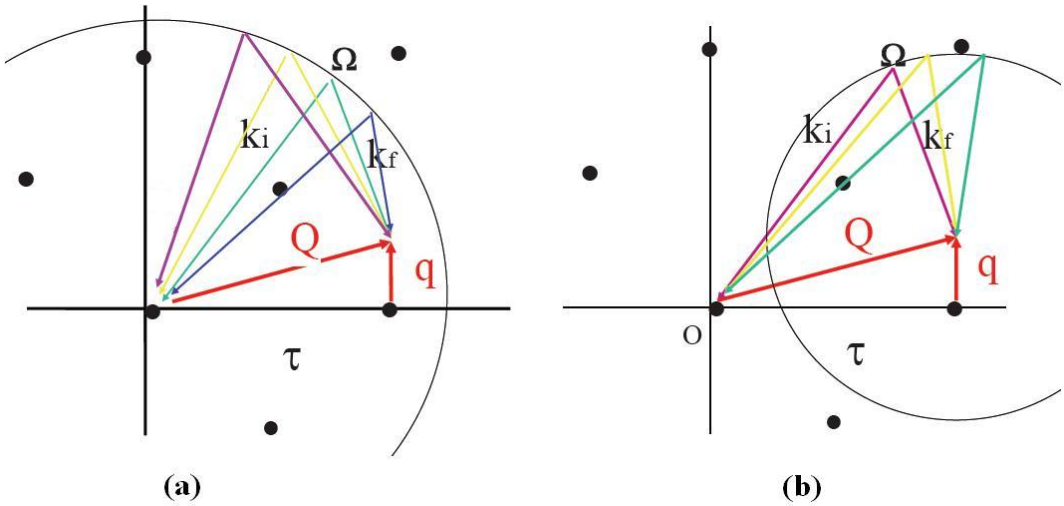


FIG. A.17: Scans en énergie sur spectromètre 3-axes, à Q constant et : (a) k_i constant. (b) k_f constant.

A.2.5 Diffusion des neutrons polarisés

Quelques rappels sur les neutrons polarisés

Un faisceau de neutrons, polarisé ou non, interagit avec l'échantillon dont les composantes magnétiques peuvent modifier cette polarisation ou la proportion de spins neutroniques $|+>$ et $|->$. En tenant compte de l'état de spin du neutron σ, le potentiel d'interaction total entre le système et le neutron s'écrit (Blume, 1963) :

$$\left\langle \vec{k}_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i \right\rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n}(N + \vec{T}.\vec{\sigma} + \vec{M}_\perp.\vec{\sigma}) \tag{A.18}$$

Dans cette expression, la contribution nucléaire est donnée par les deux premiers termes, le dernier représentant la contribution magnétique (Squires, 1978).

La section efficace prenant en compte l'interaction nucléaire, l'interaction avec les spins nucléaires et l'interaction magnétique s'écrit alors :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E_f}\right)_{\sigma\lambda\to\sigma'\lambda'} = \frac{k_f}{k_i} \mid \langle \sigma'\lambda' \mid (N + \vec{T}.\vec{\sigma} + \vec{M}_\perp.\vec{\sigma}) \mid \sigma\lambda \rangle \mid^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \tag{A.19}$$

En développant cette expression, on aboutit à une formule de la section efficace, et par extension de la polarisation finale, comprenant un terme purement nucléaire, un terme purement spin nucléaire, un terme purement magnétique, des termes d'interférences nucléaire-magnétique et un terme chiral (produit vectoriel de termes magnétiques). Leur formulation est assez lourde, on laissera donc le soin au lecteur curieux de consulter leurs expressions complètes dans la thèse de Cyrille Boullier (2005).

Afin de décrire complètement le processus de polarisation, on définit la matrice de polarisation, de termes P_{ij}, avec $i, j = x, y, z$, où x est la direction parallèle au vecteur de diffusion $\vec{Q}$, y est défini dans le plan de diffusion perpendiculairement à $\vec{Q}$ et z est la coordonnée selon le troisième axe qui est en général l'axe vertical. i correspond à la direction de la polarisation incidente et j à la direction de la polarisation finale. La matrice de polarisation contient donc neuf termes qui decrivent parfaitement l'état de polarisation initial et final des neutrons.

Les différents P_{ij} peuvent être exprimés à l'aide (S.V.Maleyev, 1995) :
-d'un terme purement nucléaire, le facteur de structure σ_N

-de termes purement magnétiques σ_M^y et σ_M^z, facteurs de structure magnétique associés aux composantes magnétiques le long des axes $\vec{y}$ et $\vec{z}$
-d'un terme croisé magnétique M_{yz} couplant les composantes magnétiques selon y et z
-d'un terme chiral M_{ch}
-et de termes d'interférence nucléaire-magnétique R_y, R_z (parties symétriques des termes), I_y et I_z (parties anti-symétriques des termes).

Encore une fois on ne développera pas l'expression de ces différents termes qui dépendent des contributions citées au début du paragraphe, seule nous intéresse leur signification dans le cadre d'une introduction à la polarisation. Au final, les différentes expressions des termes de la matrices de polarisation sont :

$$P_{xx} = \frac{M_{ch} + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$$

$$P_{xy} = \frac{R_y - I_z P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$$

$$P_{xz} = \frac{R_z + I_y P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$$

$$P_{yx} = \frac{M_{ch} + I_z P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$$

$$P_{yy} = \frac{R_y + P_0(\sigma_N + \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$$

$$P_{yz} = \frac{R_z + P_0 M_{yz}}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$$

$$P_{zx} = \frac{M_{ch} - I_y P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$$

$$P_{zy} = \frac{R_y + P_0 M_{yz}}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$$

$$P_{zz} = \frac{R_z + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y + \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$$

On voit bien que l'obtention de tous ces termes permet de remonter aux différentes contributions, notamment magnétiques, du système. Lors de la diffusion de neutrons non polarisés, il arrive que les contributions se superposent et il est alors difficile de remonter aux informations pertinentes. Avec les neutrons polarisés, c'est possible. On remarquera aussi que selon l'information souhaitée, l'obtention de tous les termes n'est pas forcément indispensable.

Écho de spin du neutron : IN11c

Le principe de cette technique est le suivant : un faisceau monochromatique est polarisé selon une direction particulière (z par exemple), puis soumis à un champ magnétique B_0 selon la direction de propagation des neutrons (donc perpendiculairement à la polarisation des neutrons), sur une distance L_0. Les neutrons vont précesser autour de la direction du champ magnétique d'un angle ϕ. Puis la polarisation des neutrons est subitement renversée par un π-flipper, inversant la précession de Larmor (c'est en fait une inversion du temps) avant de subir un champ B_1 sur une distance L_1. Si $B_0 L_0 = B_1 L_1$, alors les neutrons sortent de la deuxième bobine en phase (ϕ = 0 pour tous les neutrons) si leur vitesse n'a pas été modifiée par l'échantillon, c'est à dire si la diffusion est élastique. À noter que même si le faisceau n'est pas parfaitement monochromatique, on retrouve la même distribution de vitesses à la

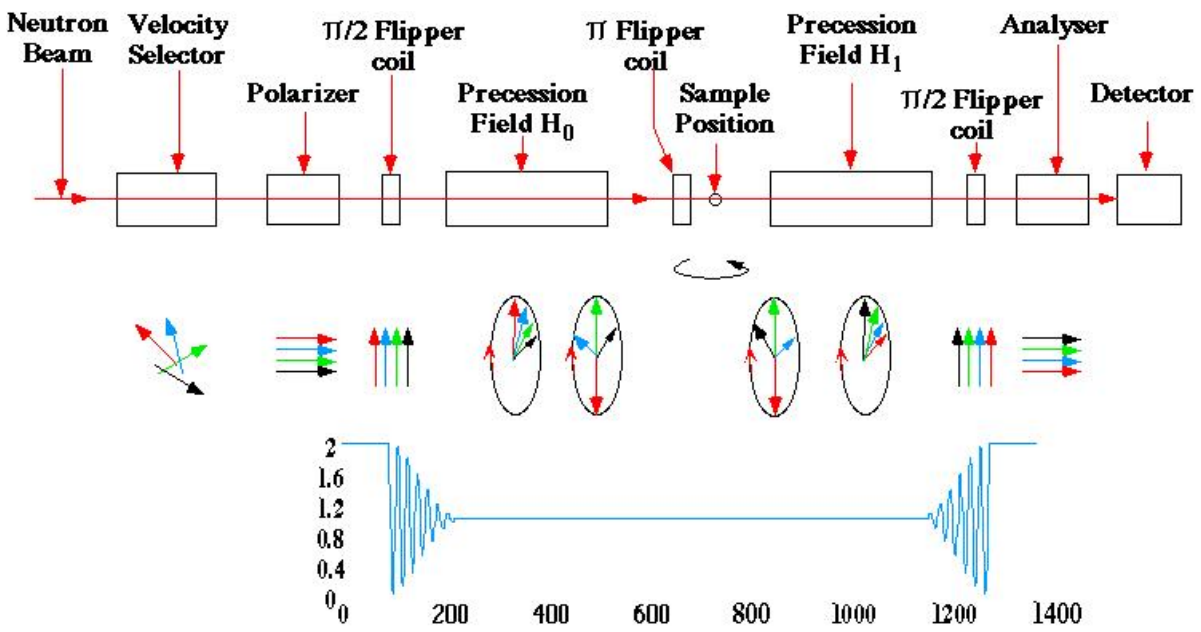


FIG. A.18: Principe de la spectrométrie écho de spin des neutrons.

sortie qu'à l'entrée. Et plus le nombre de précessions sera grand et meilleure sera la résolution, même si le faisceau est mal monochromatisé.

Dans le cas de la diffusion inélastique, la vitesse du neutron change après diffusion sur l'échantillon, et donc le nombre de précessions après l'échantillon n'est pas le même qu'avant. La différence est de :

$$\phi_L = \gamma_n(\frac{B_0 L_0}{v_0} - \frac{B_1 L_1}{v_1}),$$

où γ_n = 1.833 10^8 rad/s/T. L'énergie de transfert s'exprime comme :

$$\hbar\omega = \frac{1}{2}m(v_1^2 - v_0^2).$$

Or pour de faibles transferts d'énergie, dans la limite quasi-élastique, on a $\hbar\omega = mv_0 dv_0$ et $v_1 = v_0 + dv_0 = v_0 + \frac{\hbar\omega}{mv_0}$. Soit une précession :

$$\phi_L = \frac{\gamma_n B_0 L_0}{v_0} - \frac{\gamma_n B_1 L_1}{v_0 + \frac{\hbar\omega}{mv_0}} = \frac{\gamma_n(B_0 L_0 - B_1 L_1)}{v_0} + \frac{\gamma_n B_1 L_1 \hbar\omega}{mv_0^3}.$$

Comme on l'a vu, le premier terme est nul pour un écho de spin élastique optimisé :

$$\phi_L = \frac{\gamma_n B_1 L_1 \hbar\omega}{mv_0^3} = t_F\omega,$$

où t_F est appelé le temps de Fourier. La polarisation finale est donc $P_{NSE} = P_S \langle cos\phi_L \rangle = P_S \langle cos(\omega t_F) \rangle$, avec P_S incluant tout éventuel effet de polarisation dû à la diffusion élastique. La probabilité de diffuser une énergie ω avec un vecteur diffusion $\vec{Q}$ est donnée par le facteur $S(\vec{Q}, \omega)$, d'où :

$$\langle cos(\omega t_F) \rangle = \frac{\int S(\vec{Q}, \omega) cos(\omega t_F) d\omega}{\int S(\vec{Q}, \omega) d\omega}.$$

On reconnait la transformée de Fourier dans l'espace des énergies de $S(\vec{Q},\omega)$, qui correspond à $I(\vec{Q},t)$, fonction intermédiaire A.11.

$$P_{NSE} = P_S \frac{I(\vec{Q},t)}{I(\vec{Q},0)} \tag{A.20}$$

La technique de spectroscopie par écho de spin du neutron permet donc de mesurer la TF dans l'espace de la fonction de corrélation de la densité de particule ($S(\vec{Q},\omega)$ correspondant à la double TF dans le temps et l'espace de la fonction de corrélation de la densité de particule).

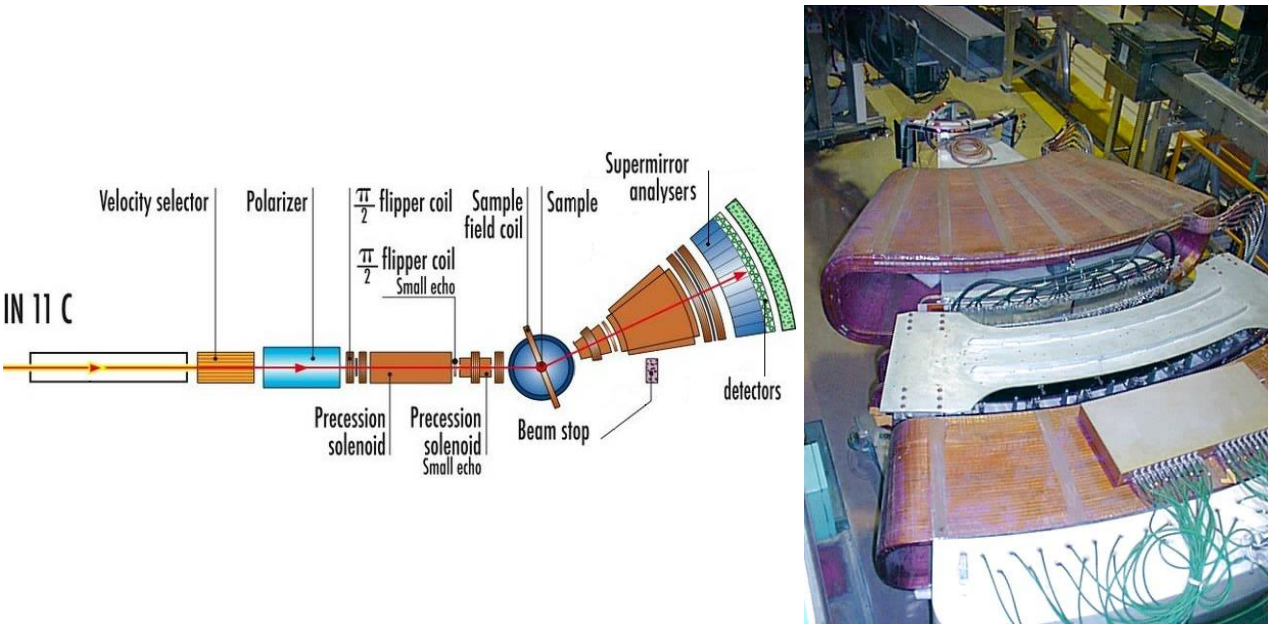


FIG. A.19: Schéma du spectromètre à écho de spin muni de multi-détecteur IN11C (à gauche). À droite, une photo du multi-détecteur en question.

Les longueurs d'onde accessibles sur IN11 varient de 3.8 Å jusqu'à 12 Å. Le champ magnétique appliqué dans les solénoïdes peut atteindre 0.15 T sur une longueur de 2 m. Des super-mirroirs permettent de polariser (FeAg) le faisceau à 99 % le long de la direction de propagation des neutrons et de l'analyser (CoTi). La polarisation perpendiculaire à cette direction (indispensable pour pouvoir précesser par la suite) est assurée par des $\pi/2$-flippers. Un π-flipper assure l'inversion du temps entre les deux bobines. Sur IN11C, les neutrons sont détectés par un multi-détecteur composé de 41 détecteurs présentant une ouverture angulaire de 30°, et pouvant être déplacés afin de couvrir un fenêtre allant de 5° à 115°.

Spectromètre trois axes à neutrons polarisés : IN22

Le principe du spectromètre est le même que celui de n'importe quel 3-axes, mais ici on a la possibilité d'utiliser des neutrons polarisés. Pour pouvoir découpler totalement la polarisation incidente et finale, on utilise le dispositif d'analyse appelé CRYOPAD (Tasset *et al.*, 1988; Tasset, 1989), qui autorise une analyse de polarisation sphérique pour remonter aux trois composantes du vecteur polarisation. Ce découplage est réalisé grâce à des écrans Meissner isolant des zones de champs définis de rotation contrôlée des polarisations des neutrons et une zone échantillon où le champ magnétique est nul. En conséquence, on peut définir la direction de la polarisation du faisceau incident et la direction d'analyse de la polarisation du faisceau diffusé de façon indépendante.

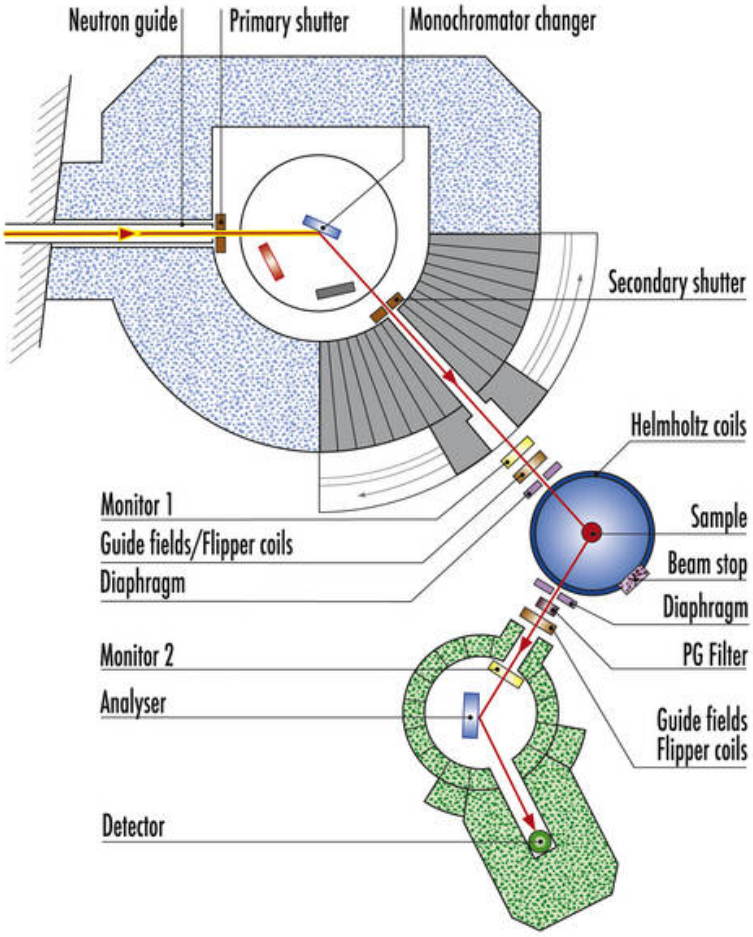


FIG. A.20: Schéma du spectromètre 3-axes à neutrons polarisés IN22 à l'ILL.

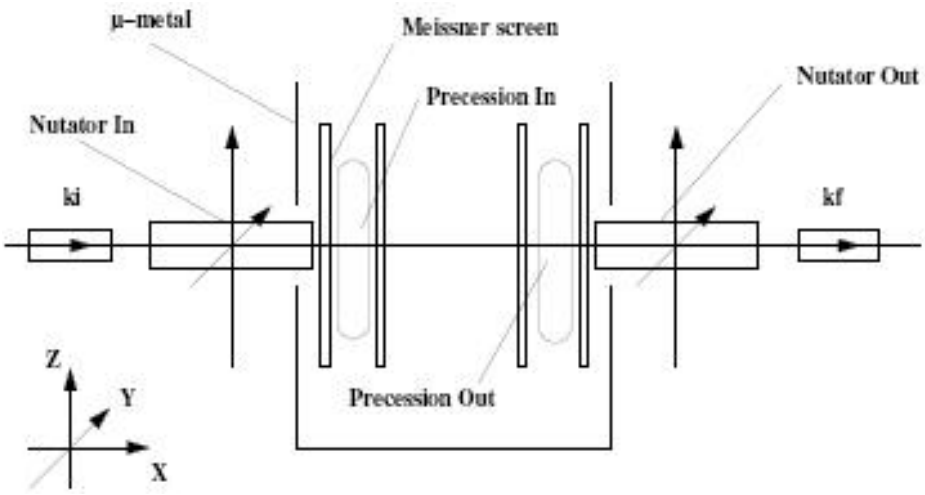


FIG. A.21: Schéma du système d'analyse de polarisation sphérique CRYOPAD, vu de profil.

Les choix des directions de polarisation sont définis d'une part avec des nutateurs munis de bobines horizontales pouvant tourner autour de l'axe de propagation des neutrons (pour polariser les neutrons dans le plan des écrans Meissner, voir figure A.21), et d'autre part de bobines de précession pour gérer la troisième composante de la polarisation. Ces systèmes permettent de déterminer la direction de polarisation, mais pour définir l'état de polarisation $|+>$ ou $|->$, on utilise des cristaux d'Heusler.

A.3 Magnétométrie

Cette partie regroupe les différentes techniques de mesures de l'aimantation disponibles à l'Institut Néel et utilisées dans le cadre de cette thèse.

A.3.1 Méthode d'extraction

Le principe de la méthode d'extraction axiale est la détection de la variation de flux induite par le mouvement d'extraction de l'échantillon magnétique au sein de bobines de détection anti-Helmotz (montées en série-opposition, pour minimiser l'effet des champs parasites). La variation de flux est donc produite par le déplacement, créé par un piston pneumatique, de l'échantillon selon l'axe des deux bobines. Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure A.22. La mesure de l'aimantation est obtenue par intégration de la tension (en fait la force électromotrice $f = -\frac{d\Phi}{dt}$) apparaissant aux bornes du bobinage de mesure, lorsque l'échantillon se déplace du centre de la première bobine au centre de la seconde. La variation du flux magnétique est reliée à la grandeur physique à mesurer par la relation de réciprocité :

$$\delta\Phi = \frac{1}{\mu_0}\int_V \frac{\mathrm{B}}{I}\mathrm{M}dv,$$

avec B le champ magnétique induit par le courant I parcourant les bobines de détection, et M l'aimantation de l'échantillon en A/m, soit le moment magnétique (en A.m^2) par unité de volume. Les deux magnétomètres de ce type disponibles à l'Institut Néel (BS1 et BS2) ont une sensibilité de 10^{-7} A.m^2.

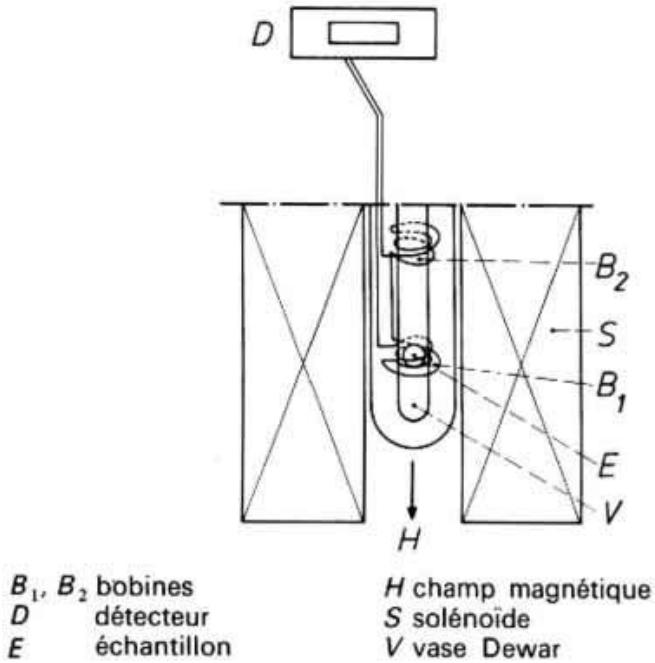


FIG. A.22: Schéma du montage expérimental de mesure d'aimantation par extraction axiale

Mesures basse température

Le système d'extraction BS2 est pourvu d'une bobine supraconductrice permettant d'appliquer à l'échantillon des champs magnétiques verticaux (donc selon l'axe des bobines de détection-axe d'extraction) atteignant 11 Teslas. Le magnétomètre est installé dans un crysostat rempli d'hélium liquide et est muni d'un insert à variation thermique, aussi appelé anticryostat, plongé dans le bain d'hélium à 4.2 K. L'échantillon est thermalisé par un flux d'hélium gazeux obtenu par détente Joule-Thomson lors du passage de l'hélium liquide dans un capillaire. Ce système permet d'atteindre la température de 1.6 K. Un échangeur thermique muni d'un enroulement chauffant permet à l'hélium gazeux de thermaliser l'échantillon jusqu'à 300 K.

Mesures haute température

Le magnétomètre BS1 permet d'atteindre la température de 850 K, grâce à un autre type d'insert utilisant une circulation d'alcool liquide dans une chemise intermédiaire. Par contre, la bobine supraconductrice utilisée avec ce magnétomètre ne permet de créer un champ magnétique que de 7 Teslas au maximum.

On a donc la possibilité de mesurer l'aimantation de l'échantillon, soit en fonction de la température (à champ fixé), soit en fonction du champ (courbes d'aimantation à température fixée), dans des domaines de champ de 0 T à 11 T pour des températures entre 1.6 K et 300 K, et 0 T à 7 T pour des températures entre 1.6 K et 850 K. De ces mesures, on peut aussi déduire la susceptibilité statique magnétique définie comme la limite en champs faibles du rapport entre l'aimantation et le champ appliqué :

$$\boxed{\chi = \left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \mathrm{H}}\right)_{H\to 0} \approx \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{H}}.} \tag{A.21}$$

Mesures d'aimantation vectorielle

Une canne de mesure mise au point à l'Institut, munie d'un système de rotation autour d'un axe horizontal y, autorise des mesures d'aimantation vectorielle (voir figure A.23). Pour être en mesure d'extraire les trois composantes de l'aimantation, trois jeux de bobines de détection orthogonaux situés selon les trois axes : z (parallèle à l'axe du champ magnétique appliqué), y (axe de rotation) et x (perpendiculaire à y et z), sont installés à l'intérieur du crysostat du magnétomètre BS1 (Dufeu *et al.*, 2000). La méthode de mesure reste celle de l'extraction le long de l'axe des bobines supraconductrices créant le champ magnétique. La géométrie particulière du cryostat implique que les bobines de détection situées dans le plan (x,y) perdent un peu en sensibilité (5.10^{-7} A.m^2). Dans ce cas, le magnétomètre BS1 peut être utilisé avec le même type d'insert que le magnétomètre BS2, et donc permet aussi d'effectuer des mesures à basse température. Évidemment, l'obtention des composantes M_x, M_y, M_z de l'aimantation ne peut intervenir que dans le cas d'un échantillon monocristallin.

A.3.2 Mesures haute sensibilité : SQUID DC

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) utilisé provient du commerce (SQUID DC Quantum Design). Il permet de mesurer directement des flux magnétiques et donc des aimantations, grâce à deux bobines montées en série-opposition couplées à un SQUID DC (voir figure A.24). Il s'agit d'un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions Josephson, aux bornes duquel on mesure la tension, proportionnelle au courant critique qui y circule. Or la particularité du SQUID est que le courant critique est une fonction périodique du flux à l'intérieur de la boucle. En d'autres termes, le courant critique est maximal lorsque le flux externe (dont on extrait l'aimantation de l'échantillon, cf. l'équation A.3.1) est un multiple du quantum de flux $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$. Ce système est donc sensible à un quantum de flux, ce qui en fait l'un des instruments utilisés en Physique ayant la meilleure résolution (10^{-12} A.m^2). Deux modes de mesures existent : l'extraction classique de l'échantillon entre les deux anneaux de détection (mode DC, semblable aux meures sur BS1 et BS2), et une

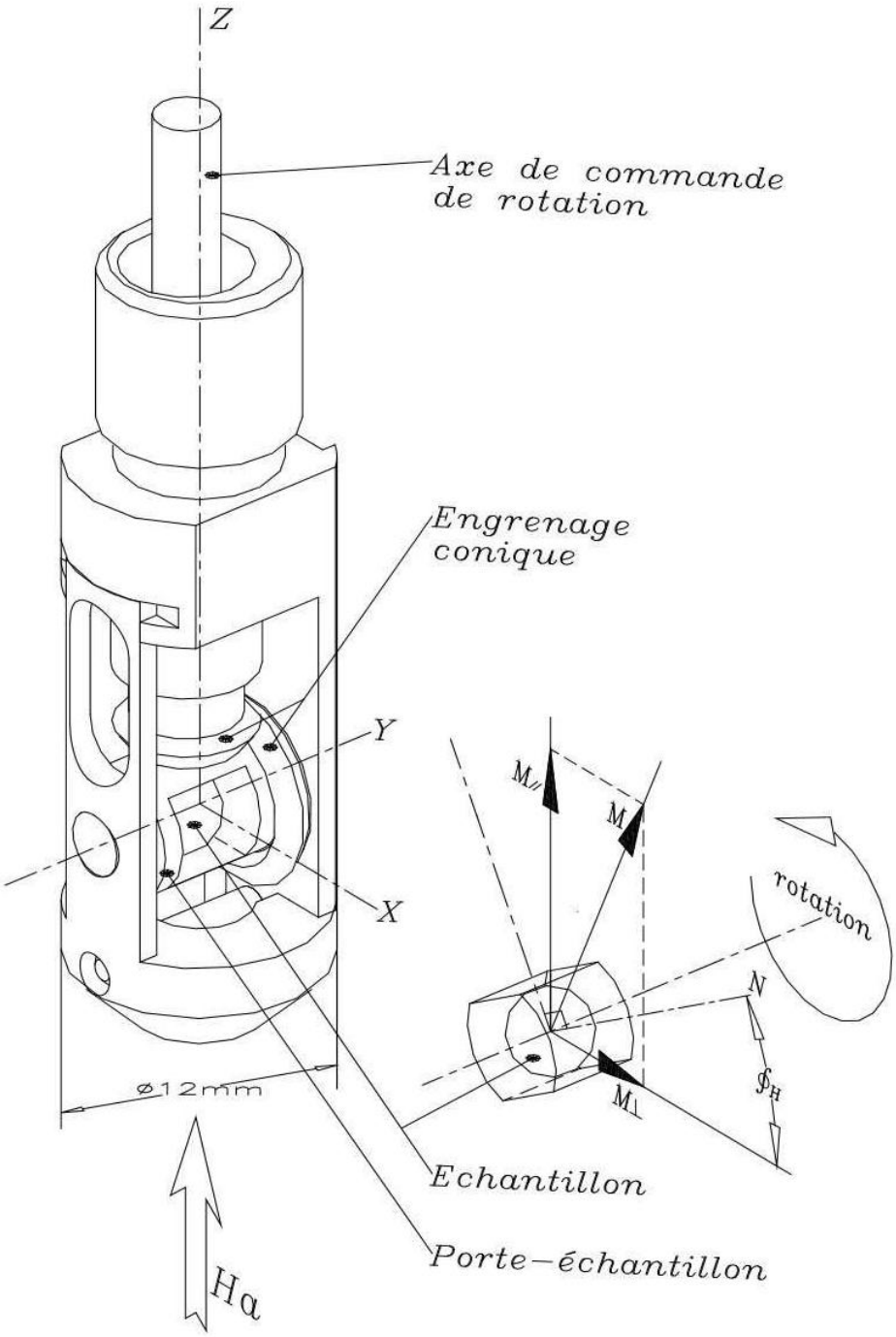


FIG. A.23: Porte-échantillon de la canne de mesure avec rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal y, sous un champ magnétique selon l'axe z.

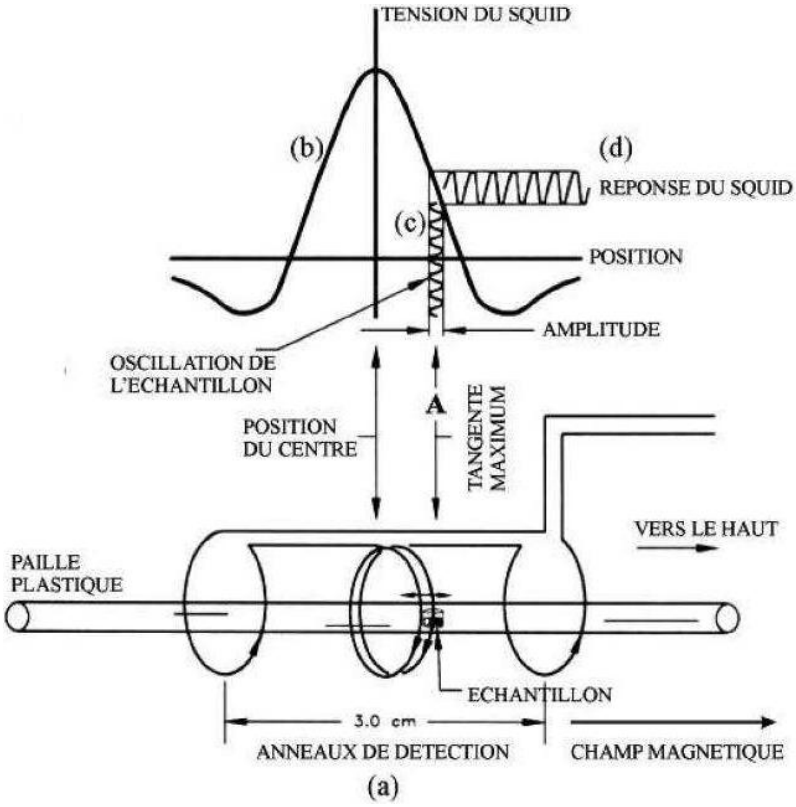


FIG. A.24: Schéma de principe de la mesure avec magnétomètre à SQUID DC : (a) bobines de détection en série-opposition ; (b) courbe de réponse de la tension mesurée aux bornes du SQUID DC (non représenté) en fonction de la position de l'échantillon ; (c) oscillation de l'échantillon en mode RSO ; (d) variation induite de la tension du SQUID.

oscillation rapide autour d'une position déterminée par la calibration, où la tension mesurée est la plus sensible au déplacement de l'échantillon (tangente de la courbe tension=f(position) maximale, voir figure A.24). C'est le mode Reciprocating Sample Option (RSO). L'appareil commercial de l'Institut Néel permet d'appliquer un champ magnétique maximal de 5 Teslas, sur un domaine de températures variant entre 1.9 K et 400 K.

A.3.3 Mesures sous haut champ magnétique

Nous avons aussi eu l'opportunité d'effectuer des mesures d'aimantation dans la bobine M6 au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI) à Grenoble. Le principe de mesure est le même que celui des magnétomètres de l'Institut Néel, à la différence près que le champ magnétique appliqué n'est pas produit par des bobines supraconductrices, mais par une bobine résistive à base de cuivre, de type Bitter, d'une puissance statique de 12 MW pour un champ magnétique continu maximal de 24 T. Cet instrument permet d'accéder à un domaine de températures comprises entre 2 et 300 K.

A.4 Mesure de chaleur spécifique

A.4.1 Introduction

La chaleur spécifique C représente la capacité d'un corps à emmagasiner de la chaleur δQ lorsque la température de ce corps δT augmente. Les excitations du système jouent le rôle de stockage de l'énergie thermique. Microscopiquement, plus il y a d'excitations accessibles lorsque le système subit une variation δT de température, plus sa chaleur spécifique sera grande :

$$C_P = lim_{dT \to 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P .$$

Dans le cadre de cette thèse, les matériaux étudiés étant solides, on peut négliger leur compressibilité, et donc assimiler la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_P = C_V = lim_{dT \to 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V .$$

A.4.2 Méthode de relaxation

La méthode de mesure par relaxation consiste à chauffer l'échantillon pendant un temps fini (pulse de chaleur) avec une puissance P connue, et à mesurer la décroissance temporelle de sa température lorsque la chaleur relaxe de l'échantillon vers un bain thermique à température T_B à travers une fuite thermique de conductance κ_B. Avant chaque mesure, l'échantillon est en équilibre thermique avec le bain. Le temps de relaxation τ_B est lié à la chaleur spécifique et à la fuite thermique par l'équation différentielle suivante :

$$\boxed{C_V . \frac{dT}{dt} = \kappa_B . (T - T_B),} \tag{A.22}$$

d'où l'on tire la relation :

$$\boxed{\tau_B = \frac{C_V}{\kappa_B},} \tag{A.23}$$

qui nous permet de déduire la chaleur spécifique de l'échantillon à une température donnée. En effet, τ_B est la grandeur obtenue par la mesure, et κ_B est en première approximation indépendant de l'échantillon (c'est en fait la conductance entre le bain thermique et le porte-échantillon, que l'on considère en équilibre avec l'échantillon).

A.4.3 Appareil de mesure PPMS

L'appareil utilisé pour les mesures de chaleur spécifique de nos échantillons est un PPMS ("Physical Property Measurement System", appareil commercial de Quantum Design) du CEA Grenoble, où les mesures on été effectuées avec l'aide de Frédéric Bourdarot. Ce PPMS donne accès à une mesure rapide de la chaleur spécifique entre 400 mK et 300 K. Il utilise la méthode par relaxation décrite ci-dessus : l'échantillon est collé avec de la graisse thermique à un porte-échantillon (plateforme de saphir) et un créneau de chaleur est envoyé sur l'ensemble. La relaxation de la température est mesurée par un thermomètre évaporé sur le porte-échantillon. La chaleur spécifique du porte-échantillon (mesurée en l'absence d'échantillon) est soustraite à l'ensemble, typiquement 11 mJ/K à 300 K, 1.6 μJ/K à 7 K et 15 nJ/K à 1 K. La conductance thermique entre l'échantillon et la plateforme est supposée suffisamment grande pour que les deux soient considérés en équilibre thermique (en fait l'équilibre s'établit suffisamment rapidement pour que le temps de relaxation mesuré ne soit qu'une contribution de la fuite porte-échantillon - bain thermique). La porte-échantillon est relié au système extérieur (le bain thermique) par des fils permettant le contact thermique κ_B entre les deux et le contact électrique nécessaire au chauffage et à la mesure de la température.

A.5 Spectroscopie d'absorption Mössbauer

A.5.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer

Le Mössbauer est une technique de spectroscopie d'absorption résonante qui sert à sonder les niveaux d'énergie nucléaires d'un atome Wertheim (1964). Pour cela, on utilise une source de rayonnements γ dont la gamme d'énergie correspond à l'ordre de grandeur des niveaux à sonder ($\approx$ 10 keV). La source émet à une énergie fixée E_0, le balayage s'effectuant de manière mécanique, en imprimant un mouvement à la source (effet Doppler). La vitesse de cette dernière est une fonction périodique et proportionnelle au temps. L'énergie résultante des rayonnements atteignant l'échantillon est donnée par la relation[4] $E_\gamma = E_0.(1 + \frac{v}{c})$. L'échantillon à mesurer sert d'absorbeur : les rayons γ ayant l'énergie exacte d'une transition entre deux niveaux nucleaires vont exciter le noyau et n'atteindront donc pas le détecteur. La détection s'effectue par l'intermédiaire d'un gaz rare excité par les rayons γ et qui se désexcite en émettant des électrons qui sont ensuite comptés. Le détecteur comporte 512 canaux, chacun comptant un certain temps (625 μs), le total coïncidant avec la période d'oscillation de la source (320 ms $\Leftrightarrow$ 3.125 Hz). Chaque canal correspond donc à une vitesse, ou une énergie. On obtient donc au final un spectre d'absorption résonante de l'échantillon. La largeur instrumentale du ou des pics d'absorption est due à la largeur intrinsèque de l'émission[5] : $\Gamma \propto \frac{\hbar}{\tau_{1/2}}$, avec $\tau_{1/2}$ la demi-période de vie de l'atome émetteur des rayons γ.

A.5.2 Interactions du noyau avec son environnement électronique et ionique

Trois différents types d'interaction du noyau avec son environnement sont observables sur des spectres d'absorption Mössbauer :

- l'interaction monopolaire électrique (déplacement isomèrique DI), ou effet de taille, est due au fait que le noyau et la densité de charges des électrons de la couche s ne sont pas ponctuels mais occupent un volume fini. Ceci a pour effet de créer un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui d'un noyau ponctuel. En conséquence, les niveaux nucléaires sont déplacés d'une constante, et comme le volume du noyau dans son état fondamental et excité n'est pas le même, l'énergie nécessaire pour passer du fondamental au premier excité est aussi augmentée d'une constante notée δ. Ce paramètre est extrèmement sensible à la valence de l'atome sondé, puisque la densité de charges des électrons s au noyau dépend de l'environnement électronique (par exemple l'effet d'écran augmente avec le nombre d'électrons sur la couche d, diminuant la densité de charges des électrons s au noyau, et augmentant le DI).

- l'interaction quadrupolaire électrique[6] ou effet de forme. Le moment quadrupolaire électrique, résultant de l'écart à la sphéricité de la distribution de charges, interagit avec le gradient du champ électrique (Electric Field Gradient EFG) créé par les charges extérieures au noyau. Toutes les couches pleines sont sphériques donc n'entrent pas en compte dans cet effet. Par contre, l'asymétrie du gradient du champ électrique, caractérisée par le tenseur des interactions électriques quadrupolaires, donne lieu à la dégénéréscence du niveau excité en introduisant un décalage en énergie de ΔE_Q.

- l'interaction hyperfine magnétique (effet Zeeman nucléaire), elle, résulte du couplage du moment de spin nucléaire avec le champ magnétique $\vec{H}$ (provenant du moment orbital et de spin des électrons non appariés, du réseau via les effets de champ cristallin, et de champs externes). Le Hamiltonien de l'interaction dipolaire hyperfine

[4] L'énergie de recul due à l'émission des rayons γ n'apparaît pas, dans la mesure où les atomes émetteurs sont fortement liés au cristal constituant la source. Il peut y avoir recul du cristal dans son ensemble mais la conservation de l'impulsion est assurée sans perte d'énergie apparente.

[5] C'est précisément l'émission sans recul qui permet de conserver la largeur naturelle de la transition.

[6] Le moment dipolaire électrique du noyau est lui nul.

magnétique s'écrit :

$$H = -\vec{\mu}.\vec{H} = -g\mu_N \vec{I}.\vec{H},$$

où μ_N est le magnéton de Bohr nucléaire, $\vec{\mu}$ le moment magnétique nucléaire et $\vec{I}$ le spin nucléaire. Ce Hamiltonien admet comme valeurs propres :

$$E_M = -g\mu_N H m_I,$$

où m_I est le nombre quantique représentant la composante z de $\vec{I}$ (m_I = I,I-1,...,-I). Le champ magnétique a donc pour effet de diviser le niveau nucléaire de spin I en (2I + 1) sous-états non dégénérés équidistants.

A.5.3 Application à la spectroscopie de ^{57}Fe

L'inconvénient de la spectroscopie Mössbauer est que la résonance est peu évidente à obtenir, car il faut que l'énergie des rayons γ produits par la source soit très proche de celle des niveaux à sonder (la variation en énergie induite par l'effet Doppler est très faible face à l'énergie des rayons γ). Ce que l'on observe en spectroscopie Mössbauer sont des interactions hyperfines. Heureusement, le ^{57}Fe est un isotope qui peut être étudié assez facilement, grâce à des sources au ^{57}Co. En effet, ce dernier est instable ($\tau_{1/2}$ = 270 jours) et se désexcite en peuplant le niveau fondamental et excité de ^{57}Fe par l'intermédiaire du deuxième niveau excité. Or le premier niveau excité aussi est instable ($\tau_{1/2}$ ≈100 ns) et émet donc à 14.4 keV et permet d'aller sonder les interactions hyperfines dans les noyaux de ^{57}Fe (isotope présent à 2.2 % dans le fer).

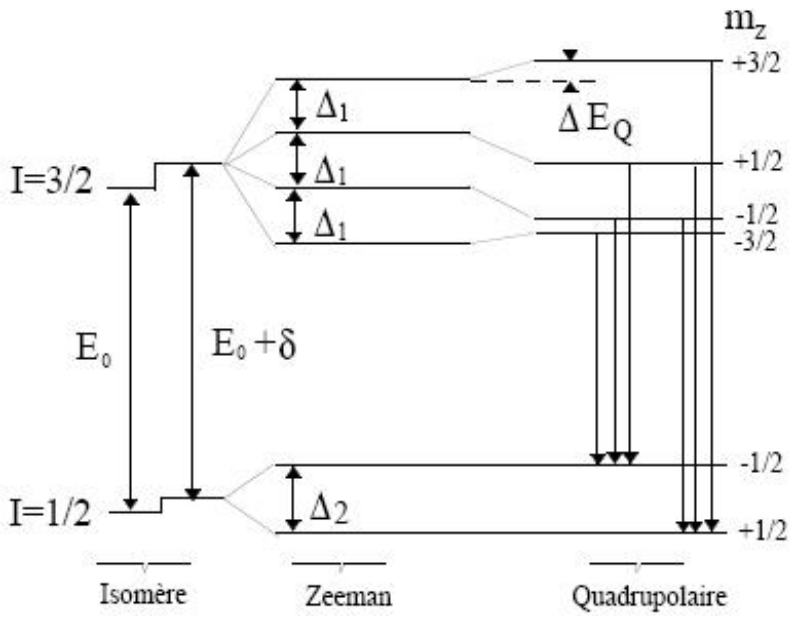


FIG. A.25: Schéma de dégénérescence du niveau fondamental et 1er excité du ^{57}Fe et spectre d'absorption correspondant, en présence : (a) d'un déplacement isomérique ; (b) d'interactions électriques quadrupolaires ; (c) d'interactions hyperfines magnétiques.

Pour éviter un splitting quadrupolaire dans la source, on fait bien attention à ce que l'environnement soit parfaitement cubique (donc pas d'asymmétrie). On évite aussi tout splitting magnétique en diluant les atomes de ^{57}Co dans une matrice cubique pour empêcher l'échange magnétique. Dans le cas du ^{57}Fe, la résolution d'émission est de l'ordre de 10^{-8} eV. Comparée à l'énergie des rayons γ de 14.4 keV, on se rend compte de la précision que l'on peut obtenir de ce genre de technique expérimentale, exactement de l'ordre de grandeur des interactions

hyperfines que l'on veut étudier. À noter aussi que cette résolution correspond à des vitesse très faibles ($\approx$ mm/s) facilement réalisables en pratique. Encore un point qui explique pourquoi la plupart des études de spectroscopie Mössbauer concernent les composés au ^{57}Fe.

Examinons les effets des interactions décrites dans le paragraphe précédent sur un noyau de ^{57}Fe. I = 1/2 correspond à l'état fondamental doublement dégénéré, et I = 3/2 correspond au premier niveau excité dégénéré 4 fois. Le DI ne fait que déplacer ces deux niveaux sans lever la dégénérescence (voir figure A.25(a)), tandis qu'une intéraction quadrupolaire électrique (par exemple induite par une distortion de l'environnement tetraédrique ou octaédrique du fer) lève une dégénérescence associée au premier niveau excité (et pas celle du fondamental). On se retrouve alors avec deux niveaux excités proches ($|m_I|$ = 1/2 et 3/2), et donc deux transitions possibles, donc deux pics séparés de ΔE_Q dans le spectre d'absorption (voir figure A.25(b)). Enfin la présence d'un champ extérieur, ou d'un moment magnétique ordonné, lève toutes les dégénérescences supplémentaires, donnant lieu à deux niveaux "fondamentaux" (+1/2, -1/2) et quatre niveaux excités (+3/2, +1/2, -1/2, -3/2). Seules six transitions sont possibles car deux sont interdites par les règles de transition (voir le spectre d'absorption caractéristique sur la figure A.25(c)).
Du nombre de pics, de leur espacement, de leur largeur, on peut déduire toutes sortes d'informations sur l'environnement et les propriétés électroniques et magnétiques du fer dans l'échantillon étudié.

A.6 Caractérisations électriques

A.6.1 Mesure de constante diélectrique

Principe de la mesure

Ce type de mesure n'était pas disponible à l'Institut Néel, nous avons donc décidé de mettre en place le montage expérimental le permettant avec l'aide de Jacques Marcus et Bartosz Zawilski. En fait, il s'agit de mesurer la capacité d'un condensateur plan, puisque celle-ci est reliée à la constante diélectrique via la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0.\epsilon.S}{d}. \tag{A.24}$$

Un condensateur est constitué d'un matériau diélectrique sous forme de lame (l'épaisseur est réduite au maximum) dont les deux grandes faces planes sont recouvertes d'électrodes. d est la distance entre les électrodes du condensateur, S la surface de celles-ci, ϵ_0 la permittivité du vide, et ϵ la constante diélectrique du matériau formant le condensateur. La relation A.24 est valable dans le cas où le condensateur est suffisamment plan, et que les faces peuvent être considérées comme infinies, soit en pratique : $S >> d^2$. Il suffit donc de préparer le matériau à étudier sous forme de lame et à recouvrir ses faces d'électrodes pour pouvoir en faire un condensateur, dont on peut mesurer la capacité. La méthode retenue pour mesurer la capacité d'un condensateur est celle des 4 fils (voir figure A.26), permettant ainsi d'éliminer la mesure de la résistance des fils.

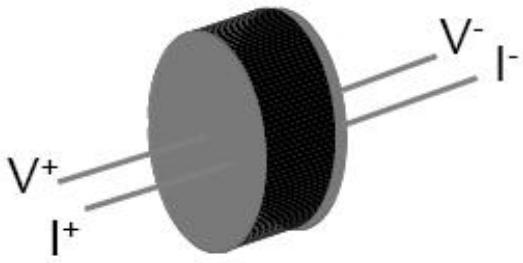


FIG. A.26: Schéma de principe de la méthode 4 fils de mesure de capacité d'un condensateur.

Une tension $V = V_0 e^{i\omega t}$ de fréquence ω est appliquée sur le condensateur, via 2 fils, et le courant $I = I_0 e^{i\omega t+\phi}$ traversant l'échantillon est mesuré via les deux autres fils, par un impédancemètre (LCR-meter commercial). Une fois connus ϕ et I_0, l'impédance complexe Z est calculée par l'appareil. Ce dernier nous laisse le choix quant aux paramètres affichés. En effet, on peut obtenir le module de l'impédance $|Z|$, la phase ϕ, le facteur de qualité $Q = \frac{\mathtt{Im}(Z)}{\mathtt{Re}(Z)} = tan(\delta)$, le facteur de dissipation $D = 1/Q$, et selon le modèle électrique de l'échantillon qu'on lui donne (capacité + résitance en série, ou parallèle), les capacités et résistances équivalentes. Le modèle choisi dans notre cas est celui d'une capacité et d'une résistance en parallèle (figure A.27).

L'impédance équivalente vérifie :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega,$$

soit :

$$|Z| = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_p^2} + C_p^2\omega^2}}.$$

Or dans le cas d'échantillons isolants comme les oxides avec lesquels nous travaillont, $R_p \to \infty$, et donc :

$$\boxed{|Z| = \frac{1}{C_p\omega}.} \tag{A.25}$$

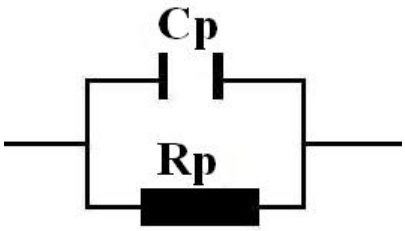


FIG. A.27: Schéma du modèle choisi pour nos échantillons : une capacité et une résistance en parallèle.

Seule la contribution de la capacité reste, le modèle est donc valable pour caractériser un condensateur. En fait, une condition sur la fréquence de travail demeure, pour que le modèle soit valide. On doit avoir $R_p >> \frac{1}{C_p\omega}$, soit :

$$\omega >> \frac{1}{C_p R_p}.$$

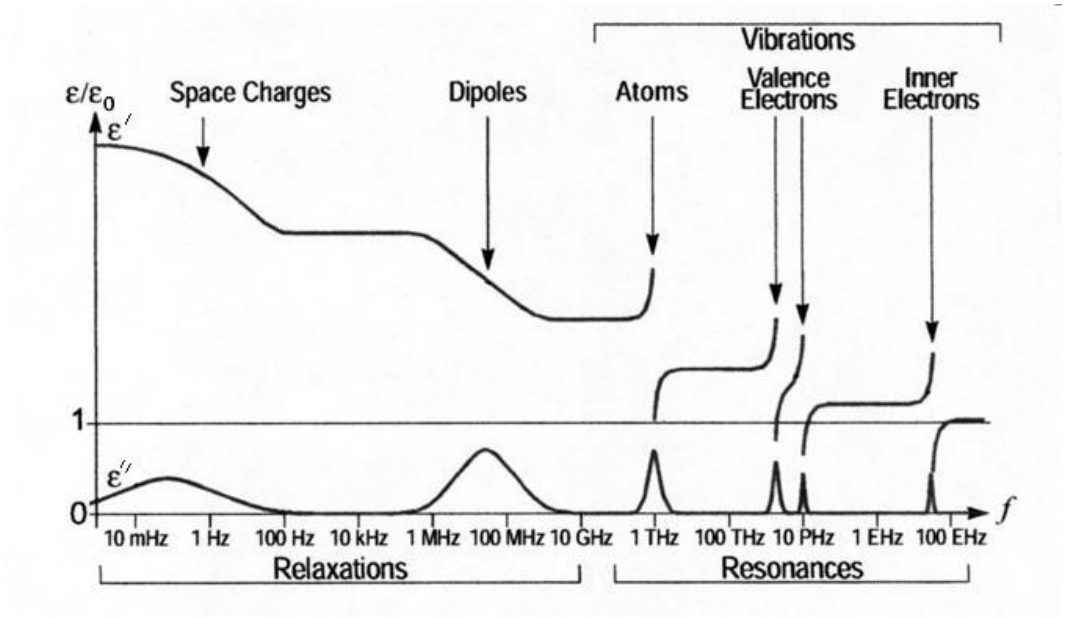


FIG. A.28: Réponses en fréquence de la partie réelle ϵ' (celle qui intervient dans l'expression de la capacité) et imaginaire ϵ" (qui rend compte des pertes) de la permittivité.

La fréquence de la tension alternative appliquée aux bornes du condensateur-échantillon doit donc être suffisamment importante pour pouvoir mesurer une réponse purement capacitive. Une fréquence trop faible (< 1 kHz) est de toute façon rédhibitoire dans la mesure où l'on peut avoir des effets extrinsèques polluant le signal, comme indiqué sur la figure A.28. Une fréquence trop grande (> 1 MHz) n'est pas non plus conseillée car le système risque de rentrer en résonance avec le circuit de mesure et la réponse de la constante diélectrique entre dans un domaine où elle peut varier avec la fréquence et où les pertes ne sont plus négligeables (voir figure A.28).

Montage expérimental

Le condensateur est réalisé à partir d'un échantillon monocristallin orienté et taillé en forme de lame, ou d'un échantillon polycristallin pastillé (avec une épaisseur de pastille la plus fine possible) et fritté, recouvert sur ses grandes faces d'un dépôt métallique jouant le rôle d'électrode. Le métal utilisé dépend du type de dépôt envisagé. Pour l'argent, on utilise la pulvérisation cathodique, et pour l'indium, la méthode d'évaporation. Les 4 fils (2 sur chaque électrode) sont collés aux électrodes au moyen de résine époxy contenant de l'argent (voir figure A.29). Un autre type de porte-échantillon a aussi été fabriqué, afin de pouvoir changer plus facilement d'échantillon. Il s'agit d'une plaque en bakélite recouverte d'une fine pellicule de cuivre, sur laquelle sont soudés à la base deux fils. L'échantillon est posé sur la partie cuivrée, assurant le contact électrique avec une électrode, et maintenu (serré, pincé) de l'autre côté par un plot relié à une autre plaque de cuivre plus épaisse et résistante, elle-même soudée aux deux autres fils, et qui permet d'assurer le contact électrique tout en maintenant l'échantillon. C'est en fait une sorte de "pince". La méthode des 4 fils est donc conservée, et il suffit de glisser le condensateur entre la plaque cuivrée et le plot pour établir les contacts et mesurer la capacité.

Les câbles reliant le porte-échantillon à l'impédancemètre (HP 4284A) sont des câbles coaxiaux dont les masses sont reliées entre elles, réalisant ainsi un blindage pour éviter de mesurer la capacités des câbles. Le circuit de chauffage est réalisé avec un enroulement de fils de cuivre entourant la zone échantillon, tandis que la température est déterminée par un thermocouple placé juste au niveau de l'échantillon. Ces deux éléments sont reliés à l'électronique de régulation par des fils passant dans la canne de mesure. Au bout de la canne, la tête de mesure (comprenant le porte-échantillon et le chauffage, comme sur la figure A.29) est fabriquée de façon à ce qu'un dewar puisse la recouvrir, laissant l'ouverture en bas (quand la canne est en position de mesure, verticale, tête en bas). Pour atteindre les basses températures, la canne est plongée directement dans une bouteille d'hélium. Le dewar empêche la tête de mesure de se retrouver dans l'hélium liquide tout en assurant le transfert thermique.

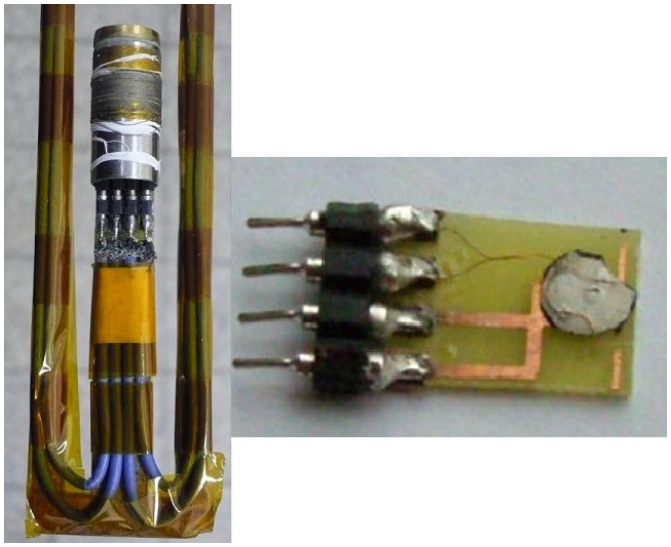


FIG. A.29: Photographies du montage expérimental de mesure de la capacité d'un échantillon. À gauche est représentée le bas de la canne de mesure avec le chauffage recouvrant le porte-échantillon. C'est par dessus le chauffage que l'on peut faire glisser le dewar permettant de plonger dans l'hélium liquide. À droite est représenté un échantillon dont les électrodes sont reliées par des fils au porte-échantillon.

Nous avons aussi la possibilité à l'Institut d'appliquer un champ magnétique sur l'échantillon, afin non seule-

ment de mesurer les variations thermiques de la constante diélectrique, mais aussi d'éventuels effets magnéto-diélectriques. Pour cela, on plonge (sans forcer) la canne de mesure dans un cryostat muni de bobines horizontales pouvant créer un champ magnétique compris entre 0 et 6 T. L'avantage des bobines horizontales et qu'en faisant tourner la canne autour de son axe, on modifie l'orientation de l'échantillon et donc la direction d'application du champ magnétique par rapport au champ électrique[7]. L'inconvénient réside dans la géométrie particulière associée aux bobines dans le cryostat, qui limite le champ magnétique accessible. La précision de ce montage expérimental est mesurée à environ 10^{-13} F.

A.6.2 Mesure de polarisation électrique spontanée

Mesure de courant pyroélectrique

Dans les matériaux ferroélectriques, pour T < T_c, l'application d'un champ électrique résulte en l'apparition d'une polarisation électrique au sein du matériau, polarisation qui subsiste même quand le champ électrique est coupé. On parle de polarisation spontanée[8].
Pour mesurer cette polarisation P_s, proportionnelle à la charge Q_s stockée dans le condensateur, on mesure le courant pyroélectrique (courant de fuite) :

$$i_p = \frac{dQ_s}{dt},$$

puis on l'intègre en fonction du temps, ou de la température si la variation temporelle de la température est connue :

$$\boxed{i_p = \frac{dQ_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}.} \tag{A.26}$$

La première étape consiste à refroidir l'échantillon jusqu'à la plus basse température accessible (ici 4.2 K) en appliquant un champ électrique suffisamment fort pour saturer l'échantillon et aligner les éventuels domaines électriques. Une fois à 4.2 K, on coupe le champ électrique et lance la rampe en température en mesurant le courant pyroélectrique. La présence de pics dans la courbe $i_p(T)$ est révélatrice d'une variation brutale de la charge dans l'échantillon, donc d'une transition.

Montage expérimental

On travaille toujours avec un échantillon préparé sous forme de condensateur, mais cette fois on n'utilise qu'un fil sur chaque électrode. Ce sont les mêmes fils qui servent à appliquer le champ électrique continu provenant d'une source appliquant 1000 V, puis, une fois celui-ci coupé, à mesurer le courant pyroélectrique. On limite ainsi les différentes fuites possibles. Le type de porte-échantillon choisi est celui décrit dans le paragraphe A.6.1, avec la plaque de cuivre appuyant sur l'échantillon et le coinçant. Afin d'éviter au maximum les signaux parasites venant de l'extérieur (le courant de fuite à mesurer est potentiellement très faible), une cage de faraday en cuivre a été confectionnée autour de la "pince". La canne de mesure n'est pas la même, mais on retrouve un chauffage à base d'enroulements de fils de cuivre et un thermocouple au niveau du porte-échantillon. L'appareil utilisé pour détecter les courants de fuite recherchés est un femto-ampèremètre de marque Keithley et de modèle 6517A. Au final, la précision de la mesure est de l'ordre de 10^{-11} A.

[7] Le condensateur est vertical, c'est à dire que le champ électrique est appliqué selon une direction horizontale, dans le plan perpendiculaire à l'axe de la canne

[8] En fait, il s'agirait plutôt de polarisation résiduelle.

Bibliographie

BLUME, M. 1963 Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons i. *Phys. Rev.* **130** (5), 1670–1676.

CYRILLE BOULLIER 2005 Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

DUFEU, D., EYRAUD, E. & LETHUILLIER, P. 2000 An efficient 8 T extraction vector magnetometer with sample rotation for routine operation. *Review of Scientific Instruments* **71**, 458–461.

HOVE, L. V. 1954 Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* **95**, 249.

LOVESEY, S. 1984*a* *Therory of Neutron Scattering from Condensed Mater*, , vol. I. Oxford Science Publications.

LOVESEY, S. 1984*b* *Therory of Neutron Scattering from Condensed Mater*, , vol. II. Oxford Science Publications.

SQUIRES, G. 1978 *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge University Press.

S.V.MALEYEV 1995 Investigation of spin chirality by polarized neutrons. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4682.

TASSET, F. 1989 Zero field neutron polarimetry. *Physica B* **156 & 157**, 627–630.

TASSET, F., BROWN, P. & FORSYTH, J. 1988 Determination of the absolute magnetic moment direction in cr2o3 using generalized polarization analysis. *J. Appl. Phys.* **63**, 3606–3608.

WERTHEIM, G. 1964 *Mossbauer effect : principles and applications*. Academic Press.

Deuxième partie

Cristallographie des langasites : des synthèses aux caractérisations structurales

Chapitre B

Synthèses des langasites

Sommaire

A.1 **Diffraction des rayons X** **28**
- A.1.1 Rappels sur le principe de la diffraction 28
- A.1.2 Diffraction sur poudre 30
- A.1.3 Diffraction sur monocristal 33

A.2 **Neutronique** **36**
- A.2.1 Rappels de diffusion élastique des neutrons 36
- A.2.2 Les instruments de diffraction des neutrons 37
- A.2.3 Rappels de diffusion inélastique des neutrons 38
- A.2.4 Spectromètres de diffusion inélastique 41
- A.2.5 Diffusion des neutrons polarisés 47

A.3 **Magnétométrie** **53**
- A.3.1 Méthode d'extraction 53
- A.3.2 Mesures haute sensibilité : SQUID DC 54
- A.3.3 Mesures sous haut champ magnétique 56

A.4 **Mesure de chaleur spécifique** **57**
- A.4.1 Introduction 57
- A.4.2 Méthode de relaxation 57
- A.4.3 Appareil de mesure PPMS 57

A.5 **Spectroscopie d'absorption Mössbauer** **58**
- A.5.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer 58
- A.5.2 Interactions du noyau avec son environnement électronique et ionique 58
- A.5.3 Application à la spectroscopie de ^{57}Fe 59

A.6 **Caractérisations électriques** **61**
- A.6.1 Mesure de constante diélectrique 61
- A.6.2 Mesure de polarisation électrique spontanée 64

AFIN de pouvoir étudier les phénomènes physiques qui nous intéressent, il faut bien évidemment être en possession des matériaux à étudier. Ceux-ci doivent être suffisamment purs pour ne pas que les mesures soient polluées par des impuretés, certaines expériences nécessitent de plus de fournir une quantité suffisante de matériau pour que l'on puisse mesurer les signaux recherchés, même faibles, et enfin certaines propriétés telle l'anisotropie ne peuvent être caractérisées qu'à l'aide d'un monocristal. Autant de raisons qui rendent cruciale l'étape de synthèse des matériaux dans le cadre leur étude.

B.1 Synthèse des poudres

La synthèse des matériaux sous forme de poudres (polycristaux) est habituellement la première étape car souvent la plus facile à mettre en oeuvre, et donc plus efficace pour tester l'existence et la faisabilité de certaines compositions. En outre, les poudres, même si elles apportent moins d'informations que les monocristaux, sont suffisantes pour effectuer de nombreuses caractérisations physiques, notamment structurales et magnétiques.

B.1.1 Quels composés synthétiser ?

On a vu que deux thématiques physiques se dégagent quant à l'intérêt de l'étude magnétique des langasites. D'une part on aborde la frustration magnétique, qui concerne les langasites où les cations magnétiques occupent les sites formant des réseaux à base de triangles, et d'autre part le multiferroisme, où l'emplacement des cations magnétiques entraine l'apparition d'un ordre magnétique et électrique.

Langasites à réseau kagomé

La formule générale des langasites est $A_3BC_3D_2O_{14}$. Le sous-réseau des sites cristallographiques A forme un réseau plan de triangles équilatéraux connectés par leurs sommets (Bordet *et al.*, 2006). En considérant les premiers voisins, il s'agit d'un réseau kagomé parfait, et légèrement déformé si l'on prend en compte les seconds voisins. On a vu tout l'intérêt d'un tel réseau pour l'étude de la frustration magnétique. Dans la littérature, les seuls composés où ce site A est entièrement occupé par des cations magnétiques sont $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ et $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ pour les oxydes purs (Mill' & Pisarevsky, 2000). $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ a déjà été étudié par Julien Robert (2007); Zhou *et al.* (2007); Simonet *et al.* (2008); Zorko *et al.* (2008), nous nous intéresserons donc principalement aux deux autres composés.

La synthèse de langasites avec d'autres Terres Rares n'a pas été confirmée mais reste intéressante, c'est pourquoi nous avons décidé d'essayer de synthétiser les langasites au cérium $Ce_3Ga_5SiO_{14}$, au samarium $Sm_3Ga_5SiO_{14}$ et au gadolinium $Gd_3Ga_5SiO_{14}$ notamment, ainsi que $Eu_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ et $Gd_3Ga_2Al_3SiO_{14}$. La littérature fait aussi état de l'existence de phases isostructurales où une partie de l'oxygène O^{2-} est substituée par de l'azote N^{3-}. Ce sont les oxy-nitrures, de formule générale $Ln_3Al_{3.5}Si_{2.5}O_{12.5}N_{1.5}$ où le site B est occupé par Al^{3+}, au rayon ionique plus petit que Ga^{3+}, et le site C est partagé entre Al^{3+} et Si^{4+}. Il en découle une maille de taille plus petite où le site A peut accueillir des Terres Rares plus lourdes et plus petites comme Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} et Dy^{3+} (Belokoneva *et al.*, 2000; Käll *et al.*, 1991). Seules les synthèses au cérium, praséodyme et néodyme ont été envisagées dans le cadre de cette thèse.

Langasites à réseau triangulaire de triangles

Toujours dans le cadre de la frustration magnétique, notre intérêt s'est porté sur le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ où les sites cristallographiques C sont entièrement occupés par les cations magnétiques Fe^{3+} et forment un réseau plan à base de triangles situés aux noeuds d'un réseau triangulaire. Dans le même ordre d'idée, la synthèse d'autres langasites au fer reportées dans la litterature (Mill' *et al.*, 1998*a*) mais avec substitution des autres cations (Sr^{3+},

Ca^{3+} sur le site A, Sb^{5+}, Ta^{5+} sur le site B, Ge^{4+} sur le site D) a été envisagée, notamment dans le cadre d'un stage de master 1 effectué au département par Jakob Kljun, de l'université de Ljubljana en Slovénie.

Toujours concernant le même sous-réseau cationique, on pourrait envisager des substitutions sur le site C, afin de remplacer les ions magnétiques Fe^{3+} par d'autres métaux 3d : Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}. Malheureusement, aucun de ces ions ne peut occuper un site tétraédrique en ayant la valence 3+ Shannon (1976).

Langasites à multi-réseaux

Concernant la thématique du multiferroïsme, l'idée est d'obtenir des composés présentant un ordre magnétique, donc où l'échange entre les ions magnétiques est suffisamment important. Bien sûr, les composés précédemment évoqués, à base d'un sous-réseau de site (A ou C) entièrement occupé par un atome magnétique, peuvent déjà justifier une étude complète pour peu qu'ils présentent une transition vers un ordre magnétique. Mais l'idée ici est de coupler plusieurs sous-réseaux afin d'augmenter l'échange entre les différents cations magnétiques pour d'une part favoriser l'apparition de la transition, et d'autre part augmenter la température de cette dernière (directement liée à l'échange).

L'idée la plus simple est de coupler les deux sous-réseaux frustrés (donc A et C), en prenant bien garde à occuper entièrement chaque sous-réseau, sans substitution sur les autres sites B et D. Le composé de départ choisi est $La_3SbZn_3Si_2O_{14}$ (Mill' & Fukuda, 1998). Il ne comporte pas d'atomes magnétiques mais laisse la possibilité de différentes substitutions. La^{3+} peut éventuellement être remplacé par des Terres Rares magnétiques comme Pr^{3+} ou Nd^{3+}, et Zn^{2+} peut être substitué par des métaux 3d tels que Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} ou Ni^{2+} qui existent en coordinences tétraédriques, avec des rayons ioniques proches de Zn^{2+} (Mn^{2+} a un rayon plus éloigné, il est peu probable de former un composé au manganèse, cf. tableau B.1). De plus, Sb^{5+} ne peut occuper que le site octaédrique B, obligeant les métaux 3d à aller en site C.

TAB. B.1: Rayons ioniques en Å des métaux 3d en environnements tétraédriques en valence 2+, et octaédriques en valence 3+. LS et HS correspondent respectivement aux états bas spin et haut spin de chaque cation.

Environnement tétraédrique						
	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
	0.66 (HS)	0.63 (LS) 0.64 (HS)	0.58 (HS)	0.55	0.57	0.6
Environnement octaédrique						
Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Cu^{3+}	
0.62	0.58 (LS) 0.65 (HS)	0.55 (LS) 0.65 (HS)	0.55 (LS) 0.61 (HS)	0.56 (LS) 0.6 (HS)	0.54 (LS)	

Une autre idée est de coupler un sous-réseau frustré avec le site B. $Nd_3FeGa_4SiO_{14}$ et $Pr_3FeGa_4SiO_{14}$ (Mill' & Pisarevsky, 2000) existent et sont donc intéressants à synthétiser, mais il est aussi tentant de substituer le fer par les autres métaux 3d pouvant aller en site octaédrique en valence 3+ : Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+} (voir tableau B.1). Et ce d'autant plus que contrairement au fer, qui peut occuper aussi bien le site octaédrique que tétraédrique, les autres métaux 3d ne sont stabilisés qu'en coordinence octaédrique et ne vont donc occuper que le site B, situé dans le même plan que les atomes de Terres Rares.

B.1.2 Réaction à l'état solide

La méthode de synthèse retenue dans les publications pour l'élaboration des échantillons sous forme de poudre est la réaction à l'état solide : La première étape consiste à peser avec précision chacun des composés de départ en fonction de la stoechiométrie de la réaction chimique attendue. Une réaction chimique typique a la forme suivante :

$$3Pr_6O_{11} + \frac{5}{2}Ga_2O_3 + SiO_2 \rightharpoonup Pr_3Ga_5SiO_{14}$$

C'est à partir des masses molaires des différents réactifs et du produit, et des coefficients de la réaction qu'on calcule les masses nécessaires à la synthèse. Puis on installe le mélange (sous forme de pastilles) dans un creuset et on les chauffe dans un four, à une température permettant à la réaction chimique d'avoir lieu.

Les paramètres physiques de la réaction lors du cycle thermique sont la température du palier, la durée de celui-ci, les vitesses des rampes en température, l'atmosphère et la pression. Le choix de la température de palier est extrêmement important, puisque c'est lui qui va déterminer à quelle température a lieu la réaction chimique. Il ne faut pas qu'elle soit trop élevée pour éviter de fondre le produit, et pas non plus trop basse pour ne pas se trouver dans un domaine de stabilité ne favorisant pas la phase recherchée (de plus une température élevée a tendance à accélérer la cinétique de la réaction).

Le temps alloué au palier, lui, doit être suffisamment long pour que la réaction ait le temps de se dérouler entièrement, et que la quantité de phase parasite éventuelle diminue (si l'on se trouve dans la zone de stabilité de la langasite voulue mais que l'on obtient quand même des phases non désirées). Il arrive d'ailleurs qu'il faille recommencer des cycles thermiques afin de prolonger ce temps de palier. Pour faciliter la réaction chimique, on broie les pastilles et re-mélange la poudre avant de re-pastiller et remettre au four. Dans les réactions à l'état solide, des broyages intermédiaires et re-pastillages améliorent les contacts et favorisent la diffusion qui est le principe actif de la réaction.

Les vitesses de rampe ne doivent pas être trop rapides pour ne pas fissurer les pastilles (notamment en cas de dégazage de l'échantillon), mais il ne faut pas non plus que les produits réagissent à une température plus faible et tombent dans un domaine de stabilité empêchant par la suite d'entrer dans celui de la phase recherchée. La montée en température doit donc ne pas être trop lente pour éviter ce problème.

Enfin, la réaction chimique s'effectue sous une atmosphère particulière, avec une pression donnée. Et même si habituellement les synthèses ont lieu à l'air et sous pression atmosphérique, il s'agit de paramètres accessibles que l'on peut modifier, comme on le verra au paragraphe suivant, et qui peuvent être déterminants dans le choix des conditions de réaction.

B.1.3 Techniques et appareillages utilisés

Selon la quantité de produit souhaité, le mélange de produits de départ s'effectue à la main (à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate) ou bien au moyen d'un broyeur à boule (Pulvérisette Fritsh, pour les grosses quantités). On mélange et broie à chaque ajout d'un nouveau réactif jusqu'à ce que la poudre soit bien homogène et bien fine.

Pastillage des poudres

L'étape suivante est le pastillage du produit. La pastilleuse est un outil composé d'une matrice cylindrique dans laquelle on peut glisser le support de la pastilleuse et un piston, entre lesquels on verse la poudre. Puis on exerce une force sur le piston à l'aide d'une presse mécanique (environ 5 tonnes sur un piston de 0.8cm de diamètre, la force à appliquer dépendant notamment de la taille des grains et de la nature des réactifs de départ). Le résultat

est une pastille solide de poudre compactée. Cette étape permet d'une part de manipuler les échantillons plus facilement à l'aide d'une pince, et d'autre part de densifier la poudre, et donc de favoriser la diffusion des atomes pour améliorer la réaction chimique.

Les creusets utilisés pour contenir les pastilles sont en céramique d'alumine Al_2O_3 (température de fusion de 2054°C). Ces creusets sont pratiques et relativement peu coûteux, leur principal inconvénient résidant dans le risque de réaction avec les réactifs présents dans la pastille. Dans ce cas, l'utilisation de creusets en platine (température de fusion de 1768°C, moins susceptibles de réagir chimiquement, mais beaucoup plus chers !) est préconisée.

Les fours utilisés pour réaliser la réaction chimique sont d'une part des fours à moufle munis de briques réfractaires pouvant chauffer jusqu'à des températures de 1500°C en consigne, et d'autre part un four tubulaire (tube céramique alumine) horizontal pouvant monter jusqu'à 1450°C, tous munis de programmateurs à action PID. Ces hautes températures sont atteintes dans les deux types de four grâce à des résistances à base de carbure de silicium.

À noter que tous les produits de départ on bénéficié d'un traitement thermique permettant si besoin de les dé-hydroxyder pour être assurés de mélanger les bons éléments avec la bonne stoechiométrie (c'est notamment le cas pour Pr_6O_{11}, très hygroscopique). Les fours utilisés pour ces traitements thermiques sont du même type que précisé ci-dessus (à moufles et tubulaires), à la différence près qu'ils ne montent pas aussi haut en température (1100°C), dû à des éléments chauffants en nickel-chrome. La température retenue pour le traitement thermique est de 1000°C pour tous les produits de départ.

Dans certains cas particuliers, il a été nécessaire d'introduire de nouvelles conditions de synthèse, et donc des nouveaux paramètres sur lesquels agir. C'est le cas de certains composés où l'utilisation d'une atmosphère controlée s'est révélée nécessaire, par exemple quand on travaille avec FeO ou Si_3N_4, pour éviter au Fe^{2+} de s'oxyder en Fe^{3+} ou à l'azote de dégazer dans l'air. Les synthèses se sont donc déroulées dans ce cas dans le four tubulaire horizontal, avec une circulation d'argon, de dihydrogène ou de diazote équipée d'un bulle à bulle en sortie, le gaz choisi étant fourni par une bouteille sous pression régulée par un détendeur.

Synthèses sous hautes pressions et hautes températures

D'autres conditions particulières ont été envisagées, notamment dans le cadre de la synthèse de langasites à réseau kagomé de Terres Rares de type $Ln_3Ga_5SiO_{14}$, où la structure langasite n'est stable que pour Ln = La, Pr, Nd. Afin de synthétiser ces composés pour des Terres Rares plus petites, nous avons utilisé des réactions sous hautes pressions et hautes températures. Pour cela, nous avons utilisé les appareillages présents au département, comme la presse de type Belt et la CONAC.

- Système Belt

La Belt est une presse de 300 tonnes dont le système de chauffage permet d'atteindre 1500°C. Les capsules utilisées dans ce système ont un diamètre de 3 mm pour une contenance d'environ 100 mg de poudre. La pression est appliquée verticalement par deux pistons sur des enclumes et une ceinture de carbure de tungstène (cf. figure B.1) au centre de laquelle est installée la cellule haute pression. La cellule est constituée de la capsule (ici en platine, pour atteindre des températures de 1500°C, sinon en or, pour des températures jusqu'à 1200°C) contenant l'échantillon, entourée d'un four en graphite (permettant l'injection de plusieurs centaines d'ampères : c'est le système de chauffage). Enfin une matrice en pyrophillite permet de reproduire la forme conique du centre de la ceinture et de transmettre la pression, et deux joints en téflon évitent le fluage de la cellule (voir figure B.2). Au total, le diamètre utile de la cellule est de 12 mm. Ce dispositif autorise des pressions jusqu'à 8 GPa.

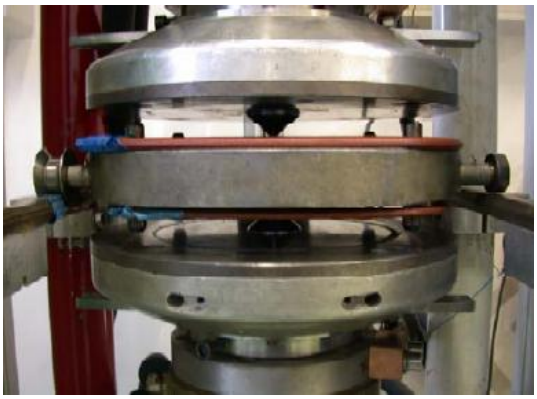


FIG. B.1: Photo de la presse Belt avec la ceinture de WC au centre, avec de part et d'autre, les enclumes coniques montées sur les pistons qui viennent presser la cellule haute pression (invisible ici puisqu'au centre de la ceinture).

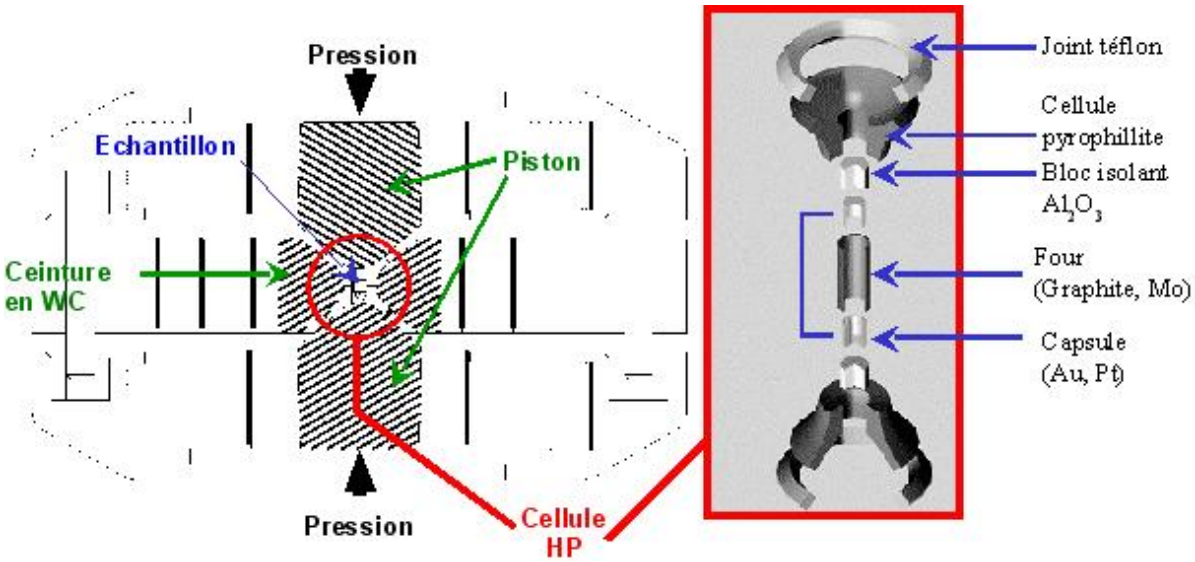


FIG. B.2: Schéma du système belt (à gauche) et de la cellule haute pression (à droite) contenant l'échantillon dans sa capsule de métal qui vient se placer au centre de la ceinture de carbure de tungstène.

FIG. B.3: Photo de l'ensemble presse 1000 tonnes avec système CONAC (à droite) et armoire de régulation électronique (au centre). En encart à gauche, une photo de l'enceinte de type CONAC avec joint de calcite constituant la cellule haute pression placé sur une enclume.

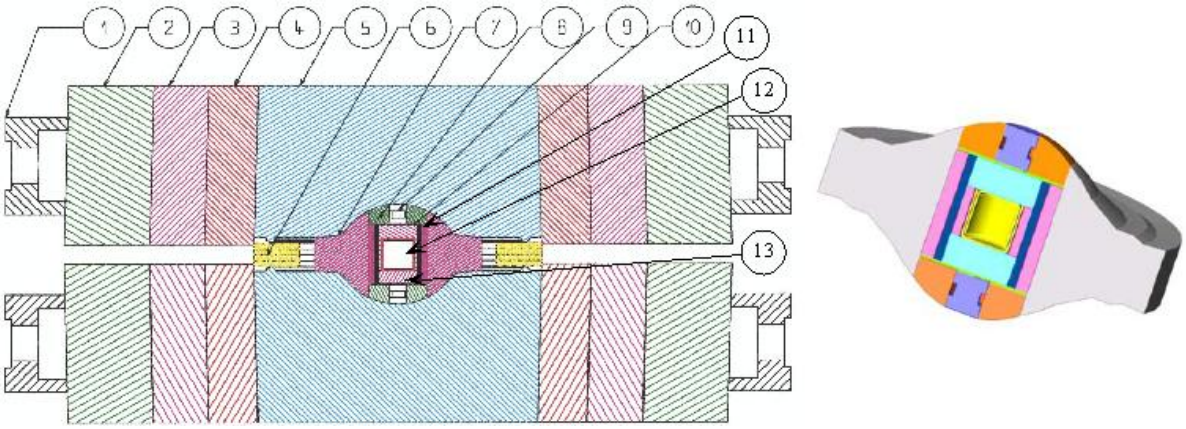


FIG. B.4: Schéma du système Conac. Les différentes pièces sont annotées : 5 : piston en WC, 6 : carton, 7 : cellule haute pression en calcite, 8 : pièce conique en pyrophillite, 9 : amenée de courant en acier, 10 : disque de molybdène, 11 : four en graphite, 12 : échantillon, 13 : isolant en alumine.

♦ Système CONAC

La presse CONAC utilise un système de mise sous pression différent. Deux enclumes toroïdales appuyent directement sur la cellule haute pression de forme ovoïdale (cf. figure B.3). La force maximale pouvant être exercée est de 1000 tonnes, sur des capsules de 6 mm de diamètre (environ 0.5 g de produit) pour un diamètre utile de cellule de 28 mm, soit des pressions pouvant atteindre 7 GPa. Par contre, la température maximale est un peu inférieure à celle de la Belt puisqu'on ne peut atteindre "que" 1400°C. La cellule est constituée d'un corps en craie (carbonate de calcium-calcite) qui contient en son centre le système de chauffage constitué d'une amenée de courant en acier, d'un disque de molybdène et d'un four tubulaire en carbone. Enfin à l'intérieur trois pièces cylindriques entourent la capsule de platine (ou d'or) contenant les poudres pour la synthèse. Le schéma de la figure B.4 récapitule l'ensemble des pièces de la cellule haute pression du système CONAC. La pression est ici générée par compression du joint de calcite qui se comprime et s'extrude.

Techniques de caractérisation

Une fois que la réaction chimique a eu lieu, il faut pouvoir vérifier si l'échantillon obtenu est bien constitué de la phase attendue. Pour cela, on utilise la diffraction des rayons X sur poudre, qui permet d'identifier la structure de la ou des phases synthétisées grâce aux bases de données. On utilise aussi parfois le Microscope Électronique à Balayage (MEB) qui permet d'observer la taille des grains, de distinguer les différentes phases et d'évaluer par microanalyse la quantité des éléments présents dans chaque phase. La description du principe de la diffraction des rayons X et des diffractomètres utilisés fait l'objet d'une partie du chapitre précédent, on ne s'attardera donc pas plus sur le sujet ici.

B.1.4 Résultats des synthèses

Les réussites

La liste des composés synthétisés avec succès est récapitulée dans le tableau B.2. La synthèse est considérée comme réussie si la phase largement majoritaire est la langasite, et que des caractérisations structurales ou magnétiques peuvent être menées à bien sans gêne de la part des impuretés (indiquées quand elles ont pu être identifiées par diffraction des rayons X).

♦ Langasites à réseau kagomé de Terres Rares

Le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ se synthétise assez facilement si l'on fait attention à la stoechiométrie et que le mélange est bien réalisé. Le produit obtenu a une couleur verte assez caractéristique qui permet de vérifier d'un coup d'oeil que la langasite est présente (bien sûr, ce n'est pas suffisant comme caractérisation !).

Pour des expériences de diffusion inélastique des neutrons, une grande quantité de poudre est nécessaire, c'est pourquoi 40 g de produit a été synthétisé en une fois. Dans ces cas-là, le mélange est effectué dans un broyeur à boules. Il semblerait que concernant cette synthèse en particulier, le mélange n'ait pas été bien effectué. Il en a résulté des pastilles aux proportions de produits de départ non stoechiométriques. Tout les pastilles avaient une couleur verte et la caractérisation aux rayons X n'a porté que sur quelques pastilles (test par échantillonage). Celles-ci étaient des langasites pures. Le broyage et mélange de toutes les pastilles a ensuite été effectué pour ces expériences de diffusion neutronique, sans se rendre compte que certaines pastilles étaient polluées par du grenat $Pr_3Ga_5O_{12}$. Ce n'est qu'après que la vérification a été réalisée aux rayons X, et l'on estime par affinement que la quantité d'impureté est de l'ordre de 7%.

La synthèse de $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ a donné lieu à l'apparition de grenat $Sm_3Ga_5O_{12}$ en faible quantité, et qui diminue après plusieurs recuits, jusqu'à atteindre une quantité négligeable. Le rapport de 2 atomes de gallium pour

TAB. B.2: Conditions de réaction des composés synthétisés avec succès

Langasite obtenue	Produits de départ	Vitesse de rampe - Température du palier	Remarques
Réseau kagomé magnétique			
$Pr_3Ga_5SiO_{14}$	Pr_6O_{11}, Ga_2O_3, SiO_2	300°C/h - 1400°C	10g, 10g, 40g (12h de palier), vert, sans impuretés[a]
$Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$	Sm_2O_3, Ga_2O_3, Al_2O_3, SiO_2	300°C/h - 1400°C	1g (17 + 24 + 40 + 50 + 120h), 9.3g (72 + 168h), beige, très peu d'impuretés (grenat $Sm_3Ga_5O_{12}$)
Réseau triangulaire de triangles de fer			
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	$BaCO_3$, Nb_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2	300°C/h - 1150°C	5g (72+84+150+150+100h), 10g (100+100h), brun, +Ba_2FeNbO_6 (2.7%)
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	$BaCO_3$, Nb_2O_5, Fe_2O_3, GeO_2	200°C/h - 1000°C - 1150°C	1g, 2 paliers[b] (2h-7h), +$Ba_3Fe_2Nb_6O_{21}$
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	$BaCO_3$, Sb_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2	200°C/h - 1225°C	1g (7h), pas d'impuretés
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	$BaCO_3$, Sb_2O_3, Fe_2O_3, GeO_2	200°C/h - 1000°C - 1175°C	1g, 2 paliers (2h-7h), pas d'impuretés
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	$BaCO_3$, Ta_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2	300°C/h - 1150°C	1g, 2 paliers (2h-7+50h), +$Ba_3Ta_5O_{15}$, $Ba(FeTaO_6)_{0.5}$
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	$BaCO_3$, Ta_2O_5, Fe_2O_3, GeO_2	200°C/h - 1000°C - 1150°C	1g, 2 paliers (2h-7h), pas d'impuretés
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	SrO, Nb_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2	200°C/h - 1175°C	1g (7h), sans impuretés
$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$	SrO, Ta_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2	200°C/h - 1000°C - 1190°C	1g, 2 paliers (2h-7+50h), +$SrTa_2O_6$ SiO_2
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	SrO, Sb_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2	200°C/h - 1250°C	1g (7h), +Fe_2O_3 FeSiO
$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$	$CaCO_3$, Sb_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2	200°C/h - 1230°C	1g (40h), + SiO_2 Fe_2O_3
Multi-réseaux			
$Pr_3FeGa_4SiO_{14}$	Pr_6O_{11}, Fe_2O_3, Ga_2O_3, SiO_2	300°C/h - 1400°C	1g (64h), brun, sans impuretés

[a] Lors de la synthèse de 40g, seules quelques pastilles ont été testées avant le broyage et le mélange final. Il s'est avéré que certaines pastilles contenaient du grenat $Pr_3Ga_5O_{12}$, pour une impureté totale (après mélange) de 7%.

[b] Les composés au GeO_2 subissent un premier palier à 1000°C pour prévenir la perte de l'oxide de germanium volatile.

3 atomes d'aluminium semble être le plus judicieux, comme indiqué dans la publication de Mill' *et al.* (1998*b*) où la synthèse des composés $Sm_3Ga_{1.5}Al_{3.5}SiO_{14}$ et $Sm_3Ga_{2.5}Al_{2.5}SiO_{14}$ a été faite, mais résulte en l'augmentation de la part d'impuretés dans l'échantillon final.

- Langasites à réseau triangulaire de triangles de fer

Le composé qui a fait l'objet du plus grand nombre de synthèses et d'études dans ce travail est $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Sa synthèse s'accompagne d'une impureté magnétique (Tezuka *et al.*, 2000) Ba_2FeNbO_6 qui disparaît progressivement avec les recuits (comme l'illustre la figure B.5), mais reste néanmoins dans la poudre, en quantité évaluée par affinement de structure à 2-3%.

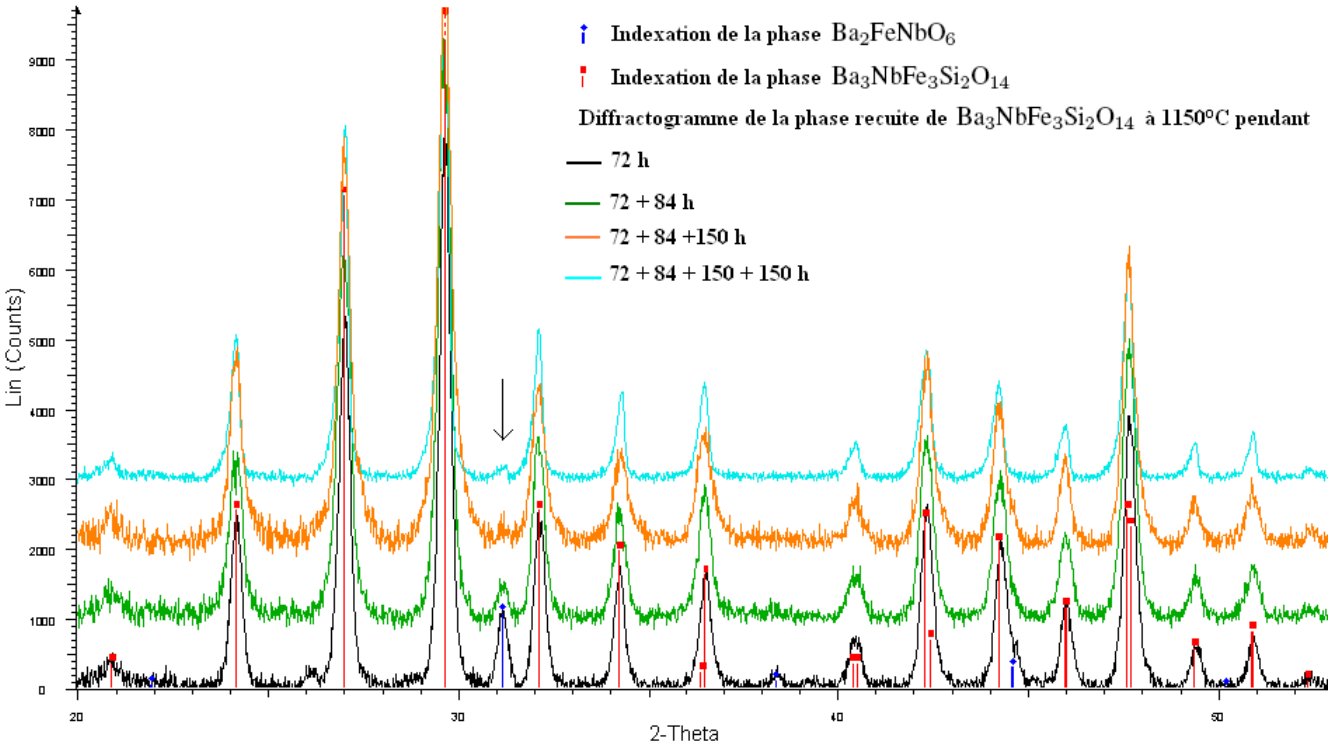


FIG. B.5: Diffractogrammes réalisés par diffraction des rayons X (diffractomètre D5000 du laboratoire) sur l'échantillon issu de la première synthèse de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, pour différents temps de recuit, avec indexation des pics pour la phase langasite (en rouge) et de l'impureté Ba_2FeNbO_6 (en bleu).

Les autres composés au fer (site tétraédrique C), avec substitution sur les autres sites (A, B et D) avaient été répertoriés (Mill' *et al.*, 1998*a*) et ont donc pu être synthétisés avec succès, même si la présence d'impuretés est à noter pour plusieurs d'entre eux (voir tableau B.2). Le plus gênant restant cependant les impuretés susceptibles d'être magnétiques, donc comprenant du fer, ce qui est le cas pour $Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$, $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, $Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$. Ces deux derniers présentent notamment de l'oxide de fer Fe_2O_3, ce qui peut être préjudiciable à l'analyse de mesures magnétiques ultérieures.

- Langasites à multi-réseaux magnétiques

La seule langasite a avoir été synthétisée dans ce cadre est $Pr_3FeGa_4SiO_{14}$. La synthèse s'effectue sans problème particulier et aucune impureté n'est à noter dans l'échantillon récolté après la réaction chimique.

On notera que toutes les compositions synthétisées avec succès ont déjà été reportées comme existantes dans la littérature. Comme nous allons le voir, chaque composition originale tentée n'aura pas abouti comme espéré.

Les échecs

Dans cette section, le tableau B.3 recense les synthèses ayant échoué et leurs conditions. Dans le cas des synthèses dites classiques, c'est-à-dire sans conditions de pression ou d'atmosphère, en général plusieurs températures de réaction ont été testées pour essayer de tomber dans le domaine de stabilité de la langasite sans pour autant faire fondre les pastilles, et parfois plusieurs vitesses de rampe, mais il s'agit véritablement des seuls paramètres pertinents sur lesquels agir afin d'arriver à synthétiser les phases recherchées.

TAB. B.3: Récapitulatif des tentatives infructueuses de synthèse de composés langasites

Langasite souhaitée	Températures de palier	Remarques
Réseau kagomé magnétique		
$Ce_3Ga_5SiO_{14}$ $Gd_3Ga_5SiO_{14}$	1400°C 1400°C 1400°C 1500°C 1400°C	Pas de réaction, produits de départ Grenat 6 GPA (Belt 12), Grenat 5.8 GPa (CONAC 28), $GdGaO_3$
$Sm_3Ga_5SiO_{14}$	1400°C 1400°C 1500°C	Grenat 6 GPa (Belt 12), $SmGaO_3$
$R_3Ga_2Al_3SiO_{14}$	1400°C	R = Gd^{3+}, Eu^{3+}, grenats
$R_3Al_{3.5}Si_{2.5}O_{12.5}N_{1.5}$	de 1277°C à 1325°C	R = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, **Langasite** présente au centre des échantillons (grosse pastille ou petite pastille entourée de poudre tampon), sous 1 L/h de 97% d'Ar/H_2 et 3% de N_2
Multi-réseaux		
$R_3SbZn_3Si_2O_{14}$	1250°C	R = Pr^{3+}, Nd^{3+}, pas de langasite
$La_3SbM_3Si_2O_{14}$	1250°C	M = Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, pas de langasite, (Fe_2O_3 ou FeO), sous air ou Ar (pour FeO)
$Pr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1250°C 1400°C	Fe_2O_3 ou FeO, pas de langasite, sous air et Ar
$Pr_3NiGa_4SiO_{14}$ $Pr_3CrGa_4SiO_{14}$	1250°C 1400°C 1450°C 1460°C	Pas de langasite, fondu à 1400°C **Langasite** + $Pr(GaO_3)$
$Nd_3NiGa_4SiO_{14}$ $Nd_3CoGa_4SiO_{14}$ $Nd_3CrGa_4SiO_{14}$ $Nd_3FeGa_4SiO_{14}$	1400°C	Pas de langasite **Langasite** en phase minoritaire **Langasite** en phase **majoritaire** + $CrNdO_3$ **Langasite** en phase **majoritaire** + grenat

♦ Langasites à réseau kagomé de Terres Rares

Les langasites au cérium-gallium, gadolinium-gallium et samarium-gallium (sans substitution du gallium par de l'aluminium donc) ne sont référencées nulle part dans les publications, mais une tentative de synthèse s'imposait pour vérifier leur faisabilité. À 1450°C, la pastille de langasite au cérium commence à fondre, et malgré tout,

aucun des composés de départ n'a réagi. Celles au gadolinium et samarium donnent du grenat toutes deux, sans aucune trace de langasite. Les tentatives de pression chimique par substitution de 3 atomes de gallium par autant d'aluminium, dans les langasites au gadolinium et europium (car le grenat d'europium à l'aluminium n'existe pas, comme celui de samarium) n'ont pas non plus été fructueuses, en obtenant encore une fois des grenats de gallium, l'aluminium n'ayant pas réagi.

Concernant les tentatives de pression physique, dans la Belt 12, sous 6 GPa et à 1400°C et 1500°C (température maximum accessible avec cette presse), on n'obtient pas les produits attendus, aussi bien pour le Samarium que le Gadolinium (compositions au gallium, sans substitutions d'aluminium). En augmentant le temps de réaction, toujours à 1500°C et 6 GPa, pour une Gd-langasite, le grenat disparaît au profit d'un silicate de gadolinium. Deux expériences réalisées dans les mêms conditions donnent deux résultats différents, elles ne sont pas reproductibles. Puet-être la pression n'a-t-elle pas été bien appliquée lors des premières expériences, ce qui expliquerait notamment pourquoi on retrouve le grenat formé à pression ambiante.

En l'absence à l'époque de calibration fiable sur la Belt 12, une expérience a été tentée sur une presse CONAC 28 (presse de 1000 tonnes), qui ne peut monter qu'à 1400°C, mais utilise des capsules de platine de 6mm de diamètre, autorisant une plus grande quantité de poudre pour la réaction. Le résultat de l'expérience sur la Gd-langasite, à 1400°C et 5.8 GPa n'a malheureusement pas donné les mêmes résultats qu'avec la Belt 12. La température de fusion augmentant avec la pression, on peut supposer que les températures auxquelles la réaction aurait lieu sont assez élevées. Malheureusement, ici le maximum est atteint, et travailler aux limites de l'appareillage diminue grandement sa durée de vie, c'est pourquoi l'idée d'utiliser la pression physique a finalement été abandonnée.

Comme indiqué dans le tableau B.3, les synthèses d'oxy-nitrures n'ont pas été un échec complet puisque la phase langasite a réussie a être synthétisée pour tous les atomes de Terres Rares envisagés dans un premier temps (Ce^{3+}, Pr^{3+} et Nd^{3+}), mais n'ont pas non plus été un succès car la langasite a été obtenue en très petite quantité, au coeur de la pastille uniquement (voir figure B.6). De même, des essais ont été effectués avec des pastilles plus petites (3mm de diamètre) et entourées de poudre du mélange non pastillée, pour faire tampon. Dans les deux cas, l'extérieur de l'échantillon contenait des phases sans azote et le coeur de l'échantillon présentait de la langasite, suggérant que seule la partie centrale conserve l'azote afin de réagir de façon souhaitée. C'est pourquoi des essais ont été effectués sous une atmosphère d'Ar, d'Ar + 5% d'H_2 et sous N_2, sans succès. Des calculs de pression partielle d'oxygène pour les oxides de départ à une température de 1300°C nous donnent des conditions nécessaires pour éviter la décomposition de Si_3N_4 : il faut une pression partielle d'O_2 de 10^{-20} bars au plus, et de N_2 d'au moins 10^{-3} bars. Ces conditions sont obtenues avec un débit d'1 L/h de 97% d'Ar/H_2 et 3% de N_2. Pour l'instant les synthèses dans ces conditions donnent globalement les mêmes résultats que dans l'air. Les conditions optimales de synthèse des oxy-nitrures afin d'obtenir suffisamment d'échantillon caractérisable n'ont pas encore été trouvées.

♦ Langasites à multi-réseaux

Avant d'essayer des synthèses $R_3SbM_3Si_2O_{14}$ en couplant directement les sous-réseaux R (Pr^{3+}, Nd^{3+}) et M (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+}), nous avons tenté, sans succès, de synthétiser les composés avec un seul réseau magnétique, soit R (avec Zn^{2+} en M), soit M (avec La^{3+} en R). Malgré l'échec de ces réactions, nous avons aussi expérimenté la synthèse d'un composé aux deux sous-réseaux occupés par des cations magnétiques (Pr^{3+} pour R, et Fe^{2+} pour M). Malgré plusieurs tentatives à différentes températures, avec différents composés de départ (Fe_2O_3 ou bien FeO), sous différentes atmosphères (Air, Argon), les résultats se sont soldés par des échecs.

Dans le cas des composés $Pr_3MGa_4SiO_{14}$ et $Nd_3MGa_4SiO_{14}$, la phase langasite a été mise en évidence pour M=Fe^{3+}, Cr^{3+} et Co^{3+}, mais la présence d'autres impuretés comportant ce même cation M nous empêche de trancher pour savoir si oui ou non la langasite contient bien le cation magnétique sur son site octaédrique. En effet,

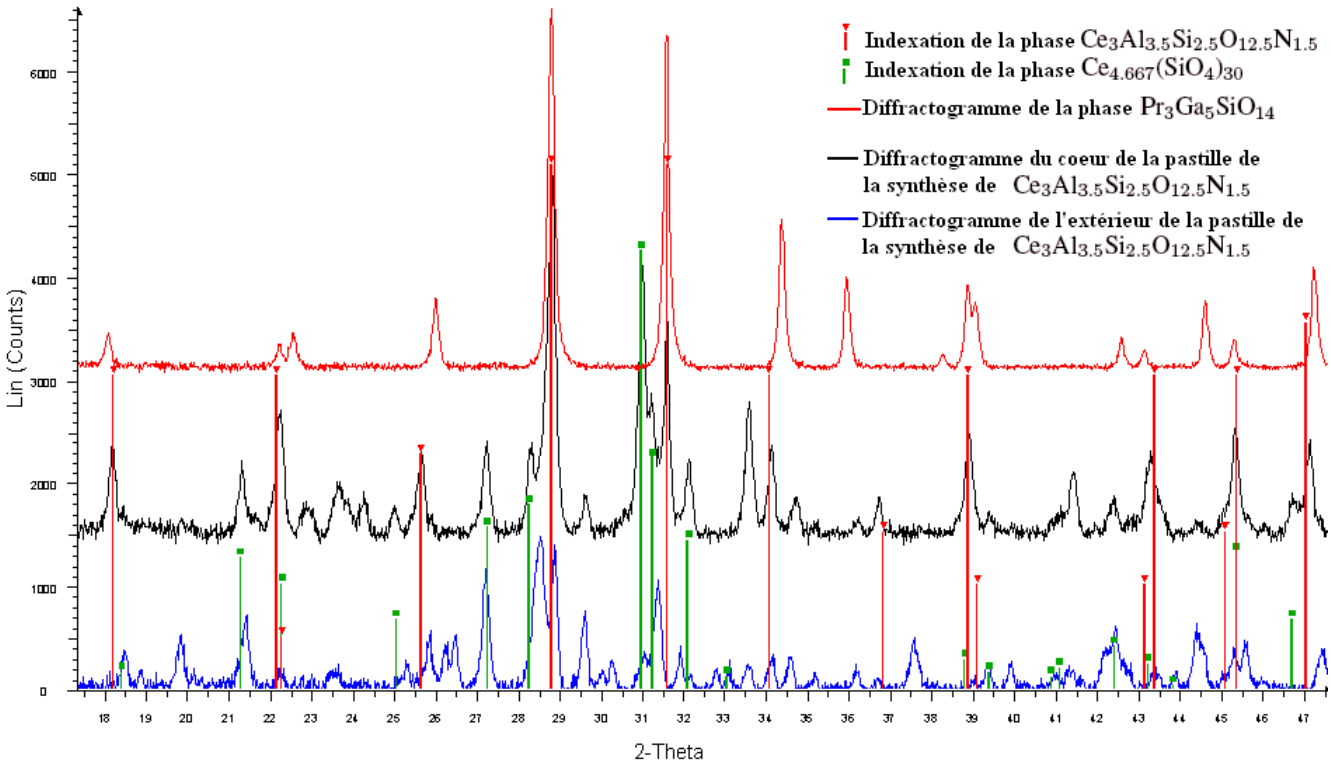


FIG. B.6: Diffractogrammes réalisés par diffraction des rayons X (diffractomètre D5000 du laboratoire) sur le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ (en rouge) et la partie extérieure (en bleu) et centrale (en noir) de l'échantillon issu de la première synthèse de $Ce_3Al_{3.5}Si_{2.5}O_{12.5}N_{1.5}$. La partie extérieur de la pastille ne présente pas de phase langasite, alors que le coeur de la pastille semble en présenter. La phase langasite oxy-nitrure est indéxée en rouge et la phase parasite majoritaire $Ce_{4.667}(SiO_4)_{30}$ en vert.

le pouvoir diffusant de tous ces atomes est très proche (parce qu'ils ont une masse semblable) et il est donc difficile de les distinguer aux rayons X.

Quant aux synthèses qui n'ont pas marché du tout, il reste très difficile en chimie d'expliquer pourquoi on n'obtient pas les composés désirés, pourquoi la réaction n'a pas eu lieu (quand on ne sait même pas si le produit recherché existe). Le plus souvent, on se trouve en présence de phases plus stables (grenats, perovskites) qui une fois formées empêchent la formation des phases recherchées.

B.2 Synthèse des monocristaux

La plupart des langasites sont des matériaux à fusion congruente, ils sont donc à priori facilement synthétisables sous forme de monocristal (Shimamura *et al.*, 1996; Sato *et al.*, 1998). Pour le tirage, on peut choisir parmi différentes méthodes comme celle de Czochralski, Bridgman ou la méthode de fusion de zone. C'est cette dernière que nous avons utilisée, en collaboration avec Pascal Lejay, Abdellali Hadj-Azzem et Joël Balay.

B.2.1 Synthèse des barreaux de langasite

La technique de fusion de zone nécessite un germe (idéalement monocristallin, sinon polycristallin) et une "source" de langasite, tous les deux sous forme de barreau, qui doivent être le plus dense possible.

Pour ceci, les pastilles de langasite sont finement broyées manuellement, et de la poudre de langasite est ensuite déposée dans un petit moule cylindrique en latex. Il faut ensuite boucher le tube, puis le tirer et le rouler pour que la forme du barreau soit la plus homogène possible. On compresse ensuite le barreau à 10 kbars à l'aide d'une presse isostatique afin de le densifier.

La partie suivante consiste à démouler le barreau, puis le fritter. Ce frittage a été réalisé en chauffant lentement chaque barreau dans un creuset en alumine, à raison de 100°C par heure[1], puis en effectuant un palier de 10 heures environ à une température légèrement inférieure à celle de synthèse de la poudre (par exemple 1100°C pour $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, et 1300°C pour la langasite de Praséodyme). Ces étapes de mise en forme et de frittage sont essentielles, car elles conditionnent le bon déroulement du tirage.

B.2.2 Méthode de tirage par fusion de zone

La méthode consiste à déplacer verticalement, à l'aide d'un système de translation exempt de toute vibration, une zone fondue étroite, le long d'un barreau fritté.

La zone fondue est établie en amenant le barreau nourricier au contact du germe, ou du barreau support, tous deux en rotation inverse pour assurer une homogénéité de la zone en fusion (30 à 35 rotations par minute), et en chauffant ce point de contact au-delà de la température de fusion (zone maintenue par les forces de tension superficielle). L'ensemble est ensuite translaté à une vitesse d'1 à 2 mm/h, correspondant à un déplacement de la zone fondue le long du barreau, comme montré sur le schéma de la figure B.7.

Un contrôle rigoureux de la vitesse de recristallisation permet de générer la croissance d'un échantillon monocristallin, soit directement si le germe est monocristallin, soit après une certaine longueur recristallisée, si, comme dans notre cas, le barreau support est polycristallin. Pour cela, on applique la technique du "necking" en augmentant la puissance de chauffage pour diminuer le diamètre de la zone fondue (à taux de transfert thermique constant), permettant avec une bonne probabilité d'obtenir un germe à une cristallite.

Cette méthode peut également être utilisée comme moyen de purification, car les impuretés, étant souvent plus solubles dans le mélange fondu que dans le mélange solide, se concentrent dans la zone fondue. Elles sont déplacées, puis récupérées en queue de barreau. Cela permet d'obtenir de très hauts niveaux de pureté, de l'ordre de 99,999%, et d'éliminer certains éléments difficiles à enlever par toute autre méthode.

Le seul inconvénient de cette méthode par rapport au tirage Czochralski, par exemple, est le petit diamètre des cristaux obtenus (jusqu'à environ 5 mm, contre plusieurs centimètres pour le Czochralski), tant pour des exploitations industrielles que pour certaines caractérisations physiques.

[1] La montée ne doit pas être trop violente car l'échantillon va "dégazer" en évacuant du CO_2. Ce processus ne doit pas être trop rapide sous peine de fissurer l'échantillon.

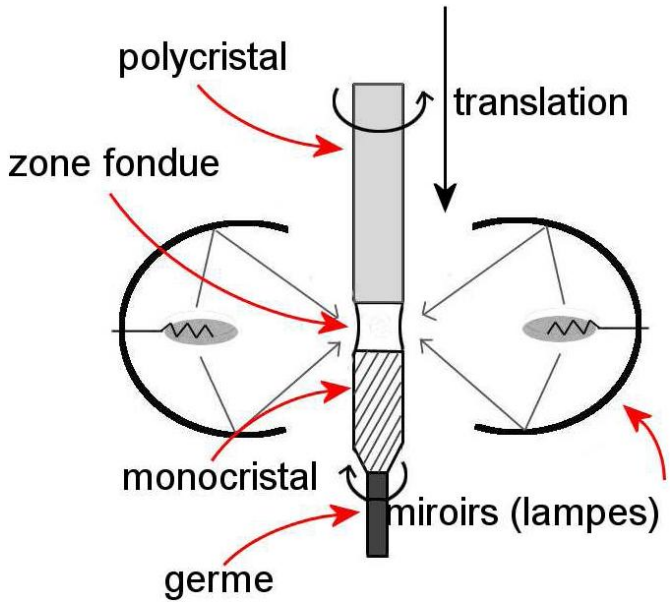


FIG. B.7: Schéma de principe de la méthode de tirage par fusion de zone.

B.2.3 Technique du four à image

La méthode de la zone fondue nécessite un chauffage de puissance suffisante pour réaliser la fusion, et de bonnes précision et stabilité pour obtenir une zone fondue limitée à la zone de contact entre le germe et le barreau nourricier.

Ce chauffage est réalisé avec le four à image développé par Pascal Lejay et son équipe en partenariat avec la société Cyberstar. Il comporte deux miroirs elliptiques[2] équipés en leur foyer de lampes halogènes de 1000W. Les images de ces lampes se superposent au niveau des foyers images des miroirs et définissent la zone à fondre. Cette géométrie a pour but d'appliquer une haute température sur une petite zone sans consommer trop d'énergie, mais permet surtout de s'affranchir de la présence d'un creuset (pour moins de contaminations et une densité de dislocations générées beaucoup plus faible). Les synthèses se déroulent sous atmosphère controlée, généralement 99% d'argon et 1% de dioxygène dans notre cas. Les monocristaux sont ensuite caractérisés à l'aide de clichés de Laue (voir photo B.8).

En prenant des clichés de plusieurs zones du cristal sous différentes orientations, on peut s'assurer que l'ensemble du barreau est monocristallin. Cette technique permet également d'orienter le cristal pour des mesures ultérieures. On vérifie aussi la qualité de la phase synthétisée et la présence éventuelle d'impuretés en broyant une petite partie du cristal obtenu pour comparer, par un diffractogramme de poudre, à la poudre utilisée dans le barreau nourricier.

B.2.4 Cristaux obtenus

Cette méthode de fusion de zone a permis la réalisation de plusieurs monocristaux, dont $Pr_3Ga_5SiO_{14}$, à la jolie (mais subjective) couleur verte. Plusieurs tirages ont été effectués avec succès, dont un pour des expériences de diffusion inélastique de neutrons, donnant un cristal de diamètre 3mm pour une longueur de 4.5cm (voir photo B.9).

[2] L'ellipse est en Al doré, très réfléchissant, et en Au. L'Au est transparent aux IR et limite l'oxydation.

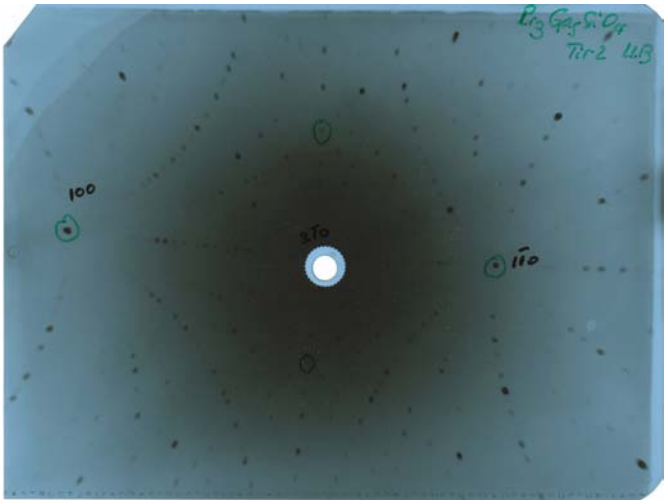


FIG. B.8: Cliché de Laue indexé, réalisé sur un monocristal de $Pr_3Ga_5SiO_{14}$.

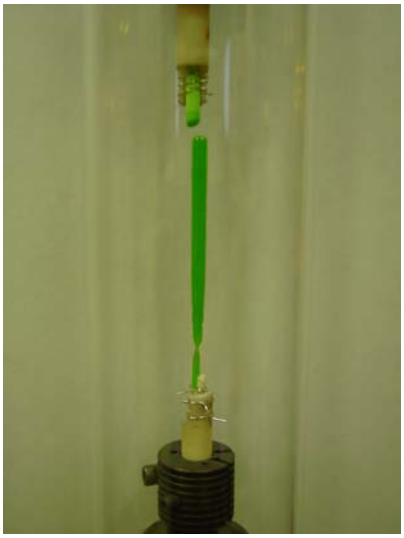


FIG. B.9: Photo de fin de tirage du monocristal de $Pr_3Ga_5SiO_{14}$. Le monocristal est en bas, et ce qu'il reste de barreau nourricier en haut.

L'autre langasite à réseau kagomé, $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$, n'est malheureusement pas congruente, et les tentatives de synthèse de monocristaux n'ont donc pas abouti. L'analyse de la zone fondue puis cristallisée révèle en effet la présence de nombreuses phases parasites en majorité, sans pouvoir même confirmer la présence ou pas de la phase langasite.

Concernant les composés au fer, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ a fait l'objet de plusieurs synthèses (le composé est congruent). Le cristal est brun et assez peu tranparent à la lumière visible. La photo B.10 a été prise lors d'un tirage de ce monocristal et permet de bien observer les trois parties : barreau nourricier, zone fondue et partie cristallisée.

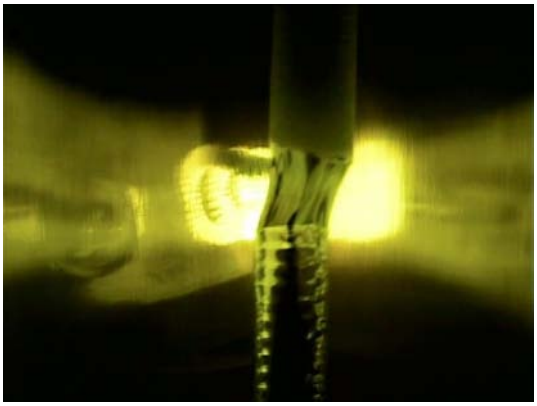


FIG. B.10: Photo du tirage du cristal $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ avec de haut en bas le barreau de poudre compactée, la zone fondue et le cristal.

Le cristal au tantale $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ a aussi fait l'objet de tirages réussis. Il est semblable en apparence au cristal de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Le composé au calcium $Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$ n'est lui pas congruent, une analyse de la partie cristallisée confirmant l'existence de plusieurs phases non désirées. C'est aussi le cas des composés $Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$ et $Sr_3NbFe_3Ge_2O_{14}$. $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ quant à lui, bien qu'il soit congruent, présente une zone fondue très visqueuse, pour des raisons peu évidentes, et qui empêche un tirage correct du cristal. Les essais de tirage de cette composition, en faisant varier l'atmosphère pour tenter de modifier la viscosité, ont donc jusqu'à présent été malheureusement infructueux.

Bibliographie

BELOKONEVA, E. L., STEFANOVICH, S. Y., PISAREVSKII, Y. V. & MOSUNOV, A. V. 2000 Refined Structures of $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and the Crystal-Chemical Regularities in the Structure and Properties of Compounds of the Langasite Family. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **45**, 1642.

BORDET, P., GELARD, I., MARTY, K., IBANEZ, A., ROBERT, J., SIMONET, V., CANALS, B., BALLOU, R. & LEJAY, P. 2006 Magnetic frustration on a Kagomé lattice in $R_3Ga_5SiO_{14}$ langasites with R = Nd, Pr. *Journal of Physics Condensed Matter* **18**, 5147–5153.

JULIEN ROBERT 2007 Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimentale et théorique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

KÄLL, P.-O., GRINS, J. & NYGREN, M. 1991 Structure of the Nd U-phase, $Nd_3Al_{3.5}Si_{2.5}O_{12.5}N_{1.5}$; a nitrogen-containing phase of the $La_3Ga_5GeO_{14}$ structure type. *Acta Crystallographica Section C* **47** (10), 2015–2019.

MILL', B., BELOKONEVA, E. & FUKUDA, T. 1998*a* New compounds with a $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$-type structure : $A_3XY_3Z_2O_{14}$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb ; X=Sb, Nb, Ta ; Y=Ga, Al, Fe, In ; Z=Si, Ge). *Russian journal of inorganic chemistry* **43**, 1168.

MILL', B., BELOKONEVA, E. & FUKUDA, T. 1998*b* Novel Gallates and Aluminates of the $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ Crystal Structure. *Russian journal of inorganic chemistry* **43**, 1032.

MILL', B. & FUKUDA, T. 1998 New Compounds With The $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ Structure : $La_3SbZn_3Si_2O_{14}$ And $La_3SbZn_3Ge_2O_{14}$. *Russian journal of inorganic chemistry* **43**, 1168.

MILL', B. & PISAREVSKY, Y. 2000 Langasite-type materials : from discovery to present state. *Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International* p. 133.

SATO, J., TAKEDA, H., MORIKOSHI, H., SHIMAMURA, K., RUDOLPH, P. & FUKUDA, T. 1998 Czochralski growth of $RE_3Ga_5SiO_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity. *Journal of crystal growth* **191**, 746.

SHANNON, R. D. 1976 Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32** (5), 751–767.

SHIMAMURA, K., TAKEDA, H., KOHNO, T. & FUKUDA, T. 1996 Growth and charaterization of lanthanum gallium silicate $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals for piezoelectric applications. *Journal of crystal growth* **163**, 388.

SIMONET, V., BALLOU, R., ROBERT, J., CANALS, B., HIPPERT, F., BORDET, P., LEJAY, P., FOUQUET, P., OLLIVIER, J. & BRAITHWAITE, D. 2008 Hidden Magnetic Frustration by Quantum Relaxation in Anisotropic Nd Langasite. *Phys. Rev. Lett.* **100** (23), 237204.

TEZUKA, K., HENMI, K., HINATSU, Y. & MASAKI, N. M. 2000 Magnetic Susceptibilities and Mössbauer Spectra of Perovskites A_2FeNbO_6 (A=Sr, Ba). *Journal of Solid State Chemistry France* **154**, 591–597.

ZHOU, H. D., VOGT, B. W., JANIK, J. A., JO, Y.-J., BALICAS, L., QIU, Y., COPLEY, J. R. D., GARDNER, J. S. & WIEBE, C. R. 2007 Partial Field-Induced Magnetic Order in the Spin-Liquid Kagomé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. *Phys. Rev. Lett.* **99** (23), 236401.

ZORKO, A., BERT, F., MENDELS, P., BORDET, P., LEJAY, P. & ROBERT, J. 2008 Easy-Axis Kagome Antiferromagnet : Local-Probe Study of $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. *Phys. Rev. Lett.* **100** (14), 147201.

Chapitre C

Caractérisation structurale des langasites

Sommaire

B.1 **Synthèse des poudres** **70**
B.1.1 Quels composés synthétiser ? 70
B.1.2 Réaction à l'état solide 72
B.1.3 Techniques et appareillages utilisés 72
B.1.4 Résultats des synthèses 76
B.2 **Synthèse des monocristaux** **82**
B.2.1 Synthèse des barreaux de langasite 82
B.2.2 Méthode de tirage par fusion de zone 82
B.2.3 Technique du four à image 83
B.2.4 Cristaux obtenus 83

UNE fois les synthèses effectuées, il est nécessaire de caractériser les produits obtenus. La structure des composés de la famille des langasites est connue (Belokoneva *et al.*, 2000; Maksimov *et al.*, 2005), et les réseaux magnétiques qui nous intéressent ont déjà été évoqués dans l'introduction et dans le chapitre précédent. Nous allons maintenant décrire plus précisément cette structure cristallographique en détaillant la partie commune à tous ces composés. Puis nous développerons la méthode d'affinement de Rietveld permettant d'obtenir avec précision les différents paramètres distinguant les composés de cette famille.

C.1 Structure générale des langasites

C.1.1 Groupe d'espace

La famille des langasites appartient au groupe d'espace n° 150, P321. Il s'agit d'un groupe trigonal P pouvant être considéré comme un sous groupe du système hexagonal et donc être décrit dans la maille P hexagonale. Le dessin du Groupe est représenté sur la figure C.1 extraite des Tables Internationales de Cristallographie.

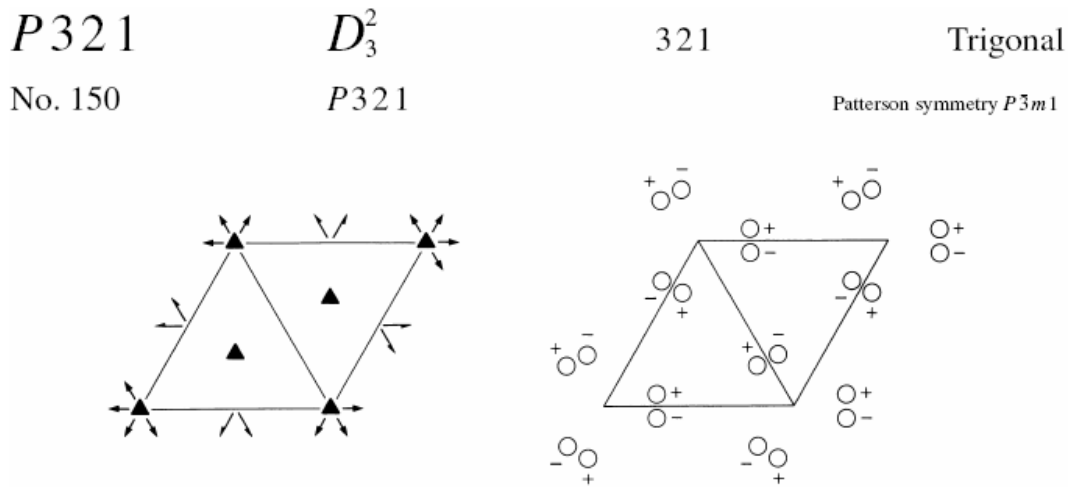


FIG. C.1: Extrait des Tables Internationales de Cristallographie représentant le Groupe d'Espace P321.

La structure présente donc un axe d'ordre 3 (invariance par rotation de $\frac{2\pi}{3}$) vertical (parallèle à l'axe $\vec{c}$) dont les positions sont illustrées par un triangle plein sur la figure de gauche de C.1, et trois axes d'ordre 2 (invariance par rotation de π) dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$), dont les directions sont représentées par des flèches sur la même figure.

La figure de droite représente les positions équivalentes obtenues par l'ensemble des symétries du Groupe d'Espace dans le cas de la position la moins symétrique. Six positions non équivalentes existent pour ce Groupe, récapitulées dans le tableau C.1.

La structure cristallographique associée au groupe P321 est non centro-symétrique, d'où les propriétés piézo-électriques largement étudiées. Cependant, la présence de trois axes 2 perpendiculairement à l'axe 3 n'autorise pas l'apparition d'une polarisation spontanée. Pour avoir la possibilité d'obtenir cette dernière, il faut un abaissement de symétrie supplémentaire accompagné de la perte de ces axes 2, afin de se retrouver avec une symétrie polaire.

C.1.2 Sites cationiques et polyèdres de coordination

Dans le cas des langasites, toutes les positions décrites dans le tableau C.1 sauf la 2c sont occupées par des atomes. La formule générale des composés est $A_3BC_3D_2O_{14}$, ou plus précisément $A_3BC_3D_2O1_2O2_6O3_6$, chaque

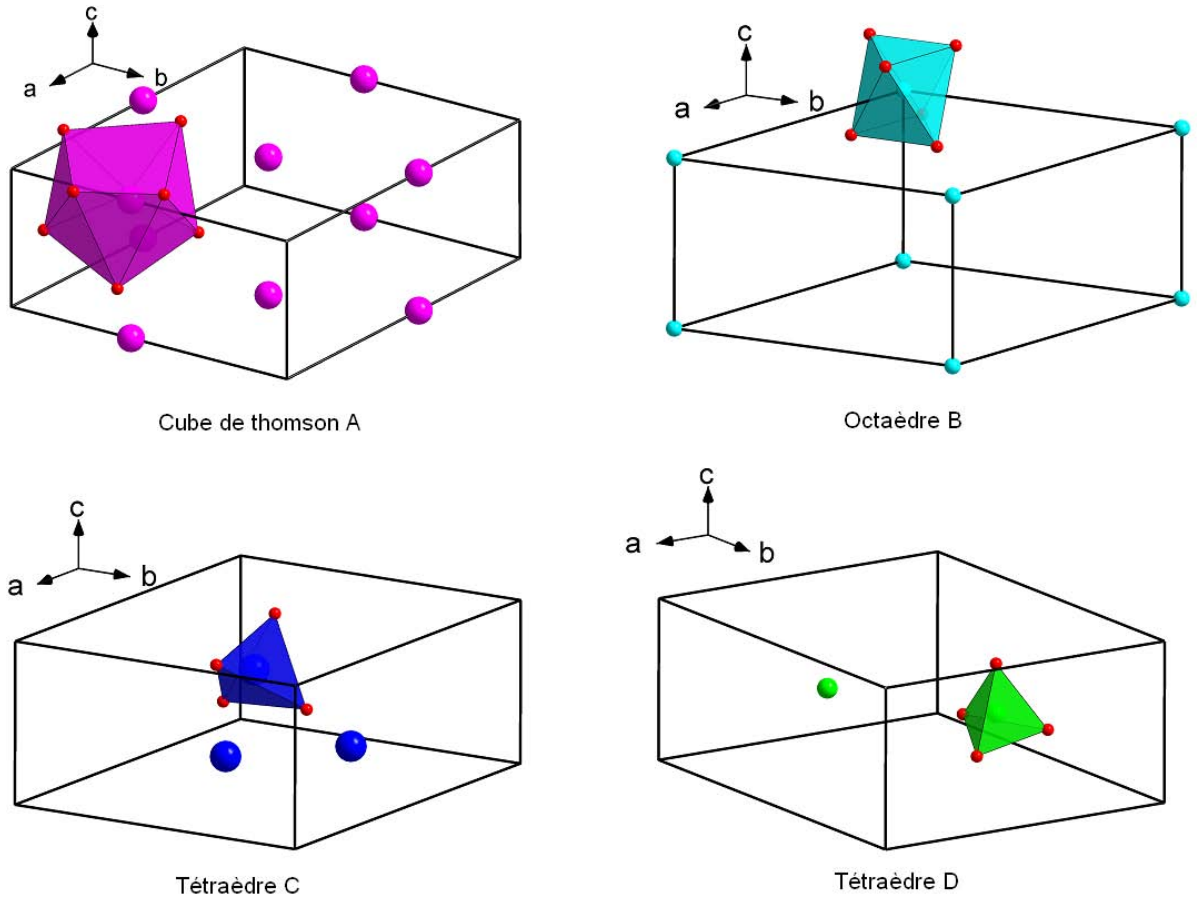


FIG. C.2: Polyèdres de coordination des sites cationiques A (cube de Thomson, en haut à gauche), B (octaèdre, en haut à droite), C (tétraèdre, en bas à gauche) et D (tétraèdre, en bas à droite).

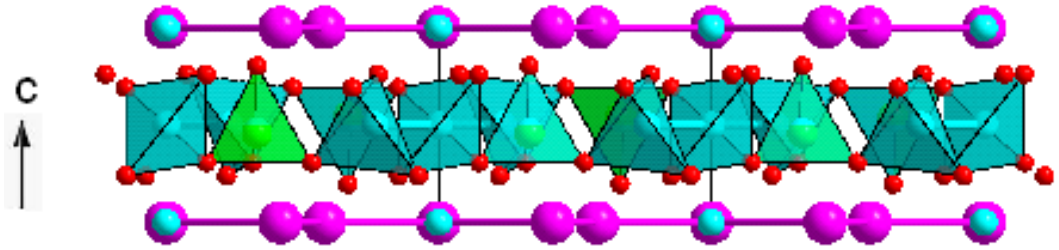


FIG. C.3: Vue latérale de l'arrangement en plans des polyèdres des sites cationiques.

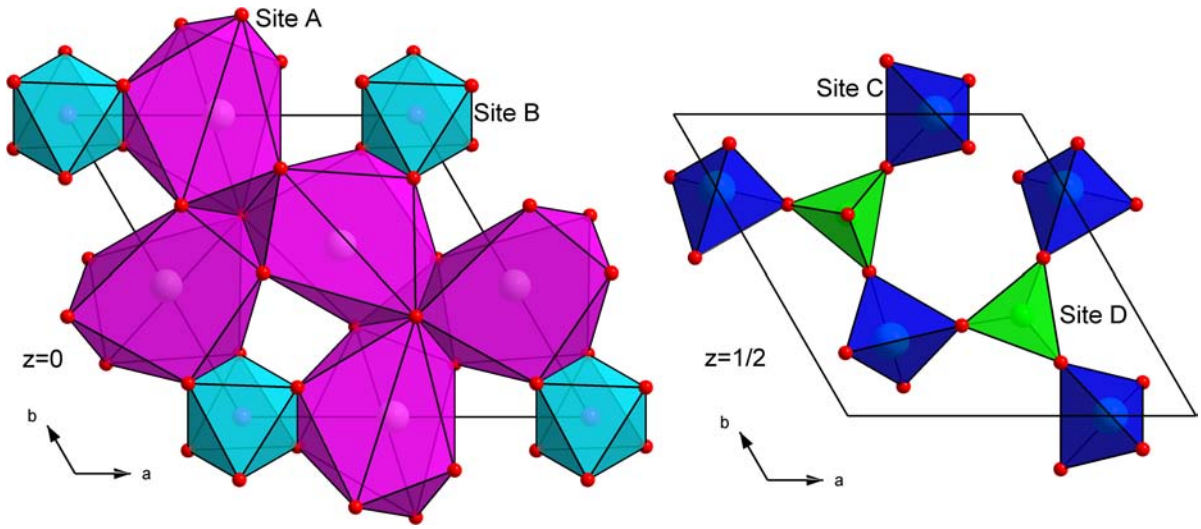


FIG. C.4: Arrangement des polyèdres de coordination des sites cristallographiques A et B (à gauche) dans le plan z = 0, et C et D (à droite) dans le plan z = $\frac{1}{2}$, pour une structure chirale droite.

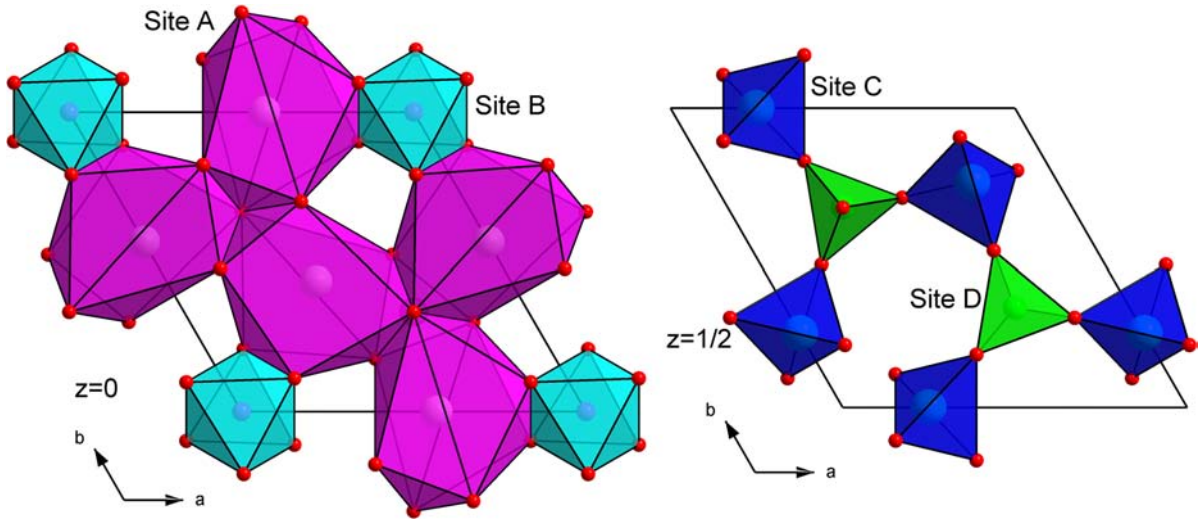


FIG. C.5: Arrangement des polyèdres de coordination des sites cristallographiques A et B (à gauche) dans le plan z = 0, et C et D (à droite) dans le plan z = $\frac{1}{2}$, pour une structure chirale gauche.

TAB. C.1: Positions non équivalentes du Groupe d'Espace P321.

Multiplicité	Notation de Wyckoff	Symétrie locale	Positions équivalentes
6	g	1	x, y, z $\overline{y}, x-y, z$ $\overline{x}+y, \overline{x}, z$ $y, x, \overline{z}$ $x-y, \overline{y}, \overline{z}$ $\overline{x}, \overline{x}+y, \overline{z}$
3	f	.2.	$x, 0, \frac{1}{2}$ $0, x, \frac{1}{2}$ $\overline{x}, \overline{x}, \frac{1}{2}$
3	e	.2.	$x, 0, 0$ $0, x, 0$ $\overline{x}, \overline{x}, 0$
2	d	3..	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \overline{z}$
2	c	3..	$0, 0, z$ $0, 0, \overline{z}$
1	b	32.	$0, 0, \frac{1}{2}$
1	a	32.	$0, 0, 0$

lettre représentant un atome en position particulière, sur son site cristallographique. Ainsi, A est en position 3e, B en 1a, C en 2f, D et 01 en 2d (mais les coordonnées sont différentes, forcément), et O2 et O3 en position 6g.

Une représentation géométrique des atomes positionnés selon leurs coordonnées permet d'observer les polyèdres de coordination (figure C.2) associant les cations des langasites (A, B, C et D) aux atomes d'oxygènes les entourant. Ainsi, on se rend compte que les trois sites A sont en fait des décaèdres ou cubes de Thomson, alors que le cation en site B est au centre d'un octaèdre d'oxygènes, situé dans le même plan z = 0 que les cubes de Thomson. Les sites C et D sont tous les deux des tétraèdres, situés eux aussi dans un même plan z = $\frac{1}{2}$.

Les langasites sont donc construites en couches successives (le long de l'axe $\vec{c}$) de sites A et B, puis C et D, comme l'illustre la figure C.3, où ne sont dessinées que les tétraèdres C et D pour ne pas nuire à la lisibilité de l'image. L'arrangement des polyèdres au sein des plans est représenté sur la figure C.4, à gauche pour la plan z = 0, et à droite pour le plan z = $\frac{1}{2}$. Toutes les figures jusqu'à présent montraient la structure cristallographique pour une chiralité droite[1]. La figure C.5 illustre quant à elle la même structure, mais de le cas de l'autre chiralité (x → -x, y → -y, z → -z).

C.1.3 Réseaux magnétiques

Examinons maintenant en détails les sous-réseaux formés par les sites cristallographiques qui nous intéressent plus particulièrement, c'est-à-dire ceux occupés en totalité par des cations magnétiques : les sites A et C.

Réseau kagomé

En reliant tous les premiers voisins du sous-réseau A, on obtient comme on l'a déjà vu dans l'introduction, un réseau plan à base de triangles liés par leurs sommets : c'est le réseau kagomé (voir figure C.6). Les triangles sont équilatéraux par symétrie (axe 3). Même s'il paraît légèrement déformé, en se limitant aux interactions entre premiers voisins, il est strictement équivalent au réseau kagomé parfait. Cette approximation est à priori d'autant plus vraie que les cations magnétiques occupant ce site sont des Terres Rares (Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}), dont les couches électroniques 4f responsables du magnétisme sont localisées.

Les interactions d'échange ont lieu entre premiers voisins via deux chemins différents passant tous les deux par un atome d'oxygène (O1 et O2). Il s'agit donc de super échange (voir figure C.7). L'atome O1, situé au-dessus

[1] On rappelle que la structure des langasites est non centro-symétrique, il existe donc deux énantiomères.

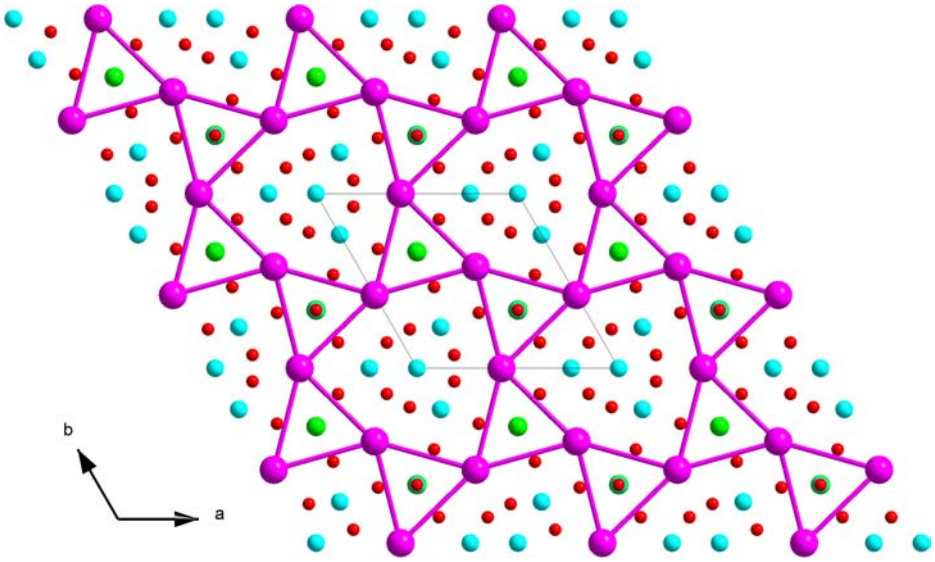


FIG. C.6: Réseau d'atomes magnétiques de Terres Rares du site cristallographique A dans le plan $(\vec{a},\vec{b})$.

du triangle, est commun aux trois chemins d'échange entre atomes de Terres Rares au sein du triangle de base, alors que trois atomes O2 (situés au-dessous des triangles) participent chacun à un chemin entre atomes de Terres Rares. Les chemins d'échange entre seconds voisins, que ce soit intra ou inter-plans, nécessitent le passage par au moins deux atomes d'oxygène, ce qui reste peu probable pour des atomes de Terres Rares.

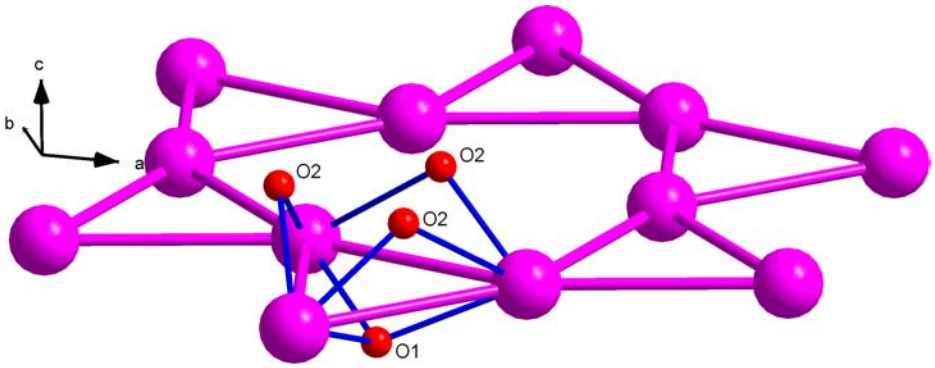


FIG. C.7: Chemins d'échange des interactions de super échange entre premiers voisins dans le réseau kagomé de Terres Rares des langasites, en traits plein bleus.

Réseau triangulaire de triangles

L'autre sous-réseau de sites cristallographiques pouvant être occupés par un atome magnétique et qui nous intéresse ici est le sous-réseau C, qui accueille les cations Fe^{3+}. Il s'agit d'un cation dont les couches d'électrons incomplètes, responsables du magnétisme, sont beaucoup plus délocalisées que pour les Terres Rares. C'est pourquoi il faut cette fois prendre en compte le super échange, mais aussi certainement le super-super échange (via

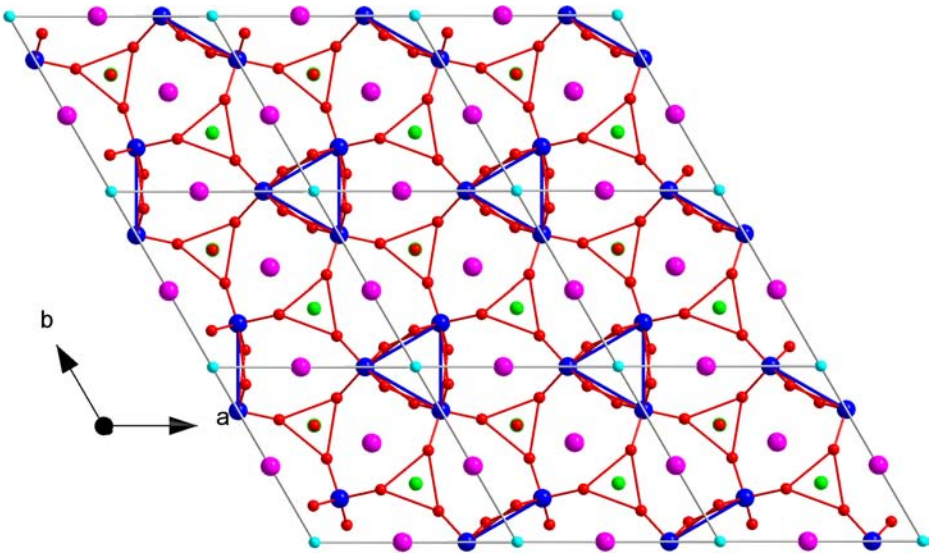


FIG. C.8: Réseau triangulaire de triangles de fer dans le plan $(\vec{a},\vec{b})$, avec les chemins d'échanges associés aux premiers et seconds voisins en traits continus rouges.

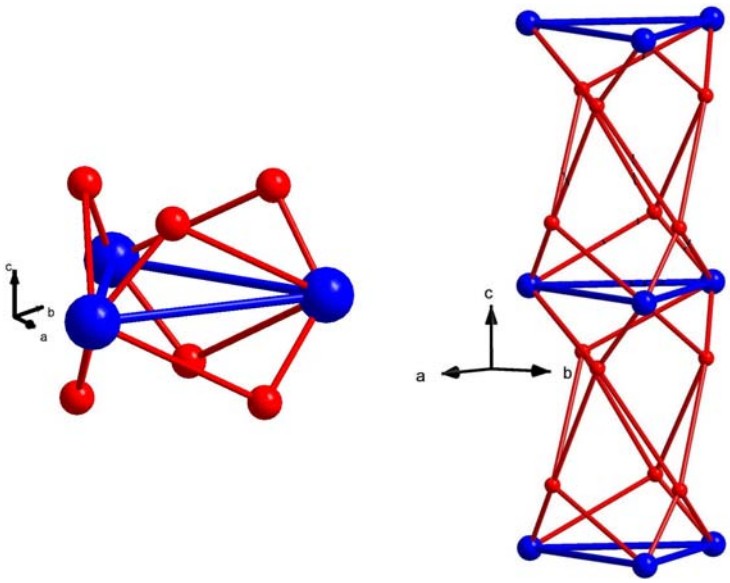


FIG. C.9: Représentation des chemins d'échange intra-plan intra triangles à gauche ; et inter-plans inter-triangles à droite. Notez la chiralité dans les chemins d'échanges entre plans et seconds voisins. La figure est réalisée dans le cas d'une chiralité structurale droite.

deux atomes d'oxygène).

Le réseau correspondant est alors, dans le plan $(\vec{a},\vec{b})$ un ensemble de triangles équilatéraux et identiques de fer (où l'interaction d'échange est de l'ordre du super échange, avec deux chemins équivalents), placés sur un réseau triangulaire. Les chemins d'échange entre seconds voisins impliquent cette fois deux atomes d'oxygène, il s'agit de super-super échange. Ce réseau, avec les chemins d'échange concernés, est représenté sur la figure C.8.

La nécessité de tenir compte des seconds voisins implique que le réseau n'est finalement pas 2D. Il faut considérer les chemins d'échange inter-plans, eux aussi sous forme de super-super échange, via deux atomes d'oxygène. Il s'agit donc d'un réseau 3D. Pour l'instant, on se limitera à cette information. Pour en savoir plus sur les échanges entre plans, le lecteur impatient pourra se précipiter vers le paragraphe F.3 où la particularité des interactions d'échange de ce réseau sera développée.

C.2 Affinements de structure

La diffraction des rayons X sur poudres permet dans un premier temps d'identifier les phases structurales présentes dans les échantillons synthétisés. Mais pour aller plus loin et caractériser avec précision tous les paramètres structuraux, il est nécessaire d'avoir une bonne résolution et de pouvoir affiner la structure. Pour cela, on utilise la méthode de Rietveld (Rietveld, H. M., 1969).

C.2.1 Principe de l'affinement de Rietveld

En 1969, H.M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un profil de diffraction observé avec un profil de diffraction calculé, en n'utilisant plus seulement les intensités intégrées, mais la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités des raies individuelles voisines et du bruit de fond. Cette méthode est ainsi très pratique lorsque plusieurs raies sont superposées. Par contre, c'est une méthode d'affinement des moindres carrés, et nécessite donc une hypothèse structurale de départ, qui doit être la plus proche possible de la structure à trouver. Le programme d'affinement de Rietveld minimise le résidu :

$$M = \sum_i w_i (y_{i\ obs} - y_{i\ calc})^2 \tag{C.1}$$

avec w_i le poids statistique de chaque mesure, $y_{i\ obs}$ l'intensité observée au point i et $y_{i\ calc}$ l'intensité calculée au point i. L'intensité calculée au point i étant déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{i\ calc} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{N} S_\phi \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k}.Lp_{\phi k}.O_{\phi k}.M.|F_{\phi k}|^2.\Omega_{i\phi k} \tag{C.2}$$

avec y_{bi} l'intensité du bruit de fond à la position $2\theta i$
ϕ l'indice de sommation des différentes phases
k l'indice de sommation sur toutes les réflexions contribuant au pas i
S_ϕ le facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase ϕ
$j_{\phi k}$ le facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion
$Lp_{\phi k}$ le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X)
$O_{\phi k}$ le facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle
M une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro absorption
$\Omega_{i\phi k}$ décrivant la fonction de profil des pics
F_k le facteur de structure **incluant** la contribution des agitations thermiques (terme de Debye-Waller) :

$$F = \sum_j f_j e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j} e^{-\langle B \rangle \frac{Q^2}{(4\pi)^2}} \tag{C.3}$$

$\langle B \rangle$ est le facteur d'agitation thermique moyen. En fait y contribuent un terme commun $B_{overall}$ (pour chaque phase, y compris magnétique B_{mag}) et les termes spécifiques aux atomes individuels : les paramètres de déplacement atomique isotropes B_{iso}.

Il est préférable d'effectuer l'affinement des paramètres progressivement, en commençant par ceux qui modifient le plus le diagramme. Une façon de procéder est d'affiner tout d'abord le facteur d'échelle, puis le décalage du zéro du détecteur, les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres de fonction de profil et d'asymétrie, les paramètres de déplacement atomique isotrope, puis enfin, si nécessaire, les taux d'occupation atomique, et les paramètres de déplacement atomique anisotrope. Cependant, il n'existe pas de méthode miracle, mais

observer la courbe différence entre la courbe observée et calculée, peut donner une très bonne idée de la qualité de l'affinement. Le résultat de l'affinement doit également être apprécié à l'aide du calcul des différents résidus cristallographiques, aussi appelés facteurs de reliabilité R, que sont les résidus de profil pondéré R_{wp} (R-weighted profile), ou non pondéré R_p (R-profile), le facteur χ^2, ou encore le facteur "R de Bragg" R_{bragg}, calculés selon ces différentes équations :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i . y_{i\ obs}^2}} \ ; \tag{C.4}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i\ obs} - y_{i\ calc}|}{\sum_i y_{i\ obs}} \ ; \tag{C.5}$$

$$\boxed{R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{k\ obs} - I_{k\ calc}|}{\sum_k I_{k\ obs}} \ ;} \tag{C.6}$$

$I_{k\ obs}$ étant l'intensité intégrée observée de la $k^{\text{ième}}$ réflexion, calculée au terme de l'affinement, en distribuant chaque intensité individuelle $y_{i\ obs}$ entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités calculées I_{calc}.

$$\boxed{\chi^2 = \frac{M}{N - P + C}} \tag{C.7}$$

N étant le nombre de points utilisés dans l'affinement, P le nombre de paramètres affinés, et C le nombre de contraintes entre ces paramètres.

Le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé est probablement le R_{Bragg}. Le logiciel Winplotr (T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, 2001), utilisant le programme Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1993), exploite cette méthode de Rietveld, et permet donc d'affiner la structure, et ensuite d'exploiter divers résultats, comme les pourcentages massiques de chaque phase, les distances entre les divers atomes, ou encore leurs valences.

C.2.2 Résultats des affinements

Cette méthode d'affinement de Rietveld est, comme on l'a déjà dit, très efficace lorsqu'on a une idée de la structure à affiner. C'est le cas ici où la structure des langasites est connue et où seuls certains paramètres changent entre les différents composés de la famille, comme on va le voir sur trois exemples de synthèses réussies qui ont par la suite fait l'objet d'une caractérisation physique plus poussée.

$\mathbf{Pr_3Ga_5SiO_{14}}$

Le tableau C.2 récapitule les paramètres structuraux affinés à partir des données de diffraction sur poudres obtenues grâce au diffractomètre à haute résolution de laboratoire D8. Il contient aussi les différentes distances et angles imliqués dans les chemins d'échange entre premiers voisins de praséodyme. Le tableau C.3 contient lui

TAB. C.2: Paramètres structuraux obtenus par affinement du diagramme de poudres réalisé sur le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ sur le diffractomètre de laboratoire D8 ($R_{Bragg} = 4.28$; $\chi^2 = 1.7$).

Atome	Valence	Position de Wyckoff	Taux d'occupation	X	Y	Z	B_{iso}
Pr	+3	3e	1/2	0.4179(1)	0	0	0.72(3)
Ga1	+3	1a	1/6	0	0	0	1.1(1)
Ga2	+3	3f	1/2	0.7651(4)	0	1/2	0.85(6)
Ga3	+3	2d	0.165(5)	1/3	2/3	0.467(2)	0.38
Si	+4	2d	0.168(5)	1/3	2/3	0.467(2)	0.38
O1	-2	2d	1/3	2/3	1/3	0.817(3)	1.4(2)
O2	-2	6g	1	0.471(3)	0.321(2)	0.689(2)	1.4(2)
O3	-2	6g	1	0.229(2)	0.079(1)	0.240(2)	1.4(2)
a = 8.0926790(4) Å				c = 5.0696163(9) Å			

Chemins d'échange entre Pr^{3+} premiers voisins				
Distance Pr-01 (Å)	Angle Pr-O1-Pr (°)	Distance Pr-O2 (Å)	Distance O2-Pr (Å)	Angle Pr-O2-Pr (°)
2.600(7)	108.0(4)	2.88(1)	2.42(1)	104.7(6)

TAB. C.3: Distances inter-atomiques dans les polyèdres de coordination des différents cations de la langasite $Pr_3Ga_5SiO_{14}$. Les distances sont en Å.

Cube de Thomson A	Octaèdre B	Tétraèdre C	Tétraèdre D
d_{Pr-O1} = 2.600(7) d_{Pr-O2} = 2.423(17) d'_{Pr-O2} = 2.88(1) d_{Pr-O3} = 2.600(7)	d_{Ga-O3} = 2.04(1)	d_{Ga-O2} = 1.927(17) d_{Ga-O3} = 1.812(11)	$d_{Ga/Si-O1}$ = 1.804(23) $d_{Ga/Si-O2}$ = 1.714(24)

les différentes distances inter-atomiques cation-oxygène associées aux polyèdres de coordinations des cations des quatre sites cristallographiques.

Dans ce composé, le cation Pr^{3+} occupe le cube de Thomson, et Si^{4+} se retrouve sur le site tétraédrique D (2d). La neutralité électrique implique une stoechiométrie exacte d'un cation Si^{4+} pour 5 cations Ga^{3+}. Ces derniers sont donc placés sur le site octaédrique B (1a) et le site tétraédrique C (3f), qu'ils occupent entièrement, et sur une partie du site D, comme Si^{4+}. La formule impose un taux d'occupation[2] de ce site partagé également entre les deux cations l'occupant, ce qui est vérifié par l'affinement de sa valeur. La stoechiométrie est donc respectée, le gallium et le silicium occupant à moitié le site tétraédrique D. Les B_{iso} associés à ce site ont été affinés préalablement, puis fixé avant de relâcher les taux d'occupation.

Les B_{iso} de l'oxygène (élément léger) ont été imposés égaux, tandis que pour un site occupé par plusieurs atomes, on contraint leur B_{iso} à une valeur commune.

Le reste des paramètres affinés sont les paramètres de maille et les positions atomiques, en accord avec les

[2]Le taux d'occupation est défini comme le rapport de la multiplicité du site considéré sur la multiplicité générale du groupe d'espace, le tout multiplié par le facteur d'occupation réelle du site.

valeurs de la littérature.

$Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$

La formule du composé correspond à la stoechiométrie de départ des oxydes de la synthèse. Cette stoechiométrie a été choisie car c'est celle qui engendre le moins d'impuretés. Il y en a néanmoins un petit peu (grenat $Sm_3Ga_5O_{12}$). L'aluminium étant plus petit que le gallium, il est possible de synthétiser cette langasite au samarium (plus lourde et plus petite que le praséodyme et le néodyme) en substituant une partie du gallium par de l'aluminium. L'affinement des données, réalisé dans les mêmes conditions que pour les autres composés (à certains détails près sur lesquels on va s'attarder, rassurez-vous), nous permet d'évaluer cette quantité à un pourcentage volumique de 2.8(2). L'ensemble des paramètres affinés est listé dans le tableau C.4 incluant les distances et angles des chemins d'échange entre atomes de samarium premiers voisins. La figure C.10 illustre quant à elle le diffractogramme mesuré, celui calculé, et leur différence (le tout incluant la phase parasite).

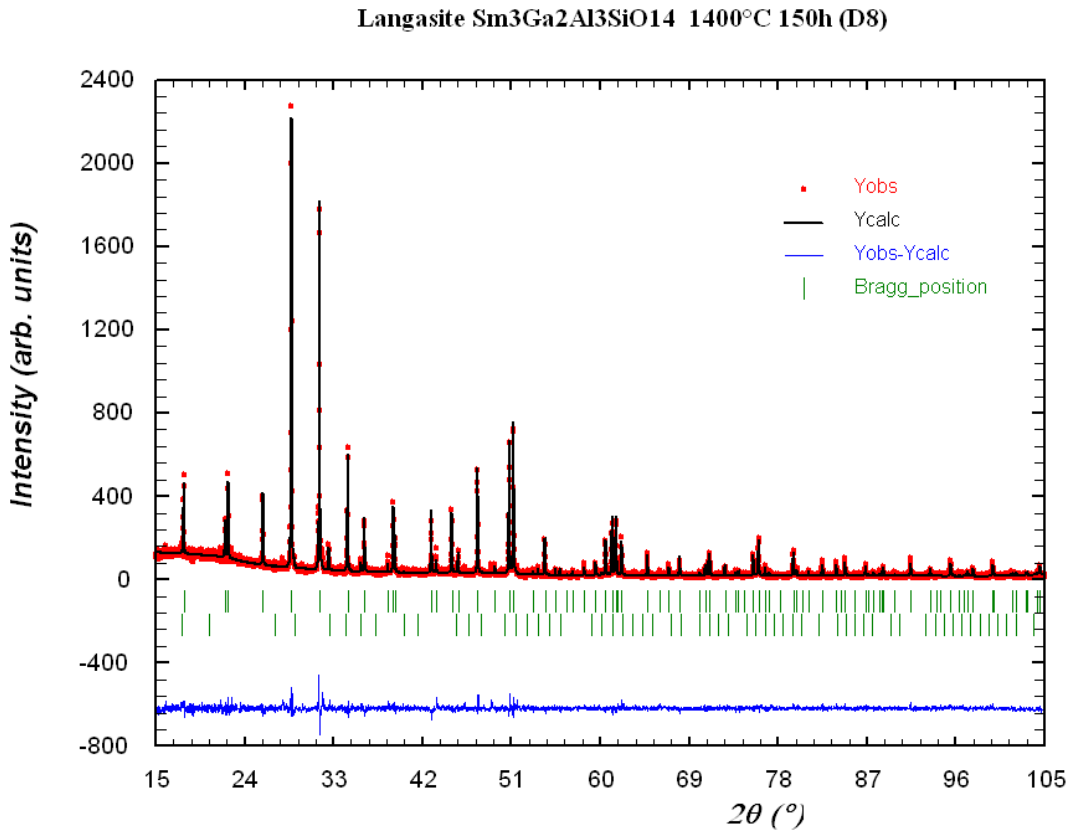


FIG. C.10: Affinement de structure du composé polycristallin $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ mesuré sur le diffractomètre D8 ($R_{Bragg} = 7.99$; $\chi^2 = 1.9$).

Cette langasite est plus compliquée que les autres car la stoechiométrie relative des cations Ga^{3+} et Al^{3+} n'est pas imposée par la neutralité électrique, leur valence étant égale. Il s'agit donc d'un paramètre supplémentaire à affiner. Pour cela, on aura auparavant affiné les différents B_{iso} (toujours en contraignant ceux de l'oxygène à être égaux, et ceux d'un même site idem) puis fixé ceux de l'oxygène et ceux concernés par les taux d'occupation sujets à variation, avant de libérer ces derniers en contraignant, sur un site donné, la variation du taux d'occupation de Ga^{3+} à être opposée à celle de Al^{3+}. Pour le site tétraédrique D, aussi occupé par Si^{4+}, le taux d'occupation de

TAB. C.4: Paramètres structuraux obtenus par affinement du diagramme de poudres réalisé sur le composé $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ sur le diffractomètre de laboratoire D8 ($R_{Bragg} = 7.99$; $\chi^2 = 1.9$).

Atome	Valence	Position de Wyckoff	Taux d'occupation	X	Y	Z	B_{iso}
Sm	+3	3e	1/2	0.4167(4)	0	0	0.86(8)
Ga1	+3	1a	0.056(7)	0	0	0	1.07
Al1	+3	1a	0.112(7)	0	0	0	1.07
Ga2	+3	3f	0.20(1)	0.768(2)	0	1/2	0.6
Al2	+3	3f	0.30(1)	0.768(2)	0	1/2	0.6
Ga3	+3	2d	0.09(1)	1/3	2/3	0.460(5)	0.9
Al3	+3	2d	0.07(1)	1/3	2/3	0.460(5)	0.9
Si	+4	2d	1/6	1/3	2/3	0.460(5)	0.9
O1	-2	2d	1/3	2/3	1/3	0.79(1)	1.0
O2	-2	6g	1	0.454(8)	0.306(4)	0.698(5)	1.0
O3	-2	6g	1	0.225(4)	0.079(3)	0.247(5)	1.0
a = 7.9468465(9) Å				c = 4.965617(2) Å			

Chemins d'échange entre Sm^{3+} premiers voisins				
Distance Sm-01 (Å)	Angle Sm-O1-Sm (°)	Distance Sm-O2 (Å)	Distance O2-Sm (Å)	Angle Sm-O2-Sm (°)
2.61(2)	104.6(10)	2.74(4)	2.43(3)	106.0(15)

ce dernier a été fixé, puisqu'il n'a aucune raison d'être différent de la valeur prévue par l'équilibre des valences électriques.

Le résultat nous donne les sites B et C apparemment moins occupés par Ga^{3+} (donc plus occupés par Al^{3+}), alors que Ga^{3+} est légèrement excédentaire sur le site tétraédrique D. Au total, l'affinement nous donne une stochiométrie en gallium de 2.1(1), pour 2.9(1) atomes d'aluminium. Il s'agit apparemment de la stoechiométrie associée à la phase stable de la langasite synthétisée, qui correspond bien à la stoechiométrie de départ.

Concernant les chemins d'échange entre Sm^{3+} premiers voisins, celui passant par l'oxygène O1 présente toujours la même distance que dans le cas de la langasite $Pr_3Ga_5SiO_{14}$, malgré la diminution globale de la taille de la maille. Il y a alors forcément distortion de ce chemin, ce qui se traduit par un angle plus petit au niveau de l'oxygène 01 pour le composé au samarium. On attend donc paradoxalement une interaction plus faible (d'après les règles de Goodenough)) pour le composé dont la maille est plus petite. Pour l'autre chemin d'échange, passant par l'oxygène O2, on constate en comparant aux valeurs trouvées pour $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ une diminution de la distance la plus grande entre l'atome de samarium et d'oxygène O2, alors que l'autre distance reste constante. L'angle associé au chemin d'échange semble légèrement augmenter. Ceci devrait se traduire, toujours d'après les règles de Goodenough, par une augmentation de l'interaction d'échange associée à ce chemin. Au final, il est difficile de dire qu'elle sera l'influence la plus forte entre les deux chemins d'échange, et si l'interaction globale resultante augmente ou diminue entre les langasites $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ et $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$.

Le tableau C.5 présente les différentes distances cations-oxygènes mises en cause dans les différents polyèdres de coordination du composé dont la structure a fait l'objet de l'affinement.

Le cube de Thomson a subit une légère distortion par rapport au composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ qui se traduit par des distances qui n'ont soit pas varié (malgré la diminution globale de la taille de la maille), soit fortement diminué. Les sites octédrique B et tétraédrique C ont comme attendu diminué de taille. Quant au site tétraédrique D, la distance

TAB. C.5: Distances inter-atomiques dans les polyèdres de coordination des différents cations de la langasite $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$. Les distances sont en Å.

Cube de Thomson A	Octaèdre B	Tétraèdre C	Tétraèdre D
d_{Sm-O1} = 2.61(2) d_{Sm-O2} = 2.43(3) d'_{Sm-O2} = 2.74(4) d_{Sm-O3} = 2.27(3)	 $d_{Ga/Al-O3}$ = 1.99(2)	 $d_{Ga/Al-O2}$ = 1.84(4) $d_{Ga/Al-O3}$ = 1.73(2)	$d_{Ga/Al/Si-O1}$ = 1.62(6) $d_{Ga/Al/Si-O2}$ = 1.77(4)

cation-O1 a diminué alors que les trois distances cation-O2 ont augmenté, ce qui traduit en fait le décentrage du cation dans le tétraèdre, qui se rapproche de l'oxygène O1 situé au-dessus de lui. En fait, d'après les coordonnées des positions atomiques des cations, il semblerait que ce soit le tétaèdre qui se soit abaissé alors que les cations sont restés à leur position d'origine.

$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et substitutions

Le dernier composé que l'on évoquera dans ce paragraphe ne fait pas l'objet de problèmes d'occupation sur ses différents sites. En effet, chaque atome occupe un site particulier. La stoechiométrie étant fixée par la neutralité électrique, et les valences de chaque cation étant chacune différentes (Ba^{2+}, Nb^{5+}, Fe^{3+}, Si^{4+} et O^{2-}), les substitutions d'un site à l'autre ne sont guère envisageables.

Par contre, on a la possibilité de substituer, sur chaque site (sauf le site du fer), le cation concerné par un cation de même valence, Ainsi Ba^{2+} peut être substitué par Sr^{2+} et Ca^{2+}, de même que Nb^{5+} par Ta^{5+} et Sb^{5+}, et Si^{4+} par Ge^{4+}. Pour un rappel sur les composés synthétisés à partir de substitutions de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, le lecteur se dirigera vers le tableau B.2 du chapitre consacré aux synthèses. Concernant les affinements de tous ces composés, une partie du chapitre G y est consacrée, et les paramètres affinés font l'objet d'une étude détaillée et sont consultables dans les tableaux G.3, G.4, G.5 et G.6.

Bibliographie

BELOKONEVA, E. L., STEFANOVICH, S. Y., PISAREVSKII, Y. V. & MOSUNOV, A. V. 2000 Refined Structures of $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ and the Crystal-Chemical Regularities in the Structure and Properties of Compounds of the Langasite Family. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **45**, 1642.

MAKSIMOV, B. A., MOLCHANOV, V. N., MILL, B. V., BELOKONEVA, E. L., RABADANOV, M. K., PUGACHEVA, A. A., PISAREVSKII, Y. V. & SIMONOV, V. I. 2005 Absolute structure of $La_3Ga_5SiO_{14}$ langasite crystals. *Crystallography Reports* **50**, 751.

RIETVELD, H. M. 1969 A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2** (2), 65–71.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. 1993 Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B Condensed Matter* **192**, 55–69.

T. ROISNEL AND J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL 2001 WinPLOTR : a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)* **378381**.

Troisième partie

Frustration magnétique et champ cristallin : langasites de Terres Rares

Chapitre D

Étude du composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$

Sommaire

C.1 **Structure générale des langasites** **88**
C.1.1 Groupe d'espace 88
C.1.2 Sites cationiques et polyèdres de coordination 88
C.1.3 Réseaux magnétiques 91
C.2 **Affinements de structure** **95**
C.2.1 Principe de l'affinement de Rietveld 95
C.2.2 Résultats des affinements 96

COMME nous l'avons vu dans l'introduction générale de cette thèse, la frustration magnétique est une thématique d'étude fort intéressante, mais qui souffre malheureusement d'un manque d'échantillons modèles permettant de vérifier ou d'infirmer les prédictions théoriques. De nombreux travaux ont en particulier concerné un réseau 2D particulier à base de triangles liés par leurs sommets, appelé réseau kagomé, qui est à l'origine d'une frustration notablement forte. Peu de composés présentent un tel réseau parfaitement plan et sans substitution. De plus, les seules réalisations expérimentales concernent des réseaux magnétiques de métaux 3d.

Les langasites présentent justement un réseau de sites cristallographiques topologiquement équivalent au réseau kagomé, et la spécificité de cette famille est que ces sites peuvent être entièrement occupés par des cations de Terres Rares magnétiques (Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}). Les électrons responsables du magnétisme sont alors les électrons de la couche 4f, qui ont notamment pour propriété d'être plus localisés et plus écrantés que ceux de la couche 3d, ce qui les rend moins sensibles aux effets du champ cristallin. Une anisotropie magnétocristalline plus marquée est cependant induite en raison du couplage spin-orbite beaucoup plus fort dans ces éléments. D'où un intérêt d'autant plus fort pour l'étude des propriétés originales de ces réseaux.

$Nd_3Ga_5SiO_{14}$ (NGS) est le premier composé à réseau kagomé de Terre Rare dont les propriétés de frustration magnétiques aient été étudiées au cours de la thèse de Julien Robert (2007) . Les premiers résultats semblant confirmer des propriétés de frustration magnétique (on évoquera un peu plus tard les résultats plus complets de cette étude dans le cadre d'une comparaison avec nos propres résultats), nous nous sommes tout d'abord naturellement intéressés à son "voisin" $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ (que l'on appellera pour plus de commodité PGS).

D.1 Un composé magnétiquement frustré ?

La frustration magnétique se traduit experimentalement avant tout par des difficultés pour le composé frustré à établir un ordre à longue distance. Le paramagnétisme reste donc la phase privilégiée, même lorsque l'on atteint des températures de l'ordre des interactions d'échange dans le composé. La première étape ici pour vérifier que PGS est bien magnétiquement frustré, est de confirmer soit l'absence de transition de phase, soit une transition à plus basse température que celle prévue par les interactions d'échange antiferromagnétiques (nécessaires dans le cas d'un réseau à base de triangles).

Pour cela, les techniques les plus accessibles sont celles de mesures d'aimantation disponibles au sein de l'Institut.

D.1.1 Magnétométrie

Mesures d'aimantation sur poudre à basse température

La poudre de PGS utilisée dans les mesures décrites ci-dessous provient de la première synthèse à 1400°C, laquelle a donné lieu à une langasite sans impuretés. Ceci est confirmé par les courbes mesurées grâce au magnétomètre à SQUID selon le protocole Zero-Field Cooled, Field Cooled (ZFC-FC). À partir de la température ambiante, on refroidit le composé jusqu'à la température la plus basse accessible, sans appliquer de champ, puis on mesure l'aimantation en réchauffant sous un faible champ (généralement 0.01 T). C'est le zero-field cooled. L'étape suivante est la même mesure, sous le même champ, en refroidissant. Cette fois le composé est refroidi sous champ, c'est le field cooled. L'absence d'hystérésis est révélatrice de l'absence d'irreversibilités magnétiques, donc de l'absence d'impuretés ou de transition de type ferromagnétique ou verre de spin, comme le montre la figure D.1.

Les isothermes de l'aimantation sur poudre (figure D.2) obtenues avec le magnétomètre à extraction BS2 et à SQUID indiquent par leur linéarité qu'à haute température, PGS est bien paramagnétique. Les courbes ne présentent pas de plateau d'aimantation, phénomène fréquemment observé dans les systèmes frustrés, et l'on reste loin de l'aimantation à saturation attendue $M_{sat} = ng_J\mu_B J = 3.2\ \mu_B$/Pr.

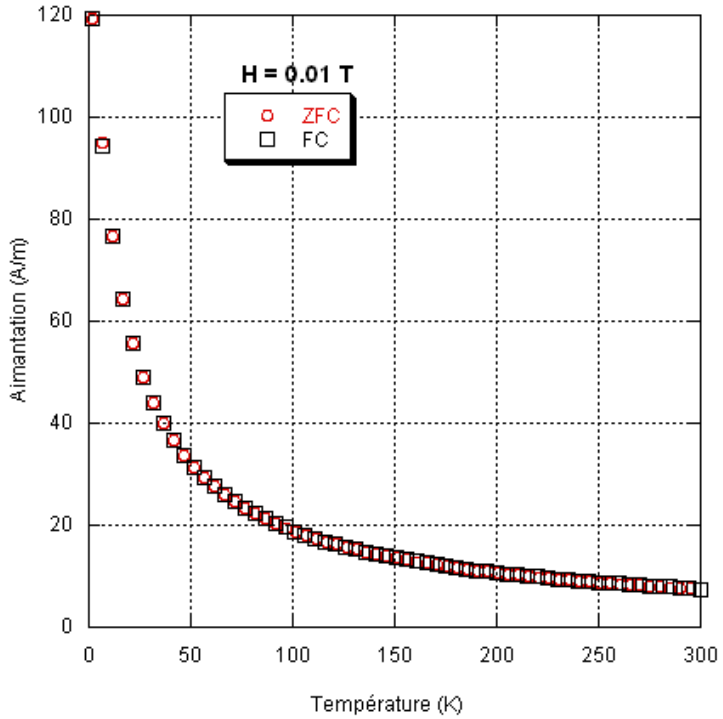


FIG. D.1: Courbes Zero-Field Cooled, Field Cooled mesurées au magnétomètre à SQUID sur la langasite $Pr_3Ga_5SiO_{14}$. Aucune hystéresis n'est visible.

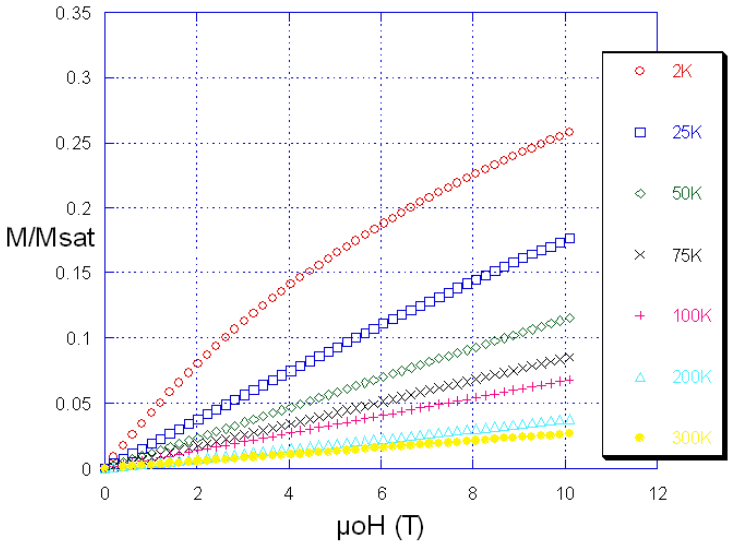


FIG. D.2: Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes températures. Les courbes sont parfaitement linéaires, sauf pour 2 K.

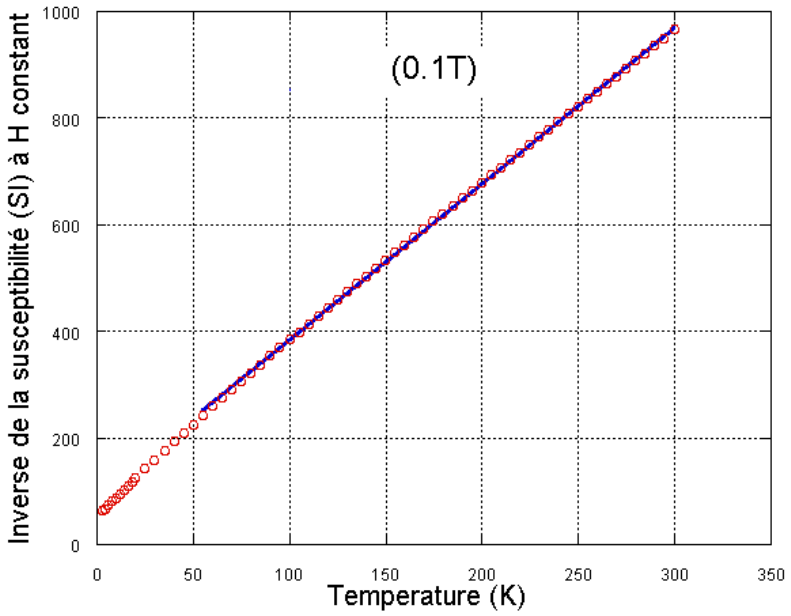


FIG. D.3: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique. La droite représente l'affinement linéaire de Curie-Weiss entre 50 K et 300 K.

Une autre grandeur permet d'obtenir des informations importantes, c'est la susceptibilité magnétique $\chi = \left(\frac{dM}{dH}\right)_{H\to 0}$, avec M l'aimantation du composé et H la valeur du champ appliqué, tous les deux en A/m. À haute température, **si on néglige les effets du champ cristallin** et en ne considérant que les interactions d'échanges dans le composé, on peut aboutir à une loi d'évolution thermique de la susceptibilité dans le cadre du modèle de champ moyen (pour plus de détails sur ce modèle, voir F.3). C'est la loi de Curie-Weiss, qui prévoit que l'inverse de la susceptibilité magnétique est une fonction linéaire de la température :

$$\boxed{\frac{1}{\chi} = \frac{T-\theta}{C},} \tag{D.1}$$

avec θ la température de Néel et C la contante de Curie :

$$C = n\frac{\mu_0}{3k_B}\mu_{eff}^2, \tag{D.2}$$

où n est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et μ_{eff} le moment effectif de l'atome. Dans le cas d'un paramagnétique sans interactions, on aura $\theta = 0$, alors que pour des interactions d'échange ferromagnétiques, $\theta > 0$ et pour des interactions antiferromagnétiques, $\theta < 0$. On voit qu'une simple analyse de l'inverse de la susceptibilité est censée nous permettre de savoir de quelle nature sont les interactions d'échange au sein du composé.

On rappelle par ailleurs que pour qu'il y ait frustration magnétique dans des réseaux à base de triangles, les interactions dominantes entre premier voisins doivent nécessairement être antiferromagnétiques. D'autre part, la valeur de θ représente la force des interactions normalement responsables de la mise en ordre magnétique. En d'autres termes, il devrait s'agir de la température d'ordre, sauf si le composé est magnétiquement frustré, il n'arrive alors pas à satisfaire toutes les interactions et le paramagnétisme persiste jusqu'à plus basse température.

Mais ce raisonnement est valable uniquement en négligeant les effets de champ cristallin. Or ici, comme on le verra par la suite, c'est probablement le champ cristallin qui est responsable des propriétés magnétiques

(notamment d'anisotropie) à haute température. Dans le cas de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, les calculs de champ cristallin sans échange magnétique reproduisent parfaitement les mesures de susceptibilité magnétique, et un composé dilué (1% de néodyme, 99% de lanthane non magnétique sur le site A, donc sans échange magnétique) donne les mêmes résultats expérimentaux que le composé au néodyme pur (Simonet *et al.*, 2008).

La valeur de θ obtenue par le modèle de Curie-Weiss à haute température (entre 50 et 300 K), θ = -31 K, n'est donc pas à priori représentative de la valeur de l'échange magnétique au sein du composé. Les termes de champ cristallin peuvent également modifier la pente de l'inverse de la susceptibilité. Cependant, cette influence s'amenuise d'autant plus que la température est élevée. Ainsi la valeur de la constante de Curie déduite des mesures aux plus hautes températures permet bien de remonter à la valeur du moment effectif de l'ion libre Pr^{3+}, ici 3.54 μ_B, très proche du moment effectif théorique calculé $\mu_{eff\ theorique} = g_J.\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 3.58\mu_B$, avec $g_J = 4/5$ dans le cas d'une configuration électronique $4f^2$ au multiplet fondamental $^3H_4$ (S=1, L=5, J=4).

La courbe de susceptibilité permet en plus de confirmer l'absence de transition magnétique jusqu'à 1.5 K, mais l'ordre de grandeur des interactions d'échange restant inconnu, on ne peut conclure sur l'existence ou non de frustration magnétique dans PGS.

Mesures d'aimantation sur monocristal

Le monocristal utilisé pour les mesures d'anisotropie magnétique provient de la première synthèse en four à image. Un cylindre de 2 mm de diamètre pour 3 mm de hauteur a été découpé au sein du cristal, puis orienté et des faces polies pour repérer des orientations particulières : plan $(\vec{a}, \vec{b})$ et perpendiculaire à celui-ci (donc contenant l'axe $\vec{c}$). Après découpe et polissage, l'échantillon pèse 0.0834 g. Les mesures ont été effectuées à l'aide du magnétomètre à SQUID pour les basses températures (1.5K - 350K), et du magnétomètre à extraction BS1 pour les hautes températures (300K - 850K). À chaque fois, l'échantillon a été orienté de façon à ce que le champ magnétique soit appliqué selon les deux orientations du monocristal : $\vec{H}//\vec{c}$, et $\vec{H}\perp\vec{c}$.

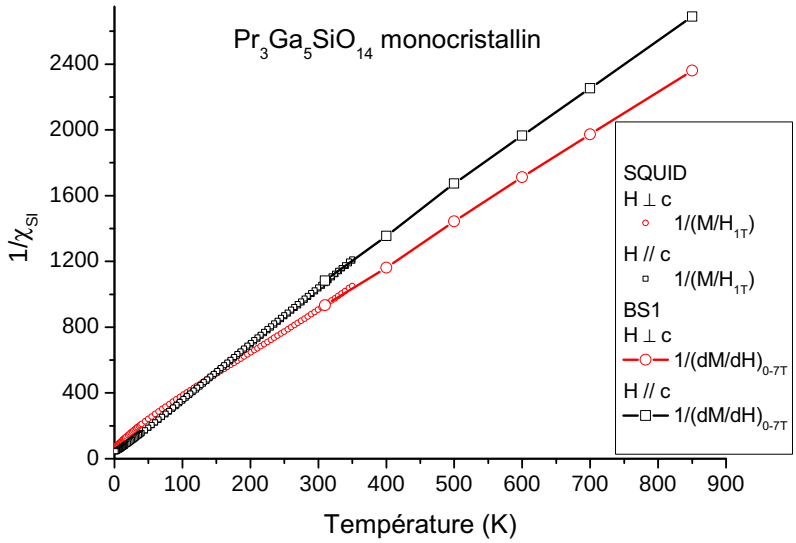


FIG. D.4: Variations thermiques des inverses des susceptibiliés magnétiques parallèle et perpendiculaire. On notera le croisement des courbes vers ≈130 K.

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités magnétiques correspondantes, $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$, sont tracées sur la figure D.4. Il est intéressant de noter qu'à haute température, les deux courbes correspondant aux deux orientations ne deviennent pas parallèles. On ne peut dès lors pas tirer les constantes de Curie et μ_{eff} parallèles

et perpendiculaires de l'analyse de Curie-Weiss. Cette absence de parallélisme pourrait résulter d'effets de champ cristallin d'ordres supérieurs aux effets quadrupolaires se signalant encore aux plus hautes températures de mesure.

On observe un croisement des deux susceptibilités, indiquant qu'une réorientation de l'aimantation globale a lieu. Au dessous de ≈130 K, la résultante des trois moments est plus importante selon la direction $\vec{c}$ qui semble donc de facile d'aimantation. À des températures supérieures à 130 K, l'aimantation se réoriente dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Ces résultats sont à approfondir avec des mesures d'aimantation vectorielle et des calculs de champ cristallin.

Un comportement similaire est observé dans la langasite NGS, avec pour différence que le croisement des courbes de susceptibilité a lieu à plus basse température, vers 33 K.

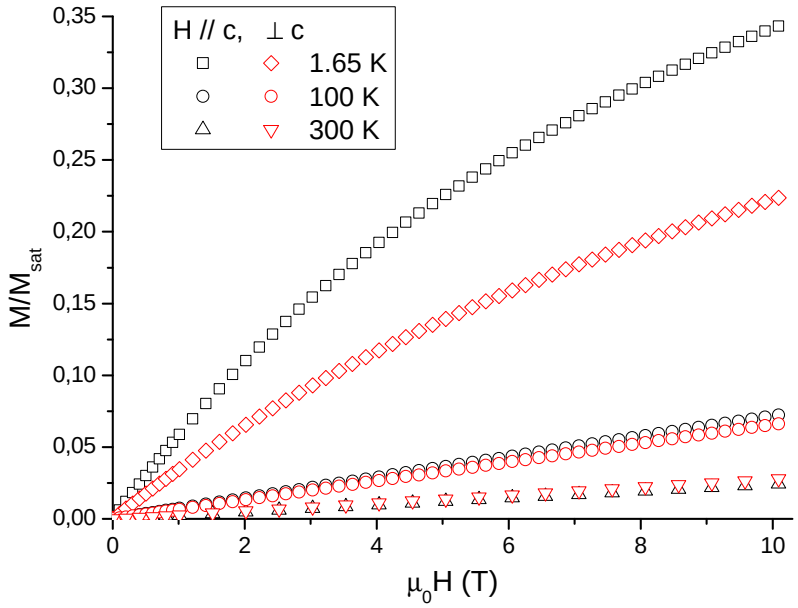


FIG. D.5: Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes températures et les deux orientations $\vec{H}//\vec{c}$ et $\vec{H}\perp\vec{c}$.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique, effectuées à différentes températures apportent elles aussi l'illustration de ce changement d'anisotropie dans le composé (voir figure D.5). Ainsi à basse température, c'est l'aimantation avec le champ magnétique appliqué selon l'axe $\vec{c}$ qui est la plus grande, indiquant que cet axe est celui de facile aimantation, puisque pour aligner la résultante des trois moments, on n'a pas besoin d'un champ aussi fort que si on l'applique dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. À haute température, on retrouve évidemment le contraire, ce qui montre bien que l'aimantation s'est réorientée. L'unité utilisée est le rapport entre l'aimantation mesurée de l'échantillon et l'aimantation à saturation de l'ion Pr^{3+} : $\dfrac{M}{M_{sat}}$.

On remarque aussi que les courbes d'aimantation semblent toujours bien loin de la valeur du moment à saturation, d'où l'utilité d'effectuer des mesures à plus haut champ, afin de se rapprocher de la saturation ou d'atteindre un éventuel plateau intermédiaire.

Mesures sous champ magnétique intense : M6

Pour cela, nous avons eu l'opportunité d'effectuer une série de mesures au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses avec Rodolphe Boursier sur notre échantillon monocristallin de PGS, avec la bobine supraconduc-

trice M6 pouvant atteindre les 23 Teslas.

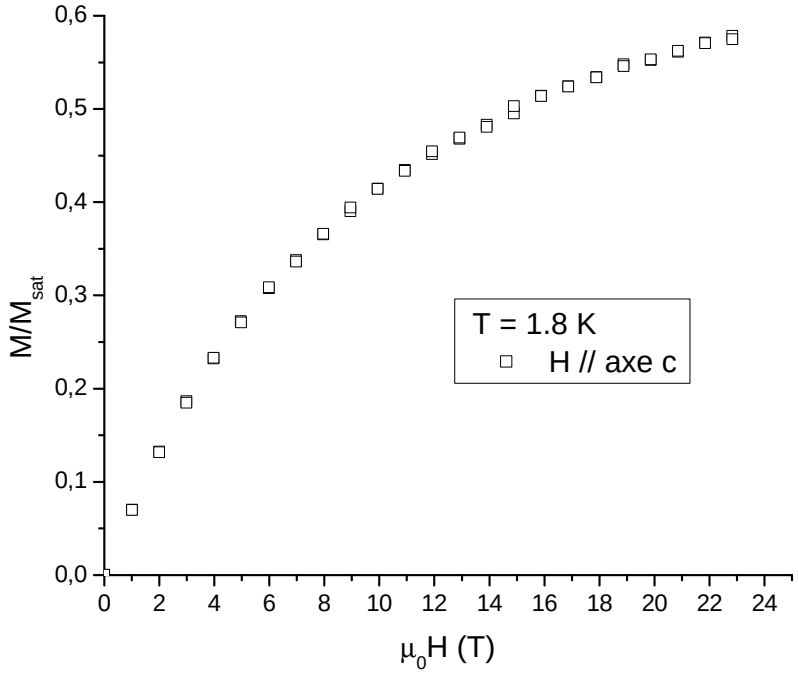


FIG. D.6: Mesure d'aimantation en fonction du champ appliqué effectuée au LCMI sur un monocristal orienté tel que $\vec{H}//\vec{c}$. On ne note pas de plateau.

Les deux orientations du monocristal étaient prévues à l'origine, mais après la première série de mesures, avec $\vec{H}//\vec{c}$, l'échantillon s'est décollé et a chu au fond du crysostat. Même si nous avons finalement réussi à récupérer le cristal, l'autre orientation n'a malheureusement pas pu être mesurée.

Quant aux résultats de nos mesures, ils sont représentés en figure D.6, où l'on observe une aimantation monotone, sans aucun signe du moindre plateau à l'horizon. Il faut dire qu'on se trouve visiblement encore assez loin de la saturation, étant donné les valeurs de M/M_{sat}.

Aimantation vectorielle

Les mesures d'aimantation vectorielle permettent de mesurer les projections M_x, M_y, M_z de l'aimantation globale sur une base orthonormale où $\vec{y}$ est l'axe de rotation de l'échantillon, $\vec{z}$ l'axe vertical selon lequel le champ magnétique $\vec{H}$ est appliqué, et $\vec{x}$ l'axe orthogonal aux deux autres (se référer à la description plus détaillée de la technique au paragraphe A.3.1). Lors de notre campagne de mesures, la bobine de détection de M_y était défectueuse, nous n'avons donc eu accès qu'à M_x et M_z.

L'échantillon monocristallin utilisé lors de ces mesures est le même que celui qui a permis d'obtenir les propriétés d'anisotropie des paragraphes précédents. Le cristal a été orienté de deux façons différentes : avec l'axe $\vec{c}$ du composé parallèle à l'axe $\vec{y}$, soit une rotation dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$), puis avec l'axe $\vec{a}^*$ comme axe de rotation, soit une rotation dans le plan ($\vec{c}$,$\vec{b}$).

Les mesures ont été effectuées aux températures suivantes : 2 K, 50 K, 127 K, 150 K et 300 K, et pour chaque température, aux champs magnétiques suivants : 0.5 T, 1 T, 3 T et 6 T, et pour les deux orientations citées au-dessus. Les composantes du moment magnétique étaient mesurées après chaque rotation de 2°, entre 0 et 360°.

L'échantillon étant assez petit et la sensiblité du montage expérimental assez limitée, on ne représente que les

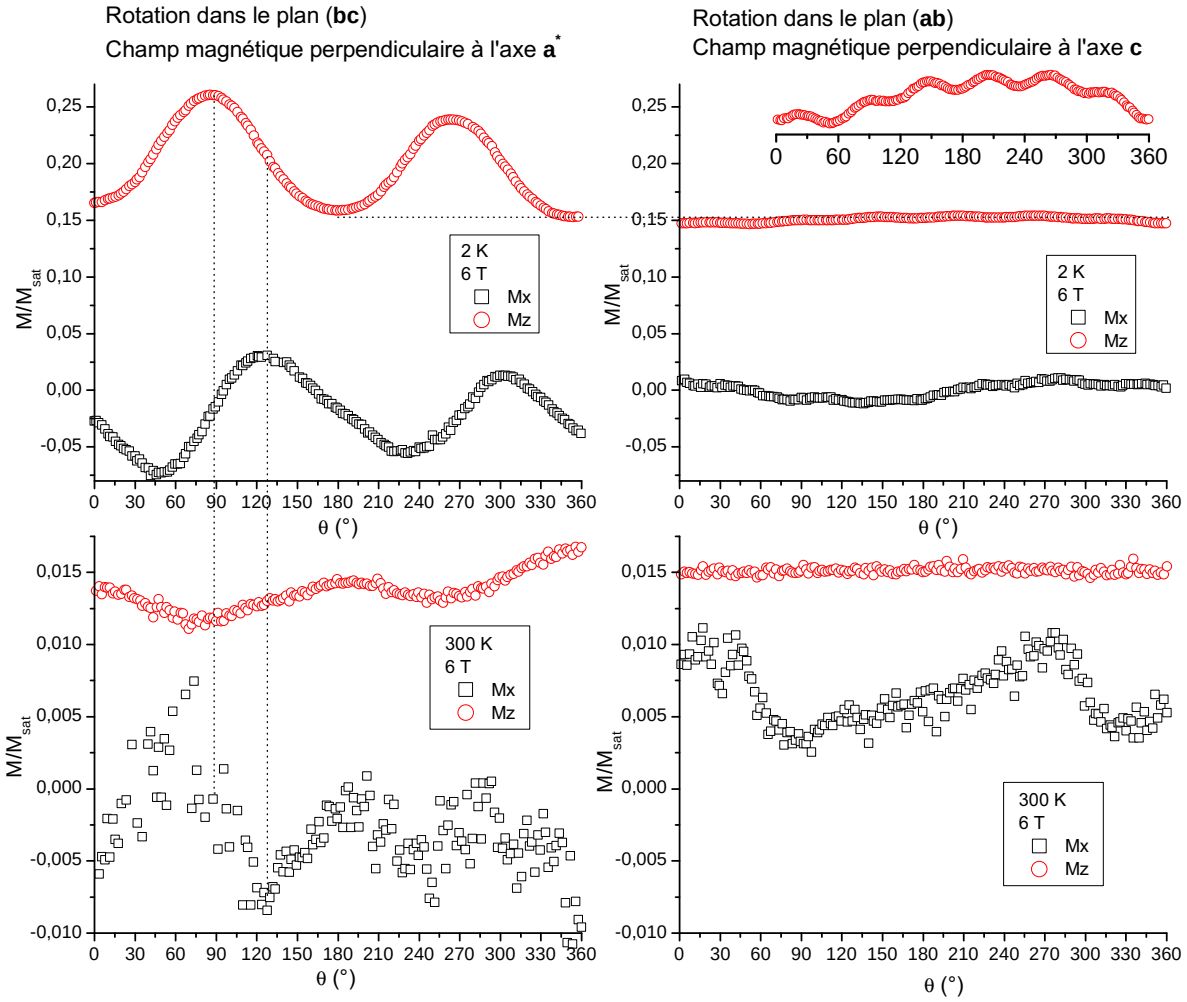


FIG. D.7: Mesure d'aimantation vectorielle sur le composé PGS monocristallin, avec un champ magnétique appliqué de 6 T, à 2 K et 300 K, pour deux orientations : rotation dans le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ avec $\vec{H} \perp \vec{a}^*$, et rotation dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ avec $\vec{H} \perp \vec{c}$. En insert, un zoom sur la mesure de M_z à 2 K avec rotation dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

mesures à champ maximal (6 T pour maximiser le signal mesuré. Les mesures sont corrigées du porte-échantillon vide, mais cela ne suffit pas pour toutes les mesures, notamment M_x, la plus faible (puisque ce n'est pas selon cette direction qu'on applique le champ magnétique), que l'on trouve malgré la correction négatif sur certaines mesures. Ceci vient sans doute de la contribution de la colle utilisée pour fixer l'orientation du cristal dans le porte-échantillon. Cette colle est à l'origine d'un signal diamagnétique qui n'a pas été corrigé puisque le porte-échantillon mesuré était vide.

Les mesures associées aux rotations de l'échantillon dans le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ présentent comme attendu une période de π : en un tour (360°), le champ est appliqué deux fois selon l'axe $\vec{c}$ et deux fois dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ à 90°. La mesure avec rotation dans de l'échantillon le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ montre très peu d'anisotropie. En examinant la courbe à 2 K de plus près (voir le zoom en insert de la figure D.7), on note une période de $2\pi/6$ représentative de la symétrie dans ce plan. Ces oscillations se superposent à une oscillation de plus grande période (environ 180°) dont l'origine est incertaine (mauvaise correction du bruit de fond ou légère désorientation). La valeur de M/M_{sat} mesurée dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ nous permet de repérer, dans la courbe $M_z(\theta)$, les angles pour lesquels la direction $\vec{b}$ du plan $(\vec{b}, \vec{c})$ est parallèle au champ magnétique $\vec{H}$. Il s'agit des valeurs les plus faibles de cette courbe. Due à la période de π, la valeur maximale est atteinte à 90°, soit quand $\vec{H}//\vec{c}$. À 2 K, l'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation.

À 300 K, les mesures sont beaucoup plus bruitées, notamment pour M_x. La mesure d'aimantation selon la direction z avec rotation dans le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ de l'échantillon confirme le changement d'anisotropie observé dans les variations thermiques des susceptibilités $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$. Il y a déphasage par rapport aux basses températures. La mesure avec $\vec{H}//\vec{c}$ correspond maintenant au minimum de la courbe, et celle avec $\vec{H}//\vec{b}$ correspond au maximum. Aucune anisotropie n'est visible lors de la rotation de l'échantillon dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. À haute température, nous sommes en présence d'un plan facile d'aimantation $(\vec{a}, \vec{b})$.

D.1.2 Mesures de Chaleur Spécifique

Les mesures de magnétomètrie ont déjà confirmé l'absence de transition magnétique jusqu'à 1.5 K. Mais les mesures de chaleur spécifique permettent de descendre plus bas en température (jusqu'à 400 mK en pompant l'^{3}He) et apportent des informations complémentaires sur le composé. L'inconvénient principal est que la mesure inclut des contributions dans ce cas non souhaitées, c'est-à-dire non magnétiques : celles du réseau (les phonons).

Heureusement, ce problème peut être contourné grâce à un composé iso-structural non magnétique facilement synthétisable sous forme de monocristal lui aussi : $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS). Ainsi, il suffit de soustraire le signal de cette langasite à celui de PGS pour avoir la contribution magnétique de notre composé. Cela reste une approximation dans la mesure où le signal des phonons est supposé identique dans les deux composés, mais qu'il peut y avoir de légers écarts dues aux faibles différences dans les paramètres de maille, les positions atomiques et les masses molaires. Néanmoins, cela nous donne une bonne idée de l'apparence du signal magnétique.

La mesure de chaleur spécifique de la langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ avait déjà été effectuée par Julien Robert dans le cadre de sa thèse et de l'étude de la langasite $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, sur un monocristal de 20.6 mg. Nous avons récupéré et utilisé ces données pour analyser les notres. Ces dernières ont été effectuées au CEA, avec l'aide de Frédéric Bourdarot, sur l'instrument décrit au paragraphe A.4, et sur un monocristal de 7.5 mg. Étant donné que des mesures sous champ magnétique n'ont pas pu avoir lieu, l'orientation de l'échantillon importait peu dans notre cas.

La différence des deux signaux ($Pr_3Ga_5SiO_{14}$ - $La_3Ga_5SiO_{14}$) est représentée en figure D.8. La première information est que nulle transition n'est visible à travers ces mesures. Il n'y a donc pas de transition de phase jusqu'à 400 mK. À très basse température, on peut modéliser la chaleur spécifique par une loi de puissance de la température : a+bT^c. L'ajustement donne les valeurs suivantes : a=0.002(2), b=0.205(2) et c=1.91(2). L'information importante est la valeur de l'exposant c, proche de 2. Des mesures réalisées par un groupe concurrent rapportent un exposant de 1.98(2) (Zhou *et al.*, 2008). Ceci est en accord avec des excitations de spins dans le modèle 2D. Ce type de comportement a déjà été observé dans d'autres composés de type kagomé, comme SCGO, dans lesquels un fit en loi de puissance plutôt qu'exponentielle traduit l'absence de gap dans les excitations due à un continuum d'états singulets dans le modèle quantique (Ramirez *et al.*, 1990).

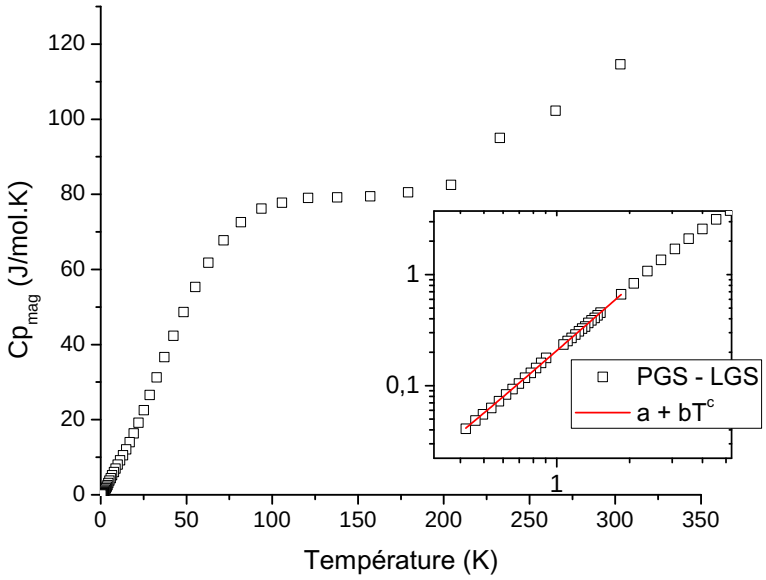


FIG. D.8: Courbe de chaleur spécifique magnétique du composé PGS en fonction de la température. On note une bosse vers 100 K. En insert est représenté, en échelles log-log, le fit à très basse température en a+bT^c, avec a=0.002(2), b=0.205(2) et c=1.91(2).

Un système caractérisé par des niveaux d'énergie discrets se traduit par des pics d'anomalie Schottky dans la chaleur spécifique. Dans le cas d'un système à deux niveaux les positions en température correspondent à l'espacement entre les niveaux Δ (en kelvins), via un facteur multiplicatif connu : T = 0.42Δ (voir page 45 de la thèse de Gilles Gaudin (2001)). Ici il apparaît clairement qu'on est en présence d'un pic très large centré aux alentours de 100 K. Comme expliqué précédemment, celui-ci ne peut provenir que de la contribution magnétique de PGS. Il est probablement associé à un ou plusieurs niveaux de champ cristallin dont la largeur particulière découle de l'occupation du site tétraèdrique D à la fois par les cations Ga^{3+} et Si^{4+}. Il en résulte une distribution des environnements des cations Pr^{3+} et par là-même une distribution du champ cristallin ressenti et donc un élargissement des niveaux associés.

Un pic dans la densité d'états se traduit par un pic dans la courbe Cp(T)/T. Cette courbe est habituellement utilisée pour repérer les énergies correspondantes à nos excitations. Sur la figure D.9 ont été tracées les courbes de Cp/T pour les composés LGS (non magnétique) et PGS, à gauche, et leur différence, à droite. La courbe de PGS fait apparaître un pic à basse température, vers 7 K, qui ressort encore mieux sur la courbe différence. L'autre pic à plus haute température est déplacé vers 50 K dans cette représentation. Ce dernier n'a pas été mesuré par le groupe concurrent. Mais on remarque aussi que près de la température ambiante, nos deux mesures de PGS et LGS ne se superposent pas, il reste un écart (double-flèche verticale sur la figure D.9 de gauche), alors que les données des concurrents ne présentent pas cette différence dans les courbes (Zhou *et al.*, 2008). Notamment, leurs valeurs de chaleur spécifique de LGS à cette température sont plus grandes, et celles de PGS plus petites. Cela vient probablement d'une légère erreur sur la mesure de la masse d'un des échantillons. Dans un souci de comparaison, nous avons appliqué un facteur multiplicatif correctif sur les données de PGS pour pouvoir superposer les courbes de LGS et PGS à haute température et vérifier si le large pic est toujours présent. Les nouvelles courbes sont représentées sur la figure D.10.

On observe toujours le premier pic à 7 K qui pourrait être associée à un écart de niveaux de 1.4 meV dans le modèle d'un système à deux niveaux, et surtout toujours le large pic suplémentaire, même s'il est déplacé : on est passé de 50 K à 35 K. Ce pic n'apparaît définitivement pas dans les données expérimentales du groupe concurrent.

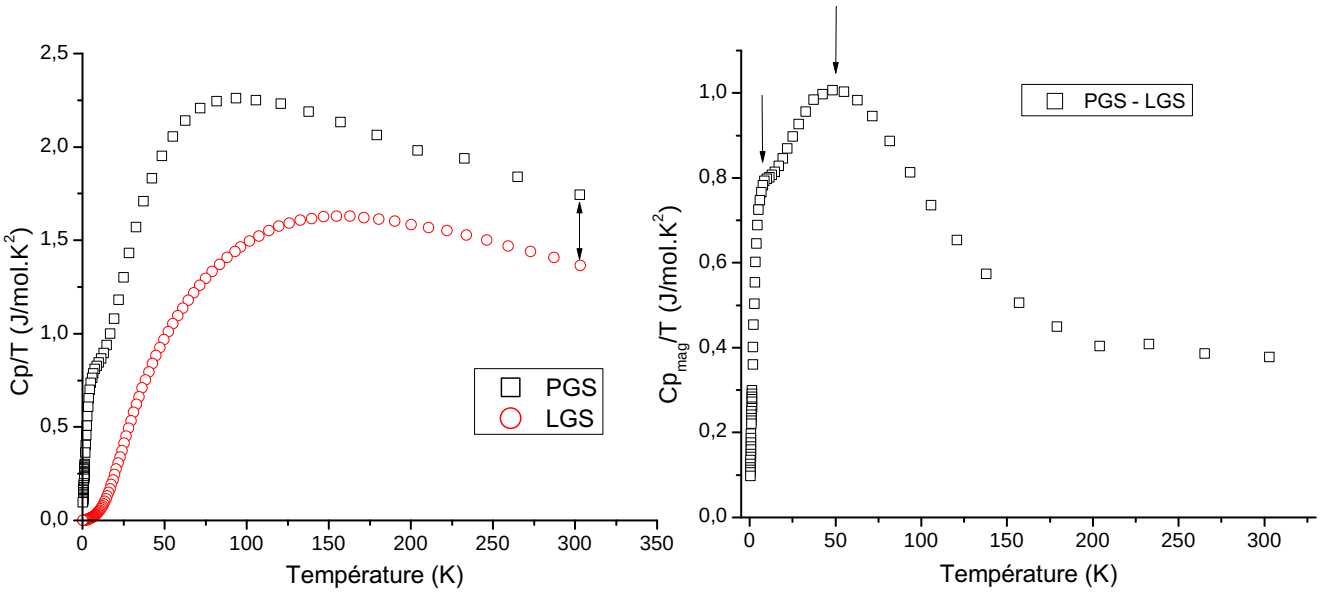


FIG. D.9: Courbe de chaleur spécifique magnétique divisée par la température des composés PGS et LGS en fonction de la température, à gauche, et la différence des deux signaux (contribution purement magnétique), à droite. On note deux pics vers 7 K et 50 K.

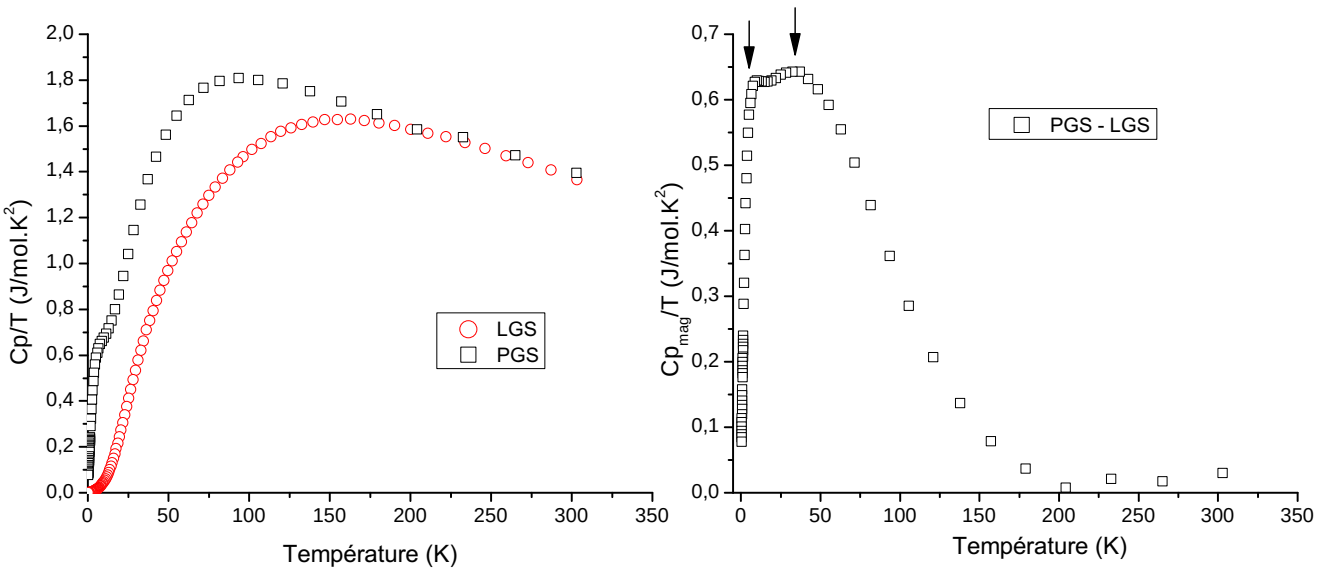


FIG. D.10: Courbe de chaleur spécifique magnétique divisée par la température des composés PGS (corrigée d'un facteur multiplicatif) et LGS en fonction de la température, à gauche, et la différence des deux signaux (contribution purement magnétique), à droite. On note toujours les deux pics vers 7 K et 35 K.

D'où vient cette différence ? Pour l'instant nous ne disposons d'aucune réponse satisfaisante à cette question.

Une fois les données corrigées, nous avons retracé la courbe de chaleur spécifique magnétique en fonction de la température (figure D.11). Cette fois ce n'est plus une bosse mais un véritable pic que nous observons. La température du maximum est alors plus précise que sur la bosse des mesures non corrigées. Le pic est centré sur 75 K. Les données sont certes "corrigées", mais jusqu'à preuve du contraire, il n'y a aucune raison que nos mesures aient eu besoin d'être corrigées. Dans les deux cas on retrouve le pic à 7 K, et le deuxième signal à plus haute température dont le maximum se situe entre 35 et 50 K en représentation Cp(T)/T et 75 et 100 K en représentation Cp(T).

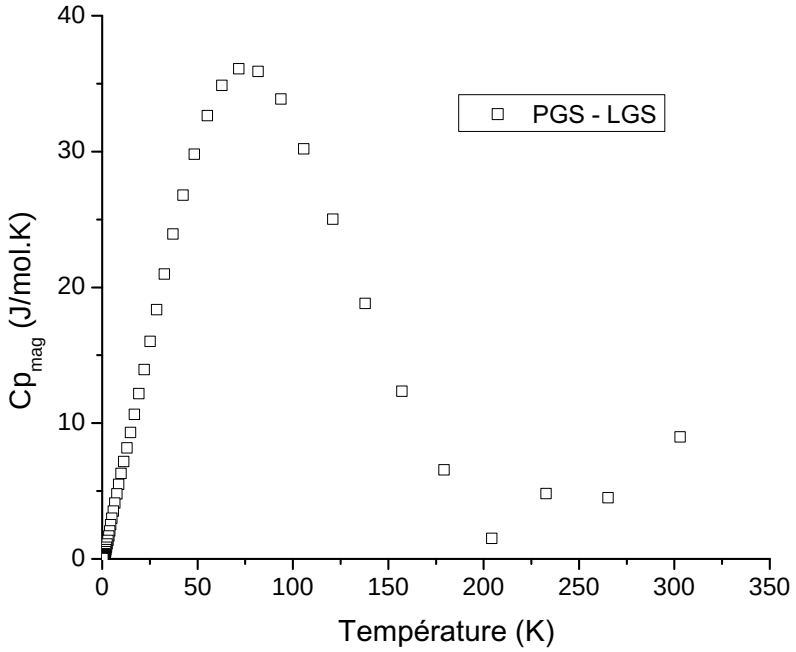


FIG. D.11: Courbe de chaleur spécifique magnétique du composé PGS (corrigée d'un facteur multiplicatif) en fonction de la température. Le pic est centré autour de 75 K.

Pour confirmer ces informations, il faut pouvoir observer ces niveaux à l'aide d'autres techniques et les corroborer par des modèles numériques.

D.1.3 Diffraction neutronique à haut flux : D20

La diffraction des neutrons est généralement une technique utilisée pour observer des transitions de phase magnétique et déterminer les nouvelles structures ainsi ordonnées. Dans notre cas, nous savons que le composé PGS ne présente pas de transition jusqu'à au moins 400 mK, mais la diffraction peut néanmoins apporter des informations utiles sur la mise en place de l'ordre magnétique (dans l'hypothèse où il aurait lieu). En effet, avant d'être complètement ordonnée à longue distance, une phase magnétique présente des **corrélations spatiales locales** ("ordre à courte distance") qui se traduisent dans le diagramme de diffraction par de la **diffusion diffuse** autour des pics de diffraction censés apparaître à plus basse température. Ces effets sont particulièrement visibles à bas angle où le facteur de forme magnétique est grand.

C'est ce phénomène que nous avons tenté d'observer sur la poudre de PGS issue de la troisième synthèse (40 g). L'expérience s'est déroulée à l'ILL, avec Thomas Hansen, sur le diffractomètre à haut flux D20 équipé d'un cryostat orange. Des scans longs ont été enregistrés à trois températures différentes (3 K, 100 K et 300 K) pour

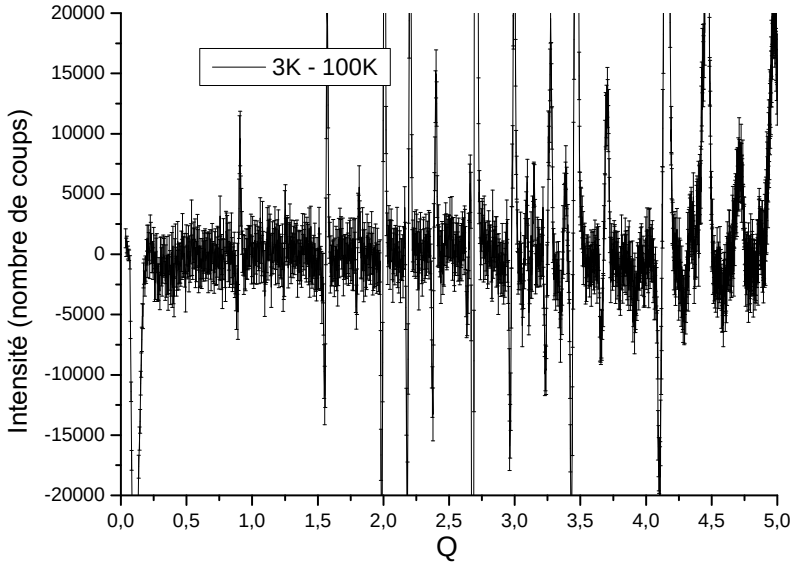


FIG. D.12: Différence des diagrammes de diffraction de poudre mesurés sur D20 entre 3 K et 100 K. Aucun signal ne sort des barres d'erreur.

pouvoir comparer les diagrammes et les soustraire afin de mettre en évidence un éventuel signal magnétique. La figure D.12 représente la différence entre les diagrammes à 3 K et 100 K. Les pics en négatif/positif apparaissant correspondent au décalage des pics de diffraction dû à la diminution des paramètres de maille avec le refroidissement de l'échantillon. On ne se focalisera donc pas là-dessus mais plutôt sur le fond continu (ou pas) à bas angle. Or on n'observe pas de signal sortant des barres d'erreur.

Il semblerait qu'il n'y ait pas de correlations significatives à courte portée se manifestant à des températures supérieures à 3 K.

D.2 Diffusion inélastique des neutrons : étude des excitations magnétiques

Nous sommes en compagnie d'un composé à réseau kagomé qui ne s'ordonne pas jusqu'à très basse température. S'il existe des interactions significatives dans le système qui ne résultent pas en une mise en ordre à cause de la frustration, ces interactions devraient se traduire par des corrélations spatiales (non observées) et temporelles que l'on peut sonder par diffusion inélastique des neutrons.

D.2.1 Spectroscopie en temps de vol (TOF) : IN4, IN5

Les expériences de temps de vol permettent d'examiner un domaine assez étendu de transfert d'énergie en même temps qu'une zone de l'espace réciproque importante. L'utilisation des deux spectromètres IN4 et IN5 autorise en particulier le couplage d'une vaste exploration avec peu de résolution (grâce aux neutrons thermiques d'IN4), avec l'étude plus précise (meilleure résolution) des excitations à basse énergie (grâce aux neutrons froids de IN5). De plus, le choix de la longueur d'onde sur chaque appareil permet de s'adapter aux mesures que l'ont souhaite effectuer.

Les expériences ont été réalisées avec l'aide de Jacques Ollivier, sur un échantillon de poudre de la troisième synthèse (40 g). A posteriori, la présence d'une impureté magnétique $Pr_3Ga_5O_{12}$ a été détectée et évaluée à 7% du volume total.

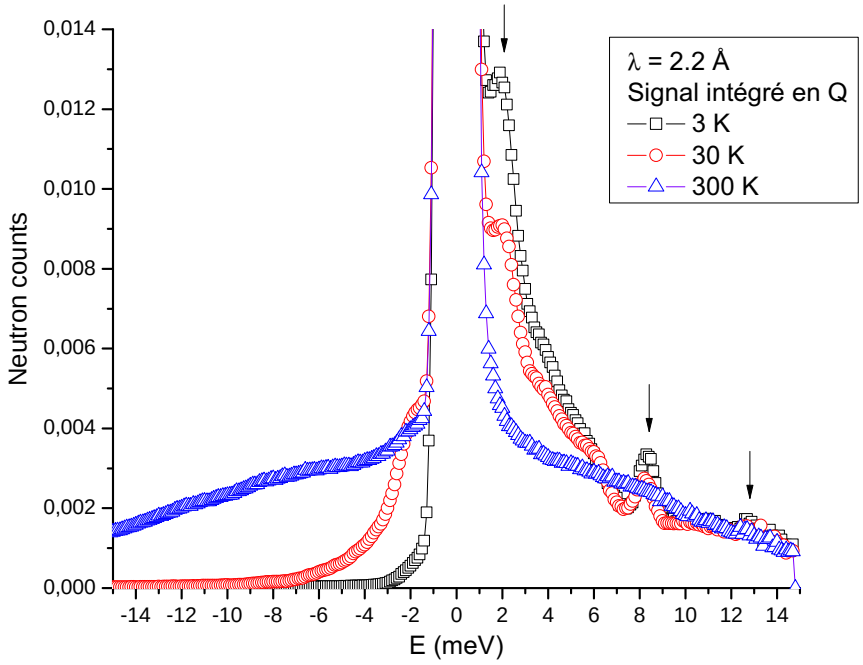


FIG. D.13: Scans en énergie du signal temps de vol integré en Q entre 1 et 5 $Å^{-1}$, pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 2.2$ Å.

À 2.2 Å, sur IN4 (résolution énergétique de 1 meV), les acquisitions, afin de pouvoir observer une véritable évolution thermique, ont été réalisées à 3 K, 30 K, 60 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K et 300 K. Le domaine de transfert d'énergie accessible permet d'atteindre ≈9 meV en perte d'énergie, ce qui permet d'observer trois pics inélastiques : autour de 2 meV, 8 meV et 13 meV. Ces pics sont bien définis à basse température et disparaissent

quand on augmente celle-ci, au fur et à mesure que la contribution des phonons s'accroît. Ceci est bien visible sur les scans en énergie du signal integré en Q entre 1 et 5 $Å^{-1}$ représentés sur la figure D.13.

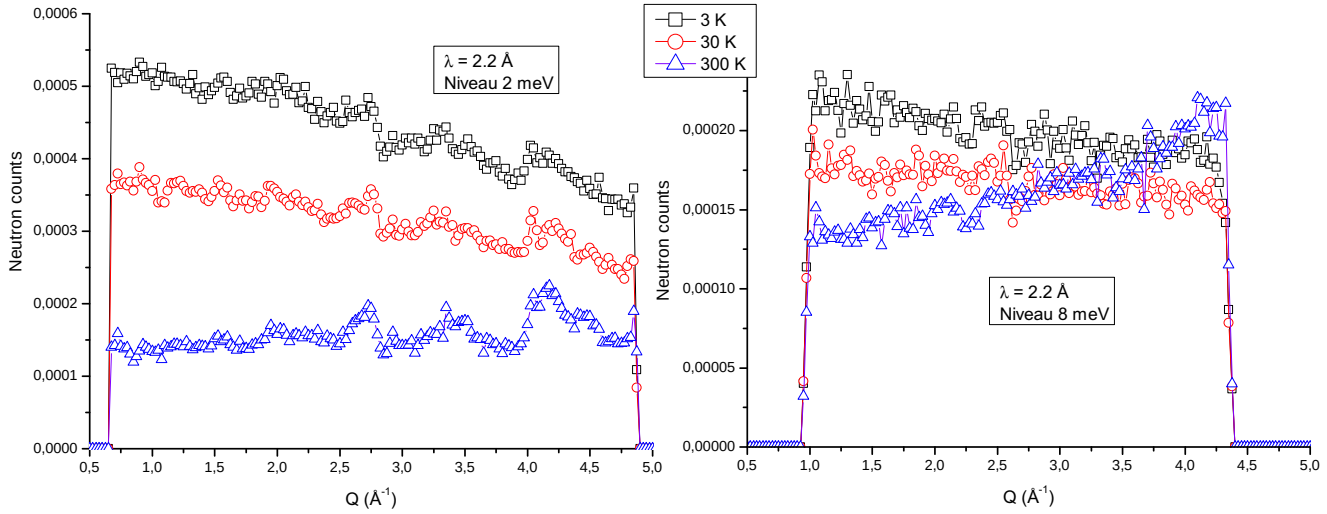


FIG. D.14: Évolution des intensités des pics à 2 meV et 8 meV en fonction de Q, pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 2.2$ Å.

Pour se convaincre que les pics observés sont bien d'origine magnétique, il suffit de tracer l'intensité du signal enregistré, aux énergies des pics, et en fonction de Q, ce qui a été fait sur la figure D.14. On voit bien que pour les deux pics à 2 meV et 8 meV, à basse température, le signal diminue avec Q (comme pour un signal magnétique), alors qu'à haute température, l'influence des phonons se fait ressentir et compense cet affaiblissement du signal. Le fait que le pic à 13 meV ressorte très faiblement du fond continu empêche d'observer une quelconque évolution spatiale à basse température, et la contribution phononique associée à la disparition du pic à haute température ne permet pas non plus de vérifier l'origine magnétique de ce signal.

Le pic à 2 meV ne ressort pas très bien du signal élastique à cause de la résolution trop faible, c'est pourquoi nous avons profité de l'opportunité de réaliser des expériences de temps de vol sur IN5, où l'on travaille avec de plus grandes longueurs d'onde. À 2.6 Å (résolution de 380 μeV au niveau du pic élastique), nous avons mesuré les spectres à quatre températures différentes : 2.5 K, 75 K, 150 K et 300 K. La figure D.15 montre le signal integré sur toute la gamme de Q accessible (de 1 à 3.5 $Å^{-1}$), en fonction de l'énergie. On observe bien la disparition progressive des pics magnétiques au profit d'un "fond continu" constitué des recouvrements des signaux dus aux phonons quand la température augmente.

On observe notamment sur ce scan en énergie deux pics bien définis, à 2 meV et vers 8 meV. En s'intéressant de plus près au pic à 2 meV en particulier, on remarque qu'il présente une forme assez inhabituelle avec une base large s'étalant en énergie. Cela ressemble en fait à un signal très étendu sur lequel on retrouverait un pic fin. Nous avons regardé l'évolution de l'intensité des pics fins à 2 et 8 meV, et du pic large en deux endroits, 1.3 et 3.9 meV, afin de déterminer s'il s'agit de signaux magnétiques. Les résultats sont présentés sur la figure D.16. Le pic large et le pic fin à 2 meV semblent effectivement tous les deux d'origine magnétique, vue leur décroissance en fonction de Q. Il s'avère en fait que les pics fins proviennent certainement de l'impureté fortement magnétique (grenat $Pr_3Ga_5O_{12}$) présente au sein de notre échantillon, le signal intrinsèque à la langasite étant le large pic observé à basse énergie. Notamment, le pic à 8 meV ne serait pas à prioi intrinsèque au matériau, sa largeur correspondant plus au pic extrinsèque fin à 2 meV, qu'au large pic de la langasite.

Ce signal large à 2 meV peut avoir pour origine une convolution de pics inélastiques très rapprochés, un

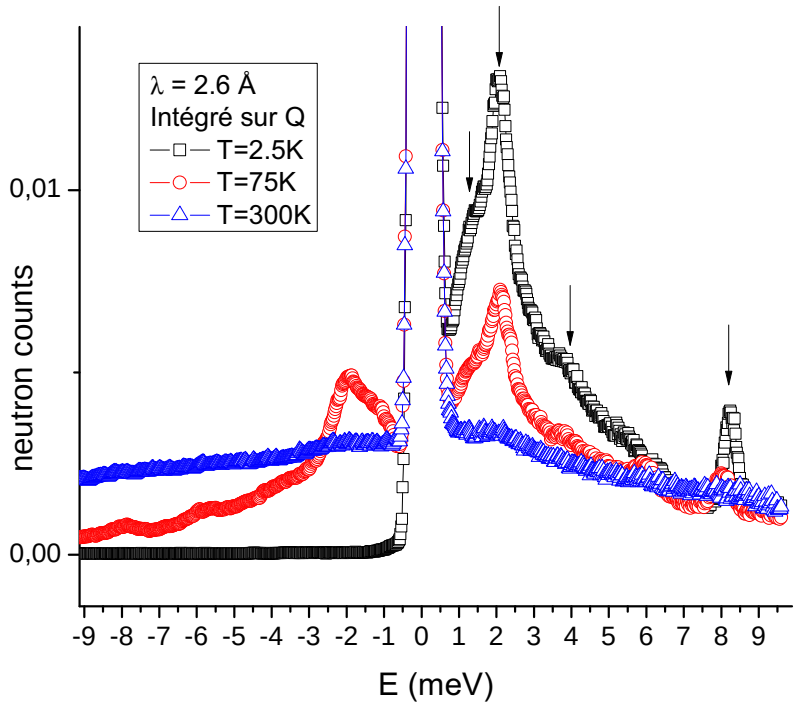


FIG. D.15: Scans en énergie du signal temps de vol integré en Q entre 1 et 3.5 $Å^{-1}$, pour une longueur d'onde incidente de λ = 2.6 Å.

pic inélastique de largeur intrinsèque très grande ou bien un signal quasi-élastique[1]. Cette dernière hypothèse sera rejetée comme on va le voir grâce à l'étude de ce signal avec une résolution encore meilleure. Nous avons complété les précédentes mesures par des acquisitions aux longueurs d'onde de 4 Å et 5 Å, toujours sur IN5. Les résultats étant plus probant avec λ = 5 Å, nous nous limiterons à exposer ceux-là.

Les acquisitions ont eu lieu à 2.5 K, 12 K, 24 K, 42 K, 57 K, 77 K, 97 K et 147 K. À cette longueur d'onde, la résolution au niveau du pic élastique est de ≈60 μeV, et le domaine de transfert d'énergie s'étend de -23 meV à 2.3 meV. Ces mesures n'apportent rien de plus au niveau de la dépendance en Q car le domaine sondé est trop petit (entre 1 et 2.5 $Å^{-1}$). Afin d'augmenter la statistique de comptage, nous avons integré tous les signaux mesurés en Q. La partie positive des spectres (perte d'énergie du neutron) est trop limitée et bruitée pour pouvoir être étudiée en détails.

Par contre, du côté gain d'énergie du neutron, malgré le facteur de bilan détaillé qui diminue la statistique à basse température (sans ce facteur, le spectre serait parfaitement symétrique en terme d'intensité), on voit bien les deux signaux magnétiques. Il y a donc bien un pic fin centré autour de 2 meV (extrinsèque) qui se rajoute à un signal qui n'est finalement pas quasi-élastique. En effet, jusqu'à présent, ce signal ne faisait apparaître qu'un pic côté transfert d'énergie positif, ce qui pouvait être expliqué par un signal quasi-élastique multiplié par le facteur de bilan détaillé. Ici, on voit clairement que même du côté transfert d'énergie négatif, le signal a la forme d'un pic, centré entre 1 et 1.5 meV, et dont l'intensité diminue en s'approchant du pic élastique (voir figure D.17). C'est un signal à énergie non nulle, compatible avec les mesures de chaleur spécifique.

Ce large pic n'a pas pu être affiné précisément par une lorentzienne, étant beaucoup trop asymétrique. La

[1]Signal centré sur l'énergie nulle provenant d'un processus dynamique lent, associé à des processus magnétiques diffusifs. La durée de vie associée à ces phénomènes se traduit par un signal très large, dont la forme peut être asymétrique à basse température, avec un maximum apparent non centré sur 0 meV, à cause du facteur de bilan détaillé.

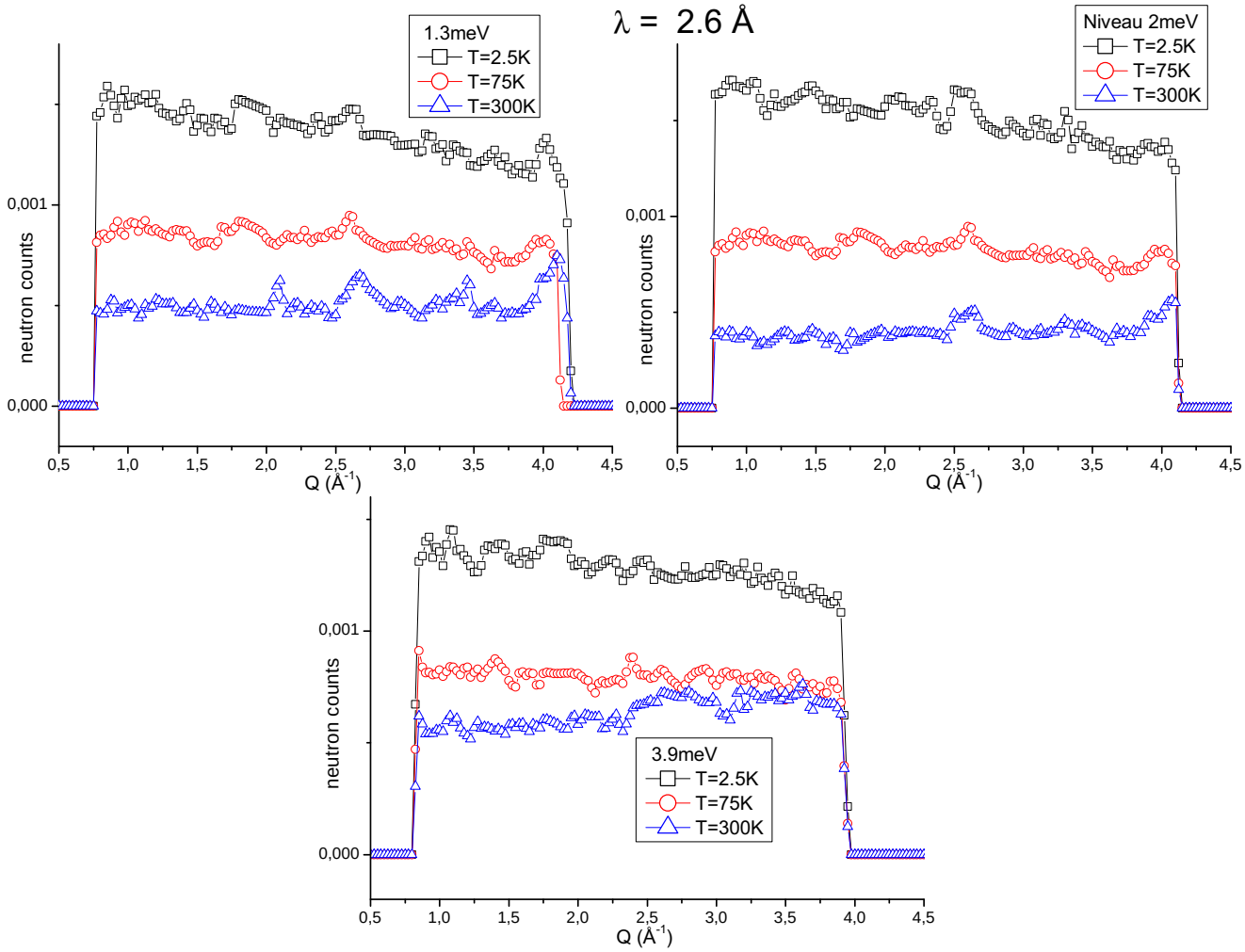


FIG. D.16: Évolution des intensités des pics à 2 meV et du quasi-élastique à 1.3 meV en fonction de Q, pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 2.6$ Å.

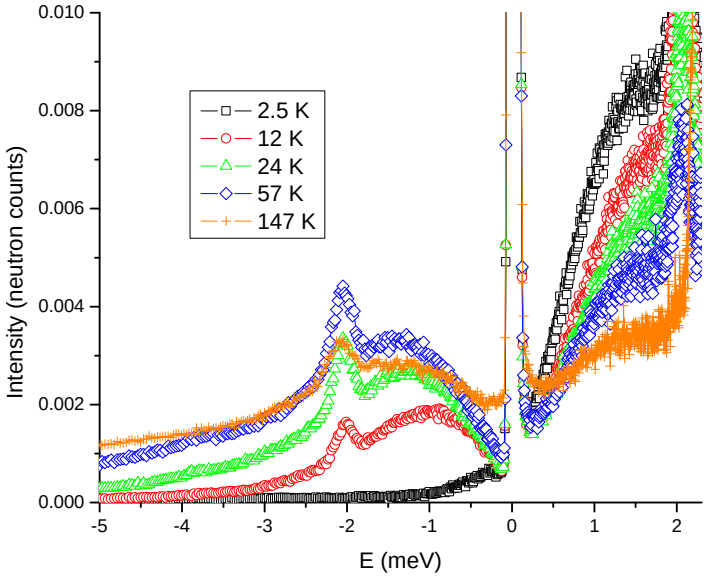


FIG. D.17: Scans en énergie du signal temps de vol integré en Q entre 1 et 2.5 $Å^{-1}$, pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 5$ Å.

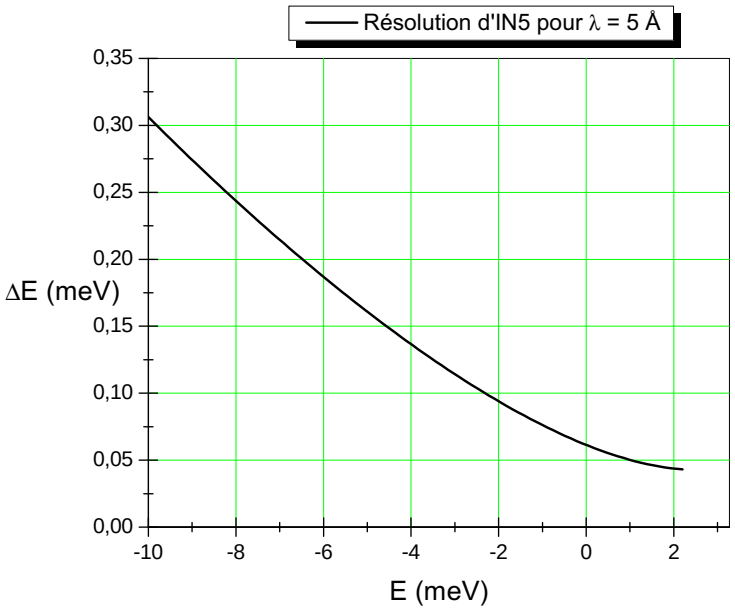


FIG. D.18: Fonction de résolution de l'instrument IN5 en fonction du transfert d'énergie, pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 5$ Å.

largeur de ce pic et sa forte asymétrie ne peuvent être expliquées par l'évolution de la résolution en fonction de la valeur du transfert d'énergie. Comme le montre la figure D.18 issue des formules données par Lechner (1984, 1990), même si la résolution varie beaucoup dans l'intervale de transfert d'énergie sondé, celle-ci reste faible comparée à la largeur de ce pic, et même à celle du pic fin à 2 meV. C'est pourquoi l'effet de la déconvolution du signal par la fonction de résolution est négligeable en première approximation dans ce cas. Seule une estimation de la position du maximum (1.5 meV) et de sa largeur (1.8 meV) a pu être établie.

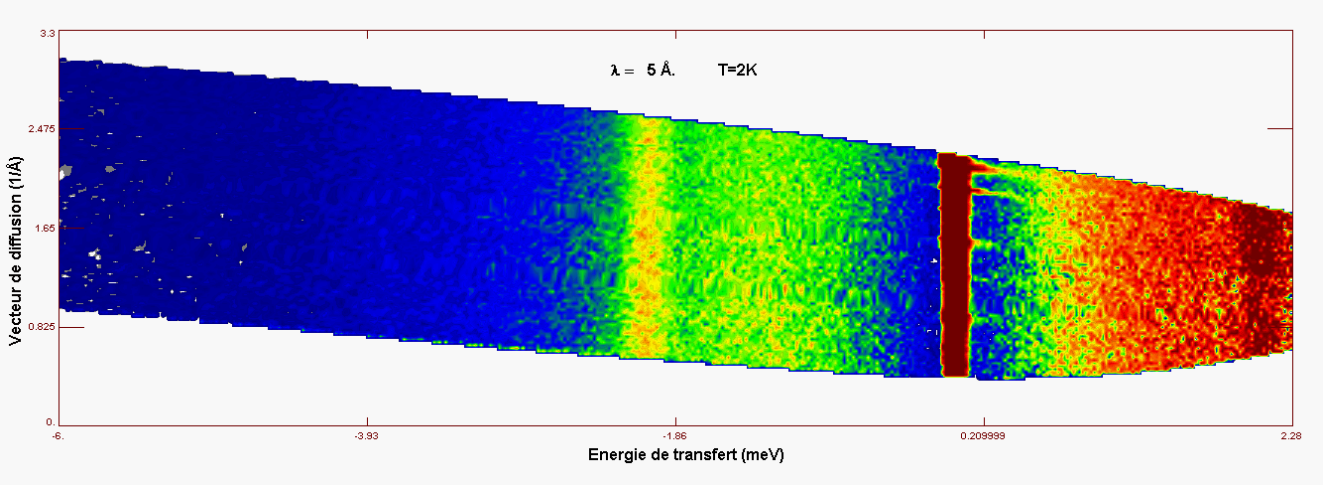


FIG. D.19: Carte d'intensité du composé PGS dans le plan (Q,ΔE) obtenue par spectroscopie temps de vol sur l'instrument IN5, pour une longueur d'onde incidente de λ = 5 Å, à T = 2 K.

L'hypothèse retenue concernant l'origine physique de ce signal, dont on reparlera pas plus tard que juste au-dessous, est celle de la signature d'un niveau de champ cristallin, élargi à cause de la distribution de sites tétraèdriques occupés soit par Si^{4+}, soit par Ga^{3+}. Cette hypothèse est renforcée par les résultats obtenus sur la langasite au néodyme NGS, où un pic inélastique de même élargissement a été mesuré à 8 meV et identifié comme un niveau de champ cristallin par les calculs.

D.2.2 Spectroscopie en trois axes (TAS) : 4F1

Le temps de vol est une technique de choix pour repérer un signal inconnu, que ce soit en énergie ou en $|\vec{Q}|$. Mais comme dans toutes les techniques sur poudre, on perd des informations qui peuvent être potentiellement cruciales. D'où l'intérêt d'aller sonder nos signaux magnétiques sur monocristal, à l'aide d'un spectromètre trois-axes. Ce qui a été fait au LLB, avec l'aide de Daniel Petitgrand, sur l'instrument 4F1, avec un vecteur d'onde final fixé à $|\vec{k_f}|$ = 1.55 $Å^{-1}$ puis 1.25 $Å^{-1}$ (résolutions respectives de 530 μeV et 230 μeV).

L'avantage du trois-axes est donc de pouvoir réaliser des scans dans une direction particulière de l'espace réciproque, afin de vérifier si notre signal magnétique est modulé en vecteur $\vec{Q}$. La température de travail était principalement de 1.58 K (nous avons testé quelques températures supérieures pour vérifier que le signal disparaissait).

À une valeur de vecteur d'onde final k_f de 1.55 $Å^{-1}$, des scans en $\vec{Q}$ ont été mesurés, pour des énergies de 0.4 meV (en dehors du pic large asymétrique détecté sur poudre), 1 meV (près du maximum du pic large) et 3 meV (toujours sur le pic), dans les directions (1,0,0) et (1,1,0). Les résultats (figure D.20) montrent bien d'une part on n'observe pas de différence nette dans les intensités selon la direction du scan, et d'autre part qu'à 0.4 meV on ne mesure pas le signal magnétique alors que pour les autres énergies, on est bien sur le pic : le nombre de coups est

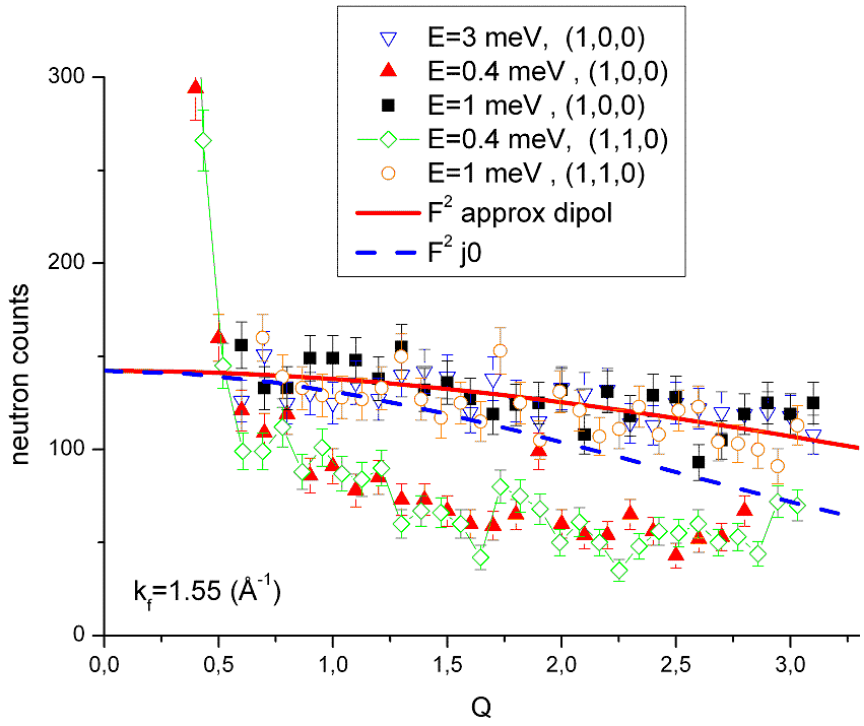


FIG. D.20: Scans en $\vec{Q}$ du signal trois-axes, pour un vecteur d'onde final de k_f = 1.55 Å^{-1}, et pour des énergies et directions différentes.

plus grand et décroit comme le facteur de forme de l'ion magnétique libre dans l'approximation dipolaire, dont l'expression est donnée par :

$$F(\vec{k}) = j_0 + \frac{g_L}{g_S + g_L} j_2 \tag{D.3}$$

où $g_S = \dfrac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}$, $g_L = \dfrac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}$,

$$j_0 = A_0 e^{-a_0 s^2} + B_0 e^{-b_0 s^2} + C_0 e^{-c_0 s^2} + D_0$$

et

$$j_2 = (A_2 e^{-a_2 s^2} + B_2 e^{-b_2 s^2} + C_2 e^{-c_2 s^2} + D_2) s^2$$

avec $s = \dfrac{sin\theta}{\lambda}$, et les $A_{0,2}$, $B_{0,2}$, $C_{0,2}$, $D_{0,2}$, $a_{0,2}$, $b_{0,2}$, $c_{0,2}$ des constantes tabulées (Brown, 2006) pour Pr^{3+}. Le calcul du facteur de forme en se limitant au j_0 ne modélise pas parfaitement la diminution de l'intensité, alors que la prise en compte de j_2 permet d'obtenir un bon accord avec la mesure.s

Les scans en énergie effectués pour un même $|\vec{Q}|$ mais deux directions différentes ((1.25,0,0) et (0.72,0.72,0)) se superposent et confirment ainsi que l'intensité du pic mesuré ne change pas en fonction de la direction de $\vec{Q}$ (figure D.21). D'un autre côté, pour une même direction (1,0,0) on n'observe pas de modulation en $|\vec{Q}|$, mise à part la décroissance liée au facteur de forme magnétique de l'ion libre.

Il s'avèrerait finalement qu'il n'y a pas de direction privilégiée, que le signal magnétique est isotrope, non localisé (pas de corrélations spatiales à courte portée) et non dispersif. Ceci est parfaitement compatible avec un signal provenant d'un niveau d'énergie du champ cristallin de PGS.

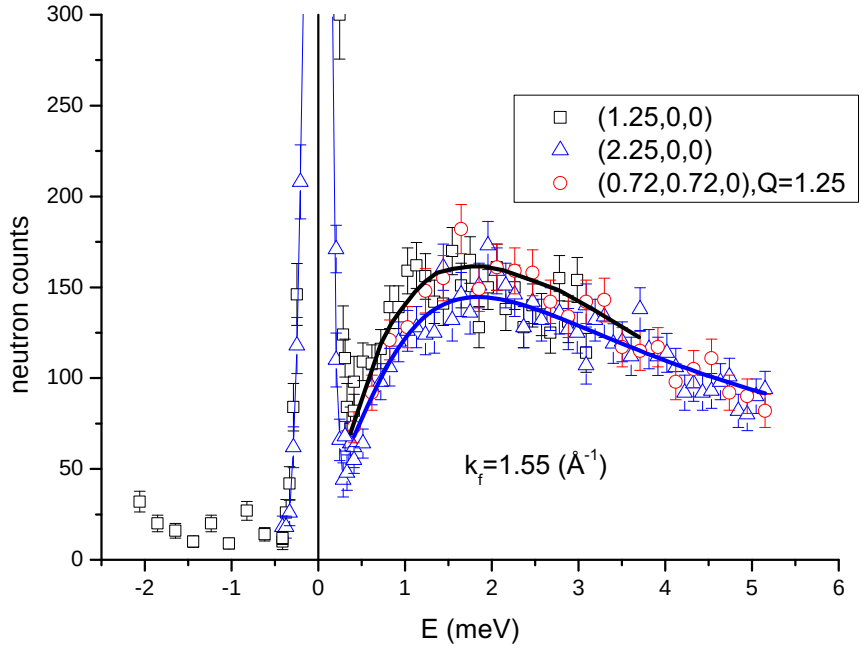


FIG. D.21: Scans en énergie du signal mesuré sur spectromètre trois-axes, pour un vecteur d'onde final de k_f = 1.55 Å^{-1}, et pour des positions dans l'espace réciproque différentes. Les lignes continues sont des guides pour l'oeil.

Par contre, les résultats de diffusion inélastique des neutrons sous champ magnétique de Zhou *et al.* (2008) sur PGS ont montré que le pic inélastique observé évolue avec l'application d'un champ magnétique, conjointement à l'apparition d'une modulation en $\vec{Q}$, ce qui est assez inattendu pour un niveau non dégénéré de champ cristallin. Ceci pourrait signaler l'influence d'interactions magnétiques faibles dans le système. Il est difficile de conclure avec les données expérimentales obtenues à ce stade. Peut-être les calculs de champ cristallin nous donneront une explication.

Nous allons maintenant nous intéresser au signal quasi-élastique (s'il existe) et voir si nous pouvons estimer le temps de relaxation des fluctuations magnétiques dans ce système.

D.2.3 Mesures de temps de relaxation en Spin Echo : IN11

On travaille de nouveau sur poudre. Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde λ = 5.5 Å(soit une fenêtre temporelle variant de ≈0.01 ns à ≈3 ns), à 300 K, 120 K, 50 K et 5 K à une position unique des détecteurs (à 25°, avec une ouverture angulaire de 30°, soit une gamme en Q s'étalant de 0.2 Å^{-1} à 0.78 Å^{-1}), et à 1.35 K pour plusieurs positions des détecteurs. Une autre série de mesures, avec insert à dilution cette fois, nous ont permis d'atteindre les 40 mK, et de mesurer $\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)}$ à λ = 5.5 Å, et λ = 9 Å. Pour un rappel sur la technique expérimentale de l'echo de spin, c'est au paragraphe A.2.5.

Le résultat est simple : quelles que soient les conditions, on mesure bien un signal magnétique mais il fluctue trop rapidement pour apparaître dans la fenêtre d'énergie de l'instrument. Des mesures complémentaires sont indispensables pour tirer tout cela au clair.

D.3 Calculs de Champ Cristallin

Nous avons vu jusqu'à présent que PGS semble bien magnétiquement frustré, et présente des propriétés d'anisotropie assez originales. L'anisotropie magnétocristalline provient soit de l'anisotropie des interactions d'échange (généralement faible), soit des effets de champ électrique cristallin, ce qui est le plus probable ici. Les électrons non appariés des atomes magnétiques de PGS proviennent de la couche 4f de l'ion Pr^{3+}. Celle-ci est plus profonde et plus écrantée que la couche 3d par les couches externes 5d et 6s. Elle est donc moins sensible aux effets de champ cristallin. Cependant le couplage spin-orbite y est très fort. Pour les électrons de la couche 3d, le champ cristallin a tendance à entrainer une extinction ("quenching") du moment cinétique orbital dans les isolants. Par ailleurs le couplage spin-orbite y est beaucoup plus faible. Les anisotropies magnétiques, provenant justement de ce dernier, sont généralement faibles. Dans le cas des électrons 4f, le champ cristallin agit comme une perturbation qui empêche les électrons responsables du magnétisme d'occuper indifféremment n'importe quelle orbitale 4f comme dans le cas de l'ion libre. Il peut en résulter des anisotropies magnétiques qui peuvent être plus importantes (Bleaney, 1963).

Il est ainsi nécessaire dans le cadre de l'étude de PGS de s'intéresser au plus près à l'influence du champ électrique cristallin sur l'anisotropie magnétocristalline du composé.

D.3.1 Le champ cristallin dans les oxides de Terres Rares

Le champ cristallin est un champ d'origine électrique, qui dérive du potentiel électrostatique dû à l'environnement de la couche 4f $V(\vec{r}_i)$. Son hamiltonien s'écrit :

$$H_{CF} = -e \sum_i V(\vec{r}_i). \tag{D.4}$$

La somme sur i concerne tous les électrons de la couche 4f de la Terre Rare magnétique. L'hamiltonien peut être réécrit comme suit :

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k r_i^l \sum_{q=-k}^{+k} \widehat{A_k^q} Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \tag{D.5}$$

où les $Y_k^q(\theta_i, \phi_i)$ sont les harmoniques sphériques et $\widehat{A_k^q}$ des paramètres qui regroupent les effets des charges électriques environnentes. En réalité, on a des effets d'écrantage (par exemple des électrons s et p pour les électrons f de l'ion) et d'anti-écrantages (par exemple du noyau au deuxième ordre) que l'on peut modéliser par :

$$\chi_l = \frac{1}{M_k} . \frac{1 - \sigma_k}{1 - \gamma_k}, \tag{D.6}$$

où le numérateur est le terme d'écrantage et le dénominateur le terme d'anti-écrantage, et M_k le moment d'ordre k de la distribution de charge nucléaire. Il faut aussi tenir compte des éventuels recouvrements de fonction d'onde, des effets et échanges directs de Coulomb associés et des covalences et transferts divers qui peuvent être pris en compte au travers d'un paramètre ξ_k. En admettent que tous ces effets se superposent indépendamment les uns des autres l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k r_i^k (\xi_k + \chi_k) \sum_{q=-k}^{+k} \widehat{A_k^q} Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \tag{D.7}$$

ou bien

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k r_i^k \sum_{q=-k}^{+k} \widetilde{A_k^q} Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \tag{D.8}$$

avec $\widetilde{A_k^q} = (\xi_k + \chi_k)\widehat{A_k^q}$. Le nombre de termes est limité par la symétrie du composé. Plus la symétrie est élevée et moins on aura de termes. Les règles générales de sélection sont les suivantes : $|l - l'| \leq k \leq |l + l'|$ et $l' + k + l$ **pair**, avec l et l' nombres quantiques azimutaux. Dans notre cas, s'agissant d'une couche f, on a l=l'=3 et donc $0 \leq k \leq 3$ et k pair. Soit k=0,2,4,6.

Pour q, il faut se souvenir que H_{CF} est invariant par les opérateurs de symétrie du groupe ponctuel du site où réside l'ion. Si l'axe polaire du système est un axe de symétrie d'ordre h, alors ne peuvent persister dans le développement de H_{CF} que les harmoniques sphériques telles que :

$$Y_k^q(\theta, \phi + p\frac{2\pi}{h}) = Y_k^q(\theta, \phi), \tag{D.9}$$

avec p nombre entier relatif. Soit $e^{iq(\frac{2\pi}{h}+\phi)} = e^{iq\phi}$. Ce qui impose $q = ph$, avec p entier relatif. Dans notre cas, les ions Pr^{3+} sont situés sur des axes d'ordre 2. Soit $h = 2$, et q est un multiple de 2.

En récapitulant, dans le cas de la langasite PGS, on a les conditions suivantes :

$$k = 2\,;q = -2, 0, 2$$

$$k = 4\,;q = -4, -2, 0, 2, 4$$

$$k = 6\,;q = -6, -4, -2, 0, 2, 4, 6$$

Ceci permet de limiter le nombre de termes à déterminer. Le théorème de Wigner-Eckart permet de réécrire l'hamiltonien en se plaçant sur le multiplet fondamental à l'aide des opérateurs de Stevens (1952) :

$$H_{CF} = \sum_k \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q O_k^q(J) \tag{D.10}$$

ou encore des opérateurs de Racah $R_k^q(J)$ (Rudowicz, 1985) que nous préfèrerons utiliser :

$$H_{CF} = \sum_k \sum_{q=-k}^{+k} A_k^q R_k^q(J) \tag{D.11}$$

Dans notre cas, étant données les conditions citées plus haut, on peut réécrire l'hamiltonien :

$$H_{CF} = \sum_{p=1}^{3} \sum_{q=-p}^{+p} A_{2p}^{2q} R_{2p}^{2q}(J) \tag{D.12}$$

$A_{2p}^{2q} \propto \widetilde{A_{2p}^{2q}}$ et inclue toutes les contributions de l'environnement. L'hamiltonien est pour l'instant écrit dans un repère local pour chacun des trois sites du triangle. Pour simplifier la diagonalisation ultérieure de l'hamiltonien, on applique un changement de base par rotation pour chaque repère local. Le nouvel hamiltonien est :

$$\boxed{H_{CF} = \sum_{p=1}^{3} \sum_{q=-p}^{+p} A_{2p}^{2q} R_{D\,2p}^{2q}(-\gamma, -\beta, -\alpha)} \tag{D.13}$$

α étant la rotation autour de l'axe $\vec{x}_{1,2,3}$ pour obtenir le repère global final, β la rotation autour de $\vec{y}_{1,2,3}$ et γ autour de $\vec{y}_{1,2,3}$.

On a notamment comme relation particulière issue de la symétrie du site : $A_{2p}^{-2q} = A_{2p}^{2q\,*}$. Les coefficients de champ cristallin A_k^q peuvent être estimés à l'aide d'un modèle de charges ponctuelles (ici les deux électrons de

O^{2-} en se limitant aux premiers voisins) situées sur les positions des noyaux des atomes voisins (ici les ions O^{2-} constituant le cube de thomson entourant les ions Pr^{3+}, en se limitant aux premiers voisins).

Une fois les coefficients de champ cristallin estimés, la diagonalisation de l'hamiltonien nous donne les valeurs propres (les niveaux d'énergie) et fonctions propres associées. Une fois en possession de ces informations, on peut calculer la fonction de partition :

$$Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \tag{D.14}$$

et l'énergie libre associée $F = -k_B T lnZ$, mais aussi l'énergie moyenne du système :

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \tag{D.15}$$

De là, on peut calculer la première grandeur qui nous intéresse, la chaleur spécifique :

$$\boxed{C_v = \ = \frac{1}{T^2} \sum_j E_j^2 e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} \tag{D.16}$$

L'introduction de l'hamiltonien de Zeeman (qui agit aussi en tant que perturbation de l'hamiltonien spin-orbite, étant du même ordre de grandeur que l'hamiltonien de champ cristallin) permet d'obtenir les susceptibilités magnétiques et aimantations issues des effets de champ cristallin :

$$\chi_{\eta\kappa} = lim_{H_\eta \to 0} \mu_B \left(\frac{\langle M_\kappa \rangle - \langle M_\kappa \rangle_0}{H_\eta} \right) \tag{D.17}$$

avec η, κ=a,b,c les directions cristallographiques d'application du champ magnétique et de calcul de la susceptibilité, et $\langle M_\kappa \rangle$ et $\langle M_\kappa \rangle_0$ les valeurs moyennes, respectivement en présence et en absence de l'hamiltonien Zeeman, de l'aimantation :

$$\left\langle \vec{M} \right\rangle = g_J \mu_B < \vec{J} >= g_J \mu_B \frac{1}{Z} \sum_{j,k} \left\langle j,k|\vec{J}|j,k \right\rangle e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \tag{D.18}$$

où les $|j,k>$ sont les états propres du système. Le développement calculatoire de la formule de la susceptibilité aboutit finalement à :

$$\boxed{\chi_{\eta\kappa} = g_J^2 \mu_B^2 \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \sum_k \left\{ \frac{1}{k_B T} \langle j|J_\kappa|k\rangle \langle k|J_\eta|j\rangle - \frac{1}{E_j - E_k} \left[\langle j|J_\eta|k\rangle \langle k|J_\kappa|j\rangle + \langle j|J_\kappa|k\rangle \langle k|J_\eta|j\rangle \right] \right\}} \tag{D.19}$$

Avec ceci, nous pouvons maintenant comparer l'expérience avec les calculs. Les termes de champ cristallin A_k^q sont ajustés ultérieurement (indépendamment ou non) pour reproduire les données expérimentales.

Les calculs sont effectués grâce à un programme écrit pour le logiciel Mathematica par Rafik Ballou. Les données structurales sont comprises dans un fichier dédié et incluent la symétrie du réseau, les paramètres de maille, la position de l'atome magnétique et des atomes (avec leurs charges associées) formant le polyèdre de coordination autour de l'atome magnétique.

Les paramètres cristallins sont d'abord calculés d'après la géométrie dans le modèle de charges ponctuelles et utilisés pour évaluer les niveaux d'énergie et les autres grandeurs physiques à comparer avec les données expérimentales. Le programme permet d'ajuster les paramètres manuellement, soit en laissant l'accès à tous les paramètres indépendamment, soit en appliquant des contraintes pour limiter les paramètres ajustables, les autres étant fonctions de ceux-ci.

D.3.2 Comparaison calculs-mesures physiques

Le modèle de charges ponctuelles donne des valeurs A_k^q bien trop grandes, mais les rapports entre les différents A_k^q semblent assez correct. Nous avons donc globalements diminué ces valeurs, puis affiné manuellement les A_k^0 (k=2,4,6) et en laissant le programme calculer les autres paramètres à partir de ceux-là. Les différents paramètres sont récapitulés dans le tableau D.1, avec en gris clair les paramètres ajustables (il y a aussi la possibilité d'ajuster tous les paramètres indépendemment, pour améliorer notre solution, c'est la prochaine étape).

TAB. D.1: Paramètres de champ cristallin ajustés (en gris clair) et calculés pour le composé PGS.

A_2^0	A_2^2	A_4^0	A_4^2	A_4^4
-5	-5.476-5.866i	0.52	0.656+0.076i	0.245+0.232i
A_6^0	A_6^2	A_6^4	A_6^6	
-0.0185	-0.013-0.026i	-0.015+0.006i	-0.005-0.012i	

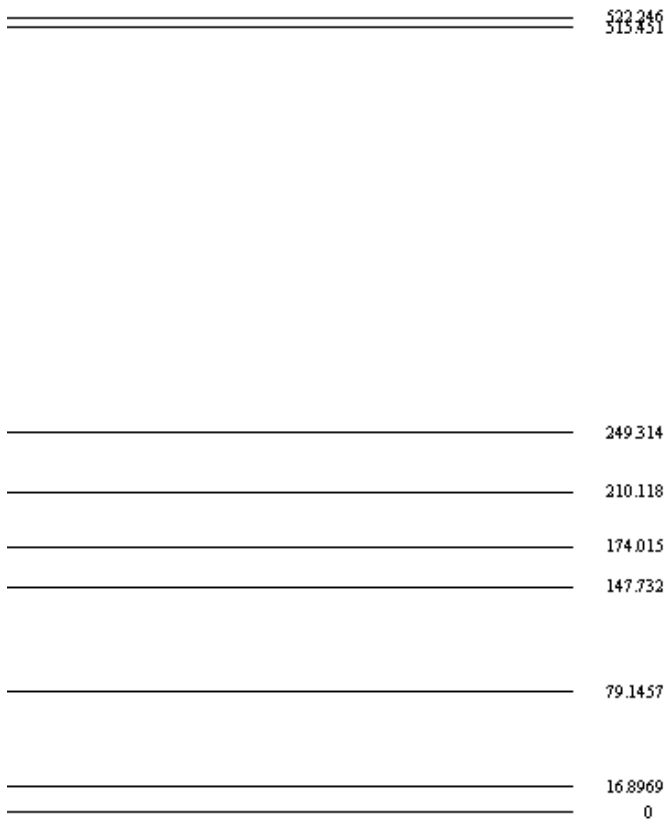


FIG. D.22: Représentation schématique des niveaux d'énergie de champ cristallin dans le composé PGS. Les énergies des niveaux sont exprimées en kelvins.

Les niveaux d'énergie solutions de l'hamiltonien de champ cristallin correspondant aux paramètres du tableau D.1 sont données sur la figure D.22. On retrouve bien le niveau à 17 K mesuré en diffusion inélastique des neutrons (pic inélastique à 1.4 meV) et en chaleur spécifique (premier pic à 7 K), ce qui conforte une fois

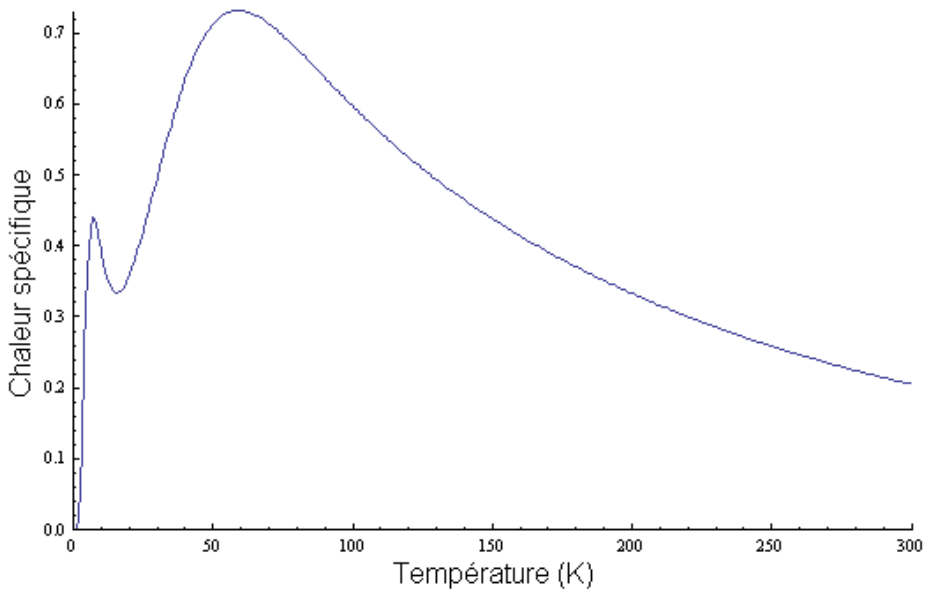


FIG. D.23: Modélisation de la chaleur spécifique dans le composé PGS à partir de calculs de champ cristallin.

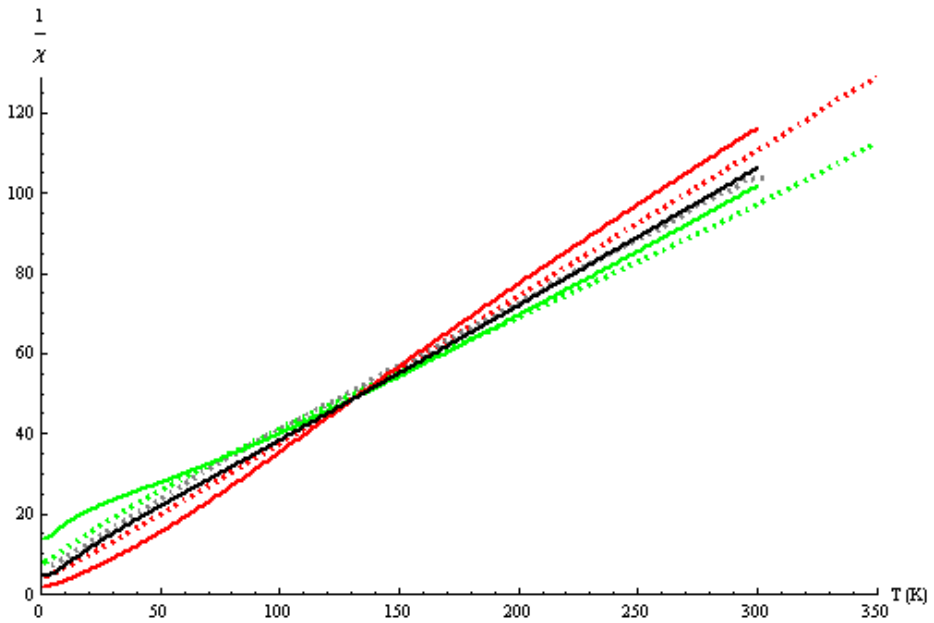


FIG. D.24: Inverses des susceptibilités calculées (en continu) et observées (en pointillés) χ_{aa} ($\vec{H}//\vec{a}$, en vert), χ_{cc} ($\vec{H}//\vec{c}$, en rouge) et χ_{poudre} (en noir).

de plus notre hypothèse de signal d'origine magnétique du au champ cristallin. Les niveaux suivants sont situés à 80 K et 150 K, ce qui produit bien un pic large dans la chaleur spécifique calculée, centré sur 75 K et compatible avec les mesures de chaleur spécifiquereprésentées sur la figure D.11. Il faut se souvenir qu'il y a probablement élargissement des signaux mesurés à cause d'une distribution des niveaux due aux substitutions sur le site du gallium/silicium. Le faible écart observé entre les calculs et les mesures n'est donc pas choquant.

Par contre la calcul prévoit un pic associé au premier niveau, à basse énergie. Celui-ci n'est pas visible dans la courbe expérimentale de chaleur spécifique magnétique, peut-être parce que le pic est élargi et donc beaucoup moins visible comparé au large pic voisin, mais il est bien visible à la bonne température dans les courbes de chaleur spécifique divisée par la température (voir figure D.9).

Les courbes des inverses des susceptibilités χ_{aa} (en vert), χ_{cc} (en rouge) et χ_{poudre} (en noir) calculées (traits plein) et mesurées (pointillés) sont représentées sur la figure D.24. Les courbes calculées reproduisent bien le changement d'anisotropie observé expérimentalement vers 130 K, même si les valeurs calculées ne correspondent pas parfaitement à celles mesurées.

Au moment où est écrit ce mémoire, nous n'avons pas encore réussi à trouver les paramètres de champ cristallin permettant de reproduire avec une meilleure précision les propriétés mesurées sur le composé PGS. Les paramètres choisis ne sont pas parfaits, et il reste à les affiner individuellement afin de proposer une solution plus conforme aux mesures.

Ces résultats sont encourageants et montrent que les propriétés observées peuvent être expliquées par des effets de champ cristallin, comme dans la langasite voisine $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, où le modèle de charges ponctuelles s'est montré très efficace. Il a pu expliquer la chaleur spécifique, les courbes d'aimantation et les courbes de susceptibilités observées expérimentalement. De plus sur ce composé, il a été montré expérimentalement qu'il n'y a pas d'échange jusqu'à très basse température, et que l'anisotropie observée dans les courbes de susceptibilité est entièrement due au champ cristallin. On en conclue donc pour PGS que l'échange magnétique, s'il est présent, est probablement faible et que c'est le champ cristallin qui induit les propriétés expérimentales mesurées au dessus de 1.5 K sur notre composé.

D.4 Conclusion

Le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ fait partie des langasites à réseau de Terres Rares topologiquement équivalent au réseau kagomé, comme $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ (Julien Robert, 2007) et $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ (dont le cas va être traité dans le prochain chapitre). Le réseau kagomé promet des effets de frustration géométrique prononcés en cas d'interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. De plus les langasites sont à notre connaissance les premiers composés à présenter des Terres Rares sur ce type de réseau. Le magnétisme des Terres Rares provient des électrons non appariés de la couche électronique 4f. En raison du couplage spin-orbite important sur ces électrons, l'anisotropie magnéto-cristalline est plus marquée que dans le cas des électrons de la couche 3d. Les raisons poussant à l'étude du composé PGS ne manquent donc pas.

Le composé présente un changement d'anisotropie vers 130 K, passant d'un plan facile d'aimantation $(\vec{a}, \vec{b})$ à haute température, à un axe facile d'aimantation $\vec{c}$ à basse température. On observe un large pic centré autour de 75 K dans la chaleur spécifique, ainsi qu'un deuxième à plus basse température, vers 7 K. La diffusion inelastique des neutrons indique la présence d'un niveau d'énergie magnétique caractéristique d'un comportement d'ion libre vers 1.5 meV. La diffraction neutronique confirme l'absence de corrélations spatiales à basse température.

Les propriétés physiques mesurées jusqu'à présent semblent pouvoir être interprétées en terme de champ cristallin, comme dans le cas de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ (Simonet *et al.*, 2008). Notamment, les simulations des susceptibilités magnétiques et de la chaleur spécifique permettent de reproduire les résultats expérimentaux dans le cadre d'un modèle de champ cristallin sans interactions. Dans le cas de la langasite de néodyme, certains résultats font état de fluctuations magnétiques dynamiques avec un plateau de relaxation au dessous de ≈40 K (Simonet *et al.*, 2008; Zorko *et al.*, 2008), attribuées à dynamique à un ion cachant des éventuels effets collectifs. La mesure à très basse température (46 mK) d'un signal inélastique diffus spatialement structuré (anneau en Q) (Zhou *et al.*, 2007), comme prévu par les calculs pour ce réseau kagomé distordu (Robert *et al.*, 2006*b*,*a*), semble apporter la preuve de la présence de fluctuations coopératives à très basse température, et donc d'interactions magnétiques entre les atomes de néodyme.

Cependant, dans le cas de PGS, ce type de signal n'a pas été observé, et la présence d'interactions est toujours sujette à discussion. Les résultats des mesures d'echo de spin à l'ILL semblent indiquer que l'on a bien un signal magnétique dynamique jusqu'à 50 mK, trop rapide même pour la fenêtre temporelle de l'instrument. L'ion Pr^{3+} étant un ion non Kramers, contrairement à Nd^{3+}, on attend une levée de la dégénérescence complète du multiplet fondamental par le champ cristallin, et donc un état singulet non magnétique au vu de la basse symétrie des environnements en charge des ions Pr^{3+}. La présence de magnétisme à très basse température est en contradiction avec cette hypothèse. Il semblerait donc qu'il faille prendre en compte des interactions supplémentaires au champ cristallin favorisant un magnétisme pour expliquer certains résultats.

Les travaux de Zhou *et al.* (2008) semblent eux aussi valider la présence d'interactions magnétiques dans le composé PGS, le pic observé en diffusion inélastique des neutrons à 1.5 meV (que nous attribuons à un niveau de champ cristallin) étant modifié par l'application d'un champ magnétique. De même le comportement de la chaleur spécifique à très basse température varie en fonction du champ appliqué. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse du champ cristallin seul. Eventuellement, le niveau de champ cristallin mesuré pourrait se déplacer (ou plutôt son écart avec le niveau fondamental augmenterait) sous l'effet d'un champ magnétique si l'état fondamental est magnétique. Cela reste à prouver. Notons par ailleurs que les mesures de Zhou et ses collaborateurs diffèrent sensiblement des notres, notamment en chaleur spécifique, où ils n'observent pas le large pic de champ cristallin autour de 75 K, et en magnétométrie, où leurs mesures de susceptibilité magnétique sur poudre indiquent un θ (température de Curie-Weiss) beaucoup plus faible que le notre (-2.3 K contre -31 K). Nos résultats sont pourtant qualitativement reproduits par les calculs de champ cristallin.

Les résultats de l'étude de la langasite PGS se sont finalement avérés assez inattendus, dans la mesure où les résultats préliminaires Bordet *et al.* (2006) laissaient supposer des interactions antiferromagnétiques au sein du composé, et donc des propriétés de frustration géométrique dues à l'absence d'ordre magnétique à longue

portée. En fait la physique dans ce composé, au moins jusqu'à très basse température, est toute autre. Nous avons réussi à montrer que c'est le champ électrique cristallin agissant sur les ions Terres Rares Pr^{3+} qui détermine principalement les propriétés observées, au moins au dessus de 2 K. Afin de compléter l'étude, il reste à expliquer l'origine des résultats contradictoires obtenus par les différents groupes travaillant maintenant sur ce composé.

Bibliographie

BLEANEY, B. 1963 Crystal Field Effects and the Co-Operative State. I. A Primitive Theory. *Royal Society of London Proceedings Series A* **276**, 19–27.

BORDET, P., GELARD, I., MARTY, K., IBANEZ, A., ROBERT, J., SIMONET, V., CANALS, B., BALLOU, R. & LEJAY, P. 2006 Magnetic frustration on a Kagomé lattice in $R_3Ga_5SiO_{14}$ langasites with R = Nd, Pr. *Journal of Physics Condensed Matter* **18**, 5147–5153.

BROWN, P. 2006 *International Tables for Crystallography Volume C*. E. Prince.

GILLES GAUDIN 2001 Etude du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation pa mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

JULIEN ROBERT 2007 Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimentale et théorique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

LECHNER, R. 1984 TOF-TOF Spectrometers at Pulsed Neutron Sources and at Steady-State Reactors. *Proc. Workshop on Neutron Scattering Instrumetation for SNQ* p. 202.

LECHNER, R. 1990 Optimization of a multi-disk chopper spectrometer for cold neutron scaterring experiments. *International Collaboration on Advanced Neutron Sources* .

RAMIREZ, A. P., ESPINOSA, G. P. & COOPER, A. S. 1990 Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070–2073.

ROBERT, J., SIMONET, V., CANALS, B., BALLOU, R., BORDET, P., LEJAY, P. & STUNAULT, A. 2006*a* Erratum : Spin-Liquid Correlations in the Nd-Langasite Anisotropic Kagomé Antiferromagnet [Phys. Rev. Lett.PRLTAO0031-9007 96, 197205 (2006)]. *Phys. Rev. Lett.* **97** (25), 259901.

ROBERT, J., SIMONET, V., CANALS, B., BALLOU, R., BORDET, P., LEJAY, P. & STUNAULT, A. 2006*b* Spin-Liquid Correlations in the Nd-Langasite Anisotropic Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **96** (19), 197205.

RUDOWICZ, C. 1985 Transformation relations for the conventional O_k^q and normalised O'^q_k Stevens operator equivalents with k=1 to 6 and -k≤q≤k. *Journal of Physics C Solid State Physics* **18**, 1415–1430.

SIMONET, V., BALLOU, R., ROBERT, J., CANALS, B., HIPPERT, F., BORDET, P., LEJAY, P., FOUQUET, P., OLLIVIER, J. & BRAITHWAITE, D. 2008 Hidden Magnetic Frustration by Quantum Relaxation in Anisotropic Nd Langasite. *Phys. Rev. Lett.* **100** (23), 237204.

STEVENS, K. W. H. 1952 Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions . *Proceedings of the Physical Society A* **65**, 209–215.

ZHOU, H. D., VOGT, B. W., JANIK, J. A., JO, Y.-J., BALICAS, L., QIU, Y., COPLEY, J. R. D., GARDNER, J. S. & WIEBE, C. R. 2007 Partial Field-Induced Magnetic Order in the Spin-Liquid Kagomé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. *Phys. Rev. Lett.* **99** (23), 236401.

ZHOU, H. D., WIEBE, C. R., BALICAS, L., JO, Y. ., TAKANO, Y., CASE, M. J., QIU, Y., COPLEY, J. R. D. & GARDNER, J. S. 2008 Nanoscale freezing of the 2D spin liquid $Pr_3Ga_5SiO_{14}$. *ArXiv 0808.2819* .

ZORKO, A., BERT, F., MENDELS, P., BORDET, P., LEJAY, P. & ROBERT, J. 2008 Easy-Axis Kagome Antiferromagnet : Local-Probe Study of $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. *Phys. Rev. Lett.* **100** (14), 147201.

Chapitre E

Étude du composé $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$

Sommaire

D.1 **Un composé magnétiquement frustré ?** **106**
D.1.1 Magnétométrie 106
D.1.2 Mesures de Chaleur Spécifique 113
D.1.3 Diffraction neutronique à haut flux : D20 116
D.2 **Diffusion inélastique des neutrons : étude des excitations magnétiques** **118**
D.2.1 Spectroscopie en temps de vol (TOF) : IN4, IN5 118
D.2.2 Spectroscopie en trois axes (TAS) : 4F1 123
D.2.3 Mesures de temps de relaxation en Spin Echo : IN11 125
D.3 **Calculs de Champ Cristallin** **126**
D.3.1 Le champ cristallin dans les oxides de Terres Rares 126
D.3.2 Comparaison calculs-mesures physiques 129
D.4 **Conclusion** **132**

NOUS venons de voir toute la difficulté et l'intérêt de l'étude du composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$, et toute l'importance des effets de champ cristallin sur ses propriétés d'anisotropie magnétique.

Et même si l'existence d'interactions d'échange, antiferromagnétiques ou non, au sein du composé n'a pas été clairment confirmée, la substitution des cations de Pr^{3+} par des Terres Rares plus lourdes et plus petites, aux structures électroniques distinctes, va entrainer de nouvelles propriétés de champ cristallin et d'anisotropie qu'il serait intéressant de comparer aux composés déjà étudiés.

De plus, on peut espérer, avec la diminution des paramètres de maille et donc des distances inter-atomiques, une augmentation des interactions d'échange (Goodenough, 1963) et la signature de celles-ci à basse température dans les propriétés magnétiques, afin de lever l'ambiguïté sur leur existence et leur nature (ferromagnétique ou antiferromagnétique).

Malheureusement, comme nous l'avons vu dans le chapitre B dédié aux synthèses, nous n'avons réussi à préparer que le composé au samarium sous forme de poudres sans impuretés (ou presque) et en quantité suffisante pour être caractérisé magnétiquement.

À noter que la formule du composé n'est pas la même que pour PGS, une partie des atomes de gallium ayant été remplacée par de l'aluminium, plus petit, amenant la stabilité du composé. Le ratio Ga^{3+}/Al^{3+} est déterminé par l'affinement de structure aux rayons X. La formule finale est $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ (que l'on écrira SGAS par la suite).

E.1 Mesures d'aimantation

E.1.1 Aimantation à basse température

La première caractérisation magnétique est bien entendu la mesure d'aimantation à basse température, et de la susceptibilité magnétique associée, à l'aide de la méthode d'extraction. L'échantillon utilisé lors de ces mesures provient de la première synthèse à 1400°C, et où la présence de grenat $Sm_3Ga_5O_{12}$ a été mise en évidence, mais qui après plusieurs recuits a disparu.

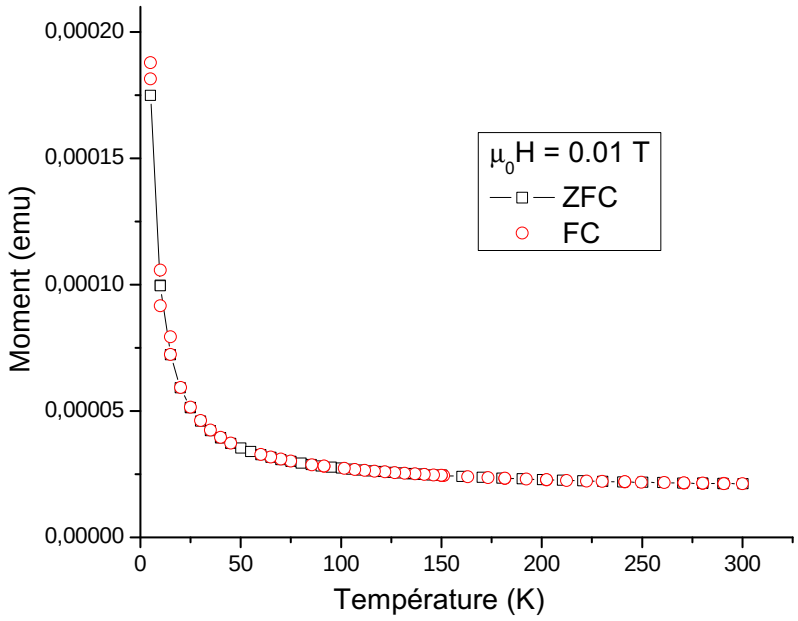


FIG. E.1: Courbes Zero-Field Cooled, Field Cooled mesurées au SQUID sur la langasite $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$.

Les mesures d'aimantation ont tout d'abord été réalisées au moyen du magnétomètre à extraction axiale à bobine supraconductrice BS2 conçu à l'Institut. Celui-ci permet d'appliquer un champ magnétique pouvant atteindre 10 Teslas et de descendre à des températures de l'ordre de 1.5 K. Puis les mêmes mesures ont été réitérées au moyen du magnétomètre à SQUID, qui permet d'avoir une bien meilleure sensibilité, même si le champ magnétique appliqué ne dépasse pas 5 Teslas.

Les courbes zero field-cooled, field-cooled n'indiquent aucune hystérésis ni transition dans le domaine de température sondé, comme l'illustre la figure E.1. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué indiquent un comportement paramagnétique jusqu'à basse température, l'aimantation étant une fonction quasi-linéaire du champ, sauf à 2 K.

E.1.2 Aimantation à haute température

Pour effectuer les mesures d'aimantation à haute température, nous avons utilisé le magnétomètre à extraction de l'Institut, à bobine supraconductrice BS1 permettant de chauffer jusqu'à 850°C. La susceptibilité magnétique est extraite à partir des pentes des isothermes d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$.

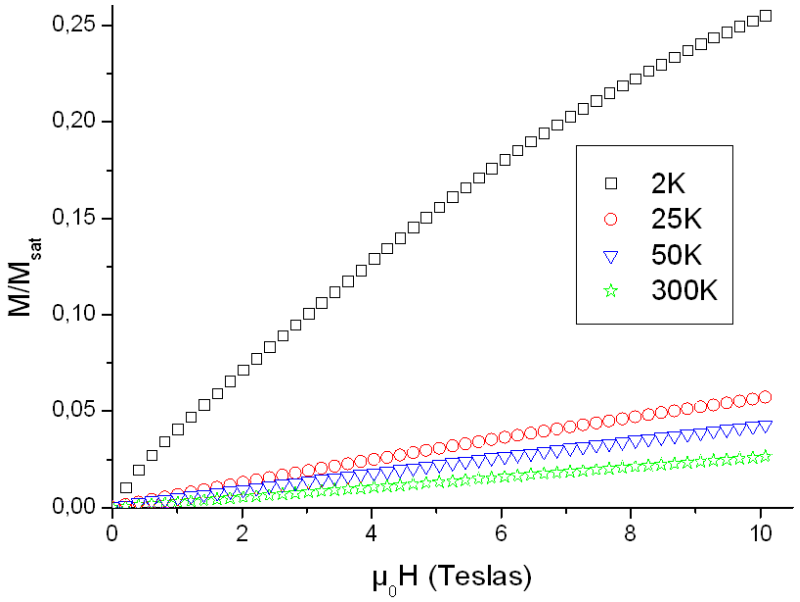


FIG. E.2: Isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

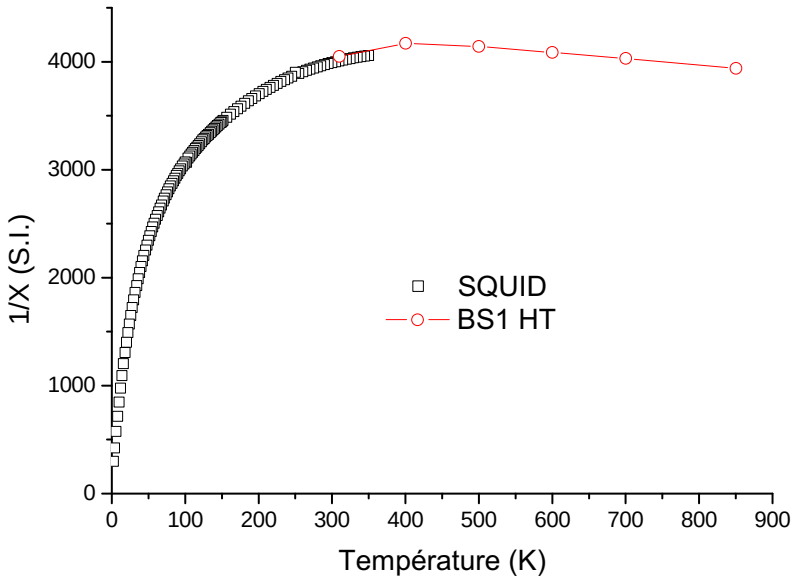


FIG. E.3: Évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité jusqu'aux hautes températures. On observe manifestement une augmentation de la susceptibilité quand la température augmente.

Le comportement à haute température observé sur la figure E.3 paraît à première vue assez innattendu, l'inverse de la suceptibilité diminuant quand la température augmente !

En fait, ceci s'explique par la proximité du multiplet fondamental de Sm^{3+}, $^6H_{5/2}$, avec les multiplets suivants $^6H_{7/2}$ et $^6H_{9/2}$. Ce dernier, plus magnétique, commence à se peupler sous l'effet de l'agitation thermique k_BT pour des températures où dans le cas des autres lanthanides seul le multiplet fondamental entre en jeu (van Vleck, 1928; Arajs, 1960). Cette proximité des niveaux et le mélange d'états qui en résulte par application d'un champ magnétique invalide le modèle de la loi de Curie-Weiss à haute température. Les niveaux $^6H_{7/2}$ et $^6H_{9/2}$ se trouvent respectivement à 1435 K et 3280 K de $^6H_{5/2}$. On rappelera que le niveau E_J associé au multiplet J du même terme spectral (L, S) est donné par $\frac{\lambda}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$. Ici $L = 5$, $S = 5/2$ tandis que le paramètre de couplage spin-orbite $\lambda \approx 410\ K$.

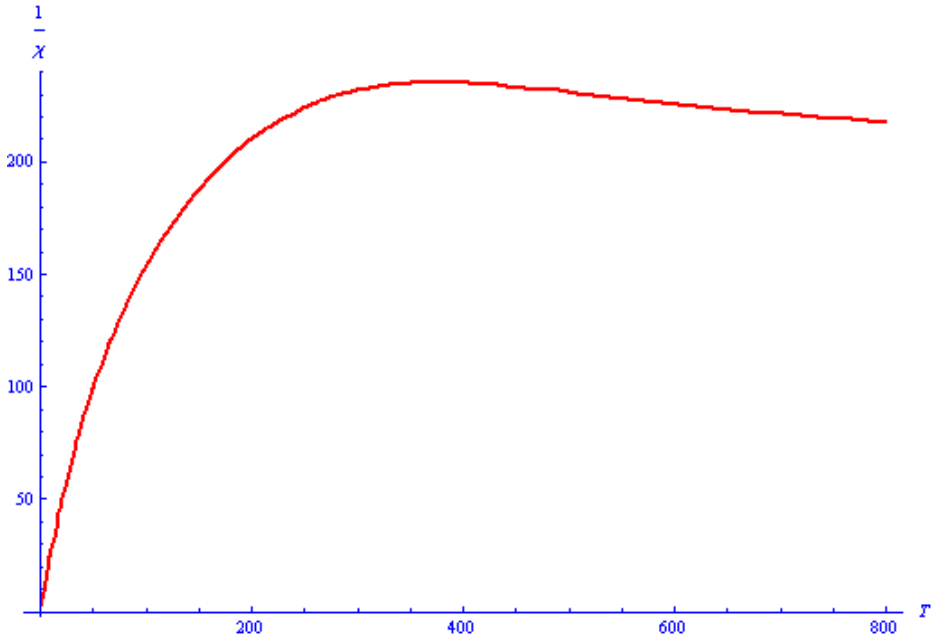


FIG. E.4: Évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité calculée en tenant compte du peuplement des multiplets $^6H_{7/2}$ et $^6H_{9/2}$.

On peut montrer, par un calcul de perturbation au second ordre sous champ magnétique appliqué, que :

$$\chi = \frac{\sum_{J=5/2}^{9/2} \left(g_J^2 J(J+1) \frac{1}{3k_BT} + \alpha_J \right) \mu_B^2 (2J+1) e^{-\frac{E_J}{k_BT}}}{\sum_{J=5/2}^{9/2} (2J+1) e^{-\frac{E_J}{k_BT}}} \tag{E.1}$$

où

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

est le facteur de Landé associé au multiplet J et

$$\alpha_J = \frac{1}{6\lambda} \frac{(L+S+1)^2 - (J+1)^2}{(J+1)^2}$$

Cette expression de χ en fonction de la température présente une variation similaire à celle observée expérimentalement avec un minimum (maximum pour $\frac{1}{\chi}$) aux alentours de 400 K (voir figure E.4).

Il est ainsi difficile de tirer des informations supplémentaires des mesures d'aimantation, d'autant que le monocristal n'a pas pu être synthétisé avec succès dans le four à image, cette langasite n'étant pas congruente.

E.2 Diffraction neutronique sur poudre

Les informations supplémentaires, c'est aux neutrons que nous avons décidé d'aller les chercher. Dans le même ordre d'idée que pour PGS, nous avons essayer d'observer d'éventuelles signatures de corrélations magnétiques à basse température sur le diagramme de diffraction des neutrons sur poudre.

E.2.1 Conditions expérimentales

L'expérience a été réalisée à l'ILL, sur l'instrument D1B, avec l'aide d'Olivier Isnard et Claire Colin. Le système utilisé pour refroidir l'échantillon était le cryostat orange classique qui permet de descendre à des températures de l'ordre de 1.5 K.

La poudre provient d'une synthèse effectuée par Abdellali Hadj-Azzem ne contenant pas d'impuretés notables. Le porte-échantillon utilisé était un porte-échantillon annulaire, afin de limiter l'absorption. 20 scans de ≈30 minutes chacun (en fait indexés sur un nombre de coups au moniteur) ont été enregistrés à une température de 50 K, puis à une température de 2 K.

E.2.2 Résultats

La figure E.5 présente les diffractogrammes obtenus à 50 K et 2 K. Comme on le voit, le signal mesuré est extrêmement faible et se superpose au bruit de fond de l'environnement expérimental. La différence des diagrammes aux deux températures est représentée en figure E.6. Aucune signature de diffusion diffuse n'est notable à bas angle, ce qui n'est guère surprenant étant donné la faiblesse des signaux mesurés !

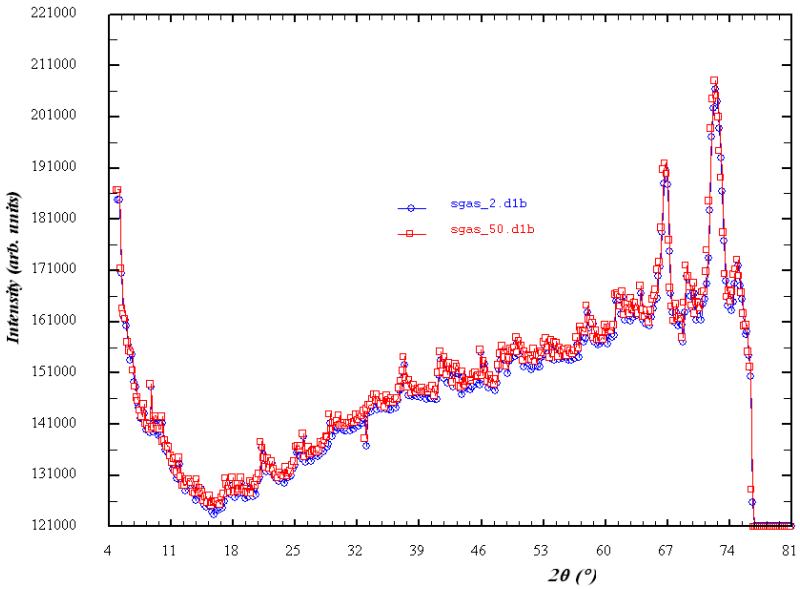


FIG. E.5: Diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre de SGAS, à 2 K et 50 K, acquis sur l'instrument D1B.

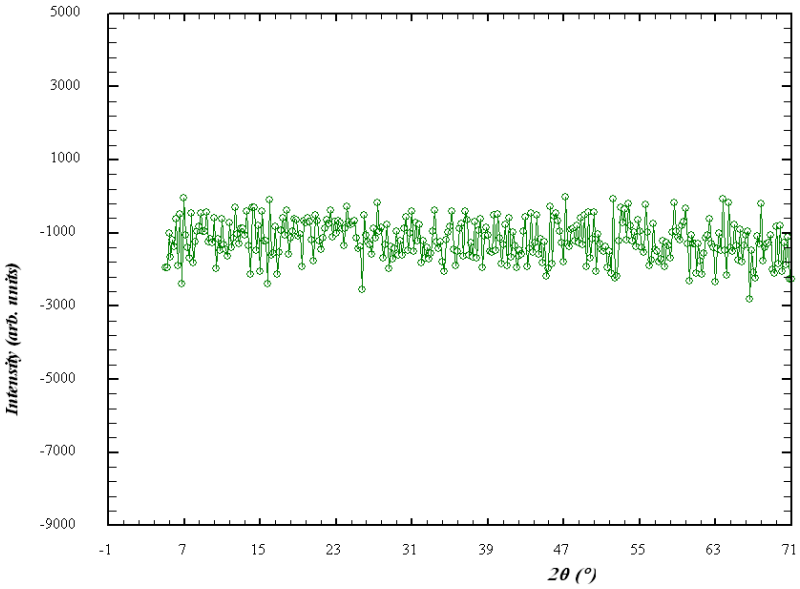


FIG. E.6: Diagramme différence des signaux obtenus par diffraction des neutrons sur poudre entre 2 K et 50 K. Aucun signal ne ressort de la différence.

En fait, le samarium est un élément qui absorbe particulièrement les neutrons Lapp *et al.* (1947). Nous pensions contourner ce problème grâce au flux de neutrons de l'instrument et à l'utilisation d'un porte-échantillon annulaire, mais cela ne s'est pas révélé suffisant. Une seconde raison pour laquelle nous avons échoué peut également tenir à la forme particulière du facteur de forme magnétique en fonction du vecteur d'onde des ions Sm^{3+}, associée de nouveau à la proximité des multiplets $J = 7/2$ et $J = 9/2$ par rapport au multiplet fondamental $J = 5/2$, qui peut conduire à un signal magnétique beaucoup plus faible que ce que nous pouvions espérer (Givord *et al.*, 1979).

E.3 Conclusion

La langasite au samarium est un composé prometteur pour compléter l'étude entreprise sur les propriétés magnétiques des réseaux kagomé de Terres Rares des langasites, d'autant qu'avec une maille plus petite que pour PGS et la langasite au néodyme, on pouvait espérer l'apparition ou l'augmentation des interactions magnétiques.

Malheureusement, la proximité des multiplets du cation Sm^{3+} rend l'étude magnétostatique délicate, et finalement il s'avère que les neutrons, si utiles en général dans ce genre d'études, ne sont pas la technique la plus appropriée pour examiner les propriétés de notre composé.

En l'absence de monocristaux, et dans l'hypothèse où l'échange serait bien présent au sein de cette langasite, il serait peut-être judicieux de continuer l'étude en se tournant vers d'autres techniques de caractérisations comme la Résonance Magnétique Nucléaire ou la relaxation du spin du muon.

Bibliographie

ARAJS, S. 1960 Paramagnetic Behavior of Polycrystalline Samarium from 300degK to 1400degK. *Physical Review* **120**, 756–759.

GIVORD, D., LAFOREST, J., SCHWEIZER, J. & TASSET, F. 1979 Temperature dependence of the samarium magnetic form factor in $SmCo_5$. *Journal of Applied Physics* **50**, 2008–2010.

GOODENOUGH, J. 1963 *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience Publishers.

LAPP, R. E., VANHORN, J. R. & DEMPSTER, A. J. 1947 The Neutron Absorbing Isotopes in Gadolinium and Samarium. *Physical Review* **71**, 745–747.

VAN VLECK, J. H. 1928 On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities in the New Quantum Mechanics Part III-Application to Dia- and Paramagnetism. *Physical Review* **31**, 587–613.

Quatrième partie

Multiferroïsme et chiralités : langasites au fer

Chapitre F

Étude du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

Sommaire

E.1 **Mesures d'aimantation** **137**
E.1.1 Aimantation à basse température 137
E.1.2 Aimantation à haute température 137
E.2 **Diffraction neutronique sur poudre** **141**
E.2.1 Conditions expérimentales 141
E.2.2 Résultats 141
E.3 **Conclusion** **143**

Nous allons aborder dans ce chapitre l'étude du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ (BNFS) à réseau triangulaire planaire de triangles d'atomes magnétiques Fe^{3+}. Nous avons déjà évoqué en quoi cette géométrie particulière à base de triangles est intéressante dans le cadre de la frustration magnétique. C'est pourquoi l'étude magnétique de BNFS, depuis les caractérisations classiques jusqu'aux neutrons, en passant par la spectroscopie Mössbauer, devrait permettre de vérifier si ce composé présente bien des propriétés de frustration magnétique. Il est d'ailleurs à noter que dans un composé où le magnétisme est dû aux électrons non appariés des cations de Fe^{3+} (de structure électronique $3d^5$), le magnétisme est uniquement de spin, il n'y a pas de contribution orbitale au premier ordre, ce qui nous affranchit totalement de l'influence du champ cristallin. Contrairement aux composé PGS, où il est difficile de conclure sur l'origine des propriétés observées, dans BNFS on s'attend à des propriétés engendrées seulement par les compétitions entre interactions d'échange, à l'origine de la frustration magnétique, et éventuellement par des interactions Dzyaloshinskii-Moriya.

De plus, de fortes interactions d'échange peuvent entrainer une éventuelle mise en ordre magnétique, ce qui ferait de BNFS un candidat potentiel pour présenter des propriétés multiferroïques. En effet, le composé possède déjà une structure non centro-symétrique, condition nécessaire (mais pas suffisante) pour autoriser l'apparition d'une polarisation électrique spontanée caractéristique d'une phase ferroélectrique. Cet aspect multi-fonctionnel du composé est un de ses attraits principaux. C'est ce qui a motivé son étude, à la fois magnétique et électrique, justifiant dans ce dernier cas la fabrication de montages expérimentaux dédiés.

F.1 Premières caractérisations

F.1.1 Magnétométrie

Mesures sur poudres

Une fois le produit synthétisé, que ce soit sous forme de poudre ou de monocristal, la première caractérisation magnétique est faite par mesure d'aimantation par la méthode d'extraction. Outre la forme des courbes d'aimantation isothermes, nous informant sur le comportement du composé en fonction d'un champ magnétique appliqué, on essaie d'obtenir la variation thermique de la susceptibilité magnétique du composé $\chi = \left(\frac{dM}{dH}\right)_{H\to 0}$, avec M l'aimantation du composé et H la valeur du champ appliqué, tous les deux en A/m.

Comme on le voit d'après cette formule, il est nécessaire de mesurer l'aimantation pour des faibles valeurs de champ. Dans le cas où les isothermes d'aimantation sont linéaires, $\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H\to 0} \approx \left(\frac{M}{H}\right)_{\forall H}$. Il n'est alors pas nécessaire de se placer à bas champ, et il suffit de mesurer l'aimantation en fonction de la température, à un champ magnétique donné, pour pouvoir obtenir la variation thermique de la susceptibilité. Mais avant cela, on peut vérifier la présence d'impuretés ferromagnétiques en effectuant des mesures de zero-field cooled, field cooled (ZFC-FC) : à partir de la température ambiante, on refroidit le composé jusqu'à la température la plus basse accessible, sans appliquer de champ, puis on mesure l'aimantation en réchauffant sous un faible champ (généralement 0.01 T). C'est le zero-field cooled. L'étape suivante est la même mesure, sous le même champ, en refroidissant. Cette fois le composé est refroidi sous champ, c'est le field cooled.

Dans le cas d'une phase ferromagnétique (phase principale ou impureté), les courbes ZFC-FC ne seront pas superposables, à cause de l'aimantation rémanente provenant du champ appliqué pendant le refroidissement. La nécessité de travailler à très faible champ implique l'utilisation de la bonne sensibilité de mesure du magnétomètre à SQUID pour réaliser ce genre de courbes. La mesure représentée sur la figure F.1, réalisée sur un échantillon polycristallin de BNFS, montre justement la présence d'une impureté ferromagnétique visible dès l'ambiante. La diffraction des rayons X sur cet échantillon n'a pu mettre en évidence dans ce cas que la présence d'une phase parasite Ba_2FeNbO_6 (2.7%) présentant un ordre antiferromagnétique en-deça de 25 K (Tezuka *et al.*, 2000).

L'aimantation attendue de l'échantillon n'étant pas très grande, la moindre particule de fer présente dans la poudre peut donner un signal magnétique parasite suffisant pour fausser la mesure tout en étant invisible aux rayons

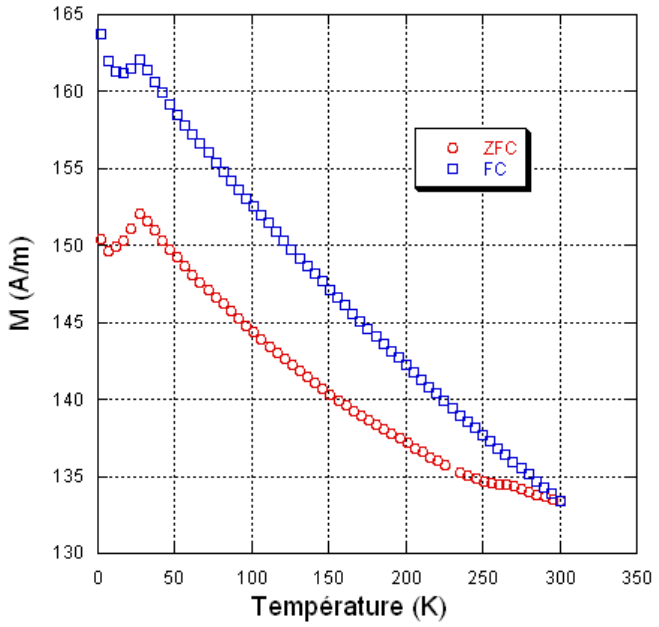


FIG. F.1: Courbes zero field-cooled, field cooled, mesurées au magnétomètre à SQUID sur le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. On note l'hystérésis présente dès la température ambiante, révélatrice d'une impureté ferromagnétique.

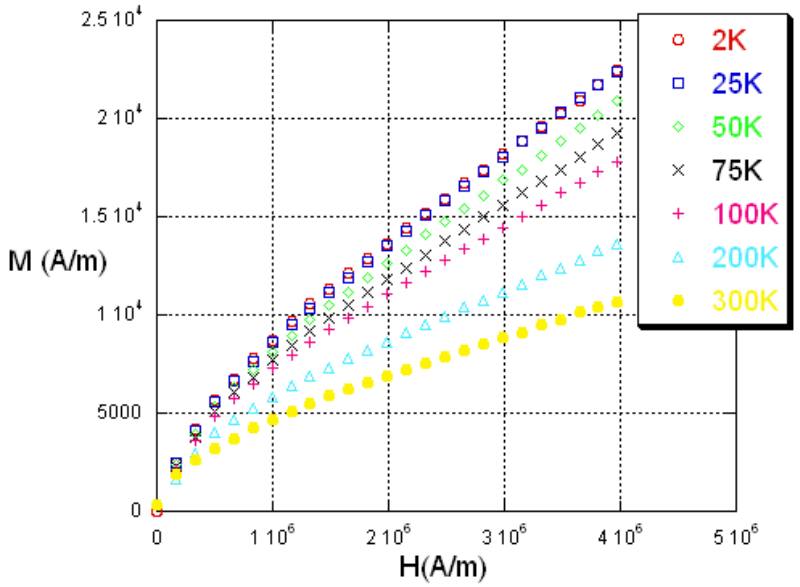


FIG. F.2: Courbes d'aimantation M(H) du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Une contribution ferromagnétique est bien visible à bas champ, signe d'impureté.

X car en trop faible quantité. C'est sans doute ce qu'il s'est passé dans notre cas. Le caractère ferromagnétique de cette impureté apparaît bien sur la figure F.2 représentant les courbes d'aimantation de la poudre pour plusieurs températures, notamment avec l'augmentation rapide du signal à bas champ, typique du comportement de saturation dû au ferromagnétisme. On peut cependant remarquer que même à plus haut champ, on n'atteint pas la saturation attendue pour une phase ferromagnétique, ce qui laisse à penser que le signal ferromagnétique ne provient bien que d'une impureté et pas de notre composé BNFS. La présence de cette impureté pose problème dans la mesure où elle fausse notamment le signal mesuré à faible champ[1], celui-là même dont on doit tirer la susceptibilité magnétique. Ce problème peut être partiellement contourné en appliquant un champ suffisamment fort pour pouvoir considérer la réponse comme la contribution quasi-exclusive du composé, la réponse saturée de l'impureté devenant négligeable à haut champ. On mesure alors un $M(T)$ à haut champ. L'autre solution est d'utiliser la définition de la susceptibilité et de mesurer la pente, toujours à haut champ afin de s'affranchir de l'impureté ferromagnétique saturée, de la courbe $M(H)$ pour une température donnée et de renouveler l'opération à autant de températures que nécessaire pour avoir suffisamment de points afin de tracer une courbe.

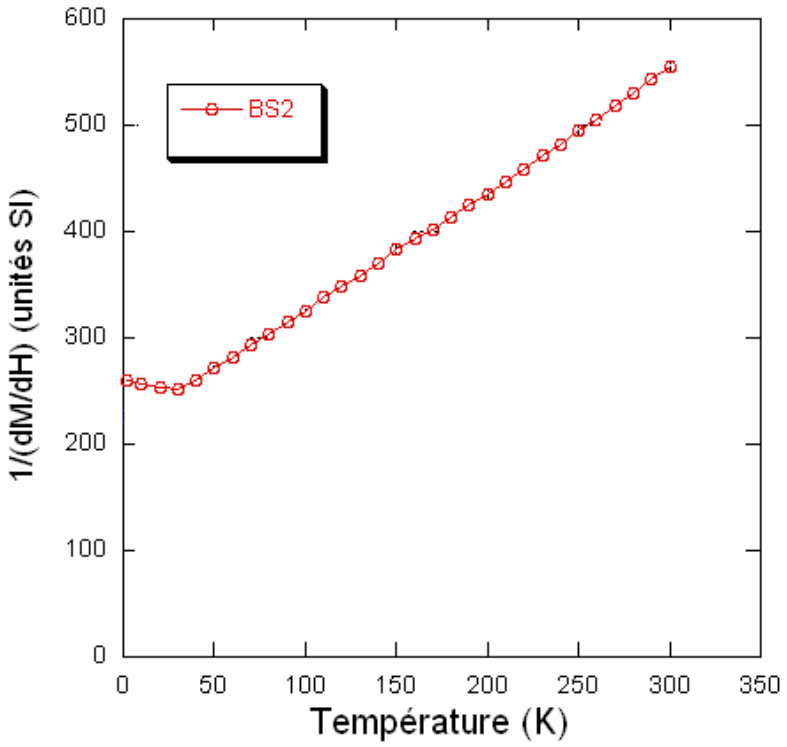


FIG. F.3: Inverse de la susceptibilité magnétique de BNFS, obtenue à partir de la pente des M(H) mesurées entre 8 et 10 Teslas avec le magnétomètre BS2. La courbe présente une transition magnétique à 27 K.

Ainsi, dans le cas de BNFS polycristallin (poudres), de telles mesures ont été réalisées au magnétomètre à extraction BS2 (voir figure F.3), en extrayant la susceptibilité entre 8 et 10 T. La première information visible sur les courbes est la présence d'une transition magnétique traduite par une discontinuité dans la pente de la suceptibilité (et de son inverse) en fonction de la température. Au dessus de cette température T_N (située approximativement à 27 K), la loi d'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique est linéaire. On peut donc modéliser

[1] C'est à bas champ que le signal ferromagnétique est prépondérant par rapport à la faible réponse d'un signal paramagnétique.

cette droite par le modèle de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T-\theta}{C}, \tag{F.1}$$

avec θ la température de Néel et C la contante de Curie :

$$C = n\frac{\mu_0}{3k_B}\mu_{eff}^2, \tag{F.2}$$

où n est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et μ_{eff} le moment effectif de l'atome. Ce dernier peut donc être comparé au moment effectif théorique dans le cas d'un ion libre. Dans notre cas, on mesure μ_{eff} = 5.93 μ_B, à comparer au moment effectif théorique de Fe^{3+} en configuration $3d^5$ avec un multiplet fondamental $^6S_{5/2}$ (S = 5/2, L = 0, J = 5/2) et un facteur de Landé g_J = 2 ;

$$\mu_{eff\ theorique} = g_J.\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 5.92\ \mu_B$$

Le moment à saturation attendu est $M_{sat} = n.g_J.\mu_B.J$ soit 5 μ_B/Fe. L'autre information cruciale provient de $\theta = -165$ K, qui nous informe d'une part de l'ordre de grandeur des plus fortes interactions mises en jeu (165 K) et de leur nature antiferromagnétique due au à la valeur négative de cette température. La mise en ordre magnétique ne se produisant qu'aux alentours de 27 K, bien en dessous des 165 K attendus, on peut en conclure que ce composé est magnétiquement frustré, ou qu'il présente des effets de basse dimensionnalité.

Mesures sur monocristal

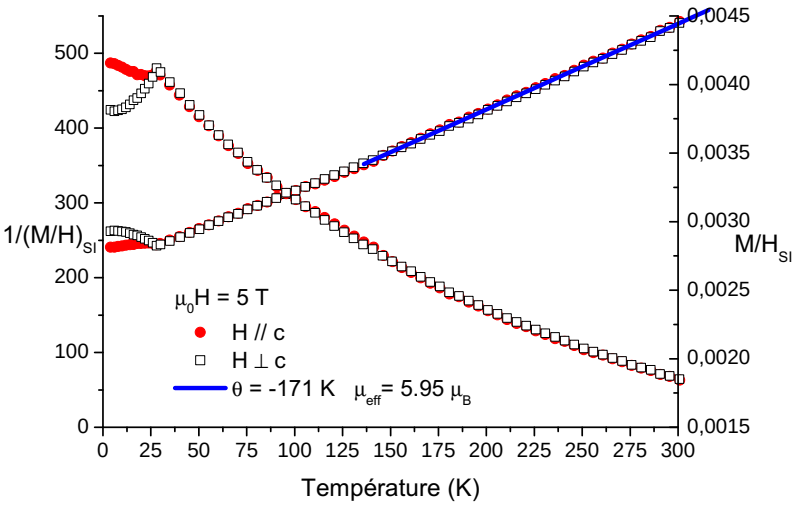


FIG. F.4: Susceptibilité magnétique de BNFS monocristallin et son inverse, mesurés sur le magnétomètre BS2 et calculés comme l'inverse de M(T)/H sous 5 T. Deux orientations sont représentées : avec le champ appliqué selon l'axe $\vec{c}$ ($\chi_{//}$) ou dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$) ($\chi_{\perp}$).

Les mesures sur monocristal permettent de confirmer les résultats obtenus sur poudre, avec en plus l'avantage de ne plus avoir de phase parasite contaminant les mesures, et la possiblité d'orienter l'échantillon par rapport à la direction du champ appliqué afin de mettre en évidence une éventuelle anisotropie. L'échantillon dont les résultats sont présentés ici est issu de la troisième synthèse de BNFS. Il a été découpé au sein du barreau monocristallin et présente une forme de lame assez épaisse, dont les faces sont perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$. La masse de cet échantillon

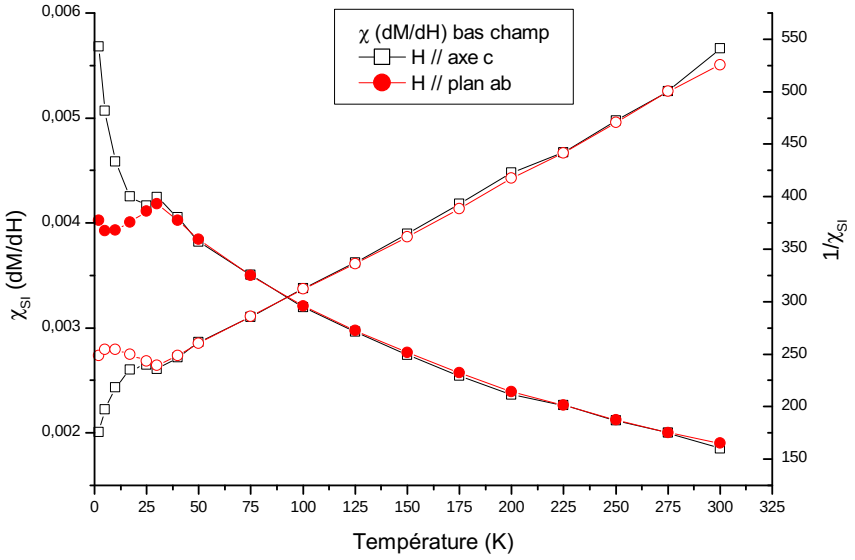


FIG. F.5: Susceptibilité magnétique de BNFS monocristallin et son inverse, mesurés sur le magnétomètre BS2 et calculés comme l'inverse de la pente des M(H) à très bas champ. Deux orientations sont représentées : avec le champ appliqué selon l'axe $\vec{c}$ ($\chi_{//}$) ou dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$) ($\chi_{\perp}$). On observe notamment une plus forte anisotropie dans la phase ordonnée qu'à haut champ, avec une forte remontée de la susceptibilité pour le champ appliqué selon $\vec{c}$.

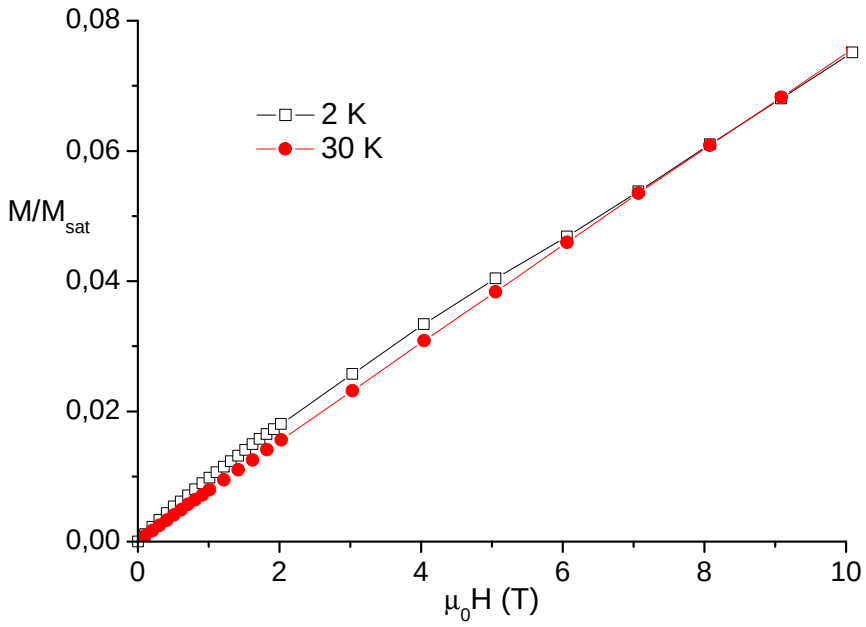


FIG. F.6: Isothermes d'aimantation mesurées à 2 K et 30 K avec le champ appliqué selon l'axe $\vec{c}$, illustrant la courbure de l'aimantation en fonction du champ dans la phase ordonnée.

était de 42.2 mg lors des mesures. Les mesures sur magnétomètre BS2 ou à SQUID donnent des résultats similaires. Comme sur poudre, on retrouve la loi de Curie-Weiss à haute température, dont on extrait μ_{eff} = 5.95 μ_B et $\theta = -171$ K, et ce pour les deux orientations d'échantillon testées : $\vec{H}$ parallèle à l'axe $\vec{c}$ ou perpendiculaire à cet axe. On n'observe donc pas d'anisotropie au dessus de la transition magnétique. La température de celle-ci a pu être déterminée avec plus de précision grâce à un pas réduit en température : T_N = 28 K.

Dans la phase ordonnée, on constate un changement de comportement en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux directions cristallographiques de l'échantillon. Pour la susceptibilité issue des M(T) à 5 Teslas (figure F.4), le comportement est compatible avec celui d'un ordre magnétique de type antiferromagnétique où les moments seraient dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$). En effet, $\chi_{//}$ ($\vec{H}$ parallèle à $\vec{c}$) est à peu près constant avec la température (comme attendu pour des moments perpendiculaires au champ appliqué, donc à $\vec{c}$), et plus grand que $\chi_{\perp}$ qui diminue avec la température, mais ne s'annule pas à T = 0, ce qui est compatible avec une structure magnétique non collinéaire. Les courbes de susceptibilité extraites des pentes de l'aimantation à bas champ (figure F.5) montrent un comportement différent pour $\chi_{//}$, avec une forte remontée à basse température, qui pourrait traduire des fluctuations persistantes d'une partie des moments magnétiques (hypothèse écartée par la spectroscopie Mössbauer, comme on le verra ici F.1.3) ou par la présence d'une légère contribution ferromagnétique.

On peut visualiser cette petite contribution dans le comportement de la susceptibilité en fonction du champ sur les isothermes à basse température. Alors qu'au-dessus de 28 K, les M(H) sont parfaitement linéaires, dans la phase ordonnée, il y a clairement une courbure qui apparaît : à bas champ, la pente est plus forte, et diminue quand la valeur du champ augmente (voir figure F.6). Cette évolution n'a lieu que pour $\vec{H}//\vec{c}$. Pour $\vec{H}\perp\vec{c}$, les M(H) restent linéaires.

Mesures sous champ magnétique intense

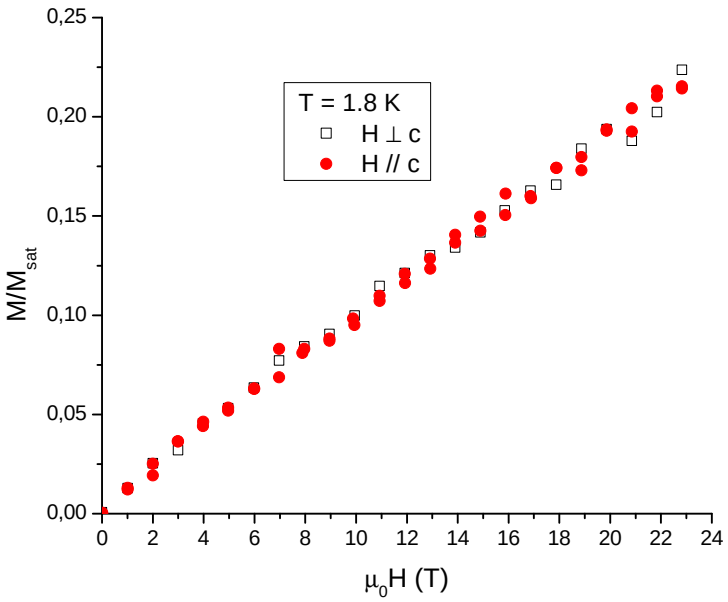


FIG. F.7: Mesure d'aimantation en fonction du champ appliqué effectuée au LCMI sur un monocristal orienté tel que $\vec{H}\perp\vec{c}$ et $\vec{H}//\vec{c}$. On ne note pas de plateau et on est encore loin de la saturation attendue.

Nous avons eu l'opportunité d'effectuer des mesures d'aimantation au LCMI, sur la bobine M6, avec Ro-

dolphe Boursier, afin de vérifier notamment si l'on atteint ou pas la saturation, ou un plateau intermédiaire, dans le domaine de champ magnétique accessible (23 T). Les isothermes d'aimantation ont été mesurées à la plus basse température stable accessible, 1.8 K, pour les deux orientations désormais classiques $\vec{H}//\vec{c}$ et $\vec{H}\perp\vec{c}$. Les isothermes d'aimantation (pour les deux orientations) restent linéaires[2] juqu'à 23 T, ne donnant aucun signe d'apparition d'un quelconque plateau. Le résultat est exposé sur la figure F.7.

F.1.2 Mesures de chaleur spécifique

Ces mesures ont été réalisées comme pour PGS au CEA Grenoble, en collaboration avec Frédéric Bourdarot. L'échantillon utilisé est monocristallin. La présence d'un pic dans la chaleur spécifique (figure F.8), situé à 26 K, indique clairement l'apparition de la transition magnétique. Nul autre pic n'est visible à quelqu'autre température que ce soit, confirmant qu'il n'y a bien qu'une seule transition, celle observée en magnétométrie (Marty *et al.*, 2008).

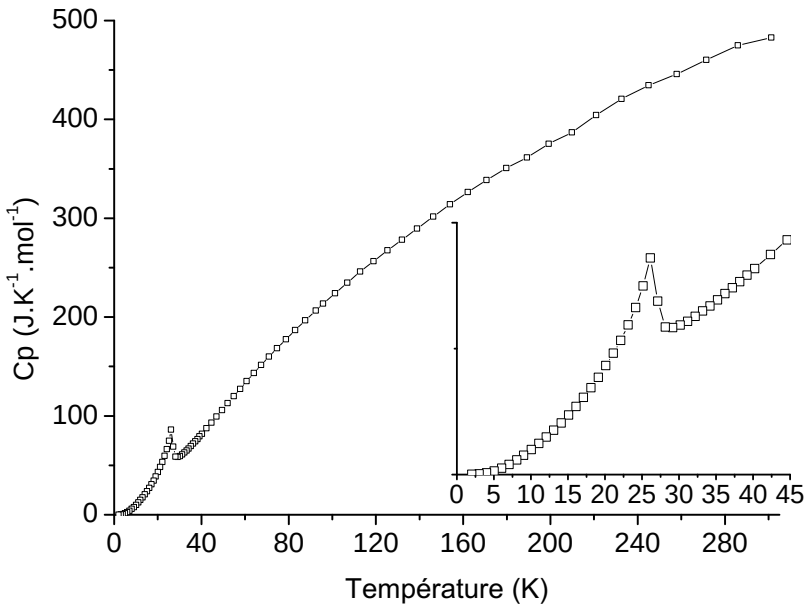


FIG. F.8: Chaleur spécifique du composé BNFS, avec en insert un zoom sur la transition à 26 K.

La différence de la température de transition entre les mesures de magnétométrie et de chaleur spécifique suggère une coexistence de phases révélatrice d'une transition du premier ordre, où la température de transition est supérieure à celle du sommet du pic asymétrique mesuré en chaleur spécifique (Heller, 1967). Contrairement au cas de la langasite PGS, ici on ne peut pas séparer la contribution magnétique de celle des phonons à l'aide d'un composé isostructural non magnétique adéquat. La langasite $La_3Ga_5SiO_{14}$ utilisée comme référence dans le cas de PGS a des paramètres de maille et une masse molaire trop différents.

F.1.3 Spectroscopie Mössbauer

Le composé BNFS possédant des atomes de fer et présentant une phase magnétique ordonnée, il était intéressant d'aller sonder localement le champ hyperfin ressenti par les cations Fe^{3+} à l'aide de la spectroscopie

[2]Les courbures à bas champ évoquées au paragraphe précédent sont trop faibles pour être visibles avec cet instrument.

Mössbauer. Cela a été fait au CEA Saclay, au sein du Service de Physique de l'État Condensé, avec l'aide précieuse de Pierre Bonville. Des spectres ont été réalisés sur poudre, à partir d'une source de ^{57}Co émettant à 14.4 keV et permettant de réaliser le phénomène d'absorption par le ^{57}Fe, isotope naturellement présent à 2.2% dans le fer usuel.

Les expériences ont été conduites à l'ambiante puis à plusieurs températures autour de la transition et enfin à la plus basse température accessible, 4.2 K. Dans la phase paramagnétique (T = 27 K > T_N), on observe comme attendu deux pics d'absorption caractéristiques du doublet dû à l'interaction quadrupolaire hyperfine, bien visibles sur la figure F.9. Ce doublet présente un déplacement isomérique δ positif, c'est à dire qu'il n'est pas centré sur la vitesse nulle (équivalente au transfert d'énergie idéal entre le niveau nucléaire fondamental et le premier excité de la référence Fe-α). Ce DI est évalué à δ = 0.35(1) mm/s (1 mm/s correspond à 11 MHz), valeur typique pour un ion Fe^{3+} en site tétraédrique. L'écartement quadrupolaire hyperfin ΔE_Q est lui estimé à 1.29(1) mm/s, ce qui est un peu supérieur à la valeur attendue pour un cation Fe^{3+} en environnement tétraédrique dans un isolant, différence qui peut être attribuée à la distortion de ce site tétraédrique (Wertheim, 1964).

Au dessous de la transition magnétique (T < T_N = 26 K), on note la disparition de ce doublet quadrupolaire hyperfin au profit d'un spectre à six pics d'absorption significatif de la présence d'un champ magnétique hyperfin local levant la dégénérescence des niveaux nucléaires. Il s'agit là de la signature d'un ordre à longue distance. À 4.2 K, les pics sont bien définis, indiquant que le champ hyperfin est lui aussi bien défini, tous les noyaux de fer ressentant le même champ[3] calculé à H_{hf} = 440(2) kOe. Pour des ions Fe^{3+} dans un isolant, le coefficient de proportionnalité typique liant la valeur du champ hyperfin au moment magnétique est de 110 kOe/μ_B, ce qui nous donne un moment magnétique de 4 μ_B, inférieur au moment à saturation attendu du Fe^{3+} à 5 μ_B.

De légers élargissements inhomogènes sont visibles à 4.2 K sur les différents pics d'absoption, rendant le spectre asymétrique, ce qui est clairement visible sur les raies centrales 3 et 4 de la figure F.9, et les raies intermédiaires 2 et 5. Ceci illustre une distribution d'un paramètre hyperfin probablement lié à la structure magnétique, celui-ci n'étant donc pas la valeur du moment magnétique, mais certainement l'angle entre ce moment et l'axe principal du tenseur des interactions quadrupolaires électriques. À mesure que la température augmente, la valeur du champ hyperfin donc du moment des atomes de fer, diminue. On remarque aussi que cet effet s'accompagne d'un élargissement significatif des raies qui augmente à mesure que l'on se rapproche de T_c, signifiant que l'on commence à avoir aussi une distribution de moments magnétiques.

L'évolution thermique de la valeur du champ magnétique hyperfin est représentée sur la figure F.10, et comparée à l'évolution théorique du moment dans le modèle de champ moyen pour S = 5/2. Cette évolution est donnée par la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{M}{M_{sat}} = B_J\left(\frac{\mu_0 w M_{sat}}{n k_B T} M\right), \tag{F.3}$$

où M_{sat} est l'aimantation à saturation, n le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume, w le coefficient de champ moyen (voir paragraphe F.3), et $B_J(x)$ la fonction de Brillouin d'ordre J (on rappelle qu'ici J=S=5/2) définie par :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} coth\left(\frac{x}{2}\right). \tag{F.4}$$

On constate que les deux courbes ne correspondent pas, notamment juste au-dessous de la transition où expérimentalement, le moment magnétique apparaît plus abruptement que prévu par la loi de champ moyen. Ceci suggère un effet de dimensionnalité (des spins ou du réseau) ou que la transition n'est pas du second ordre. Cette dernière

[3] Le Mössbauer étant une sonde locale, s'il y avait une distribution de champs hyperfins, il y aurait superposition de tous les spectres correspondants aux différentes valeurs de ces champs.

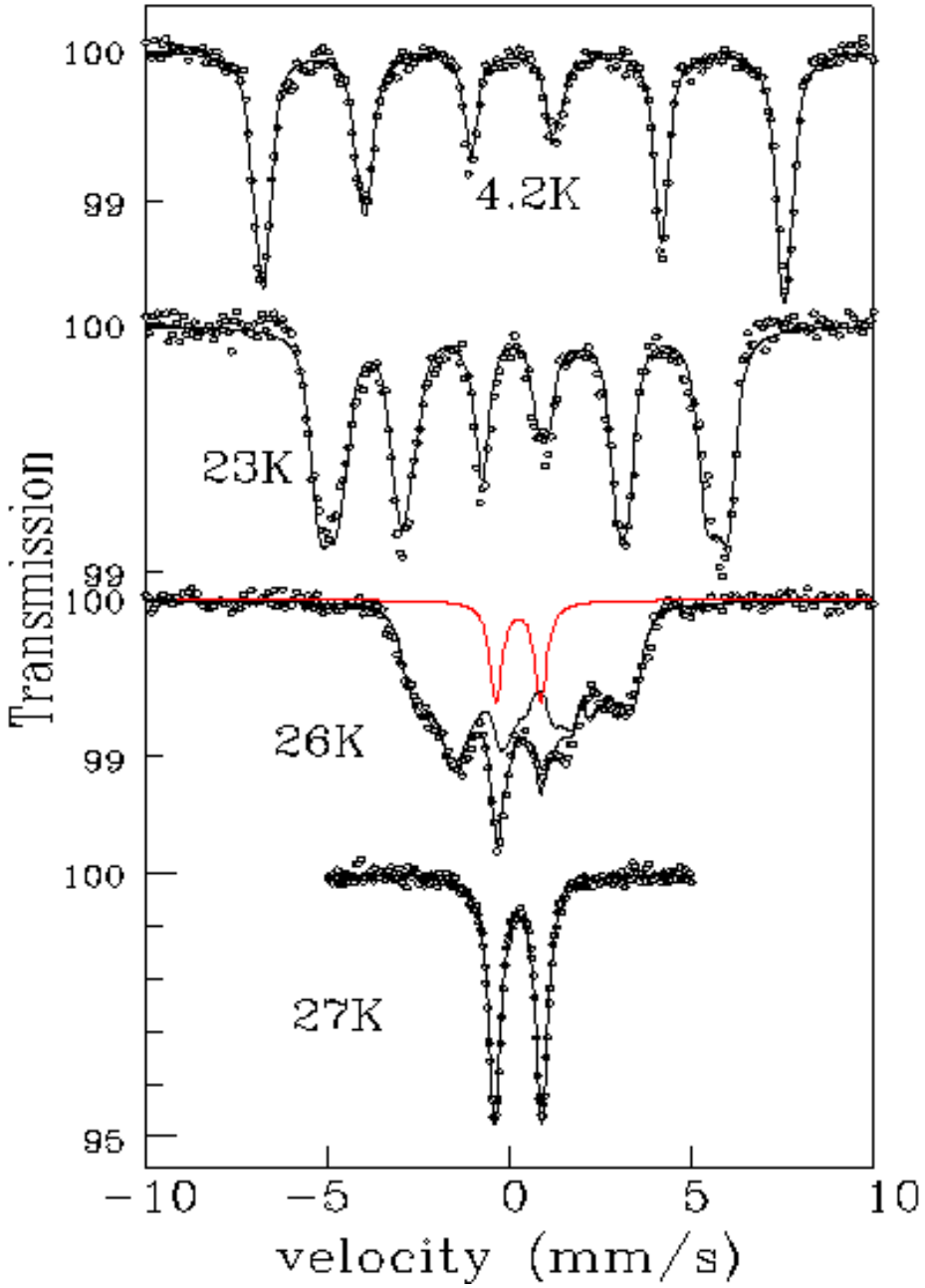


FIG. F.9: Spectres d'absorption Mössbauer illustrant le passage d'un doublet paramagnétique (27 K) au sextet de la phase magnétique ordonnée (23 K et 4.2 K). À noter à 26 K la superposition des deux contributions.

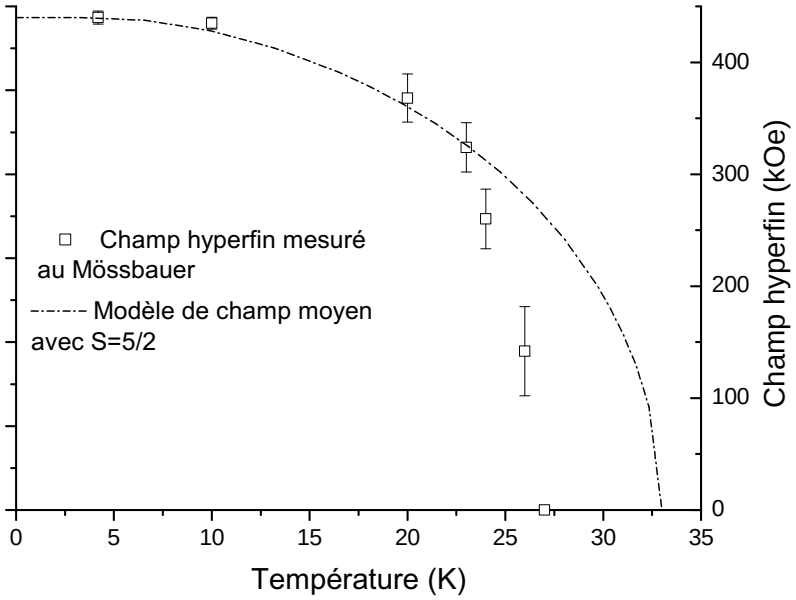


FIG. F.10: Évolution du champ hyperfin ajusté en fonction de la température. Comparaison avec une loi de champ moyen pour S=5/2.

hypothèse est confirmée par le spectre enregistré à 26 K, soit la température de transition mesurée en chaleur spécifique. En effet ce spectre est distinctement constitué de la superpostition d'un doublet paramagnétique encore présent, et du sextet caractéristique de la phase magnétique ordonnée. Il y a donc cohabitation des phases, ce qui est propre à une transition du premier ordre.

En conclusion, les spectres Mössbauer sur ^{57}Fe dans BNFS fournissent une première image de la structure magnétique de ce composé, nous informant notamment sur le caractère premier ordre de la transition, et sur l'unicité de la valeur du moment magnétique de tous les ions Fe^{3+} à basse température (Marty *et al.*, 2008). Les études par diffraction de neutrons doivent permettre de déterminer cette structure en détail.

F.2 Résolution de la structure magnétique

Une structure magnétique est caractérisée par un ordre à longue portée des moments magnétiques. On a vu tout l'intérêt de la diffraction des rayons X pour déterminer et affiner une structure cristallographique. Mais les rayons X ne sont pas ou peu sensibles au magnétisme. C'est pourquoi la technique de choix pour déterminer une structure magnétique est la diffraction des neutrons.

F.2.1 Détermination du vecteur de propagation

On a vu que les neutrons sont sensibles à la projection du moment magnétique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion. L'apparition d'un ordre magnétique à longue portée va donc faire apparaître des pics de diffraction supplémentaires. Or la structure magnétique n'est autre qu'une sur-structure de la structure cristallographique, la maille magnétique étant un multiple de la maille élémentaire cristallographique. Les pics de diffraction magnétique sont repérés dans l'espace réciproque par le vecteur de diffusion :

$$\boxed{\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl} \pm \vec{k},} \tag{F.5}$$

où $\vec{Q}_{hkl}$ sont les noeuds du réseau réciproque et $\vec{k}$ le **vecteur de propagation** de la structure magnétique. Il représente en fait la direction dans laquelle les moments magnétiques sont modulés. Dans les cas les plus simples, il n'y a qu'un vecteur de propagation associé à la structure magnétique, mais certaines structures peuvent être décrites par plusieurs vecteurs. Quand les coordonnées du vecteur de propagation sont des nombres rationnels, on parle de structure commensurable, puisque la maille magnétique correspond à un multiple entier de la maille élémentaire cristallographique. Dans le cas contraire, on parle de structure incommensurable. La détermination du vecteur de propagation est la première étape dans la méthode de résolution de la structure magnétique puisqu'il permet d'indexer tous les pics magnétiques. Inversement, la position des satellites est suffisante pour identifier le vecteur de propagation.

BNFS a été étudié à l'ILL par diffraction des neutrons sur poudre, sur l'instrument D1B, avec Olivier Isnard, et sur monocristal, sur l'instrument D15 avec Eric Ressouche.

Diffraction neutronique sur poudre

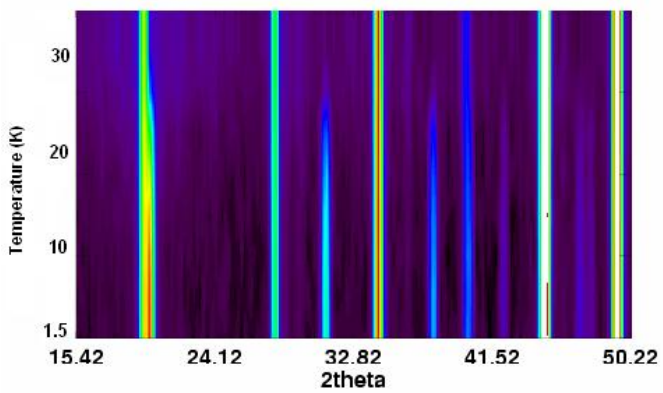


FIG. F.11: Évolution du diagramme de diffraction neutronique sur poudre mesuré sur l'instrument D1B, avec apparition des pics magnétiques à basse température.

Sur D1B, la poudre mesurée provenait de la troisième synthèse de BNFS, comprenant environ 3% d'impureté Ba_2FeNbO_6, pour une masse totale de produit de 5.9 g. Des scans longs (somme de 6 scans de 20 min) ont été effectués à plusieurs températures : au-dessus (30 K) et au-dessous (20 K) de la température de transition (T_N = 26 K), et à la plus basse température accessible (1.5 K). De plus, l'évolution thermique du diagramme de diffraction a pu être observée en mesurant 75 scans de 10 minutes chacun pendant une rampe en température de 0.42 K/min. La longueur d'onde utilisée était de λ = 2.52 Å. La différence des diagrammes réalisés à 30 K et 1.5 K (figure F.12) illustre bien l'apparition des pics de diffraction magnétique, et la décroissance avec $|\vec{Q}|$ des intensités de ces pics, modulées par le facteur de forme magnétique.

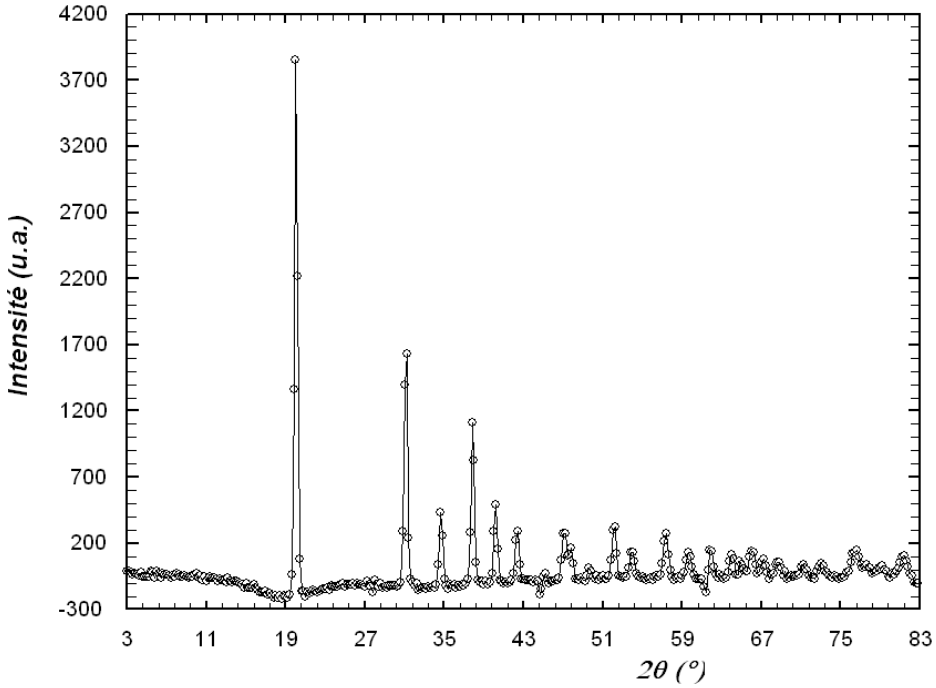


FIG. F.12: Diagramme de diffraction de la phase magnétique, réalisé par différence des spectres à 1.5 K et 30 K.

Diffraction neutronique sur monocristal

Le monocristal utilisé pour la diffraction de neutrons sur D15 (voir le paragraphe A.2.2) provenait de la première synthèse dans le four à image. La forme du cristal est cylindrique, avec un diamètre de 3 mm et une longueur de 2 cm. La longueur d'onde du faisceau de neutrons incidents était sélectionnée à λ = 1.1743 Å. Le cryostat utilisé était un displex, autorisant l'utilisation du 4-cercles avec toutes ses rotations (contrairement à un crysostat orange classique qui ne peut pas être manoeuvré aussi facilement) jusqu'à une température de 10 K. La matrice d'orientation a été obtenue en trouvant et mesurant 20 pics nucléaires à 35 K (pour éviter d'être gêné par d'éventuels pics magnétiques). Puis à 10 K, le travail a consisté à trouver les pics magnétiques et notamment leur position par rapport aux pics nucléaires proches, afin d'en déduire le vecteur de propagation de la structure magnétique. La figure F.14 représente des scans dans l'espace réciproque, le long de la direction de l'axe $\vec{c}^*$, et centrés sur d'une part le pic nucléaire (0,-1,0), et d'autre part le pic nucléaire (1,-1,1).

On observe que les pics nucléaires sont chacun entourés de deux pics satellites ajustables comme des gaussiennes dont les positions des centres sont situées en l = -0.14245(5) et l = 0.14253(1) pour le scan F.14(a), et l =

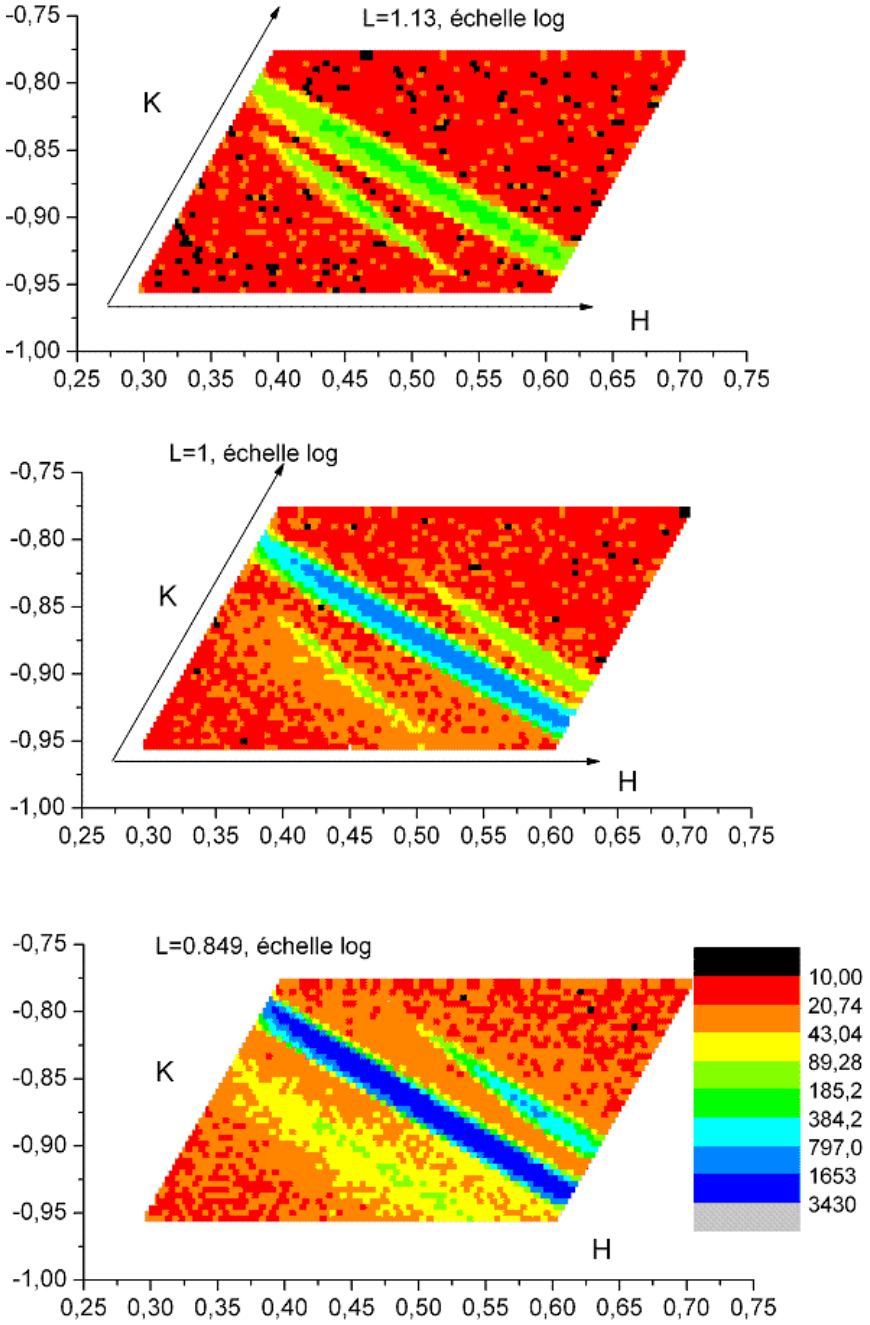


FIG. F.13: Cartes d'intensités autour du pic nucléaire (1,-1,1) et de ses deux satellites en $\pm\vec{k}$. L'étendue du signal correspond à la trace de l'ellipsoïde de résolution.

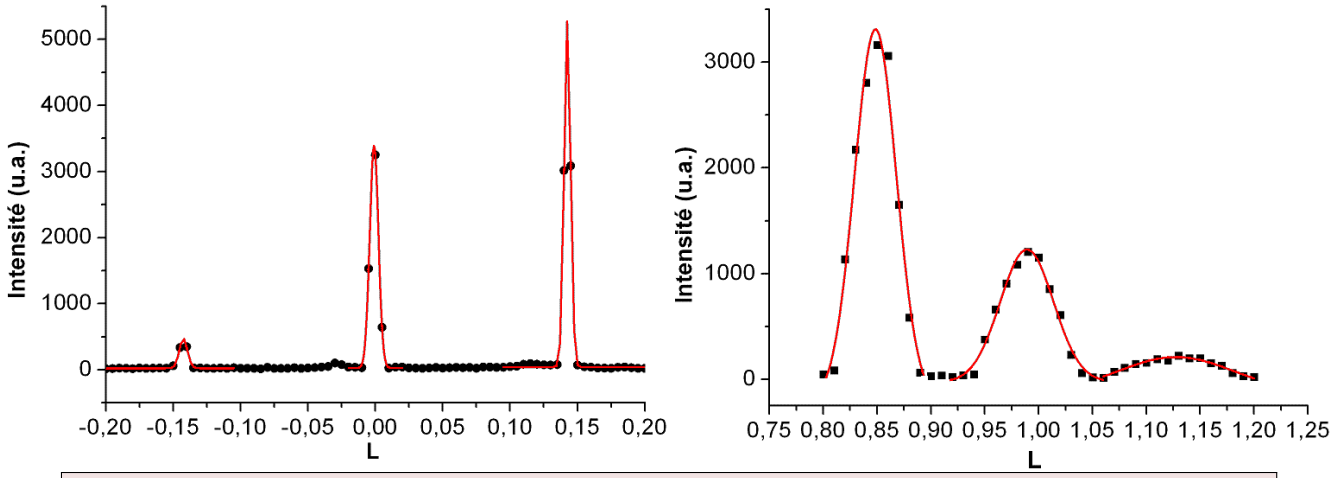


FIG. F.14: L-scans autour des pics nucléaires (a) (0,-1,0) et (b) (1,-1,1) avec leurs satellites magnétiques respectifs et les fits gaussiens en rouge.

0.848(2) et l = 1.127(3) pour le scan F.14(b), ce qui nous donne un vecteur de propagation proche de :

$$\boxed{\vec{k} = (0, 0, \pm\tfrac{1}{7}).} \tag{F.6}$$

On notera que la différence observable dans la largeur des pics mesurés provient de la différence de résolution de l'instrument qui dépend de la direction du scan et de la position de l'espace réciproque où est réalisé ce scan. Les taches de diffraction ont en fait une forme d'ellipsoïde allongé due à la convolution de la résolution avec la forme du cristal. Dans notre cas notamment, le cristal est très allongé dans une direction, ce qui nous donne des taches de diffraction allongées dans certaines directions dépendant de l'orientation du cristal, donc des angles du 4-cercles et de l'endroit où l'on se trouve dans l'espace réciproque. Selon la direction du scan qui coupe l'ellipsoïde, on n'aura donc pas la même résolution. La forme des taches qui résultent de cet ellipsoïde de résolution est visible par exemple sur les cartes d'intensité de la figure F.13, où sont représentées les intensités mesurées dans les plans de l'espace réciproque (h,k), autour de la position (1,-1), pour trois valeurs de l différentes, 0.849, 1 et 1.13.

On note la présence dans chaque plan sondé (magnétique et nucléaire) de deux pics parasites de part et d'autre des pics de notre cristal principal. Il s'agit en fait de la contribution de cristallites légèrement désorientées présentes au sein de notre monocristal, et qui n'ont pas vraiment facilité la détermination sans équivoque du bon vecteur de propagation. À noter qu'il est aussi possible d'obtenir $\vec{k}$ à partir des données de poudre, mais le résultat est moins immédiat dans la mesure où l'on travaille à $|\vec{Q}|$ constant. Les coordonnées de $\vec{k}$ se calculent alors à partir des positions (angles) des pics de diffraction magnétique et de leur distance aux pics nucléaires dont ils sont les satellites. Cela conduit généralement à plusieurs possibilités qu'il est parfois difficiles de discriminer autrement qu'en essayant de résoudre totalement la structure magnétique.

F.2.2 Détermination de la structure magnétique

Une fois le vecteur de propagation de la structure magnétique connu, et donc la direction de modulation des moments magnétiques de la structure magnétique, il reste à résoudre cette dernière, c'est-à-dire à définir les directions et valeurs de ces moments dans la maille magnétique.

Description de la structure avec des composantes de Fourier sphériques

Avant de trouver les directions et valeurs des moments magnétiques, il faut pouvoir les décrire mathématiquement. Étant donné le résultat crucial donné par la spectroscopie Mössbauer nous indiquant que tous les atomes magnétiques portent la même valeur de moment, la description retenue est celle des composantes de Fourier sphériques (Ressouche, 1999; Schweizer, 2001).

Pour plusieurs réseaux de Bravais, le moment magnétique d'un atome j d'une maille n peut toujours être décrit en séries de Fourier :

$$\vec{\mu}_{nj} = \vec{m}_{j,\vec{k}} e^{-i\vec{k}.\vec{R}_n} + \vec{m}_{j,-\vec{k}} e^{i\vec{k}.\vec{R}_n}, \tag{F.7}$$

où $\vec{k}$ est le vecteur de propagation, $\vec{R}_n$ la position de l'origine de la maille n, et $\vec{m}_{j,\pm\vec{k}}$ la composante de Fourier de la distribution de moments magnétiques du réseau de Bravais j. Dans le cas général, $\vec{m}_{j,\pm\vec{k}}$ est un vecteur complexe et peut être écrit comme :

$$\vec{m}_{j,\pm\vec{k}} = \frac{1}{2}\left(m_j^R \vec{u} \pm i m_j^I \vec{v}\right) e^{\mp 2\pi i \Phi_j}, \tag{F.8}$$

avec $\vec{u}$ et $\vec{v}$ des vecteurs unitaires. Dans notre cas, on décrit donc ces vecteurs avec des coordonnées sphériques dans un repère orthonormé défini par $\vec{X}$ parallèle à l'axe cristallographique $\vec{a}$, $\vec{Y}$ perpendiculaire à $\vec{X}$ dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$), et $\vec{Z}$ confondu avec $\vec{c}$. Les paramètres à déterminer sont donc pour chacun des trois atomes de fer dans la maille : les $m_j^{R,I}$, les angles θ_j^R (angle entre $\vec{u}$ et $\vec{Z}$), θ_j^I (angle entre $\vec{v}$ et $\vec{Z}$), ϕ_j^R (angle entre la projection de $\vec{u}$ sur le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$) et $\vec{X}$), ϕ_j^I (angle entre la projection de $\vec{v}$ sur le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$) et $\vec{X}$), et les déphasages relatifs $\Phi_2 - \Phi_1$ et $\Phi_3 - \Phi_1$. Cette description permet de limiter le nombre de paramètres à déterminer, dans la mesure où l'on a des moments égaux, donc $m_j^R = m_j^I$ pour tous les j. Au lieu d'avoir 6 paramètres de valeurs de moments, on n'en a plus qu'1, et la description s'en trouve simplifiée.

Méthode du recuit simulé

Trouver les bons paramètres se fait numériquement. Nous avons utilisé la méthode de recuit simulé avec le programme Fullprof et les données de diffraction des neutrons sur monocristal, soit les intensités integrées des satellites de 264 reflexions mesurées à 10 K. Le principe du recuit simulé est le suivant : on part d'une solution aléatoire, d'énergie E_0, que l'on modifie (en fait, à chaque cycle on modifie **chaque** paramètre). À chaque modification on re-calcule l'énergie[4] correspondante à la nouvelle configuration de paramètres. Si la variation ΔE est négative, on garde cette solution. Si ΔE est positif, on ne garde la solution qu'avec une probabilité $e^{-\frac{\Delta E}{T}}$, avec T un paramètre fictif représentant la température. Cette option permet d'explorer une plus grande partie de l'espace des solutions et évite ainsi de s'enfermer dans un minimum local. À chaque cycle la température est diminuée d'un certain facteur, permettent ainsi à "haute" température de se déplacer librement dans l'espace des solutions, et à "basse" température de rechercher l'optimum dans le voisinage des paramètres actuels, tout en laissant la possibilité de s'échapper d'un éventuel minimum local. Le choix des paramètres (température initiale, facteur de décroissance de la température, nombre de cycles à chaque température et critère(s) d'arrêt) se fait habituellement de manière empirique. Il a été montré que si on laisse l'algorithme chercher indéfiniment, il converge vers un optimum global, et donc le recuit simulé peut trouver la meilleure solution. Dans notre cas, nous sommes partis de 100 K en effectuant 500 cycles à chaque température avec un facteur de réduction de température de 0.9, et le critère de convergence de l'algorithme a été choisi à 0.1, c'est-à-dire que l'on considère qu'on a la solution quand les modifications ne modifient que de 0.1 % la valeur de l'énergie.

[4] En fait on cherche à minimiser le R-factor, que l'on assimile par analogie à la thermodynamique à une énergie.

Affinements de la structure magnétique

Une fois la solution trouvée, nous avons affiné les paramètres, que ce soit avec les données obtenues sur monocristal (à partir de 528 intensités integrées magnétiques collectées à 10 K, et 400 intensités integrées nucléaires collectées à 35 K) ou sur poudre à 1.5 K (figure F.15, ce qui nous permet par ailleurs de vérifier la viabilité de notre solution. Les paramètres affinés obtenus à partir des données de D15 sont récapitulés dans le tableau F.1. Une description complète de la structure sera détaillée dans la section suivante.

TAB. F.1: Paramètres structuraux et magnétiques obtenus par affinements des intensités integrées nucléaires à 35 K ($R_{F^2} = 5.61$; $\chi^2 = 106$) et magnétiques à 10 K ($R_{F^2} = 9.69$; $\chi^2 = 13.8$) mesurées par diffraction sur monocristal sur l'instrument D15.

Paramètres nucléaires					
Atome	Position de Wyckoff	X	Y	Z	B_{iso}
Ba	3e	0.4331(4)	0	0	0.10(8)
Nb	1a	0	0	0	0.6(1)
Fe	3f	0.7496(2)	0	1/2	0.25(5)
Si	2d	1/3	2/3	0.476(1)	0.7(1)
O1	2d	2/3	1/3	0.7827(8)	0.42(9)
O2	6g	0.4745(3)	0.2980(3)	0.6490(5)	0.46(6)
O3	6g	0.2156(3)	0.0995(3)	0.2252(5)	0.76(6)

Paramètres magnétiques				
Atome magnétique	moment (μ_B) Réel *Imaginaire*	θ (°) Réel *Imaginaire*	ϕ (°) Réel *Imaginaire*	Phase Φ
Fe1	3.66(2) *3.66(2)*	93(3) *91(3)*	146(7) *247(7)*	0
Fe2	3.66(2) *3.66(2)*	-91(3) *266(3)*	67(19) *159(20)*	0.07(5)
Fe3	3.66(2) *3.66(2)*	87(3) *91(2)*	54(17) *147(17)*	-0.07(5)

Un diagramme de diffraction de poudres ne contient pas autant d'informations qu'une collecte d'intensités integrées. On est uniquement sensible au module de $\vec{Q}$ et certaines reflexions se superposent, entrainant une perte d'informations. Le nombre de paramètres que l'on peut affiner à partir des données de diffraction sur poudre est donc réduit. On se limite donc aux paramètres nucléaires plus la valeur du moment magnétique et du vecteur de propagation. Les autres paramètres magnétiques $\theta_j^{R,I}$, $\Phi_j^{R,I}$ et les déphasages ne sont pas affinés et restent fixés aux valeurs trouvées par l'affinement sur monocristal.

Le B_{nuc} global est fixé à 0, puisque les différents B_{iso} individuels sont repris directement de l'affinement sur monocristal. Ces B_{iso} ne sont pas affinés, pour les mêmes raisons que citées plus haut. Lors des premiers affinements, on a contraint le B_{mag} à être égal au B_{nuc} (donc nul), et l'on avait du mal à affiner le premier pic magnétique, le calcul donnant une intensité trop faible. Le problème a été résolu en découplant les deux termes, alors qu'ils devraient être égaux. Le B_{mag} est censé représenter le facteur de Debye-Waller de la phase magnétique, il n'y a aucune raison qu'il soit différent de celui de la phase nucléaire, sauf si le facteur de forme de l'ion Fe^{3+} est inhabituel. En effet, ces deux fonctions ont globalement la même forme mais le programme ne permet de modifier

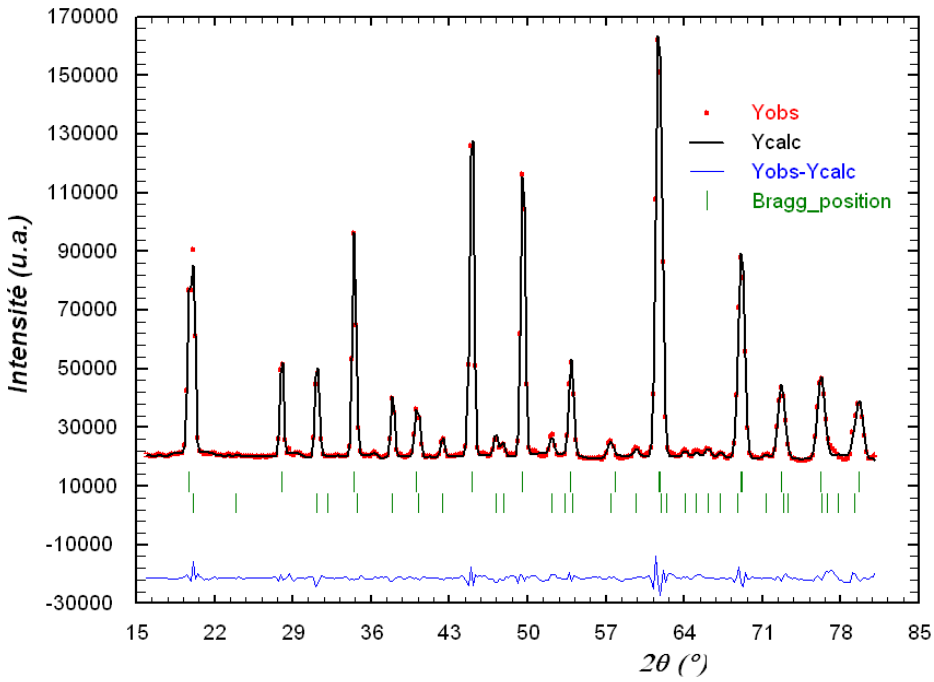


FIG. F.15: Affinement de Rietveld avec Fullprof du diagramme de diffraction neutronique de poudre mesuré à 1.5 K sur D1B, incluant la structure nucléaire (R_{Bragg}=1.0) et magnétique (R_{mag}=8.9) ; χ^2=30.6.

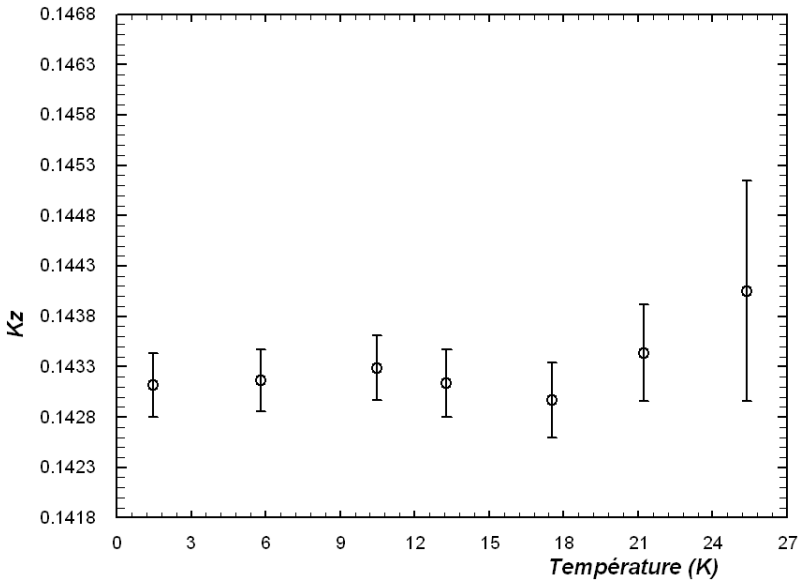


FIG. F.16: Évolution thermique du vecteur de propagation affiné à partir des données de D1B.

TAB. F.2: Paramètres structuraux et magnétiques obtenus par affinements du diagramme de diffraction sur poudre ($R_{Bragg} = 0.5$; $R_{mag} = 4.7$; $\chi^2 = 27.9$) mesuré sur l'instrument D1B à 1.5 K.

Paramètres nucléaires				
a = 8.5023(6) Å	b = 8.5040(4) Å	c = 5.2133(7) Å	B_{mag} = 3.9(9)	
Atome	Position de Wyckoff	X	Y	Z
Ba	3e	0.434(3)	0	0
Nb	1a	0	0	0
Fe	3f	0.751(1)	0	1/2
Si	2d	1/3	2/3	0.52(3)
O1	2d	2/3	1/3	0.769(5)
O2	6g	0.476(4)	0.297(1)	0.651(2)
O3	6g	0.216(2)	0.097(3)	0.217(2)
Paramètres magnétiques				
m = 4.04(5) μ_B		k_z = 0.1429(2)		

par affinement que le terme de Debye-Waller. Le facteur de forme f_0 est lui calculé, dans le cas d'une contribution de spin seule, à partir de la formule :

$$f_0(s) = Ae^{-as^2} + Be^{-bs^2} + Ce^{-cs^2} + D, \tag{F.9}$$

où $s = sin^2(\frac{\theta}{\lambda})$ et A, B, C, D, a, b, c sont des constantes tabulées (Brown, 2006). Donc si le facteur de forme ne respecte plus cette formule, l'affinement va le répercuter sur le terme de Debye-Waller. Comme le facteur de forme est aussi lié à la valeur du moment magnétique, on ne peut pas se fier à la valeur précise trouvée par l'affinement. Le fait de devoir libérer le B_{mag} est donc le signe d'un facteur de forme magnétique anormal. On verra plus tard d'où peut venir ce problème.

Les données de poudre permettent aussi de réaliser un affinement en fonction de la température, afin d'observer l'évolution thermique des paramètres nucléaires et magnétiques. Ainsi le module du vecteur de propagation ne semble pas varier en fonction de la température (figure F.16), ce qui suggère à priori une structure commensurable où k_z serait exactement égal à $\frac{1}{7}$. Les calculs de champ moyen montreront que ce n'est en fait pas le cas.

D'autre part, on peut examiner l'évolution des paramètres de maille, afin éventuellement d'observer une transition structurale ou un phénomène de magnétostriction aux alentours de la transition magnétique, ce qui ne semble pas être le cas au vu des courbes obtenues (figure F.17). Malgré la précision des mesures, on n'observe pas de changement brusque dans les paramètres de maille. D'autre part, la diminution globale du volume et du paramètre c avec la température n'est pas surprenante, contrairement au comportement du paramètre a qui diminue jusqu'à 150 K, puis augmente jusqu'aux basses températures.

L'évolution thermique d'un pic magnétique (1,-1,1-k_z) a aussi été mesurée sur monocristal, en montée et en descente en température, ne mettant en évidence aucune hystérésis visible. Sur la figure F.18, l'évolution thermique du pic est comparée à l'évolution du champ hyperfin mesuré par spectroscopie Mössbauer et à la loi théorique de champ moyen pour S=5/2 renormalisée pour M = 4 μ_B. On voit que les neutrons sont compatibles avec la spectroscopie Mössbauer (d'après laquelle on sait que la transition est du premier ordre). On confirme également que la théorie du champ moyen avec spin Heisenberg S=5/2 ne convient pas dans ce cas.

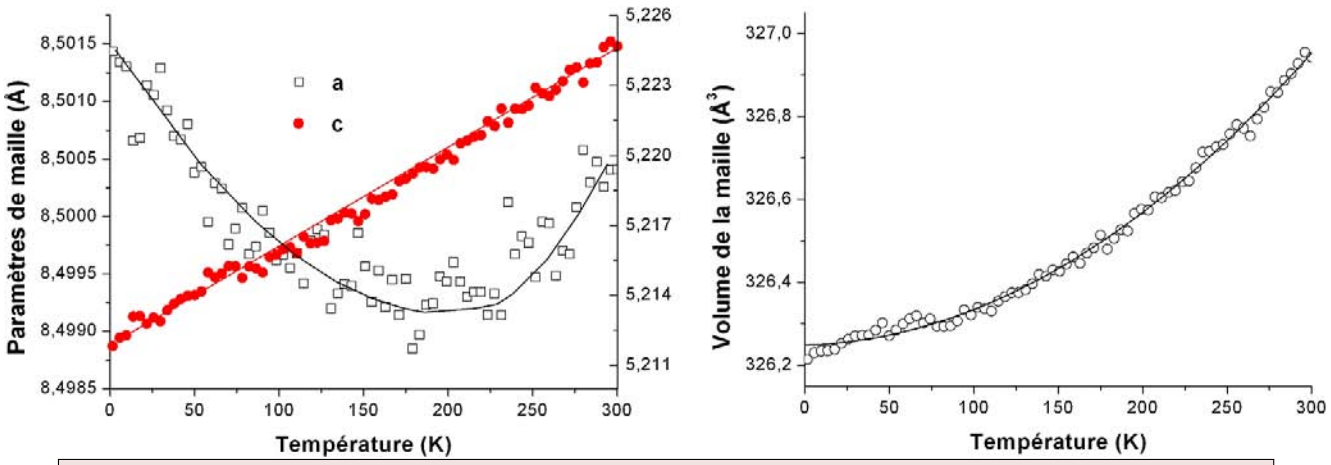


FIG. F.17: Évolution thermique des paramètres de maille (à gauche) et du volume de la maille (à droite) affinés à partir des données de D1B. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

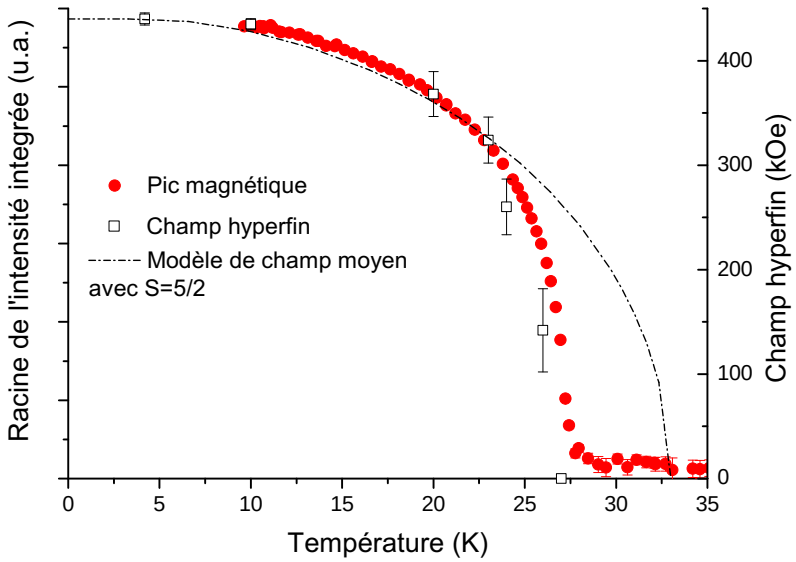


FIG. F.18: Comparaison de la variation du champ hyperfin mesuré au Mössbauer avec la racine carrée de l'intensité integrée d'un pic magnétique mesuré sur D15. Comparaison supplémentaire avec la loi de champ moyen calculée pour S=5/2 normalisée à 4 μ_B.

F.2.3 Frustration, chiralité et hélicité

Dans cette section, nous allons analyser la solution obtenue et examiner plus profondément la structure magnétique de BNFS et son originalité.

Un modèle de structure magnétique frustrée

Les valeurs du moment magnétique des atomes de fer trouvées par affinement des données de poudres (4.04(5) μ_B à 1.5 K) et du monocristal (3.66(2) μ_B à 10 K) sont assez différentes l'une de l'autre, mais on a vu que dans le cas de la poudre, le facteur de forme magnétique singulier faussait certainement la valeur du moment. Ces valeurs sont encore différentes de celle déterminée à partir des spectres Mössbauer ($\approx$ 4 μ_B à 4.2 K). Mais ce que l'on ajuste dans ces derniers est la valeur du champ magnétique hyperfin, proportionnelle au moment magnétique via un coefficient évalué à 110 kOe/μ_B mais qui peut varier selon les matériaux. On se fiera donc plus volontiers aux données de neutrons pour chiffrer le moment magnétique.

Néanmoins, la valeur mesurée reste plus faible que le moment magnétique attendu d'un atome de Fe^{3+} à 5 μ_B. À basse température, les seules fluctuations attendues sont de nature quantique et ne peuvent expliquer une telle différence. Les affinements des données de diffraction sur poudre ont mis en exergue un problème de facteur de forme, qui ne serait pas celui attendu (le facteur de forme serait plus piqué aux bas angles et s'étendrait moins loin en Q). Cet effet pourrait être dû à la grande covalence des liaisons dans le tétraèdre d'oxygènes entourant le fer. Il en résulterait un transfert du moment magnétique de Fe^{3+} sur les ions O^{2-}. Habituellement, cet effet est assez faible, mais il a été établi que dans le composé Fe_3O_4, où l'environnement du Fe^{3+} est aussi tétraèdrique, $\approx 28\%$ de la densité de moment était transferée sur les oxygènes (Rakhecha & Murthy, 1978). Ceci expliquerait la réduction du moment observée dans BNFS, et la modification du facteur de forme magnétique associé.

Quand on regarde le tableau F.1, ce qui frappe c'est que tous les θ_j^R et θ_j^I sont proches de 90°, ce qui implique que $\vec{u}$ et $\vec{v}$ sont contenus **dans le plan** ($\vec{a}$,$\vec{b}$), et donc tous les moments magnétiques aussi. D'autre part, on remarque que pour tout j, on a $\phi_j^I = \phi_j^R + 90°$, il en découle des vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ **perpendiculaires**. ($\vec{u}$,$\vec{v}$,$\vec{k}$) est donc une base orthogonale, c'est la description d'une structure hélicoïdale (Rossat-Mignod, 1987, page 133). En effet, si l'on réécrit l'équation des composantes de Fourier des moments F.8 et qu'on la réintroduit dans l'expression des moments magnétiques F.7, on obtient :

$$\vec{\mu}_{nj} = m\left(cos(\vec{k}.\vec{R}_n + 2\pi\Phi_j).\vec{u} + sin(\vec{k}.\vec{R}_n + 2\pi\Phi_j).\vec{v}\right). \tag{F.10}$$

On voit bien que pour j donné, les moments sont égaux dans le plan orthonormé ($\vec{u}$,$\vec{v}$), alors que d'une maille n à $n+1$, les moments tournent autour de l'axe $\vec{k}$ d'un angle $\vec{k}.(\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n) = \vec{k}.\vec{c}$. C'est bien la description d'une hélice. Dans notre cas, la rotation subie est de l'ordre de $\approx \frac{2\pi}{7}$, un moment se retrouve donc identique à lui-même environ 7 mailles plus loin (voir figure F.19) (Marty *et al.*, 2008). Il est intéressant de noter qu'une structure hélicoïdale est habituellement générée par la frustration d'interactions[5] (Yoshimori, 1959; Villain, 1959), ou par des interactions Dzyaloshinskii-Moriya dans une structure ferromagnétique (Dzyaloshinskii, 1964; Moriya, 1976; Bak & Jensen, 1980). Nous verrons plus tard qu'ici c'est la torsion des chemins d'échange due à la non centro-symétrie du composé qui induit la structure hélicoïdale.

Examinons maintenant la structure magnétique intra-plan : la symétrie de translation étant respectée, tous les triangles d'un même plan ont la même configuration. Les déphasages $\Phi_2 - \Phi_1$ et $\Phi_3 - \Phi_1$ opposés, associés aux valeurs des ϕ_j^R résultent en une configuration où la somme des trois moments dans un triangle est nulle. Les moments sont donc orientés à 120° les uns des autres. Ceci n'apparaît pas évident à la lecture directe des résultats du tableau F.1, mais si l'on refait l'affinement en imposant $\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{1}{3}$, on trouve bien $\Phi_3 - \Phi_1 = -\frac{1}{3}$ (ou

[5] En effet, on peut expliquer une structure hélicoïdale par la compétition de plusieurs interactions différentes le long de l'axe de l'hélice, généralement entre premiers et seconds voisins.

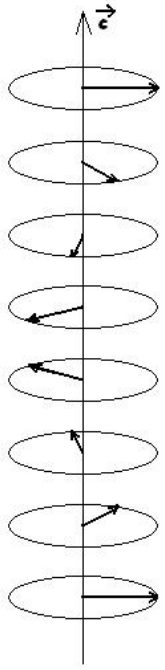


FIG. F.19: Structure hélicoïdale de BNFS pour un réseau de Bravais, de période $\approx$ 7 mailles, avec moments perpendiculaires à l'axe de l'hélice.

bien $\Phi_2 - \Phi_1 = -\frac{1}{3}$ et $\Phi_3 - \Phi_1 = -\frac{1}{3}$, les données de poudres ne sont pas sensibles au sens du déphasage), et $\phi_{j+1}^{R,I} = \phi_j^{R,I} + 120°$. C'est une illustration parfaite de la **frustration géométrique** : cette configuration est la plus favorable énergétiquement pour trois spins Heisenberg situés sur les sommets d'un triangle équilatéral et dont les interactions sont antiferromagnétiques.

Chiralités et hélicité magnétique

On notera que deux configurations respectant la condition $\sum_j \vec{\mu}_{nj} = 0$ existent, correspondant à $\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{1}{3}$ et $\Phi_3 - \Phi_1 = -\frac{1}{3}$ ou $\Phi_2 - \Phi_1 = -\frac{1}{3}$ et $\Phi_3 - \Phi_1 = \frac{1}{3}$. On peut aussi les décrire géométriquement en distinguant le cas où tous les spins pointent vers le centre du triangle et le cas où un spin pointe vers le centre tandis que les deux autres pointent vers l'extérieur. Ce sont en fait des configurations particulières puisqu'elles sont définies à un déphasage (angle) commun aux trois moments près, mais cela a l'avantage de donner une vision claire et simple des deux cas, comme l'illustre la figure F.20. Plus généralement, la chiralité magnétique $(+)_m$, ou droite, est sélectionnée si en passant de l'atome 1 à 2, 2 à 3, ou 3 à 1, le moment est tourné de +120° autour d'un axe vertical. La chiralité magnétique $(-)_m$, ou gauche, est celle où les moments sont tournés de -120°.

Au sujet de l'hélicité, souvenons-nous de l'équation F.10. C'est une définition de la structure hélicoïdale, et même plus précisément d'une hélice droite $(+)_h$, l'hélice gauche $(-)_h$ étant définie par :

$$\vec{\mu}_{nj} = m\left(cos(-\vec{k}.\vec{R}_n - 2\pi\Phi_j).\vec{u} + sin(-\vec{k}.\vec{R}_n - 2\pi\Phi_j).\vec{v}\right). \tag{F.11}$$

C'est donc toute la phase $\vec{k}.\vec{R}_n + 2\pi\Phi_j$ qui est inversée, **y compris** la phase Φ_j dont est déduite la chiralité magnétique.

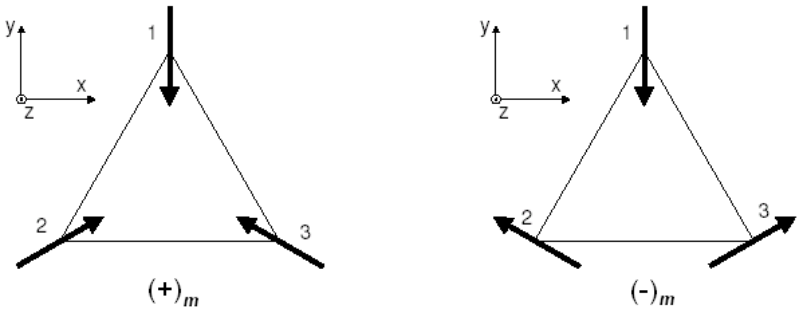


FIG. F.20: Représentation des deux chiralités possibles pour des spins Heisenberg aux sommets d'un triangle. À gauche la chiralité $(+)_m$, où tous les spins pointent vers le centre du triangle, et à droite la chiralité $(-)_m$, où un spin pointe vers le centre et les deux autres vers l'extérieur.

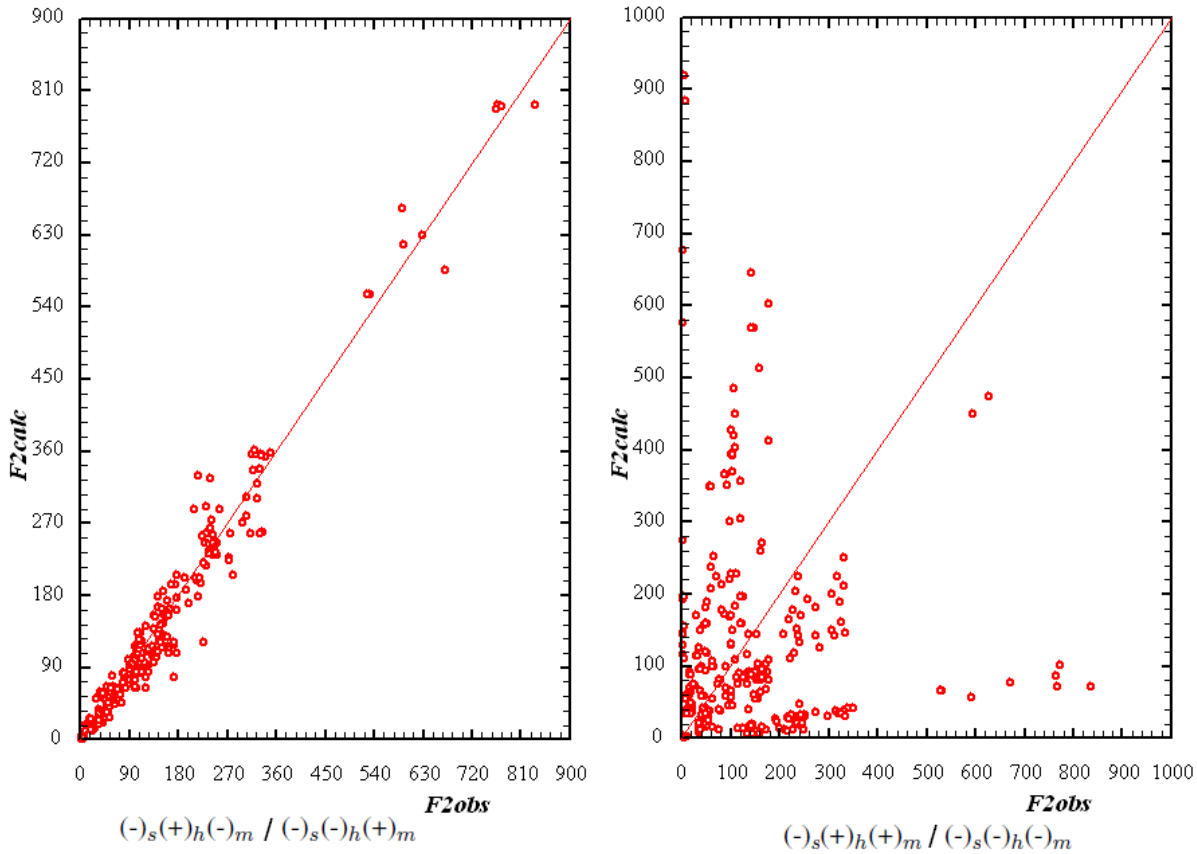


FIG. F.21: Comparaison intensités integrées calculées / observées dans le cas d'une chiralité structurale gauche, et d'une chiralité magnétique et une hélicité magnétique de sens inverse $(-)_s(+)_h(-)_m/(-)_s(-)_h(+)_m$ à gauche, et de même sens $(-)_s(+)_h(+)_m/(-)_s(-)_h(-)_m$ à droite.

Il est intéressant de noter qu'une structure magnétique hélicoïdale provient d'une brisure de la symétrie de renversement de l'espace, analogue à celle entrainant une structure cristallographique non centro-symétrique. En effet, en inversant les positions des atomes dans l'hélice ($\vec{R}_n \Rightarrow -\vec{R}_n$), toujours dans le même repère orthonormé direct, sans changer leurs moments respectifs (non inversion du temps), le sens de rotation des moments dans le plan perpendiculaire à l'axe de l'hélice change. L'hélicité magnétique a été modifiée. On a donc brisé cette symétrie de renversement de l'espace. En ce sens, l'**hélicité magnétique** est similaire à la **chiralité cristallographique**.

On ne peut distinguer les différentes configurations à partir de données de diffraction neutronique sur poudres, de même que la diffraction des rayons X sur poudres ne peut déterminer la chiralité de notre composé non centro-symétrique. Par contre, la diffraction sur monocristal permet d'apporter de nouvelles informations. En considérant une chiralité structurale droite $(+)_s$[6], seul un jeu de déphasages Φ_j associés à une chiralité magnétique apparente (ici $(+)_{m\ apparente}$) donne la bonne solution, l'autre chiralité ne fonctionne pas (voir figure F.21). Mais ni l'hélicité magnétique, ni la chiralité structurale ne peuvent être déduites des affinement de neutrons sur monocristal. En conséquence, la chiralité magnétique apparente trouvée est dépendante de l'hélicité réelle du composé (puisque Φ_j fait partie de la phase définissant l'hélicité). En fait, ce n'est pas la chiralité magnétique absolue que l'on détermine, mais celle associée à l'hélicité. Si l'hélicité est droite $(+)_h$, la véritable chiralité magnétique correspond effectivement à celle apparente : $(+)_m$. Mais si l'hélicité est gauche $(-)_h$, la vraie chiralité magnétique est en fait gauche aussi $(-)_m$, malgré la chiralité magnétique apparente toujours droite.

Ceci était valable pour une chiralité structurale donnée, $(+)_s$ en l'occurrence. En inversant la structure cristallographique non centro-symétrique (qui devient $(-)_s$), on constate que la chiralité magnétique solution de l'affinement est inversée aussi. À une hélicité droite correspondra maintenant une chiralité magnétique gauche : $(+)_h(-)_m$. Et vice-versa : $(-)_h(+)_m$. À chaque chiralité structurale correspondent donc deux solutions que l'on ne peut discriminer par la diffraction des neutrons.

Rayons X, neutrons polarisés et domaines

Le résultat précédent est surprenant et original, mais il ne nous donne pas d'informations sur les domaines. À raison de deux possibilités pour chaque chiralité, et trois types de chiralité différentes (structurale, hélicité, magnétique), un total de 8 configurations est possible. La diffraction des neutrons sur monocristal a montré que seuls 4 étaient valables : $(+)_s(+)_h(+)_m$, $(+)_s(-)_h(-)_m$, $(-)_s(+)_h(-)_m$ et $(-)_s(-)_h(+)_m$.

Ce nombre peut encore être réduit en sachant que le monocristal mesuré sur l'instrument D15 a été caractérisé par Pierre Bordet et Adrien Perrichon (stagiaire d'IUT) par diffraction des rayons X. Grâce au facteur de diffusion anomal, on sait que le cristal est gauche[7] $(-)_s$. Il ne reste donc que deux configurations possibles pour notre structure magnétique.

Ni la diffraction simple des neutrons sur poudre, ni celle sur monocristal ne permettent de conclure quant à l'existence ou non de domaines d'hélicité au sein de notre composé. C'est pourquoi nous avons étudié le monocristal de BNFS (issu de la deuxième synthèse, donc différent de celui utilisé sur D15) sur l'instrument IN22, à l'aide de neutrons polarisés et de CRYOPAD, afin d'effectuer des mesures de polarisation sphérique pour obtenir tous les termes de la matrice de polarisation. Les intensités integrées ont été mesurées sur différents pics magnétiques à une température de 2 K, en mode spin-flip, puis non spin-flip, à partir des trois polarisations incidentes $P^i_{X,Y,Z}$. Pour chaque polarisation incidente, l'analyse a été effectuée avec les trois polarisations finales $P^f_{X,Y,Z}$. Des mesures de fond continu ont été effectuées pour chacun des termes près des positions des pics magnétiques, en vue de corriger efficacement les mesures de polarisation.

Les pics magnétiques concernés par ces mesures étaient (-1,2,1+k_z), (-1,2,1-k_z), (-1,2,-1-k_z), (-1,2,k_z), (-1,2,-k_z), (-1,2,2+k_z), (1,-2,2+k_z), (-1,2,3+k_z), avec k_z = 0.143. Dans les structures hélicoïdales, habituellement, on retrouve un proportion égale de domaines contenant des hélices droites et gauches, ce qui se traduit, pour chaque

[6] La diffraction des neutrons, même sur monocristal, ne permet pas de déterminer cette chiralité, il s'agit juste d'une hypothèse.

[7] Le cristal gauche correspond aux positions atomiques opposées (x → -x, y → -y, z → -z) à celles données dans les différents tableaux d'affinements de structure.

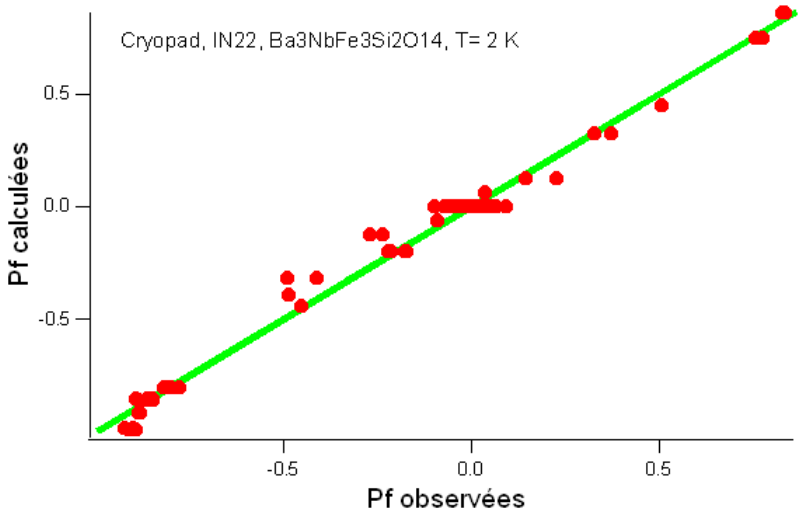


FIG. F.22: Affinement des mesures de polarisation finale des pics magnétiques mesurés sur IN22 avec CRYOPAD. L'échantillon est mono-domaine à 93.3 %.

polarisation, par une quantité égale de neutrons diffusés. Dans le cas d'un domaine unique par contre, une seule polarisation est favorisée, et seuls les neutrons ayant cette polarisation sont diffusés. Dans BNFS, un ajustement des données mesurées sur IN22 aboutit à la sélection d'un seul domaine d'hélicité (voir figure F.22), à partir d'un faisceau incident polarisé à 92 % (après affinement). Une hélicité particulière est donc exclusivement favorisée par rapport à l'autre dans BNFS.

On ne connait pas le sens de cette hélicité, mais on sait qu'il n'y en a qu'un. La structure magnétique est donc (presque) entièrement déterminée : il s'agit soit de $(-)_s(+)_h(-)_m$, soit de $(-)_s(-)_h(+)_m$. En tout cas les deux domaines ne coexistent pas.

On se retrouve donc avec un composé structurellement mono-chiral, magnétiquement mono-chiral, et mono-domaine en hélicité (Marty *et al.*, 2008). Ces propriétés sont-elles liées ? C'est ce que nous allons tenter de voir dans le prochain paragraphe, grâce à des calculs de champ moyen.

F.3 Calculs de Champ Moyen

F.3.1 Théorie du Champ Moyen, méthode de Fourier

Dans les composés magnétiques, la mise en ordre apparaissant lorsque depuis la phase paramagnétique on abaisse la température, est due aux interactions entre atomes porteurs d'un moment magnétique. Les interactions responsables de cette mise en ordre sont principalement les interactions d'échange. L'arrangement magnétique stabilisé est selectionné à la fois par ces dernières et par le champ électrique cristallin (CEF), qui provient du potentiel électrostatique dû à l'environnement et dont résulte une anisotropie du moment cinétique orbital. Dans notre cas, l'ion magnétique est Fe^{3+}, dont la configuration électronique est $3d^5$. Le terme fondamental est donc S=5/2 et L=0, le moment magnétique étant donc uniquement de spin. Comme il n'y a pas de moment cinétique orbital, le CEF n'a aucun effet jusqu'à un ordre d'approximation élevé. On ne considère donc par la suite que les effets dûs aux interactions d'échange pour tenter d'expliquer notre structure magnétique (sans considérer les interactions Dzyaloshinskii-Moriya autorisées dans notre système).

Les interactions d'échange et l'approximation de champ moyen

L'échange est un phénomène dû au principe d'indiscernabilité des particules[8], et les interactions qui en découlent représentent en fait la différence d'énergie entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques. L'hamiltonien d'un système de spins s'écrit :

$$\boxed{H = -2\sum_{jj'} J_{jj'}\vec{S_j}.\vec{S_{j'}},} \tag{F.12}$$

où $J_{jj'}$ est l'intégrale d'échange entre les atomes j et j'. Comme le moment magnétique est $\vec{m} = -g\mu_B\vec{S}$, l'hamiltonien peut aussi s'écrire :

$$H = -\sum_j \vec{S_j}\sum_{j'\neq j} J_{jj'}\vec{S_{j'}} = -\sum_j \vec{m_j}.\vec{H_j}, \tag{F.13}$$

avec

$$\vec{H_j} = \sum_{j'\neq j} \frac{J_{jj'}}{(g\mu_b)^2}\vec{m_{j'}} \tag{F.14}$$

le champ moléculaire **local**, fluctuant dans le temps.

Le modèle de champ moyen (Coqblin, 1977, pages 122-126) consiste en fait à négliger les fluctuations de $\vec{H_j}$ et ne considérer que la valeur moyenne de ce champ. On remplace donc tous les spins (sauf le spin j) par leur valeur moyenne et on ne traite par la statistique que le cas du spin j, ce qui permet de simplifier suffisamment le problème pour pouvoir le résoudre numériquement dans la plupart des cas. L'énergie **moyenne** qui s'écrit :

$$\langle H\rangle = -\sum_j \left\langle \vec{m_j}.\vec{H_j}\right\rangle, \tag{F.15}$$

peut alors être approximée à :

$$\langle H\rangle = -\sum_j \langle\vec{m_j}\rangle.\left\langle\vec{H_j}\right\rangle, \tag{F.16}$$

[8]Un système à plusieurs électrons se traduit par une fonction d'onde antisymétrique dans la permutation de deux électrons, puisque d'après le principe de Pauli, deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique.

où $\left\langle \vec{H_j} \right\rangle = \vec{H_m}$ est le champ moyen, ou champ moléculaire, identique pour tous les atomes. Si de plus tous les moments sont identiques ($\left\langle \vec{m_{j'}} \right\rangle = \langle \vec{m} \rangle$) :

$$\boxed{\vec{H_m} = w.\vec{M},} \tag{F.17}$$

où $\vec{M} = n \langle \vec{m} \rangle$ est l'aimantation, n le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume, et

$$w = \frac{1}{N} \sum_{j' \neq j} \frac{J_{jj'}}{(g\mu_B)^2} \tag{F.18}$$

le coefficient de champ moléculaire, sans dimension. Tout se passe donc comme si sur l'atome j agissait un champ magnétique extérieur. L'amplitude de ce champ est généralement beaucoup plus élevée que celle d'un vrai champ magnétique appliqué, ce qui explique qu'il soit capable d'orienter les moments magnétiques à des températures où un champ appliqué n'a aucun effet.

Méthode de Fourier

Le théorème du moment cinétique appliqué au spin $\vec{S_j}$ nous donne :

$$\frac{d(\hbar \vec{S_j})}{dt} = \vec{m_j} \wedge \vec{H}, \tag{F.19}$$

soit dans le cadre du modèle de champ moyen ($\vec{H} = \vec{H_j}$), en utilisant F.14 :

$$\hbar \frac{d\vec{S_j}}{dt} = -g\mu_B \vec{S_j} \wedge \left(\sum_{j' \neq j} -\frac{J_{jj'}}{g\mu_B} \vec{S_{j'}} \right). \tag{F.20}$$

En simplifiant, et en considérant le système en équilibre, on obtient :

$$\sum_{j' \neq j} J_{jj'} \vec{S_{j'}} \wedge \vec{S_j} = 0. \tag{F.21}$$

Le moment $\vec{S_j}$ est donc parallèle au champ moléculaire. On peut donc écrire :

$$\boxed{\lambda_j \vec{\sigma_j} = \sum_{j'} \widetilde{J}_{jj'} \vec{\sigma_{j'}},} \tag{F.22}$$

avec $\vec{\sigma} = \vec{S}/S$ le spin unitaire et $\widetilde{J}_{jj'} = S_j J_{jj'} S_{j'}$. λ_j est alors une constante de proportionnalité ayant la dimension d'une énergie. En utilisant ce résultat dans F.12, on obtient :

$$H = -2 \sum_j \lambda_j. \tag{F.23}$$

λ_j représente la contribution de l'énergie d'échange due à l'interaction du spin S_j avec les spins voisins. L'hamiltonien étant invariant par les opérations de symétrie du réseau cristallographique, à tous les points cristallographiquement équivalents correspond le même λ_j.

Considérons les n réseaux de Bravais porteurs d'atomes magnétiques dans la maille cristallographique. À chacun correspond une équation F.23 (dans le cas de BNFS, nous avons 3 atomes magnétique à considérer). En

multipliant $\lambda_j\vec{\sigma_j}$ par $e^{2\pi i\vec{k}.\vec{R_j}}$ et en sommant sur tous les $\vec{R_j}$ du réseau de Bravais j, et en utilisant le fait que $\widetilde{J}_{jj'}$ ne dépend que de la distance $|\vec{R_j} - \vec{R_{j'}}|$, on obtient :

$$\lambda_j\vec{T_j}(\vec{k}) = \sum_{j'} \xi_{jj'}(\vec{k})\vec{T_{j'}}(\vec{k}), \tag{F.24}$$

où $\vec{T_j}(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de $\vec{\sigma_j}(\vec{R})$. On peut réécrire cette équation sous la forme matricielle suivante :

$$\boxed{M(\vec{k})\vec{T}(\vec{k}) = (\xi(\vec{k}) - \lambda)\vec{T}(\vec{k}) = 0,} \tag{F.25}$$

où $\vec{T}(\vec{k})$ est un vecteur de composantes $\vec{T_j}(\vec{k})(j = 1, ..., n)$, λ la matrice diagonale contenant les éléments $\lambda_j\delta_{jj'}$, et $\xi(\vec{k})$ la matrice hermitienne composée des éléments :

$$\xi_{jj'} = \sum_{R_{j'}} \widetilde{J}_{jj'} e^{2\pi i\vec{k}.(\vec{R_j}-\vec{R_{j'}})}. \tag{F.26}$$

Chaque élément est calculé en fixant $\vec{R_j}$ et en sommant sur tous les atomes $\vec{R_{j'}}$ du réseau j', ce qui correspond aux premiers voisins équivalents de $\vec{R_j}$, c'est-à-dire qui ont la même valeur $\widetilde{J}_{jj'}$. Ensuite on somme sur les divers voisinages de $\vec{R_j}$ sur le réseau j'.

Pour une configuration de constantes d'échange donnée, la solution est donnée par la minimisation de l'énergie, et donc la maximisation (en fonction de $\vec{k}$) de la plus grande des valeurs propres de la matrice $\xi(\vec{k})$. Cette solution est caractérisée par son vecteur de propagation (dans l'hypothèse où il n'existe qu'une solution $\vec{k} = \vec{k_0}$) et les vecteurs propres de la matrice de Fourier, liés aux moments magnétiques de la structure ordonnée (Bertaut, 1961).

F.3.2 Modèle de calcul

Les calculs de Champ Moyen se basent sur les différents types d'interaction d'échange magnétique présentes au sein du composé. Il faut donc identifier dans notre système les interactions que l'on utilisera dans nos calculs. À l'examen du réseau magnétique dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$), et plus précisément des liaisons oxygène pouvant entrer en jeu dans du super-échange ou du super-super-échange entre Fe^{3+}, on décide de prendre en compte deux chemins d'échange différents, J_1 et J_2. J_1 correspond au super-échange intra triangle, entre premiers voisins, via un atome d'oxygène. En fait, au sein d'un triangle, entre chaque couple de premiers voisins, on observe deux chemins symétriques, chacun via un anion O^{2-} (au-dessus et au-dessous du plan) donc équivalents. Étant donné que l'on retrouve ce double chemin entre chaque premiers voisins, on se limite à un seul échange J_1 (voir figure F.23 et F.24). J_2 représente le super-super-échange inter-triangles. On notera d'ailleurs que chaque cation Fe^{3+} interagit via J_2 avec quatre Fe^{3+} seconds voisins différents (voir figure F.23).

Voyons maintenant ce qu'il en est des interactions inter-plan. Étant donné les distances et chemins d'échange entre cations Fe^{3+} de différents plans, il suffit de se focaliser sur deux triangles successifs. En considérant un cation Fe^{3+}, il existe alors trois interactions différentes : J_4, interaction entre un cation Fe^{3+} et celui correspondant à la même position dans le triangle d'au-dessus, ou d'au-dessous, et $J-3$ et J_5, interactions entre un cation Fe^{3+} et les deux autres cations Fe^{3+} du triangle du dessus/dessous. Or en observant plus attentivement les chemins d'échange empruntés pour réaliser ces interactions, on se rend compte qu'elles ne sont à priori pas équivalentes. Cette différence dans les chemins d'échange provient directement de la nature non centro-symétrique de la structure de BNFS.

Les calculs ont été effectués dans le cadre du modèle de Champ Moyen en introduisant, dans un programme écrit en langage Mathematica par Virginie Simonet, les cinq interactions d'échange citées ci-dessus agissant entre les cations Fe^{3+} du réseau magnétique, et la description dudit réseau, afin de calculer l'énergie du système. Pour des J donnés, on détermine les valeurs propres de la matrice de Fourier du système. La plus grande de ces valeurs propres correspond à l'integrale d'échange de la solution, à laquelle sont associés les coordonnées du vecteur de propagation et les trois vecteurs propres dont on tire la configuration des moments.

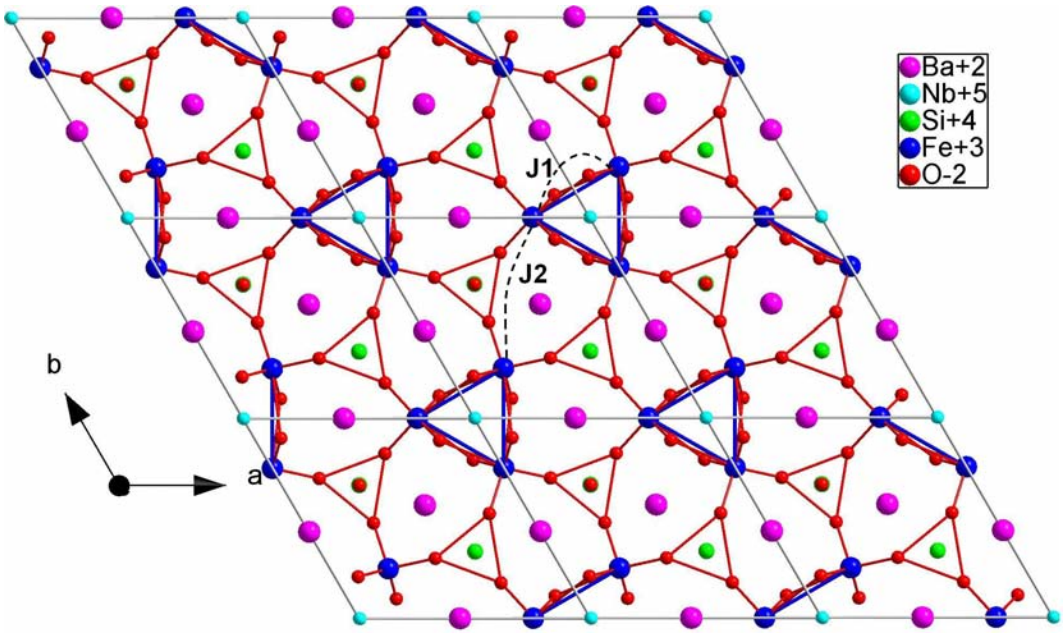


FIG. F.23: Représentation des interactions d'échange intra-plan : intra-triangle J_1 ; inter-triangles J_2, et leurs chemins d'échange associés.

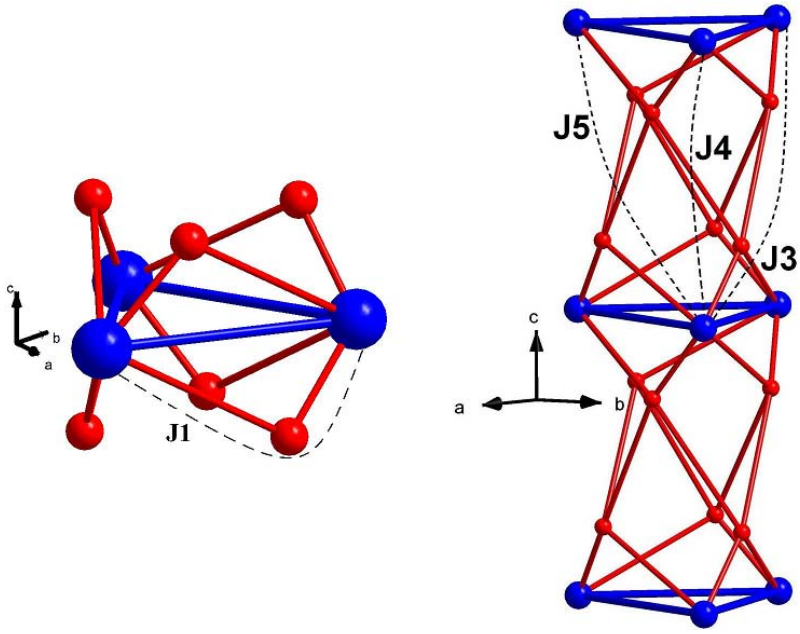


FIG. F.24: Représentation des interactions d'échange intra-plan intra triangles J_1, à gauche ; et inter-plans inter-triangles (J_3, J_4, J_5), à droite, et leurs chemins d'échange associés. Notez la chiralité dans les chemins d'échanges entre plans et seconds voisins ($J_3 \neq J_5$). La figure est réalisée dans le cas d'une chiralité structurale droite.

F.3.3 Comparaison calculs-mesures physiques

Les 5 J étant des paramètres, on en fixe certains en faisant varier les autres pour avoir une idée des solutions obtenues. Ainsi, on se rend vite compte en faisant varier J_1 et J_2 (avec des interactions inter-plans $J_{3,4,5}$ plus faibles que intra-plans) que le vecteur de propagation de type (0,0,k_z) n'est obtenu que pour des interactions intra-triangles antiferromagnétiques ($J_1 < 0$) et inter-triangles (dans le plan) antiferromagnétiques aussi ($J_2 < 0$), et peu importe laquelle est la plus forte. On se retrouve alors avec un vecteur de propagation nul **dans le plan** ($\vec{a}^*, \vec{b}^*$), ce qui se traduit bien par des configurations identiques sur tous les triangles d'un même plan ($\vec{a}, \vec{b}$), et une composante k_z dépendant des valeurs et rapports des $J_{3,4,5}$ (on détaillera ça plus loin).

On note aussi que pour J_2 ferromagnétique (>0) et J_1 ferromagnétique ou faiblement antiferromagnétique ($|J_1|<J_2$), la solution est une structure de plans ferromagnétiques modulée antiferromagnétiquement (associée au vecteur de propagation (0,0,1/2) pour des J inter-plans antiferromagnétiques) ou ferromagnétiquement (associée au vecteur de propagation (0,0,0) pour des J inter-plans ferromagnétiques) selon l'axe $\vec{c}$. Ceci paraît être une solution assez intuitive, et il est rassurant de la retrouver par les calculs de champ moyen.

Considérons le cas $J_{3,4,5}$ antiferromagnétiques, cas le plus probable ici étant donnée la géométrie des chemins d'échange. Avec J_1 ferromagnétique et J_2 antiferromagnétique, on a une structure complexe associée à un vecteur de propagation en 3D : (1/3,-2/3,1/2) . Pour J_1 antiferromagnétique et $0<J_2<|J_1|$, on obtient une structure modulée antiferromagnétiquement selon $\vec{b}$, et dans le cas particulier $|J_1|=J_2>0$, la structure est modulée antiferromagnétiquement dans le plan ($\vec{a}, \vec{b}$) (voir figure F.25).

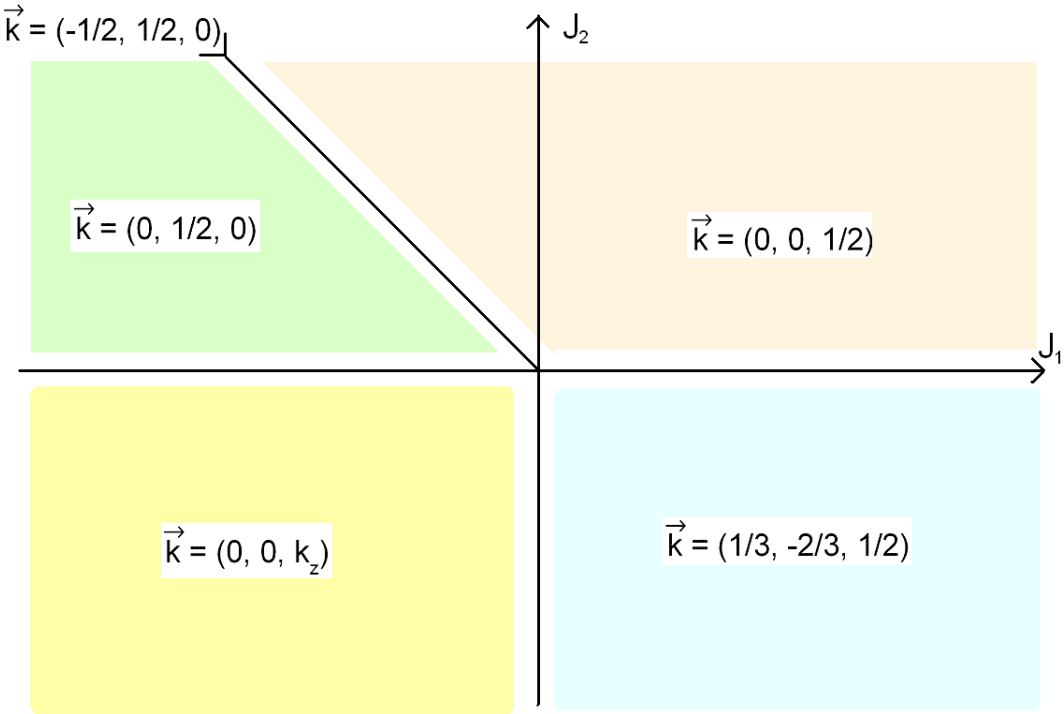


FIG. F.25: Carte des vecteurs de propagation dans le plan (J_1,J_2), avec interactions inter-plans faiblement antiferromagnétiques et $J_3 \neq J_5$. La structure hélicoïdale est obtenue pour J_1,$J_2 < 0$

Une fois J_1 et J_2 choisis antiferromagnétiques, on peut faire varier les autres paramètres à tour de rôle. Ainsi on remarque que la valeur particulière de k_z mesurée dans le cas de BNFS ($\frac{1}{7}$) correspond à un ratio particulier de J_3, J_4 et J_5, ce qui tend à prouver que le vecteur de propagation est finalement incommensurable, contrairement à

ce que l'on pouvait supposer au début.

Dans le cas où J_3=J_5, on trouve deux solutions dégénérées, donc équivalentes. Cette dégénérescence est levée et une solution favorisée par la chiralité des interactions d'échange (chiralité structurale), c'est-à-dire quand $J_3 \neq J_5$. La solution favorisée implique que la somme des moments sur un triangle soit nulle, ce qui correspond bien à la structure observée expérimentalement. Plus précisément, on peut remonter à la chiralité magnétique de cette solution, mais seulement en faisant une hypothèse sur l'hélicité (comme dans le cas de la diffraction des neutrons sur monocristal, finalement). Les deux autres solutions d'énergie plus faible (et donc non sélectionnées) sont d'une part une solution ferromagnétique, et d'autre part une autre solution où la somme des moments est aussi nulle, mais présentant l'autre chiralité magnétique dans les triangles (toujours avec la même hypothèse d'hélicité).

Les trois vecteurs propres trouvés par les calculs (dans le cas de la chiralité structurale gauche, J_5 favorisée) sont les suivants :

$$\vec{V_1} = (-0.58, -0.58, -0.58)$$
$$\vec{V_2} = (0.29 - \frac{1}{2}i, 0.29 + \frac{1}{2}i, -0.58)$$
$$\vec{V_3} = (-0.29 - \frac{1}{2}i, -0.29 + \frac{1}{2}i, 0.58)$$

et peuvent se réécrire :

$$\vec{V_1} = (-0.58, -0.58, -0.58)$$
$$\vec{V_2} = -0.58(e^{-i\frac{4\pi}{3}}, e^{-i\frac{2\pi}{3}}, 1)$$
$$\vec{V_3} = -0.58(e^{-i\frac{-\pi}{3}}, e^{-i\frac{\pi}{3}}, e^{i\pi})$$

La solution 1 ferromagnétique est la moins favorable énergétiquement. La solution 2 est la meilleure et peut être analysée dans le cadre de l'hypothèse d'une hélice droite F.10 où les vecteurs propres peuvent s'écrire sous la forme $\frac{1}{2}(\vec{u} + i\vec{v})e^{-2\pi.i\Phi}$. On trouve donc pour les phases des trois atomes d'un triangle : $\Phi_1 = \frac{2}{3}$, $\Phi_2 = \frac{1}{3}$, $\Phi_3 = 0$, ce qui correspond à une chiralité magnétique gauche. C'est la solution $(-)_s(+)_h(-)_m$.

La solution 3 donne les phases $\Phi_1 = -\frac{1}{6}$, $\Phi_2 = \frac{1}{6}$, $\Phi_3 = \frac{1}{2}$ correspondant à la chiralité magnétique droite non retenue.

Dans le cas d'une hélice gauche F.11, les vecteurs propres s'écrivent sous la forme $\frac{1}{2}(\vec{u} - i\vec{v})e^{-2\pi.i\Phi}$, le signe $-$ dans la somme des vecteurs de base indiquant que l'on tourne cette fois dans le sens inverse. Les phases de la bonne solution sont donc toujours les mêmes : $\Phi_1 = \frac{2}{3}$, $\Phi_2 = \frac{1}{3}$, $\Phi_3 = 0$, mais cette fois le déphasage (=rotation) a lieu dans l'autre sens, ce qui se traduit par une chiralité magnétique droite. C'est la solution $(-)_s(-)_h(+)_m$.

Pour une chiralité structurale droite, avec J_3 favorisée, on trouve les vecteurs propres suivants :

$$\vec{V_1} = (-0.58, -0.58, -0.58)$$
$$\vec{V_2} = (0.29 + \frac{1}{2}i, 0.29 - \frac{1}{2}i, -0.58)$$
$$\vec{V_3} = (-0.29 + \frac{1}{2}i, -0.29 - \frac{1}{2}i, 0.58)$$

qui peuvent se réécrire :

$$\vec{V_1} = (-0.58, -0.58, -0.58)$$
$$\vec{V_2} = -0.58(e^{-i\frac{2\pi}{3}}, e^{-i\frac{4\pi}{3}}, 1)$$

$$\vec{V_3} = -0.58(e^{-i\frac{\pi}{3}}, e^{-i\frac{-\pi}{3}}, e^{i\pi})$$

On remarque qu'il s'agit des vecteurs conjugués des solutions de l'autre chiralité structurale. C'est toujours la solution 2 qui est retenue par le critère énergétique. Pour une hélice droite, les phases des atomes magnétiques du triangle pour la solution 2 sélectionnée sont : $\Phi_1 = \frac{1}{3}$, $\Phi_2 = \frac{2}{3}$, $\Phi_3 = 0$. Il s'agit d'une chiralité magnétique droite. C'est la solution $(+)_s(+)_h(+)_m$.

Enfin pour une hélice gauche, les phases sont toujours les mêmes mais les déphasages sont inversés, il en résulte une chiralité magnétique gauche. C'est la solution $(+)_s(-)_h(-)_m$.

La figure F.26 illustre les différentes solutions trouvées par les calculs de champ cristallin, et qui corroborent parfaitement les résultats expérimentaux de la diffraction neutronique sur monocristal. La figure est réalisée dans le cas d'une seule interaction antiferromagnétique inter-plans (J_3 pour une chiralité structurale droite, J_5 pour une chiralité structurale gauche) afin de simplifier la compréhension. Le déphasage entre un même moment magnétique de deux plans successifs (i→i') est alors de 60° ($\pi/3$) et entre deux moments reliés par J_3/J_5 (i→(i+1)'/i→(i-1)'), le déphasage est de 180° (π), qui résulte de la nature antiferromagnétique de l'interaction.

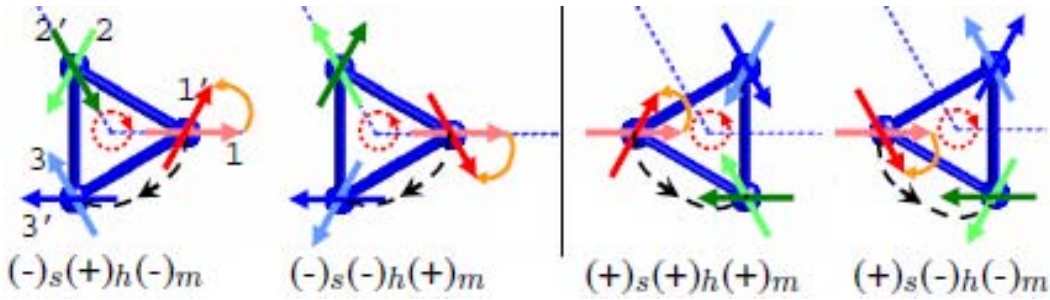


FIG. F.26: Représentation des différentes solutions autorisées par les calculs de champ moyen pour une chiralité structurale gauche (à gauche) et droite (à droite). L'interaction d'échange antiferromagnétique inter-plans retenue est indiquée par la flèche en pointillés noirs, l'hélicité est représentée par la flèche pleine orange et la chiralité magnétique par la flèche circulaire en pointillés rouge. Les moments magnétiques 1,2,3 sont illustrés par des couleurs claires, et par les mêmes couleurs plus sombres pour les moments 1',2',3, du plan suivant.

On a montré que c'est la chiralité structurale droite/gauche qui impose à l'hélicité et à la chiralité magnétique d'être de même sens/de sens inverse (Marty *et al.*, 2008).

On notera en passant que dans le cas où J_3=J_5, les deux solutions dégénérées correspondent bien aux deux chiralités magnétiques, et ce quelle que soit l'hélicité (donc une dégénérescence de 4 en comptant l'hélicité).

Grâce à ces calculs, nous avons donc pu interpréter qualitativement l'origine de la structure magnétique obtenue, et nous avons maintenant une vision un peu plus claire des interactions d'échange impliquées dans la mise en ordre magnétique et de leurs rapports. Il reste néanmoins une dégénérescence liée au sens des hélices magnétiques que les calculs de champ moyen n'expliquent pas. Il y aurait alors un terme d'interaction supplémentaire non pris en compte dans ce modèle, qui favoriserait une hélicité particulière. La géométrie particulière des chemins d'échange suggère la présence d'interactions de type Dzyaloshinskii-Moriya, il reste à estimer leur valeur et vérifier si elles peuvent être responsables de notre structure magnétique.

F.4 Un composé multiferroïque ?

Outre son intérêt au niveau de la frustration magnétique, le composé BNFS présente un autre attrait potentiel. Sa structure non centro-symétrique associée à l'existence d'un ordre magnétique décrit ci-dessus en fait un bon candidat au multiferroïsme. Pour cela, il doit aussi présenter une transition ferroélectrique, conjointement à la transition magnétique ou non, pourvu que les deux phases coexistent. Il est important de noter que malgré la structure non centro-symétrique due au groupe d'espace P321, la présence des trois axes d'ordre 2 empêche d'avoir une symétrie polaire et donc la possibilité de présenter une polarisation électrique spontanée. Le composé ne peut donc devenir multiferroïque que s'il y a abaissement de symétrie, soit lors de la transition magnétique, soit à plus basse température lors d'une transition structurale liée par exemple à un effet de magnétostriction. Par ailleurs, même si le composé s'avère ne pas être à proprement parler multiferroïque, il peut malgré tout présenter des propriétés de couplage magnétoélectrique qui présentent elles aussi un intérêt fondamental.

F.4.1 Mesures de constante diélectrique

La première caractérisation, la plus accessible (même si elle ne l'était pas au départ : il a fallu réaliser le montage expérimental avec l'aide de Jacques Marcus et Bartosz Zawilski), est celle de mesure de la constante diélectrique, qui est le premier indice d'un éventuel effet électrique ayant lieu dans le composé.

Mesures sur poudre frittée

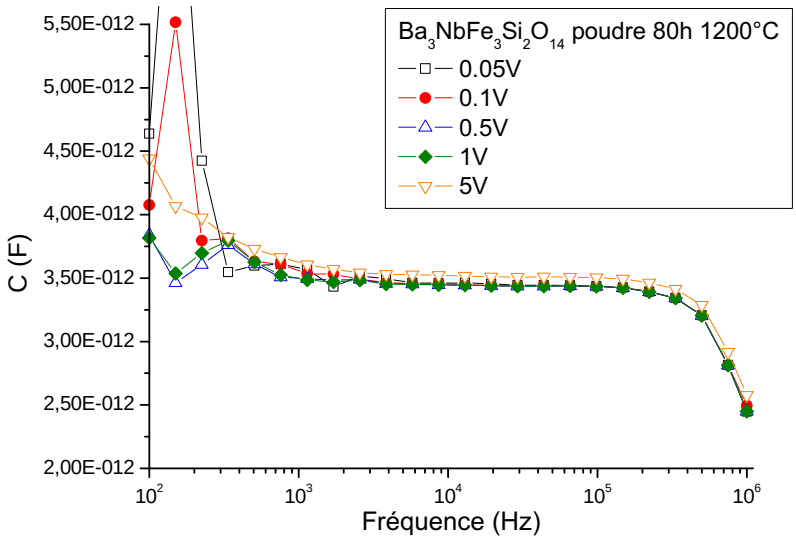


FIG. F.27: Dépendance en fréquence et en tension de la constante diélectrique de la poudre de BNFS frittée pendant 80 h à 1200°C.

Au-delà de 1 V, la réponse de l'échantillon varie avec la tension (voir figure F.27), on se limitera donc à cette tension qui offre un rapport signal sur bruit satisfaisant. La fréquence doit être choisie sur le plateau observé, en remarquant que là aussi, sa valeur a un effet non négligeable sur le rapport signal sur bruit. On aura donc tendance à privilégier les plus hautes fréquences appartenant au plateau, généralement 50 kHz ou 100 kHz.

Les échantillons doivent être préparés sous forme de condensateur, c'est-à-dire suffisamment fin dans une direction et aux surfaces perpendiculaires à cette direction suffisamment étendues, pour se rapprocher le plus possible d'un condensateur parfait. Dans le cas des poudres, l'échantillon a été mis en forme avec une pastilleuse

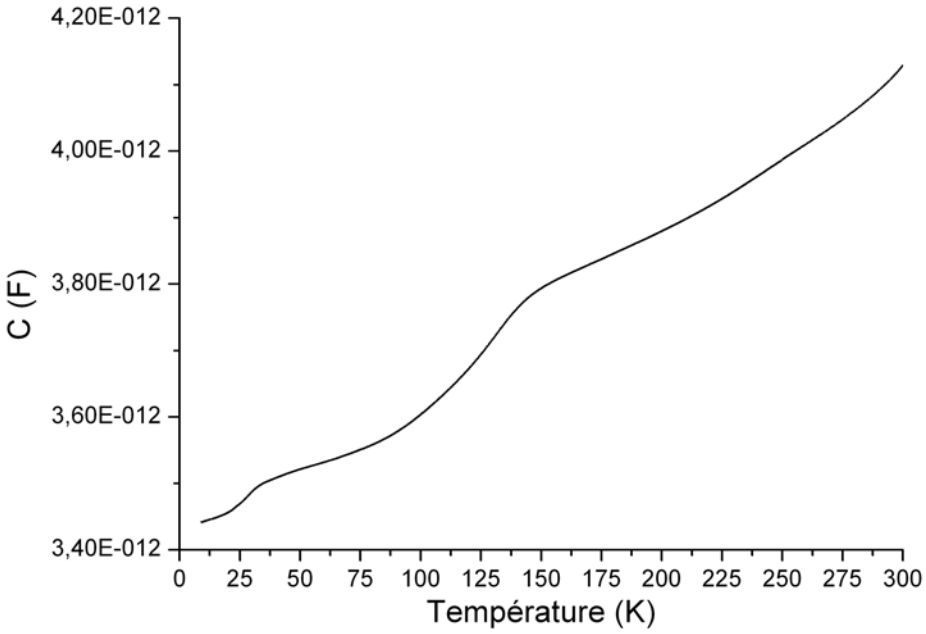


FIG. F.28: Dépendance en température de la constante diélectrique de la poudre de BNFS frittée pendant 80 h à 1200°C, mesurée à 50 kHz.

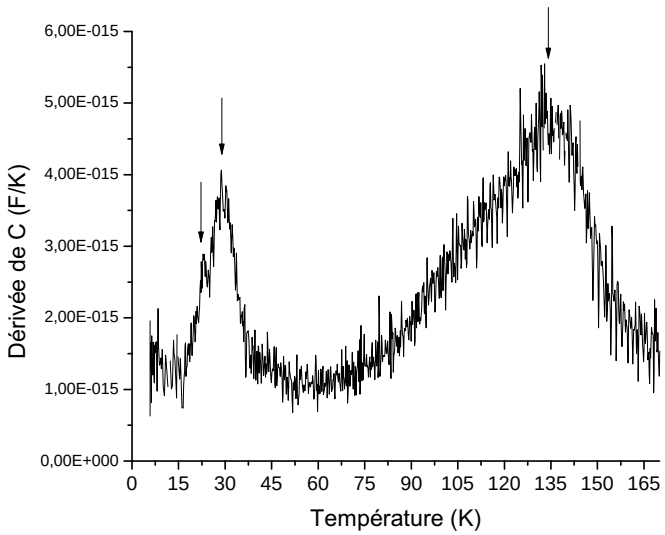


FIG. F.29: Dérivée de la variation de la capacité de la poudre frittée en fonction de la température. On observe trois pics centrés sur 25 K, 30 K et 135 K.

de 0.5 cm de diamètre, en prennant soin de ne pas mettre trop de poudre afin que la pastille ne soit pas trop épaisse (≈0.5 mm) . Une fois compacté, le futur condensateur a été recuit pendant 80 heures à 1200°C afin de le durcir par frittage. Enfin les électrodes ont été réalisées en argent, par pulvérisation cathodique.

Dans un premier temps, des tests sont toujours effectués pour optimiser les paramètres de mesure. Ainsi, on examine la dépendance en fréquence de la capacité de notre échantillon, et ce pour plusieurs amplitudes de champ électrique alternatif appliqué (voir figure F.27). La variation de tension permet de vérifier qu'on reste en régime linéaire tout en essayant d'optimiser le rapport signal sur bruit. Le choix de la fréquence permet d'éviter les effets extrinsèques propres aux basses fréquences sans entrer dans le domaine hautes fréquences où les pertes augmentent et la constante diélectrique varie avec la fréquence.

Maintenant que les bons paramètres sont choisis, examinons la variation thermique de la capacité de BNFS sous forme de poudres, visible en figure F.28. On observe deux chutes assez fortes de la valeur de la capacité. Même si la courbe présente des points d'inflexion à 135 K et 30 K, aucune discontinuité dans la pente n'est observable. Ainsi la courbe représentant la dérivée de la capacité par rapport à la température présente bien deux pics aux températures sus-citées (voir figure F.29). Aucune de ces températures ne correspond apparemment à un phénomène magnétique déjà observé. Sont-ce des transitions ? De quelle nature ? En l'état, il est difficile de conclure sur la provenance de ces effets visibles sur la constante diélectrique, et des mesures complémentaires sont nécessaires pour pouvoir dénouer cette affaire. La courbe de la figure F.29 fait aussi apparaître un plus petit pic vers 25 K, très proche de la température de transition magnétique du premier ordre. Mais ce pic sort difficilement du bruit de la courbe. Des mesures du même type sur des lames monocristallines orientées du même composé vont apporter de nouvelles informations sur l'anisotropie des propriétés électriques déjà mesurées, et devraient confirmer cet effet faiblement visible à 25 K.

Mesures sur lames monocristallines

À partir d'un monocristal obtenu par la méthode de la fusion de zone, deux lames ont été découpées, orientées et amincies par polissage mécanique avec l'aide de Jérôme Debray afin de servir de condensateur plan pour les mesures de constantes diélectriques avec un champ électrique appliqué selon des directions particulières du cristal. La première lame a été amincie dans la direction de l'axe $\vec{c}$, correspondant à la direction Z du repère orthonormal lié au tenseur électrique, on parlera donc de lame Z. L'autre lame a été orientée de sorte à pouvoir appliquer le champ électrique selon la direction de l'axe $\vec{a}^*$ équivalent par symétrie à l'axe $\vec{b}^*$, et qui correspond à la direction Y du repère électrique (X,Y,Z) où X est la direction de l'axe $\vec{a}$ du cristal. Le même type de caractérisation des paramètres de mesures (tension, fréquence) a été employé pour les lames monocristallines que pour la poudre compactée et frittée, aboutissant aux mêmes résultats. Les conditions de mesures restent donc les mêmes. L'évolution thermique de la capacité de la lame Z ressemble beaucoup à celle de la poudre. On retrouve les deux accidents autour de 135 K et 30 K, de manière plus marquée encore que pour la poudre. La courbe ne présente toujours pas non plus d'effet manifeste lors de la transition magnétique.

Concernant la lame Y, on n'observe pas ces deux fortes variations associées aux températures de 30 K et 135 K, mais juste une décroissance régulière, jusqu'à 25 K. À cette température, on note une rupture de pente assez marquée (Marty *et al.*, 2009). L'amplitude de la variation de la capacité reste relativement faible comparée à celles mesurées sur la lame Z ou même sur poudre. Ceci explique notamment pourquoi cette transition n'était pas observable sur poudre, puisque trop faible comparée à la forte et proche variation autour de 30 K. L'amplitude de ces variations, plus faible sur poudre que sur la lame Z, s'explique bien par le fait que sur poudre, toutes les directions participent au signal, la contribution de la direction Z étant alors moyennée. Il s'agit cette fois d'un effet probablement associé à la transition magnétique, même si la température de transition diélectrique est légèrement plus faible. Des tests on aussi été réalisés avec des électrodes d'indium, déposées par évaporation, et là aussi on observe cette signature de la mise en ordre magnétique dans la courbe de constante diélectrique, mais légèrement moins marquée. La nature des électrodes joue donc peut-être un rôle non négligeable dans l'aspect quantitatif des résultats. Quant à l'origine de l'effet mesuré, il est trop tôt pour pouvoir le déterminer avec certitude.

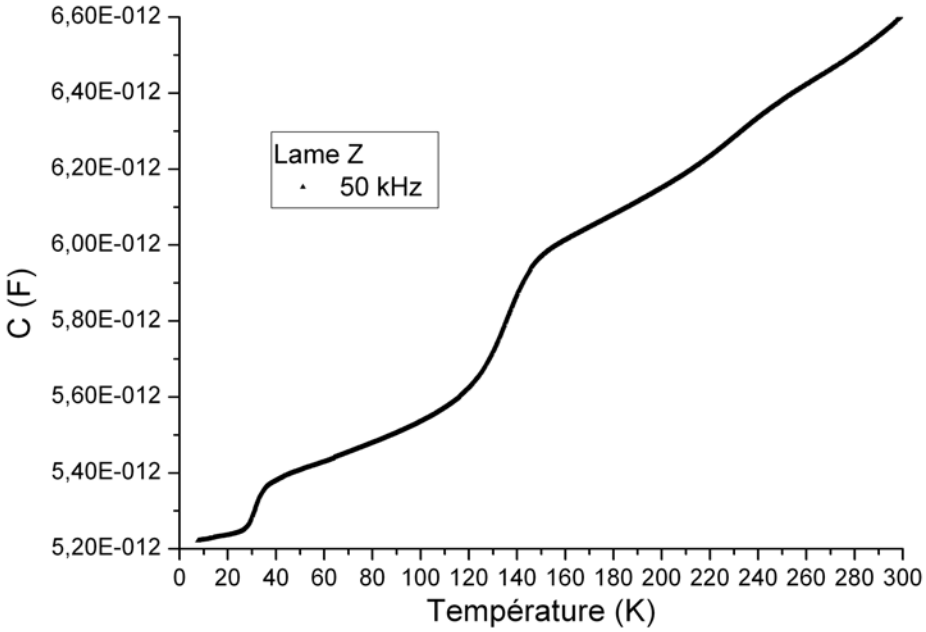


FIG. F.30: Variation thermique de la capacité d'une lame Z, semblable à la mesure sur la poudre frittée.

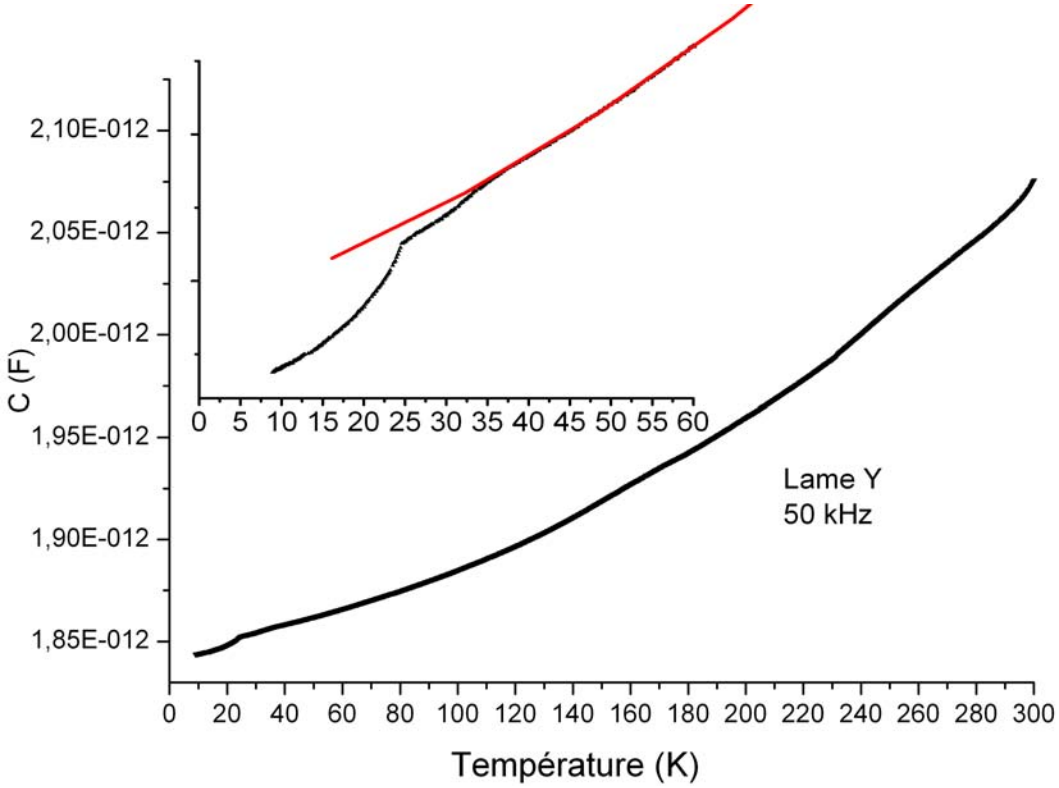


FIG. F.31: Variation thermique de la capacité d'une lame Y. Une transition apparaît à 25 K.

Il pourrait s'agir de la signature directe d'un effet magnétoélectrique (l'effet mesuré ressemble à celui observé sur $YMnO_3$ (Nugroho *et al.*, 2007)), d'une transition structurale associée à la transition magnétique, ou d'un simple effet de magnétostriction. On notera que sur la courbe de capacité de la lame Y, on observe quand même de très faibles variations aux températures mesurées sur la lame Z, semblables à une modulation de notre signal par celui de la lame Z. En fait il s'agit probablement d'une légère désorientation du monocristal qui implique une faible contribution du plan perpendiculaire contenant une composante non nulle de la direction Z. Cette modulation est clairement visible en comparant la courbe mesurée à un ajustement hyperbolique de la décroissance de la capacité en fonction de la température.

Il s'agit d'un premier résultat intéressant, mais qui néanmoins ne confirme pas encore la nature multiferroïque de BNFS, ni la présence d'un effet magnétoélectrique au sein du composé. Pour aller sonder ce dernier, la mesure de constante diélectrique reste la technique de choix, mais cette fois sous champ magnétique, afin de confirmer l'origine magnétique de la transition observée.

F.4.2 Mesures de constante diélectrique sous champ magnétique

Nous avons donc procédé à une campagne de mesures de constante diélectrique dans un cryostat muni de bobines horizontales pouvant appliquer un champ atteignant 4 teslas. Le bobines étant horizontales on peut tourner la canne de mesure pour appliquer le champ magnétique soit parallèlement au champ éléctrique (lame Y, donc $\vec{E} // \vec{b}^*$), soit perpendiculairement, ce qui étant donné l'orientation de l'échantillon, revient à $\vec{H} // \vec{c}$. La particularité du montage expérimental empêche de réaliser de grandes amplitudes de températures trop souvent (typiquement de 4 K à 300 K), sinon le dewar utilisé s'abime et ne fait plus son office correctement. Il est notamment déconseillé de chauffer trop fort quand la canne est plongée dans le bain d'hélium liquide. Comme nos mesures nécessitent d'être répétées à chaque valeur de champ magnétique appliqué, il a été décidé de se focaliser principalement sur le domaine de températures où la transition est observée, et d'effectuer des rampes assez rapides en températures. Les paramètres finalement retenus étaient des rampes entre 4 K et 60 K (montée puis descente en température) à une vitesse de 560 K/h.

Les résultats sont représentés sur la figure F.32 pour l'orientation $\vec{E} // \vec{H} \perp \vec{c}$. L'autre orientation donne des résultats similaires à première vue. On note au premier abord que le champ magnétique a bien un effet sur la mesure. En examinant plus précisément les courbes on observe plusieurs points :

D'abord l'effet du champ magnétique semble localisé autour de la rupture de pente. En dessous de 10 K et au dessus de 30 K, les courbes se superposent parfaitement.

Ensuite le champ magnétique semble avoir pour répercussion une augmentation de la déviation du signal par rapport à la décroissance ajustée en l'absence de transition, ce qui se traduit par un "creusement" plus marqué dans la courbe aux alentours de la rupture de pente. La variation de cette augmentation de la déviation a été mesurée pour une température choisie arbitrairement à 20 K, et est représentée sur la figure F.33 pour les deux orientations de mesures. Malheureusement, ce cryostat à bobine horizontale ne permet pas d'appliquer des champs plus intenses que 4 T, et l'on ne peut donc pas vraiment établir une loi d'évolution en fonction du champ avec un domaine si restreint.

De nouvelles mesures portant sur le même échantillon avec les mêmes électrodes ont été réalisées sans appliquer de champ, puis en appliquant 4 T puis -4 T (en fait on applique le champ dans la même direction mais le sens inverse), cette fois avec une rampe beaucoup plus lente (46 K/h). Les trois courbes ont exactement la même forme, on n'assiste plus au moindre effet dû au champ magnétique ! Il semblerait donc que le phénomène décrit précédemment soit une conséquence dynamique de l'effet d'un champ magnétique sur BNFS, et limité à un domaine de restraint de températures autour de l'accident observé dans la courbe de constante diélectrique.

Afin de compléter ce travail, il faudrait étudier le comportement de la constante diélectrique sous des champs plus intenses, dans des directions de champ magnétique et électrique (lame Z) appliqué différentes, afin notamment de sonder les autres accidents (30 K et 135 K) dans la contante diélectrique.

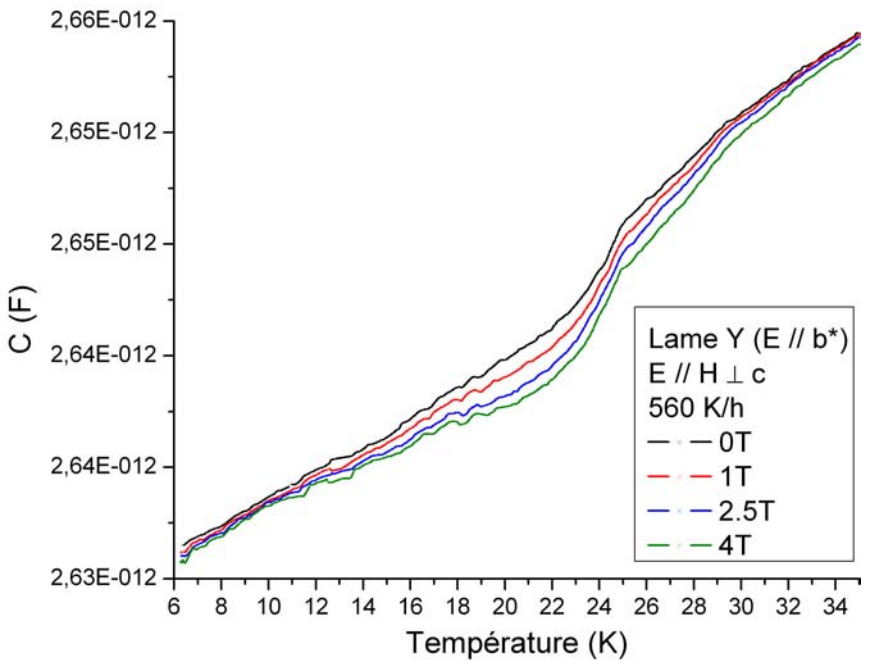


FIG. F.32: Effets du champ magnétique sur la variation thermique de la capacité de la lameY pour l'orientation de champ magnétique $\vec{E}$ // $\vec{H}$ $\perp$ $\vec{c}$.

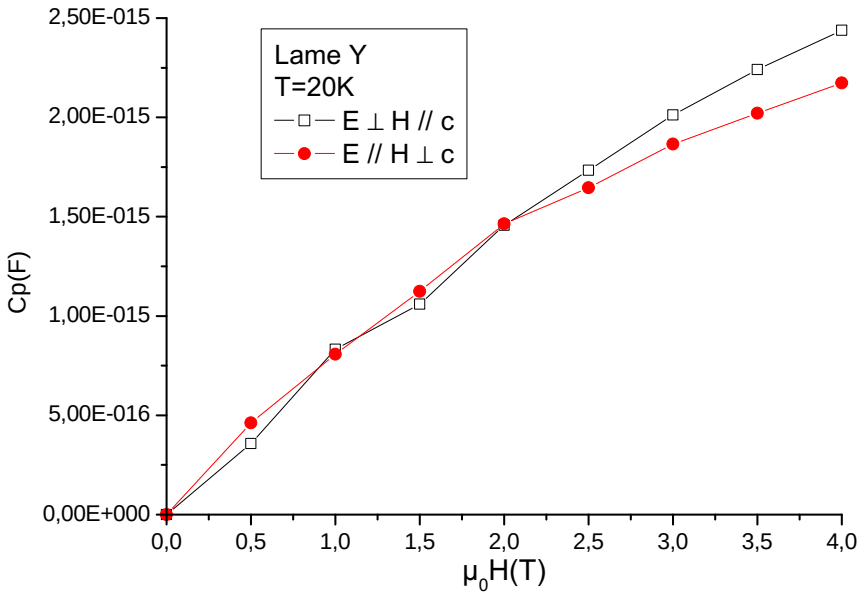


FIG. F.33: Variation de l'effet magnéto-diélectrique en fonction du champ magnétique appliqué // $\vec{c}$ (carrés noirs) et $\perp$ $\vec{c}$ (ronds rouges pleins) sur la lame Y.

F.4.3 Mesures de polarisation électrique rémanente

Pour être qualifié de multiferroïque, notre composé nécessite plus qu'un effet magnétoélectrique, il doit présenter une phase ferroélectrique conjointement à la phase ordonnée magnétique. Pour vérifier cette propriété, le composé doit proposer une polarisation électrique spontanée, c'est-à-dire même sans appliquer de champ électrique. En pratique, il faut aligner les différents domaines, et donc soumettre le composé au préalable à un champ électrique continu suffisamment fort. Ce qu'on mesure alors est la polarisation rémanente. C'est cette grandeur que nous avons tenté de mesurer.

Tests sur KDP

La polarisation du composé est obtenue à partir de l'integration du courant de fuite pyroélectrique du condensateur. Ce courant est extrèmement faible et le montage expérimental très délicat, si l'on veut avoir la précision nécessaire pour le détecter. C'est pourquoi pour tester notre montage expérimental, il est indispensable d'utiliser un échantillon test parfaitement connu et caractérisé possédant une grande polarisation rémanente. Le KH_2PO_4 (KDP) est un matériau ferroélectrique très utilisé dans la physique des lasers (Vallade, 1975; Nielsen, 1995). Sa transition est située à 123 K (Grindlay & Ter Haar, 1959) et il est largement étudié dans le département, notamment par Bertrand Menaert et Jérôme Debray, qui nous ont aimablement fourni un échantillon pour tester notre montage.

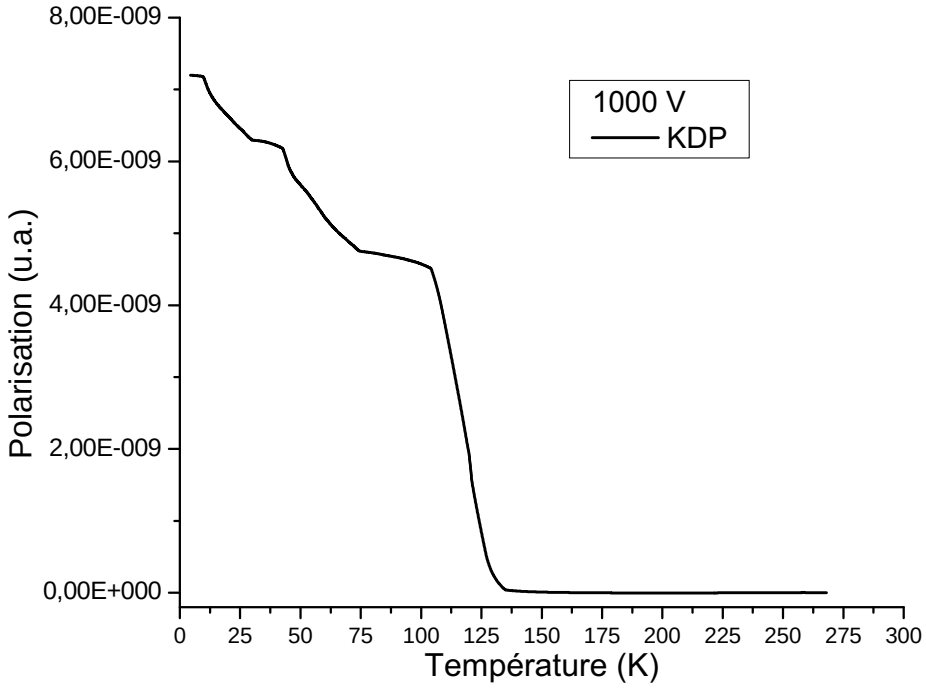


FIG. F.34: Polarisation rémanente du KDP, obtenue par integration du courant pyroélectrique.

Après avoir été orienté de manière à présenter l'axe $\vec{c}$ parallèle au champ électrique, et recouvert d'argent pulverisé pour faire office d'électrodes, l'échantillon a été refroidi sous une tension de 1000 V (en fait, à cause de la compliance du composé, la tension appliquée est plutôt de l'ordre de $\approx$ 240 V). Puis le courant a été mesuré en réchauffant à 395 K/h sans être soumis à un champ électrique. On observe un pic à la température attendue, 123 K, et en integrant ce signal, on retrouve qualitativement la forme espérée de la polarisation du composé KDP. Le résultat est présenté en figure F.34. La mesure est reproductible.

Le montage expérimental marche.

Tests sur $BaTiO_3$

Un test supplémentaire a cependant été réalisé sur un échantillon de $BaTiO_3$ lui aussi ferroélectrique et présentant plusieurs transitions (von Hippel, 1950; Cohen, 1992). La particularité de ce composé est d'une part qu'il est déjà ferroélectrique à l'ambiante, et d'autre part que sa polarisation **diminue** quand on abaisse sa température : $BaTiO_3$ passe par plusieurs transitions structurales mais reste néanmoins ferroélectrique, seule la valeur de la polarisation rémanente évolue à chaque transition. Dans ce cas, on a donc appliqué 1000 V une fois à basse température, en remontant à 300 K, puis mesuré le courant pyroélectrique en refroidissant à 395 K/h (cette fois sous 0 V). Les deux transitions structurales, accompagnées d'un changement de polarisation, sont bien visibles sur la figure F.35.

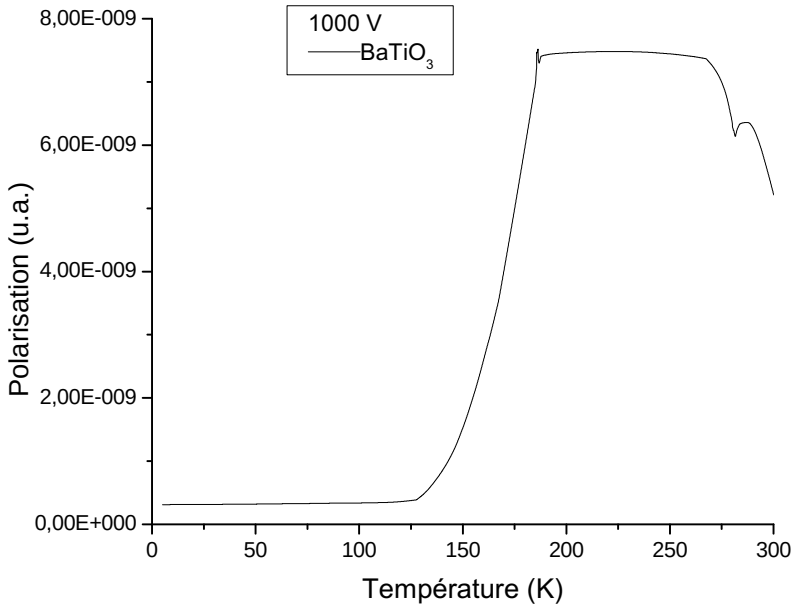


FIG. F.35: Polarisation rémanente de $BaTiO_3$, obtenue par integration du courant pyroélectrique.

Mesures sur $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

L'étape suivante est bien évidemment la mesure sur le composé qui nous intéresse, BNFS. Des mesures on été réalisées sur les deux lames monocristallines Y et Z, dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'échantillon KDP. Les résultats ne sont pas reproductibles. On observe de nombreux pics à des températures totalement inattendues. Il semblerait en fait que l'on ait atteint la limite de précision du montage expérimental, ces pics étant d'origine extrinsèque. Soit il n'y a pas de courant de fuite à mesurer, soit le montage ne permet pas de mesurer le courant recherché. L'amplitude de ces pics donne une indication de la valeur de courant en deça de laquelle il ne faut pas espérer mesurer un signal. Cette amplitude est de l'ordre de 10^{-11} A.

F.4.4 Analyse structurale en température

À température ambiante, les langasites appartiennent au groupe d'espace P321. Ce groupe d'espace, bien qu'induisant une structure non centro-symétrique, n'autorise pas l'apparition d'une polarisation électrique spontanée liée à une symétrie polaire, à cause de la présence des trois axes d'ordre 2. Un abaissement de la symétrie serait

donc à priori nécessaire à l'apparition des propriétés ferroélectriques. C'est ce que nous sommes allés chercher à basse température et notamment près de la transition magnétique.

Pour aller sonder la structure cristallographique à basse température, quoi de mieux que de la diffraction de rayons X à haute résolution ? C'est ce que nous avons eu l'opportunité de faire à l'ESRF, sur la ligne de lumière ID31, avec la participation d'Andy Fitch. L'instrument a déjà été décrit dans le paragraphe A.1.2. L'échantillon de poudre utilisé pour les expériences provient de la première synthèse, avec 2.5% d'impureté connue. La poudre a été introduite dans un capillaire de 1 mm de diamètre, petit à petit, pour éviter les "bulles" d'air. Au total, la longueur de capillaire rempli de poudre était de 3 cm. Le tube a été scellé au chalumeau puis collé au porte-échantillon avec de la cire d'abeille.

Contrairement aux mesures de diffraction de neutrons sur poudre sur D1B, ici on ne peut enregistrer de diffractogrammes pendant une rampe en température, car à chaque température il faut déplacer le multi-détecteur afin d'acquérir tout le domaine θ-2θ souhaité. Au final nous avons mesuré les diagrammes de diffraction pour des températures comprises entre 10 K et 200 K en réduisant le pas autour des accidents observés dans la constante diélectrique du composé (30 K et 150 K), et bien sûr autour de la transition magnétique à 26 K. Après plusieurs essais, l'énergie du rayonnement a été choisie à 30 keV, soit une longueur d'onde de 0.39816(2) Å. Avant de traiter toutes nos données par affinement séquentiel de Rietveld, nous avons dû normaliser tous les fichiers en prenant comme référence le pic le plus intense de chaque mesure. En effet, nous avons noté des variations de l'intensité globale des diffractogammes entre différentes mesures.

Les affinements séquentiels ont été réalisés à partir des données récoltées, en affinant les paramètres habituels (paramètres de maille, positions atomiques, B_{iso}, paramètres de largeur à mi-hauteur U, V et W, points de fond continu), et des paramètres supplémentaires.

En effet, le modèle des formes des pics de diffraction choisi est celui d'une fonction de Voigt. Habituellement, on choisit une fonction de pseudo-Voigt prenant en compte à la fois une forme lorentzienne $L(x)$ et une forme gaussienne $G(x)$ (due principalement à la contribution de la résolution instrumentale) de **même largeur à mi-hauteur**, dont l'importance relative est donnée par un paramètre η que l'on affine :

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x) \tag{F.27}$$

Mais ici, on a suffisamment de résolution pour considérer que les pics mesurés sont pratiquement des lorentziennes, et si l'on veut pouvoir affiner correctement les paramètres relatifs à cette fonction, il faut découpler les deux largeurs. On utilise alors la fonction de Voigt, convolution des deux contributions :

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \tag{F.28}$$

Cette fois les largeurs à mi-hauteur sont indépendantes et l'on a accès, non plus seulement aux paramètres gaussiens U, V, W (ici attendus comme très faibles), mais aussi à des paramètres liés à la lorentzienne, tels qu'un paramètre isotropique de contraintes X, de taille Y, mais aussi un paramètre anisotropique "LorZiz" lié à la taille des particules dans le cadre d'un modèle fixé (ici des plaquettes dont on précise par ailleurs la direction préférentielle choisie, ici (0,0,1)).

L'énergie utilisée lors de cette expérience étant très différente de celles utilisées pour de la diffraction de laboratoire (longueurs d'onde du cuivre ou du cobalt), les parties anomales réelles et imaginaires du facteur de diffusion des atomes sont aussi très différentes, il faut donc préalablement les rentrer manuellement à partir des tables les référençant. On rentre de la même façon les coefficients (A_{1-4}, B_{1-4}, C) entrant en compte dans le calcul du facteur de forme :

$$f(\frac{sin\theta}{\lambda}) = \sum_{i=1}^{4} A_i e^{-B_i(\frac{sin\theta}{\lambda})^2} + C \tag{F.29}$$

L'énergie étant grande, les angles de diffraction sont petits, et les raies à bas angle subissent une disymétrie due à l'effet parapluie : à bas angle, les cônes de Debye-Scherrer interceptés par le détecteur (ayant une certaine largeur spatiale) induisent un élargissement avec une modulation de l'intensité des pics (à cause du faible rayon du cercle issu du cône qui entraine une disymétrie du signal mesuré dans la fenêtre géométrique du détecteur), qui n'ont pas lieu à plus hauts angles. C'est pourquoi on utilise de nouveaux paramètres prenant cet effet en compte, mais que l'on n'affine pas.

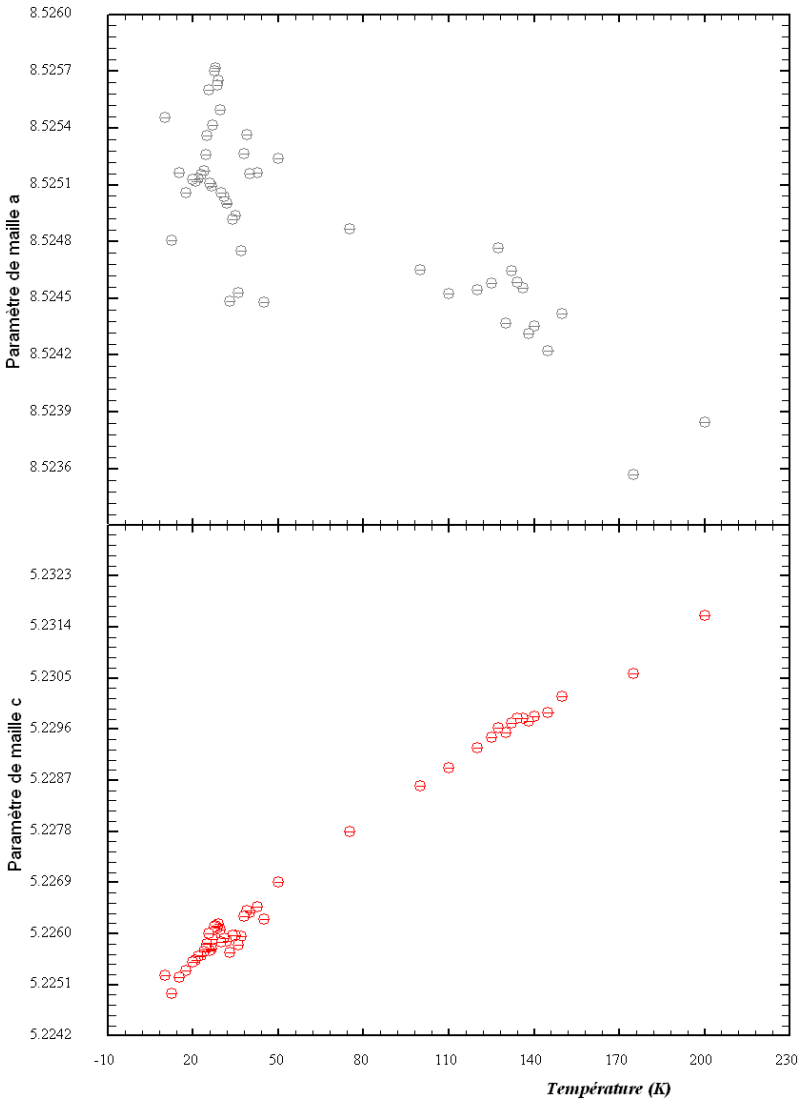


FIG. F.36: Évolution thermique des paramètres de maille affinés depuis les données de diffraction sur ID31. En haut est représenté le paramètre a (Å), et en bas le paramètre c (Å).

L'évolution thermique des paramètres affinés ne révèle pas d'accident particulier pouvant indiquer une quelconque transition structurale ou un abaissement de symétrie, et reste cohérente avec celle des paramètres affinés à partir des données de diffraction des neutrons (voir figure F.17). La figure F.36 illustre par exemple l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température, plutôt monotone. En examinant de plus près un affinement particulier, par exemple à 10 K (figure F.37), on s'aperçoit qu'il n'est pas excellent et que la différence "diffrac-

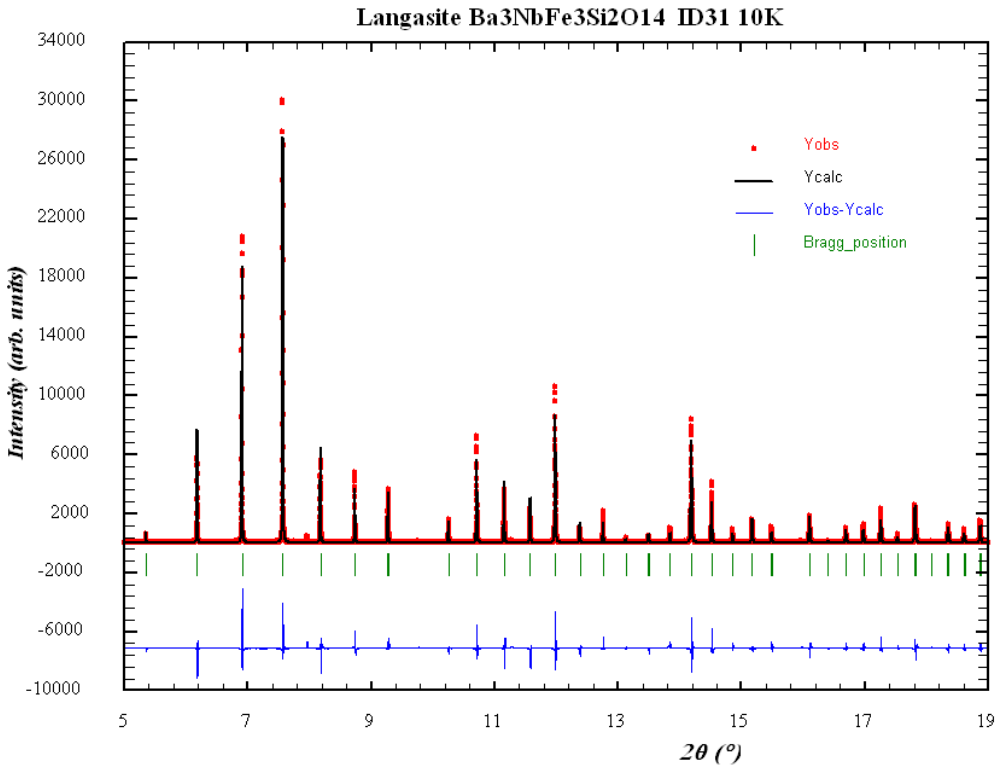


FIG. F.37: Affinement de structure de la langasite BNFS à 10 K, à partir des données de diffraction de la ligne haute résolution ID31. R_{Bragg} = 6.1 ; χ^2 = 17.1

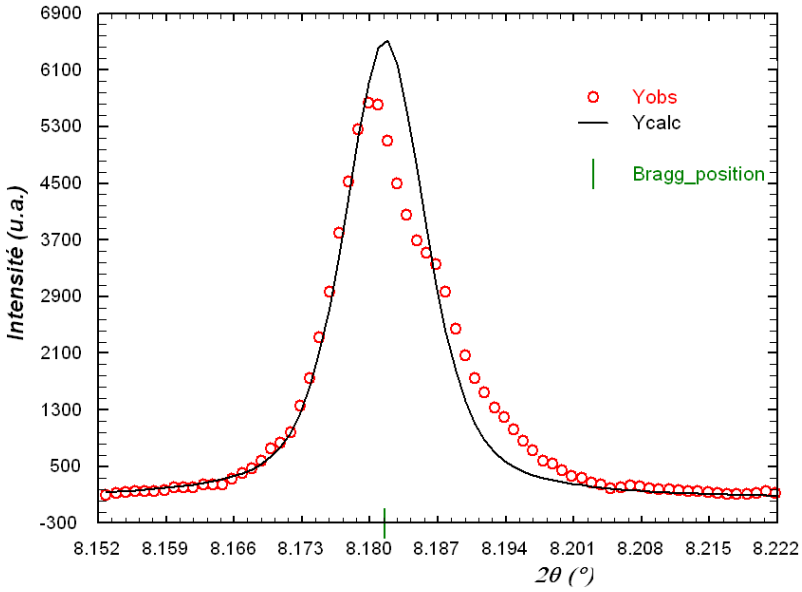


FIG. F.38: Zoom sur un pic de diffraction observé et affiné par le calcul. On voit que le pic mesuré est fortement disymétrique et ne correspond pas à une forme habituelle.

togramme observé moins calculé" révèle des problèmes sur les pics de diffraction. En zoomant sur les pics, on se rend compte (figure F.38) que leur profil est complexe et on comprend que le programme ait du mal à ajuster les pics correctement avec un profil simple tel que la fonction de Voigt. Des essais de prise en compte de ces formes de raies par abaissement de la symétrie (vers mono ou triclinique) ont été tentés sans succès. Il semble que cette forme inhabituelle doive plutôt être attribuée à un effet d'inhomogénéité de granulométrie et de taille de grains trop grande. L'évolution de ces formes de raies est assez erratique en fonction de la température, ce qui engendre une relativement forte dispersion des paramètres affinés (par exemple a, sur la figure F.36). Une modification structurale faible liée à la transition magnétique serait difficile à détecter dans de telles circonstances. C'est pourquoi nous n'insisterons pas sur les résultats des affinements effectués sur ce composé.

F.5 Conclusion

Plusieurs aspects ont retenu notre attention dans le cadre de l'étude de la langasite $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. À l'origine notre intérêt s'était porté sur la recherche de propriétés multiferroïques au sein du composé, étant non centro-symétrique et présentant une ordre magnétique à basse température.

Mais la détermination de cet ordre magnétique a révélé des propriétés inattendues et originales de chiralité dues à la frustration géométrique d'une part, et à la torsion des interactions d'échange. La structure magnétique modèle présente en effet des moments magnétiques orientés à 120° les uns des autres au sein des triangles, et modulés hélicoïdalement perpendiculairement aux plans de ces mêmes triangles. La structure chirale (due à la non centro-symétrie du groupe d'espace) donne lieu à des chemins d'échanges chiraux entre plans. Il y a ainsi un lien direct entre la structure non centro-symétrique et les propriétés d'hélicité et de chiralité magnétique, confirmé par des calculs de champ moyen (Marty *et al.*, 2008).

Habituellement, les structures hélicoïdales proviennent des compétitions entre interactions ou de la déstabilisation d'ordres magnétiques simples par des interactions anti-symétriques de type Dzyaloshinskii-Moriya. Pour BNFS, la chiralité structurale produit une torsion des chemins d'échange à l'origine de la structure magnétique en hélices. Dans les composés centro-symétriques, on trouve les deux domaines d'hélicité en proportion égales, l'état mono-domaine ne pouvant être obtenu qu'avec l'aide d'un champ magnétique ou d'autres types de perturbations extérieures. La symétrie brisée lors du passage en structure non centro-symétrique doit sélectionner un seul des deux domaines, comme cela se vérifie dans le cas de MnSi (Shirane *et al.*, 1983; Ishida *et al.*, 1985; Pfleiderer *et al.*, 2005). Notre structure est déjà non centro-symétrique, ce qui explique l'aspect mono-domaine de notre système. Le mécanisme microscopique responsable du choix du domaine reste par contre toujours à élucider (Dzyaloshinskii-Moriya ?). L'intérêt supplémentaire de notre composé provient du fait qu'en plus d'être mono-domaine en hélicité, il présente aussi une chiralité magnétique unique dans les plans des triangles (Marty *et al.*, 2008). Peu de composés présentent une telle structure, et à notre connaissance, aucun n'est ferro-chiral comme notre langasite, même en présence d'hélices perpendiculaires aux plans triangulaires.

Au-delà de ce résultat, l'étude multiferroïque reste d'actualité, son intérêt étant même renforcé par cette structure magnétique singulière. En effet, une controverse anime certains auteurs concernant l'autorisation de l'existence d'une polarisation spontanée dans les structures à base d'hélices. Il semblerait que les spirales magnétiques donnent systématiquement lieu à une polarisation spontanée (Katsura *et al.*, 2005), via le courant de spin :

$$\vec{P} \propto \vec{r}_{ij} \wedge (\vec{S}_i \wedge S_j)$$

avec $\vec{r}_{ij}$ reliant les atomes i et j. Or cette formule sous-entend que pour un vecteur de propagation perpendiculaire au plan de l'hélice, la polarisation est nulle.

D'un autre côté, des résultats récents sur un composé similaire à notre langasite (des ions Fe^{3+} à 120° sur un réseau triangulaire, et modulés hélicoïdalement perpendiculairement au plan), mais centro-symétrique donc présentant des domaines magnétiques, ont montré que la polarisation pouvait et même devait exister dans un cas pareil (Kenzelmann *et al.*, 2007). La polarisation est censée être proportionnelle au déséquilibre entre les deux domaines d'hélicité, ce qui pour BNFS devrait nous donner une polarisation maximale !

Pour l'instant, cette polarisation n'a pas encore pu être mise en évidence expérimentalement (ni en mesure de courant pyroélectrique, ni en analyse structurale à basse température), même si un accident dans la courbe diélectrique à la transtition magnétique est observé Marty *et al.* (2009), et qu'il semblerait qu'un effet magnéto-électrique existe dans ce composé. Nous ne pouvons donc ni confirmer, ni infirmer les hypothèses ci-dessus, c'est pourquoi il est nécessaire d'approfondir l'étude électrique de BNFS afin de pouvoir, au-delà de l'intérêt fondamental de l'étude du couplage magnéto-électrique, éventuellement trancher sur ce problème.

Bibliographie

BAK, P. & JENSEN, M. H. 1980 Theory of helical magnetic structures and phase transitions in MnSi and FeGe . *Journal of Physics C Solid State Physics* **13**, L881–L885.

BERTAUT, E. 1961 Configurations magnétiques. Méthode de fourier. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **21**, 256–279.

BROWN, P. 2006 *International Tables for Crystallography Volume C*. E. Prince.

COHEN, R. E. 1992 Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **358**, 136–138.

COQBLIN, B. 1977 *Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys–the Magnetic Heavy Rare-Earths*. Academic Press Inc., New York and London.

DZYALOSHINSKII, I. 1964 Theory of helicoidal structures in antiferromagnets. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 1420–1437.

GRINDLAY, J. & TER HAAR, D. 1959 On the Ferroelectric Behaviour of Potassium Dihydrogen Phosphate. *Royal Society of London Proceedings Series A* **250**, 266–285.

HELLER, P. 1967 Experimental investigations of critical phenomena . *Reports on Progress in Physics* **30**, 731–826.

ISHIDA, M., ENDOH, Y., MITSUDA, S., ISHIKAWA, Y. & TANAKA, M. 1985 Crystal Chirality and Helicity of the Helical Spin Density Wave in MnSi. II. Polarized Neutron Diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan* **54**, 2975.

KATSURA, H., NAGAOSA, N. & BALATSKY, A. V. 2005 Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **95** (5), 057205.

KENZELMANN, M., LAWES, G., HARRIS, A. B., GASPAROVIC, G., BROHOLM, C., RAMIREZ, A. P., JORGE, G. A., JAIME, M., PARK, S., HUANG, Q., SHAPIRO, A. Y. & DEMIANETS, L. A. 2007 Direct Transition from a Disordered to a Multiferroic Phase on a Triangular Lattice. *Phys. Rev. Lett.* **98** (26), 267205.

MARTY, K., SIMONET, V., BORDET, P., BALLOU, R., LEJAY, P., ISNARD, O., RESSOUCHE, E., BOURDAROT, F. & BONVILLE, P. 2008 Magnetic characterization of the non centrosymmetric $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ Langasite. *to be published in Journal of Magnetism and Magnetic Materials* .

MARTY, K., SIMONET, V., BORDET, P., BALLOU, R., LEJAY, P., MARCUS, J., ZAWILSKI, B., ISNARD, O., RESSOUCHE, E., BOURDAROT, F. & BONVILLE, P. 2009 Helical magnetic order in the frustrated $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ compound with the piezoelectric langasite structure. *in preparation* .

MARTY, K., SIMONET, V., RESSOUCHE, E., BALLOU, R., LEJAY, P. & BORDET, P. 2008 Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Phys. Rev. Lett.* **101** (24), 247201.

MORIYA, T. 1976 Theory of helical spin structure in itinerant electron systems. *Solid State Communications* **20**, 291–294.

NIELSEN, J. S. 1995 Generation of 90-mW continuous-wave tunable laser light at 280 nm by frequency doubling in a KDP crystal. *Optics Letters* **20**, 840–842.

NUGROHO, A. A., BELLIDO, N., ADEM, U., NÉNERT, G., SIMON, C., TJIA, M. O., MOSTOVOY, M. & PALSTRA, T. T. M. 2007 Enhancing the magnetoelectric coupling in $YMnO_3$ by Ga doping. *Phys. Rev. B* **75** (17), 174435.

PFLEIDERER, C., REZNIK, D., PINTSCHOVIUS, L. & LÖHNEYSEN, H. V. 2005 Chirality of magnetic-field aligned helical order in MnSi at high pressure. *Physica B Condensed Matter* **359**, 1159–1161.

RAKHECHA, V. C. & MURTHY, N. S. 1978 Spin-transfer due to covalency for the tetrahedral-site Fe^{3+} ions in Fe_3O_4 . *Journal of Physics C Solid State Physics* **11**, 4389–4404.

RESSOUCHE, E. 1999 Magnetic Structure Determinations by Neutron Diffraction. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism-Yesa* .

ROSSAT-MIGNOD, J. 1987 *Methods of Experimental Physics*. New York : Academic.

SCHWEIZER, J. 2001 Structures magnétiques et symétries cristallines. *Journal de physique. IV* pp. 9.105–9.132.

SHIRANE, G., COWLEY, R., MAJKRZAK, C., SOKOLOFF, J. B., PAGONIS, B., PERRY, C. H. & ISHIKAWA, Y. 1983 Spiral magnetic correlation in cubic MnSi. *Phys. Rev. B* **28**, 6251–6255.

TEZUKA, K., HENMI, K., HINATSU, Y. & MASAKI, N. M. 2000 Magnetic Susceptibilities and Mössbauer Spectra of Perovskites A_2FeNbO_6 (A=Sr, Ba). *Journal of Solid State Chemistry* **154**, 591–597.

VALLADE, M. 1975 Simultaneous measurements of the second harmonic generation and of the birefringence of $KH_2PO_4 near its ferroelectric transition point. Phys. Rev. B \mathbf{12}, 3755 - -3765.$

VILLAIN, J. 1959 La structure des substances magnetiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 303–309.

VON HIPPEL, A. 1950 Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate. *Reviews of Modern Physics* **22**, 221–237.

WERTHEIM, G. K. 1964 Mossbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics. *Science* **144**, 253–259.

YOSHIMORI, A. 1959 A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan* **14**, 807.

Chapitre G

Étude d'autres langasites au fer : comparaisons avec $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

Sommaire

F.1 **Premières caractérisations** **148**
- F.1.1 Magnétométrie 148
- F.1.2 Mesures de chaleur spécifique 154
- F.1.3 Spectroscopie Mössbauer 154

F.2 **Résolution de la structure magnétique** **158**
- F.2.1 Détermination du vecteur de propagation 158
- F.2.2 Détermination de la structure magnétique 161
- F.2.3 Frustration, chiralité et hélicité 167

F.3 **Calculs de Champ Moyen** **172**
- F.3.1 Théorie du Champ Moyen, méthode de Fourier 172
- F.3.2 Modèle de calcul 174
- F.3.3 Comparaison calculs-mesures physiques 176

F.4 **Un composé multiferroïque ?** **179**
- F.4.1 Mesures de constante diélectrique 179
- F.4.2 Mesures de constante diélectrique sous champ magnétique 183
- F.4.3 Mesures de polarisation électrique rémanente 185
- F.4.4 Analyse structurale en température 186

F.5 **Conclusion** **191**

DANS le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les remarquables propriétés magnétiques et électriques du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Or de nombreux composés similaires existent, dont la formule chimique présente toujours un même réseau magnétique triangulaire de triangles d'ions Fe^{3+}. Les différences proviennent en fait de substitutions complètes sur les autres sites cristallographiques : Sr^{2+} ou Ca^{2+} à la place de Ba^{2+}, Ta^{5+} ou Sb $^{5+}$ à la place de Nb^{5+}, et Ge^{4+} à la place de Si^{4+}. L'environnement des atomes de fer est alors modifié, et même si le champ cristallin est ici négligeable (pour Fe^{3+}, L=0), on peut imaginer que les propriétés physiques ne sont pas conservées à l'identique.

Nous avons donc dans le cadre de cette thèse entrepris une étude systématique des propriétés de tous ces composés substitués, assistés en cela par le concours de Jakob Kljun (stagiaire Master 1 sous la direction de Céline Darie) pour les synthèses et premières caractérisations, et Mickaël Loire (stagiaire Master 2 sous la direction de Virginie Simonet) pour les études diélectriques.

G.1 Caractérisations physiques

Pour de plus amples informations sur l'ensemble des langasites à base de fer ayant été synthétisées avec succès, le lecteur (c'est vous) pourra se référer au paragraphe des résultats des synthèses B.1.4. Rappelons néanmoins qu'à l'instant où est écrit ce mémoire, seul le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ a fait l'objet d'une synthèse réussie sous forme de monocristal (en plus de BNFS, bien sûr).

G.1.1 Propriétés magnétiques

Mesures d'aimantation sur poudres

Les premières caractérisations magnétiques sont issues des mesures d'aimantation, comme habituellement durant cette thèse. Concernant les poudres, elles ont été acquises grâce au magnétomètre de l'Institut à bobine supra BS2 déjà évoqué plusieurs fois.

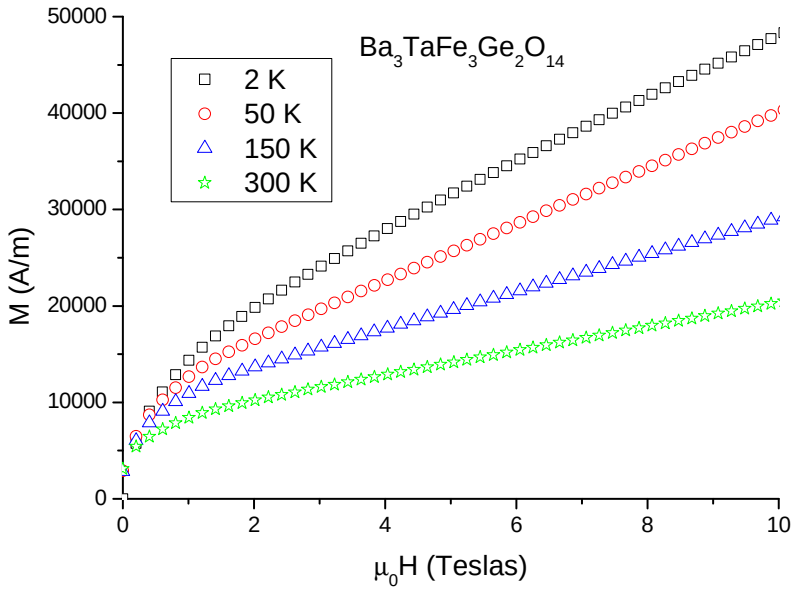


FIG. G.1: Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du composé $Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$. On voit bien la contamination ferromagnétique à bas champ.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué permettent notamment de vérifier la présence d'impuretés magnétiques au sein de nos échantillons, ce qui est malheureusement parfois le cas après nos synthèses. La susceptibilité magnétique (et son inverse) peut néanmoins être extraite de la pente de la courbe $M(H)$ à bas champ pour les composés purs, comme le préconise la définition, et à plus haut champ pour les échantillons pollués par les impuretés, afin de restreindre l'influence de ces dernières. L'autre solution est de mesurer les $M(T)$, et là aussi on limite l'effet de la contribution des impuretés en mesurant sous un champ magnétique suffisamment grand. Même si l'on s'éloigne encore une fois de la définition de la susceptibilité, cela reste une bonne approximation. La courbe de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température permet de déterminer la température de transition de la langasite sondée, et d'ajuster le comportement haute température avec un modèle de Curie-Weiss nous donnant la nature des interactions magnétiques, leur force, l'indice de frustration et le moment effectif mesuré du composé.

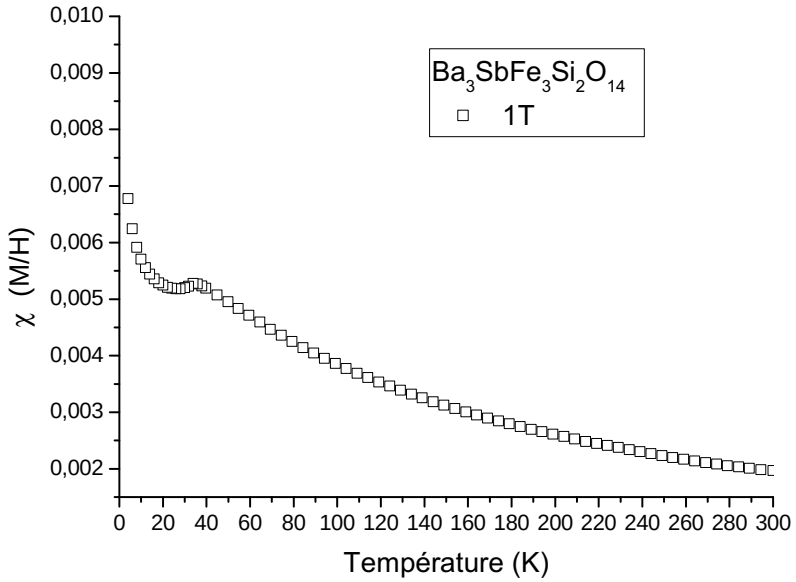


FIG. G.2: Variation thermique de la susceptibilité $\chi = \dfrac{M}{H}$ du composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$. La transition est bien visible à 35 K.

La figure G.1 illustre les courbes d'aimantation observées dans le cas du composé $Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$, où la présence d'impuretés contenant des atomes de fer (donc probablement magnétiques) a été mesurée par diffraction des rayons X. Effectivement, on note un comportement clairement ferromagnétique et extrinsèque à bas champ. La figure G.2 illustre quant à elle une courbe de variation thermique de la susceptibilité du composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, où l'on aperçoit la transition magnétique apparaissant à une température de 35 K, soit une dizaine de degrés au-dessus de la transition observée sur BNFS. Ceci montre bien qu'on observe des différences dans les propriétés magnétiques des différents composés.

Tous ces différents résultats sont récapitulés dans le tableau G.1, pour les langasites qui ont pu être caractérisées dans le cadre de cette thèse.

Mesures d'aimantation sur monocristal

Comme nous l'avons déjà précisé, un seul composé a pu jusqu'à présent être synthétisé sous forme de monocristal, $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$. Il s'agit donc de la seule langasite (en dehors du cas BNFS déjà traité) où les propriétés d'anisotropie ont été étudiées, cette fois à l'aide du magnétomètre à SQUID.

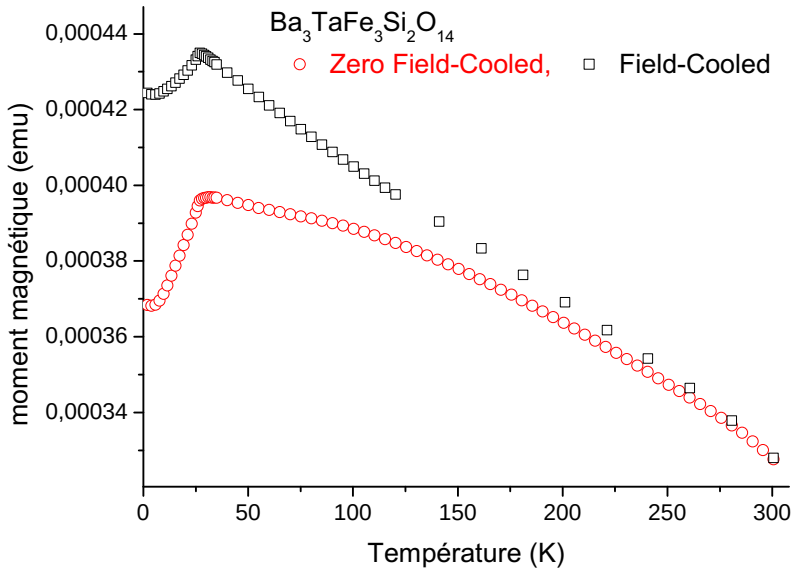


FIG. G.3: Mesures d'aimantation Zero Field-Cooled, Field-Cooled, sur le composé monocristallin $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ avec $\vec{H}//\vec{c}$. On note la signature d'une impureté ferromagnétique d'après la séparation des deux courbes dès la température ambiante.

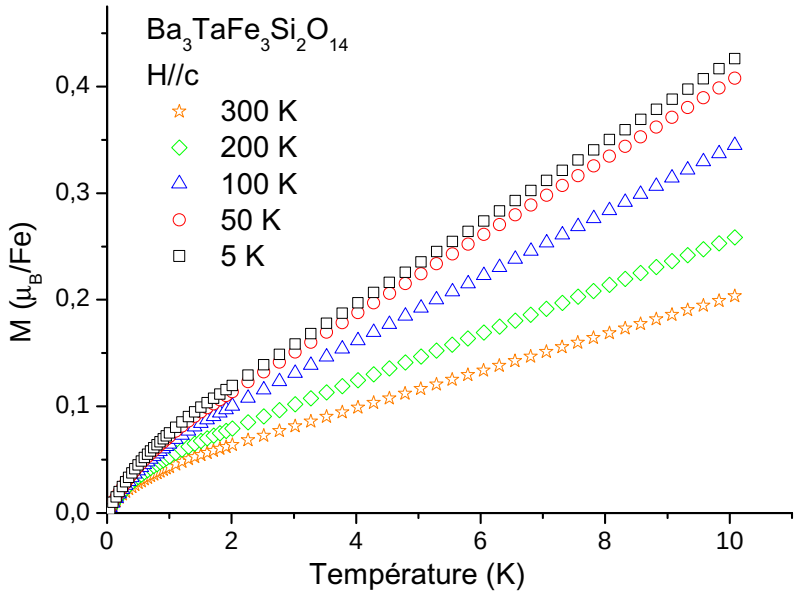


FIG. G.4: Aimantation du composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ en fonction du champ magnétique $\vec{H}$ appliqué parallèlement à $\vec{c}$. L'impureté ferromagnétique est observable à bas champ.

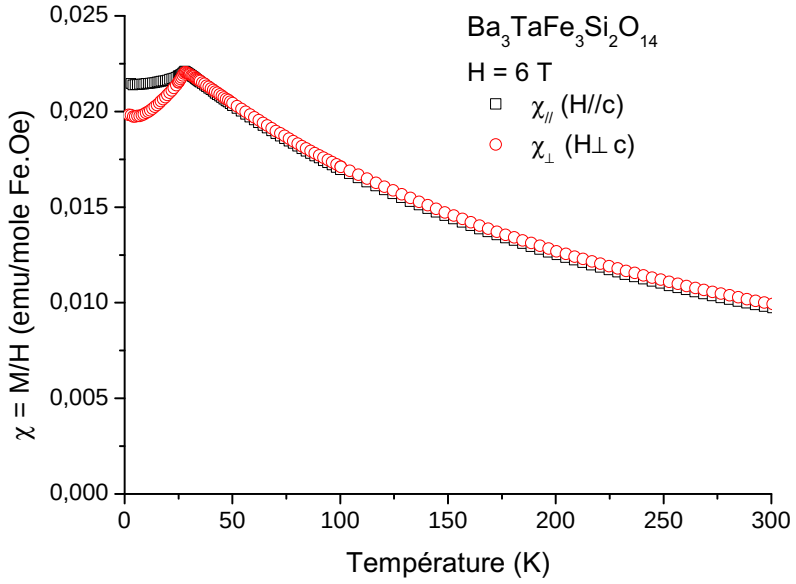


FIG. G.5: Susceptibilités parallèle et perpendiculaire du composé monocristallin $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ mesurées sous un champ magnétique de 6 Teslas. La transition magnétique a lieu à 28 K.

Celui-ci nous a permis d'effectuer des courbes préliminaires de Zero Field-Cooled, Field-Cooled qui présentent une hystérésis certaine dès 300 K (voir figure G.3), indiquant la présence d'une impureté contaminant fortement nos mesures. L'impureté est de nature ferromagnétique, comme le montrent les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de la figure G.4. Les courbes des susceptibilités $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ (calculées avec le rapport M/H sous 6 Teslas afin de diminuer l'influence de la contribution ferromagnétique) ne mettent en évidence de l'anisotropie que dans la phase ordonnée (voir figure G.5), comme pour BNFS, avec une courbe $\chi_{\perp}$ inférieure à $\chi_{//}$, cette dernière ne s'annulant pas à T = 0, ce qui est cohérent avec une structure magnétique non colinéaire avec des moments principalement dans le plan ($\vec{a}$,$\vec{b}$). La susceptibilité est parfaitement isotrope à plus haute température.

Analyse des résultats

Le résultat le plus frappant obtenu par ces mesures d'aimantation, et visible dans le tableau G.1, est la présence de deux groupes de langasites : celles dont la transition magnétique a lieu aux alentours de 26 K, et celles où elle a lieu vers 35 K. Les autres propriétés sont assez similaires à celles obtenues auprès du composé BNFS, c'est à dire un moment effectif à haute température comparable à celui de l'ion libre[1], des interactions de nature antiferromagnétiques, un comportement frustré, et pas d'anisotropie dans la phase paramagnétique.

Quand on observe les points communs des deux groupes de langasites, on s'aperçoit que tous les composés dont la mise en ordre magnétique à lieu vers 35 K sont des langasites à base de Sb^{5+} (Marty *et al.*, 2008). Toutes les autres présentent une transition magnétique à plus basse température et sont "plus" frustrées d'après l'indice de frustration. En fait, le θ est déterminé par l'interaction principale au sein composé, ici J_1 l'échange intra-triangle, alors que la température de transition magnétique T_N provient plutôt de la force des interactions d'échange inter-plans J_3, J_4, J_5, et plus certainement de la plus forte d'entre elles, J_3 ou J_5 (dépendant de la chiralité structurale). Le tableau G.1 nous indique donc que pour les composés contenant Sb^{5+}, J_1 est plus grand, alors que les $J_{3,4,5}$

[1]Les différences de moment effectif et θ du composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ sous forme de poudres ou bien de monocristal viennent du fait que les données sont corrigées des fortes impuretés présentes sous les deux formes. En imposant des μ_{eff} égaux à la valeur théorique attendue, on obtient des θ identiques.

TAB. G.1: Comparaison des propriétés magnétiques issues des mesures d'aimantation des langasites au fer substituées.

Langasite	T_N (K)	θ (K)	Indice de frustration	Moment magnétique effectif (μ_B/Fe)
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	26	-171	6.6	5.95
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	24	-154	6.4	5.45
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	26	-142	5.5	5.45
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ monocristallin	28	-163	5.8	6.0
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	24	-137	5.7	5.44
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	35	-104	3.0	5.76
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	34	-113	3.3	5.77
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	26	-251	9.6	5.98
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	36	-116	3.2	5.56

sont globalement plus faibles.

L'antimoine est le seul élément n'appartenant pas à la même colonne du tableau de Mendeleev que les éléments qu'il substitue. En effet, Ba, Sr et Ca appartiennent à la même colonne, de même que Si et Ge, et que Nb et Ta. Alors que Sb n'appartient pas à la colonne des derniers cités. Cela veut dire que Sb^{5+} n'a pas la même structure électronique que les cations qu'il substitue. Ceci aurait une influence sur les recouvrements d'orbitales et donc sur les interactions d'échange inter-plans[2], ce qui expliquerait que l'on observe une transition à une température différente pour les langasites contenant de l'antimoine, mais aussi intra-triangles (l'oxygène participant au super échange de J_1 appartenant à l'octaèdre de coordination de l'antimoine), cette substitution pouvant certainement être aussi reliée aux différences de θ observées.

G.1.2 Propriétés diélectriques

Dans le cadre de la thématique du multiferroïsme, on s'est intéressé aux propriétés électriques, et notamment diélectriques, du composé BNFS, en observant dans la constante diélectrique une rupture de pente probablement reliée à la transition magnétique toute proche. Nous avons également remarqué que les langasites contenant de l'antimoine présentaient une mise en ordre à plus haute température. Il reste alors à vérifier si une signature de cette transition se retrouve dans la constante diélectrique, comme dans le cas de BNFS.

Caractérisation du composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$

Nous nous sommes donc attelés à l'étude du composé de formule $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, puisque c'est celui présentant la plus grande pureté parmi toutes les langasites à l'antimoine. De plus, par rapport à BNFS, seul Nb^{5+} est substitué par Sb^{5+}, les différence ne pouvant donc provenir que de cette substitution. N'étant disponible que sous forme de poudres, l'échantillon a été pastillé puis fritté à une température de 1100°C pendant 78h, avant d'être recouvert d'électrodes d'argent par pulvérisation cathodique (comme pour BNFS). Les contacts sont assurés par des fils de cuivre.

Les mesures ont été effectuées à une fréquence de 100 kHz et sont représentées sur la figure G.6. La première constatation qui vient à l'esprit est qu'on n'observe pas les larges "transitions" visibles à 30 et 135 K sur BNFS.

[2] N'oublions pas que le site de Sb^{5+} se situe précisément entre deux triangles successifs le long de l'axe $\vec{c}$, sur les chemins d'échange J_3, J_4, J_5.

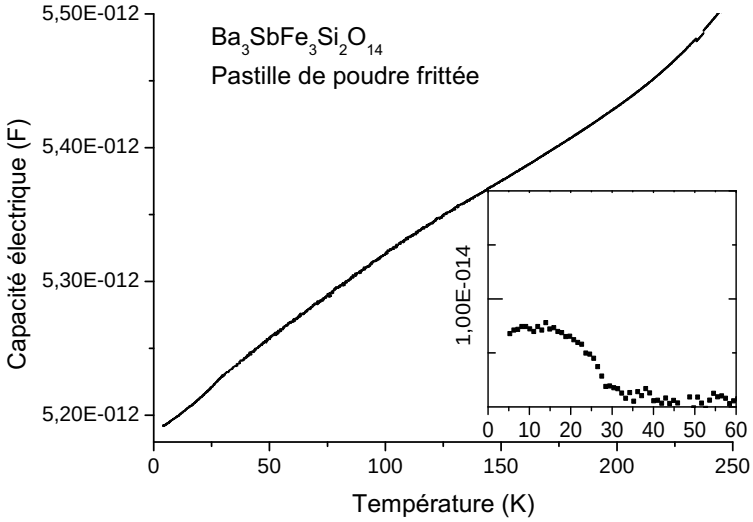


FIG. G.6: Évolution thermique de la capacité électrique proportionnelle à la constante diélectrique du composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ polycristallin. En insert, un zoom sur la différence entre un fit linéaire de la courbe (entre 4 K et 60 K) et la mesure.

On se souvient que ces grandes variations de la constante diélectriques étaient observées avec le champ électrique appliqué selon l'axe $\vec{c}$ (lame Z du monocristal), alors que sur la lame Y, il n'y en avait pas.

Sur $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ il semblerait que ces phénomènes ne soient pas présents, ou trop faibles par rapport à BNFS pour être observés sur poudre (où toutes les orientations contribuent, une orientation particulière pouvant être masquée par les autres si elle est suffisamment faible). Il serait évidemment intéressant d'effectuer des mesures d'anisotropie de ces propriétés, comme nous avons pu le faire pour BNFS, malheureusement le monocristal de cette composition n'a pas pu être synthétisé.

L'autre information cruciale procurée par ces mesures est la présence du même type de rupture de pente que celui observé sur BNFS. Mais ici, la température de cet accident est de 28 K, et l'accident est moins visible que sur la lame Y de BNFS. Mais rappelons-nous que sur poudre de BNFS, on n'observait pas cet accident, trop faible et noyé par les contributions des autres orientations (absentes pour $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$).

D'un côté, cette température est effectivement supérieure à celle de BNFS (24 K), comme attendu dans le cas où celle-ci serait bien liée à la transition magnétique, mais d'un autre côté, elle est malgré tout assez inférieure à la température mesurée de cette mise en ordre magnétique (35 K). S'il y a véritablement un couplage magnéto-électrique, il doit probablement être moins fort dans ce composé que dans BNFS.

Caractérisation du composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$

Nous avons traité le cas d'un composé présentant une température de transition magnétique différente, voyons maintenant le cas d'un composé à la formule différente mais à la même température de transition magnétique : $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$. L'avantage supplémentaire de cette langasite étant d'avoir été synthétisée sous forme de monocristal. Même si les mesures sur les différentes lames n'ont pas encore été réalisées, elles ne sauraient tarder et font partie des perspectives proches. En attendant, l'échantillon étant disponible sous forme de poudres, nous avons réalisé le même type de condensateur que précédemment (poudre frittée à 1100°C) pour examiner ses propriétés diélectriques.

Le résultat, présenté sur la figure G.7, est en fait assez similaire à celui de BNFS. En effet, cette fois on retrouve bien les larges variations de la constante diélectrique centrées sur 135 K et 35 K. Même si la deuxième

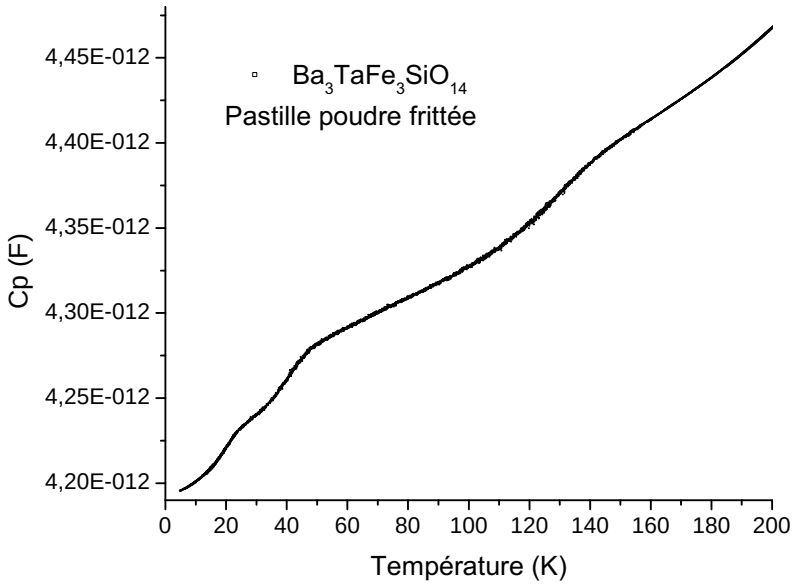


FIG. G.7: Évolution thermique de la capacité électrique proportionnelle à la constante diélectrique du composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ polycristallin. On observe des variations franches autour de 135 K, 35 K et 24 K.

température est un peu différente de celle observée sur BNFS, elles restent assez proches et compatibles. On remarque aussi la transition à 24 K qui pourrait être liée à un effet de la transition magnétique sur les propriétés diélectriques. Paradoxalement, si cette observation conforte la possibilité d'un effet magnéto-électrique, cela n'en reste pas moins une différence avec le signal de BNFS sous forme de poudres, où l'on ne voyait pas cet accident, visible uniquement sur monocristal (lame Y). Cela indique que l'effet de cette transition par rapport aux signatures apparaissant à plus haute température est dans le cas de cette langasite $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ relativement plus important que pour BNFS. L'intérêt de l'étude du monocristal n'en est qu'accru, ainsi que celui envers une étude sous champ magnétique.

G.1.3 Mesure de chaleur spécifique

Nous avons vu que pour certaines langasites (à l'antimoine), la température de transition magnétique était modifiée, et que d'autre part, dans le cadre des mesures de constantes diélectriques, plusieurs nouvelles températures, ou des températures inattendues, étaient apparues. Il est dès lors plus ardu d'attribuer ces températures à des transitions ou non, et si oui, de quelles natures. Un moyen de résoudre ce problème, ou d'en poser de nouveaux, peut venir de la mesure de chaleur spécifique. Nous avons eu l'opportunité de réaliser ce type de mesure sur de la poudre de $Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$, au CEA Grenoble, toujours avec l'aide de Frédéric Bourdarot.

Le résultat paraît sans équivoque : il n'y a qu'une seule transition dans ce composé (voir figure G.8). La température de celle-ci est de 32 K, soit un peu inférieure à celle de la transition magnétique (34 K), ce qui on l'a déjà vu n'est pas étonnant pour une transition du premier ordre (Heller, 1967), et encore un peu supérieure à celle observée lors des mesures de constantes diélectriques (28 K), mais qui concernait le composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, donc avec du silicium, et non du germanium. Jusqu'à présent, la substitution du silicium par du germanium n'a pas engendré de modifications des propriétés physiques mesurées. On peut donc supposer (ce n'est qu'une hypothèse) que c'est toujours vrai pour les propriétés n'ayant pu être caractérisées pour les deux composés.

L'absence de pic à 28 K indique qu'il n'y a pas de transition à cette température. L'effet mesuré sur la constante

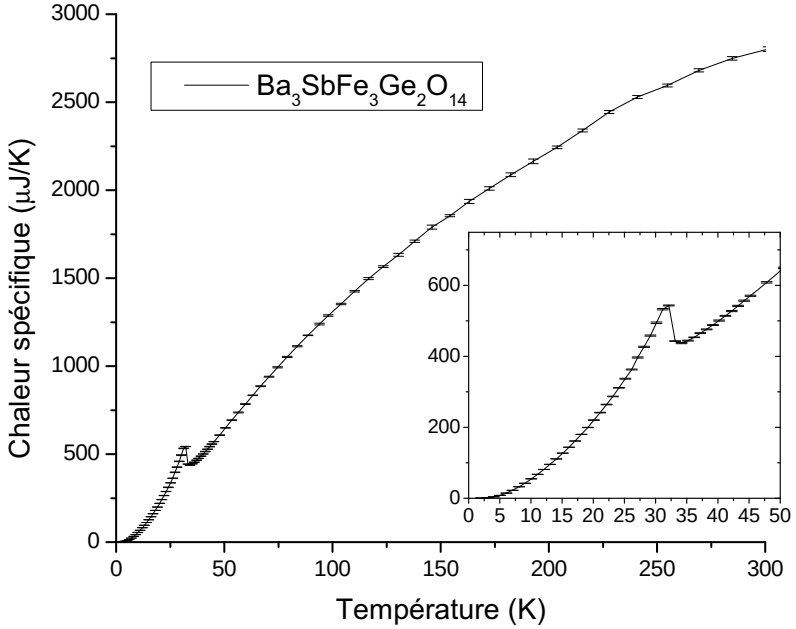


FIG. G.8: Chaleur spécifique du composé $Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$, avec en insert un zoom sur la transition à ≈32 K.

diélectrique ne peut pas être associé à un effet de magnétostriction, celui-ci devant avoir lieu à la transition magnétique. On assiste peut-être à la signature d'une transition paraélectrique-ferro/antiferroélectrique concomitante à la transition magnétique. Une telle différence de température entre les deux types de mesure a déjà été observée dans d'autres composés multiferroïques et n'est donc pas finalement si choquante.

G.2 Caractérisations structurales

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux propriétés macroscopiques de nos langasites au fer, mais il est évidemment indispensable de sonder les propiétés microscopiques pour confirmer, justifier nos discussions précédentes.

Notamment, nous avons basiquement créé deux groupes de langasites à partir des températures de transition magnétique, mais il serait judicieux d'examiner plus en profondeur les différentes (ou pas) structures magnétiques afin d'affiner nos critères de comparaison.

Puis une analyse plus poussée des structures cristallographiques peut aussi être précieuse pour expliquer les différences plus subtiles dans les propriétés magnétiques, ainsi qu'une information opportune pour sonder les abaissements de symétrie susceptibles de faire apparaître une polarisation électrique spontanée.

G.2.1 Structures magnétiques

La structure magnétique de nos composés a été déterminée grâce à la diffraction des neutrons sur poudres. Étant donné que nous connaissons déjà la structure magnétique de BNFS, on pourra supposer que les structures des composés substitués seront relativement proches, la diffraction sur poudre se révélant alors suffisante pour déterminer les différences avec le composé de référence. Les expériences ont été réalisées à l'ILL, sur l'instrument D1B avec l'aide d'Olivier Isnard. Les échantillons concernés étaient des poudres de $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, $Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$ et $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Des acquisitions longues de 18 scans de 10 minutes ont été effectuées respectivement à 1.8 et 40 K, 1.8 et 40 K, et 1.8 et 37.5 K, afin de pouvoir affiner précisément la structure nucléaire, puis magnétique. Nous avons aussi mesuré les diffractogrammes pendant une rampe en température de 0.35 K/min entre 1.8 et 300 K, afin de pouvoir observer l'évolution thermique des paramètres affinés.

TAB. G.2: Paramètres structuraux et magnétiques obtenus par affinements des diagrammes de diffraction sur poudre mesurés sur l'instrument D1B à 1.8 K, pour différentes langasites au fer.

Langasite	Paramètres de maille a et c (Å)	m (μ_B)	B_{mag}	vecteur de propagation (0,0,k_z)	Qualité de l'affinement
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	8.5023(6) *5.2133(7)*	4.04(5)	3.9(9)	0.1429(2)	R_{Bragg} = 0.7 R_{mag} = 5.8 χ^2 = 28.0
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	8.2966(7) *5.155(1)*	3.87(9)	5(2)	0.1398(3)	R_{Bragg} = 0.9 R_{mag} = 9.2 χ^2 = 35.5
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	8.5048(6) *5.2449(4)*	4.26(3)	2.1(4)	0.1957(1)	R_{Bragg} = 1.2 R_{mag} = 4.8 χ^2 = 44.3
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	8.2896(8) *5.140(1)*	4.31(5)	4.6(7)	0.1769(2)	R_{Bragg} = 1.8 R_{mag} = 14.2 χ^2 = 20.3

Sans surprise, la structure magnétique affinée de tous les composés est pratiquement identique à celle déjà décrite pour BNFS (Marty *et al.*, 2008). Il s'agit donc de moments magnétiques dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, orientés à 120° les uns des autres au sein d'un triangle, et identiques sur chaque triangle. Le long de l'axe $\vec{c}$, on retrouve

la modulation de l'orientation des moments, qui forment une hélice dont la période est différente pour chaque composé.

On touche là à la principale différence entre ces langasites au fer : le vecteur de propagation est différent pour chacun des composés. C'est un résultat qui n'est pas surprenant, comme nous avons montré que la valeur ≈1/7 dans le cas de BNFS était une coincidence due aux rapports entre les différentes interactions d'échange $J_{3,4,5}$, et non pas une valeur particulière représentative d'une structure commensurable. Les variations thermiques des paramètres structuraux et magnétiques des composés sondés n'apportent pas grand chose, les comportements en fonction de la température étant très similaires à ceux de BNFS.

Le tableau G.2 regroupe les principaux paramètres des structures nucléaires et magnétiques affinés à 1.8 K. On retrouve la distinction langasites au niobium/antimoine au niveau des valeurs des vecteurs de propagation. En effet, ces dernières sont plus grandes pour les composés à l'antimoine qu'au niobium, comme les T_N. Mais autant les T_N semblent déterminées par la plus forte des interactions inter-plans (J_3 ou J_5), ici cette interaction seule ne suffit pas à expliquer ces différences. En effet, En l'absence des deux autres interactions, quelle que soit la valeur de J_5 (prenons par exemple une structure cristallographique gauche), on devrait trouver une valeur du vecteur de propagation égale à 1.666 = $\frac{1}{6}$ (raisonnement géométrique simple[3] confirmé par les calculs de champ moyen). C'est en fait l'introduction de $J_{3,4}$ qui fait qu'on va s'éloigner de cette valeur particulière (ici aussi confirmé par les calculs de champ moyen) et c'est donc certainement le subtil rapport entre J_5 et $J_{3,4}$ qui doit pouvoir expliquer pourquoi on s'en éloigne dans un sens ou dans l'autre.

On remarque aussi que les moments magnétiques sont plus grands pour les composés à l'antimoine. On a déjà évoqué pour BNFS l'hypothèse d'un fort effet de covalence entre Fe^{3+} et O^{2-} dont résulte un transfert de spin. Il semblerait que dans les composés au niobium, cet effet soit encore plus fort.

On aurait pu penser que la taille de la maille jouait on rôle sur la force des interactions d'échange (en diminuant notamment les distances Fe-O). Or c'est principalement la nature du cation dans le cube de Thomson A qui définit la taille de la maille (ici Ba^{2+} ou Sr^{2+}), ce qui est confirmé par les affinements, et ceci n'a pas d'influence visible sur la T_N des composés. Ce n'est pas en première approximation un paramètre à prendre en compte dans le cadre d'une corrélation structure-propriétés dans ces langasites.

Comme évoqué précédemment, la substitution de Nb^{5+} par Sb^{5+} est la seule à modifier la structure électronique du composé, et c'est aussi celle qui induit les modifications des interactions d'échange en première approximation (que ce soient les θ donc J_1 d'après G.1, ou les T_N et k_z donc $J_{3,4,5}$ et leurs rapports respectifs d'après G.2). Il semblerait donc que ce soit la structure électronique, notamment du site octaédrique B (via des changements structuraux ?) qui ait des répercutions sur les forces des différentes interactions d'échange.

La différence supplémentaire au niveau de la valeur du vecteur de propagation (au sein des composés au niobium, ou à l'antimoine) pourrait provenir de subtils changements structuraux dûs aux autres cations, dont les substitutions modifieraient les positions atomiques et donc les chemins d'échange. Ainsi la taille de la maille doit certainement avoir une influence (même si elle est du deuxième ordre par rapport aux substitutions Nb/Sb) sur ces chemins d'échange (via les distances entre atomes où les angles concernés) et cette taille varie fortement avec les substitutions sur le site cristallographique A où se trouvent les atomes de Ba ou Sr. Et on remarque précisément que les composés au Sr ont leur vecteur de propagation plus faible que ceux au Ba. Il reste à le vérifier en examinant plus précisément les chemins d'échange.

Une analyse plus fine des paramètres structuraux paraît donc nécessaire, que ce soit pour confirmer l'hypothèse de l'origine électronique du changement de température de la transition magnétique (grâce à des paramètres structuraux pouvant être liés aux propriétés électroniques, comme le facteur de Debye-Waller B_{iso} traduisant entre autre l'étalement du nuage électronique), ou pour justifier la variation du vecteur de propagation en fonction de la géométrie précise des chemins d'échange. Pour cela, la diffraction des rayons X permet d'obtenir des résolutions

[3] Entre deux atomes liés par une interaction d'échange J_5, le déphasage est de 120° + $\frac{2\pi}{k_z}$. Si l'on a que J_5, les deux moments doivent être en opposistion de phase à 180°, soit $k_z = \frac{1}{6}$.

spatiales bien meilleures qu'aux neutrons.

G.2.2 Structures cristallographiques

Le facteur de diffusion étant proportionnel au nombre atomique, on perd en précision sur l'affinement des positions des atomes d'oxygène, légers, lors de la diffraction des rayons X, par rapport à la diffraction des neutrons. Par contre on a une meilleure résolution instrumentale que sur D1B. Il est donc justifié d'examiner les affinements des données de diffraction des rayons X pour établir un diagnostic sur l'origine des propriétés observées, même si elles ne sont accessibles qu'à température ambiante avec nos diffractomètres de laboratoire, et pas sensibles au magnétisme.

Diffraction à température ambiante

Jusqu'à présent, l'analyse des résultats des affinements n'a révélé aucune corrélation tangible sur laquelle nous pourrions nous appuyer pour étayer l'hypothèse de la relation structure-propriétés. Voyons maintenant plus en détails les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X (Marty *et al.*, 2008). Le tableau G.3 propose les paramètres structuraux obtenus par affinement de Rietveld de l'ensemble des langasites au fer synthétisées. Les diffractogrammes ont été acquis dans les mêmes conditions pour tous les composés, sur le diffractomètre D8 à haute résolution du Département.

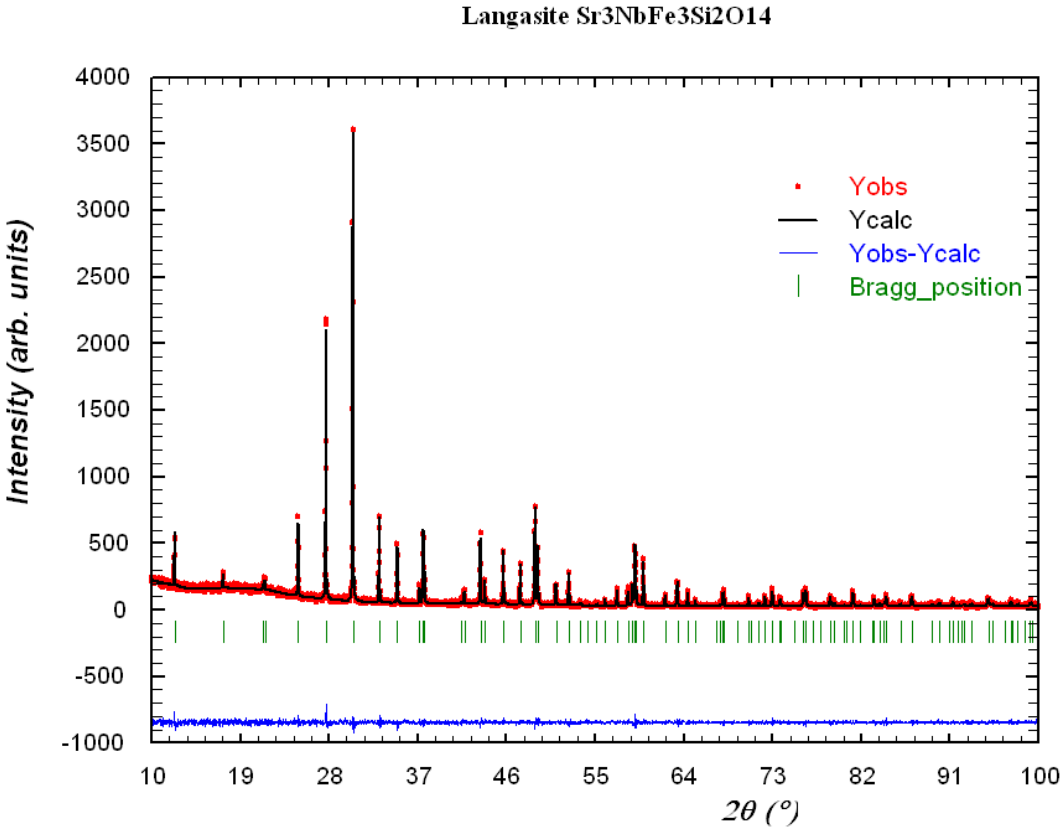


FIG. G.9: Affinement de structure de la langasite $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$ à température ambiante, à partir des données de diffraction du diffractomètre de laboratoire haute résolution D8 (R_{Bragg} = 3.2 ; χ^2 = 1.6).

TAB. G.3: Paramètres structuraux obtenus par affinements des diagrammes de diffraction sur poudre mesurés sur le diffractomètre de laboratoire D8 à à température ambiante, pour différentes langasites au fer.

Langasite $A_3BFe_3D_2O_{14}$	Paramètres de maille a et *c* (Å)	B_{isoA}	B_{isoB}	B_{isoFe}	B_{isoD}	B_{isoO}	Qualité de l'affinement
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	8.5226679(7) *5.235286(1)*	1.04(1)	0.9(1)	0.9(1)	0.4(3)	1.4 (3)	R_{Bragg} = 3.2 χ^2 = 1.5
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	8.607270(1) *5.268619(2)*	0.94(6)	1.3(2)	0.8(2)	1.1(2)	2.9(6)	R_{Bragg} = 6.1 χ^2 = 2.5
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	8.523110(1) *5.235444(2)*	1.0(1)	1.2(2)	0.8(2)		3.3(8)	R_{Bragg} = 13.5 χ^2 = 2.2
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	8.6166077(6) *5.261790(1)*	0.80(6)	1.8(1)	0.3(1)	0.9(2)	1.1(4)	R_{Bragg} = 6.0 χ^2 = 3.9
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	8.2562742(9) *5.130618(2)*	0.92(8)	1.2(1)	1.1(1)	0.6(3)	1.4(3)	R_{Bragg} = 3.2 χ^2 = 1.6
$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$	8.2776604(7) *5.128319(2)*	0.9(1)	1.0(1)	1.0(1)	0.8(4)	1.3(4)	R_{Bragg} = 4.3 χ^2 = 2.0
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	8.5085287(5) *5.250245(1)*	1.05(5)	0.8(1)	1.0(1)	0.8(3)	0.7(3)	R_{Bragg} = 3.1 χ^2 = 2.8
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	8.6173887(6) *5.270807(1)*	1.06(7)	1.0(1)	0.8(2)	0.9(2)	0.9(4)	R_{Bragg} = 3.9 χ^2 = 3.2
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	8.288797(1) *5.144456(2)*	1.17(9)	0.7(1)	1.0(1)	1.0(4)	1.0(4)	R_{Bragg} = 5.8 χ^2 = 2.1
$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$	8.111805(1) *5.056975(2)*	1.5(2)	0.9(1)	1.0(1)	0.6(3)	1.0(2)	R_{Bragg} = 5.7 χ^2 = 2.0

Encore une fois, on remarque que les paramètres de maille ne sont pas liés aux deux ensembles de langasites (langasites à l'antimoine à transition magnétique à ≈35 K, et langasites sans antimoine à transition à ≈26 K). Par contre, les B_{iso} des différents éléments suggèrent éventuellement une corrélation (les erreurs associées aux différentes valeurs ne permettent pas d'en être certain), en particulier ceux de l'oxygène.Les B_{iso} des autres sites restent relativement constants en fonction des composés, y compris pour le fer. Pour l'oxygène, malgré des incertitudes assez élevées, il semblerait que les B_{iso} soient plus grands dans le cas des composés sans antimoine. Cela suggèrerait une densité électronique plus délocalisée, et une probabilité plus grande d'un fort effet de covalence, en particulier avec le fer, augmentant ainsi le transfert de spin (Rakhecha & Murthy, 1978). Ceci expliquerait la valeur réduite du moment magnétique pour les composés concernés (voir tableau G.2).

Nous avons aussi essayé, d'après les paramètres structuraux obtenus par les affinements, notamment les positions atomiques (voir tableau G.4), de remonter directement à la géométrie des chemins d'échange. En particulier, nous nous sommes interessés à celui considéré comme le principal, car le plus direct et le plus court, J_5 dans le cas d'une structure cristallographique gauche. Toutes les interactions n'ont pu être traitées de la même façon, les chemins d'échange associés étant multiples et plus complexes que dans le cas de J_5. Toutes les distances et angles impliqués dans le chemin d'échange inter-plan J_5 sont integrés dans le tableau G.5. J_5 seul donnerait un vecteur de propagation commensurable égal à $\frac{1}{6}$, mais étant l'interaction inter-plan la plus forte, on suppose qu'une variation de celle-ci se répercuterait d'autant plus sur le rapport avec les autres interactions $J_{3,4}$.

TAB. G.4: Positions atomiques obtenues par affinements des diagrammes de diffraction sur poudre mesurés sur le diffractomètre de laboratoire D8 à à température ambiante, pour différentes langasites au fer.

Langasite $A_3BFe_3D_2O_{14}$	X_A	X_C	Z_D	Z_{O1}	X_{O2} X_{O3}	Y_{O2} Y_{O3}	Z_{O2} Z_{O3}
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	0.4339(2)	0.7513(6)	0.459(3)	0.774(6)	0.477(3) *0.209(2)*	0.300(2) *0.098(2)*	0.649(3) *0.236(3)*
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	0.4295(3)	0.7585(10)	0.482(4)	0.758(15)	0.469(4) *0.207(3)*	0.298(4) *0.097(2)*	0.676(5) *0.237(7)*
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	0.4339(4)	0.750(1)	0.455(5)	0.79(1)	0.476(6) *0.217(4)*	0.297(5) *0.098(4)*	0.646(7) *0.224(7)*
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	0.4296(3)	0.7545(8)	0.482(3)	0.819(7)	0.465(3) *0.218(2)*	0.294(3) *0.105(2)*	0.648(4) *0.243(4)*
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	0.4334(4)	0.7551(7)	0.462(4)	0.791(7)	0.480(3) *0.221(2)*	0.314(2) *0.084(2)*	0.665(3) *0.234(4)*
$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$	0.4330(4)	0.7533(8)	0.464(5)	0.781(8)	0.472(3) *0.224(2)*	0.307(3) *0.087(2)*	0.670(4) *0.230(4)*
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	0.4377(2)	0.7527(6)	0.480(5)	0.789(6)	0.477(3) *0.220(2)*	0.300(2) *0.099(2)*	0.639(3) *0.223(3)*
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	0.4322(3)	0.7570(8)	0.488(4)	0.813(8)	0.460(3) *0.216(2)*	0.388(3) *0.095(2)*	0.657(4) *0.240(4)*
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	0.4352(4)	0.7524(8)	0.463(5)	0.782(8)	0.478(3) *0.228(2)*	0.309(3) *0.094(2)*	0.667(4) *0.224(4)*
$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$	0.4367(7)	0.7516(6)	0.445(2)	0.765(6)	0.480(3) *0.221(2)*	0.324(2) *0.080(2)*	0.683(4) *0.234(3)*

En comparant les composés avec et sans antimoine, on n'observe pas de corrélation franche avec les paramètres de ce tableau, notamment ceux mesurés sur D1B (en gris fonçé pour les composés au vecteur de propagation $\approx \frac{1}{5}$ et T_N = 35 K et en gris clair pour $k_z \approx \frac{1}{7}$ et T_N = 26 K). Par contre, en supposant que l'influence de la géométrie des chemins d'échange est plutôt de l'ordre de la perturbation, on peut imaginer une corrélation entre ce dernier et la taille de la maille (déjà évoquée lors de la discussion sur les résultats du tableau G.2). On a vu (mais sur quatre exemples seulement) que la valeur du vecteur de propagation était plus faible pour les composés au Sr qu'au Ba. L'influence principale de cette substitution est visible sur la taille de la maille, et celle-ci doit modifier les paramètres du chemin d'échange.

C'est effectivement ce que nous montre le tableau G.5, où les distance O-O sont réduites lors de la substitution Ba par Sr, puis Sr par Ca (qui s'accompagnent d'une diminution de la taille de la maille). À priori, ceci aurait plutôt tendance à augmenter l'interaction d'échange J_5. À l'inverse, les angles du chemin d'échange Fe-O-O diminuent avec la taille de la maille, et donc s'éloignent des 180° du super échange donnant lieu aux interactions antiferromagnétiques les plus fortes (Goodenough, 1963). Cet effet-là aurait donc plutôt tendance à diminuer la force de l'interaction J_5. Il est difficile intuitivement de pouvoir corréler la force de l'interaction J_5 à la valeur du vecteur de propagation, celle-ci dépendant des rapports entre les trois interactions inter-plans. Les calculs de

TAB. G.5: Distances et angles impliqués dans le chemin d'échange inter-plan prépondérant J_5.

Langasite	Distance Fe-O3 (Å)	Distance O3-O3 (Å)	Angle Fe-O3-O3 (°)
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	1.800(14)	2.863(22)	167.13(91)
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	1.787(30)	2.886(48)	166.97(165)
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	1.866(32)	2.756(49)	167.12(187)
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	1.750(19)	2.999(30)	166.34(119)
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.862(14)	2.759(22)	166.68(90)
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	1.806(18)	2.900(28)	163.92(102)
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	1.845(17)	2.685(27)	160.14(99)
$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$	1.858(17)	2.668(27)	161.24(100)
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.859(17)	2.671(27)	163.48(100)
$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.850(13)	2.620(21)	158.64(88)

champ moyen ne donnent pas non plus une solution évidente, la variation de la valeur du vecteur de propagation en fonction de J_5 dépendant des valeurs de J_4 et J_3. Évidemment, afin de pouvoir établir la corrélation recherchée, il faudrait également effectuer ce travail sur les autres chemins d'échange responsables de J_4 et J_5. Mais phénoménologiquement, il est possible que l'un des deux paramètres (distance O-O ou angle Fe-O-O) soit lié au vecteur de propagation, cela nous donne en tout cas une piste à explorer.

TAB. G.6: Distances et angles impliqués dans le chemin d'échange intra-plan intra-triangle prépondérant J_1.

Langasite	Distance Fe-O3 (Å)	Distance O3-Fe (Å)	Angle Fe-O-Fe (°)
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	1.800(14)	2.924(15)	99.2(7)
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$	1.787(30)	2.897(22)	99(1)
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	1.866(32)	2.97(3)	97(1)
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$	1.750(19)	2.967(31)	98.6(9)
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.862(14)	2.954(14)	95.4(6)
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	1.806(18)	2.899(16)	98.2(8)
$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$	1.845(17)	2.759(16)	97.0(7)
$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$	1.858(17)	2.804(16)	95.6(7)
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.859(17)	2.873(16)	95.0(7)
$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$	1.850(13)	2.710(14)	98.1(6)

On note aussi d'après le tableau l'influence de la substitution du Si par Ge, qui a pour effet de diminuer la distance Fe-O, mais n'ayant pas encore eu l'occasion de déterminer la structure magnétique de composés au Ge, on ne peut pas établir de relation avec le vecteur de propagation.

Le même type d'analyse a été réalisée sur le chemin d'échange intra-triangle J_1, le seul chemin à être de l'ordre du super-échange, et censé être celui aboutissant à l'interaction la plus forte parmi toutes les interactions consi-

dérées. C'est cette interaction notamment qui est responsable de l'ordre de grandeur du θ mesuré. Les distances entre atomes de fer et d'oxygène ainsi que l'angle associé sont reportés pour tous les composés affinés dans le tableau G.6.

Encore une fois, aucune correlation évidente entre ces propiétés et les θ (sont surlignés en gris clair les composés à fort θ et gris foncé les composés à faible θ) ne ressort à l'examen du tableau. On aurait pu par exemple attendre une diminution des distances inter-atomiques pour les composés où l'échange J_1 est plus fort, ou une augmentation de l'angle, pour se rapprocher des 180° du super-échange parfait. Ce n'est visiblement pas le cas ici.

TAB. G.7: Distances inter-atomiques dans les polyèdres de coordination des différents cations des langasites au fer. Les distances sont en Å.

Cube de Thomson A	Octaèdre B	Tétraèdre C	Tétraèdre D
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.788(13) d_{Ba-O2} = 2.716(19) d'_{Ba-O2} = 3.018(13) d_{Ba-O3} = 2.738(20)	d_{Nb-O3} = 1.977(15)	d_{Fe-O2} = 1.933(15) d_{Fe-O3} = 1.800(14)	d_{Si-O1} = 1.649(35) d_{Si-O2} = 1.598(17)
$Ba_3NbFe_3Ge_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.853(23) d_{Ba-O2} = 2.670(27) d'_{Ba-O2} = 2.956(34) d_{Ba-O3} = 2.743(18)	d_{Nb-O3} = 1.986(29)	d_{Fe-O2} = 1.992(25) d_{Fe-O3} = 1.787(31)	d_{Ge-O1} = 1.459(57) d_{Ge-O2} = 1.781(25)
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.753(4) d_{Ba-O2} = 2.742(34) d'_{Ba-O2} = 3.013(43) d_{Ba-O3} = 2.652(18)	d_{Ta-O3} = 1.987(32)	d_{Fe-O2} = 1.912(31) d_{Fe-O3} = 1.866(32)	d_{Si-O1} = 1.754(28) d_{Si-O2} = 1.593(31)
$Ba_3TaFe_3Ge_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.731(15) d_{Ba-O2} = 2.781(21) d'_{Ba-O2} = 3.035(25) d_{Ba-O3} = 2.725(13)	d_{Ta-O3} = 2.069(23)	d_{Fe-O2} = 1.886(19) d_{Fe-O3} = 1.75(2)	d_{Ge-O1} = 1.773(45) d_{Ge-O2} = 1.739(19)
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.746(13) d_{Ba-O2} = 2.736(14) d'_{Ba-O2} = 3.058(18) d_{Ba-O3} = 2.659(8)	d_{Sb-O3} = 2.002(15)	d_{Fe-O2} = 1.925(25) d_{Fe-O3} = 1.862(14)	d_{Si-O1} = 1622(41) d_{Si-O2} = 1.610(27)
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$			
d_{Ba-O1} = 2.739(15) d_{Ba-O2} = 2.776(21) d'_{Ba-O2} = 2.982(26) d_{Ba-O3} = 2.696(11)	d_{Sb-O3} = 2.052(18)	d_{Fe-O2} = 1.899(18) d_{Fe-O3} = 1.806(18)	d_{Ge-O1} = 1.713(47) d_{Ge-O2} = 1.792(20)

Enfin, l'ensemble des distances inter-atomiques pour les polyèdres de coordination des différents cations est reporté dans les tableaux G.7 et G.8.

TAB. G.8: Distances inter-atomiques dans les polyèdres de coordination des différents cations des langasites au fer. Les distances sont en Å.

Cube de Thomson A	Octaèdre B	Tétraèdre C	Tétraèdre D
	$Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$		
d_{Sr-O1} = 2.670(14) d_{Sr-O2} = 2.515(14) d'_{Sr-O2} = 2.971(18) d_{Sr-O3} = 2.493(11)	 d_{Nb-O3} = 1.997(17)	 d_{Fe-O2} = 1.924(15) d_{Fe-O3} = 1.845(17)	d_{Si-O1} = 1.688(41) d_{Si-O2} = 1.606(16)
	$Sr_3TaFe_3Si_2O_{14}$		
d_{Sr-O1} = 2.698(17) d_{Sr-O2} = 2.534(20) d'_{Sr-O2} = 2.934(25) d_{Sr-O3} = 2.480(11)	 d_{Ta-O3} = 2.003(17)	 d_{Fe-O2} = 1.886(19) d_{Fe-O3} = 1.858(17)	d_{Si-O1} = 1.626(48) d_{Si-O2} = 1.662(19)
	$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$		
d_{Sr-O1} = 2.696(17) d_{Sr-O2} = 2.534(20) d'_{Sr-O2} = 2.952(25) d_{Sr-O3} = 2.495(10)	 d_{Sb-O3} = 2.009(17)	 d_{Fe-O2} = 1.916(19) d_{Fe-O3} = 1.859(17)	d_{Si-O1} = 1.641(49) d_{Si-O2} = 1.618(19)
	$Ca_3SbFe_3Si_2O_{14}$		
d_{Ca-O1} = 2.692(13) d_{Ca-O2} = 2.388(17) d'_{Ca-O2} = 2.920(19) d_{Ca-O3} = 2.385(10)	 d_{Sb-O3} = 1.968(15)	 d_{Fe-O2} = 1.900(16) d_{Fe-O3} = 1.850(13)	d_{Si-O1} = 1.618(32) d_{Si-O2} = 1.613(14)

Diffraction haute résolution à basse température

Dans le cadre de l'étude multiferroïque de BNFS, nous avons pu profiter de quatre jours de temps de faisceau à l'ESRF, sur la ligne ID31, afin d'effectuer des mesures de diffraction à haute résolution et à basse température pour examiner un éventuel abaissement de symétrie accompagnant la transition magnétique, et pouvant autoriser l'apparition d'une polarisation électrique spontanée.

Nous avons aussi eu le temps de passer un échantillon supplémentaire, $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$. Si cela s'avère insuffisant pour pouvoir établir des corrélations structure-propriétés comme nous l'avons tenté au-dessus (il n'y a que deux composés à comparer), en revanche cela permet comme dans le cas de BNFS d'étudier les éventuelles modifications structurales observées lors de la mise en ordre magnétique.

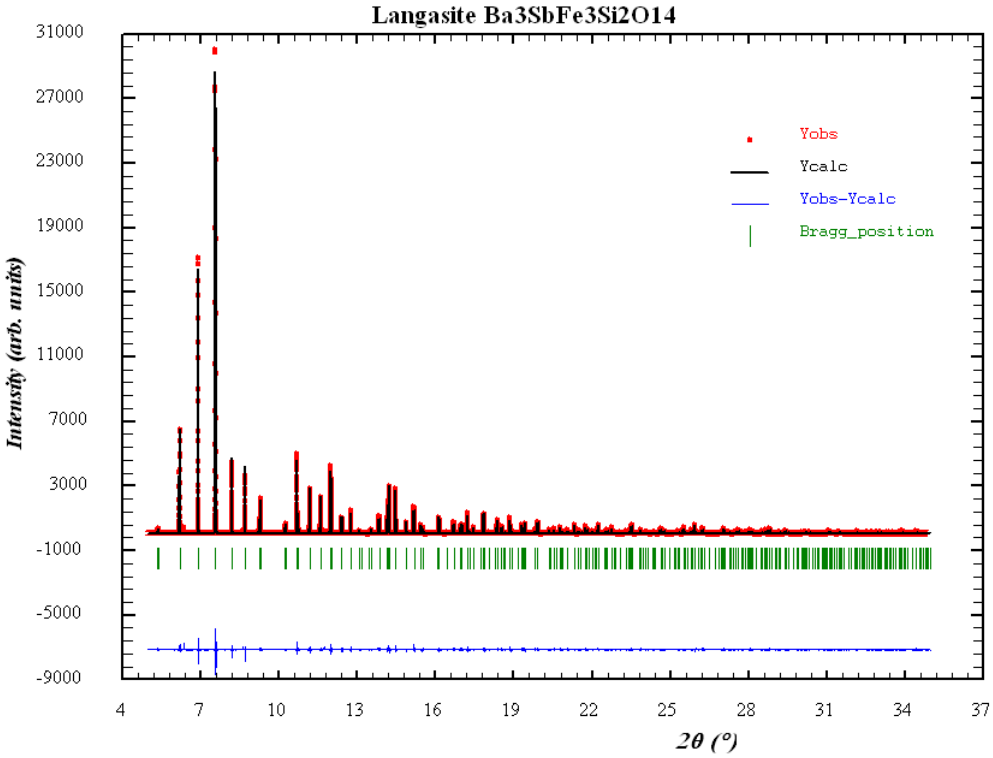


FIG. G.10: Affinement de structure de la langasite $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ à 10 K, à partir des données de diffraction de la ligne haute résolution ID31. R_{Bragg} = 2.35 ; χ^2 = 0.95

Les conditions expérimentales étaient les mêmes que pour BNFS : la poudre a été introduite dans un capillaire de 1 mm de diamètre, petit à petit, pour éviter les "bulles" d'air. Au total, la longueur de capillaire rempli de poudre était de 3 cm. Le tube a été scellé au chalumeau puis collé au porte-échantillon avec de la cire d'abeille. Nous avons mesuré les diagrammes de diffraction pour des températures comprises entre 10 K et 250 K en réduisant le pas autour de la transition magnétique à 35 K. L'énergie du rayonnement a été choisie à 30 keV, soit une longueur d'onde de 0.39816(2) Å. Ici aussi, avant d'affiner toutes nos données, nous avons été obligés de normaliser tous les fichiers en prenant comme référence le pic le plus intense de chaque mesure à cause des disparités observées entre les intensités mesurées entre deux diffractogrammes différents.

Concernant les spécificités de l'affinement séquentiel des données, nous invitons chaleureusement le lecteur à se rafraichir la mémoire ici F.4.4.

Dans le tableau G.9 sont notés les paramètres affinés à 10 K et 250 K afin de pouvoir observer la variation

totale de ces paramètres pendant la rampe en température.

TAB. G.9: Paramètres structuraux obtenus par affinements des diffractogrammes réalisés sur le composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ sur la ligne ID31 de l'ESRF, à 250 K ($R_{Bragg} = 2.58$; $\chi^2 = 3.6$) et *10 K* ($R_{Bragg} = 2.35$; $\chi^2 = 0.95$).

Paramètres nucléaires affinés à 250 K *10 K*					
Atome	Position de Wyckoff	X	Y	Z	B_{iso}
Ba	3e	0.43747(7) *0.43686(6)*	0	0	1.29(1) *1.000(8)*
Sb	1a	0	0	0	1.07(2) *0.92(2)*
Fe	3f	0.7527(2) *0.7523(1)*	0	1/2	1.27(3) *1.11(2)*
Si	2d	1/3	2/3	0.481(1) *0.479(1)*	1.22(7) *1.00(7)*
O1	2d	2/3	1/3	0.790(2) *0.783(2)*	1.39(8) *1.02(6)*
O2	6g	0.4739(9) *0.4742(9)*	0.2966(8) *0.2956(7)*	0.649(1) *0.647(1)*	1.39(8) *1.02(6)*
O3	6g	0.2174(7) *0.2161(7)*	0.1001(6) *0.0986(6)*	0.219(1) *0.223(1)*	1.39(8) *1.02(6)*

a = 8.5100822(0.4) Å *a = 8.5066481(0.5) Å*	c = 5.2516532(1) Å *c = 5.2475872(1) Å*	"LorSiz" = -0.192(4) *"LorSiz" = -0.205(4)*

U = 0.0071(3) *U = 0.0122(4)*	V = 0.00023(6) *V = 0.00029(8)*	W = 0 *W = 0*	X = 0.0340(9) *X = 0.035(1)*	Y = 0.00128(8) *Y = 0.00147(9)*

Les affinements sont meilleurs que pour BNFS où, on se souvient (sinon c'est là F.4.4), les formes des pics étaient complexes et non ajustables avec le modèle mathématique simple de la fonction de Voigt. Ici ce n'est pas le cas, et la forme des pics convient bien à cette fonction mathématique, ce qui rend l'affinement meilleur. Comme attendu, les principaux paramètres variant entre 10 K et 250 K sont les paramètres de maille et les B_{iso} qui augmentent, traduisant respectivement la dilatation et l'agitation thermique ayant lieu à plus haute température. Le seul autre paramètre ayant varié significativement hors des barres d'erreur est la largeur à mi-hauteur d'origine gaussienne U, qui représente notamment les contraintes au sein du matériau. Le fait que U soit plus grand à plus basse température illustre notamment que les contraintes sont plus grandes quand la maille se contracte.

Examinons maintenant plus spécialement l'évolution thermique de ces paramètres affinés qui varient : on note une variation brutale de certains paramètres à une température de l'ordre de 38 K.

Ainsi, le paramètre a, et par conséquent le volume de la maille, subissent une diminution brutale, clairement en dehors des barres d'erreur (voir figure G.11) alors que le paramètre c se met à augmenter légèrement, puis connait une discontinuité vers 25 K. Ces variations n'étaient pas observables sur les affinements séquentiels des données de diffraction neutronique sur poudres, la largeur des raies sur D1B étant 100 fois plus grande que sur ID31, le domaine accessible en Q et le nombre de points de mesure par raie étant réduits, et ce malgré des incertitudes issues des affinements pouvant laisser penser qu'on pouvait l'observer. Le paramètre U, lui aussi, diminue brusquement à

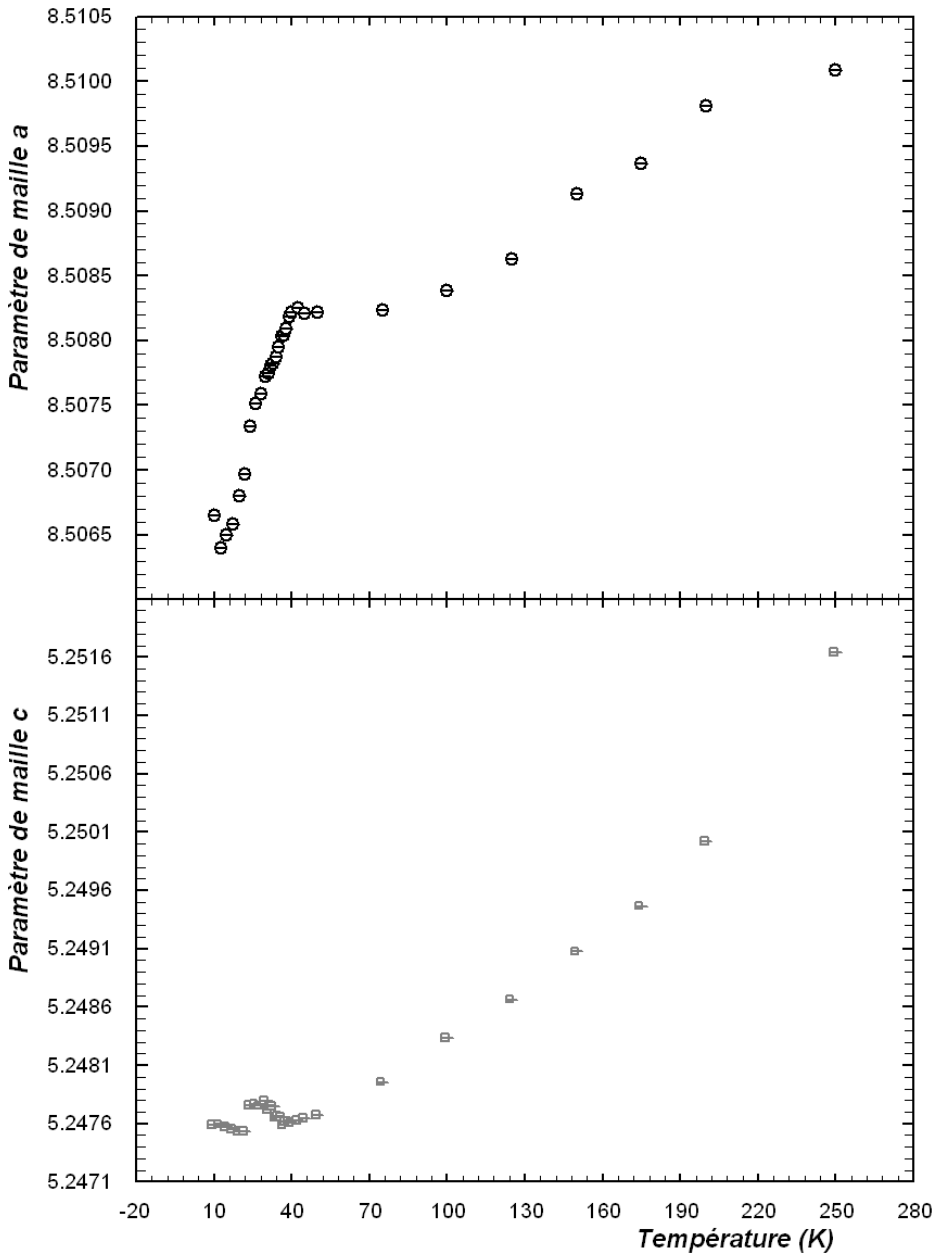


FIG. G.11: Évolution thermique des paramètres de maille a (Å, en haut) et c (Å, en bas) affinés depuis les données de diffraction sur ID31. a subit une forte variation à partir de 38 K alors que la variation de c reste monotone.

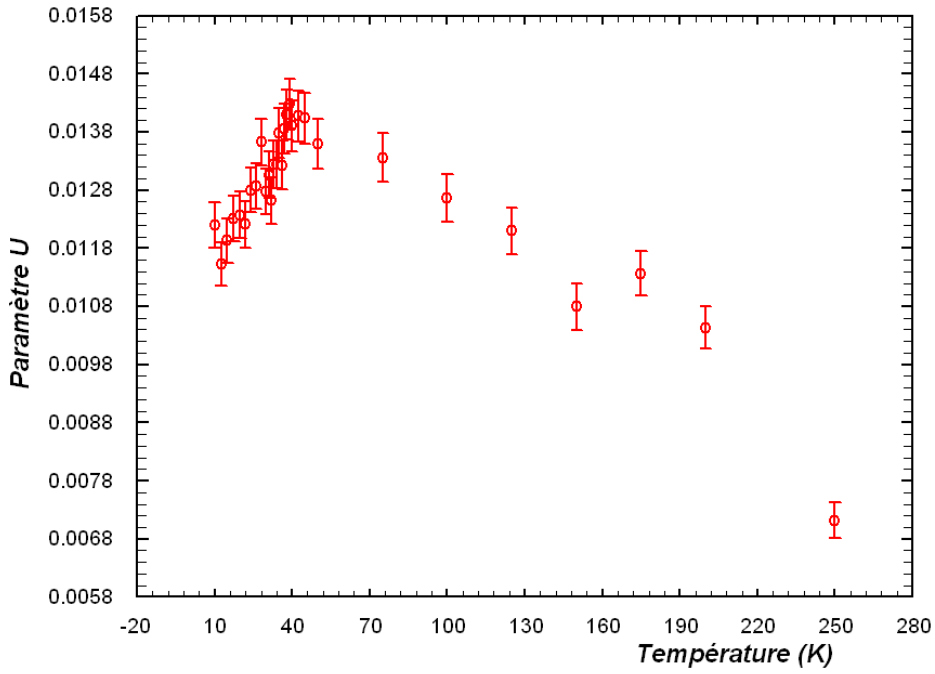


FIG. G.12: Évolution thermique du paramètre de largeur à mi-hauteur U. Ce paramètre est notamment lié aux contraintes.

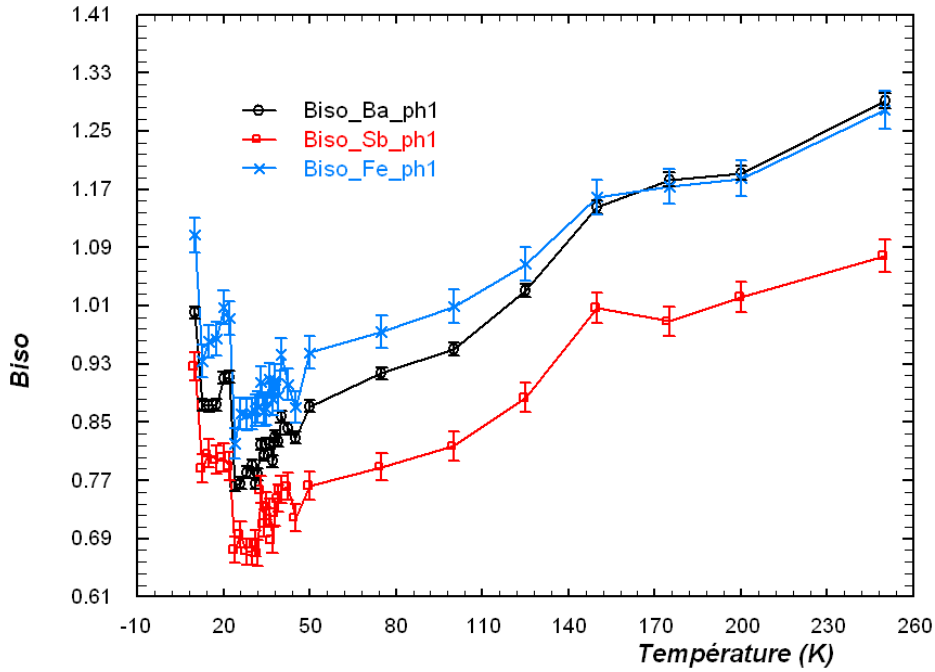


FIG. G.13: Évolution thermique des facteurs de Debye-Waller des atomes de Ba, Sb et Fe du composé $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$.

cette même température (figure G.12), alors qu'il augmentait jusqu'alors. Les autres paramètres ne présentent pas ce genre de variation dans la limite de leurs barres d'erreur.

Par contre, les B_{iso} présentent eux aussi un changement de comportement inattendu (ils augmentent), vers 25 K (comme le paramètre de maille c), ainsi que l'illustre la figure G.13. Étant donné qu'ils représentent le facteur de Debye-Waller, on s'attend à ce qu'ils diminuent avec la température, or ce n'est plus le cas à basse température. Il s'agit en fait peut-être d'un abaissement de symétrie qui engendre un léger déplacement des atomes par rapport à leurs positions spéciales dans le groupe d'espace P321. Le programme ne pouvant affiner ces nouvelles positions puisqu'étant bridé par la contrainte du groupe d'espace imposé, il essaie d'ajuster les positions via une augmentation du déplacement moyen de l'atome, c'est-à-dire une augmentation de B_{iso}.

Le paramètre U est lié aux contraintes dans le matériau. En refroidissant, les contraintes augmentent logiquement dans le matériau. La nette diminution de U en dessous de 38 K est aussi en adéquation avec une transition structurale qui s'accompagnerait d'une relaxation des contraintes due au nouvel arrangement des atomes avec une symétrie différente. Mais les déplacements atomiques associés doivent être très faibles, engendrant une polarisation électrique très faible aussi (si jamais elle est engendrée, ce qu'il reste à prouver).

Pour les observer, ainsi que pour caractériser cette transition liée au magnétisme, il faudra certainement utiliser de nouvelles techniques expérimentales, plus sensibles, comme par exemple des méthodes optiques en utilisant l'éventuel couplage optique non linéaire-magnétisme.

G.3 Conclusion

L'ensemble des langasites au fer issues des substitutions du composé BNFS présente le même type de propriétés, avec cependant certaines différences liées à leur structure cristallographique ou électronique (Marty *et al.*, 2008).

Les structures magnétiques sont similaires, mais les températures de transition et les vecteurs de propagation diffèrent sensiblement. La température de transition, déterminée par la plus forte interaction d'échange inter-plans, semble liée à la présence ou non d'antimoine sur le site octaédrique B. Cette présence semble se traduire par des densités électroniques plus délocalisées pour les oxygènes, notamment ceux participant aux liaisons Fe-O. Il en résulte un transfert de spin plus grand que dans les composés sans antimoine, ce qui explique les moments magnétiques plus faibles.

Le vecteur de propagation est avant tout sensible aux rapports des différentes interactions inter-plans qui définissent sa valeur globale, mais aussi à la taille de la maille et aux changements structuraux associés, notamment dans les chemins d'échange entre plans.

Afin de pouvoir confirmer et compléter ces premiers résultats sur les corrélations structure-propriétés magnétiques, il serait utile d'avoir accès à l'ensemble des structures magnétiques des composés substitués, et à leurs structures cristallographiques associées à basse température.

Concernant les propriétés multiferroïques, peu de mesures ont été réalisées jusqu'à présent pour les composés substitués, que ce soit au niveau des mesures diélectriques ($Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$) ou des caractérisations structurales autour de la ou les transitions ($Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$).

Cependant, on peut déjà observer que les constantes diélectriques présentent à chaque fois un accident plus ou moins proche de la température de transition magnétique. Il reste à confirmer, notamment par des mesures sous champ magnétique, que les deux effets sont liés comme pour BNFS, par exemple par un effet magnéto-électrique.

Pour aller plus loin, il faudrait aussi vérifier si dans ces composés on mesure l'apparition d'une polarisation électrique spontanée. Même si pour $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ on observe probablement un abaissement de symétrie lié à une transition structurale, la nouvelle structure cristallographique (si elle existe) n'est toujours pas déterminée à l'heure actuelle. De toute manière, la symétrie polaire de la structure magnétique laisse toujours à priori la possibilité d'apparition de cette polarisation électrique tant recherchée. Une étude exhaustive des autres composés reste donc d'actualité pour compléter cette étude, notamment en utilisant de nouvelles techniques comme le couplage magnéto-optique.

Bibliographie

GOODENOUGH, J. 1963 *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience Publishers.

HELLER, P. 1967 Experimental investigations of critical phenomena . *Reports on Progress in Physics* **30**, 731–826.

MARTY, K., SIMONET, V., BORDET, P., BALLOU, R., LEJAY, P., MARCUS, J., ZAWILSKI, B., ISNARD, O., RESSOUCHE, E., BOURDAROT, F. & BONVILLE, P. 2008 Helical magnetic order in the frustrated $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ compound with the piezoelectric langasite structure. *in preparation* .

RAKHECHA, V. C. & MURTHY, N. S. 1978 Spin-transfer due to covalency for the tetrahedral-site Fe^{3+} ions in Fe_3O_4 . *Journal of Physics C Solid State Physics* **11**, 4389–4404.

Conclusion générale

L'IDÉE à l'origine de cette thèse était de caractériser magnétiquement les langasites à réseaux magnétiques, ce qui n'avait pas été fait jusqu'alors, dans l'espoir d'observer des propiétés de couplage magnéto-électrique et peut-être découvrir de nouveaux matériaux multiferroïques.

À l'examen de la structure des langasites, nous nous sommes aperçu de la potentialité des ces matériaux dans le cadre d'une autre thématique, fortement liée au multiferroïsme, la frustration magnétique géométrique. En effet certains réseaux planaires de cations magnétiques sont formés de triangles joints par leurs sommets d'une part (réseau kagomé) et sur les noeuds d'un réseau triangulaire d'autre part. Dans le cas d'interactions antiferromagnétiques, des propriétés de frustration magnétique sont attendues.

Pour ces études, il a tout d'abord fallu synthétiser les composés qui nous intéressaient sous forme de poudres, par réaction à l'état solide, et quand c'était réalisable, sous forme de monocristaux, par la méthode de fusion de zone dans un four à image. Ainsi les composés à réseau de Terres Rares topologiquement équivalent au réseau kagomé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ et $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ ont été synthétisés respectivement sous forme de monocristaux et de poudres, afin d'étudier leurs propriétés de frustration magnétique. D'autre part, toute une série de langasites au fer a aussi été synthétisée avec succès, à partir de substitutions sur les sites cationiques non magnétiques du composé de formule $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ (Ba→Sr, Ca ; Nb→Ta, Sb ; Si→Ge).

De nouvelles compositions ont été tentées, jusque là sans succès, notamment de langasites à réseau kagomé, avec des Terres Rares plus lourdes, et de multi-réseaux couplant le réseau kagomé de Terres Rares avec le réseau triangulaire de triangles de fer.

Tous les échantillons synthétisés avec succès et ayant fait l'objet d'études physiques ont été caractérisés structuralement par affinement de Rietveld sur les données de diffraction des rayons X, afin de vérifier leurs positions atomiques, paramètres de maille, et taux d'occupation si nécessaire. L'affinement de structure est notamment un outil très puissant pour révéler les corrélations entre la structure d'un composé et ses propriétés magnétiques. Pour pouvoir déterminer ces corrélations, il faut aussi mesurer les propriétés physiques des composés caractérisés structuralement.

Concernant le réseau kagomé de Terres Rares, et tout d'abord le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$, des mesures de magnétométrie statique sur monocristal on révélé un changement d'anisotropie à 130 K. Le composé a un axe facile d'aimantation $\vec{c}$ à basse température, et un plan facile $(\vec{a}, \vec{b})$ à haute température. Cette propriété est qualitativement interprétée à partir des calculs de champ cristallin sans intercations magnétiques. Ces derniers reproduisent aussi les mesures de chaleur spécifique magnétique et notamment les pics observés à 75 K et 7 K. Ce dernier semble être associé au niveau de champ cristallin observé en diffusion inélastique des neutrons (spectromètres à temps de vol et trois-axes) à 1.5 meV, et lui aussi confirmé par les calculs de champ cristallin. La diffraction neutronique jusqu'à 2 K a confirmé l'absence de corrélations spatiales, on est donc bien dans un système de physique d'ions libres (sans interactions). Des questions restent en suspens cependant telles que les mesures d'écho de spin réalisées jusqu'à 50 mK faisant état d'un signal magnétique dynamique fluctuant très rapidement et semblant peu compatible avec la prédiction d'un état fondamental non-magnétique associé à un singulet.

La langasite à réseau kagomé $Sm_3Ga_2Al_3SiO_{14}$ a elle aussi été étudiée par magnétométrie et diffraction des neutrons, mais la proximité du multiplet fondamental avec les deux premiers niveaux excités, associée à la forte

absorption des neutrons par les noyaux de samarium, rend les interprétations difficiles. Il serait plus judicieux de se tourner vers d'autres techniques de caractérisation plus locales telles que la RMN et la μSR.

Concernant le réseau triangulaire de triangles de fer, tous les composés étudiés présentent une tansition magnétique, confirmée par les mesures de chaleur spécifique pour certains, située soit vers 26 K pour les composés sans antimoine, soit vers 35 K pour les composés avec antimoine. La structure magnétique a été déterminée pour certains des composés par diffraction neutronique sur poudre. Elle est similaire, seul le vecteur de propagation étant légèrement modifié. Il s'agit d'une structure à moments magnétiques dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, à 120° les uns des autres dans un triangle, à la configuration identique sur chaque triangle du plan, et à modulation hélicoïdale perpendiculairement au plan. Cette structure est très bien expliquée par les calculs dans le cadre du modèle de champ moyen. On notera que les hélices magnétiques proviennent de la torsion des chemins d'échange inter-plans, due à la non centro-symétrie de la structure. Des études complémentaires sur le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ (diffraction neutronique sur monocristal) ont montré la corrélation directe entre la chiralité magnétique dans les triangles et l'hélicité magnétique de la structure, comme attendu par les calculs de champ moyen. La diffraction de neutrons polarisés sur monocristal avec analyse de polarisation a elle confirmé l'aspect mono-domaine en hélicité, et donc en chiralité magnétique, du composé, attendu d'après la non centro-symétrie et l'aspect monocristallin (ie mono-chiralité structurale). Il s'agit d'un résultat tout à fait original.

La frustration magnétique intra-plan associée à la structure magnétique polaire augmentent encore l'intérêt porté envers l'étude des propriétés multiferroïques de ces composés. Des mesures diélectriques ont donc été entreprises sur $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ sous forme de poudres et de monocristal, et $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ sous forme de poudres. Les résultats montrent à chaque fois un accident dans la variation thermique de la contante diélectrique, à une température assez proche de la transition magnétique.

Les mesures sur monocristaux de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ révèlent de plus une forte anisotropie des effets mesurés, l'accident à la transition magnétique ne se retrouvant pas dans toutes les orientations. Un effet magnéto-diélectrique, qui reste à confirmer, semble avoir été mis en évidence lors de mesures sous champ magnétique. Pour l'instant les mesures de polarisation spontanée ne révèlent pas de phase ferroélectrique dans la langasite $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Là aussi, des mesures complémentaires restent nécessaires pour s'en convaincre totalement.

Au final, cette thèse aura été l'occasion de s'intéresser au caractère magnétique, inédit jusque là, de la famille des langasites, et de découvrir des propriétés inattendues, originales et prometteuses. L'étude de ces composés reste d'actualité à travers ses aspects multi-fonctionnels, que ce soit dans la continuité au niveau des études du multiferroïsme des composés envisagées par Mickaël Loire et Virginie Simonet, ou au travers de la nouvelle thématique, la magnéto-optique non linéaire, développée par Simon Joly, Patricia Segonds et Benoît Boulanger.

Résumé

CETTE thèse présente les résultats des synthèses et études structurales et physiques de Langasites à réseaux magnétiques. D'une part, concernant le composé $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ à réseau magnétique topologiquement équivalent au réseau kagomé, il a été montré par des calculs de champ cristallin que les propriétés telles que la chaleur spécifique, les niveaux d'énergie mesurés en diffusion inélastique des neutrons, et la susceptibilité magnétique (changement d'anisotropie à 130K) sont gouvernées par une physique d'ions libres sans interactions. L'origine du signal magnétique dynamique observé en echo de spin reste encore inexpliquée. L'étude de la Langasite à réseau kagomé de Sm est rendue complexe par la forte absorption des neutrons par les noyaux de samarium et à la proximité du multiplet fondamental avec les niveaux excités. D'autre part, il a été montré que les composés $A_3BFe_3D_2O_{14}$ (A=Ba,Sr,Ca ; B=Nb,Ta,Sb ; D=Si,Ge) à réseau triangulaire de triangles de cations Fe3+ s'ordonnent magnétiquement à 35K pour les composés au Sb, 26K sinon, engendrant une structure à moments magnétiques dans le plan triangulaire, orientés à 120° dans chaque triangle, et modulée hélicoïdalement dans la direction perpendiculaire. Des calculs de champ moyen ont montré que la structure cristallographique chirale entraînant une torsion des chemins d'échange implique la corrélation directe entre chiralité et hélicité magnétiques. La diffraction de neutrons polarisés sur monocristal montre en plus que la structure est magnétiquement ferrochirale et mono domaine en hélicité. Des mesures d'évolution thermique de la constante diélectrique indiquent un effet magnétoélectrique à la transition magnétique.

Abstract

THIS PhD thesis presents the results of synthesis, structural and physical studies of Langasites with magnetic arrays. On one hand, on the compound $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ (which magnetic network is topologically equivalent to a kagomé net) it was shown by crystal electric field calculations that properties such as specific heat, energy levels measured by inelastic neutron scattering, and magnetic susceptibility (change of anisotropy at 130K) are driven by single-ion physics (without interactions). The origin of the dynamical magnetic signal observed at 50mK in spin echo spectroscopy remains unclear. The study of the Sm-Langasite is more difficult due to the high neutron absorption by the nuclei of samarium and the proximity of fundamental multiplet with excited levels. On the other hand, it was shown that compounds $A_3BFe_3D_2O_{14}$ (A = Ba, Sr, Ca, B = Nb, Ta, Sb, D = Si, Ge) with triangular array of Fe3+ triangles are magnetically ordering at 35K for compounds with Sb, or 26K without Sb, with magnetic moments lying in the plane of the triangles, oriented at 120 degrees from each other in a triangle, and helically modulated perpendicular to the plane of the triangles. Mean field calculations showed that the chiral crystal structure, resulting in twisted exchange paths, involves a direct correlation between magnetic chirality and helicity. The polarized neutron diffraction on single crystal showed additionally that a single triangular chirality together with a single helicity is stabilized. Measurements of the thermal variation of the dielectric constant indicate a magnetoelectric effect at the magnetic transition.

Mots-clef

- Langasites
- Frustration magnétique
- Champ Cristallin
- Multiferroïsme
- Couplage magnéto-électrique
- Non centro-symétrie
- Torsion des chemins d'échange
- Chiralité magnétique
- Hélicité magnétique
- Mono-domaine