



HAL
open science

Synthèse et étude de composés Ga Fe O

Monica Hatnean Ciomaga Hatnean

► **To cite this version:**

Monica Hatnean Ciomaga Hatnean. Synthèse et étude de composés Ga Fe O . Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112391 . tel-00868789

HAL Id: tel-00868789

<https://theses.hal.science/tel-00868789>

Submitted on 2 Oct 2013

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

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

UNIVERSITÉ DE PARIS SUD XI

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide

Laboratoire Léon Brillouin

Thèse pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD XI

Spécialité : Chimie

présentée publiquement et soutenue par

Monica Ciomaga Hatnean

Synthèse et étude de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Thèse dirigée par Loreynne Pinsard-Gaudart et Sylvain Petit

Soutenue le 17 décembre 2012 devant la commission d'examen composée de :

Mme. Marisa Medarde
Chercheur au Paul Scherrer Institut, Villigen

Rapporteur

Mme. Nathalie Viart
Professeur à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Rapporteur

Mme. Loreynne Pinsard-Gaudart
Professeur à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Directeur de thèse

M. Sylvain Petit
Chercheur CEA au Laboratoire Léon Brillouin, Gif-sur-Yvette

Codirecteur de thèse

Mme. Pascale Foury-Leylekian
Professeur au Laboratoire de Physique des Solides, Orsay

Président de jury, Examineur

M. Bernard Malaman
Professeur au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Vandoeuvre

Examineur

A mes parents ...

Remerciements

«Les émotions sont faites pour être partagées.»

Marc Levy

*«Je suis en proie à une étrange sensation. Si ce n'est pas une indigestion,
ça doit être de la gratitude!»*

Benjamin Disraeli

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Je tiens dans un premier temps à remercier très sincèrement et chaleureusement Mme. Loreynne Pinsard-Gaudart, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Le nombre «impressionnant» de corrections qu'elle a apporté à ce mémoire de thèse (et non seulement) m'a permis de mener à bien la rédaction et a contribué à la réussite de ce travail. Je remercie également M. Sylvain Petit, co-encadrant de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse de tous les jours. Je suis très reconnaissante et très honoré d'avoir travaillé avec ces deux «maîtres» et j'espère que ce travail est finalement à la hauteur de leurs espérances.

Je voudrais remercier les membres de ma commission d'examen pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les remarques constructives qu'ils ont faites sur mon projet de thèse. J'adresse mes remerciements à Mme. Marisa Medarde et Mme. Nathalie Viart de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être rapporteurs, ainsi que Mme. Pascale Foury-Leylekian et M. Bernard Malaman pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Merci à Pascale Foury-Leylekian qui a accepté le rôle de président du jury.

Je tiens à remercier très vivement M. Patrick Berthet et M. Pierre Millet, Directeurs successifs du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat solide (ICMMO) de l'Université Paris Sud à Orsay, et Mme. Christiane Alba-Simionesco, Directeur du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay), de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir permis de mener mes travaux de thèse dans les meilleures conditions.

Je voudrais ensuite prendre un petit moment pour exprimer toute ma gratitude à quelques gens remarquables qui ont «conquis mon cœur» à jamais.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Alexandre Revcolevschi qui m'a donné l'opportunité de «nourrir» mes espoirs de conquête du monde scientifique. Je n'oublie pas qu'il est le premier à m'avoir donné une chance en France et je lui en suis reconnaissante. Un merci tout particulier au charmant M. Guy Dhalenne pour ses encouragements, sa sympathie et ses mails amusants ou «piquants» qui m'ont toujours apporté du bonheur. Je souhaite remercier tout spécialement aussi au M. Alain Cousson, pour les précieux conseils qu'il m'a donnés, pour sa bonne volonté, pour sa patience en répondant à toutes mes questions et pour les discussions infinies sur la cristallographie et non seulement. Ces remerciements ne seraient pas complets sans une

pensée pour les sourires et le bonne humeur du M. Bertrand Poumellec qui m'ont toujours remonté le moral.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à M. Ramanathan Suryanarayanan, M. Patrick Berthet, M. Nita Dragoë, Mme. Maria Theresa Fernandez-Diaz et M. Eric Ressouche. Mes remerciements s'adressent ensuite à M. Julien Robert, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa grande disponibilité et ses conseils tout au long de ces années. J'adresse aussi ma profonde reconnaissance à Mme. Claudia Pascanut-Decorse pour sa gentillesse, sa politesse et son aide tout au long de ces années. Je doit adresser toute ma sympathie et mes remerciements à M. Patrick Baroni pour ses précieux conseils, ses encouragements répétés et sa gentillesse.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres des équipes LPCES et LLB. Je pense particulièrement à M. Yvan Sidis, le plus fidèle observateur de mon style vestimentaire (ses remarques me manquent déjà ...). Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé ou interagit tout au long de ces trois années : Françoise Damay, Claude Rousse, Natalie Malikova, Julie Bourgeois, Alexandre Bataille, Marie-Alix Leroy, Brigitte Dubois, Nelly Lecoëur, Romain Jarrier, Gabriela Perca, Sylvain Denis, Manon Heili, Sekhar Neela Beesetty, Matthieu Lancry, Sylvain Franger, Romuald Saint-Martin, Raphael Haumont (et tous ceux que j'oublie).

Mes dernières pensées iront vers ma famille. J'adresse toute mon affection en particulier à mes parents, sans qui je ne serais évidemment jamais arrivée jusqu'ici. Leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Enfin, et surtout, j'aimerais remercier mon cher époux, Cristian, pour son soutien pendant mes périodes de doutes et de stress et pour ses multiples encouragements répétés tout au long du chemin parcouru. Notre couple a grandi en même temps que mon projet scientifique, le premier servant de terre fertile pour la floraison du second. Je te dois beaucoup.

«Beaucoup remercier signifie secrètement demander davantage.»
(Proverbe anglais)

Résumé

Une sous-classe intéressante de matériaux multiferroïques est celle des composés multiferroïques magnétoélectriques, dans lesquels il existe un couplage entre les paramètres d'ordres ferroïques (magnétique et électrique). De ce point de vue, la classe des matériaux $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a attiré l'attention des chercheurs. Ces composés sont actuellement connus pour leur température de transition élevée ainsi que pour l'interaction possible entre leurs propriétés ferrimagnétiques et piézoélectriques. Leur structure cristallographique et magnétique est assez complexe, du fait du désordre de substitution interne Fe/Ga. Les oxydes $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) appartiennent à cette même famille de matériaux et ont été synthétisés pour la première fois afin d'obtenir une structure cristallographique ordonnée de GaFeO_3 .

Afin d'étudier les propriétés physiques de ces différents composés, nous avons synthétisé par la méthode de la zone flottante (au four à image), en utilisant différentes conditions de croissance, des monocristaux de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10). Nous avons également élaboré des échantillons polycristallins de composés GaFeO_3 faiblement dopés en indium ainsi que le composé $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$). Nous avons enfin préparé de monocristaux de composition $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ par la méthode de croissance en flux.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X et des neutrons nous a permis de montrer que les céramiques de GaFeO_3 faiblement dopées en indium et les monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Pc}2_1\text{n}$. Les paramètres cristallins et la température de Néel caractéristiques pour les monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ varient de manière linéaire avec la teneur en fer. Les affinements nous ont permis de conclure que la structure de ces composés est caractérisée par un désordre élevée (25% de la quantité du fer se trouve sur les sites natifs du gallium). L'incorporation graduelle de l'indium s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille ainsi qu'à une diminution de la température de transition magnétique. Le spectre d'excitations magnétiques mesuré pour les cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nous a permis de mettre en évidence une coexistence de l'ordre ferrimagnétique à longue portée et d'un signal de diffusion diffuse en-dessous de la température de Néel. Ce signal diffus suggère l'existence d'une composante de type verre de spin du fait du désordre interne des sites. L'étude de la variation thermique de la constante diélectrique sur un cristal de GaFeO_3 révèle l'absence d'un couplage magnétoélectrique au sein de ces matériaux. L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons mesurés sur les poudres de $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) révèle une structure orthorhombique de type $\text{Pba}2$ fortement désordonnée, avec quatre sites cationiques d'occupation mixte. Les données de susceptibilité DC et AC couplées avec les mesures de chaleur spécifique et les spectres Mössbauer indiquent, en-dessous d'une température de $T_g \approx 19$ K, l'existence d'un état fondamental de type verre de spin dans ce système. Les mesures du spectre d'excitations magnétiques ont mis en évidence l'absence d'ordre magnétique à longue portée et confirment l'existence d'une transition d'un état paramagnétique vers un état verre de spins.

L'existence d'un comportement de type verre de spin dans les systèmes $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) souligne l'importance du désordre interne pour la caractérisation de l'état fondamental magnétique.

Abstract

An interesting sub-class of the multiferroic materials are the multiferroic magnetoelectrics, in which exists a coupling between the two ferroic order parameters (magnetic and electric). From this viewpoint, the case of the $(\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3)$ -class of materials has retained special attention. These compounds are now well-known for their high transition temperature as well as for the potential interaction between their ferrimagnetic and piezoelectric properties. Their crystallographic and magnetic structure are quite complicated, due to the existence of an internal site disorder. $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) belongs to the $(\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3)$ -class of materials and it was first synthesized in an attempt to obtain an ordered GaFeO_3 crystallographic structure.

In order to study the physical properties of these compounds, $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ and 1.10) single crystals have been synthesized by the floating zone method in an infrared image furnace, using different growth conditions. Indium doped GaFeO_3 (up to 10% indium content amount) and $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) polycrystalline materials have been prepared by solid state reaction. Also, $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ single crystals were prepared by the flux method.

The indium doped GaFeO_3 and $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ samples crystallize in the $\text{Pc}2_1\text{n}$ space group as determined from Rietveld refinement of the X-ray and neutron single crystals and powder patterns. The cell parameters and the Néel temperature (T_N) of the $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single crystals varies linearly with the iron content amount. The occupation factors were calculated by refinement and the results showed a disordered structure (25% of the iron amount is found on the native gallium sites). The gradual incorporation of indium is accompanied by an increase of the cell volume and a decrease of the magnetic transition temperature. The magnetic excitations spectra measured for the $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single crystals revealed a coexistence of a ferrimagnetic ordering and a diffuse scattering signal below the Néel temperature. The diffuse signal suggests the existence of a spin glass like component due to the internal site disorder. Dielectric investigations showed no temperature dependent anomaly of the dielectric constant for the GaFeO_3 single crystal, suggesting a lack of a magnetoelectric coupling signal in this system. The Rietveld refinement of the X-ray and neutron powder patterns for the $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) revealed a highly disordered orthorhombic $\text{Pba}2$ structure, offering four mixed cationic crystallographic sites. DC and AC susceptibility data in conjunction with the heat capacity data and Mössbauer measurements indicated a spin-glass-like behavior in this system, with a freezing temperature near $T_f \approx 19$ K. The absence of a long range magnetic ordering and the existence of a transition from a paramagnetic state to a «frozen» state were showcased by the spin dynamics spectra measurements.

The evidence for glassy behavior in the $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) systems highlights the importance of site disorder in determining the ground state magnetic properties.

Table des matières

Introduction	1
Références bibliographiques de l'introduction générale	6
Etude des matériaux magnétoélectriques $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	7
Chapitre I - Etat de l'art des matériaux magnétoélectriques et des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	8
I.1. Composés multiferroïques et magnétoélectriques	9
I.1.1. Matériaux multiferroïques	9
I.1.1.1. Ferromagnétisme	11
I.1.1.2. Ferroélectricité	14
I.1.1.3. Ferroélasticité	16
I.1.1.4. Ferrotoroïdité	16
I.1.2. Coexistence et couplage des propriétés ferroïques	18
I.1.2.1. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques	19
I.1.2.2. Effet magnétoélectrique	20
I.1.2.3. Mémoire magnétoélectrique (ME-RAM)	22
I.2. Les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	23
I.2.1. Elaboration des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	23
I.2.2. Structure cristallographique	25
I.2.3. Propriétés magnétiques et structure magnétique	29
I.2.4. Propriétés électriques	31
I.2.5. Effet magnétoélectrique	33
Références bibliographiques du chapitre	38
Chapitre II - Synthèse et caractérisation de céramiques pures et dopées de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	41
II.1. Synthèse des céramiques pures et dopées de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	43
II.1.1. Conditions de synthèse (température, atmosphère, vitesse de refroidissement)	43
II.1.2. Résultats	46

II.2.	Structure cristalline et magnétique	47
II.2.1.	Diffraction des rayons X	47
II.2.2.	Analyse quantitative préliminaire par plasma à couplage inductif (ICP-OES)	52
II.2.3.	Diffraction des neutrons à température ambiante	53
II.2.4.	Diffraction des neutrons à basse température	59
II.3.	Propriétés magnétiques	66
II.3.1.	Etude du comportement magnétique des céramiques pures et dopées en indium	66
II.3.2.	Spectroscopie Mössbauer	73
II.4.	Conclusions	76
	Références bibliographiques du chapitre	78

Chapitre III - Elaboration et caractérisation de monocristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90$, 1.00 et 1.10)	80	
III.1.	Synthèse de monocristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	81
III.1.1.	Préparation des barreaux d'alimentation	82
III.1.2.	Conditions de synthèse (atmosphère, vitesses de croissance et de rotation)	84
III.1.3.	Résultats	86
III.2.	Structure cristalline	90
III.2.1.	Diffraction des rayons X	91
III.2.2.	Analyse quantitative préliminaire : étude des cristaux par plasma à couplage inductif (ICP-OES)	94
III.2.3.	Diffraction des neutrons à température ambiante	95
III.2.4.	Description des résultats	97
	III.2.4.1. Caractérisation structurale	97
	III.2.4.2. Caractérisation chimique : analyse des facteurs d'occupation	101
III.3.	Propriétés magnétiques	109
III.3.1.	Etude du comportement magnétique des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	109
III.3.2.	Structure magnétique	116
	III.3.2.1. Diffraction des neutrons à basse température	117
	III.3.2.2. Description de la structure magnétique	117
III.4.	Propriétés électriques	119
III.4.1.	Mesures de constante diélectrique	119
III.4.2.	Description des résultats	120

III.5. Conclusions	123
Références bibliographiques du chapitre	125
Chapitre IV - Excitations de spin	127
IV.1. Généralités	128
IV.1.1. Ondes de spin	128
IV.1.2. Corrélations dynamiques	132
IV.1.3. Corrélations spatiales	133
IV.2. Dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	133
IV.2.1. Considérations préliminaires	133
IV.2.2. Conditions de mesure	136
IV.2.3. Description des résultats	136
IV.3. Evolution des excitations magnétiques sous champ magnétique	147
IV.3.1. Conditions de mesure	147
IV.3.2. Description des résultats	147
IV.4. Expérience de diffraction de neutrons polarisés	151
IV.4.1. Généralités	152
IV.4.2. Mesure de diffraction des neutrons polarisés et interprétation des données obtenues pour le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	154
IV.5. Conclusions	156
Références bibliographiques du chapitre	158
Etude du système verre de spin $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In,Sc)	159
Chapitre V - Etat de l'art des systèmes de type verre de spin et des composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc)	160
V.1. Systèmes verre de spin	161
V.1.1. Caractéristiques générales	161
V.1.2. Mesures expérimentales	163
V.1.3. Défi des systèmes verres de spin	172
V.2. Les composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc)	173
Références bibliographiques du chapitre	177

Chapitre VI - Le cas du verre de spin $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	179
VI.1. Elaboration des échantillons de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	180
VI.1.1. Synthèse des céramiques de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	180
VI.1.2. Synthèse des monocristaux de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	181
VI.2. Caractérisation structurale des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	181
VI.2.1. Diffraction des rayons X	182
VI.2.2. Diffraction des neutrons à température ambiante	184
VI.2.3. Diffraction des neutrons à basse température	184
VI.2.4. Description des résultats	185
VI.2.5. Spectroscopie Raman	190
VI.3. Etude du comportement de type verre de spin des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	192
VI.3.1. Mesures de la susceptibilité magnétique	192
VI.3.1.1. Mesures de la susceptibilité statique (en courant continu dc)	192
VI.3.1.2. Mesures de la susceptibilité dynamique (en courant alternatif ac)	196
VI.3.2. Mesures de la chaleur spécifique	198
VI.3.3. Spectroscopie Mössbauer	201
VI.3.4. Diffusion inélastique des neutrons	205
VI.4. Conclusions	209
Références bibliographiques du chapitre	211
Conclusion générale et perspectives	213
Références bibliographiques de la conclusion générale et perspectives	218
Annexes	I
A.1. Synthèse des échantillons monocristallins par la méthode de fusion de zone	II
A.2. Synthèse des cristaux par la méthode de la croissance cristalline en solvant («flux»)	V
A.3. Affinement par la méthode des moindres carrés	VII
A.4. Facteur de diffusion atomique	IX
Références bibliographiques des annexes	XI

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques possédant des ordres magnétique et électrique couplés ont beaucoup été étudiés ces dernières années. Ces matériaux sont d'une grande importance en physique fondamentale, mais aussi pour des applications éventuelles dans le domaine du stockage de l'information et de la spintronique. Le couplage existant entre les paramètres d'ordre magnétique et électrique permet de contrôler l'aimantation par le biais d'un champ électrique et la polarisation électrique sous l'effet de l'application d'un champ magnétique extérieur. De nombreuses applications peuvent être ainsi envisagées, comme par exemple dans le domaine des mémoires magnétiques M-RAM (Magnetic Random Access Memory), mémoires ferroélectriques Fe-RAM (Ferroelectric Random Access Memory) ou mémoires magnétoélectriques ME-RAM (Magnetoelectric Random Access Memory).

Actuellement, très peu de composés magnétoélectriques sont connus et étudiés, du fait des problèmes d'incompatibilité que pose l'existence simultanée d'un ordre magnétique et électrique au sein d'un même matériau. A ce jour, le composé BiFeO₃ est le seul référencé comme un matériau magnétoélectrique à température ambiante. Cependant, l'absence d'aimantation rémanente (ordre antiferromagnétique) nécessite l'association de ce matériau avec un composé ferromagnétique, entraînant des problèmes d'interface et une complexité dans les dispositifs expérimentaux. Il s'impose donc la nécessité de trouver des matériaux présentant, à des températures proches de l'ambiante, un couplage entre l'ordre ferro(ferri)magnétique et l'ordre électrique.

Parmi les matériaux qui ont ces propriétés souhaitées nous trouvons notamment le système Ga_{2-x}Fe_xO₃. Les composés Ga_{2-x}Fe_xO₃ ($0.8 \leq x \leq 1.4$) font en effet partie des matériaux connus pour leurs propriétés magnétoélectriques. A la fois (ferri)magnétique et piézoélectrique, Ga_{2-x}Fe_xO₃ est l'un des premiers systèmes dans lequel un effet magnéto-électrique a été observé [Wood 1960], [Rado 1964].

La structure cristalline des composés Ga_{2-x}Fe_xO₃ peut être décrite dans le système orthorhombique, groupe d'espace non-centrosymétrique *Pc2₁n* [Wood 1960], [Abrahams 1964], [Abrahams 1965]. Les rayons des ions Ga³⁺ et Fe³⁺ étant pratiquement équivalents, le gallium et le fer peuvent facilement se substituer l'un à l'autre, entraînant un désordre interne de substitution sur les sites cationiques [Bertaut 1966]. Des études récentes montrent que le taux d'occupation «Ga/Fe» dépend de la méthode de synthèse et influe directement sur les propriétés physiques de ces matériaux [Arima 2004], [Kang 2006]. L'étude du désordre interne «Ga/Fe» constitue l'un des enjeux de notre travail. De plus, du point de vue chimique, le système Ga_{2-x}Fe_xO₃ offre un grand nombre de degrés de liberté puisqu'il est possible, d'une part de faire varier la concentration Ga/Fe et d'autre part, de remplacer le gallium et/ou le fer par d'autres cations.

Par ailleurs, il est bien connu que le matériau $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ présente un ordre ferrimagnétique, dont la température critique T_N peut varier en fonction du taux de désordre «Ga/Fe» [Frankel 1965], [Bertaut 1966].

L'un des objectifs de notre travail a été de mieux comprendre le couplage entre les caractéristiques structurales et les propriétés physiques de ces composés, notamment au regard de ce désordre de substitution.

Le désordre interne étant assez important, les chercheurs se sont intéressés à contrôler le taux d'occupation «Ga/Fe» et donc les propriétés physiques des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les différents essais réalisés dans ce sens ont amené à des recherches approfondies sur l'influence du dopage par d'autres cations, sur la structure cristalline et sur les propriétés de ce matériau [Kalashnikova 2005], [Mohamed 2010], [Mohamed 2011a], [Mohamed 2011b], [Mohamed 2011c]. Un des résultats intéressants obtenus dans cette direction a été acquis dans les années 80, par I. Nodari *et al.* [Nodari 1985]. Ces auteurs ont découvert que le remplacement d'une forte quantité de gallium et de fer par de l'indium ou du scandium permet d'accéder à un nouveau type de ferrites. Les composés obtenus, de formule générale $\text{M}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ (M=In, Sc), ou dans une autre notation $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$, constituent un nouveau type structural d'oxyde mixte de formule ABO_3 et sont un nouvel exemple de coordinence 5 du fer. A ce jour, les propriétés magnétiques de ces composés n'ont jamais été analysées et l'étude de celles-ci a constitué l'un des enjeux de notre travail. Les différentes mesures entreprises lors de notre travail ont révélé l'existence d'une forte corrélation entre la structure cristallographique et les propriétés physiques des composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc).

Ce travail de thèse porte donc sur l'obtention et la caractérisation des propriétés magnétiques de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et de certains de leurs dérivés substitués par de l'indium et du scandium. Le choix de doper la maille de GaFeO_3 avec de l'indium repose sur les similitudes de propriétés physico-chimiques de cet élément avec le gallium et sur l'hypothèse selon laquelle on pourrait améliorer les propriétés électriques des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ par un dopage avec de l'indium (par analogie avec les propriétés ferroélectriques du composé InFeO_3).

Notre étude comporte de nombreuses synthèses et expériences de diffusion des neutrons, menées aussi bien sur poudre que sur monocristaux. Différentes autres techniques ont été également employées, afin de réaliser une étude complémentaire à la diffusion neutronique.

Dans un premier temps, le travail effectué a consisté en l'élaboration, par réaction à l'état solide, de céramiques pures et dopées en indium, de GaFeO_3 et, par la méthode de la zone flottante, de monocristaux de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x=0.90$, 1.00 et 1.10 . L'étude des caractéristiques

structurales et des propriétés magnétiques et électriques de ces composés constitue une étape préliminaire aux mesures de diffraction et de diffusion inélastique des neutrons. La deuxième partie de notre travail a été dédiée à la synthèse et l'étude des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) appartenant à la même classe de matériaux que le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les propriétés structurales des matériaux $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont tout d'abord été déterminées; puis les propriétés magnétiques ont été mesurées et l'étude des résultats obtenus a permis de corréler les caractéristiques structurales et le comportement magnétique de ce système.

Ce mémoire de thèse comprend deux parties principales, divisées en six chapitres :

La première partie de ce travail consiste en l'étude des matériaux magnétoélectriques $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ par diffusion des neutrons. Le premier chapitre comporte une description des différents ordres ferroïques, suivie d'une courte présentation des matériaux multiferroïques, caractérisés simultanément par des ordres magnétique et électrique, couplés. Quelques applications de ces matériaux sont également exposées. Une présentation détaillée des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$) et des travaux déjà publiés sur les structures cristalline et magnétique, les propriétés magnétiques, électriques et magnétoélectriques de ces matériaux sera ensuite faite.

Les trois chapitres suivants sont consacrés à la présentation et l'analyse des résultats obtenus sur le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Ils concernent d'abord la préparation de céramiques de $GaFeO_3$ pures et dopées en indium et l'analyse des propriétés structurales et magnétiques de ces échantillons. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre 2. Nous présentons ensuite, dans le chapitre III, l'élaboration de monocristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10). Les conditions optimales de synthèse sont détaillées. Puis une étude de la structure cristallographique, en particulier du désordre interne, ainsi que des propriétés magnétiques et électriques est présentée. Le quatrième chapitre comporte une présentation de la dynamique de spin au sein de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, en champ nul et sous champ magnétique. Une analyse des résultats obtenus par diffraction de neutrons polarisés sur les monocristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10) y est également décrite.

La deuxième partie de cette thèse porte sur l'étude des matériaux $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) appartenant aux systèmes de type verre de spin. Un premier chapitre, le chapitre V, est consacré à une présentation générale des verres de spin. Un bilan des observations réalisées sur les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) achève ce chapitre introductif.

Le deuxième et dernier chapitre de cette partie est consacré à la synthèse et à la caractérisation du système $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). Des échantillons polycristallins de chaque composition ($M=In, Sc$) ont été préparés et l'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques

est exposée. Les résultats obtenus par différentes techniques expérimentales destinées à déterminer le comportement magnétique de ces matériaux et une éventuelle corrélation avec les caractéristiques structurales, sont enfin présentés.

Les conclusions de ce travail de thèse ainsi que quelques perspectives sont présentées en fin de mémoire.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [Abrahams 1964] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, *Physical Review Letters* **13**, 688 (1964).
- [Abrahams 1965] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 3957 (1965).
- [Arima 2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, Y. Tokura, *Physical Review B* **70**, 064426 (2004).
- [Bertaut 1966] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, R. Aleonard, *Le Journal de Physique* **Tome 27**, 433 (1966).
- [Frankel 1965] R. B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner, A. J. Freeman, M. Schieber, *Physical Review Letters* **15**, 958 (1965).
- [Kalashnikova 2005] A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, A. Kirilyuk, Th. Rasing, *Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics* **81**, 452 (2005).
- [Kang 2006] Kun Uk Kang, Sung Baek Kim, Sung Yong An, Sang-Wook Cheong, Chul Sung Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, e769 (2006).
- [Mohamed 2010] M. Bakr Mohamed, H. Wang, H. Fuess, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 455409 (2010).
- [Mohamed 2011a] M. Bakr Mohamed, H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2090 (2011).
- [Mohamed 2011b] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Fuess, *Zeitschrift für Kristallographie Proceedings* **1**, 417 (2011).
- [Mohamed 2011c] Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed, *Thèse de doctorat de l'Université Technique de Darmstadt* (2011).
- [Nodari 1985] I. Nodari, B. Malaman, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **20**, 687 (1985).
- [Rado 1964] George T. Rado, *Physical Review Letters* **13**, 335 (1964).
- [Wood 1960] Elizabeth A. Wood, *Acta Crystallographica* **13**, 682 (1960).

**Etude des matériaux
magnétoélectriques $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**

Chapitre I

Etat de l'art des matériaux magnétoélectriques et des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Sommaire

Notions fondamentales

I.1. Composés multiferroïques et magnétoélectriques	9
I.1.1. Matériaux multiferroïques	9
I.1.1.1. Ferromagnétisme	11
I.1.1.2. Ferroélectricité	14
I.1.1.3. Ferroélasticité	16
I.1.1.4. Ferrotoroïdité	16
I.1.2. Coexistence et couplage des propriétés ferroïques	18
I.1.2.1. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques	19
I.1.2.2. Effet magnétoélectrique	20
I.1.2.3. Mémoire magnétoélectrique (ME-RAM)	22

Généralités sur les systèmes étudiés

I.2. Les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	23
I.2.1. Elaboration des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	23
I.2.2. Structure cristallographique	25
I.2.3. Propriétés magnétiques et structure magnétique	29
I.2.4. Propriétés électriques	31
I.2.5. Effet magnétoélectrique	33
Références bibliographiques du chapitre	38

Dans ce chapitre introductif nous présentons, dans un premier temps, les différentes propriétés des matériaux magnétoélectriques, leurs origines, ainsi que les applications possibles des composés multiferroïques/magnétoélectriques. Ceci permet de découvrir une partie du vaste domaine de recherche que représente cette classe de matériaux. Nous décrirons ensuite quelques généralités sur un des systèmes étudiés lors de cette thèse, le matériau ferrimagnétique et piézoélectrique $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

I.1. Composés multiferroïques et magnétoélectriques

I.1.1. Matériaux multiferroïques

Les multiferroïques sont des matériaux qui possèdent la particularité rare d'avoir un état fondamental caractérisé simultanément par plusieurs grandeurs spontanées de nature différente. Le terme multiferroïque a été utilisé pour la première fois par Hans Schmid en 1994 [Schmid 1994a] et désigne la coexistence dans un matériau de deux ou plusieurs paramètres d'ordre : ferromagnétique, ferroélectrique, ferroélastique et ferrotoroïdique. Ces composés sont rares et c'est pourquoi on étend la définition des multiferroïques aux matériaux possédant aussi bien un ordre ferroïque qu'un ordre antiferroïque (antiferromagnétisme, antiferroélectricité), ferrimagnétique ou heliferroïque (helimagnétique, heliélectrique).

Les propriétés ferroïques constituent des caractéristiques physiques spontanées qui peuvent être renversées sous l'effet d'une stimulation extérieure (voir figure I.1). Les matériaux possédant des propriétés ferroïques présentent une hystérèse ferromagnétique, ferroélectrique, ferroélastique et ferrotoroïdique, ainsi qu'un paramètre d'ordre (aimantation spontanée, polarisation spontanée, déformation spontanée, organisation des moments toroïdaux en vortex) qui peut être respectivement renversé sous l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, d'une contrainte et d'un champ électromagnétique [Schmid 1994b], [Van Aken 2007]. Ce paramètre d'ordre caractérise une transition entre deux phases de symétries ponctuelles différentes.

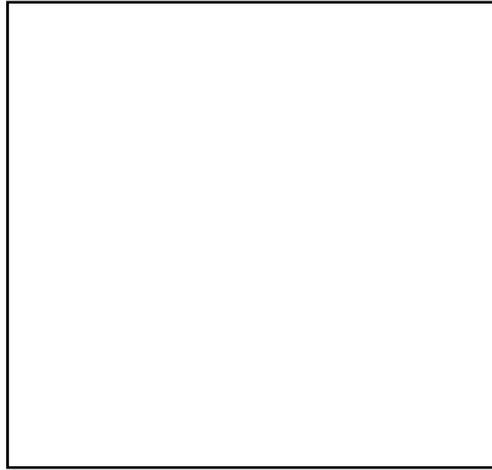


Figure I.1. Schéma d'ordres ferroïques, stimulations extérieures et opérations de symétrie correspondants [Velev 2011].

La fonctionnalité commune des différents ordres ferroïques primaires est la formation de domaines suite à une transition d'une phase haute température «prototypé» vers une phase basse température «ferroïque», avec une relation groupe - sous-groupe [Schmid 2008]. Le renversement de ces domaines est associé à un cycle d'hystérésis (transition de phase isothermique/isostructurale du premier ordre). Deux conséquences importantes découlent d'un cycle d'hystérésis : la propriété physique reste non nulle (rémanente ou spontanée) et l'inversion du champ permet de renverser le signe de la propriété physique ($\uparrow\downarrow$).

Les propriétés physiques des matériaux ferroïques trouvent de nombreuses applications technologiques grâce à leurs propriétés hystérétiques : les matériaux ferroélectriques sont utilisés pour la fabrication des détecteurs pyroélectriques IR, des senseurs et des mémoires non volatiles, les matériaux ferromagnétiques sont largement utilisés pour le stockage de données et sont à la base de l'électronique de spin, un comportement ferroélastique est généralement observé dans les alliages à mémoire de forme.

Nous décrivons ci-dessous les principaux paramètres d'ordre ferroïques : ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité et ferrotoroïdité.

I.1.1.1. Ferromagnétisme

Un composé ferromagnétique est un matériau qui subit une transition d'une phase haute température sans moment magnétique macroscopique vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué [Hill 2000]. L'aimantation macroscopique résulte du couplage collectif des spins, les moments de tous les spins alignés de manière aléatoire dans la phase paramagnétique (voir figure I.2-a) s'orientent dans la même direction à basse température (voir figure I.2-b).

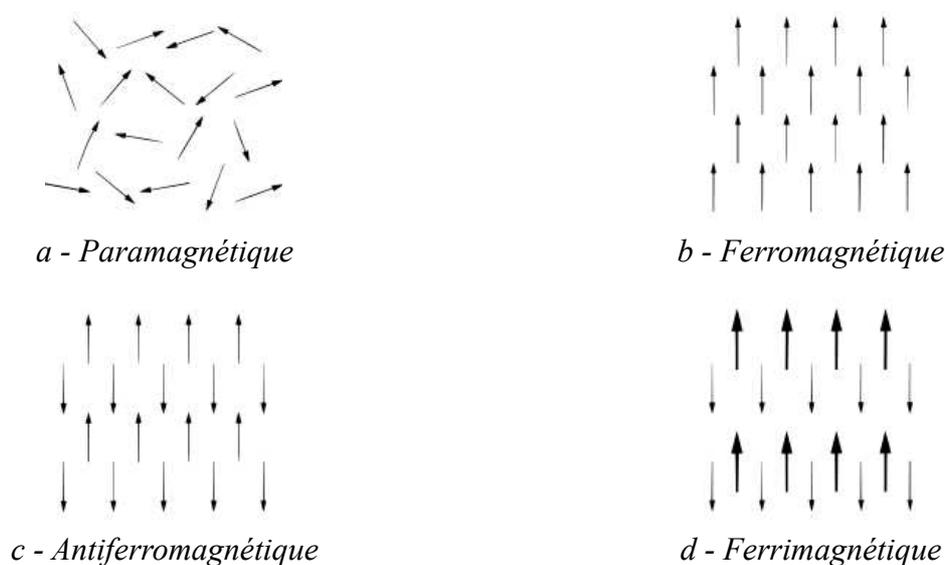


Figure I.2. Ordres magnétiques dans les matériaux magnétiques [Hill 2000], [Du Trémolet de Lacheisserie 2000].

Lorsque la température augmente, les moments magnétiques deviennent de moins en moins liés et s'orientent plus facilement sous l'effet d'un champ extérieur. La susceptibilité magnétique augmente ainsi rapidement jusqu'à une certaine température, appelée température de Curie T_C . Au-dessus de T_C l'aimantation ferromagnétique spontanée est nulle et le matériau devient paramagnétique. Pour des températures supérieures à T_C la susceptibilité suit donc la loi de Curie-

Weiss : $\chi = \frac{C}{T - T_C}$ (équation I.1).

L'alignement et la réorientation des domaines ferromagnétiques (orientés en champ nul dans des directions différents) sous l'application d'un champ magnétique H conduisent à une hystérèse des courbes de variation de l'aimantation M et du flux magnétique B (voir figure I.3). L'existence des domaines ferromagnétiques était prédite depuis 1907 par P. Weiss [Weiss 1907], [Weiss 1926].

Les ferroaimants sont utilisés comme noyau de transformateurs, aimants permanents, électroaimants, du fait de leur tendance à concentrer la densité du flux magnétique. La vaste gamme d'applications des matériaux ferromagnétiques est due à leur caractéristique hystérétique. Par exemple, les matériaux magnétiques durs (à cycle d'hystérésis large) ayant deux états d'équilibre de l'aimantation sont utilisés pour le stockage magnétique des données. En revanche, les matériaux ayant un cycle d'hystérésis qui permet l'échange rapide des états d'aimantation (matériaux magnétiques doux) sont utilisés pour les noyaux de transformateurs caractérisés par un changement rapide de la direction du champ extérieur appliqué.

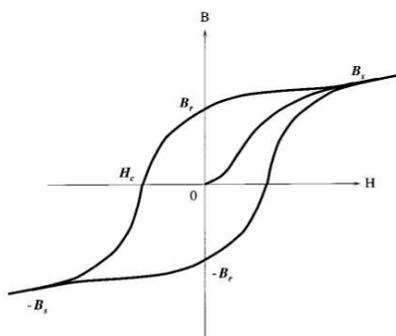


Figure I.3. Cycle d'hysteresis dans un matériau ferromagnétique/ferrimagnétique.

Dans une structure antiferromagnétique (voir figure I.2-c), en-dessous d'une certaine température appelée température de Néel T_N (similaire à la température de Curie), les moments magnétiques des spins proches voisins sont alignés dans la même direction, mais avec des orientations opposées (en orientation antiparallèle). En conséquence, ces matériaux n'ont aucun moment magnétique total. Nous ne trouvons pas donc d'applications possibles des antiferromagnétiques dans les domaines des technologies magnétiques.

Les matériaux antiferromagnétiques sont intéressants, car ils offrent la possibilité d'avoir plusieurs états de minimum d'énergie. Contrairement au ferromagnétisme, les interactions antiferromagnétiques peuvent conduire à plusieurs états fondamentaux. Un des phénomènes ayant un rôle primordial dans la «sélection» d'un certain état fondamental antiferromagnétique est la frustration géométrique, qui constitue l'incapacité du système de trouver un état unique de minimum d'énergie.

Dans une structure ferrimagnétique, comme celle des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement, mais les amplitudes des moments sur chaque sous-réseau magnétique sont différentes (voir figure I.2-d). Ce genre d'ordre magnétique s'avère

semblable à l'antiferromagnétisme, du fait de l'alignement antiparallèle des spins, et au ferromagnétisme, du fait de l'existence d'une aimantation spontanée du matériau en-dessous de la température de Curie.

L'ordre magnétique à longue portée apparaît à basse température suite au couplage magnétique entre les atomes porteurs de spin de la maille cristallographique. Il existe plusieurs mécanismes d'échange: échange direct, échange RKKY, double échange et superéchange. L'interaction entre les moments magnétiques S_i et S_j s'exprime à l'aide du Hamiltonien de

Heisenberg :
$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$
 (équation I.2), où J_{ij} représente la constante d'échange. Dans le cas d'interactions ferromagnétiques ce paramètre est positif; il prend des valeurs négatives pour les interactions antiferromagnétiques.

Pour les composés de métaux de transition, l'ordre magnétique est généralement créé via un mécanisme de super-échange (super-échange Kramers-Anderson). L'interaction entre deux ions métalliques voisins est réalisée par l'intermédiaire d'anion non-magnétique. La nature du couplage par l'intermédiaire d'un tel ligand anionique dépend fortement de l'angle de liaison M-O-M (M=Mn³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, etc). Généralement, si l'angle de liaison cation-anion-cation est égal à 180°, l'interaction sera de type antiferromagnétique. En revanche, si l'angle a une valeur de 90°, un état fondamental de type ferromagnétique sera favorisé. Cependant, la nature du couplage dépend également du recouvrement des orbitales atomiques occupées qui participent au super-échange (voir figure I.4).

Le double échange est possible entre des cations adjacents ayant des états d'oxydation différents (par exemple si un des cations a un électron supplémentaire par rapport au deuxième cation). Ce type d'interaction est en apparence similaire au super-échange, mais elle comporte le mouvement de l'électron d'une espèce à l'autre via l'orbital d'un ligand anionique.

Si l'interaction d'échange maintient le couplage et l'arrangement des spins, elle n'est pas capable d'aligner les moments magnétiques dans une direction particulière. Dans un matériau anisotrope, il existe des axes de facile aimantation, des directions favorables du point de vue énergétique de l'aimantation spontanée. On discute alors de l'anisotropie magnétique qui décrit la dépendance en énergie de la direction des moments magnétiques dans la maille cristallographique. Il existe plusieurs sources d'anisotropie magnétique: l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique et l'anisotropie d'échange.

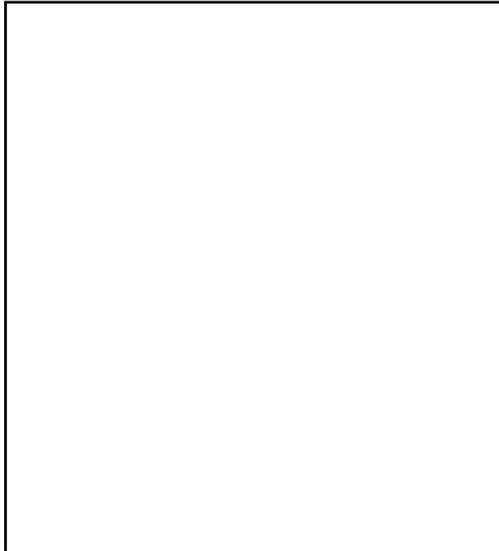


Figure I.4. Superéchange et règles Goodenough-Kanamori-Anderson, symbolisés pour l'échange magnétique entre les orbitales 3d de deux cations de Mn^{3+} via l'orbital 2p d'un anion de O^{2-} . En fonction de l'occupation électronique, l'interaction résultante peut être antiferromagnétique (a) ou ferromagnétique (b), (c) [Opel 2012], [Goodenough 1963].

I.1.1.2. Ferroélectricité

Par analogie avec le ferromagnétisme, un composé ferroélectrique est défini comme un matériau qui subit une transition d'une phase haute température, associée à un comportement diélectrique standard, vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une polarisation spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur [Valasek 1922], [Hill 2000].

Pour la plupart des matériaux, la ferroélectricité est due à un déplacement de certains atomes de la structure qui désolidarise le centre de gravité des charges positives/négatives. La conséquence directe est l'apparition de dipôles électriques entre des centres de charges positives/négatives. L'alignement de ces dipôles est à l'origine de la polarisation électrique macroscopique (avec la mise en place d'un ordre ferroélectrique/antiferroélectrique/héliélectrique).

La plupart des propriétés ferroélectriques sont analogues aux propriétés ferromagnétiques. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, il existe une température de Curie au-dessus de laquelle la polarisation spontanée s'annule et l'état fondamental est de type paraélectrique (distribution aléatoire de dipôles électriques). Une transition de phase ferroélectrique est souvent associée à des anomalies des propriétés diélectriques à la température de transition (étude par mesures de constante diélectrique ou de polarisation).

Sous l'application d'un champ électrique extérieur E , on constate également l'apparition d'un cycle d'hystérésis de la polarisation électrique $P(E)$ et de la densité de flux électrique $D(E)$. Les propriétés hystérétiques des matériaux ferroélectriques se trouvent à l'origine de leurs applications: capaciteurs (haute perméabilité diélectrique due à la concentration de la densité de flux électrique), transducteurs électromécaniques, actionneurs (le changement de la polarisation électrique est souvent accompagné d'une modification de la forme du matériau ferroélectrique) et mémoires RAM ferroélectriques.

Les matériaux ferroélectriques les plus étudiés et utilisés pour les applications sont les oxydes de type pérovskite, ABO_3 , ayant une structure de haute symétrie (symétrie cubique). Au centre de la structure pérovskite cubique se trouve un cation de rayon petit (B), entouré de six atomes d'oxygène. Les octaèdres formés par les anions d'oxygène sont liés par leurs sommets. Les sommets du cube sont occupés par les cations plus lourds (A). Un exemple commun de matériau ferroélectrique est le titanate de baryum $BaTiO_3$. Celui-ci a une structure cristallographique de type pérovskite (polarisation électrique selon la direction (111)), symbolisée sur la figure I.5.

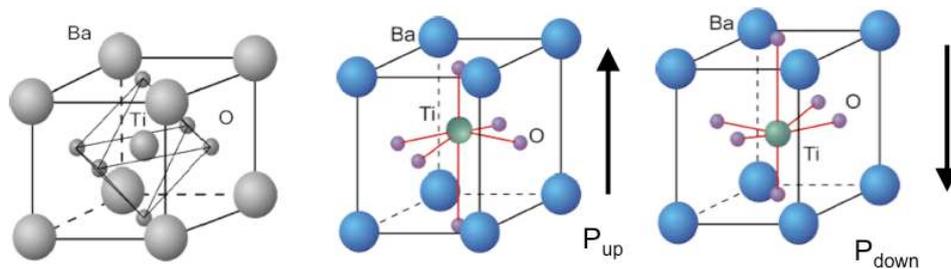


Figure I.5. Structure de la pérovskite $BaTiO_3$ (un exemple classique de matériau ferroélectrique).

A haute température, la phase cubique est observée. Lorsque la température décroît, $BaTiO_3$ subit une série de transitions structurales (cubique - quadratique - orthorhombique - rhomboédrique) et la structure cubique de type pérovskite est déformée. Dans la phase de basse température, le cation B ne se trouve plus au centre du cube. Dans le cas du titanate de baryum, c'est le cation Ti^{4+} qui subit un décalage de la position centrale du cube. L'origine de ce déplacement est l'hybridation des orbitales métalliques $3d$ pointant vers les oxygènes (orbitale $2p$), qui mène à la déformation des octaèdres d'oxygène (voir figure I.5).

Pour des raisons de symétrie, les matériaux ferroélectriques sont également des matériaux piézoélectriques (présentant une polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique) et pyroélectriques (variation de la polarisation électrique due à un changement de température).

L'existence d'une polarisation électrique spontanée au sein d'un matériau est conditionnée par l'absence d'un centre de symétrie de la structure cristallographique. Cependant, il est possible d'observer une transition ferroélectrique dans des matériaux ayant une structure cristallographique centrosymétrique. Dans ce cas, la ferroélectricité est associée à une brisure de symétrie. A basse température, la structure de haute symétrie devient instable et le système bascule vers une phase de plus basse symétrie. Cette transition s'accompagne d'un déplacement des ions en dehors de leur position haute température et de l'apparition d'un ordre ferroélectrique à longue portée.

I.1.1.3. Ferroélasticité

La ferroélasticité représente la propriété mécanique équivalente au ferromagnétisme et à la ferroélectricité. Sous l'application d'une contrainte extérieure, les matériaux ferroélastiques subissent une déformation mécanique (voir figure I.6). Ces composés présentent également un cycle d'hystérèse de la déformation mécanique en fonction de la déformation.

Les matériaux ferroélastiques les plus connus sont les alliages à mémoire de forme, comme certains alliages de nickel et de titane. Ces matériaux sont utilisés par ailleurs comme capteurs de température ou actionneurs en robotique.

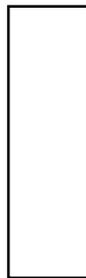


Figure I.6. Déformation mécanique [Kreisel 2008].

I.1.1.4. Ferrotoroïdité

La ferrotoroïdité représente un état magnétique caractérisé par un alignement spontané des moments toroïdaux en vortex. B. B. Van Aken *et al.* [Van Aken 2007], [Ederer 2007] observent cette propriété pour la première fois dans le composé LiCoPO_4 , un composé magnétoélectrique étudié précédemment par M. Mercier *et al.* et J. P. Rivera [Mercier 1967], [Rivera 1994]. La représentation classique des moments toroïdaux est une bobine courbée pour former un tore (voir

figure I.7-a). Le courant induit un champ magnétique circulaire au sein de la bobine, donnant lieu à un moment toroïdal perpendiculaire au champ magnétique. L'état ferrotoroïdal pourrait être imaginé comme un réseau de vortex de moments magnétiques comme schématisé sur la figure I.7-c.



a - Illustration d'un tore avec un nombre pair des boucles de courant et l'apparition d'un moment toroïdal T .



b - Illustration de l'effet magnétoélectrique : les boucles de courant se déplacent sous l'application d'un champ magnétique (H), conduisant à l'apparition d'une polarisation électrique (P).



c - Schéma d'une structure de domaines toroïdaux (les boucles représentent les alignements des moments toroïdaux en vortex dans chaque maille élémentaire).

Figure I.7. Moment toroïdal et illustration de l'effet magnétoélectrique dans les matériaux toroïdiques [Van Aken 2007], [Spaldin 2008].

Les matériaux ferrotoroïdiques peuvent manifester une aimantation spontanée sous l'application d'un champ électrique ($M=\tilde{\alpha}E$) ou ils peuvent se polariser électriquement sous l'application d'un champ magnétique ($P=\tilde{\alpha}H$) (voir figure I.7-b). L'application d'un champ magnétique H dans le plan d'une bobine sous forme de tore conduit à une accumulation des boucles de courant et donc à l'apparition d'une polarisation électrique perpendiculaire au champ magnétique H et au moment toroïdal T . Cet effet, dit effet magnétoélectrique, est à l'origine de l'intérêt manifesté par la communauté scientifique pour ces matériaux toroïdiques. Contrairement aux multiferroïques magnétoélectriques, dans lesquels on observe la coexistence et le couplage de deux paramètres d'ordres ferroïques, dans les matériaux ferrotoroïdiques, la brisure de la symétrie spatiale et temporelle est assurée par un seul paramètre d'ordre.

I.1.2. Coexistence et couplage des propriétés ferroïques

Les chercheurs se sont intéressés ces dernières années à étudier les matériaux qui possèdent simultanément l'ordre ferromagnétisme, ferroélectrique et/ou ferroélastique, l'enjeu étant la mise au point de matériaux avec plusieurs «fonctions» couplées.

Les matériaux ferroélectriques-ferroélastiques ont été étudiés depuis longtemps et sont à l'origine de nombreuses applications; par exemple, les céramiques de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) sont souvent employées pour fabriquer des outils de type capteurs ou actionneurs, des composants de l'électronique pour l'informatique (FRAM ou résonateurs céramiques), etc.

Cependant, les matériaux dans lesquels le ferromagnétisme et ferroélectricité non seulement coexistent mais sont intimement liés, ont été beaucoup moins étudiés. La synthèse et l'étude de ces nouveaux matériaux sont d'une grande importance technologique et fondamentale. Par exemple, l'aimantation pourrait être maîtrisée à l'aide d'un champ électrique, la polarisation pourrait être modifiée par l'action d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique. Les principaux types de couplage des paramètres d'ordre sont les suivants: l'effet magnétoélectrique, la piézoélectricité, le piézomagnétisme, l'électrostriction et la magnétostriction (voir figure I.8).

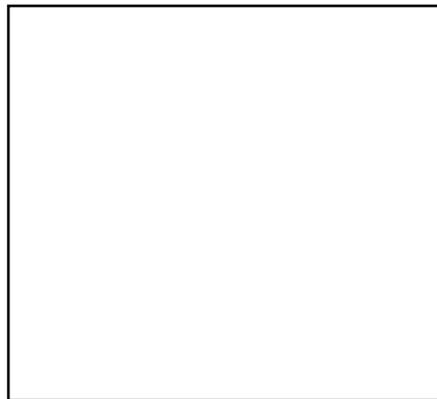


Figure I.8. Schéma de couplages possibles entre les paramètres d'ordres ferroïques [Velev 2011].

Durant ces dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru, avec comme cible l'obtention d'un matériau présentant ces propriétés couplées, avec une température de transition plus proche de celle ambiante. Les enjeux sont importants tout particulièrement au niveau de la technologie des mémoires et des applications pour l'énergie: on pourrait envisager des mémoires ferroélectriques, ferromagnétiques, l'utilisation des composés à magnétorésistance géante dans les processus de lecture/écriture des données, l'élaboration de

supercondensateurs permettant de stocker une grande quantité d'énergie et de la restituer dans des temps très courts, etc.

I.1.2.1. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques

La coexistence d'ordres ferromagnétique et ferroélectrique dans un matériau restreint les propriétés structurales et physiques de ce composé, limitant le nombre de candidats potentiels. Nous faisons par la suite un court rappel des principaux facteurs qui limitent la coexistence de ces deux ordres ferroïques dans un matériau [Hill 2000].

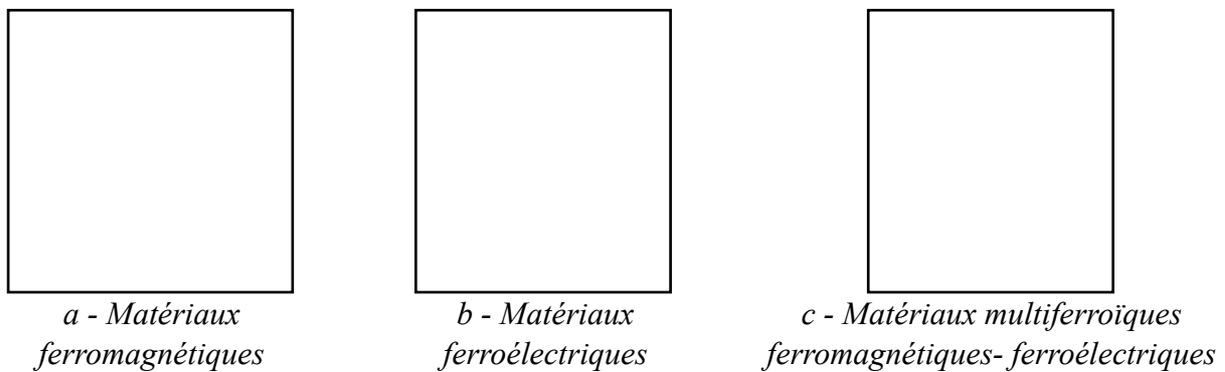


Figure I.9. Brisure de la symétrie spatiotemporelle dans les matériaux ferroïques [Eerenstein 2006].

Une des principales conditions pour l'existence simultanée du ferromagnétisme et de la ferroélectricité est la symétrie (voir figure I.9). Afin d'assurer la mise en place d'un ordre ferroïque, la structure de haute symétrie devrait permettre la transition vers une phase de moins basse symétrie, sans centre de symétrie. Parmi les 122 groupes de Shubnikov, il n'existe que 31 groupes de symétrie qui permettent l'apparition d'une polarisation électrique spontanée et 31 groupes pour les matériaux présentant un ordre magnétique à longue portée [Schmid 1994c], [Hill 2000], [Schmid 2008]. Seulement 13 groupes sont communs pour les deux séries, limitant le nombre de structures cristallographiques possibles de manifester simultanément le ferromagnétisme et la ferroélectricité.

La configuration électronique limite également le nombre de matériaux ferromagnétiques-ferroélectriques. En effet, en général la ferroélectricité implique dans les matériaux (comme les pérovskites de type ABO_3) la présence d'éléments de transition de configuration électronique d^0 . Le ferromagnétisme quant à lui, nécessite des ions possédant des couches d partiellement remplies d^n .

Certaines équipes ont donc tenté d'induire du ferromagnétisme dans des composés ferroélectriques en remplaçant certains des cations d^0 du site B de la pérovskite par des cations magnétiques d^n .

En dépit de ces limitations, il existe un certain nombre des matériaux multiferroïques dans lesquels les deux paramètres d'ordre apparaissent simultanément. Ces matériaux se classifient en deux groupes: les multiferroïques de type I et ceux de type II [Khomskii 2009]. La classe de multiferroïques de type I comporte les matériaux pour lesquels la mise en place d'ordres magnétique/électrique se fait séparément, malgré l'existence d'un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre. Pour les multiferroïques de type II la ferroélectricité est induite par le magnétisme, conduisant à un fort couplage entre eux.

Beaucoup de travaux sont actuellement en cours et proposent différents mécanismes pour expliquer ce couplage. Comme exemple, on peut citer, l'asymétrie de charges créée par les paires d'électrons non-appariés (BiFeO_3), la non-centrosymétrie issue de l'ordre de charge ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, LuFe_2O_4), la ferroélectricité induite par réarrangement géométrique (YMnO_3), ou bien l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse (TbMnO_3).

I.1.2.2. Effet magnétoélectrique

L'effet magnétoélectrique décrit le couplage entre les propriétés magnétiques et électriques (la possibilité d'induire une aimantation par un champ électrique et réciproquement, une polarisation électrique par un champ magnétique) au sein du même matériau. Ce phénomène a été initialement mentionné par P. Curie en 1894 [Curie 1894], mais c'est P. Debye qui lui a attribué le nom d'effet magnétoélectrique [Debye 1926]. L'effet magnétoélectrique a été prédit par I. E. Dzialoszynski en 1959 pour le composé antiferromagnétique Cr_2O_3 [Dzialoszynski 1959] et son existence a été démontrée en 1960 par D. N. Astrov [Astrov 1960], par des mesures d'aimantation magnétique induite par un champ électrique (ME_E) et en 1961 par V. J. Folen [Folen 1961], par des mesures de polarisation électrique induite par l'application d'un champ magnétique (ME_H).

Il est important de noter que les matériaux magnétoélectriques ne sont pas nécessairement multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques et réciproquement l'effet magnétoélectrique n'est pas observé dans tous les matériaux multiferroïques (voir figure I.10). Il existe 58 groupes d'espace dans lesquels l'effet magnétoélectrique est permis par la symétrie [Schmid 2008].



Figure I.10. Relation entre les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques [Eerenstein 2006].

L'effet magnétoélectrique est généralement décrit dans la théorie de Landau, en développant l'énergie libre du système par rapport au champ magnétique/électrique appliqué:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k - \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k - \dots \quad (\text{équation I.3})$$

où i, j sont des indices spatiaux. Le premier terme représente l'énergie libre, les quatre termes suivants décrivent l'aimantation spontanée et la polarisation spontanée ainsi que l'aimantation et la polarisation induites par le champ magnétique et électrique, où ϵ_{ij} et μ_{ij} sont respectivement la permittivité et la perméabilité. Le sixième terme donne le coefficient du plus petit ordre du couplage magnétoélectrique décrit par un couplage magnétoélectrique linéaire via le tenseur α_{ij} ; les autres termes constituent des coefficients d'ordres plus élevés.

Pour des champs magnétique et électrique donnés, l'aimantation magnétique et la polarisation électrique sont obtenues en minimisant l'énergie libre:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad (\text{équation I.4})$$

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \dots \quad (\text{équation I.5})$$

Le terme α_{ij} correspond à l'induction de la polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique ou de l'aimantation magnétique par le champ électrique. Le tenseur α_{ij} est lié par des considérations géométriques aux tenseurs diagonaux ϵ_{ij} et μ_{ij} :

$$(\alpha_{ij})^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (\text{équation I.6})$$

I.1.2.3. Mémoire magnétoélectrique (ME-RAM)

Les matériaux magnétoélectriques présentent un grand intérêt pour les dispositifs de stockage de données. L'étude de matériaux magnétoélectriques permet d'envisager un nouveau type de mémoire : les mémoires magnétoélectriques (ME-RAM). Dans ce genre d'application, le contrôle de la direction de l'aimantation est réalisé par le biais d'un champ électrique.

L'architecture d'une mémoire magnétoélectrique (ME-RAM) est symbolisée sur la figure I. 11 [Chen 2006]. L'aimantation de la couche ferromagnétique FM I et le champ magnétique H_p se trouvent toujours en configuration «up». L'application d'une tension électrique positive ou négative entre la ligne lecture/écriture (R/W) et l'électrode métallique M permet l'écriture des données. Le stockage de l'information («0» ou «1») est réalisé dans la structure de domaine antiferromagnétique de la couche ME-AF de Cr_2O_3 . Cette couche d'oxyde de chrome joue le rôle de mémoire et permet le contrôle de l'aimantation de la multicouche ferromagnétique FM II, qui est orienté parallèlement ou antiparallèlement à celle de FM I. L'information est lue en mesurant la magnétorésistance «géante» de valeur basse («0») ou élevée («1»), entre la ligne de lecture/écriture, le long de l'électrode FM II, une couche non-magnétique isolante (NM) et l'électrode FM I.



Figure I.11. Schéma d'une mémoire RAM magnétoélectrique [Chen 2006].

A ce jour, la littérature rapporte l'existence d'un seul matériau magnétoélectrique à température ambiante : $BiFeO_3$. Cependant du fait de son comportement antiferromagnétique, le composé $BiFeO_3$ ne possède pas d'aimantation à champ nul. Afin d'utiliser ce matériau dans des mémoires magnétoélectriques, il est nécessaire d'insérer une électrode ferromagnétique supplémentaire.

La condition d'une symétrie suffisamment basse pour permettre le couplage magnétoélectrique implique une symétrie cristallographique et une structure de spin particulières. Il ne sera alors pas inattendu de découvrir des matériaux désordonnés qui répondraient aux tendances

actuelles de trouver un couplage magnétoélectrique à température ambiante ou bien au-dessus [Kreisel 2008].

I.2. Les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont été étudiés depuis de nombreuses années car ils sont a priori magnétoélectriques; ils ont donc une place naturelle dans la thématique et les recherches décrites ci-dessus.

Dans les années 60, J. P. Remeika [Wood 1960] montre que ce système est à la fois ferromagnétique et piézoélectrique, à cette époque, l'un des premiers matériaux de ce type. Peu de temps après G. T. Rado [Rado 1964] observe l'apparition d'un effet magnétoélectrique au sein de ces composés et il remarque que celui-ci est plus important que dans le matériau magnétoélectrique connu précédemment, Cr_2O_3 . Assez rapidement la recherche sur ce genre de matériau ralentit, car peu de composés présentent ce type de couplage. Toutefois, l'intérêt pour le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ s'est accru ces dernières années, suite à la «redécouverte» des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques.

I.2.1. Elaboration des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

La phase orthorhombique de GaFeO_3 est obtenue dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pour une teneur en fer comprise entre $0.7 \leq x \leq 1.4$ [Wood 1960]. S. C. Abrahams *et al.* [Abrahams 1965] démontrent qu'à cause des considérations structurales la limite maximale de x devrait être égale à 1.5, car le gallium sur le site tétraédrique Ga1 ne pourrait pas être substitué par le fer (la description de la structure cristalline sera faite ci-après). S. C. Abrahams et B. F. Levine révèlent qu'au-delà de $x=1.4$ la structure orthorhombique devient instable et la structure hématite se développe; en revanche, en-dessous de $x=0.7$ l'obtention de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est favorisée [Abrahams 1965], [Levine 1968].

En 1965, H. J. Van Hook établit le diagramme de phase du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Ga}_2\text{O}_3$ afin d'étudier la croissance de monocristaux de différentes compositions dans ce système [Van Hook 1965]. Van Hook observe que sous air l'orthoferrite de gallium se décompose dans un mélange de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et du spinelle Fe_3O_4 à 1520°C . En revanche, lorsqu'on remplace l'air par de l'oxygène (pression de 1 atm), la stabilité thermique de l'orthoferrite de gallium augmente, la décomposition

ayant lieu dans ce cas à 1565°C (voir figure I.12-a). Sous une atmosphère d'oxygène de 10 atm, les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ peuvent être obtenus entre 1585°C et 1620°C (voir figure I.12-b).

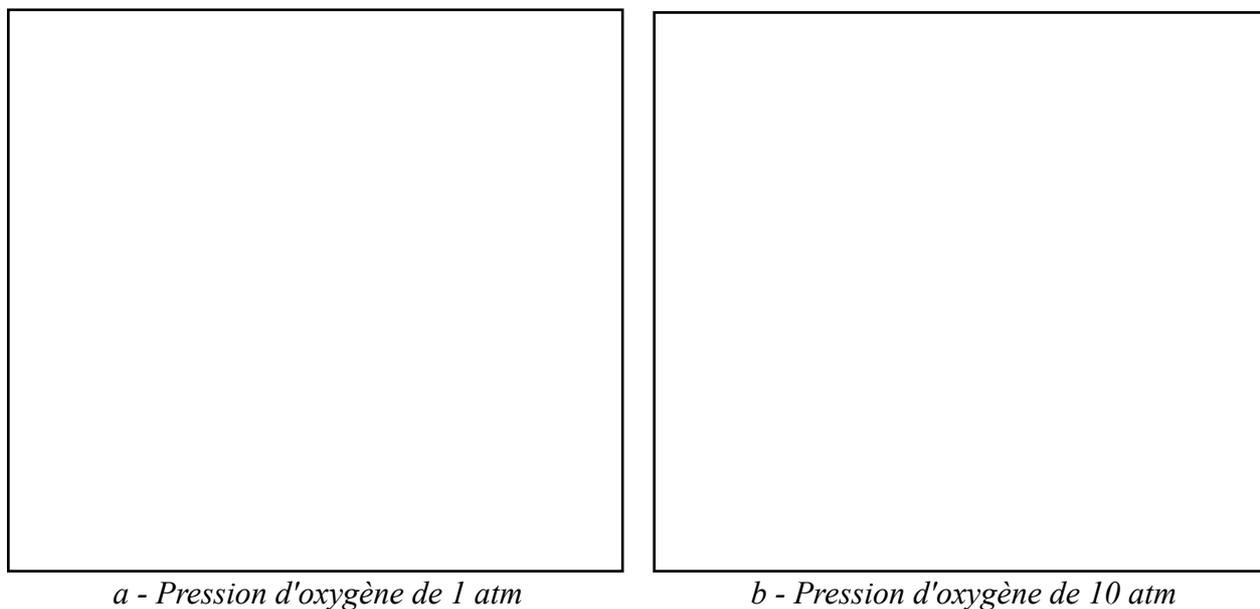


Figure I.12. Diagramme de phase sous atmosphère d'oxygène du système $Fe_2O_3-Ga_2O_3$ [Van Hook 1965].

Les échantillons de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ peuvent être élaborés aussi bien sous forme de poudre que sous forme de monocristaux ou de couches minces.

Les principales méthodes utilisées pour la synthèse des céramiques de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ sont la réaction à l'état solide [Kim 2007], [Frankel 1965], [Kang 2006] et le procédé sol-gel, par la méthode citrate [Mohamed 2010], [Vitucci 2010], [Mohamed 2011].

Les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.7 \leq x \leq 1.4$) ont été synthétisés pour la première fois par J. P. Remeika, sous forme de monocristaux, par la méthode de flux (flux : $Bi_2O_3-B_2O_3$) [Wood 1960]. Très récemment, dans les années 2000, T. Arima *et al.* signalent, pour la première fois, la préparation de monocristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$) par croissance cristalline au four à image, sous une atmosphère d'oxygène d'environ 9 bars et avec une vitesse de croissance de 2-3 mm/h [Arima 2004].

Les premiers dépôts de composés en couches minces ont débuté en 2006 avec les travaux de D. C. Kundaliya *et al.* [Kundaliya 2006]. Les films ont été déposés sur des substrats de zircone yttrée (YSZ) ou sur une couche tampon d'YSZ sur substrat de Si par ablation laser à partir d'une cible frittée de $GaFeO_3$. Par la suite, Z. H. Sun *et al.* déposent, par la même technique de dépôt des films minces de $GaFeO_3$ sur des substrats de MgO et Al_2O_3 [Sun 2008]. L'étude de couches minces

du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$) a été complétée par les travaux de M. Trassin *et al.* qui ont déterminé les conditions optimales de dépôt par ablation laser sur des substrats d'YSZ [Trassin 2009a], [Trassin 2009b].

I.2.2. Structure cristallographique

En 1960, J. P. Remeika décrit la structure cristallographique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ comme appartenant au système orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants : $a=8.75(3)$ Å, $b=9.40(3)$ Å et $c=5.07(3)$ Å (pour la composition équimolaire en gallium et fer) [Wood 1960]. En 1965, S. C. Abrahams *et al.* démontrent par affinement de la structure cristallographique à partir des données de diffraction des rayons X sur un monocristal de GaFeO_3 que ce composés cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $Pc2_1n$ (ou $Pna2_1$, n°33), avec $Z=8$ unités formulaires par maille (paramètres de maille $a=8.7512(8)$ Å, $b=9.3993(3)$ Å et $c=5.0806(2)$ Å) [Abrahams 1964], [Abrahams 1965]. Les positions atomiques et les paramètres thermiques obtenus par S. C. Abrahams sont répertoriés dans le tableau I.1.

	M	x	y	z	B
Ga1	1.000 f_{Ga}	0.15189 ± 22	0.00000	0.17734 ± 29	0.428 ± 18
Ga2	1.105 f_{Fe}	0.16017 ± 17	0.30836 ± 18	0.81015 ± 32	0.363 ± 20
Fe1	1.030 f_{Fe}	0.15292 ± 30	0.58383 ± 20	0.19107 ± 37	0.383 ± 21
Fe2	1.030 f_{Fe}	0.03399 ± 17	0.79557 ± 25	0.67761 ± 35	0.337 ± 17
O1	1.00	0.3242 ± 9	0.4290 ± 8	0.9748 ± 20	0.50 ± 13
O2	1.00	0.4879 ± 10	0.4350 ± 8	0.5187 ± 19	0.27 ± 12
O3	1.00	0.9958 ± 9	0.2000 ± 10	0.6569 ± 20	0.51 ± 11
O4	1.00	0.1564 ± 10	0.1966 ± 9	0.1534 ± 18	0.55 ± 10
O5	1.00	0.1696 ± 10	0.6724 ± 11	0.8487 ± 21	0.87 ± 13
O6	1.00	0.1684 ± 12	0.9390 ± 11	0.5146 ± 23	0.94 ± 14

Tableau I.1. Positions atomiques et paramètres thermiques obtenus par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X sur un monocristal de GaFeO_3 [Abrahams 1965].

Dans le groupe d'espace $Pc2_1n$, tous les atomes occupent la position générale de multiplicité 4, la position de Wyckoff $4(a)$. Conformément au tableau I.1., les ions de gallium et de fer sont répartis sur quatre sites cationiques différents : un site tétraédrique (T_d) Ga1 et trois sites octaédriques (O_h) Ga2, Fe1 et Fe2 (voir figure I.13). S. C. Abrahams *et al.* ont remarqué que les

environnements octaédriques sont distordus. Les anions d'oxygène occupent six positions différentes notées O₁-O₆, formant un arrangement pseudo-hexagonal empilé le long de l'axe b (voir figure I.14). Les différentes couches d'oxygène sont numérotées de 1 jusqu'à 4. Les cations sont intercalés entre les différentes strates d'anions.



Figure I.13. Projection de la structure de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ selon la direction de l'axe c et selon la direction de l'axe a [Arima 2004].



Figure I.14. Projection selon la direction de l'axe c du réseau idéalisé d'anions d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont numérotés en fonction de la couche dans laquelle ils se trouvent [Abrahams 1965].

En 1966, E. F. Bertaut *et al.* constatent par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons sur un monocristal de composition $Ga_{0.85}Fe_{1.15}O_3$, préparé par la méthode de flux que les ions de Ga^{3+} et Fe^{3+} peuvent se substituer l'un et l'autre, créant un désordre interne [Bertaut 1966]. Bien que la composition chimique ($x \neq 1$) laisse présager une occupation mixte des sites cationiques, on peut penser que ce phénomène se produit quel soit la teneur en fer. Dans le composé $Ga_{0.85}Fe_{1.15}O_3$, le fer occupe principalement les sites Fe1 et Fe2 (respectivement 0.90 et 0.87), et peut également s'interchanger avec le gallium du site Ga2 (taux de fer sur le site Ga2 égal à 0.54).

Par contre, sur le site du gallium en coordinence tétraédrique Ga1, E.F. Bertaut *et al.* trouve très peu de fer (0.04).

Récemment, T. Arima *et al.* [Arima 2004] déterminent, à partir de données obtenues suite à des expériences de diffraction (synchrotron et des neutrons sur poudre), l'évolution de la répartition des cations sur les différents sites en fonction de la teneur en fer (valeur de x) pour des monocristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) synthétisés par la méthode de la zone flottante. Par rapport aux résultats rapportés précédemment dans la littérature [Bertaut 1966], [Delapalme 1967], cette étude met en évidence le fait que le site tétraédrique du gallium Ga1 peut être également occupé par les ions Fe^{3+} (voir tableau I.2).

En 2011, S. Mukherjee *et al.* étudient l'évolution des paramètres de maille des céramiques de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.3$) avec la teneur en fer [Mukherjee 2011a]. L'étude permet de constater une évolution linéaire des paramètres de maille en fonction de l'augmentation de la quantité de fer, suggérant que le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ suit la loi de Vegard (voir figure I.15).

x	Ga1	Ga2	Fe1	Fe2
0.80 (FZ)	0.08	0.18	0.73	0.62
0.90 (FZ)	0.12	0.35	0.74	0.59
1.00 (FZ)	0.18	0.35	0.77	0.70
1.10 (FZ)	0.11	0.46	0.79	0.84
1.15 (FZ)	0.17	0.49	0.81	0.83
1.15 (flux) ^a	≈0 (<0.04)	0.54	0.87	0.90
1.15 (flux) ^b	0.08	0.62	0.87	0.73

Tableau I.2. Répartition des cations de Ga^{3+} et Fe^{3+} sur les différents sites Ga1, Ga2, Fe1 et Fe2 déterminée par diffraction du rayonnement synchrotron et diffraction neutronique à température ambiante [Arima 2004].

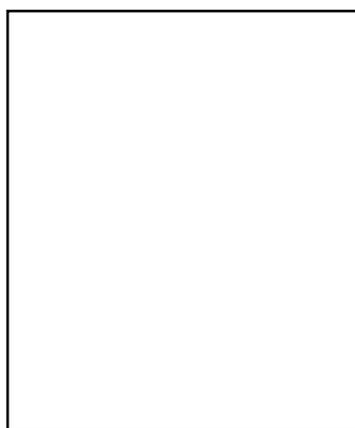


Figure I.15. Evolution des paramètres de maille des céramiques de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.3$) avec la teneur en fer [Mukherjee 2011a].

Très récemment, en 2011, R. Arielly *et al.* [Arielly 2011] montrent que sous l'application d'une pression très élevée, le composé GaFeO_3 subit plusieurs transitions de phases, en fonction de la pression appliquée (voir figure I.16). En comprimant la maille de GaFeO_3 jusqu'à 25 GPa la seule structure existante est $Pc2_1n$ (paramètres de maille à 0 GPa $a=8.734(1) \text{ \AA}$, $b=9.385(1) \text{ \AA}$, $c=5.079(0) \text{ \AA}$), montrant une décroissance du volume de la maille avec la pression. A une pression de 25 GPa, une nouvelle phase orthorhombique de type pérovskite Pv ($Pbnm$) (paramètres de maille à 25.7 GPa $a=4.948(4) \text{ \AA}$, $b=5.165(20) \text{ \AA}$, $c=7.000(8) \text{ \AA}$) commence à se développer, au détriment de la phase $Pc2_1n$. Contrairement, à la phase $Pc2_1n$, dans la structure $Pbnm$ le fer et le gallium occupent un seul site, en coordinence 6 pour le fer, et en coordinence 8 pour le gallium. En comprimant la maille jusqu'à 68 GPa, on assiste à une décroissance discontinue du volume de la maille. Dans le domaine de pressions 53-54 GPa, les phases basse pression Pv et haute pression Pv coexistent. Lorsqu'on diminue la pression, la structure Pv haute pression est majoritaire jusqu'à environ 50 GPa, quand la phase Pv basse pression se développe. A 24 GPa une transition structurale de premier ordre a lieu vers une structure rhomboédrique $R3c$. Si on augmente à nouveau la pression, la phase $R3c$ est conservée jusqu'à 50 GPa, puis au-delà de cette pression elle devient instable et subit une transition vers la phase Pv haute pression.

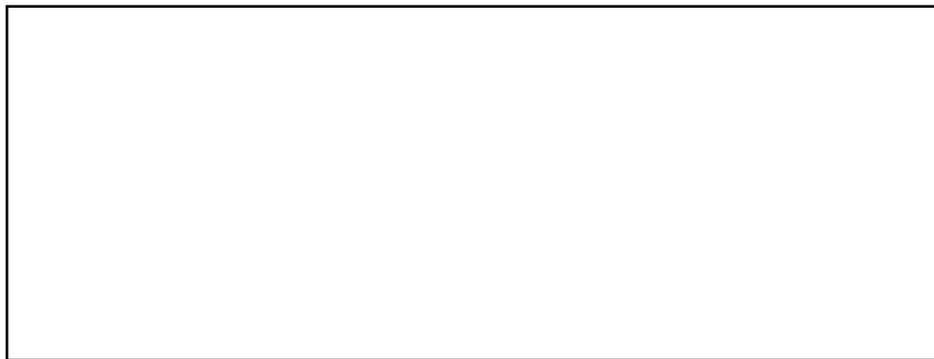


Figure I.16. Structures cristallographiques $Pc2_1n$, $Pbnm$ et $R3c$ observées pour le composé GaFeO_3 à différentes pressions [Arielly 2011].

Pour GaFeO_3 , la transition structurale $Pc2_1n$ vers $R3c$ a été également observée par R. Saha *et al.* [Saha 2011], lorsque les poudres des composés de départ sont mélangées à l'aide d'un broyeur à billes d'agate.

I.2.3. Propriétés magnétiques et structure magnétique

J. P. Remeika a attribué l'observation d'une aimantation rémanente à un comportement ferromagnétique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [Wood 1960]. Il a également montré que lorsque la teneur en fer augmente, la température de transition magnétique est supérieure à la température ambiante.

En 1968, B. F. Levine *et al.* étudient l'évolution des propriétés magnétiques de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en fonction de la teneur en fer (voir figure I.17-a) [Levine 1968]. Les auteurs obtiennent également une température de transition magnétique de 240 K pour le composé GaFeO_3 et calculent une aimantation de $0.789 \mu\text{B}$ par atome de fer à 4.2 K. En 2004, T. Arima *et al.* décrivent l'évolution de la température de transition magnétique en fonction du rapport Ga/Fe, comparant les résultats obtenus pour des échantillons élaborés avec différentes méthodes de synthèse (voir figure I.17-b) [Arima 2004].

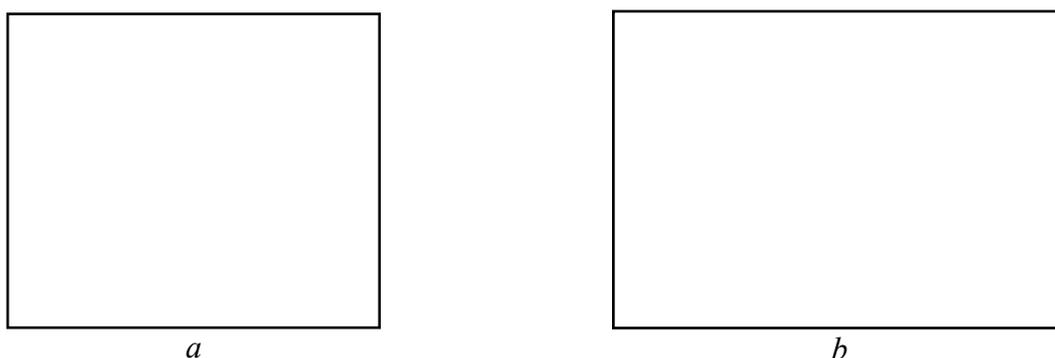


Figure I.17-a. Evolution de la température de transition magnétique en fonction de la teneur en fer. Comparaison entre les valeurs théoriques (obtenues à partir des calculs d'anisotropie dipolaire) et les valeurs obtenues expérimentalement [Levine 1968].

Figure I.17-b. Evolution de la température de transition magnétique en fonction de la teneur en fer. Comparaison entre les valeurs obtenues pour des échantillons élaborés avec différentes méthodes de synthèse [Arima 2004].

Les propriétés physiques, et plus particulièrement le magnétisme, des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sont fortement influencées par la répartition des cations sur les différents sites, laquelle dépend de la méthode de synthèse employée [Kang 2006], [Arima 2004]. Les céramiques élaborées par réaction à l'état solide ont une température de transition magnétique différente en fonction de la vitesse de refroidissement [Kang 2006]; lorsque l'échantillon est refroidi lentement, une proportion moins importante des cations de Ga^{3+} et Fe^{3+} est substituée de leurs sites natifs et on s'approche plus du

cas idéal (sans désordre de substitution). De plus T. Arima *et al.* montrent que les monocristaux obtenus par la méthode de flux ont une température de transition magnétique supérieure à ceux élaborés par la méthode de la zone flottante pour lesquels la température de synthèse est plus élevée [Arima 2004].

Le groupe d'espace magnétique $m'2'm$ a été établi depuis les années '60, par G. T. Rado [Rado 1964] et E. F. Bertaut *et al.* [Bertaut 1966]. La structure magnétique des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ a été examinée par diffraction des neutrons sur monocristaux et spectroscopie Mössbauer sur poudre par R. B. Frankel *et al.* [Frankel 1965], E. F. Bertaut *et al.* [Bertaut 1966] et B. F. Levine *et al.* [Levine 1968]. Ces études ont permis d'établir la structure magnétique de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Celle-ci est constituée de deux sous-réseaux inégaux d'ions magnétiques, couplés antiferromagnétiquement le long de l'axe de facile aimantation c (voir figure I.18).

Les mesures de Mössbauer effectuées par R. B. Frankel et E. F. Bertaut ont démontré que la structure magnétique de ce système est de type ferrimagnétique colinéaire, écartant ainsi l'hypothèse d'une structure antiferromagnétique inclinée [Frankel 1965], [Bertaut 1966]. Ces études ont également mis en évidence que, dans les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, les ions Fe^{3+} ($3d^5$) se trouvent dans une configuration haut spin ($S=5/2$).

La structure magnétique idéale de $GaFeO_3$ devrait être antiferromagnétique avec un moment magnétique total nul [Han 2007]. Cependant, le système manifeste un comportement ferrimagnétique, du fait des taux d'occupation différents de Fe^{3+} sur les deux sites Fe1 et Fe2. La substitution du fer sur le site Ga2 paraît être à l'origine du moment magnétique observé, les moments magnétiques des ions de fer sur les sites Ga2 et Fe2 étant alignés parallèlement entre eux et antiparallèlement avec le fer sur le site Fe1 [Arima 2004], [Han 2007]. Le composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ constitue donc un exemple où le désordre de substitution Ga/Fe est à l'origine du moment magnétique total.

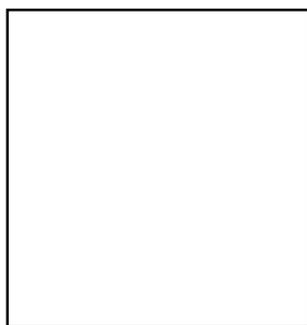


Figure I.18. Projection de la structure magnétique de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ selon la direction de l'axe a [Arima 2004]. La direction des moments magnétiques est indiquée par les flèches.

Le modèle de la structure magnétique établi par E. F. Bertaut a été confirmé en 2004 par T. Arima *et al.* (voir figure I.18) [Arima 2004]. Les valeurs des moments magnétiques obtenues pour l'ion Fe^{3+} sur les sites cristallographiques Ga2, Fe1 et Fe2 sont respectivement 4.5, -3.9 et 4.7 μ_B /site.

W. Kim et K. Sharma suggèrent la présence de phases magnétiques de «duretés» différentes au sein de ce système, par analogie avec le comportement magnétique des matériaux «exchange-spring magnet» [Kim 2007], [Sharma 2010]. Les auteurs ont donc associé le comportement distinct reflété par la forme inhabituelle des cycles d'hystérésis (forme nommée «pinched-like shape») avec l'existence d'une phase magnétique «dure», et d'une phase «molle», due à l'anisotropie différente des sites.

I.2.4. Propriétés électriques

Dès sa découverte, J. P. Remeika rapporte l'observation d'un signal piézoélectrique dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [Wood 1960]. Parce que les matériaux piézoélectriques peuvent être également pyroélectriques, A. G. Chynoweth a essayé de mettre en évidence la pyroélectricité dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, mais aucune réponse pyroélectrique n'a pas été détectée. Sa conclusion est que si le cristal de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est pyroélectrique, l'effet doit être très faible [Wood 1960].

S. C. Abrahams et B. F. Levine attribue l'origine de cette piézoélectricité aux atomes d'oxygène, les déplacements que pourraient subir les cations ne permettraient pas d'après eux de rendre compte de la piézoélectricité (voir figure I.19) [Abrahams 1964], [Abrahams 1965], [Levine 1968]. Cependant, ces auteurs suggèrent que ce sont les tétraèdres Ga1-O₄ qui contribuent principalement à la piézoélectricité, car l'axe de symétrie des tétraèdres est parallèle à l'axe de polarisation spontanée (l'axe *b*). Même si le réseau d'oxygènes ne présente pas de centre d'inversion, l'objet le plus asymétrique de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est le tétraèdre Ga1-O₄. L'une des liaisons Ga1-O du tétraèdre Ga1-O₄ étant quasi parallèle à l'axe de facile polarisation, une pression le long de cette direction pourrait induire la compression de cette liaison et déplacer le centre de gravité des charges positives/négatives (induisant ainsi une polarisation spontanée). S. C. Abrahams *et al.* remarquent une diminution de la piézoélectricité lorsque la teneur en fer augmente. La substitution du gallium par le fer entraîne des distorsions structurales des octaèdres de gallium Ga2-O₆ et la position de l'atome d'oxygène commun aux environnements Ga1 et Ga2 est alors modifiée. La conséquence directe est la déviation de la liaison Ga1-O par rapport à l'axe de polarisation *b*. L'application d'une pression selon cette direction ne mène pas à la compression de

cette liaison; dans ce cas la liaison a plutôt tendance à pivoter et l'effet piézoélectrique est alors diminué.

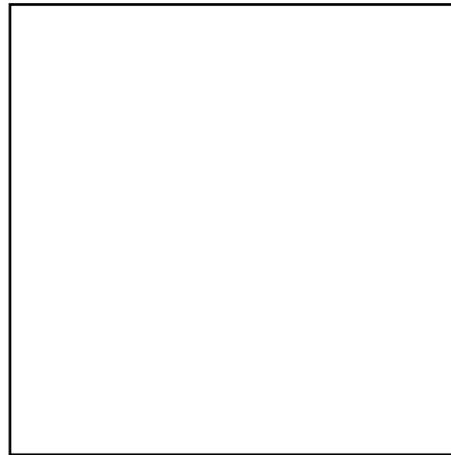


Figure I.19. Schéma représentant l'arrangement des cations et des spins au sein de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ [Abrahams 1964].

T. Arima *et al.* [Arima 2004], quant à eux, attribuent l'apparition d'une polarisation spontanée au sein de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ au déplacement des ions Fe^{3+} dans les environnements octaédriques distordus Fe1 et Fe2. Les auteurs mesurent par diffraction neutronique, les déplacements des ions Fe^{3+} par rapport au centre des octaèdres et calculent une valeur théorique de la polarisation induite de $2.5 \mu C/cm^2$.

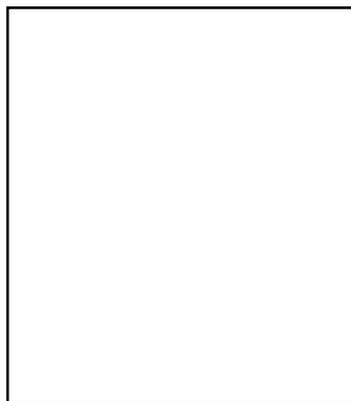


Figure I.20. Schéma représentant les contributions partielles des ions à la polarisation totale selon l'axe cristallographique b au sein de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. L'amplitude et la direction de la polarisation partielle est donnée par la taille et la direction des flèches [Roy 2011].

A. Roy *et al.* [Roy 2011] calculent une valeur de la polarisation induite égale à $30.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, valeur supérieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue par T. Arima. La contribution partielle à la polarisation totale des différents ions est symbolisée sur la figure I.20. A. Roy *et al.* observent que la contribution la plus importante est celle du site Ga1. Cependant, celle-ci est compensée par la contribution des sites Fe1, O1, O2 et O6. D'après ces auteurs, La structure cristallographique montre que ces sites sont les objets les plus asymétriques de la structure et sont placés au centre d'inversion de la symétrie. En revanche, les sites Ga2 et Fe2 maintiennent une configuration quasi-symétrique et contribuent moins à la polarisation totale. Ils concluent que la polarisation spontanée apparue au sein de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est majoritairement due aux déplacements des positions des sites Ga1, Fe1, O1, O2 et O6.

I.2.5. Effet magnétoélectrique

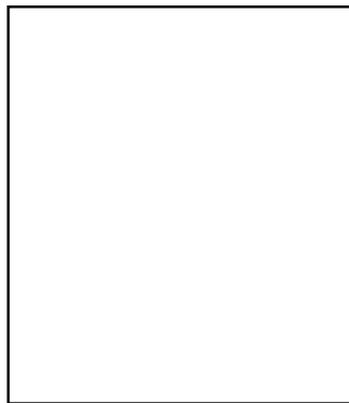


Figure I.21. Courbe de la susceptibilité magnétoélectrique en fonction de la température dans $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [Rado 1964].

L'observation d'un effet magnétoélectrique (ME) dans $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est signalée pour la première fois par G. T. Rado en 1964 [Rado 1964]. Il montre que l'application d'un champ magnétique le long de l'axe cristallographique c induit une polarisation le long de l'axe b et qu'en appliquant un champ électrique selon la direction b , une aimantation est induite selon la direction c . En traçant la variation de la susceptibilité magnétoélectrique en fonction de la température (voir figure I.21), G. T. Rado a observé que les termes du couplage magnétoélectrique de l'effet magnétoélectrique linéaire (ME_E) et (ME_H) s'annulent quand l'ordre magnétique disparaît à la température de Néel. L'auteur suggère que dans $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ le couplage magnétoélectrique est un effet combiné de la piézoélectricité et de la magnétostriction. Cependant, récemment Y. F. Popov *et*

al. démontrent qu'il n'existe aucun couplage direct entre la magnétostriction et l'effet magnétoélectrique dans ce système [Popov 1998].

En 2004, T. Arima *et al.* [Arima 2004] mesurent dans des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.1$) la polarisation induite le long de l'axe cristallographique b par l'application d'un champ magnétique selon l'axe c (voir figure I.22). Les auteurs observent l'apparition de courbes en forme de papillon, dont ils attribuent l'origine à un processus de renversement de l'aimantation. Comme on peut le voir sur la figure I.22, la polarisation électrique selon l'axe c est nulle.

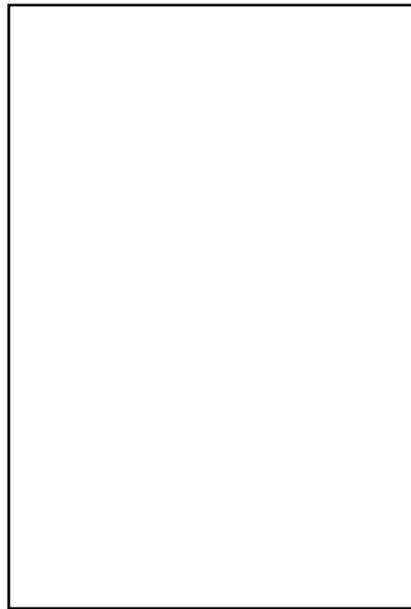
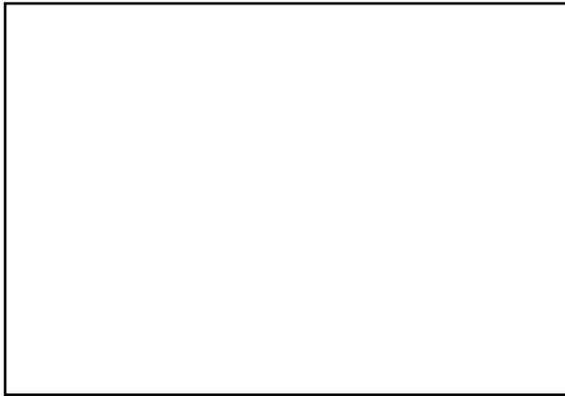
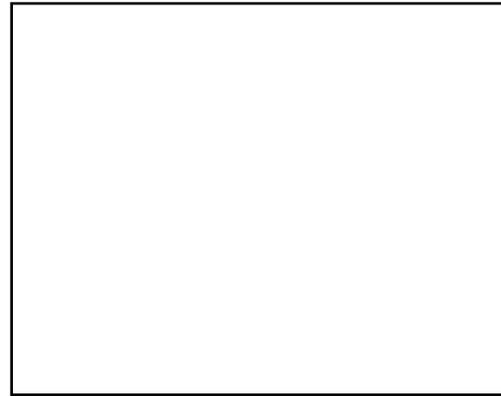


Figure I.22. Mesure de l'effet magnétoélectrique dans les cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.8 \leq x \leq 1.1$) [Arima 2004].

Une anomalie de la constante diélectrique a été constatée au voisinage de la température de transition magnétique dans les céramiques de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (voir figure I.23) par Z. H. Sun et V. B. Naik [Sun 2006], [Naik 2009]. D'après ces auteurs, l'anomalie observée dans l'évolution thermique de la permittivité indiquerait l'existence d'un couplage magnétoélectrique entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans GaFeO_3 . La disparition de l'anomalie sous l'application d'un champ magnétique faible $\mu_0 H = 60$ mT suggère également l'existence d'un effet magnétoélectrique actif [Naik 2009]. De plus, à des températures inférieures à la température de transition magnétique, la variation de la permittivité $\Delta \epsilon$ dépend de l'aimantation M et montre une relation linéaire entre $\Delta \epsilon$ et M^2 , indiquant qu'une corrélation entre les propriétés diélectriques et magnétiques existe au sein de ce matériau [Sun 2006]. Contrairement à Z. H. Sun *et al.*, V. B. Naik *et al.* n'ont constaté aucune anomalie de la perte diélectrique au voisinage de la T_N .



a - Etude de Z. H. Sun



b - Etude de V. B. Naik

Figure I.23. Evolution de la permittivité et de la perte diélectrique en fonction de la température [Sun 2006], [Naik 2009].

Récemment, M. B. Mohamed *et al.* [Mohamed 2010], [Mohamed 2011] effectuent des mesures de constante diélectrique sur des céramiques de GaFeO₃. Celles-ci révèlent l'absence d'une anomalie de la permittivité ou de la perte diélectrique au voisinage de T_N (voir figure I.24). Cependant, en dopant la maille de GaFeO₃ avec du manganèse sur les sites natifs du fer (concentration égale à 10 et 25%) un pic est observé au voisinage de la température de transition magnétique sur les courbes de variation thermique de la permittivité et de la perte diélectrique (voir figure I.24).

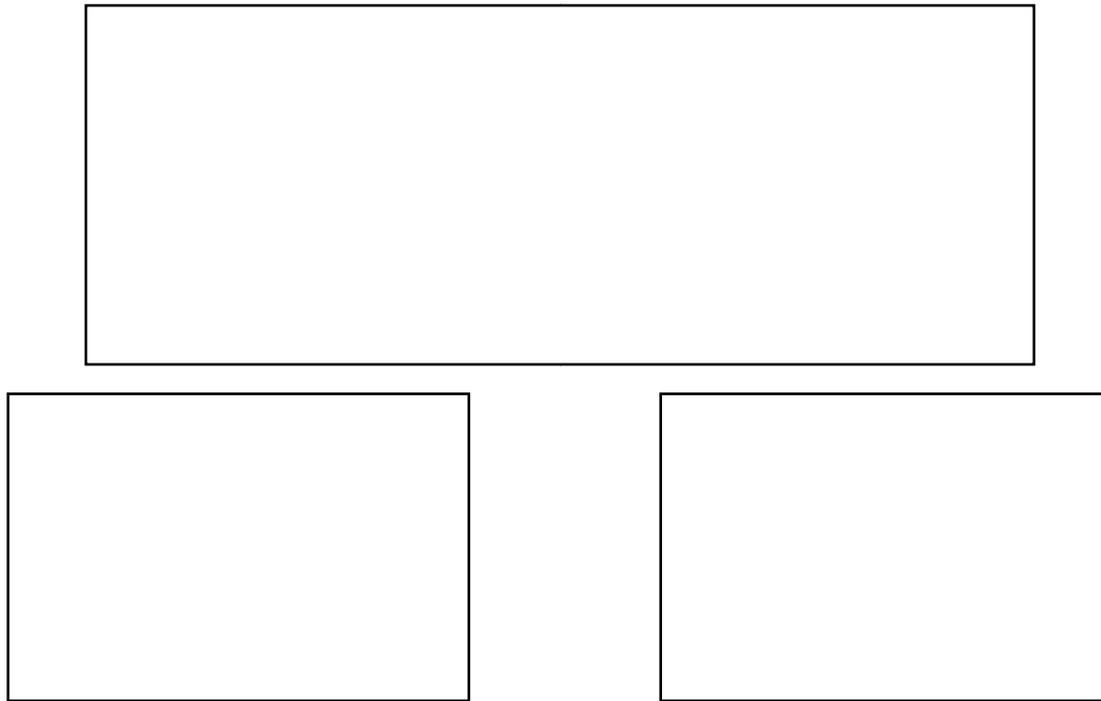


Figure I.24. Evolution de la permittivité et de la perte diélectrique en fonction de la température dans des céramiques de GaFeO₃ pures et dopées en manganèse [Mohamed 2010], [Mohamed 2011].

Cette question sur le comportement électrique de Ga_{2-x}Fe_xO₃ est de plus en plus débattue. V. B. Naik *et al.* prétendent par exemple que ce système n'est pas ferroélectrique [Naik 2009]. Sur les cycles d'hystérésis P vs. E enregistrés à 1 kHz et à différentes températures ces auteurs observent que la polarisation n'est pas saturée, suggérant que la contribution du courant de fuite est majoritaire par rapport à la polarisation électrique réelle due à l'orientation des dipôles électriques (voir figure I.25). Sur les courbes P vs. E mesurées à 150 K et à différentes fréquences de travail on constate que les cycles d'hystérésis s'ouvrent dès que la fréquence de mesure baisse, du fait de la contribution du courant de fuite.

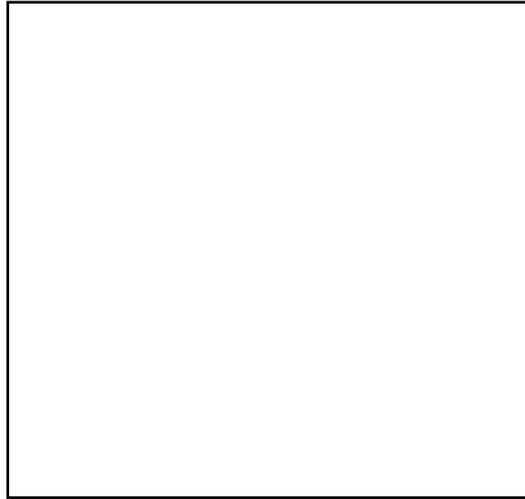


Figure I.25. Courbes P vs. E mesurées à différentes températures et à différentes fréquences de travail pour une céramique de $GaFeO_3$ [Naik 2009].

Les résultats contraires obtenus par les différentes équipes de recherche [Sun 2006], [Naik 2009], [Mohamed 2010], [Mohamed 2011] ouvrent un débat sur les propriétés magnétoélectriques des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Cette polémique permet d'envisager des études approfondies dans ce sens, afin de conclure sur le couplage des paramètres d'ordre magnétique et électrique (et encore sur l'existence de la ferroélectricité) au sein de ces matériaux.

Références bibliographiques du chapitre

- [Abrahams 1964] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, *Physical Review Letters* **13**, 688 (1964).
- [Abrahams 1965] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 3957 (1965).
- [Arielly 2011] R. Arielly, W. M. Xu, E. Greenberg, G. Kh. Rozenberg, M. P. Pasternak, G. Garbarino, S. Clark, R. Jeanloz, *Physical Review B* **84**, 094109 (2011).
- [Arima 2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, Y. Tokura, *Physical Review B* **70**, 064426 (2004).
- [Astrov 1960] D. N. Astrov, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **13**, 729 (1960).
- [Bertaut 1966] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, R. Aleonard, *Le Journal de Physique* **Tome 27**, 433 (1966).
- [Chen 2006] Xi Chen, Andreas Hochstrat, Pavel Borisov, Wolfgang Kleeman, *Applied Physics Letters* **89**, 202508 (2006).
- [Curie 1894] P. Curie, *Journal de Physique* **3**, 393 (1894).
- [Debye 1926] P. Debye, *Zeitschrift für Physik* **36**, 300 (1926).
- [Delapalme 1967] A. Delapalme, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 1451 (1967).
- [Du Trémolet de Lacheisserie 2000] Etienne du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I - Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 139 (2000).
- [Dzialoszyński 1959] I. E. Dzialoszyński, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **10**, 628 (1959).
- [Ederer 2007] Claude Ederer, Nicola A. Spaldin, *Physical Review B* **76**, 214404 (2007).
- [Eerenstein 2006] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [Frankel 1965] R. B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner, A. J. Freeman, M. Schieber, *Physical Review Letters* **15**, 958 (1965).
- [Folen 1961] V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, *Physical Review Letters* **6**, 607 (1961).
- [Goodenough 1963] J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond* (New York: Interscience Publishers) (1963).
- [Han 2007] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, Jaejun Yu, *Physical Review B* **75**, 060404 (2007).
- [Hill 2000] Nicola A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6694 (2000).
- [Kang 2006] Kun Uk Kang, Sung Baek Kim, Sung Yong An, Sang-Wook Cheong, Chul Sung Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, e769 (2006).

- [Khomskii 2009] Daniel Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
- [Kim 2007] Woochul Kim, Jee Hoon We, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim, *Journal of Applied Physics* **101**, 09M515 (2007).
- [Kreisel 2008] Jens Kreisel, Wolfgang Kleemann, Raphaël Haumont, *Reflète de la physique* **8**, 10 (2008).
- [Kundaliya 2007] Darshan C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar, K. F. McDonald, E. Knoesel, T. Osedach, S. E. Lofland, S. R. Shinde, T. Venkatesan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **299**, 307 (2006).
- [Levine 1968] B. F. Levine, C. H. Nowlin, R. V. Jones, *Physical Review* **174**, 571 (1968).
- [Mercier 1967] M. Mercier, J. Gareyte, E. F. Bertaut, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris B* **264**, 979 (1967).
- [Mohamed 2010] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Journal of Alloys and Compounds* **492**, 120 (2010).
- [Mohamed 2011] Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed, *Thèse de doctorat de l'Université Technique de Darmstadt* (2011).
- [Mukherjee 2011a] Somdutta Mukherjee, Vishal Ranjan, Rajeev Gupta, Ashish Garg, archive: 1107.3623v1 [cond-mat.mtrl-sci] (Submitted 2011).
- [Naik 2009] V. B. Naik, R. Mahendiran, *Journal of Applied Physics* **106**, 123910 (2009).
- [Opel 2012] Matthias Opel, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 033001 (2012).
- [Popov 1998] Yu F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, V. A. Timofeeva, D. M. Ustinin, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **87**, 146 (1998).
- [Rado 1964] George T. Rado, *Physical Review Letters* **13**, 335 (1964).
- [Rivera 1994] J. P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 91 (1994).
- [Roy 2011] Amritendu Roy, Somdutta Mukherjee, Rajeev Gupta, Sushil Auluck, Rajendra Prasad, Ashish Garg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 325902 (2011).
- [Saha 2011] Rana Saha, Ajmala Shireen, Sharmila N. Shirodkar, Mukta Sashi Singh, Umesh V. Waghmare, *Inorganic Chemistry* **50**, 9527 (2011).
- [Schmid 1994a] H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 1 (1994).
- [Schmid 1994b] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 665 (1994).
- [Schmid 1994c] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [Schmid 2008] Hans Schmid, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 434201 (2008).
- [Sharma 2010] Kavita Sharma, V Raghavendra Reddy, Deepti Kothari, Ajay Gupta, A Banerjee, V G Sathe, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 146005 (2010).

- [Spaldin 2008] Nicola A. Spaldin, Manfred Fiebig, Maxim Mostovoy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 434203 (2008).
- [Sun 2006] Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai, L. Z. Cao, Y. L. Zhou, K. J. Jin, Z. H. Chen, G. Z. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 2481 (2006).
- [Sun 2008] Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou, L. Z. Cao, Z. H. Chen, *Thin Solid Films* **516**, 7433 (2008).
- [Trassin 2009a] Morgan Trassin, Nathalie Viart, Gilles Versini, Sophie Barre, Geneviève Pourroy, Jihye Lee, William Jo, Karine Dumesnil, Catherine Dufour, Sylvie Robert, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 8876 (2009).
- [Trassin 2009b] Morgan Trassin, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg* (2009).
- [Valasek 1922] J. Valasek, *Physical Review* **19**, 478 (1922).
- [Van Aken 2007] Bas B. Van Aken, Jean-Pierre Rivera, Hans Schmid, Manfred Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).
- [Van Hook 1965] H. J. Van Hook, *Journal of the American Ceramic Society* **48**, 470 (1965).
- [Velev 2011] J. P. Velev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybmal, *Philosophical Transactions of The Royal Society A* **369**, 3069 (2011).
- [Vitucci 2010] Francesco M. Vitucci, *Thèse de doctorat de l'Université François - Rabelais de Tours* (2010).
- [Weiss 1097] P. Weiss, *Journal de Physique et Le Radium* **6**, 661 (1907).
- [Weiss 1926] P. Weiss, G. Fox, *Le Magnétisme* (1926).
- [Wood 1960] Elizabeth A. Wood, *Acta Crystallographica* **13**, 682 (1960).

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de céramiques pures et dopées de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Sommaire

II.1.	Synthèse des céramiques pures et dopées de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	43
II.1.1.	Conditions de synthèse (température, atmosphère, vitesse de refroidissement)	43
II.1.2.	Résultats	46
II.2.	Structure cristalline et magnétique	47
II.2.1.	Diffraction des rayons X	47
II.2.2.	Analyse quantitative préliminaire par plasma à couplage inductif (ICP-OES)	52
II.2.3.	Diffraction des neutrons à température ambiante	53
II.2.4.	Diffraction des neutrons à basse température	59
II.3.	Propriétés magnétiques	66
II.3.1.	Etude du comportement magnétique des céramiques pures et dopées en indium	66
II.3.2.	Spectroscopie Mössbauer	73
II.4.	Conclusions	76
	Références bibliographiques du chapitre	78

Dans ce chapitre nous présentons l'étude des échantillons polycristallins du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Dans un premier temps nous décrirons la synthèse sous air par réaction à l'état solide des composés purs et dopés en indium (5% et 10%). Ensuite nous nous intéresserons à la synthèse du composé $GaFeO_3$ sous atmosphère pauvre en oxygène, dans l'éventuel but de modifier la stœchiométrie en oxygène de ce système. La pureté et la composition chimique des composés synthétisés ont été vérifiées par diffraction des rayons X et par des mesures ICP-OES. Une analyse par diffraction des neutrons à température ambiante a aussi été entreprise sur les échantillons monophasés afin de caractériser leur structure cristalline. Les mesures magnétiques, la diffraction des neutrons à basse température et les mesures de Mössbauer nous ont permis d'étudier le comportement et la structure magnétique de ces composés.

Du fait de la complexité cristallographique et magnétique de ce système, les chercheurs ne se sont intéressés que récemment à l'étude du possible effet du dopage sur la structure cristallographique et sur les propriétés physiques du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Parmi les dopants mentionnés dans la littérature nous trouvons les cations suivants : Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} [Kalashnikova 2005], Cr^{3+} [Kalashnikova 2005], [Mohamed 2010a], Mn^{3+} [Mohamed 2011a,b].

En partant du composé avec des proportions égales de gallium et de fer, nous avons choisi pour la suite de notre étude de doper la maille avec le cation In^{3+} . Le dopage avec le cation In^{3+} rend l'étude du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ encore plus intéressante et à la fois plus compliquée, comme nous allons le voir. Nous allons décrire ci-dessous les principales prémisses sur lesquelles repose notre choix.

Premièrement, l'indium a été choisi car ses propriétés physico-chimiques sont semblables à celles du gallium (il se trouve dans la même colonne du tableau périodique). De plus, ce cation étant non-magnétique nous pouvons étudier l'influence du dopage avec un ion non-magnétique sur les propriétés physiques du système. Dans un deuxième temps, notre choix repose sur les propriétés ferroélectriques de la ferrite d'indium $InFeO_3$ [Kan 2010]. Nous pourrions penser qu'il est possible d'améliorer les propriétés électriques des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ par le dopage avec d'indium.

Dans le tableau II.1 sont présentés les rayons ioniques (des tables de Shannon et Prewitt [Shannon 1969], [Shannon 1976]) des ions Ga^{3+} , Fe^{3+} et In^{3+} , dans différents environnements. Les rayons ioniques de In^{3+} en coordinence 4 et 6 étant légèrement supérieurs à ceux du fer et du gallium dans les mêmes environnements (voir tableau II.1), nous pouvons supposer que l'indium peut substituer le gallium et /ou le fer et nous nous attendons à des modifications de la structure cristallographique de $GaFeO_3$ suite à cette substitution.

Valence	Configuration électronique	Coordinnence	Rayon ionique r (Å)
Ga ³⁺	[Ar] 3d ¹⁰	4	0.47
		6	0.62
Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵ HS - (t _{2g}) ³ (e _g) ²	4	0.49
		6	0.645
In ³⁺	[Kr] 4d ¹⁰	4	0.62
		6	0.80

Tableau II.1. Rayons ioniques des cations Ga³⁺, Fe³⁺ et In³⁺ dans différents coordinences [Shannon 1969], [Shannon 1976].

Nous avons effectué des essais préliminaires avec différentes concentrations d'indium, en substituant soit le gallium, soit le fer, pour comparaison; nous avons constaté que seuls les dopages avec des concentrations inférieures ou égales à 25% ont abouti. Pour des pourcentages supérieurs, les échantillons obtenus ne sont plus monophasés et présentent en plus de la phase orthorhombique de GaFeO₃, deux autres phases : InFeO₃ hexagonale (groupe d'espace *P63/mmc*) et Fe₂O₃ rhomboédrique (groupe d'espace *R3c*).

Pour la suite, nous ne présenterons que l'étude sur les échantillons avec de faibles pourcentages en dopant (5% et 10%).

II.1. Synthèse des céramiques pures et dopées de Ga_{2-x}Fe_xO₃

II.1.1. Conditions de synthèse (température, atmosphère, vitesse de refroidissement)

La synthèse des échantillons polycristallins est réalisée par réaction à l'état solide entre les poudres de départ. Le composé GaFeO₃, élaboré à partir des oxydes de gallium Ga₂O₃ et de fer Fe₂O₃ servira de référence par la suite pour la caractérisation des échantillons dopés.

Pour la préparation de nos échantillons dopés, nous avons utilisé comme source d'indium l'oxyde In₂O₃. Afin de synthétiser les composés dopés en indium, l'oxyde d'indium In₂O₃ est mélangé aux deux oxydes précédents dans les quantités stœchiométriques, selon la proportion de dopant souhaitée.

Les poudres des réactifs, de pureté 99,99%, sont mélangées et broyées dans un mortier. Afin de former les produits souhaités, les poudres subissent en général trois traitements thermiques et entre les différents recuits, les échantillons sont à nouveau broyés dans un mortier afin de faciliter l'insertion des dopants dans la maille de GaFeO₃.

A l'issue de chaque traitement thermique, une céramique est obtenue; on remarque que les poudres des échantillons sont devenues plus compactes, plus denses, adoptant également la forme de la nacelle où elles ont été placées. De plus, la couleur des céramiques obtenues a changé par rapport au mélange des oxydes de départ, devenant plus foncée qu'avant la calcination.

A. Température et durée du palier

Les deux premiers traitements thermiques consistent à porter les échantillons à une température de 1050°C et de 1225°C, pendant 24 heures. Pour la suite, afin de faciliter la réaction, les échantillons, qui étaient jusqu'au deuxième traitement thermique sous forme de poudre, sont compactés sous forme de pastilles à l'aide d'une presse uni-axiale qui applique une pression de 1.5 bars environ sur la poudre placée dans une matrice. Pour le troisième et le dernier recuit, les échantillons ainsi compactés sont soumis à une température de 1325°C, pendant 30 heures. Les montées en température se font de manière régulière à une vitesse de 2°C/min.

B. Atmosphère

La synthèse de nos échantillons polycristallins purs et dopés en indium du système Ga_{2-x}Fe_xO₃ a été réalisée généralement sous air. Cependant, nous nous sommes également intéressés à synthétiser le composé GaFeO₃ sous atmosphère pauvre en oxygène, afin de modifier éventuellement la stœchiométrie en oxygène de ce système.

Dans ce but, nous avons réalisé plusieurs essais de synthèse d'échantillons polycristallins sous une atmosphère pauvre en oxygène, en utilisant comme gaz l'argon (gaz inerte). Pour ces essais, nous avons considéré comme paramètres essentiels de l'étape de synthèse la concentration en oxygène de l'atmosphère et la température des recuits.

Les expériences de synthèse des échantillons de composition GaFeO₃ ont été menées dans un four tubulaire de type PYROX, sous une atmosphère d'argon provenant soit d'une bouteille d'argon habituelle avec une concentration en oxygène inférieure à 5 ppm ou avec une concentration en oxygène inférieure à 100 ppb. Un dernier essai a été également réalisé sous une atmosphère

d'argon purifiée à l'aide d'un alliage ZrTi (en absence totale d'oxygène). Nous avons remarqué que seuls les essais avec une concentration en oxygène ≤ 5 ppm ont abouti; dans les autres cas, nous avons observé la décomposition des échantillons, avec l'obtention de Ga_2O_3 (monoclinique, groupe d'espace $C2/m$) et Fe_2O_3 (rhomboédrique, groupe $R3c$), pour une concentration d'oxygène ≤ 100 ppb et de FeGa_2O_4 (cubique, groupe $Fd3m$, un composé de type spinelle de couleur noire), en l'absence totale d'oxygène.

Un autre paramètre important de la synthèse sous argon est la température des traitements thermiques. La température de 1325°C utilisée pour la synthèse sous air s'est avérée trop élevée et l'échantillon s'est décomposé, avec l'obtention de Fe_3O_4 (cubique, groupe $Fd3m$) et Ga_2O_3 (monoclinique, groupe $C2/m$). Nous avons constaté que, suite à l'utilisation d'un flux de gaz d'argon, la température d'élaboration du composé GaFeO_3 est dans ce cas de 1100°C . Afin d'obtenir la phase chimique souhaitée, les poudres d'oxydes de départ ont subi trois traitements thermiques. Dans un premier temps, l'échantillon a été porté à une température de 1100°C , pendant 30 heures. Pour le deuxième et le troisième recuit, l'échantillon est soumis respectivement à une température de 1100°C et respectivement 1125°C , pendant 24 heures. Les montées et les descentes en température se font de manière régulière à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

C. Vitesse de refroidissement

K. U. Kang *et al.* [Kang 2006] a récemment montré que la vitesse de refroidissement est un paramètre important de l'étape de synthèse des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les auteurs ont constaté qu'en refroidissant lentement les échantillons de composition GaFeO_3 , au lieu de les tremper directement à la température ambiante, la température de la transition magnétique peut augmenter de 50 K. Cette augmentation est attribuée à une meilleure distribution des ions Fe^{3+} sur les quatre sites cationiques qui favorise les couplages entre les ions magnétiques.

Nous nous sommes ainsi efforcés par la suite à obtenir des composés présentant un taux minimum de désordre de substitution «Ga/Fe». Le refroidissement lent des échantillons favorisant la distribution des ions Ga^{3+} et Fe^{3+} sur leurs sites natifs, nous avons donc choisi d'employer des vitesses de descente jusqu'à la température ambiante de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.1.2. Résultats

Au total, six échantillons polycristallins ont été synthétisés : deux échantillons de composition $GaFeO_3$ et quatre échantillons dopés en indium (5% et 10%) obtenus en substituant soit le gallium, soit le fer. Les caractéristiques des composés élaborés sont répertoriées dans le tableau II.2.

Concentration en dopant (%)	Nom de l'échantillon	Gaz utilisé pour la synthèse	Observations
0	$GaFeO_3$ n°1	Air	-
	$GaFeO_3$ n°2	Argon	≤ 5 ppm O_2
5	$Ga_{0.95}In_{0.05}FeO_3$	Air	Substitution de Ga^{3+} par In^{3+}
	$GaFe_{0.95}In_{0.05}O_3$	Air	Substitution de Fe^{3+} par In^{3+}
10	$Ga_{0.90}In_{0.10}FeO_3$	Air	Substitution de Ga^{3+} par In^{3+}
	$GaFe_{0.90}In_{0.10}O_3$	Air	Substitution de Fe^{3+} par In^{3+}

Tableau II.2. Caractéristiques des échantillons polycristallins synthétisés.

Les échantillons polycristallins synthétisés seront par la suite, analysés par la technique de diffraction des rayons X afin de déterminer les éventuelles impuretés présentes. Une fois la pureté chimique vérifiée (l'existence unique de la phase orthorhombique de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$), les composés seront ensuite caractérisés par diffraction neutronique à température ambiante pour établir les caractéristiques structurales. Par la suite, les échantillons seront soumis à des mesures magnétiques dans un magnétomètre au SQUID et à des expériences de diffraction des neutrons à basse température, afin d'étudier leurs propriétés magnétiques et d'établir la structure magnétique de ces composés.

II.2. Structure cristalline et magnétique

Dans cette section, nous nous intéressons, dans un premier temps, à établir les modifications structurales apparues suite au dopage et à déterminer le taux de désordre Ga/Fe existant au sein des échantillons polycristallins élaborés. Ensuite, nous nous sommes efforcés à analyser et à comprendre les éventuelles différences entre les deux dopages distincts.

Nous présenterons par la suite les résultats obtenus par diffraction des neutrons à basse température, afin d'étudier en détail la structure et le comportement magnétique de nos échantillons polycristallins.

II.2.1. Diffraction des rayons X

De petites quantités de poudres de chaque échantillon ont été très finement broyées, afin de vérifier la pureté chimique et de déterminer les caractéristiques structurales des composés synthétisés. Les diffractogrammes de poudre obtenus par diffraction des rayons X obtenus sur un diffractomètre Panalytical, ont été enregistrés avec une longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, entre 10° et 70° degrés en 2θ et avec un pas de $0.0167^\circ 2\theta$. La vitesse de scan est de $0.014^\circ/\text{s}$ et le temps d'acquisition de 80 minutes. Afin d'obtenir d'une manière plus exacte les paramètres de maille, la durée d'acquisition des diffractogrammes des échantillons GaFeO_3 n°1 et GaFeO_3 n°2 a été augmentée à environ 15 heures avec un enregistrement en 2θ , de 10° à 120° et un pas de $0.008^\circ 2\theta$. La vitesse de scan est alors de $0.002^\circ/\text{s}$.

Les poudres sont placées sur un porte-échantillon tournant afin de faire une moyenne pour chaque valeur de l'angle d'inclinaison de l'échantillon, sur une plus grande surface de poudre.

Les diffractogrammes des échantillons de GaFeO_3 purs et dopés sont comparés à ceux de GaFeO_3 existant dans les fiches jcpds-icdd (n°76-1005 [Abrahams 1965]), afin d'étudier la pureté des produits obtenus. L'indexation des diagrammes de poudres obtenus après broyage des pastilles de chaque composition élaborée a révélé que toutes les raies sont celles de la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (groupe d'espace non-centrosymétrique $Pc2_1m$). Ceci indique que tous les échantillons présentent la structure cristalline de la phase orthorhombique de GaFeO_3 .

Les diffractogrammes correspondants sont affinés à l'aide du logiciel FullProf, selon la méthode Full Profile Matching, afin d'obtenir les valeurs précises des paramètres de maille. L'affinement des paramètres cristallins nous permettra de déterminer l'effet du dopage sur la structure cristalline de GaFeO_3 .

Le diagramme de diffraction de l'échantillon $GaFeO_3$ n°1 ainsi que son affinement, réalisé avec le programme FullProf, sont présentés dans la figure II.1.

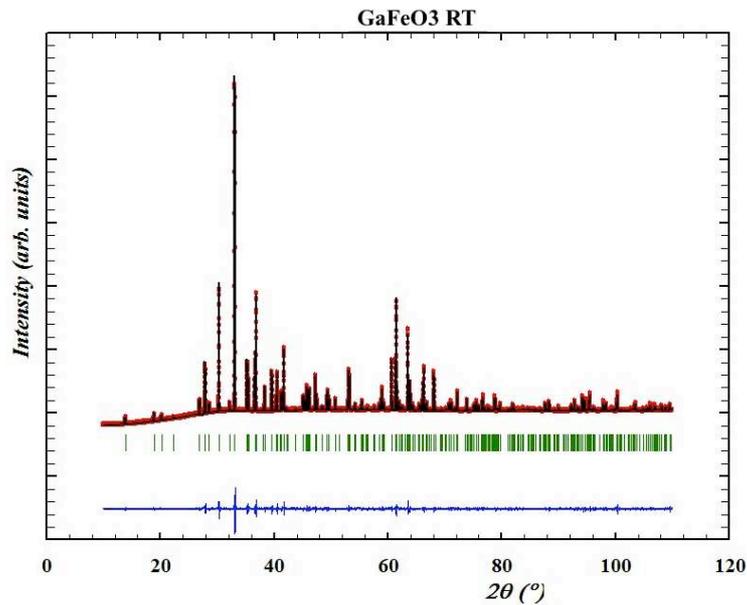


Figure II.1. Diagramme de diffraction (~15 heures) des rayons X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) et résultat de l'affinement des données de l'échantillon $GaFeO_3$ n°1.

Les valeurs des paramètres de maille pour les deux échantillons de composition $GaFeO_3$, élaborés sous différentes atmosphères, sont données dans le tableau II.3.

Paramètres de maille	Echantillon	
	$GaFeO_3$ n°1	$GaFeO_3$ n°2
a (Å)	8.73688(2)	8.73871(3)
b (Å)	9.38338(2)	9.38365(4)
c (Å)	5.07745(1)	5.07790(2)
Volume (Å ³)	416.257(2)	416.393(3)

Tableau II.3. Valeurs des paramètres de maille des échantillons polycristallins de composition $GaFeO_3$, synthétisés sous différentes atmosphères (air et argon).

Nous avons constaté une très légère différence entre les paramètres de maille calculés pour les deux échantillons de composition $GaFeO_3$, élaborés sous différentes atmosphères. Une des conséquences de la synthèse sous une atmosphère pauvre en oxygène pourrait être l'obtention d'un échantillon de $GaFeO_3$ avec un taux de désordre Ga/Fe différent. Cependant, les mesures de susceptibilité magnétique démontreront que le désordre de substitution Ga/Fe existant au sein d'échantillons $GaFeO_3$ n°1 et $GaFeO_3$ n°2 est pratiquement le même, car la température de la transition magnétique est identique pour les deux composés. Une expérience de diffraction des neutrons à température ambiante est envisagée, afin d'établir le taux d'occupation des sites cationiques des deux échantillons.

Les valeurs obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X sont conformes aux valeurs trouvées dans la littérature, pour le composé $GaFeO_3$. De plus, les résultats obtenus pour nos échantillons polycristallins sont en accord avec ceux obtenus pour les cristaux de la même composition, comme on le verra plus loin.

Dopage avec l'indium sur les sites natifs de gallium

Les paramètres de maille obtenus pour les deux échantillons dopés en indium sur les sites natifs de gallium sont répertoriés dans le tableau II.4.

Paramètres de maille	Echantillon	
	$Ga_{0.95}In_{0.05}FeO_3$	$Ga_{0.90}In_{0.10}FeO_3$
a (Å)	8.75481(7)	8.77252(7)
b (Å)	9.41201(8)	9.44030(7)
c (Å)	5.09264(4)	5.10733(4)
Volume (Å ³)	419.636(6)	422.965(6)

Tableau II.4. Valeurs des paramètres de maille des échantillons polycristallins dopés en indium sur les sites natifs de gallium.

L'évolution de chaque paramètre de maille et du volume de la maille en fonction de la concentration en dopant est représentée sur la figure II.2.

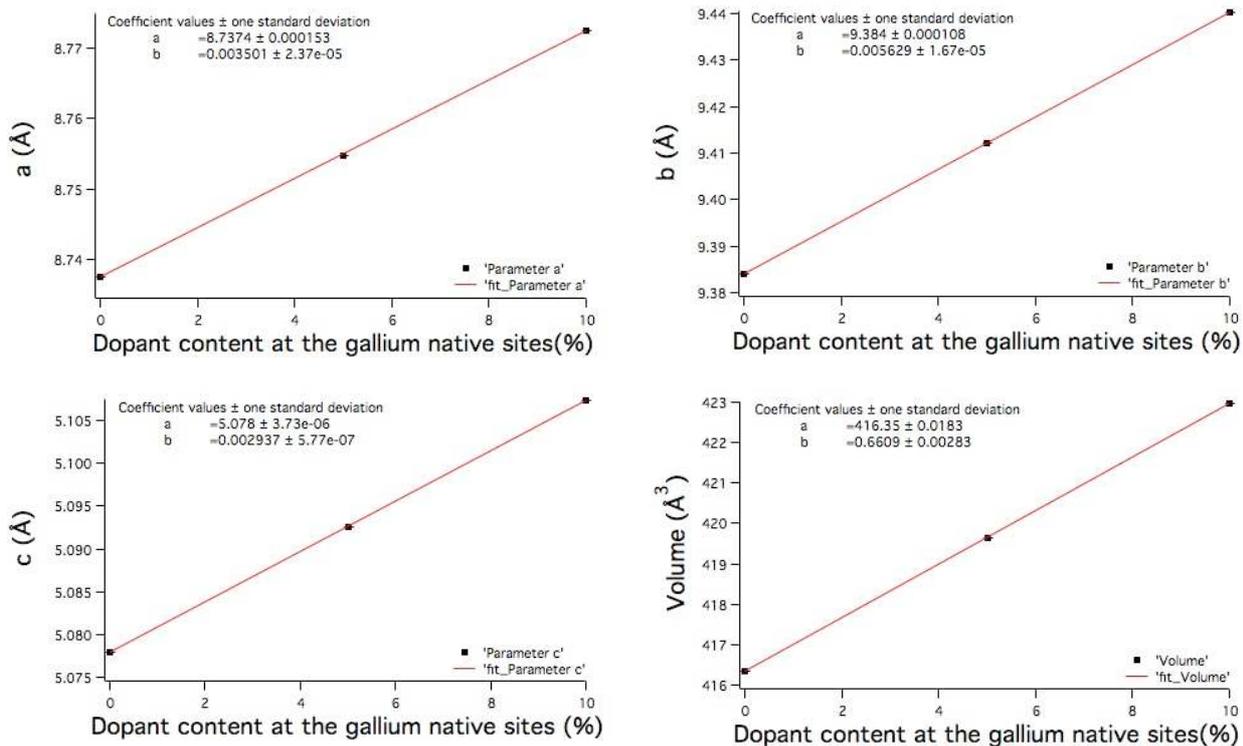


Figure II.2. Evolution de chaque paramètre de maille et du volume de la maille en fonction de la teneur en dopant, pour les échantillons dopés en indium sur les sites natifs de gallium (la droite d'ajustement est obtenue grâce à une régression linéaire de type $y=ax+b$).

Lorsque le système s'enrichit en indium au détriment du gallium, les valeurs des paramètres de maille et du volume de la maille augmentent; ceci est lié au fait que le rayon du cation d'indium est plus grand que celui du gallium. Une légère augmentation (d'environ 0.8% pour une concentration en dopant de 5%) du volume de la maille est attendue avec la hausse de la teneur en indium, cette augmentation est due à une différence de taille d'environ 22.5% entre les rayons ioniques de In^{3+} et Ga^{3+} (voir tableau II.1).

Dans le cas du dopage sur les sites natifs de gallium, nous remarquons une variation linéaire entre les valeurs des paramètres de maille, du volume de la maille et la composition chimique des céramiques, pour une concentration en dopant allant jusqu'à 10%.

Dopage avec l'indium sur les sites natifs de fer

Les valeurs des paramètres de maille de deux échantillons dopés en indium sur les sites natifs de fer sont données dans le tableau II.5.

Paramètres de maille	Echantillon	
	$GaFe_{0.95}In_{0.05}O_3$	$GaFe_{0.90}In_{0.10}O_3$
a (Å)	8.75182(7)	8.76427(7)
b (Å)	9.40798(8)	9.43064(7)
c (Å)	5.09164(4)	5.10444(4)
Volume (Å ³)	419.230(6)	421.896(5)

Tableau II.5. Valeurs des paramètres de maille des échantillons polycristallins dopés en indium sur les sites natifs de fer.

L'évolution de chaque paramètre de maille et du volume de la maille en fonction de la concentration en dopant est représentée sur la figure II.3.

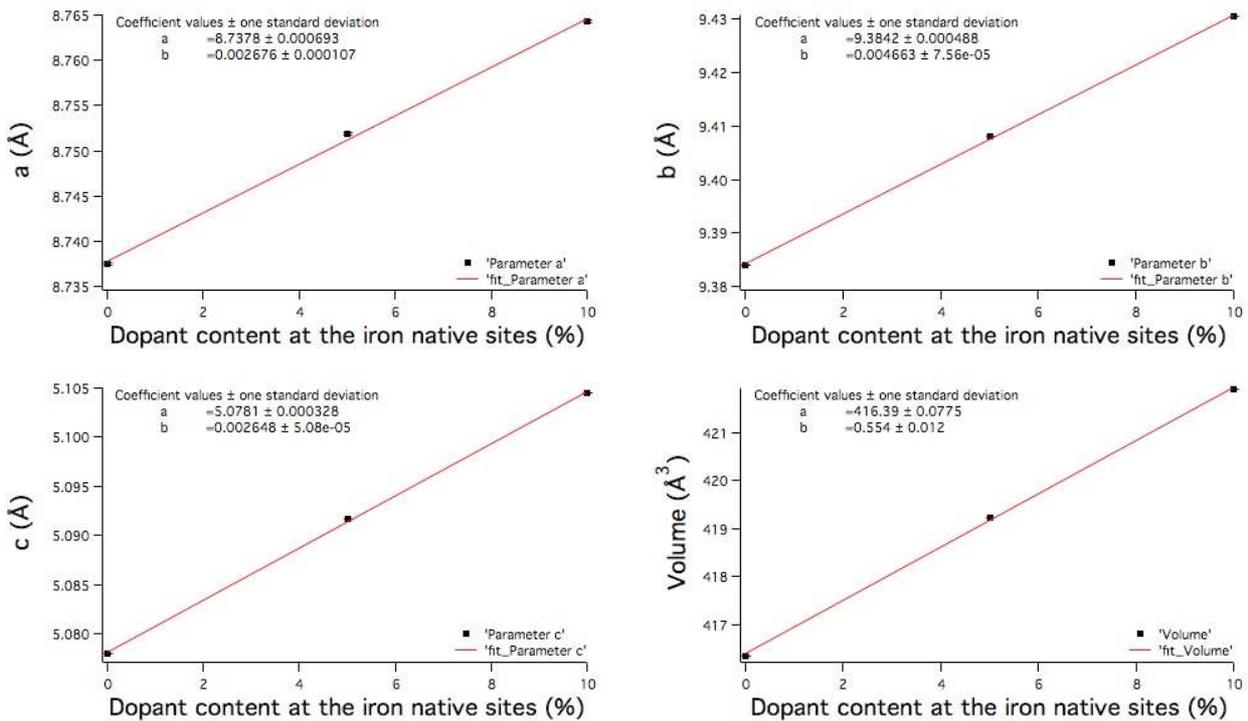


Figure II.3. Evolution de chaque paramètre de maille et du volume de la maille en fonction de la teneur en dopant, pour les échantillons dopés en indium sur les sites natifs de fer (la droite d'ajustement est obtenue grâce à une régression linéaire de type $y=ax+b$).

Dans le cas du dopage sur les sites natifs de fer, les valeurs des paramètres de maille et du volume de la maille augmentent avec la concentration en indium. Une légère augmentation (d'environ 0.7% pour une concentration en dopant de 5%) du volume de la maille était attendue

avec la hausse de la concentration en indium, la différence de taille entre les rayons ioniques de In^{3+} et Fe^{3+} étant d'environ 19% (voir tableau II.1). Nous avons constaté également une variation linéaire des valeurs des paramètres de maille et du volume de la maille avec la composition chimique des céramiques, pour une concentration en dopant allant jusqu'à 10%.

En conclusion, plus le composé GaFeO_3 est dopé en indium, soit sur les sites natifs de gallium, soit sur les sites natifs de fer, plus la valeur des paramètres de maille augmente. L'observation est la même pour le volume de la maille. Il faut également remarquer que dans les deux cas, l'expansion de la maille est à peu près identique pour les deux types de dopage (en substituant soit le gallium, soit le fer).

II.2.2. Analyse quantitative préliminaire par plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Afin d'établir la composition chimique de nos échantillons polycristallins nous avons effectué des analyses à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, par la méthode de ICP-OES (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), sur un appareil de type ICP Simultané VARIAN. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Diana Dragoë.

L'analyse ICP va nous permettre de déterminer quantitativement la proportion des cations constituants nos composés. Les mesures ICP ont été faites sur trois échantillons, un pur et deux dopés 10% en indium, un sur les sites natifs de gallium et l'autre sur les sites natifs de fer.

Les échantillons obtenus ont été mis en solution en présence d'acides HNO_3 (1 ml) et HCl (3 ml). La masse d'échantillon utilisée était d'environ 10 mg. Après minéralisation, les solutions ont été mises dans des fioles jaugées (100 ml) avec de l'eau ultra pure.

Les résultats de l'analyse ICP et les valeurs théoriques sont décrits dans le tableau II.6.

Echantillon	Wt% Ga		Wt% Fe		Wt% In	
	Expérience	Théorie	Expérience	Théorie	Expérience	Théorie
GaFeO_3 n°1	40.362(29)	40.254	32.054(44)	32.034	-	-
$\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{FeO}_3$	35.237(25)	35.310	31.538(25)	31.221	6.519(3)	6.461
$\text{GaFe}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_3$	39.017(27)	38.921	27.650(56)	27.876	6.766(4)	6.409

Tableau II.6. Les résultats de l'analyse ICP-OES en comparaison avec les valeurs théorétiques.

Les valeurs obtenues par l'analyse ICP sont à peu près toutes conformes aux valeurs théoriques, les différences qui apparaissent sont dues aux erreurs expérimentales (liées à la mesure et au mode de travail). Nous pouvons en conclure que la composition chimique de nos échantillons est en accord avec celle prévue par le calcul théorique, à l'exception du pourcentage massique de l'indium. Les écarts observés pour l'indium pourraient être dues à des erreurs associées à l'étape de préparation ou d'analyse des échantillons. Nous avons donc réussi à obtenir des céramiques dopées en indium pures du point de vue chimique.

II.2.3. Diffraction des neutrons à température ambiante

Afin d'obtenir des informations détaillées (positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, facteurs d'occupation des sites) sur la structure cristallographique nous avons réalisé des expériences de diffraction des neutrons de nos composés à température ambiante.

Dans le cadre de notre travail, les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin, sur le spectromètre haute résolution D1A, sur l'échantillon $GaFeO_3$ *n°1* et sur les quatre composés dopés en indium. Nous avons effectué deux types de mesures, une mesure à l'ambiante et l'autre à basse température afin d'obtenir des renseignements détaillés sur la structure cristalline et d'étudier la structure magnétique de nos composés. Les diffractogrammes ont été mesurés à une longueur d'onde de $\lambda=1.91$ Å, entre 6° et 160° en 2θ , avec un pas de 0.05° 2θ . Le temps d'acquisition est d'environ 3 heures, avec un moniteur de 156000 coups.

Les diagrammes de diffraction des neutrons (voir figure II.4) enregistrés à température ambiante sont affinés à l'aide du logiciel FullProf, selon la méthode Rietveld. Les principaux paramètres qui peuvent être ajustés sont : i) des paramètres structuraux, comme les paramètres cristallins, les positions atomiques, le taux d'occupation des sites cationiques et/ou anioniques, les facteurs d'agitation thermique, ii) des paramètres de profil des raies, dont la largeur à mi-hauteur, l'asymétrie des raies, et iii) d'autres paramètres, comme le facteur d'échelle et le décalage à l'origine. Lors de nos essais d'affinement, nous avons observé que le programme converge mieux avec des paramètres thermiques isotropes (B). Nous avons également appliqué des contraintes afin d'obtenir les facteurs d'occupation des sites cationiques en respectant la composition chimique du composé confirmée par les mesures ICP-OES.

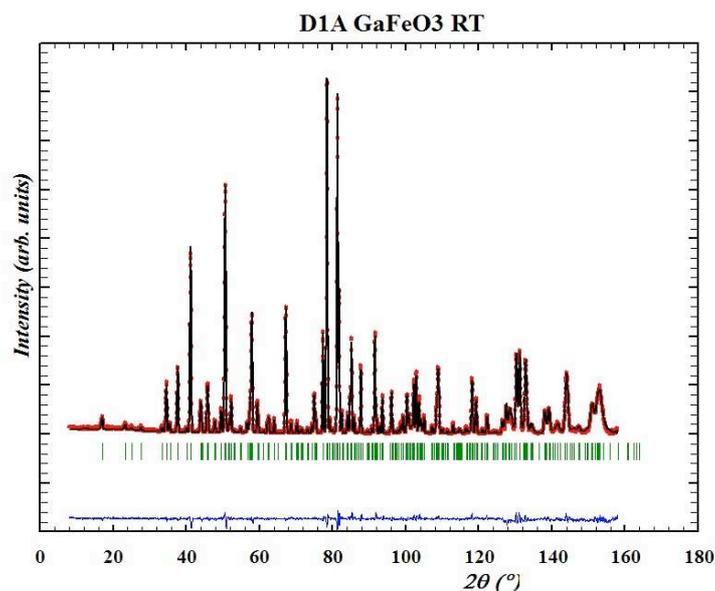


Figure II.4. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante (spectromètre D1A, $\lambda=1.91 \text{ \AA}$) et résultat de l'affinement pour l'échantillon GaFeO_3 n°1.

Dans cette étude, le facteur d'occupation du gallium sur le site Ga1 a été fixé à sa valeur nominale. Ce choix repose, dans un premier temps, sur la faible proportion de fer sur le site Ga1 rapportée dans la littérature [Bertaut 1966], [Kang 2006] et, deuxièmement, sur les résultats des essais d'affinement préliminaires réalisés sur les échantillons monocristallins qui indiquent que le site tétraédrique Ga1 est uniquement occupé par le gallium. De plus, suite aux nombreux essais d'affinement, les taux d'occupation de l'indium sur les quatre sites cationiques ont été fixés aux valeurs présentées ci-dessous (sinon l'affinement avait du mal à converger).

A. Caractérisation structurale du composé GaFeO_3

Les principales caractéristiques de la maille de GaFeO_3 , obtenues à partir de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de l'échantillon GaFeO_3 n°1 sont représentées dans le tableau II.7.

Echantillon	Paramètres de maille (Å)			Volume de la maille (Å ³)	
	a	b	c	417.289(3)	
<i>GaFeO₃ n°1</i>	8.74383(4)	9.39174(5)	5.08147(2)		
Site atomique	Positions atomiques			B (Å ²)	S.O.F.
	x	y	z		
Ga1	0.1506(4)	0.0000	0.1784(6)	1.06(5)	1.00
Ga2	0.1587(3)	0.3087(4)	0.8135(5)	1.31(6)	0.516(24) Ga ³⁺ 0.483(21) Fe ³⁺
Fe1	0.1529(4)	0.5840(3)	0.1909(6)	1.20(6)	0.155(30) Ga ³⁺ 0.844(29) Fe ³⁺
Fe2	0.0336(2)	0.7968(3)	0.6790(5)	1.17(5)	0.328(21) Ga ³⁺ 0.672(21) Fe ³⁺
O1	0.3249(5)	0.4272(5)	0.9804(9)	1.36(8)	1.00
O2	0.4898(5)	0.4319(6)	0.5169(8)	1.44(11)	1.00
O3	0.9990(4)	0.2019(5)	0.6510(10)	1.09(9)	1.00
O4	0.1600(5)	0.1970(4)	0.1536(10)	1.28(7)	1.00
O5	0.1687(6)	0.6731(5)	0.8430(11)	1.26(8)	1.00
O6	0.1673(6)	0.9400(5)	0.5212(9)	1.04(7)	1.00

Tableau II.7. Paramètres structuraux de l'échantillon *GaFeO₃ n°1* obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons à température ambiante enregistrées sur le spectromètre DIA ($\lambda=1.91$ Å). Les valeurs des facteurs d'accord sont : $R_p=0.077$, $R_{wp}=0.084$ et $R_{exp}=0.053$.

Les résultats obtenus par diffraction des neutrons à température ambiante confirment les valeurs des paramètres structuraux (positions atomiques) du composé *GaFeO₃* (préparé par réaction à l'état solide) rapportées dans la littérature. En revanche, les paramètres thermiques calculés sont supérieurs à ceux publiés précédemment.

Les résultats des taux d'occupation des sites cationiques obtenus par l'affinement sont assez différents de ceux obtenus par K. U. Kang *et al.* [Kang 2006], W. Kim *et al.* [Kim 2007] et M. B. Mohamed *et al.* [Mohamed 2010b]. Pour l'échantillon *GaFeO₃ n°1*, nous avons constaté que les taux d'occupation de Fe³⁺ sur les sites Ga2 et Fe1 sont supérieurs à ceux rapportés lors des études

antérieures (environ 50% du site Ga2 est occupé par des ions Fe^{3+}). En revanche, comme nous allons le voir par la suite, la valeur du taux de désordre Ga/Fe de notre échantillon polycristallin est en bon accord avec celle calculée par affinement des données de diffraction des neutrons pour des cristaux ayant la même composition chimique. Cela peut être dû au fait que les vitesses de refroidissement utilisées lors des synthèses par la réaction à l'état solide (obtention des céramiques) et par la méthode de la zone flottante (élaboration des monocristaux) sont à peu près identiques, conduisant à des taux d'occupation équivalents.

Il faut noter que, par rapport aux résultats publiés précédemment dans la littérature, nous avons supposé que le site Ga1 est complètement occupé par le gallium. Les résultats que nous avons obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons ont permis de conclure que le désordre de substitution Ga/Fe est assez important; environ 25% de la quantité totale du fer se trouve sur le site octaédrique Ga2 du gallium.

La structure cristalline établie par l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons sur poudres coïncide avec le modèle décrit dans la littérature. Le gallium se trouve au centre d'un tétraèdre presque parfait des anions d'oxygène (site Ga1) ou d'un octaèdre distordu (site Ga2). La symétrie locale des anions d'oxygène autour des cations de fer est décrite par des octaèdres distordus (sites Fe1 et Fe2).

B. Caractérisation structurale des composés dopés en indium

Les valeurs des paramètres de maille des échantillons dopés en indium, obtenues à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante, sont répertoriées dans le tableau II.8. Les paramètres structuraux de l'échantillon pur GaFeO_3 n°1 sont donnés pour comparaison.

Concentration en dopant (%)	Nom de l'échantillon	Paramètres de maille (Å)			Volume de la maille (Å ³)
		a	b	c	
0	<i>GaFeO₃ n°1</i>	8.74383(4)	9.39174(5)	5.08147(2)	417.289(3)
5	<i>Ga_{0.95}In_{0.05}FeO₃</i>	8.76388(5)	9.42244(6)	5.09774(3)	420.957(4)
	<i>GaFe_{0.95}In_{0.05}O₃</i>	8.75307(4)	9.40986(5)	5.09206(2)	419.409(4)
10	<i>Ga_{0.90}In_{0.10}FeO₃</i>	8.77380(4)	9.44220(5)	5.10786(2)	423.155(4)
	<i>GaFe_{0.90}In_{0.10}O₃</i>	8.77235(4)	9.43970(5)	5.10896(2)	423.065(4)

Tableau II.8. Valeurs des paramètres de maille des échantillons polycristallins pur et dopés en indium obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante (spectromètre DIA, $\lambda=1.91$ Å).

Nous remarquons que les valeurs des paramètres cristallins obtenues à partir des données de diffraction neutronique à température ambiante sont en bon accord avec celles calculées à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. En ce qui concerne les principaux paramètres structuraux (positions atomiques et déplacements thermiques isotropes), ceux-ci sont presque identiques à température ambiante, quelle que soit la concentration en dopant (dans l'intervalle 0-10%).

Nous avons également affiné les proportions des cations Ga³⁺ et Fe³⁺ sur les différents sites cationiques. Les facteurs d'occupation Ga/Fe/In obtenus ont été rapportés dans le tableau II.9 (les taux d'occupation obtenu pour l'échantillon *GaFeO₃ n°1* sont donnés pour comparaison).

Les valeurs indiquées dans le tableau II.9 représentent les meilleurs résultats obtenus suite aux nombreux essais d'affinement. Dans un premier temps, nous avons tenté d'affiner le taux d'occupation de l'indium. Cependant, ces essais n'ont pas abouti, car l'affinement avait du mal à converger. Nous avons dû fixer les proportions d'indium sur les différents sites atomiques en se rapportant à la stœchiométrie nominale des échantillons étudiés.

Echantillon/ S.O.F. par site atomique	Ga2			Fe1			Fe2		
	Ga ³⁺	Fe ³⁺	In ³⁺	Ga ³⁺	Fe ³⁺	In ³⁺	Ga ³⁺	Fe ³⁺	In ³⁺
<i>GaFeO₃ n°1</i>	0.51(2)	0.48(2)	-	0.15(3)	0.84(2)	-	0.32(2)	0.67(2)	-
<i>Ga_{0.95}In_{0.05}FeO₃</i>	0.38(2)	0.57(3)	0.05	0.22(3)	0.78(3)	-	0.35(2)	0.65(2)	-
<i>GaFe_{0.95}In_{0.05}O₃</i>	0.56(2)	0.44(3)	-	0.13(3)	0.84(3)	0.025	0.30(2)	0.67(2)	0.025
<i>Ga_{0.90}In_{0.10}FeO₃</i>	0.15(2)	0.74(3)	0.10	0.32(3)	0.67(3)	-	0.42(2)	0.57(2)	-
<i>GaFe_{0.90}In_{0.10}O₃</i>	0.47(2)	0.52(3)	-	0.18(3)	0.76(3)	0.05	0.33(2)	0.61(2)	0.05

Tableau II.9. Valeurs des taux d'occupation Ga/Fe/In des échantillons polycristallins pur et dopés en indium obtenues à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante (spectromètre DIA, $\lambda=1.91 \text{ \AA}$).

Les valeurs des facteurs d'accord obtenues pour les affinements des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante des échantillons dopés en indium sont répertoriées dans le tableau II.10.

Echantillon	Valeurs des facteurs d'accord		
	R _p	R _{wp}	R _{exp}
<i>Ga_{0.95}In_{0.05}FeO₃</i>	0.099	0.113	0.055
<i>GaFe_{0.95}In_{0.05}O₃</i>	0.081	0.090	0.062
<i>Ga_{0.90}In_{0.10}FeO₃</i>	0.077	0.094	0.058
<i>GaFe_{0.90}In_{0.10}O₃</i>	0.082	0.095	0.062

Tableau II.10. Valeurs des facteurs d'accord des affinements des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante (spectromètre DIA) des échantillons dopés en indium.

La structure cristalline du système Ga_{2-x}Fe_xO₃ présente un niveau de complexité assez élevée, dû au désordre de substitution Ga/Fe. Nous n'avons pas réussi à synthétiser un échantillon de GaFeO₃ idéal, sans désordre interne. Comme attendu, l'insertion d'un troisième cation entraîne plus de perturbations dans la structure, puisque le système s'éloigne encore plus du cas idéal.

II.2.4. Diffraction des neutrons à basse température

La figure II.5 montre les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus à différentes températures pour l'échantillon $GaFeO_3$ n°1. L'analyse de ces clichés montre qu'à basse température ($T < T_N$), l'intensité des pics à bas angle augmente, due à la mise en place d'un ordre magnétique à grande distance des ions Fe^{3+} dans la structure de $GaFeO_3$. Le facteur de forme magnétique ayant une forte décroissance en fonction de $\sin\theta/\lambda$, la signature du magnétisme ne s'observe qu'à bas angle. Nous avons remarqué qu'aucun pic supplémentaire n'apparaît, démontrant ainsi la mise en place d'une structure à « $k=0$ ». De plus, l'intensité importante observée pour le pic (020) suggère un arrangement ferromagnétique des moments dans le plan (ac).

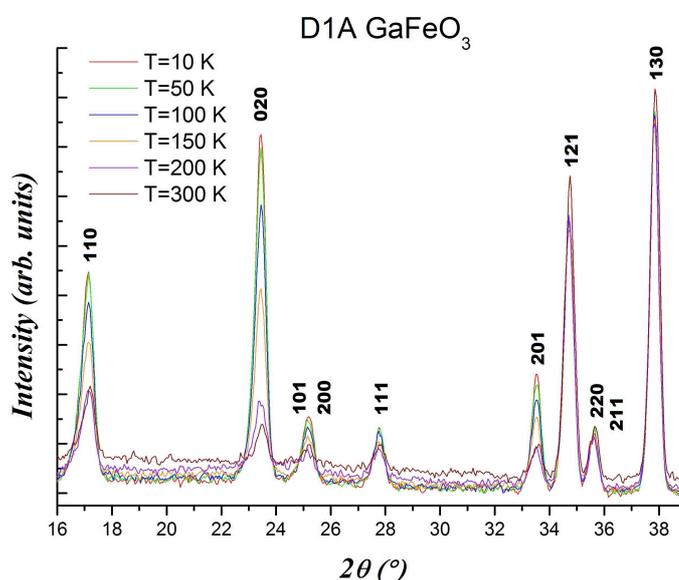


Figure II.5. Diagrammes de diffraction des neutrons ($\lambda=1.91 \text{ \AA}$) obtenus à différentes températures sur l'échantillon $GaFeO_3$ n°1.

L'affinement des diagrammes des neutrons obtenus à basse température a été réalisé en utilisant le logiciel FullProf. Les valeurs des facteurs d'occupation ont été fixées à celles obtenues à température ambiante. Nous avons ainsi diminué le nombre de paramètres à affiner afin de faciliter la convergence des affinements. Les pics de diffraction de la phase de basse température sont indexés avec un vecteur de propagation nul, $k=0$, dans le groupe Shubnikov $Pc'2'_1n$ [Arima 2004]. Le groupe d'espace magnétique utilisé est $m'2'm$ [Rado 1964].

A. Caractérisation de la structure magnétique du composé GaFeO_3

La figure II.6 montre le diagramme de diffraction des neutrons à 10 K, ainsi que le résultat de l'affinement des phases structurale et magnétique, pour l'échantillon GaFeO_3 n°1.

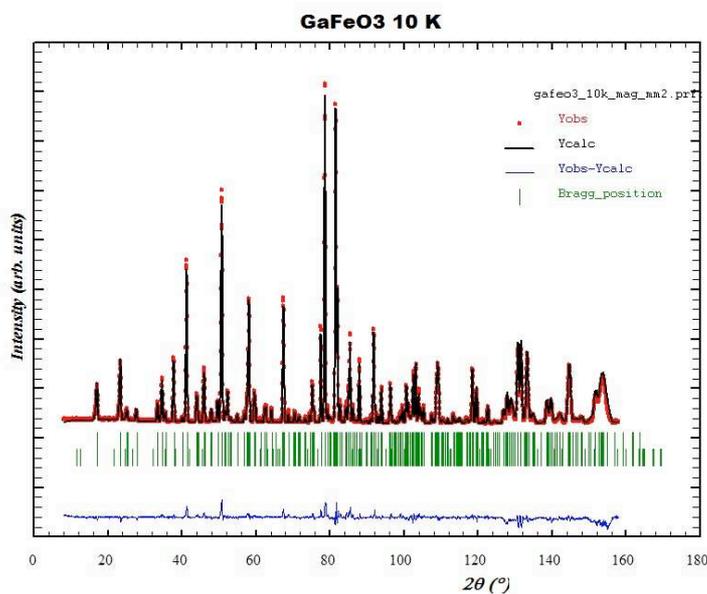


Figure II.6. Diagrammes de diffraction des neutrons (10 K) et résultat de l'affinement pour le composé GaFeO_3 n°1.

Les principales caractéristiques de la maille magnétique de GaFeO_3 (à 10 K) obtenues à partir des affinements réalisés avec FullProf, en utilisant le modèle structural ferrimagnétique proposé par A. Delapalme [Delapalme 1967], sont indiquées dans le tableau II.11.

Site atomique	Positions atomiques		
	x	y	z
Ga1	0.1504(5)	0.0000	0.1804(9)
Ga2	0.1580(4)	0.3129(5)	0.8147(7)
Fe1	0.1541(5)	0.5872(4)	0.1919(8)
Fe2	0.0327(3)	0.8003(6)	0.6754(6)
O1	0.3275(7)	0.4326(7)	0.9817(12)
O2	0.4916(6)	0.4355(8)	0.5159(9)
O3	0.9976(7)	0.2088(8)	0.6532(13)
O4	0.1630(6)	0.2024(6)	0.1552(13)
O5	0.1697(8)	0.6794(8)	0.8449(15)
O6	0.1671(8)	0.9432(7)	0.5301(11)

Tableau II.11. Paramètres structuraux de l'échantillon $GaFeO_3$ n°1 obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons à 10 K enregistrées sur le spectromètre D1A ($\lambda=1.91 \text{ \AA}$). Les valeurs des facteurs d'accord sont : $R_p=0.116$, $R_{wp}=0.131$ et $R_{exp}=0.053$.

Le tableau II.12 donne les valeurs des paramètres de maille et dans le tableau II.13 sont répertoriées les valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} pour chaque site atomique occupé par le fer. Les résultats ont été obtenus à partir des affinements réalisés avec FullProf des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés sur le spectromètre D1A ($\lambda=1.91 \text{ \AA}$), pour l'échantillon $GaFeO_3$ n°1.

Paramètres de maille	Température (K)					
	10	50	100	150	200	300
a (Å)	8.72977(5)	8.72999(6)	8.73080(6)	8.73265(5)	8.73490(5)	8.74383(4)
b (Å)	9.37969(7)	9.37961(7)	9.38009(7)	9.38105(6)	9.38279(6)	9.39174(5)
c (Å)	5.07278(3)	5.07291(3)	5.07322(3)	5.07422(3)	5.07562(3)	5.08147(2)
Volume (Å ³)	415.373(5)	415.390(5)	415.475(5)	415.687(5)	415.987(5)	417.289(3)

Tableau II.12. Valeurs des paramètres de maille de l'échantillon polycristallin $GaFeO_3$ n°1 obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à différentes températures (spectromètre D1A, $\lambda=1.91 \text{ \AA}$).

Une diminution légère des paramètres de maille avec la descente en température est observée. Par conséquent, l'observation est la même pour le volume de la maille. Cette légère baisse des paramètres structuraux est due à la compression de la maille à basse température.

Moment magnétique de $\text{Fe}^{3+}(\mu_{\text{B}})$ /site magnétique	Température (K)				
	10	50	100	150	200
Ga2	2.76(15)	2.65(16)	2.19(17)	1.32(16)	-0.28(21)
Fe1	-3.48(6)	-3.43(7)	-3.16(7)	-2.74(6)	-1.89(8)
Fe2	3.74(8)	3.56(8)	3.23(9)	2.67(9)	1.41(14)
Total $\mu/\text{u.c.} (\mu_{\text{B}})$	3.63	3.10	2.24	0.48	-
Total $\mu/\text{f.u.} (\mu_{\text{B}})$	0.45	0.39	0.28	0.06	-

Tableau II.13. Valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} par chaque «site magnétique» de l'échantillon polycristallin GaFeO_3 n°1 obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à différentes températures (spectromètre DIA).

Pour le diffractogramme mesuré à 200 K, les erreurs obtenues sont importantes car la température à laquelle la mesure a été faite est proche de la température de transition magnétique et l'affinement avait donc du mal à converger.

Les valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} de chaque site «magnétique» calculées par l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à 10 K sont en bon accord à celles publiées précédemment dans la littérature, par S. Mukherjee *et al.* [Mukherjee 2011b]. En effet, celui-ci avait trouvé un moment magnétique total de $0.54 \mu_{\text{B}}/\text{unité de formule}$ (à 4 K).

La structure magnétique obtenue en utilisant les données de l'affinement du diagramme enregistré à 10 K pour l'échantillon GaFeO_3 n°1 est représentée sur la figure II.7. La structure magnétique est constituée de deux sous-réseaux inégaux d'ions magnétiques, les moments magnétiques des ions de fer sur les sites Ga2 et Fe2 sont alignés parallèlement entre eux et antiparallèlement avec le fer sur le site Fe1.

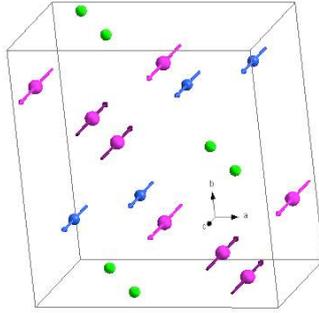


Figure II.7. Structure magnétique de $GaFeO_3$ à 10 K (en vert les sites Ga1, en bleu les sites Ga2, en violet les sites Fe1, en rose les sites Fe2; pour simplifier la figure les sites d'oxygène n'ont pas été représentés).

Interactions magnétiques au sein de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

En général, la force des interactions magnétiques (super-échange, double-échange) est corrélée avec les angles cation-anion-cation qui décrivent la structure. En conséquence, dans le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, l'interaction forte de super-échange entre les ions voisins de Fe^{3+} est influencée par les angles de liaisons $Fe^{3+}(5 \mu_B)-O-Fe^{3+}(5 \mu_B)$. En utilisant le modèle de super-échange développé par P. W. Anderson [Anderson 1950], J. B. Goodenough [Goodenough 1955, Goodenough 1958] et J. Kanamori [Kanamori 1959] ont établi un certain nombre de règles permettant de connaître la nature du couplage entre cations voisins. Les angles les plus grands, proches de 180° , conduisent en général à un super-échange fort antiferromagnétique. En revanche, les angles plus petits, autour de 90° , favorisent un couplage ferromagnétique.

Nous avons utilisé les paramètres structuraux obtenus afin de discuter de la nature des interactions magnétiques au sein des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les angles les plus grand sont obtenus pour les liaisons Fe1-O1-Fe2 (167° , à 300 K) et Fe1-O1-Ga2 (164° , à 300K). On pourrait donc prévoir un couplage antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} du site Fe1 et ceux du site Fe2, et entre les cations du fer sur le site Fe1 et l'excès de Fe sur le site Ga2. C'est en effet ce qui est obtenu pour la structure issue de l'affinement de la structure magnétique. La substitution du gallium par le fer sur le site Ga2 devrait avoir comme conséquence une augmentation de la température de Néel T_N par un couplage ferromagnétique. En effet, les angles des liaisons Fe2-O-Ga2 sont compris entre 86° et 103° , confirmant une interaction de type ferromagnétique. Nous constatons donc que les valeurs des angles responsables de la nature des interactions au sein du composé permettent de prévoir une structure globalement ferrimagnétique.

Cependant, les interactions magnétiques entre les ions Fe^{3+} ne s'expliquent pas seulement par le modèle de super-échange. Il faut également prendre en compte la probabilité de voisinage avec d'autres cations de fer, c'est à dire le taux de substitution Ga/Fe. Comme nous l'avons déjà mentionné, il est probable que le désordre d'échange joue un rôle très important sur le magnétisme de ce système.

Les couplages magnétiques possibles au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sont symbolisés sur la figure II.8. Pour cette représentation, nous n'avons pas tenu compte du taux de désordre Ga/Fe, l'occupation de sites Fe1, Fe2 et Ga2 avec des ions de Fe^{3+} étant fixe à la valeur de 1. Les liaisons entre les ions de Fe^{3+} ne sont pas de vraies liaisons chimiques, mais des interactions magnétiques qui se font par l'intermédiaire de l'orbitale 2p des anions d'oxygène (non-représentés sur la figure II. 15). Afin de comprendre le comportement magnétique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, il faudrait disposer des «trous» non-magnétiques (ions de Ga^{3+}) dans le réseau magnétique des ions Fe^{3+} décrit sur la figure II.8, c'est à dire prendre en compte le désordre interne de substitution Ga/Fe. Nous pourrions alors imaginer des «îlots» d'atomes magnétiques isolés connectés de temps en temps par des ponts d'ions de Fe^{3+} (ceux qui se trouvent sur le site natif du gallium). Cet assemblage est tout à fait plausible puisque, comme on le verra par la suite dans la chapitre IV, en-dessous de la T_N nous observons des excitations magnétiques associées à l'ordre magnétique à longue portée et un signal diffus attribué au désordre de spins.

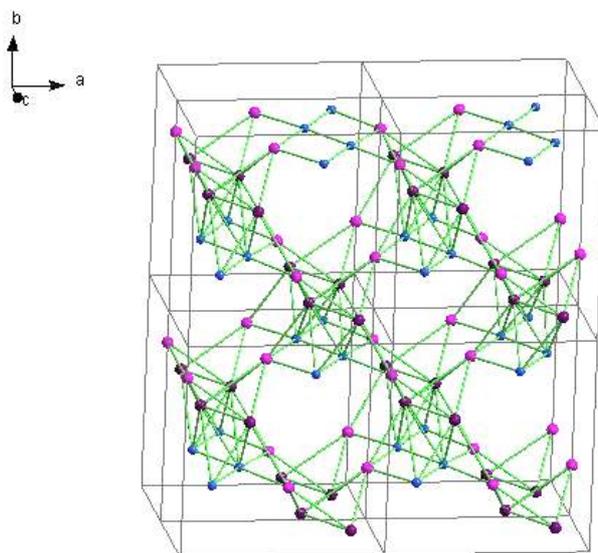


Figure II.8. Interactions magnétiques possibles au sein de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, dans un réseau de $2 \times 2 \times 2$ mailles élémentaires (les sites natifs de fer Fe1 et Fe2 sont représentées en couleur violet et rose, le site Ga2 en couleur bleu et les couplages magnétiques possibles entre les ions de Fe^{3+} sont symbolisés par des liaisons de couleur vert).

B. Caractéristiques de la structure magnétique des composés dopés en indium

L'analyse des clichés de diffraction des neutrons a révélé la mise en place d'un ordre de type ferromagnétique/ferrimagnétique, comme dans le cas de la céramique pure. Les valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} pour chaque site atomique occupé par le fer sont données dans le tableau II.14. Ces résultats ont été obtenus à partir des affinements réalisés avec FullProf des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés aux différentes températures sur le spectromètre D1A. Nous avons utilisé pour l'affinement le même modèle (structure ferrimagnétique colinéaire) que pour l'échantillon pur.

Echantillon	Moment magnétique de $Fe^{3+}(\mu_B)$ /site magnétique		
	10 K	100 K	150 K
<i>Ga_{0.95}In_{0.05}FeO₃</i>			
Ga2	2.27(8)	1.92(9)	1.40(11)
Fe1	-3.14(5)	-2.67(6)	-2.08(7)
Fe2	3.77(5)	3.20(6)	2.46(7)
<i>Ga_{0.90}In_{0.10}FeO₃</i>			
Ga2	1.59(9)	1.30(10)	0.78(12)
Fe1	-3.16(9)	-2.74(10)	-1.83(12)
Fe2	3.66(9)	3.05(10)	2.26(13)
<i>GaFe_{0.95}In_{0.05}O₃</i>			
Ga2	2.70(13)	2.05(15)	1.05(18)
Fe1	-2.53(6)	-2.12(7)	-1.51(8)
Fe2	3.20(6)	2.65(7)	1.90(10)
<i>GaFe_{0.90}In_{0.10}O₃</i>			
Ga2	1.37(14)	1.44(22)	
Fe1	-2.18(8)	-1.38(14)	
Fe2	2.79(9)	1.87(13)	

Tableau II.14. Valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} par chaque «site magnétique» des échantillons polycristallins dopés en indium obtenues à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à différentes températures (spectromètre D1A).

Les résultats de moments magnétiques de Fe^{3+} par site «magnétique» calculés pour nos échantillons polycristallins dopés en indium à 10 K sont comparables à ceux obtenus pour l'échantillon pur. Les couplages magnétiques entre les ions de Fe^{3+} restent inchangés, ainsi que la structure magnétique (la nature et le mécanisme des interactions entre les moments magnétiques Fe^{3+} sont invariables). Cependant le désordre structural plus élevé existant au sein des échantillons dopés se reflète sur les propriétés magnétiques (dilution du réseau magnétiques avec des ions non-magnétiques).

II.3. Propriétés magnétiques

La température de transition magnétique étant fortement affectée par la composition chimique du composé et par le taux de désordre «Ga/Fe», le dopage avec un cation non-magnétique entraîne des distorsions structurales, ainsi que la dilution du réseau magnétique (mises en évidence par la diminution des températures de Néel, quel que soit le cation substitué par l'indium). Nous présenterons par la suite les résultats relatifs aux mesures d'aimantation et de diffraction des neutrons à basse température, afin de corrélérer le comportement magnétique des composés dopés avec les propriétés structurales.

II.3.1. Etude du comportement magnétique des céramiques pures et dopées en indium

La caractérisation magnétique des échantillons a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, au sein de l'équipe de Physico-Chimie de l'Etat Solide, à l'aide d'un magnétomètre MPMS.

Deux séries de mesures ont été effectuées sur les échantillons polycristallins. Un premier type d'expérience (courbes M vs. T) a été réalisé afin de déterminer les températures des transitions magnétiques. Pour l'étude des courbes de la variation thermique de l'aimantation, deux régimes ont été utilisés : ZFC («Zero Field Cooling») et FC («Field Cooling»), sur un domaine de température compris entre 10 K et 300 K, sous un champ magnétique appliqué de 0.01 Tesla. Pour l'échantillon GaFeO_3 nous avons mesuré les courbes M vs. T (en régime FC) sous des champs magnétiques de 0.1 et 1 Tesla.

La collecte d'une deuxième série de données pour l'échantillon de composition GaFeO_3 , élaboré sous air, comprend les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H). Ces courbes sont obtenues à 10 K, 100 K, 180 K et à température ambiante, sous un champ magnétique appliqué de -5 à +5 Tesla.

A. Courbes d'aimantation en fonction de la température (M vs. T)

A l'aide des courbes de la variation thermique de l'aimantation nous avons établi les températures de la transition magnétique, selon la méthode différentielle de L. Tauxe [Tauxe 2002].

La figure II.9 représente la courbe de la variation thermique de l'aimantation pour l'échantillon GaFeO_3 n°1. La valeur de T_N déduite à partir de la courbe ZFC est de 202 K. L'évolution de l'aimantation, mesurée en régime «Field Cooling» pour l'échantillon GaFeO_3 n°1, en fonction de la température et pour des différentes valeurs du champ magnétique appliqué est symbolisée dans la figure II.10.

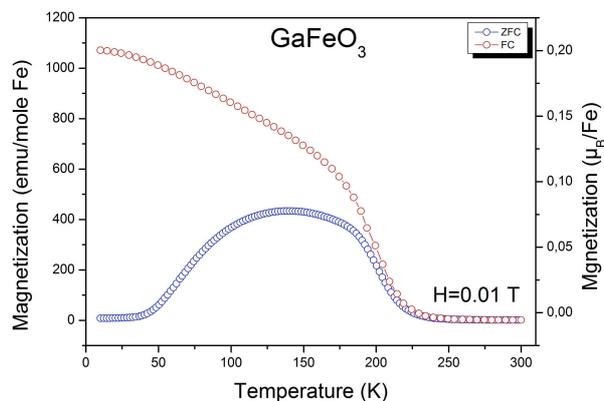


Figure II.9. Evolution de l'aimantation sous 0.01 Tesla en fonction de la température pour l'échantillon GaFeO_3 n°1. L'aimantation est exprimée en emu/mole Fe (l'échelle de gauche) et Magnéton Bohr/unité de formule (l'échelle de droite).

Nous avons remarqué l'apparition d'une aimantation spontanée pour tous les échantillons. Nous constatons que, pour une température donnée et dans un domaine de champ appliqué compris entre 0.01 et 1 Tesla, l'aimantation croît de manière monotone sans atteindre la saturation.

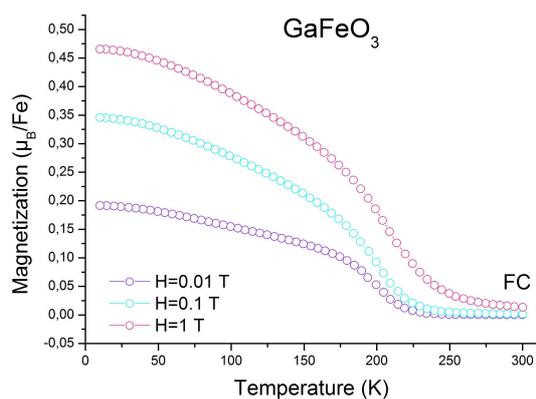


Figure II.10. Evolution de l'aimantation (mesurée en régime FC) sous 0.01, 0.1 et 1 Tesla en fonction de la température pour l'échantillon GaFeO_3 n°1.

Les valeurs des températures de transition magnétique déterminées pour nos échantillons polycristallins purs et dopés en indium sont répertoriées dans le tableau II.15. L'évolution des températures de transition magnétique avec la concentration en dopant est représentée sur la figure II.11.

Dopant	Concentration en dopant (%)	Nom de l'échantillon	T_N (K)
In^{3+}	0	GaFeO_3 n°1	202
		GaFeO_3 n°2	202
	5	$\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{FeO}_3$	190
		$\text{GaFe}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_3$	164
	10	$\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{FeO}_3$	174
		$\text{GaFe}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_3$	127

Tableau II.15. Les températures de Néel des échantillons polycristallins en fonction de la concentration en dopant.

Les températures de transition magnétique calculées pour les échantillons de composition GaFeO_3 concordent bien avec celles publiées par M. Bakr Mohamed *et al.* [Mohamed 2010b]. Nous avons observé que les valeurs déterminées pour nos échantillons de composition GaFeO_3 sont semblables à celles obtenues par K. Uk Kang *et al.* dans le cas de composés refroidis brusquement

($T_N \sim 210$ K). En revanche, nous avons constaté une valeur de la température de transition magnétique inférieure à celle établie lors d'études antérieures sur des céramiques refroidies avec une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ [Kim 2007], [Kang 2006]. Ceci est probablement dû au fait que le désordre de substitution Ga/Fe est différent au sein de nos échantillons polycristallins.

L'analyse des températures de Néel obtenues pour les échantillons ayant la même composition chimique, mais élaborés sous atmosphères différentes, nous a permis également de faire l'hypothèse que l'atmosphère de la synthèse ne joue pas un rôle si important sur le taux de désordre existant au sein de l'échantillon. Nous pouvons penser que le taux de désordre Ga/Fe est presque identique pour les échantillons GaFeO_3 $n^\circ 1$ et $n^\circ 2$, puisque la température de transition magnétique est identique pour les deux composés.

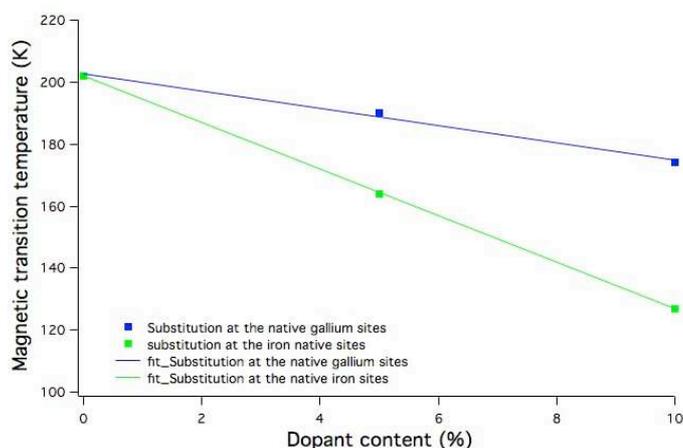


Figure II.11. Evolution des températures de transition magnétique déterminées pour nos échantillons polycristallins purs et dopés, en fonction du taux d'indium.

De manière générale, on constate que, à mesure que le taux d'indium augmente, les températures de Néel des composés dopés diminuent, quel que soit le cation substitué par l'ion dopant (voir tableau II.15). Dans le cas du dopage en indium sur les sites natifs de fer, cette tendance est attendue, puisque dans ce cas on remplace les ions de fer (qui contribuent aux couplages magnétiques) par des cations non-magnétiques d'indium. L'interprétation des données dans le cas où l'indium est substitué aux sites natifs de gallium est plus délicate, puisque le taux de fer reste inchangé. Dans ce cas, nous pensons que la substitution Ga/Fe est affectée par la dilution avec un ion non-magnétique supplémentaire (In^{3+}) et la cohésion du réseau des ions Fe^{3+} n'est plus assurée (les îlots d'ions magnétiques restent isolés), ayant comme conséquence une diminution de la température de Néel. La présence d'indium joue sur le taux de désordre Ga/Fe, paramètre qui influe aussi les températures de transition magnétiques.

B. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H)

La figure II.12 représente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, à 10 K, 100 K, 180 K et à température ambiante, pour l'échantillon $GaFeO_3$ $n^{\circ}1$.

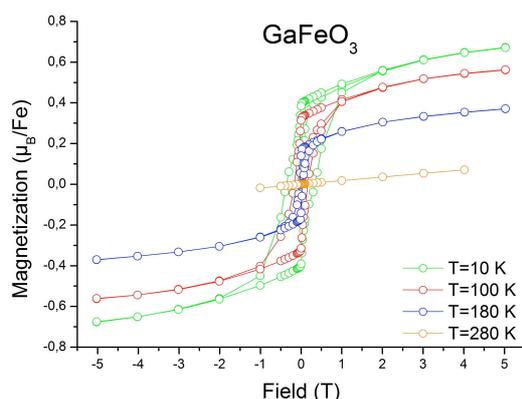


Figure II.12. Variation de l'aimantation du composé $GaFeO_3$ $n^{\circ}1$ en fonction du champ magnétique appliqué ($T=10$ K, 100 K, 180 K et 280 K).

Nous remarquons ensuite qu'en-dessous de la température de transition magnétique (202 K pour cet échantillon) la formation d'un cycle d'hystérésis, confirmant la nature ferrimagnétique de ces composés. Une caractéristique particulière des courbes M vs. H est donnée par la forme inhabituelle des cycles d'hystérésis, forme nommée «pinched-like shape» par W. Kim [Kim 2007] et K. Sharma [Sharma 2010].

D'après W. Kim *et al.* et K. Sharma *et al.*, ce genre d'allure des courbes M vs. H est spécifique des «exchange-spring magnets» [Kneller 1991]. Une des caractéristiques des composés «exchange-spring magnet» est que, le couplage d'échange à l'interface entre deux phases magnétiques «douce» et «dure», durcit la phase «douce» et accroît l'énergie d'anisotropie. Les bicouches épitaxiales de $SmCo/Fe$ et $SmCo/Co$ [Coehoorn 1989] et $NdFeB$ filé par fusion [Fullerton 1999] représentent quelques exemples de ce genre de matériaux.

W. Kim et K. Sharma proposent une analogie entre le comportement magnétique des matériaux mentionnés plus haut et celui du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$: les énergies d'anisotropie magnétiques des quatre sites cationiques seraient différentes, les sites octaédriques (Ga_2 , Fe_1 et Fe_2) ont une forte anisotropie locale, les interactions entre les ions de fer étant de nature antiferromagnétique et réalisées par un mécanisme de superéchange; en revanche, le site

tétraédrique (Ga1) aurait une anisotropie plus basse, les ions Fe^{3+} qui occupent ce site interagissant peu avec les autres cations. Les auteurs ont donc associé le comportement distinct des ions sur les sites atomiques d'anisotropie différente avec l'existence d'une phase magnétique «dure», et d'une phase «molle». K Sharma *et al.* suggèrent que l'augmentation brusque de l'aimantation, suivie par une décroissance lente est une preuve de la présence de ces phases magnétiques de «duretés» différentes. Dans le modèle de W. Kim *et al.*, les deux domaines, avec des comportements magnétiques légèrement différents, seraient associés aux sites cationiques octaédriques uniquement.

Premièrement, par rapport à la littérature, nous montrons que le site tétraédrique Ga1 est totalement occupé par les ions Ga^{3+} . De plus, les résultats que nous avons obtenus en étudiant les excitations magnétiques au sein des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (voir chapitre IV), nous ont permis de démontrer que l'anisotropie magnétique de ce système est très faible (avec un gap d'anisotropie de l'ordre de 0.6 meV). Selon nous, l'anisotropie magnétique n'est pas donc à l'origine de l'aspect atypique des courbes M vs. H .

Nous proposons donc une autre explication où on aurait deux types de domaines, un avec des spins fortement corrélés entre eux et qui nécessitent des champs magnétiques élevés pour s'aligner, et un autre, avec des spins plus faiblement couplés qui peuvent être plus facilement alignés. Nous pensons que c'est plutôt le désordre de substitution qui est à l'origine de ce comportement magnétique inhabituel. Le système est figé dans une configuration structurale compliquée qui va conduire à une structure magnétique très complexe.

Nous avons constaté que lorsque la température augmente, la dureté magnétique diminue, jusqu'à la disparition totale du cycle d'hystérésis au-dessus de la T_N , comme le prouvent les valeurs du champ coercitif données dans le tableau II.16. Les valeurs de l'aimantation rémanente M_r en fonction de la température y sont également répertoriées. Ces données ont été soustraites à partir des courbes M vs. H représentées dans la figure II.12.

Température (K)	10	100	180
H_c (T)	0.40	0.20	0.04
M_r (μ_B/Fe)	0.39	0.32	0.17

Tableau II.16. Valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente en fonction de la température, pour l'échantillon GaFeO_3 n°1.

La valeur du champ coercitif déterminée pour notre échantillon polycristallin de composition GaFeO_3 est en bon accord avec celle publiée précédemment par S. Mukherjee *et al.* [Mukherjee 2011a].

L'étude des cycles d'hystérésis de nos échantillons nous a permis également de remarquer le fait que le champ magnétique que nous avons appliqué n'était pas suffisamment élevé pour saturer le système. K. Sharma *et al.* [Sharma 2010], V. B. Naik *et al.* [Naik 2009] et F. M. Vitucci [Vitucci 2010] ont démontré que des champs magnétiques supérieurs à 5 Tesla sont nécessaires pour aligner tous les domaines magnétiques (leurs mesures ont été faites en appliquant des champs magnétiques plus élevés que 5 T), ce qu'ils attribuent à une forte anisotropie du système.

F. M. Vitucci [Vitucci 2010] a également observé que la transition magnétique s'étend sur un domaine plus large en température dès que le champ magnétique augmente en amplitude. La valeur maximale de l'aimantation établie par l'auteur à une température de 5 K est de $0.77 \mu_B/\text{Fe}$, sous un champ magnétique appliqué de 9 Tesla.

Bien que dans le cas des ferrites polycristallins la saturation n'est pas toujours atteinte sur les courbes d'hystérésis, il existe la possibilité d'évaluer l'aimantation à saturation selon la loi d'approche à la saturation, [Weiss 1910, Weiss 1929, Néel 1948]. Afin d'établir la valeur à saturation, la formule suivante de calcul peut être employée $M=M_s(1-A/H)$, où M_s représente l'aimantation à saturation, A est un coefficient associé à la dureté magnétique et H est le champ magnétique appliqué [Naik 2009]. L'extrapolation à l'origine ($H \rightarrow \infty$) de la courbe de l'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique (M vs. $1/H$) conduit à la valeur de l'aimantation à saturation M_s .

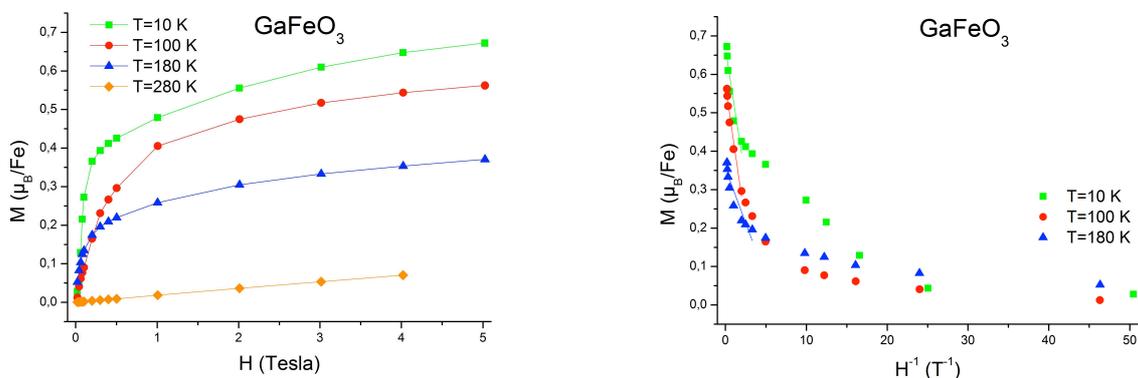


Figure II.13. L'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique (ZFC) à 10 K, 100 K et 180 K de l'échantillon GaFeO_3 $n^\circ 1$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10). Le graphe à droite montre la courbe de l'aimantation vs. l'inverse du champ magnétique.

V. B. Naik [Naik 2009] a ainsi calculé une aimantation à saturation d'un échantillon polycristallin de $M_s=0.764 \mu_B/\text{Fe}$, à une température de 5 K et sous un champ magnétique de 5 Tesla. F. M. Vitucci [Vitucci 2010] a établi une aimantation à saturation, dans le cas d'un échantillon polycristallin, de $M_s=0.82 \mu_B/\text{Fe}$, à 2 K, en appliquant un champ de 9 Tesla. En revanche, l'étude de T. Arima *et al.* [Arima 2004] est compatible avec une aimantation à saturation égale à environ $0.7 \mu_B/\text{Fe}$ pour les monocristaux préparés par la méthode de la zone flottante, à une température de 5 K, sous un champ appliqué de 10 mT selon l'axe de facile aimantation c .

En utilisant la loi d'approche à la saturation (illustrée dans la figure II.13), nous avons pu obtenir des résultats concluants, puisque nos mesures ont été effectuées dans le domaine du champ magnétique dans lequel la loi est valable [Néel 1948].

Nous avons calculé par ajustement linéaire les valeurs du coefficient de dureté magnétique A . Les résultats obtenus sont les suivants : $A=0.13(2)$ à $T=10\text{K}$, $A=0.14(1)$ à $T=100\text{ K}$ et $A=0.05(0)$ à $T=180\text{ K}$. Nous avons calculé pour l'échantillon polycristallin GaFeO_3 $n^\circ 1$ les valeurs de l'aimantation à saturation pour des différentes températures : $M_s=0.66(2) \mu_B/\text{Fe}$ à $T=10\text{ K}$, $M_s=0.57(1) \mu_B/\text{Fe}$ à $T=100\text{ K}$ et $M_s=0.35(1) \mu_B/\text{Fe}$ à $T=180\text{ K}$, sous un champ appliqué de 5 Tesla. Les résultats obtenus sont inférieurs à ceux obtenus précédemment dans la littérature sur des échantillons polycristallins mais, comme nous allons le voir dans le chapitre III, ils sont supérieurs à ceux calculés pour le cristal ayant la même composition chimique, le cristal GaFeO_3 $n^\circ 4$ ($M_s=0.54(0) \mu_B/\text{Fe}$ pour température de 10 K, sous un champ magnétique de 0.5 Tesla et $A=0.01(0)$).

II.3.2. Spectroscopie Mössbauer

Dans le cadre de notre travail, les expériences de spectroscopie Mössbauer ont été effectuées au sein du Service de Physique de l'Etat Condensé de CEA-Saclay, par Pierre Bonville. Des spectres Mössbauer sur l'isotope ^{57}Fe ont été enregistrés dans la gamme de températures 77 K – 300 K, dans l'échantillon polycristallin GaFeO_3 $n^\circ 1$.

Le spectre à l'ambiante, représenté sur la figure II.14, comporte deux composantes de proportions inégales, correspondant aux cations de fer qui se trouvent dans des environnements différents. Les deux composantes indiquent que le cation de Fe^{3+} occupe des sites différents au sein de GaFeO_3 .

Les deux «doublets» quadrupolaires de Fe^{3+} suggèrent qu'à 295 K, le système se trouve dans une phase paramagnétique désordonnée (ou dans une phase magnétique ordonnée, que ce soit un ordre magnétique à courte ou à longue portée), dans laquelle les moments de Fe^{3+} fluctuent avec une fréquence plus élevée que la fréquence de Larmor hyperfine associée à ^{57}Fe (100 MHz).

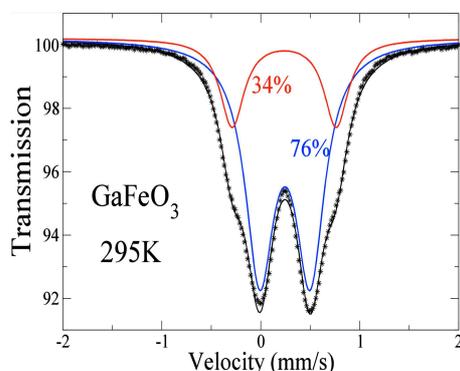


Figure II.14. Spectre Mössbauer sur ^{57}Fe à 295 K dans GaFeO_3 .

Afin de résoudre ces spectres nous avons considéré la superposition de deux sous-spectres (les courbes d'ajustement sont symbolisées en bleu et rouge sur la figure II.14). Le déplacement isomérique (DI) (l'énergie du centre de gravité du sous-spectre correspondant) est typique du Fe^{3+} et est le même pour les deux sous-spectres; en revanche, les écarts quadrupolaires (QS, écart en énergie entre les raies) sont distincts. Les caractéristiques des deux sous-spectres sont les suivantes : pour le site «bleu», 76% d'intensité relative, DI=0.36 mm/s et QS=0.51 mm/s, et pour le site «rouge», 34% d'intensité relative, DI=0.35 mm/s, QS=1.05 mm/s. On peut en conclure qu'il existe deux sites d'ions Fe^{3+} dans GaFeO_3 à température ambiante.

Les valeurs des déplacements isomériques indiquent le type d'environnement correspondant à chaque sous-spectre de fer. Celles-ci sont cohérentes avec les valeurs généralement admises pour la coordinence octaédrique (0.3-0.4 mm/s) [Menil 1985]. En conclusion, le spectre à 295 K du composé GaFeO_3 peut être ajusté en utilisant deux sous-spectres. Cela prouve qu'il existe au moins deux sites distincts pour le Fe^{3+} , dans la maille de GaFeO_3 .

A basse température, à 77 K le spectre magnétique hyperfin caractéristique présente des raies légèrement élargies. Lorsqu'on chauffe (voir figure II.15), les raies s'élargissent progressivement tandis que le champ hyperfin moyen décroît. Les spectres sont alors caractéristiques d'une distribution de champs hyperfins, dont la valeur moyenne tend vers zéro lorsqu'on approche de la température de transition magnétique, d'une valeur égale à $T_N=215\text{K}$ pour le composé GaFeO_3 .

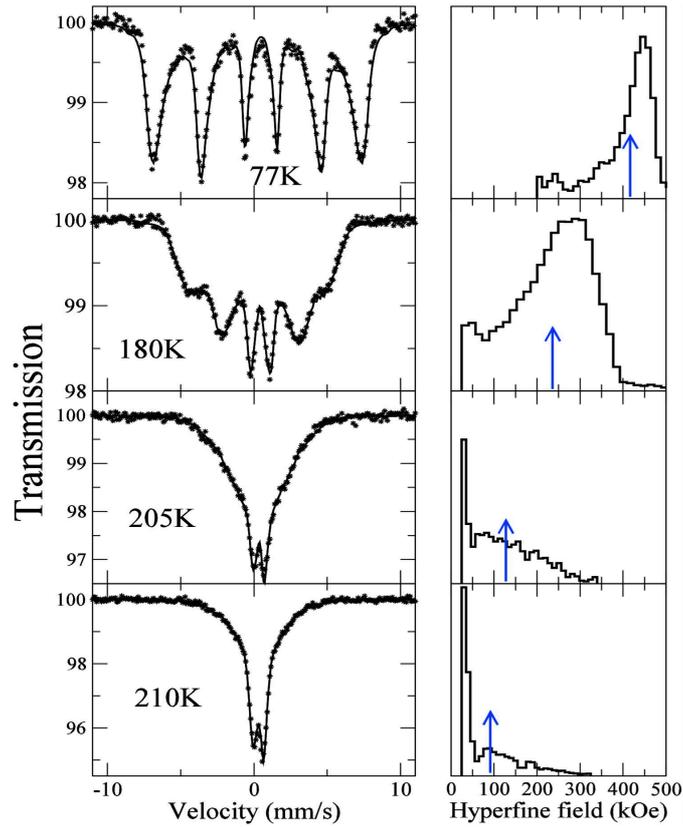


Figure II.15. Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe dans GaFeO_3 entre 77 K et 210 K, ajustés par un histogramme de champs hyperfins (ligne continue). L'histogramme associé est représenté dans la partie droite. La flèche bleue marque la valeur moyenne du champ hyperfin.

On ne peut pas résoudre les spectres magnétiques en considérant les deux sites. Les spectres sont ajustés par un seul histogramme de champs hyperfins. A 77 K, le champ hyperfin moyen vaut 400 kOe, valeur qui est comparable (mais légèrement inférieur) à la valeur typique pour un champ hyperfin (presque) saturé de Fe^{3+} (la valeur usuelle est 450-500 kOe).

La variation thermique du champ hyperfin moyen est symbolisée dans la figure II.16. La comparaison avec la loi du champ calculée pour $S=5/2$ permet de déduire une température de transition magnétique d'environ $T_N=215$ K, associée à une fréquence caractéristique de mesure égale à 10^8 Hz ($T_N(100 \text{ MHz})=28$ K).

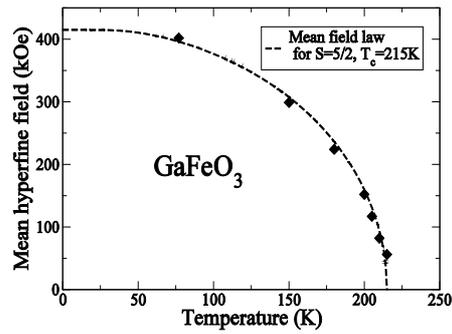


Figure II.16. Variation thermique du champ hyperfin magnétique moyen dans GaFeO_3 et comparaison avec la loi de champ moyen calculée pour $S=5/2$ et $T_N = 215\text{K}$.

En conclusion, les spectres Mössbauer sur ^{57}Fe dans GaFeO_3 prouvent la mise en place d'un ordre magnétique à longue portée, avec une température de Néel T_N d'environ 215K pour une fréquence caractéristique de 100 MHz. Au-dessus de T_N , le spectre est de type paramagnétique, avec deux sous-spectres résolus qui correspondent à deux sites distincts pour le Fe^{3+} , avec des poids relatifs de 76% et 34%.

II.4. Conclusions

Nous avons constaté que les échantillons polycristallins pur et dopés élaborés sous air par réaction à l'état solide, sous air, étaient monophasés (expériences de diffraction des rayons X et des neutrons, analyse chimique par ICP-OES). Nous avons également synthétisé avec succès un échantillon de composition GaFeO_3 sous atmosphère pauvre en oxygène (sous argon).

Les expériences de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons à température ambiante nous ont permis de retrouver les caractéristiques de la structure cristalline établies dans la littérature. En revanche, par rapport aux résultats publiés précédemment, nous avons remarqué un taux d'occupation de l'ion Fe^{3+} sur les sites Ga2 et Fe1 supérieur au sein de notre échantillon de composition GaFeO_3 , élaboré sous air. Dans notre affinement nous avons supposé que le site Ga1 est entièrement occupé par le gallium.

Ces résultats nous ont permis d'observer l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la teneur en élément dopant. Nous pouvons ainsi prédire une variation linéaire des paramètres de maille avec la concentration en indium, pour le dopage sur les sites natifs de gallium ou sur les sites natifs de fer. En revanche, les positions atomiques et les paramètres de Debye-Waller restent identiques quelle que soit la concentration en dopant (dans l'intervalle de 0 à 10%).

L'étude de l'évolution des taux d'occupation des sites atomiques suite au dopage nous a permis de montrer que celui-ci entraîne des perturbations dans le système, au niveau de l'occupation des sites cationiques. La dilution supplémentaire du réseau magnétique avec des ions non-magnétiques va avoir comme conséquence directe la baisse de la température de transition magnétique.

Les expériences de diffraction des neutrons à basse température nous ont permis d'observer un comportement de type ferrimagnétique de nos échantillons polycristallins pur et dopés en indium («structure à $k=0$ »). Nous avons pu retrouver, à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à basse température, les caractéristiques de la structure magnétique de ces composés. Nous avons également calculé les valeurs des moments magnétiques de Fe^{3+} pour chaque site «magnétique» et le moment magnétique total.

Par des mesures d'aimantation, nous avons constaté une diminution des températures de transition magnétique de nos échantillons dopés en indium, diminution qui peut être attribuée à la dilution du réseau magnétique induite par le dopage avec un cation non-magnétique. De plus, à partir des courbes M vs. H , nous avons calculé, selon la loi d'approche à la saturation, le moment magnétique à saturation $M_s=0.62 \mu_B/\text{Fe}$ à $T=10$ K, sous un champ magnétique appliqué de 5 Tesla.

Nous nous sommes ensuite intéressées à étudier les spectres Mössbauer du composé GaFeO_3 . L'analyse du spectre à température ambiante montre l'existence de deux «doublets» quadripolaires de Fe^{3+} , caractéristiques d'une phase paramagnétique. Ces deux «doublets» correspondent *a priori* à deux sites cristallographiques du fer. Les valeurs du déplacement isomérique suggèrent qu'il s'agit de deux sites en coordinence octaédrique. Les spectres Mössbauer de GaFeO_3 à basse température ont révélé l'existence d'un ordre magnétique à longue portée, qui s'établit à une température de 215 K; celle-ci est en bon accord avec celle déterminée par des mesures de diffraction des neutrons.

Références bibliographiques du chapitre

- [Abrahams 1965] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 3957 (1965).
- [Anderson 1950] P. W. Anderson, *Physical Review* **79**, 350 (1950).
- [Arima 2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, Y. Tokura, *Physical Review B* **70**, 064426 (2004).
- [Bertaut 1966] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, R. Aleonard, *Le Journal de Physique* **Tome 27**, 433 (1966).
- [Coehoorn 1989] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, C. De Waard, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **80**, 101 (1989).
- [Delapalme 1967] A. Delapalme, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 1451 (1967).
- [Fullerton 1999] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, S. D. Bader, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 392 (1999).
- [Goodenough 1955] J. B. Goodenough, *Physical Review* **100**, 564 (1955).
- [Goodenough 1958] J. B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **6**, 287 (1958).
- [Kalashnikova 2005] A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, A. Kirilyuk, Th. Rasing, *Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics* **81**, 452 (2005).
- [Kan 2010] Erjun Kan, Hongjun Xiang, Changhoon Lee, Fang Wu, Jinlong Yang, Myung-Hwan Whangbo, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 1603 (2010).
- [Kanamori 1959] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 87 (1959).
- [Kang 2006] Kun Uk Kang, Sung Baek Kim, Sung Yong An, Sang-Wook Cheong, Chul Sung Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, e769 (2006).
- [Kim 2007] Woochul Kim, Jee Hoon We, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim, *Journal of Applied Physics* **101**, 09M515 (2007).
- [Kneller 1991] Eckart F. Kneller, *Transactions on Magnetics* **27**, 3588 (1991).
- [Menil 1985] Francis Menil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **46**, 763 (1985).
- [Mohamed 2010a] M. Bakr Mohamed, H. Wang, H. Fuess, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 455409 (2010).
- [Mohamed 2010b] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Journal of Alloys and Compounds* **492**, 120 (2010).

- [Mohamed 2011a] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Fuess, *Zeitschrift für Kristallographie Proceedings* **1**, 417 (2011).
- [Mohamed 2011b] M. Bakr Mohamed, H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2090 (2011).
- [Mukherjee 2011a] Somdutta Mukherjee, Vishal Ranjan, Rajeev Gupta, Ashish Garg, archive: 1107.3623v1 [cond-mat.mtrl-sci] (Submitted 2011).
- [Mukherjee 2011b] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 445403 (2011).
- [Naik 2009] V. B. Naik, R. Mahendiran, *Journal of Applied Physics* **106**, 123910 (2009).
- [Néel 1948] M. Louis Néel, *Le Journal de Physique et le Radium* **VIII**, **Tome IX**, 182 (1948).
- [Rado 1964] George T. Rado, *Physical Review Letters* **13**, 335 (1964).
- [Remeika 1960] J. P. Remeika, *Journal of Applied Physics* **31**, 263S (1960).
- [Shannon 1969] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica B* **25**, 925 (1969).
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* **32**, 751 (1976).
- [Sharma 2010] Kavita Sharma, V Raghavendra Reddy, Deepti Kothari, Ajay Gupta, A Banerjee, V G Sathe, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 146005 (2010).
- [Tauxe 2002] Lisa Tauxe, *Paleomagnetic Principles and Practice*, Kluwer Academic Publishers, 66 (2002).
- [Vitucci 2010] Francesco M. Vitucci, *Thèse de doctorat de l'Université François - Rabelais de Tours* (2010).
- [Weiss 1910] P. Weiss, *Journal de Physique* **9**, 373 (1910).
- [Weiss 1929] P. Weiss, R. Forrer, *Annales de Physique* **12**, 279 (1929).

Chapitre III

Elaboration et caractérisation de monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10)

Sommaire

III.1.	Synthèse de monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	81
III.1.1.	Préparation des barreaux d'alimentation	82
III.1.2.	Conditions de synthèse (atmosphère, vitesses de croissance et de rotation)	84
III.1.3.	Résultats	86
III.2.	Structure cristalline	90
III.2.1.	Diffraction des rayons X	91
III.2.2.	Analyse quantitative préliminaire : étude des cristaux par plasma à couplage inductif (ICP-OES)	94
III.2.3.	Diffraction des neutrons à température ambiante	95
III.2.4.	Description des résultats	97
III.2.4.1.	Caractérisation structurale	97
III.2.4.2.	Caractérisation chimique : analyse des facteurs d'occupation	101
III.3.	Propriétés magnétiques	109
III.3.1.	Etude du comportement magnétique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	109
III.3.2.	Structure magnétique	116
III.3.2.1.	Diffraction des neutrons à basse température	117
III.3.2.2.	Description de la structure magnétique	117
III.4.	Propriétés électriques	119
III.4.1.	Mesures de constante diélectrique	119
III.4.2.	Description des résultats	120
III.5.	Conclusions	123
	Références bibliographiques du chapitre	125

Ce chapitre est consacré à l'étude des échantillons monocristallins du système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Nous nous sommes intéressés aux trois compositions suivantes : $x=0.90$, 1.00 et 1.10 , afin de comprendre comment influe la teneur en fer sur les caractéristiques structurales et les propriétés physiques de ce système. L'échantillon pour lequel $x=1$ est utilisé comme référence.

Dans un premier temps, nous décrivons la synthèse de monocristaux par la méthode de croissance cristalline au four à image. La qualité des échantillons ainsi élaborés a été vérifiée par microscopie optique en lumière polarisée et diffraction des rayons X. La composition chimique des échantillons monophasés a été analysée par plasma à couplage inductif (ICP-OES). Nous nous sommes ensuite intéressés à la caractérisation structurale des monocristaux par diffraction des neutrons afin de déterminer le taux de désordre «Ga/Fe» existant au sein de nos échantillons, étape essentielle pour la compréhension des propriétés macroscopiques de ce système. Une étude des propriétés magnétiques et électriques de ces composés est présentée par la suite.

III.1. Synthèse de monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Les propriétés des solides sont souvent étudiées en effectuant des expériences sur des matériaux polycristallins, les propriétés mesurées peuvent alors être fortement affectées par les joints de grains et la porosité du matériau. Dans ce cas, on peut trouver des désaccords importants dans les résultats obtenus lors de diverses expériences.

En effectuant des études sur des monocristaux, il est possible d'examiner et de comprendre les propriétés intrinsèques et anisotropes de leurs propriétés physiques. Des mesures de diffusion des neutrons sont envisagées et celles-ci nécessitent en général des échantillons monocristallins de grande taille. Une grande partie des avancées dans les sciences de l'état solide dépend de la disponibilité d'échantillons monocristallins dont la taille, la forme, la pureté et la perfection sont des caractéristiques importantes. Nous avons donc entrepris l'élaboration d'échantillons monocristallins.

Il existe plusieurs techniques de croissance cristalline, les procédés envisageables étant par exemple : la méthode en flux, la méthode de Verneuil, la méthode de Bridgman-Stockbarger, la méthode de Czochralski, la méthode de la zone flottante, etc. La technique la plus appropriée, et actuellement la plus employée dans les laboratoires de recherche, quand les composés le permettent, est la méthode de la zone fondue verticale (zone flottante) associée à un four à images. Cette technique permet d'obtenir des monocristaux monophasés, de taille centimétrique et de très bonne qualité cristalline. Nous décrivons ci-dessous les conditions de synthèse relatives à l'élaboration de nos échantillons monocristallins de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

III.1.1. Préparation des barreaux d'alimentation

La préparation des barreaux d'alimentation joue un rôle essentiel dans la réussite d'une expérience de croissance cristalline, puisque la densité et l'homogénéité de la composition sont des facteurs déterminants pour la méthode de la zone flottante. Si les deux critères ne sont pas satisfaits, de nombreux problèmes peuvent apparaître lors de l'expérience de croissance : le liquide de la zone fondue peut pénétrer dans le barreau d'alimentation (en raison d'une faible densité), ou couler le long du cristal (à cause d'une inhomogénéité de composition).

La technique employée pour la préparation des barreaux d'alimentation est une réaction à l'état solide entre les poudres de départ. Celles-ci sont les oxydes de haute pureté (99.99%, Alfa Aesar) de gallium (Ga_2O_3) et de fer (Fe_2O_3), pesés dans des quantités stœchiométriques, afin d'obtenir des monocristaux de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10).

La difficulté principale rencontrée lors de la croissance de ces matériaux est liée à l'étape de préparation des barreaux, après avoir effectué des recuits thermiques, la poudre du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est trop fine et ne peut être compactée sous forme cylindrique. L'impossibilité de comprimer les barreaux sous la forme cylindrique habituelle, nous a amené à préparer des barreaux sous forme parallélépipédique et dans certains cas, de l'éthanol a dû être ajouté à la poudre. Dans ce cas les barreaux présentent, à la sortie du four, des sortes de petits trous sur toute la longueur. La conséquence immédiate de l'existence de ces petits trous sur l'évolution de l'expérience de croissance cristalline est l'apparition de bulles de gaz dans la zone liquide.

Les poudres de départ sont broyées ensemble afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange est soumis à un premier frittage fait sous air à 1200°C , pendant 50 heures. Le refroidissement jusqu'à température ambiante est fait avec une vitesse comprise entre $3^\circ\text{C}/\text{min}$ et $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Le produit obtenu est ensuite broyé jusqu'à l'état de poudre et compacté sous forme parallélépipédique, puis soumis à un deuxième traitement thermique, sous air, à une température comprise entre 1300°C et 1400°C (le refroidissement jusqu'à l'ambiante est fait dans les mêmes conditions que le premier recuit). Dans le cas de barreaux parallélépipédiques, le problème rencontré lors de la croissance par fusion de zone est lié à l'inhomogénéité et l'instabilité de la zone liquide (les 4 coins du rectangle fondent moins rapidement que la zone centrale ce qui entraîne une perturbation de la zone liquide lorsque ceux-ci fondent).

Une solution pour franchir cet obstacle a été d'utiliser comme barreau d'alimentation un mélange des poudres de départ (oxydes de gallium et de fer), sans effectuer de recuit thermique

préalable. Le mélange ainsi obtenu est ensuite compacté dans un tube en caoutchouc sous forme cylindrique, puis soumis à différents traitements thermiques. De nombreux essais effectués dans des conditions différentes (la durée du palier de recuit, la température du traitement thermique, la vitesse de refroidissement) ont conduit à l'obtention de conditions bien précises pour l'étape de synthèse des barreaux d'alimentation, permettant d'élaborer des barreaux homogènes en composition. Les conditions optimales ainsi établies sont : un seul frittage sous air à une température de 1375°C-1400°C, pendant 72 heures. La montée en température est faite avec une vitesse de 2-4°C/min. Le barreau obtenu est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante avec une vitesse de refroidissement comprise entre 0.5°C/min et 2°C, selon le cas. Les paramètres utilisés pour la synthèse des barreaux sont répertoriés dans le tableau III.1.

Composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	Nom du cristal correspondant	Vitesse de montée en température (°C/min)	Température (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/min)
x=0.90	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1	3	1375	2
	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2	2	1375	0.5
x=1.00	$GaFeO_3$ n°2	4	1375	0.5
	$GaFeO_3$ n°3	4	1375	0.5
	$GaFeO_3$ n°4	2	1375	1 jusqu'à 800°C, ensuite 3
	$GaFeO_3$ n°5	2	1400	1 jusqu'à 800°C, ensuite 3
	$GaFeO_3$ n°6	2	1375	1 jusqu'à 800°C, ensuite 3
x=1.10	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1	2	1375	0.5
	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°2	2	1400	2

Tableau III.1. Conditions de synthèse employées pour l'élaboration des barreaux d'alimentation utilisés lors des expériences de croissance réussies.

Des mesures de diffraction des rayons X ont confirmé que pour chaque essai la réaction est totale, puisque les diagrammes de diffraction des barreaux ainsi préparés présentent la structure cristalline de la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et aucune impureté n'a été détectée (dans la limite de détection de la technique).

Les poudres des produits de départ étant très fines, il a été impossible de préparer des barreaux plus longs. Généralement, les barreaux obtenus ont eu une longueur comprise entre 3.5 et 5.5 cm, avec un diamètre de 5 mm.

III.1.2. Conditions de synthèse (atmosphère, vitesses de croissance et de rotation)

Afin d'obtenir des échantillons monocristallins de bonne qualité de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10), notre premier objectif a été de déterminer les conditions d'élaboration optimales de croissance cristalline.

Pour nos premières expériences de croissance nous avons utilisé comme germe un morceau de barreau polycristallin. Dans ce cas, l'échantillon devient monocristallin après 1.5 à 2 cm de croissance. Les expériences de croissance ultérieures, effectuées à partir de germes monocristallins (morceau de monocristal obtenu précédemment), ont montré que l'état monocristallin est généralement atteint plus rapidement (environ 1 cm depuis le début de la croissance).

Plusieurs expériences de croissance cristalline ont été conduites afin de trouver les conditions de croissance idéales pour la préparation de monocristaux du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Les conditions d'élaboration utilisées lors d'essais réussis sont les suivantes :

A. Atmosphère et pression du gaz

En tenant compte du diagramme de phase établi par H. J. Van Hook [Van Hook 1965] et des résultats de T. Arima *et al.* [Arima 2004], nous avons effectué nos expériences de croissances sous une atmosphère d'oxygène, sous différentes pressions. Des essais ont été réalisés avec une pression d'oxygène comprise entre 7.5 et 9.5 bars. Nous n'avons pas pu employer une pression d'oxygène plus élevée, puisque le four à image utilisé a été conçu pour supporter une surpression maximale égale à 10 bars.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des produits de solidification ont montré que pour des pressions supérieures à 8 bars d'oxygène, la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est obtenue. Pour des pressions inférieures, les échantillons ne sont plus monophasés et présentent deux

phases : Ga_2O_3 rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$) et Fe_2O_3 rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$).

Lors des expériences réalisées, nous avons constaté qu'avec une pression d'oxygène plus élevée, autour de 9 bars, les barreaux de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, avec $x=1.00$ et 1.10 , fondent mieux et la zone flottante est plus homogène. Par contre, pour la composition $\text{Ga}_{1.10}\text{Fe}_{0.90}\text{O}_3$ une pression d'oxygène plus basse, autour de 8 bars, a dû être employée, puisque nous avons constaté que tous les essais faits avec une pression plus élevée n'ont pas abouti (le barreau ne fondait pas de façon homogène et la fusion semblait être non-congruente).

B. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance du cristal est un des facteurs qui peut influencer le plus l'évolution et la réussite de la croissance cristalline par zone flottante. Lors de nos expériences de croissance, nous avons employé des vitesses de croissance comprises entre 1.75 et 5 mm/h pour le cristal (germe) et pour le barreau d'alimentation également. Les diamètres du germe et du barreau d'alimentation étaient égales (5 mm), un apport supplémentaire ou déficitaire de matière n'a pas été nécessaire.

Lors des différents essais, nous avons également constaté qu'une vitesse lente de croissance du cristal (autour de 2 mm/h) favorise la stabilité de la zone liquide et la direction de croissance (1-11) est sélectionnée plus facilement et plus rapidement. Pour une vitesse lente de croissance, le barreau fond mieux, parce qu'il reste plus de temps dans la zone chaude du four. Dans le cas d'une vitesse moyenne (5 mm/h), le cristal obtenu présente une qualité cristalline inférieure, quelques petites cristallites peuvent être observées.

C. Vitesses de rotation

Les paramètres utilisés lors des croissances fluctuent légèrement d'un cristal à l'autre (en fonction de l'équilibre de la zone liquide), les conditions retenues pour les différents paramètres de vitesse de rotation des deux barreaux (alimentation et germe) sont :

- Vitesse de rotation du germe : 16-18 rotations/minute environ;
- Vitesse de rotation du barreau d'alimentation : 5-11 rotations/minute environ.

Nous avons utilisé une vitesse de rotation plus élevée pour le germe afin de favoriser l'action de la force centripète et de faciliter la convection au sein de la zone liquide [Koochpayeh

2008]. En limitant la convexité de l'interface, on obtient une zone liquide plus stable et on empêche les éventuelles coulures de liquide le long du cristal déjà sorti de la zone chaude du four. En ce qui concerne les vitesses de rotation du barreau d'alimentation, des vitesses plus lentes (5-6 rotations/minute) ont été employées dans certains cas afin d'assurer l'équilibre de la zone liquide (la température de recuit du barreau étant assez élevée, à l'issue du traitement thermique le barreau peut se tordre et lors de la croissance il peut se «balancer» de façon erratique).

III.1.3. Résultats

A. Expériences de croissance cristalline

Après avoir résolu les difficultés de l'étape de préparation des barreaux, que nous avons mentionnées plus haut, et trouvé les conditions optimales de synthèse de monocristaux du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, les expériences de croissance cristalline se sont déroulées normalement et aucun autre problème particulier n'a pas été rencontré. Un cliché de la zone liquide d'un cristal de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ dans le four à image est symbolisé sur la figure III.1.

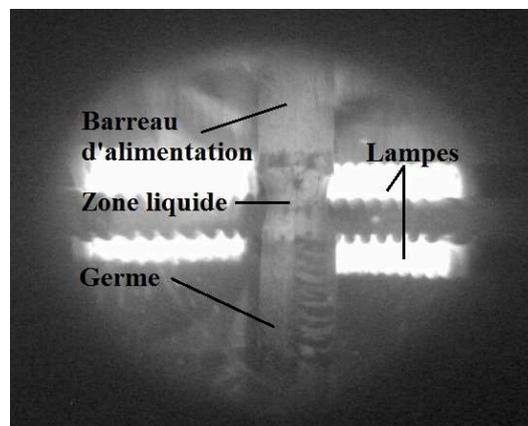


Figure III.1. Cliché de la zone liquide d'un cristal de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ dans le four à image.

Pour les cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, avec $x=1.00$ et 1.10 , l'extrémité du barreau est devenue liquide à 57-58% de la puissance des lampes de 1000 W (exception : pour les cristaux $GaFeO_3$ $n^{\circ}2$ et $n^{\circ}3$ la goutte de liquide est observée à 56%), et la zone liquide a été formée vers 56-57% (dans le cas de cristaux $GaFeO_3$ $n^{\circ}2$ et $n^{\circ}3$ à 54-55%). Une fois la zone liquide obtenue, la puissance des lampes est baissée jusqu'à 53-54% environ, jusqu'à ce qu'un liquide assez visqueux soit obtenu (une bonne viscosité assure la stabilité de la zone et empêche les coulures de liquide).

En ce qui concerne les cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, avec $x=0.90$, la température à l'intérieur du four a dû être haussée jusqu'à 60-61% de la puissance des lampes afin de fondre l'extrémité du barreau. La zone liquide a été formée à 58% environ, et la température a été ensuite baissée jusqu'à 55-56%. Ensuite, les conditions de synthèse n'ont plus été modifiées au cours de l'expérience de croissance cristalline afin de permettre au cristal d'améliorer sa qualité cristalline.

La température étant très élevée à l'intérieur du four (1500-1600°C d'après le diagramme de phase établie par H. J. Van Hook [Van Hook 1965]), nous avons constaté des traces de volatilisation sur le tube de quartz (de couleur marron clair, nous avons donc présumé qu'il s'agit d'un composé du fer). L'analyse par diffraction des rayons X de ces dépôts ne s'est pas avérée concluante, puisqu'aucun pic de faible intensité n'a pas pu être distingué du bruit de fond.

B. Résumé des synthèses de monocristaux

Au total, dix cristaux ont été synthétisés : deux cristaux de composition $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$, six cristaux de composition $GaFeO_3$ (parmi lesquels, le cristal $GaFeO_3$ n°1 a été synthétisé au préalable par Loreynne Pinsard-Gaudart) et deux cristaux de composition $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$. Les photographies de deux échantillons monocristallins élaborés sont présentées sur la figure III.2.



Figure III.2. Clichés des échantillons de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ synthétisés.

Les caractéristiques des cristaux obtenus et les paramètres utilisés pour leur synthèse sont répertoriées dans le tableau III.2.

Composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	Nom de l'échantillon	Conditions de croissance		Caractéristiques du cristal		Type du germe utilisé pour la synthèse
		Vitesse de croissance (mm/h)	Pression de l'oxygène (bars)	Longueur (cm)	Aspect général	
x=0.90	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1	1.75	8.00	3.5	Deux facettes	Monocristal
	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2	2.00	8.00 (en balayage)	4.5	Deux facettes	Barreau
x=1.00	$GaFeO_3$ n°1	5.00	9.00	5	Deux facettes	Barreau
	$GaFeO_3$ n°2	5.00	9.20	4.5	Quatre facettes	Barreau
	$GaFeO_3$ n°3	5.00	9.00	3.5	Deux facettes	Barreau
	$GaFeO_3$ n°4	2.00	9.00	4.5	Deux facettes	Barreau
	$GaFeO_3$ n°5	2.00	9.00	5	Deux facettes	Monocristal
	$GaFeO_3$ n°6	1.85	9.00	5	Deux facettes	Monocristal
x=1.10	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1	2.00	9.10	4	Deux facettes	Monocristal
	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°2	2.50	8.70	2.5	Deux facettes	Monocristal

Tableau III.2. Longueur, aspect général et conditions de croissance des cristaux synthétisés.

L'existence de facettes développées sur presque toute la longueur du cristal témoigne de grains tous orientés de la même manière et laisse présager une bonne cohésion au sein du cristal. Nous avons constaté que tous nos cristaux présentent une facette avec une surface lisse (voir figure III.2-a) et une facette avec des petites marches (voir figure III.2-b), probablement dues aux coulures de liquide. Les facettes correspondent à l'axe de croissance (1-11), comme on le verra par les mesures de diffraction des neutrons. De plus, sur la surface des deux cristaux de composition

$\text{Ga}_{0.90}\text{Fe}_{1.10}\text{O}_3$ nous avons observé l'apparition de précipités sous forme aciculaire. L'analyse par diffraction des rayons X de ces dépôts n'a pas relevé l'existence d'impureté, dans la limite de détection de la technique.

Les cristaux synthétisés seront par la suite, étudiés au microscope en lumière polarisée, afin de se renseigner sur leur homogénéité et leur qualité cristalline. Après la caractérisation microstructurale, les cristaux synthétisés vont être analysés par la technique de diffraction des rayons X, afin de déterminer les éventuelles phases présentes. Une fois la composition chimique (l'existence unique de la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) et la monocristallinité confirmées, les cristaux seront ensuite caractérisés par la diffraction des neutrons pour établir le degré de désordre «Ga/Fe» existant au sein de chaque échantillon, puis soumis à différentes mesures afin d'étudier leurs propriétés physiques.

C. Caractérisation microstructurale : étude des cristaux au microscope optique en lumière polarisée

Afin d'examiner leur microstructure, les cristaux synthétisés précédemment ont été analysés par microscopie optique en lumière directe ou polarisée. Ceci permet de réaliser une étude de surface du cristal, afin de mettre en évidence le caractère monocristallin de l'échantillon, ou éventuellement la présence de phases chimiques secondaires (sous forme de précipités) ou encore l'existence de différentes phases cristallographiques (des grains présentant une désorientation cristallographique). La surface polie de l'échantillon peut en effet comprendre des phases ayant la même composition chimique mais comportant des grains orientés de la même manière par bloc (cristallite). Par conséquent, le cristal est monophasé du point de vue chimique, mais il n'est pas monocristallin.

Afin d'être étudiés au microscope, les cristaux sont découpés en fines rondelles, à l'aide d'une scie circulaire renforcée en diamant ou à l'aide d'un fil diamanté. Ces petites rondelles sont prélevées sur chaque cristal, dans des zones qui correspondent aux différentes étapes de la croissance. La coupure est faite perpendiculairement à l'axe de croissance, afin d'obtenir des échantillons sous forme de pastilles de 2-3 mm d'épaisseur. Les rondelles ainsi obtenues sont enrobées dans une résine. Une fois celle-ci durcie, le polissage des échantillons débute avec des papiers abrasifs comportant différentes tailles de grains de plus en plus petits : 240, 600 et 1200. Ensuite, les échantillons sont polis à l'aide de disques de polissage, en rajoutant de la poudre de diamant sur des feutres (taille comprise entre 6 μm et 1 μm). Le polissage s'effectue à une vitesse

de 180 à 200 tours/min environ pendant une dizaine de minutes sur chaque papier abrasif et environ une demi-heure sur chaque feutre de polissage. L'analyse microscopique est ensuite possible.

Des clichés, pris avec un grossissement $\times 10$, d'échantillons de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, mais découpés dans des différentes parties du cristal sont présentés dans la figure III.3.

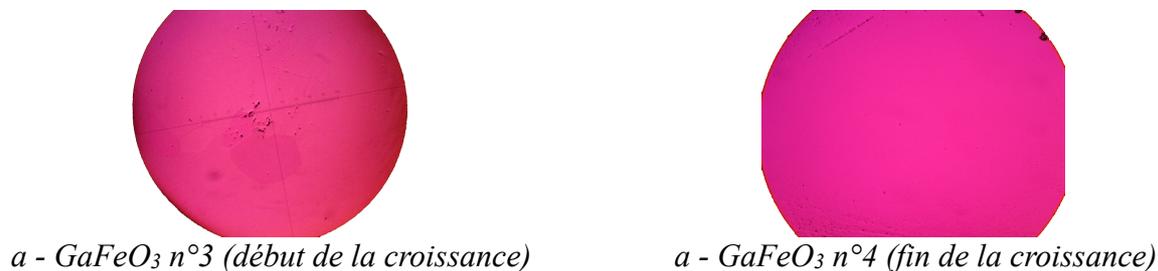


Figure III.3. Clichés de cristaux analysés au microscope optique (en lumière polarisée) avec un grossissement de $\times 10$.

Pour toutes les conditions d'élaboration que nous avons décrites précédemment, nous n'avons pas observé l'existence d'impuretés (une seconde phase chimique) dans les échantillons préparés. Ce résultat obtenu par microscopie optique (en lumière polarisée) sera confirmé par la suite par la diffraction des rayons X. Pour chaque composition, une seule zone de couleur a pu être mise en évidence sur les clichés. L'observation microscopique révèle le caractère monocristallin des échantillons (voir figure III.3-b), à l'exception des quelques centimètres au début de la croissance (voir figure III.3-a), dans lesquels plusieurs domaines d'orientation des grains peuvent être observés. On remarque que les résultats obtenus à la suite de cette analyse concordent avec l'aspect extérieur des cristaux. En effet, au début de la croissance, les échantillons de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ présentent plusieurs facettes qui, au cours du temps, vont disparaître, laissant lieu à deux grandes facettes (à 180°), avec une seule orientation de grains (la preuve de la formation d'un seul cristal).

III.2. Structure cristalline

Les propriétés macroscopiques de ce système sont associées au désordre interne de substitution existant au sein des échantillons des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Le choix de la méthode de synthèse est primordial, puisque la répartition des ions Ga^{3+} et Fe^{3+} sur les sites cationiques semble être corrélée avec la technique d'élaboration des échantillons utilisée [Arima 2004]. Dans ces composés, la variation en composition entraîne une légère modification des propriétés physiques (par exemple, la température de transition magnétique augmente avec le rapport Ga/Fe [Abrahams

1965], [Levine 1968]). Les différentes expériences de caractérisation que nous avons effectuées sur les cristaux synthétisés ont eu comme but la détermination du désordre de substitution existant au sein de nos échantillons monocristallins. Cette étape de caractérisation structurale est décisive pour la suite de notre étude, les différentes analyses menées ultérieurement ayant comme but de comprendre la corrélation de la structure cristalline avec les propriétés physiques.

III.2.1. Diffraction des rayons X

De petits morceaux de chaque cristal prélevés, en parallèle avec l'étude microstructurale, ont été très finement broyés, afin de vérifier la composition cristalline des composés synthétisés. Les spectres ont été enregistrés entre 10° et 110° degrés en 2θ avec un pas de $0.0167^\circ 2\theta$. La vitesse de scan est de $0.014^\circ/\text{s}$ et le temps d'acquisition de 2 heures. Afin d'étudier la composition des produits synthétisés, les diagrammes de diffraction sont comparés à ceux de composé GaFeO_3 existant dans les fiches jcpds-icdd (n°26-0673 [Ferretti 1973] et n°76-1005 [Abrahams 1965]) ou mesuré pour un des nos échantillons polycristallins (voir figure III.4).

L'indexation des diagrammes de poudres obtenus après broyage d'une rondelle de chaque cristal élaboré a révélé que toutes les raies sont celles de la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (groupe d'espace non-centrosymétrique $\text{Pc}2_1\text{n}$). Ceci indique que tous les cristaux sont monophasés, comme le laissait présager l'analyse microstructurale effectuée en préalable. Cependant, dans tous les cas, les pics sont mieux définis sur les diffractogrammes obtenus pour la rondelle prélevée à la fin de la croissance par rapport à celui du début de la croissance. Ceci indique que la qualité cristalline augmente avec la progression de l'expérience de croissance cristalline.

Résultats

Les diffractogrammes correspondants aux échantillons pris à la fin de la croissance sont affinés avec le logiciel FullProf [Rodríguez-Carvajal 1993], selon la méthode Profile Matching, afin d'obtenir des valeurs précises des paramètres de maille. Les positions atomiques, les facteurs thermiques de Debye-Waller et le taux d'occupation des sites cationiques seront obtenues par affinement Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des neutrons. Dans le cas de la diffusion neutronique, le facteur de diffusion atomique b ne varie pas avec avec l'angle de diffusion, comme c'est le cas pour la diffraction des rayons X (le facteur de forme f diminue avec l'augmentation de l'angle de diffraction 2θ) (voir annexes). En conséquence, les valeurs plus petites des distances d

entre deux plans cristallographiques sont relativement mieux évaluées à partir d'une expérience de diffraction des neutrons qu'à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. Le facteur de forme f présente assez de contraste pour distinguer les éléments proches dans le tableau périodique, comme fer ($Z=26$) et gallium ($Z=31$), mais dans le cas de la diffusion des neutrons, les paramètres thermiques peuvent être déterminés avec une précision plus grande. Les valeurs des facteurs de diffusion atomique b ont les valeurs suivantes : 9.45 fm pour le fer et 7.288 fm pour le gallium [Sears 1992].

L'affinement des paramètres de maille va nous permettre d'étudier l'influence de la teneur en fer (valeur de x) sur la maille de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les valeurs des paramètres de maille pour les cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, avec $x=0.90$, 1.00 et 1.10, sont données dans le tableau III.3.

Composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	Nom de l'échantillon	Paramètres de maille			
		a (Å)	b(Å)	c(Å)	Volume(Å ³)
x=0.90	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1	8.72430(13)	9.37105(14)	5.07294(6)	414.744(10)
	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2	8.73050(5)	9.37624(6)	5.07578(2)	415.500(4)
x=1.00	$GaFeO_3$ n°2	8.73523(7)	9.38075(9)	5.07678(5)	416.007(7)
	$GaFeO_3$ n°3	8.73438(7)	9.37920(8)	5.07639(5)	415.865(6)
	$GaFeO_3$ n°4	8.73539(6)	9.38371(7)	5.07761(4)	416.214(5)
	$GaFeO_3$ n°5	8.73629(6)	9.38378(8)	5.07765(4)	416.263(6)
	$GaFeO_3$ n°6	8.72853(6)	9.37332(8)	5.07387(4)	415.120(6)
x=1.10	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1	8.74403(8)	9.39281(11)	5.07973(6)	417.204(8)
	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°2	8.74305(7)	9.39315(9)	5.07972(5)	417.171(7)

Tableau III.3. Valeurs des paramètres de maille des échantillons monocristallins de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, avec $x=0.90$, 1.00 et 1.10.

Les valeurs obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X sont conformes à celles trouvées dans la littérature pour le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les faibles écarts entre les paramètres de maille des différents cristaux ayant la même composition sont probablement dus aux erreurs expérimentales, liées à la mesure, une faible quantité de poudre ayant été utilisée.

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en fer (la valeur de x), ainsi que l'évolution du volume de la maille également suivie pour trois cristaux ayant des compositions

chimiques différentes ($Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ $n^{\circ}2$, $GaFeO_3$ $n^{\circ}4$ et $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ $n^{\circ}1$), sont représentées dans la figure III.4.

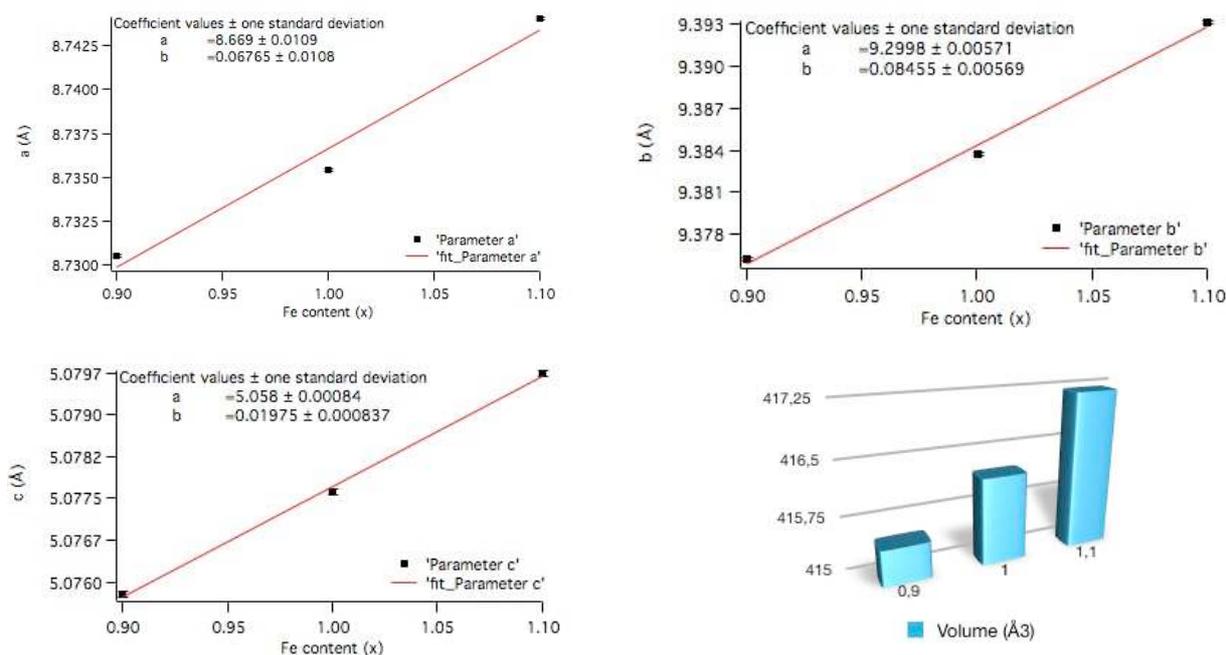


Figure III.4. Evolution de chaque paramètre de maille et du volume de la maille en fonction de la teneur en fer (valeur de x) (la droite d'ajustement est obtenue grâce à une régression linéaire de type $y=ax+b$).

Lorsque le système s'enrichi en fer au détriment du gallium, les valeurs des paramètres de maille présentent une tendance à légèrement augmenter. Par conséquent, l'observation est la même pour le volume de la maille. Le rayon ionique du fer (Fe^{3+} en coordinence 6, HS, égal à 0.645 \AA) étant similaire à celui du gallium (Ga^{3+} en coordinence 6, égal à 0.620 \AA) [Shannon 1969], [Shannon 1976], les variations des paramètres de maille et du volume sont relativement faibles (0,05-0,1% pour les paramètres de maille et 0,2% environ pour le volume). Les résultats obtenus vont dans le sens de la manifestation de la loi de Vegard dans le cas des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, comme l'a remarqué S. Mukherjee *et al.* [Mukherjee 2011a].

La loi de Vegard [Denton 1991] est une règle empirique approximative de la métallurgie, selon laquelle, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de l'alliage et les concentrations des éléments constitutifs, à température constante. Dans le cas du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, l'équipe de S. Mukherjee a démontré une variation linéaire entre les paramètres de maille et la composition chimique des céramiques, dans le domaine $0.8 \leq x \leq 1.3$. En conséquence, une très légère augmentation du volume de la maille est donc attendue avec la hausse de la teneur en fer, du

à une différence de taille d'environ 4% entre les rayons ioniques de Fe^{3+} et Ga^{3+} (en coordinence 6) [Mukherjee 2011a].

III.2.2. Analyse quantitative préliminaire : étude des cristaux par plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La composition chimique d'un de nos échantillons élaborés au four à images a été déterminée par des analyses effectuées à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, par la méthode de ICP-OES (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), sur un appareil de type ICP Simultané VARIAN, par Diana Dragoë.

Des mesures ICP ont été faites sur trois échantillons, provenant de plusieurs endroits de la partie monocristalline du cristal $GaFeO_3$ n°2 : au début de la croissance (*échantillon n°1*), au milieu (*échantillon n°2*) et à l'extrémité du cristal (*échantillon n°3*). Dans ce but, des rondelles d'environ 2-3 mm d'épaisseur et de masse de 100 mg environ ont été découpées et broyées très finement. Ces mesures nous permettront de déterminer quantitativement la proportion des cations constituant nos composés ainsi que l'homogénéité chimique le long du cristal étudié.

Les poudres des échantillons ainsi obtenues ont été mises en solution en présence d'acides HNO_3 (1 ml) et HCl (3 ml). La masse d'échantillons utilisée était d'environ 10 mg. Après minéralisation, les solutions ont été mises dans des fioles jaugées (100 ml) avec de l'eau ultra pure.

Les résultats de l'analyse ICP et les valeurs théoriques sont décrits dans le tableau III.4.

Echantillon	Wt% Ga		Wt% Fe		at Fe/at Ga
	Valeur expérimentale	Valeur théorique	Valeur expérimentale	Valeur théorique	Valeur expérimentale
$GaFeO_3$ n°2 (<i>échantillon n°1</i>)	39.79±0.30	40.25	32.43±0.03	32.03	1.02±0.02
$GaFeO_3$ n°2 (<i>échantillon n°2</i>)	39.66±0.80	40.25	32.37±0.70	32.03	1.02±0.03
$GaFeO_3$ n°2 (<i>échantillon n°3</i>)	39.36±0.39	40.25	31.52±0.25	32.03	1.00±0.04

Tableau III.4. Les résultats de l'analyse ICP-OES en comparaison avec les valeurs théorétiques.

Les valeurs obtenues par l'analyse ICP sont conformes aux valeurs théoriques, les différences qui apparaissent sont dues aux erreurs expérimentales (liées à la mesure et au mode de travail). Les mesures ICP nous ont permis de confirmer l'homogénéité chimique longitudinale des cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ obtenus. Ce résultat important nous permet pour la suite de valider l'hypothèse que le degré de désordre de la rondelle étudiée par diffraction des neutrons est représentatif de l'intégralité de l'échantillon.

III.2.3. Diffraction des neutrons à température ambiante

Les observations effectuées par diffraction des rayons X concernent seulement les paramètres de maille des échantillons examinés, mais ne donnent pas de renseignements détaillés relatifs à la structure cristalline. L'un des principaux objectifs de notre travail consistant à relier les propriétés macroscopiques du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ à ses caractéristiques microscopiques, nous avons ainsi entrepris des expériences de diffraction des neutrons afin d'approfondir la caractérisation structurale de nos échantillons.

Afin de réaliser l'analyse par diffraction des neutrons de nos cristaux, nous avons découpé des petites rondelles, correspondant à la fin de la croissance, de 3-4 mm d'épaisseur et 5 mm diamètre, ayant un volume compris entre 59 et 79 mm³.

Les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, sur le spectromètre quatre cercles à neutrons chauds 5C2 (tous les cristaux préalablement synthétisés) et à l'Institut Laue Langevin, sur le spectromètre quatre cercles à neutrons chauds D9 (uniquement pour l'échantillon $GaFeO_3$ n°4). Nous avons effectué deux types de mesures sur les échantillons ainsi préparés, à l'ambiante et à basse température, afin de caractériser la structure cristalline et d'étudier à une échelle microscopique le comportement magnétique du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. Les spectres ont été mesurés à une longueur d'onde de $\lambda=0.83$ Å (spectromètre 5C2) et, respectivement, $\lambda=0.8366$ Å (spectromètre D9).

Les «scans» obtenus avec le spectromètre 5C2 ($\lambda=0.83$ Å) ont été enregistrés sur 50-51 points, avec un temps par pas de 1.5-2 s et un moniteur de 5000 K neutrons. Les spectres ont été enregistrés entre 4 et 43 degrés en 2θ , pour les familles des plans réticulaires ayant les indices de Miller compris entre -11 et 14 pour h, -12 et 15 pour k, respectivement -7 et 8 pour l. Le diffractomètre 5C2 n'étant pas équipé avec un filtre pour éliminer les longueurs d'onde harmoniques, on peut retrouver des pics «parasites» correspondant à $\lambda/2$, mais la «pollution» due à la longueur d'onde $\lambda/2$ est de moins 0,1% pour la longueur d'onde utilisée.

Les «scans» obtenus avec le spectromètre D9 ($\lambda=0.8366 \text{ \AA}$) ont été enregistrés entre 4 et 47 degrés en 2θ , pour les familles des plans réticulaires ayant les indices de Miller compris entre -9 et 9 pour h, -10 et 10 pour k, respectivement -8 et 1 pour l. Le diffractomètre D9 est équipé d'un filtre pour éliminer les longueurs d'onde harmoniques $\lambda/2$.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à vérifier la qualité cristalline de nos échantillons. Les raies de Bragg obtenues par diffraction des neutrons d'un échantillon monocristallin sont uniques, très intenses et fines, avec des largeurs proches de celles dues à la résolution instrumentale. Par contre, si le matériau étudié est formé de plusieurs cristaux, les diffractogrammes peuvent présenter des modifications au niveau de l'amplitude et de la largeur des raies de Bragg. Dans le cas d'un échantillon composé des plusieurs petites cristallites très faiblement désorientées les unes par rapport aux autres, la largeur de la raie sera plus importante que la résolution instrumentale, puisque le pic totalise les contributions de chaque cristalline. Lorsque l'échantillon mesuré présente plusieurs domaines d'orientation des grains très désorientés les uns par rapport aux autres, on observe sur le diagramme de diffraction plusieurs pics d'intensité relativement faible.

La figure III.5-a représente un scan autour de la réflexion (064) obtenu à température ambiante sur l'échantillon monocristallin $GaFeO_3 n^{\circ}4$, sur le spectromètre 5C2. La largeur à mi-hauteur est proche de celle de la résolution instrumentale du diffractomètre, qui est égale à $\Delta\omega=0.12^\circ$ (FWHM) pour $2\theta=40^\circ$ et $\lambda=0.83 \text{ \AA}$. La raie de Bragg étudiée étant unique, intense et fine, le caractère monocristallin de l'échantillon $GaFeO_3 n^{\circ}4$ est confirmé. En revanche, sur les diagrammes des neutrons de certains échantillons, on observe un petit épaulement du pic principal, dû à l'existence d'autres petites cristallites légèrement désorientées par rapport au spécimen principal. La contribution de ces petits cristaux est moins importante par rapport à celle apportée par le cristal le plus gros. Il en résulte que les cristaux synthétisés et examinés par diffraction des neutrons sont de bonne qualité cristalline, à l'exception de l'échantillon $GaFeO_3 n^{\circ}6$. Sur la figure III.5-b, sur le scan autour de la réflexion (600) de l'échantillon $GaFeO_3 n^{\circ}6$, obtenu dans les mêmes conditions que celles mentionnées plus haut, on observe deux pics principaux, dus à l'existence de deux cristallites de taille comparable. On en conclut que l'échantillon est bicristallin, avec des contributions égales des deux spécimens.

La technique de diffraction des neutrons nous a permis de constater que tous les cristaux élaborés par la méthode de la zone flottante sont de bonne qualité monocristalline, à l'exception de l'échantillon $GaFeO_3 n^{\circ}6$. Par diffraction des neutrons nous avons également déterminé la direction

de croissance comme étant l'axe (1-11). Cette direction de croissance est une direction de croissance privilégiée et a été obtenue pour la plupart de monocristaux synthétisés.

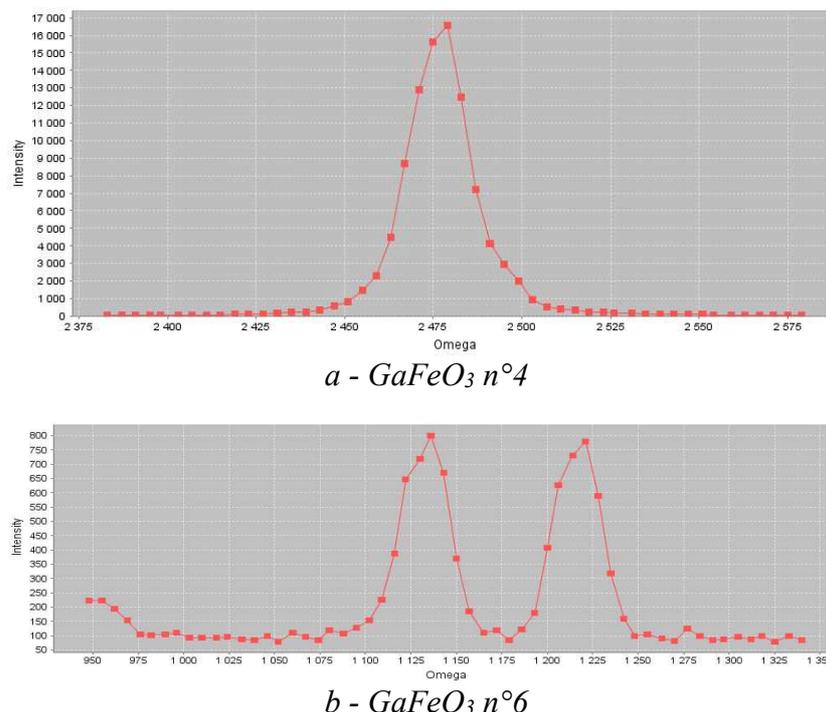


Figure III.5. «Scan» autour des réflexions (064) et (600) des cristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=1.00$). Mesure réalisée sur le spectromètre 5C2 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$), à $T=300 \text{ K}$, avec un temps/pas de 1.5 s.

III.2.4. Description des résultats

Les diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à température ambiante sur les cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ sont affinés à l'aide du logiciel FullProf, selon la méthode Rietveld.

Afin d'approfondir notre étude, nous avons mené différents essais d'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons obtenus sur nos échantillons monocristallins, en utilisant les logiciels Crystals [Betteridge 2003] et Shelx [Sheldrick 2008], selon la méthode des moindres carrés. Cette analyse nous a permis de réaliser une étude comparative des valeurs obtenues avec les différents logiciels et de montrer les différents obstacles liés au choix du programme d'affinement des données.

III.2.4.1. Caractérisation structurale

La structure cristallographique de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ a été donc résolue dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $Pc2_1n$. La position y du site Ga1 a été utilisée comme référence. Les

affinements ont été réalisés en utilisant des paramètres thermiques anisotropes (U_{ij}) et quelques contraintes ont dû être fixées afin d'obtenir les facteurs d'occupation des sites cationiques en respectant la composition chimique du composé, composition qui a été confirmée par les mesures ICP-OES. La technique de diffraction des neutrons sur des échantillons monocristallins n'étant pas appropriée pour le calcul précis des valeurs des paramètres de maille, les valeurs utilisées sont celles obtenues à partir des diagrammes de diffraction des rayons X.

Les principales caractéristiques de la maille de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ obtenues à partir des affinements réalisés avec FullProf sont données dans les tableaux III.5 et III.6. Les valeurs des positions atomiques et des paramètres thermiques obtenus étant presque inchangés d'un cristal à l'autre et d'une composition à l'autre, nous ne donnons que les paramètres obtenus lors de l'affinement de la structure cristalline d'un seul échantillon représentatif, $GaFeO_3$ $n^\circ 4$. En ce qui concerne les taux d'occupation, la variation de ceux-ci en fonction des conditions de synthèse et de la teneur en fer va être traitée dans le sous-chapitre III.2.4.2.

Site atomique	W.P.	Positions atomiques			S.O.F.
		x	y	z	
Ga1	4(a)	0.1524(1)	0.0000	0.1762(2)	1.00
Ga2	4(a)	0.1600(0)	0.3075(1)	0.8117(1)	0.53(2) Ga^{3+} 0.47(2) Fe^{3+}
Fe1	4(a)	0.1522(0)	0.5843(1)	0.1904(1)	0.19(2) Ga^{3+} 0.81(2) Fe^{3+}
Fe2	4(a)	0.0331(0)	0.7969(1)	0.6765(1)	0.28(2) Ga^{3+} 0.72(1) Fe^{3+}
O1	4(a)	0.3239(1)	0.4274(2)	0.9795(2)	1.00
O2	4(a)	0.4888(1)	0.4329(1)	0.5171(2)	1.00
O3	4(a)	0.9990(1)	0.2023(1)	0.6537(2)	1.00
O4	4(a)	0.1598(1)	0.1977(1)	0.1550(3)	1.00
O5	4(a)	0.1698(1)	0.6731(2)	0.8469(2)	1.00
O6	4(a)	0.1692(1)	0.9394(2)	0.5165(2)	1.00

Tableau III.5. Paramètres structuraux du cristal $GaFeO_3$ $n^\circ 4$ obtenus à partir des affinements des données de diffraction des neutrons à température ambiante enregistrées sur le spectromètre 5C2 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$). Les valeurs des facteurs d'accord sont : $R_F^2=0.0472$, $R_{wF}^2=0.0905$ et $R_F=0.0586$.

Site atomique	U_{ij} (Å ²)					
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ga1	0.0013(1)	0.0007(0)	0.0029(2)	-0.0000(0)	-0.0001(1)	0.0000(1)
Ga2	0.0010(0)	0.0008(0)	0.0028(2)	-0.0000(0)	-0.0004(1)	0.0005(1)
Fe1	0.0012(0)	0.0008(0)	0.0033(2)	-0.0000(0)	-0.0003(1)	0.0000(1)
Fe2	0.0015(0)	0.0008(0)	0.0034(2)	-0.0000(0)	0.0001(1)	0.0000(1)
O1	0.0019(1)	0.0012(1)	0.0050(3)	-0.0003(1)	-0.0007(1)	0.0006(1)
O2	0.0013(1)	0.0009(1)	0.0044(3)	0.0000(1)	0.0002(1)	-0.0001(1)
O3	0.0018(1)	0.0011(1)	0.0042(3)	-0.0004(1)	-0.0006(2)	0.0004(1)
O4	0.0014(1)	0.0005(1)	0.0043(3)	0.0000(1)	-0.0002(1)	0.0001(1)
O5	0.0017(1)	0.0016(1)	0.0038(4)	0.0004(1)	0.0001(1)	0.0000(2)
O6	0.0017(1)	0.0009(1)	0.0037(3)	-0.0003(1)	-0.0002(1)	0.0005(1)

Tableau III.6. Facteurs de Debye-Waller à température ambiante obtenus à partir des affinements des diagrammes de diffraction des neutrons (5C2, $\lambda=0.83$ Å) de l'échantillon GaFeO₃ n°4.

Les ellipsoïdes thermiques construits à partir des facteurs de Debye-Waller obtenus à température ambiante sont représentés dans la figure III.6. Nous remarquons que les ellipsoïdes thermiques des atomes O3 et O5 sont proches de la forme sphérique, suggérant que le déplacement thermique de ces atomes peut être décrit en utilisant des paramètres isotropes. En revanche, le mouvement thermique des autres atomes est défini par des facteurs anisotropes; les ellipsoïdes thermiques ainsi obtenues présentent un allongement selon l'axe c.

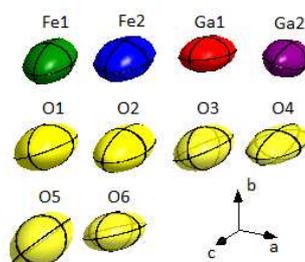


Figure III.6. Ellipsoïdes thermiques des atomes représentés à partir des facteurs de Debye-Waller obtenus par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons (5C2, $\lambda=0.83$ Å), à température ambiante, de l'échantillon GaFeO₃ n°4.

Les distances interatomiques minimales, maximales et moyennes à l'intérieur des polyèdres de coordination sont répertoriées dans le tableau III.7. La symétrie locale des anions d'oxygène autour du cation est décrite par un tétraèdre presque parfait pour le site Ga1 et des octaèdres distordus pour les sites Ga2, Fe1 et Fe2, avec un degré de distorsion plus élevé pour les sites natifs du fer (voir les valeurs du paramètre Δ_d).

Polyèdre	d (Å)	d_m (Å)	$10^3\Delta_d$
Ga1-O ₄ tétraèdre	1.82(3)-1.86(2)	1.84	0.04
Ga2-O ₆ octaèdre	1.89(2)-2.04(3)	2.01	0.63
Fe1-O ₆ octaèdre	1.89(3)-2.35(4)	2.05	5.81
Fe2-O ₆ octaèdre	1.87(4)-2.33(3)	2.04	5.62

Tableau III.7. Distances interatomiques minimales, maximales et moyennes d_m (Å) à l'intérieur des polyèdres de coordination, déterminées à partir des données de diffraction des neutrons à température ambiante (5C2, $\lambda=0.83$ Å) de l'échantillon monocristallin $GaFeO_3$ n°4. Le paramètre Δ_d de distorsion du polyèdre de coordination, ayant une distance moyenne cation-oxygène d caractéristique pour le site respectif, est défini de la manière suivante : $\Delta_d=(1/n)\sum_{n=1,n}[(d_n-d_m)/d_m]^2$ [Alonso 2000].

Les résultats obtenus par diffraction des neutrons sur les cristaux synthétisés confirment les valeurs des paramètres structuraux (positions atomiques et paramètres thermiques) du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, publiées précédemment dans la littérature [Arima 2004].

Lors des mesures de diffraction des neutrons effectuées sur nos échantillons monocristallins nous avons constaté la présence périodique de raies interdites pour tous les cristaux et toutes les compositions que nous avons préparés. L'intensité d'une raie interdite représente environ 0.5-5% de l'intensité d'une réflexion autorisée par le groupe d'espace.

Pour le groupe d'espace $Pc2_1n$ (ou $Pna2_1$) dans lequel le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ cristallise [Wood 1960], il existe cinq conditions générales de réflexion (voir tableau III.8). Quatre parmi ces cinq conditions générales de réflexion ne sont pas respectées.

Groupe d'espace	Conditions générales de réflexion
$Pna2_1$	$0kl : k+l=2n$
	$h0l : h=2n$
	$h00 : h=2n$
	$0k0 : k=2n$
	$00l : l=2n$

Tableau III.8. Conditions générales de réflexion pour le groupe d'espace $Pna2_1$ [Hahn 1992].

Afin de trouver une explication pour la présence des raies interdites par la symétrie, nous avons réalisé des essais d'affinement en utilisant d'autres groupes d'espace non-centrosymétriques du système orthorhombique, parmi lesquels Pmmm et P222, qui ne présentent aucune condition de réflexion. Suite à ces essais nous avons continué à travailler dans le groupe d'espace est effectivement le groupe $Pc2_1n$ (le facteur d'accord est d'environ R~5%), les résultats obtenus avec les autres groupes d'espace proposés ne sont pas pertinents (les valeurs du facteur d'accord sont dans ces cas égales à R~19%). Nous pourrions alors supposer que la présence des absences systématiques est probablement liée aux défauts de la structure cristallographique de cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Afin de comprendre pourquoi les raies interdites sont présentes (et uniquement pour les monocristaux), il s'impose une analyse approfondie par des études au synchrotron. Malheureusement, nous n'avons pas pu entreprendre cette étude lors de cette thèse.

III.2.4.2. Caractérisation chimique : analyse des facteurs d'occupation

Pour caractériser complètement la structure cristalline de nos échantillons, il est indispensable de connaître les facteurs d'occupation Ga/Fe, pour les sites de cations du système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. L'affinement, par la méthode de Rietveld, des spectres de diffraction des neutrons à température ambiante permet de déterminer la répartition des cations sur chaque site, c'est à dire le taux de désordre Ga/Fe existant au sein d'échantillons.

Les premiers résultats obtenus en utilisant trois logiciels d'affinement (FullProf, Crystals et Shelx) ont montré une faible variation au niveau des paramètres, en fonction du programme d'affinement des données utilisé. Les valeurs des principaux paramètres structuraux (positions

atomiques et déplacements thermiques anisotropes) obtenues sont presque identiques, quel que soit le logiciel d'affinement utilisé. En revanche, nous avons observé des résultats différents pour les taux d'occupation des sites cationiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes demandés si, dans ce cas, une comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature est judicieuse. Les taux de désordre «Ga/Fe» des différents échantillons de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ont été calculés en utilisant deux logiciels d'affinement (FullProf, Crystals). Dans cette étude, le facteur d'occupation du site Ga1 a été fixé à sa valeur nominale (=0). Ce choix repose sur les résultats des affinements préliminaires réalisés avec le logiciel Crystals. Les données obtenues avec celui-ci ont montré que le site Ga1 est exclusivement occupé par le gallium. Les essais d'affinements effectués avec Crystals ont également révélé que tous les cristaux de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ élaborés par fusion de zone sont stœchiométriques en oxygène.

Le tableau III.9 résume les résultats des affinements réalisés avec les logiciel FullProf et Crystals des spectres diffraction des neutrons de nos échantillons enregistrés sur le spectromètre 5C2 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$), à température ambiante.

Valeur de x	Nom de l'échantillon	S.O.F. (Fe ³⁺) du site cationique							
		Ga1		Ga2		Fe1		Fe2	
		F	C	F	C	F	C	F	C
x=0.90	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1	0.00	0.00	0.42(3)	0.50(2)	0.74(3)	0.76(3)	0.63(2)	0.64(3)
	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2	0.00	0.00	0.43(2)	0.47(3)	0.71(2)	0.63(3)	0.65(2)	0.70(3)
x=1.00	$GaFeO_3$ n°1	0.00	0.00	0.50(3)	0.51(3)	0.78(3)	0.80(3)	0.70(3)	0.72(3)
	$GaFeO_3$ n°2	0.00	0.00(3)	0.49(2)	0.49(3)	0.82(2)	0.84(3)	0.67(2)	0.69(2)
	$GaFeO_3$ n°3	0.00	0.01(1)	0.47(1)	0.47(1)	0.81(1)	0.83(1)	0.71(1)	0.68(1)
	$GaFeO_3$ n°4	0.00	0.01(4)	0.47(2)	0.41(3)	0.81(2)	0.88(4)	0.72(1)	0.70(3)
	$GaFeO_3$ n°5	0.00	0.00(4)	0.51(2)	0.50(3)	0.73(2)	0.79(4)	0.74(2)	0.71(3)
x=1.10	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1	0.00	0.00	0.54(2)	0.55(2)	0.87(2)	0.87(3)	0.77(1)	0.79(2)
	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°2	0.00	0.00(3)	0.58(3)	0.60(4)	0.82(3)	0.82(5)	0.79(2)	0.73(5)

Tableau III.9. Valeurs des facteurs d'occupation, obtenus par affinement des données 5C2 avec FullProf (F) et Crystals (C), pour le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Il faut d'abord noter que les résultats des taux d'occupation de Fe^{3+} calculés pour nos différents échantillons monocristallins à partir des affinements avec les deux logiciels sont assez dispersés. Une première observation que l'on peut faire est que nous n'avons constaté aucune migration des ions Fe^{3+} sur le site tétraédrique Ga1. Cette remarque est plutôt en accord avec les résultats publiés précédemment par E. F. Bertaut *et al.* [Bertaut 1966], sur des monocristaux élaborés par la méthode de flux. Deuxièmement, bien que les rayons du Fe^{3+} (0.49 Å) et Ga^{3+} (0.47 Å) [Shannon 1969], [Shannon 1976] en environnement tétraédrique soient assez proches, le fer montre une préférence pour le site octaédrique Ga2 au détriment du site tétraédrique Ga1 (50% du site Ga2 est occupé par des ions Fe^{3+}). Cette prédilection du fer pour les sites en coordinence 6 est attendue puisque, dans la plupart des ferrites, le fer occupe avec prépondérance les sites octaédriques. Le désordre de substitution Ga/Fe est donc assez important, puisqu'environ 25% de la quantité totale du fer se trouve sur les sites natifs du gallium, pour toutes les compositions.

Si maintenant on compare pour un même échantillon les taux d'occupation obtenus avec les deux logiciels on constate qu'ils diffèrent, même si les facteurs d'accord reflètent un affinement «réussi». Les valeurs des facteurs d'accord permettent d'apprécier la qualité des affinements réalisés avec les différents logiciels. Ces facteurs R sont des indicateurs utiles pour l'évaluation d'un modèle structural. Par l'affinement des données de diffraction des neutrons avec les logiciels FullProf et Crystals nous avons obtenu des valeurs des facteurs d'accord de 3 % jusqu'à 7 %.

D'après B. H. Toby, une valeur plus grande que 5% pour les facteurs d'accord d'un affinement Rietveld peut être due à la complexité du modèle structural [Toby 2006]. Dans ce cas, le modèle de la structure cristalline obtenue par l'affinement Rietveld représente le meilleur résultat calculé par les approches cristallographiques traditionnelles. Cependant, une valeur plus grande des facteurs d'accord peut indiquer des erreurs apparues lors de l'affinement, à cause d'une forme inhabituelle des pics principaux (par exemple l'apparition d'un épaulement). Nous pensons que la qualité des affinements est affectée par la qualité cristalline de nos échantillons, puisque le calcul peut converger vers des minima locaux correspondant à une description plus ou moins bonne de la structure.

Afin d'approfondir notre étude, nous nous sommes intéressés à analyser plus en détail les caractéristiques de l'algorithme d'affinement des différents logiciels, pour trouver une explication possible concernant les écarts observés. Nous avons donc examiné les résultats obtenus par les

affinements des données de diffraction des neutrons de l'échantillon $GaFeO_3$ $n^{\circ}4$. Les diagrammes collectés sur le spectromètre 5C2, avec une longueur d'onde de $\lambda=0.83$ Å, à température ambiante, ont été affinés par la méthode de moindres carrés, en utilisant trois logiciels : FullProf, Crystals et Shelx. 2309 réflexions ont été mesurées, parmi celles-ci 1170 réflexions sont uniques.

Les résultats de ces affinements sont par la suite comparés avec ceux obtenus par T. Arima *et al.* [Arima 2004], en utilisant le programme RIETAN-2001T (les facteurs d'occupation calculés sont donnés dans le tableau III.10).

Valeur de x	S.O.F. (Fe^{3+}) du site cationique			
	Ga1	Ga2	Fe1	Fe2
0.90	0.12	0.35	0.74	0.59
1.00	0.18	0.35	0.77	0.70
1.10	0.11	0.46	0.79	0.84

Tableau III.10. Valeurs des facteurs d'occupation obtenues par T. Arima *et al.* [Arima 2004] à partir de l'affinement des données de diffraction du rayonnement synchrotron et études de spectrométrie neutronique «temps de vol» des cristaux broyés.

Le tableau III.11 regroupe les taux d'occupation issus des affinements avec les trois logiciels, ainsi que les écarts entre nos valeurs et celles de T. Arima *et al.*. Les valeurs de l'extinction y sont également répertoriées, valeurs qui rendent compte de l'existence de réflexions systématiquement absentes.

Site atomique	Taux d'occupation de Fe^{3+} sur le site cationique					
	FullProf	Ecart (%)	Crystals	Ecart (%)	Shelx	Ecart (%)
Ga1	0.00	-	0.00	-	0.00	-
Ga2	0.47(2)	25	0.41(3)	15	0.46(3)	24
Fe1	0.81(2)	5	0.88(3)	12.5	0.85(4)	9.5
Fe2	0.72(1)	3	0.70(3)	0	0.70(3)	0
Extinction	27.4(5)		14.5(4)		25.8(8)	

Tableau III.11. Valeurs des facteurs d'occupation, obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons (5C2, $\lambda=0.83 \text{ \AA}$) de l'échantillon GaFeO_3 n°4, en utilisant les logiciels FullProf, Crystals et Shelx.

Nous pouvons faire plusieurs remarques :

- les taux d'occupation de Fe^{3+} sur les différents sites obtenus par affinement avec les trois logiciels sont assez différents de ceux obtenus par T. Arima *et al.* [Arima 2004], et plus particulièrement ceux des sites Ga1 et Ga2. L'étude de T. Arima *et al.* a révélé que les deux sites du gallium sont occupés par les cations de Fe^{3+} , alors que nous avons constaté que le fer occupe uniquement les trois sites en coordination octaédrique.
- la comparaison des résultats obtenus avec les différents logiciels montre que les écarts sur les facteurs d'occupation des sites cationiques sont plus importants pour les sites Ga2 et Fe1. En revanche, les valeurs calculées pour le site Fe2 sont presque identiques (dans la barre d'erreur). Pour le taux d'occupation de Fe^{3+} sur les sites Ga2, Fe1 et Fe2 nous remarquons un écart de respectivement 13%, 9% et 3% entre les résultats obtenus par l'affinement avec les logiciels FullProf et Crystals, 12%, 4% et 0% entre Crystals et Shelx et 2%, 5% et 3% entre FullProf et Shelx. Nous observons que les résultats obtenus avec les logiciels FullProf et Shelx sont assez proches.

Afin d'expliquer les petites divergences, nous avons comparé les facteurs d'accord et les caractéristiques de l'algorithme de calcul de chaque logiciel. Les valeurs des facteurs d'accord de nos affinements des données de diffraction des neutrons avec les logiciels FullProf, Crystals et Shelx sont répertoriées dans le tableau III.12.

	FullProf	Crystals	Shelx
Valeurs des facteurs d'accord R-facteurs (%)	$R_F^2=4.72,$ $R_{wF}^2=9.05,$ $R_F=5.86$	$R=4.66,$ $R_w=3.19,$ $\text{GooF}=1.11$	$R_1=2.80,$ $R_{w2}=7.58,$ $\text{GooF}=1.53$
Nombre des paramètres affinés	98	98	95
Nombre des réflexions prises en compte pour l'affinement	1006	1006	1170

Tableau III.12. Valeurs des facteurs d'accord des affinements réalisés avec les logiciels FullProf, Crystals et Shelx, des données de diffraction des neutrons (5C2, $\lambda=0.83 \text{ \AA}$) de l'échantillon GaFeO_3 n°4.

Nous avons constaté que les trois logiciels permettent de résoudre la structure cristallographique et que les données obtenues ne sont pas très différentes. Les écarts des résultats obtenus avec les trois logiciels d'affinement pourraient éventuellement être expliqués par plusieurs considérations.

Le nombre des réflexions prises en compte pour l'affinement n'est pas identique pour les trois logiciels, la différence de 164 raies prises en compte par Shelx est représentée par les raies interdites. Toutefois, ces raies interdites ne participent pas à l'affinement. Seules les réflexions pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$ sont prises en considération dans l'affinement de la structure cristalline. L'écart type $\sigma(I)$ est calculé en considérant une distribution gaussienne de l'intensité autour de la position de Bragg.

Pour tous nos affinements, nous avons imposé les mêmes contraintes pour les taux d'occupation des sites cationiques, dans le respect de la stœchiométrie chimique nominale du composé. A noter cependant, pour l'affinement avec le logiciel Crystals, cette contrainte n'aurait pas été nécessaire puisque l'affinement converge facilement vers un minima local correspondant à une description exacte de la structure cristalline qui respecte la stœchiométrie de l'échantillon. De plus, la valeur du taux d'occupation de Fe^{3+} sur le site Ga1 a été fixée à zéro, suite aux résultats obtenus lors des essais préliminaires d'affinement réalisés avec le logiciel Crystals.

Les raies fortes et faibles ne sont pas traitées de la même manière par les trois logiciels, les schémas de pondération peuvent donc être différents, en fonction de la méthode d'affinement employée (la méthode des moindres carrées ou de «maximum de vraisemblance»); l'affinement réalisé avec logiciel Crystals prend en compte les éventuels facteurs de normalisation pour corriger les problèmes de statistique de la mesure; dans ce cas, le calcul est fait par comparaison avec le modèle structural au lieu d'utiliser les écarts expérimentaux fixes qui pourraient être mal estimés pour les faibles taux de comptage (voir annexes). Les facteurs d'accord globaux peuvent être rapportés au facteur de structure F (Crystals) ou au carré du facteur de structure F^2 (Shelx) (voir annexes pour l'équation de calcul des facteurs d'accord).

Nous observons également que les résultats acquis en utilisant le logiciel Crystals semblent être les plus «exacts», puisque le nombre de paramètres variables est le plus élevé et on obtient une bonne valeur du facteur global R égal à 4.66% pour 1006 observations ($>3\sigma$), ainsi qu'une meilleure valeur du g.o.o.f. (goodness of fit) de 1.11, comparable à celle de 1 pour un affinement réussi. En revanche, le logiciel Crystals ne permet pas l'analyse des structures magnétiques. Notre but étant de corréler les propriétés physiques avec les caractéristiques de la structure

cristallographique, nous avons ainsi choisi d'utiliser pour la suite de notre étude le logiciel FullProf. Pour la suite, seules les valeurs obtenues à l'aide du logiciel FullProf vont être considérées.

En tenant compte des différents aspects présentés plus haut, nous pouvons conclure que la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature peut être faite en considérant les éventuels écarts liés à l'affinement (logiciel utilisé, nombre des réflexions prises en compte, nombre des paramètres affinés et différentes contraintes imposées).

Variation du taux d'occupation avec la teneur en fer

L'évolution des taux d'occupation en fonction de la teneur en fer (la valeur de x), suivie pour trois cristaux ayant des compositions chimiques différentes ($Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ $n^\circ 2$, $GaFeO_3$ $n^\circ 4$ et $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ $n^\circ 1$), est représentée dans la figure III.7.

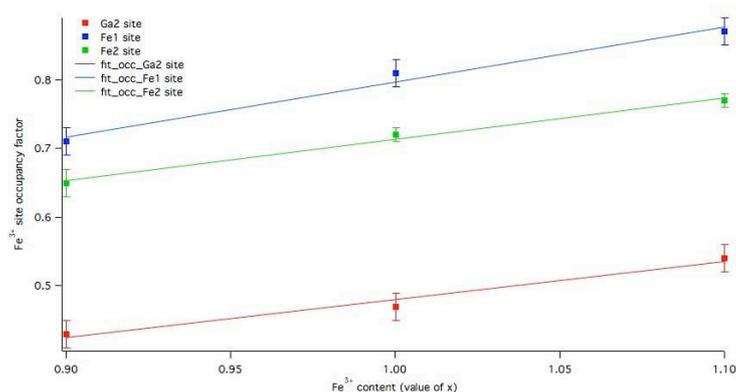


Figure III.7. Evolution du taux d'occupation de Fe^{3+} sur chaque site cationique en fonction de la teneur en fer (valeur de x).

Les valeurs des taux d'occupation de Fe^{3+} de chaque site cationique augmentent avec la teneur en fer (dans l'intervalle de x de 0.90-1.10). En revanche, on observe que même si la variation est linéaire pour tous les sites, les pentes des droites d'ajustement ne sont pas égales pour les trois cas, la pente est moins raide pour le site Fe2; on pourrait ainsi penser que d'une composition à l'autre le surplus de fer est plus facilement incorporé par les sites Ga2 et Fe1.

Nous avons obtenu des taux d'occupation presque identiques pour le cristal et la céramique ayant la même teneur en fer.

Variation du taux d'occupation avec les conditions de synthèse

Le désordre de substitution Ga/Fe étant une des caractéristiques principales de ce système, nous nous sommes aussi intéressés à étudier l'influence des conditions de synthèse sur la composition des échantillons, afin d'obtenir un taux de désordre Ga/Fe moins élevé au sein de nos échantillons.

Nous avons la possibilité de faire varier les conditions principales de croissance : la pression de l'atmosphère d'oxygène et la vitesse de croissance (la vitesse de refroidissement de la solution solide), dans le but de tenter d'élaborer un échantillon plus ordonné. Comme le montre le diagramme de phase [Van Hook 1965], le domaine de pression pour lequel on obtient la phase orthorhombique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est très limité; les différents essais effectués nous ont amené à une valeur optimale de la pression d'oxygène d'environ 9 bars pour le composé GaFeO_3 . Une fois le choix de la pression écarté, il existe l'alternative de modifier la vitesse de croissance, afin d'obtenir un échantillon idéal (sans désordre de substitution). Nous avons ainsi élaboré des cristaux ayant la même composition chimique (la même teneur en fer) à des vitesses distinctes de croissance : 2 et 5 mm/h.

La variation des taux d'occupation suivie pour les cinq cristaux ayant la même composition chimique GaFeO_3 ($x=1.00$), mais obtenus dans des conditions différents de croissance, est représentée dans la figure III.8.

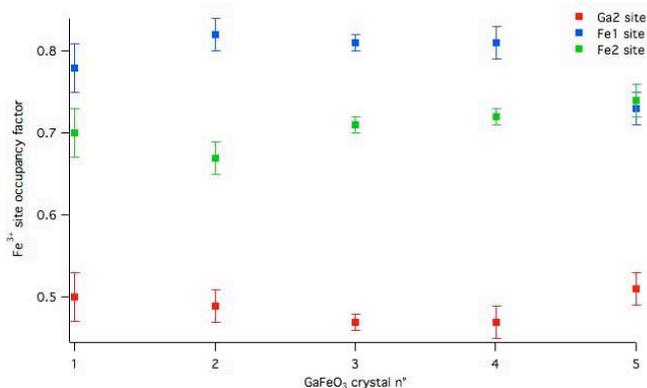


Figure III.8. Variation du taux d'occupation de Fe^{3+} sur chaque site cationique pour les cristaux ayant la même composition chimique nominale. Les cristaux n°1, n°2 et n°3 ont été préparés avec une vitesse de croissance égale à 5 mm/h, tandis que pour les cristaux n°4 et n°5 une vitesse de 2 mm/h a été employée.

Dans les deux cas (vitesse de croissance égale à 5 mm/h, pour les trois premiers cristaux, respectivement à 2 mm/h, pour les deux derniers échantillons), nous avons remarqué que les résultats des taux d'occupation des sites cationiques sont presque identiques (dans la barre

d'erreur). On peut en conclure que le désordre de substitution des échantillons ne dépend pas des conditions de croissance, plus particulièrement de la vitesse de croissance (dans l'intervalle de vitesse de 2-5 mm/h).

T. Arima *et al.* [Arima 2004] ont montré que le désordre interne Ga/Fe dépend de la méthode de synthèse, puisque les résultats du taux d'occupation obtenus pour les cristaux élaborés par la méthode de la zone flottante sont assez différentes de ceux obtenus pour des cristaux synthétisés en flux [Bertaut 1966], [Delapalme 1967]. Notre étude a été faite sur des cristaux ayant la même teneur en fer, mais synthétisés au four à images avec différentes conditions de croissance montre que les conditions de synthèse, comme la vitesse de croissance et la pression de l'atmosphère de O₂, ont peu d'effet sur le désordre de substitution Ga/Fe.

III.3. Propriétés magnétiques

Les propriétés structurales et les propriétés magnétiques du système Ga_{2-x}Fe_xO₃ sont intimement liées. La température de transition magnétique est fortement affectée par la composition chimique du composé (la teneur en fer) [Abrahams 1965, Levine 1968] et par le désordre de substitution «Ga/Fe» [Arima 2004]. Les caractéristiques de la structure cristallographique des composés monocristallins de la famille Ga_{2-x}Fe_xO₃ (x=0.90, 1.00 et 1.10) élaborés au four à image ont été décrites dans le sous-chapitre précédent. Nous allons présenter maintenant les résultats relatifs aux mesures des propriétés magnétiques, aimantation et diffraction des neutrons à basse température, et discuter leur corrélation avec les propriétés structurales.

III.3.1. Etude du comportement magnétique des composés Ga_{2-x}Fe_xO₃

La caractérisation magnétique des échantillons a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, au sein de l'équipe de Physico-Chimie de l'Etat Solide. Les propriétés magnétiques de nos composés ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre MPMS (Quantum Design's Magnetic Property Measurements System) avec un système amplificateur SQUID (Superconducting Quantum Interference Design). Les caractéristiques de l'appareil sont décrites dans les annexes.

Les échantillons étudiés sont sous forme de poudre et ont été préparés par broyage des morceaux des cristaux synthétisés préalablement par méthode de la zone flottante. Afin d'éviter la saturation du SQUID, les expériences ont été conduites sur des échantillons de quelques

milligrammes, la masse utilisée étant typiquement de 30 à 70 mg. Les échantillons ont été enfermés entre deux demi-gélules, afin d'éviter tout mouvement sous l'effet du champ magnétique.

Nous avons effectué, sur les échantillons considérés, deux séries de mesures. Un premier type d'expérience nous a permis de déterminer les températures des transitions magnétiques. Celles-ci ont été établies à partir des courbes M vs. T , sous un champ magnétique de 0.01 Tesla. Pour l'étude des courbes de la variation thermique de l'aimantation, deux régimes ont été utilisés : ZFC («Zero Field Cooling»), pour lequel la mesure s'effectue en montant la température (en présence du champ magnétique appliqué), après que l'échantillon ait été préalablement refroidi en l'absence d'un champ, et FC («Field Cooling»), qui consiste à faire la mesure en descendant en température sous champ. Le domaine de température utilisé pour les mesures ZFC-FC est compris entre 10 K et 300 K (parfois 350 K).

Après avoir défini les températures de la transition magnétique du système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, nous avons procédé à la collecte d'une deuxième série de données, qui comprend les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H). Ces courbes sont obtenues à température basse, en-dessous de la température de la transition magnétique; dans le cas de nos échantillons la température utilisée est égale à 10 K. Nous avons appliqué un champ magnétique de -0.5 à +0.5 Tesla.

A. Courbes d'aimantation en fonction de la température (M vs. T)

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, les courbes de la variation thermique de l'aimantation nous ont permis d'établir les températures de la transition magnétique. Nous avons déterminé ces températures selon la méthode différentielle de L. Tauxe [Tauxe 2002], qui consiste à calculer la dérivée première (dM/dT) et la dérivée seconde (d^2M/dT^2) de la courbe M vs. T . Le maximum de la courbe de la dérivée seconde correspond au maximum de courbure de la courbe thermomagnétique. Cette méthode constitue une estimation raisonnable de la température de transition magnétique.

La figure III.9 représente la courbe de la variation thermique de l'aimantation pour l'échantillon GaFeO_3 n°4. La valeur de T_N déduite à partir de la courbe ZFC est de 205 K.

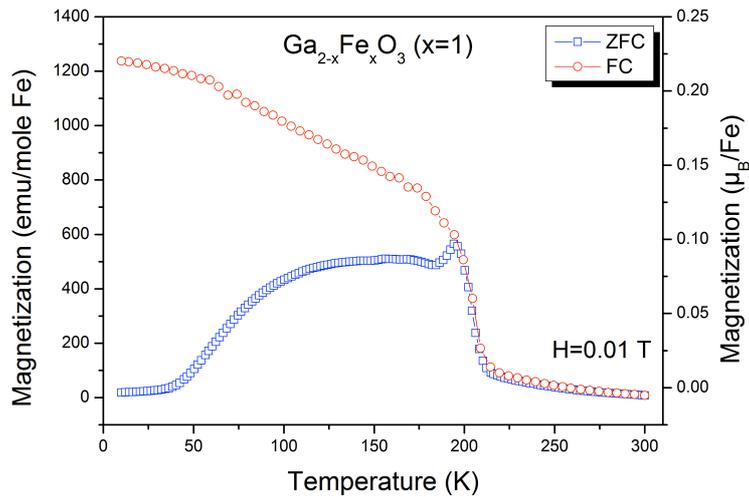


Figure III.9. Evolution de l'aimantation sous 0.01 Tesla en fonction de la température pour l'échantillon $GaFeO_3$ n°4. L'aimantation est exprimée en emu/mole Fe (l'échelle de gauche) et Magnéton Bohr/unité de formule (l'échelle de droite).

Les propriétés magnétiques observées concordent bien avec celles établies par les études antérieures [Remeika 1960], [Arima 2004]. Nous avons remarqué l'apparition d'une aimantation spontanée pour tous les échantillons. La valeur relativement inférieure de l'aimantation à basse température est attribuée à la mise en place d'un ordre de type ferrimagnétique, comme il sera discuté plus loin.

Les valeurs des températures de transition magnétique déterminées pour nos échantillons monocristallins synthétisés par méthode de la zone flottante sont répertoriées dans le tableau III.13. L'évolution des températures de transition magnétique avec la teneur en fer (échantillons $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1, $GaFeO_3$ n°4 et $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1) est représentée sur la figure III.10. Nous avons également effectué une comparaison avec les valeurs déterminées par T. Arima *et al.* [Arima 2004] (voir figure III.10).

Composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	Nom de l'échantillon	Conditions de synthèse		S.O.F. (Fe^{3+})			T_N (K)
		pression O_2 (bars)	Vitesse (mm/h)	Ga2	Fe1	Fe2	
x=0.90	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1	8.00	1.75	0.42(3)	0.74(3)	0.63(2)	146
	$Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2	8.00	2.00	0.43(2)	0.71(2)	0.65(2)	157
x=1.00	$GaFeO_3$ n°1	9.00	5.00	0.50(3)	0.78(3)	0.70(3)	210
	$GaFeO_3$ n°2	9.20	5.00	0.49(2)	0.82(2)	0.67(2)	206
	$GaFeO_3$ n°3	9.00	5.00	0.47(1)	0.81(1)	0.71(1)	201
	$GaFeO_3$ n°4	9.00	2.00	0.47(2)	0.81(2)	0.72(1)	205
	$GaFeO_3$ n°5	9.00	2.00	0.51(2)	0.73(2)	0.74(2)	201
	$GaFeO_3$ n°6	9.00	1.85	-	-	-	214
x=1.10	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1	9.10	2.00	0.54(2)	0.87(2)	0.77(1)	246
	$Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°2	8.70	2.50	0.58(3)	0.82(3)	0.79(2)	248

Tableau III.13. Les températures de Néel des cristaux étudiés en fonction de la teneur en fer (valeur de x), conditions de synthèse et taux d'occupation de Fe^{3+} sur les sites cationiques (résultats obtenus par l'affinement avec FullProf).

De manière générale, on remarque qu'à mesure que le taux de fer augmente dans le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ la température de Néel augmente (voir tableau III.13). Cette hausse avec la teneur en fer est attendue, puisque dans ce cas on remplace les ions non-magnétiques de gallium par les ions de fer, qui contribuent aux couplages magnétiques.

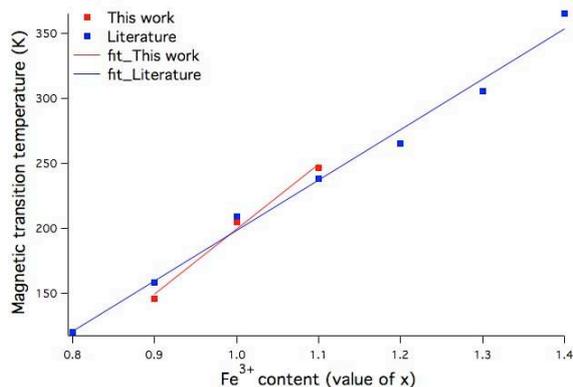


Figure III.10. Evolution des températures de transition magnétique déterminées par notre étude et celles rapportées par T. Arima, en fonction de la teneur en fer (valeur de x).

Les valeurs des températures de transition magnétique sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment par T. Arima *et al.* [Arima 2004]. Nous avons également observé l'évolution linéaire remarquée par J. P. Remeika [Remeika 1960] et T. Arima [Arima 2004] des températures de Néel avec la teneur en fer. En revanche, les températures de transition magnétique déterminées pour nos échantillons sont inférieures à celles obtenues pour des échantillons monocristallins élaborés par la méthode de flux [Remeika 1960].

B. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H)

De manière générale, à partir de ces courbes, il serait possible de déterminer la valeur de l'aimantation à saturation, afin de la comparer avec la valeur théorique du moment magnétique à saturation par atome magnétique. Dans notre cas, nous ne pouvons pas accéder directement à cette information, puisque le champ magnétique appliqué n'est pas assez élevé pour atteindre l'état de saturation du système.

La figure III.11 représente, pour les trois compositions (échantillons $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°1, $GaFeO_3$ n°4 et $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1), la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

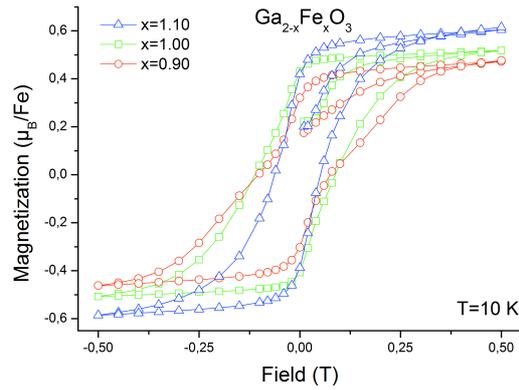


Figure III.11. Variation de l'aimantation des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, avec $x=0.90$, 1.00 et 1.10 , en fonction du champ magnétique appliqué ($T=10\text{ K}$).

Sur les courbes M vs. H , nous avons pu constater la formation de cycles d'hystérésis, pour toutes les compositions, prouvant la nature ferrimagnétique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. La structure magnétique caractéristique de ce système est celle définie précédemment, dans le chapitre II.

Dans un premier temps, nous reconnaissons la forme inhabituelle («pinched-like shape») des cycles d'hystérésis. L'aspect de la courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est caractérisé par un «pincement» de la région centrale du cycle d'hystérésis pour des champs magnétiques inférieurs à 0.1 T et par un «gonflement» dans le domaine compris entre 0.1 et 0.3 T . Nous avons constaté que dans le cas de l'échantillon de composition $x=1.10$, la forme du cycle d'hystérésis semble se rapprocher de l'aspect habituel des courbes M vs. H , puisque le «gonflement» paraît moins évident.

Les mesures des courbes M vs. H nous ont permis d'obtenir les valeurs du champ coercitif H_c et de l'aimantation rémanente M_r en fonction de la teneur en fer, qui sont répertoriées dans le tableau III.14. Ces données ont été soustraites à partir des courbes M vs. H représentées dans la figure III.11.

Valeur de x	0.90	1.00	1.10
H_c (T)	0.10	0.11	0.06
M_r (μ_B/Fe)	0.32	0.43	0.41

Tableau III.14. Evolution du champ coercitif et de l'aimantation rémanente avec la teneur en x.

Nous avons remarqué que le champ coercitif montre une valeur maximale pour $x=1.00$ (une teneur égale en gallium et fer). Ces résultats sont en bon accord avec les affirmations de S. Mukherjee *et al.* [Mukherjee 2011a]. En revanche, les valeurs inférieures du champ coercitif obtenues par notre étude pourraient s'expliquer par un désordre de substitution différent au sein de nos échantillons (constituant des aimants doux). Les conclusions de S. Mukherjee sont en désaccord avec l'étude de T. Arima [Arima 2004], qui a observé une décroissance monotone du champ coercitif avec l'augmentation de la valeur de x. T. Arima suggère que cette décroissance du champ coercitif avec la teneur en fer serait due au changement de l'anisotropie magnétique suite à la substitution du gallium par le fer.

Afin d'expliquer l'anomalie de l'évolution du champ coercitif en fonction de la teneur en fer, S. Mukherjee suggère que le caractère polycristallin des échantillons pourrait être la cause de ce comportement anormal, puisque la taille des cristallites paraît décroître avec l'enrichissement en fer. Pour nos monocristaux

Dans le cas de nos échantillons polycristallins, nous avons constaté que nous ne pouvons pas déterminer directement, à partir des courbes M vs. H , la valeur théorique du moment magnétique à saturation par atome magnétique. Cependant, nous avons montré qu'il existe la possibilité d'évaluer l'aimantation à saturation selon la loi d'approche à la saturation (voir sous-chapitre II.3.1).

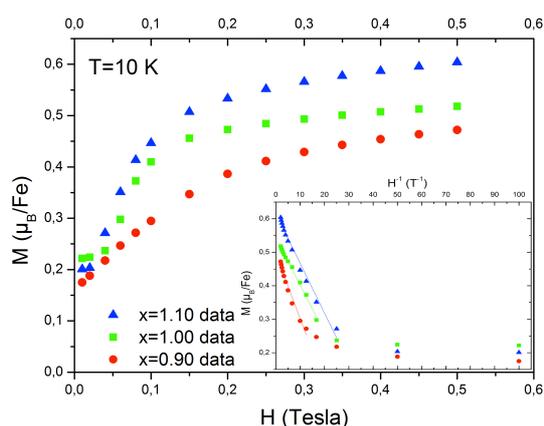


Figure III.12. Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique (ZFC) à 10 K des échantillons monocristallins des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10). Le graphe en bas montre la courbe de l'aimantation vs. l'inverse du champ magnétique.

Nous avons calculé par ajustement linéaire les valeurs du coefficient de dureté magnétique A. Les résultats obtenus sont les suivants : $A=0.01(0)$ pour $x=0.90$, $A=0.01(0)$ pour $x=1.00$ et $A=0.01(0)$ pour $x=1.10$. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles obtenues pour la céramique $GaFeO_3$ n°1, suggérant que les cristaux sont des aimants doux, comme le laissait présager les valeurs faibles de champs coercitifs.

Les valeurs de l'aimantation à saturation calculées pour nos échantillons sont : $M_s=0.49(0)$ μ_B/Fe pour $x=0.90$, $0.54(0)$ μ_B/Fe pour $x=1.00$, respectivement $0.61(0)$ μ_B/Fe pour $x=1.10$, à une température de 10 K, sous un champ appliqué de 0.5 Tesla. Les résultats obtenus sont en inférieurs à ceux calculés pour la céramique cristal ayant la même composition chimique ($M_s=0.66(2)$ μ_B/Fe à $T=10$ K pour 5 Tesla).

Les résultats obtenus par notre étude sont assez différents par rapport aux valeurs publiées précédemment [Arima 2004, Naik 2009, Vitucci 2010]. F. M. Vitucci suggère dans son manuscrit de thèse que, dans le cas de $GaFeO_3$, la valeur de l'aimantation à saturation est spécifique à chaque échantillon (comme pour la température de transition magnétique), ce qui pourrait expliquer les valeurs différentes obtenues pour nos monocristaux.

III.3.2. Structure magnétique

L'occupation aléatoire des sites métalliques crée un réseau magnétique compliqué des ions Fe^{3+} , qui se trouve à la base des propriétés magnétiques décrites précédemment. Dans cette partie, nous allons caractériser la structure magnétique de ce système où le taux de substitution Ga/Fe est à

l'origine du moment magnétique total. Cette étape est importante pour la suite de notre étude, les mesures de spectre d'excitations magnétiques menées ultérieurement ayant comme but d'élucider la nature et les mécanismes de couplage magnétique entre les spins au sein des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

III.3.2.1. Diffraction des neutrons à basse température

L'étude par diffraction des neutrons à basse température nous permet de comprendre la structure magnétique de ce système et de corrélérer les caractéristiques structurales avec les propriétés magnétiques des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Les mesures de diffraction des neutrons à basse température ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, sur le spectromètre quatre cercles à neutrons chauds 5C2, à une longueur d'onde $\lambda=0.83$ Å (les échantillons $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2 et $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1) et à l'Institut Laue Langevin, sur le spectromètre quatre cercles à neutrons chauds D9 à $\lambda=0.8366$ Å (l'échantillon $GaFeO_3$ n°4). Sur le spectromètre 5C2, le spectre de diffraction des neutrons a été enregistré à 7 K, alors que sur le spectromètre D9, les données ont été collectées à 16 K et 160 K.

Les études préliminaires réalisées sur les échantillons polycristallins ont montré, qu'à basse température ($T < T_N$), l'intensité des pics à bas angle augmente, dû à la mise en place d'un ordre magnétique à grande distance des ions Fe^{3+} dans la structure de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. De plus, nous avons remarqué qu'aucun pic supplémentaire n'apparaît; cela s'interprète par la mise en place d'un ordre de type ferromagnétique/ferrimagnétique («structure à $k=0$ »).

III.3.2.2. Description de la structure magnétique

Les mesures de diffraction des neutrons à basse température réalisées sur les échantillons monocristallins de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ confirment la nature de l'ordre établi à grande distance entre les ions Fe^{3+} . La figure III.13 montre un suivi en température de l'intensité du pic de Bragg nucléaire et magnétique (110), pour l'échantillon $GaFeO_3$ n°4, mesuré sur le spectromètre D9. Nous avons effectué deux «scans», un en refroidissant l'échantillon jusqu'à une température de 15 K, et un autre en chauffant jusqu'à température ambiante. Nous avons remarqué à 160 K une anomalie de la courbe obtenue par le chauffage; par la suite, afin d'expliquer cette irrégularité, nous avons réalisé un affinement des données enregistrées à 160 K et nous avons constaté qu'il ne se produit aucun changement de la structure magnétique à cette température.

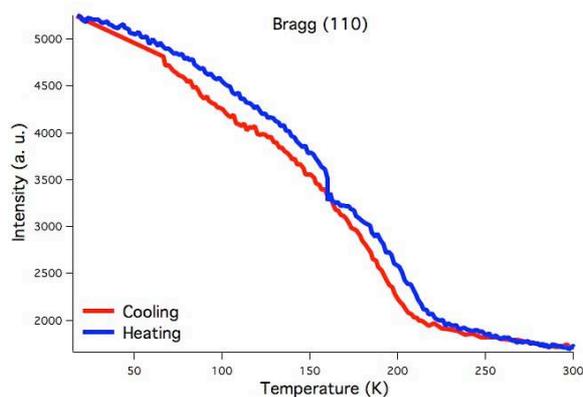


Figure III.13. Evolution de l'intensité du pic de Bragg (110) en fonction de la température. Mesure de l'échantillon GaFeO_3 n°4 réalisée sur le spectromètre D9 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$).

L'affinement des diagrammes des neutrons obtenus a été réalisé en utilisant le logiciel FullProf. Les paramètres de maille et la proportion de la phase magnétique sur chaque site occupé par les ions de fer ont été fixés aux valeurs obtenues par l'affinement des données de diffraction des neutrons enregistrées à température ambiante sur 5C2 et D9.

Les principales caractéristiques de la maille magnétique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ acquises à partir des affinements réalisés avec FullProf, en utilisant le modèle structural ferrimagnétique proposé par A. Delapalme [Delapalme 1967], sont représentées dans le tableau III.15.

Site atomique occupé par Fe^{3+}	Moment magnétique de Fe^{3+} par site atomique (μ_B) et taux d'occupation de Fe^{3+} par site atomique			
	x=0.90		x=1.00	
Ga2	2.4(5)	0.42(2)	3.2(1)	0.54(2)
Fe1	-3.3(4)	0.71(2)	-3.7(1)	0.78(2)
Fe2	3.2(3)	0.65(2)	4.0(1)	0.67(2)
Total $\mu/\text{u.c.}$ (μ_B)	2.98		6.11	
Total $\mu/\text{f.u.}$ (μ_B)	0.37		0.76	

Tableau III.15. Moments magnétiques de Fe^{3+} et taux d'occupation de Fe^{3+} sur chaque site atomique occupé par le fer. Les valeurs ont été obtenues par affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à 7 K ($\text{Ga}_{1.10}\text{Fe}_{0.90}\text{O}_3$ n°2) sur 5C2 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$) et 16 K (GaFeO_3 n°4) sur D9 ($\lambda=0.8366 \text{ \AA}$).

Les valeurs des moments magnétiques obtenues par affinement sont comparables pour les échantillons monocristallins de composition $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ et $GaFeO_3$. En revanche, nous n'avons pas donné les résultats obtenus concernant l'échantillon de composition $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$, l'expérience n'ayant pas pu être menée à terme.

Les valeurs des moments magnétiques/site sont généralement inférieures aux valeurs publiées précédemment dans la littérature pour un monocristal de $GaFeO_3$ synthétisé au four à images, par exemple Arima donne les valeurs suivantes pour les sites Ga2, Fe1 et Fe2 : 4.5, -3.9 et 4.7 μ_B /site [Arima 2004]. Les écarts observés sont probablement dus à une répartition différente des cations au sein de nos échantillons. Les valeurs des moments magnétiques totaux de Fe^{3+} calculées par l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à 10 K de la céramique $GaFeO_3$ *n°1* sont supérieures à celles publiées précédemment dans la littérature, par S. Mukherjee *et al.* [Mukherjee 2011*b*], qui avait trouvé un moment magnétique total de 0.54 μ_B /unité de formule (à 4 K). De plus, nos résultats sont supérieurs à ceux obtenus pour la céramique ayant la même teneur en fer. De manière générale, nos résultats sont inférieurs à la valeur théorique de 5.92 μ_B obtenue pour le Fe^{3+} [Du Trémolet De Lacheisserie 1999].

III.4. Propriétés électriques

Dans le but d'étudier le comportement électrique de nos échantillons de composition $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, nous avons suivi l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température, de la fréquence d'analyse et de l'axe cristallographique. L'existence d'une anomalie de la constante diélectrique au voisinage de la température de transition magnétique pourrait confirmer l'existence d'un couplage magnétoélectrique au sein de ces composés. Nous présenterons par la suite les résultats relatifs aux mesures des propriétés électriques (mesures de constante diélectrique et perte diélectrique).

III.4.1. Mesures de constante diélectrique

Dans le cadre de notre travail, les mesures de constante diélectrique ont été réalisées au sein du Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides de l'Ecole Centrale de Paris. Nous avons utilisé un analyseur d'impédances Agilent 4294A (40 HZ-100 MHz), ainsi qu'un cryostat refroidi avec de l'azote, équipé d'un régulateur Eurotherm.

Afin d'étudier les propriétés électriques, le cristal GaFeO_3 n°4, orienté au préalable au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre thermique 3T1, a été découpé en fines rondelles (épaisseur d'environ 1 mm), à l'aide d'une scie circulaire renforcée en diamant ou à l'aide d'un fil diamanté. La coupure est faite perpendiculairement à l'axe cristallographique b ou c , afin de comparer les valeurs de la constante diélectrique obtenues selon les deux directions.

Les rondelles ainsi obtenues sont polies afin de diminuer l'épaisseur de l'échantillon et de maximiser le rapport surface/épaisseur. La capacité d'un condensateur étant calculée selon la formule : $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / l$ (avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité ou constante diélectrique de l'isolant, S la surface des armatures et l l'épaisseur du diélectrique), il est impératif d'obtenir un condensateur avec une très grande surface et une petite épaisseur.

Les échantillons obtenus suite au polissage avec du papier abrasif ont une épaisseur de 0.38-0.42 mm et un diamètre de 4.74 mm. Afin de réaliser le contact électrique, nous avons ensuite réalisé des études diélectriques sur notre composé en déposant de la laque d'argent à la surface du monocristal. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de températures allant de 80 jusqu'à 300 K, avec un pas de 1 K, pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 10 Mhz. Nous avons mesuré la constante diélectrique de nos échantillons en descendant et en montant la température, afin de comparer les éventuelles différences entre les deux mesures.

III.4.2. Description des résultats

N'ayant pas constaté une différence entre les mesures effectuées en chauffant ou en refroidissant l'échantillon, nous présenterons par la suite seulement les données enregistrées lors de la montée en température.

La figure III.14 présente l'évolution du module de la constante diélectrique ($|\epsilon| = \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}$) en fonction de la température pour les deux axes cristallographiques sélectionnés, à basse fréquence (106 Hz). Nous pouvons remarquer que, par rapport à l'axe cristallographique b , la constante diélectrique est nulle selon l'axe c , quelle que soit la température. Ce constat est en accord avec les articles publiés précédemment dans la littérature [Abrahams 1964], [Abrahams 1965], [Roy 2011], qui établissent l'axe b comme étant l'axe de facile polarisation.

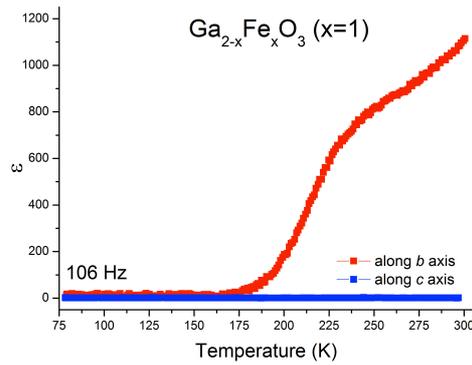


Figure III.14. Evolution de la constante diélectrique dans la gamme de températures allant de 80 K jusqu'à 300 K, en fonction de l'axe cristallographique, pour l'échantillon GaFeO₃ n°4.

Si nous étudions le comportement de la constante diélectrique et de la perte diélectrique selon l'axe facile b en fonction de la fréquence d'analyse (voir figures III.15-c et III.15-d), nous remarquons qu'à basse température la permittivité ϵ et la perte diélectrique, exprimée comme la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$, ont une évolution constante jusqu'à une certaine température au-delà elles augmentent avec la température. Nous avons également constaté qu'à basse fréquence, la valeur de la constante diélectrique est supérieure à celle mesurée à haute fréquence. Ce comportement s'explique par le fait qu'à basse fréquence, les dipôles permanents suivent facilement la variation du champ, contrairement au cas des hautes fréquences, où les dipôles ne se réorientent plus assez vite et la polarisation d'orientation est nulle.

Z. H. Sun [Sun 2006] et V. B. Naik [Naik 2009] ont observé l'existence d'une anomalie dans l'évolution thermique de la permittivité au voisinage de la température de transition. D'après les auteurs, cette irrégularité est une indication de la présence d'un couplage magnétoélectrique au sein de Ga_{2-x}Fe_xO₃. Contrairement à Z.H. Sun et V. B. Naik, nous ne remarquons (voir figure III.15-c) aucune anomalie de la constante diélectrique à 205 K (la température de transition magnétique de notre échantillon). En revanche, nos résultats confirment ceux rapportés par Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed, dans sa thèse de doctorat [Mohamed 2011], qui n'a pas observé cette irrégularité.

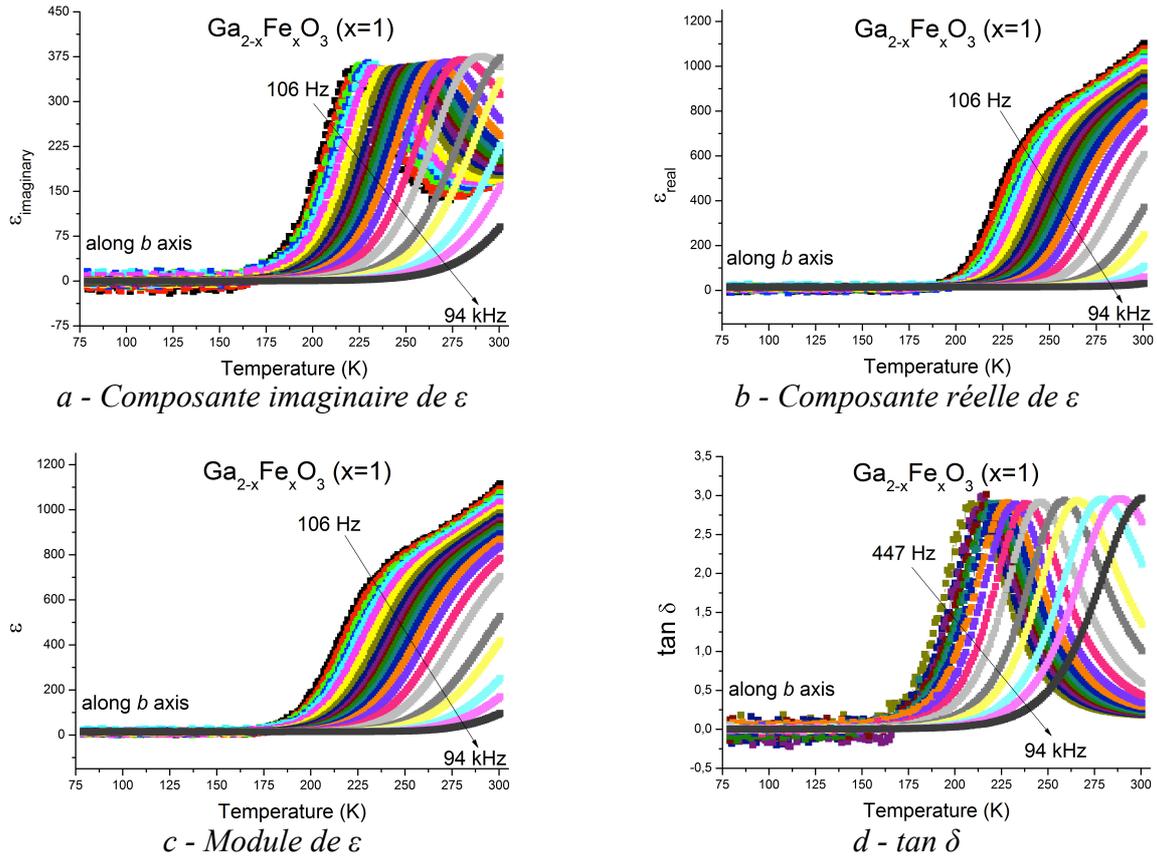


Figure III.15. Evolution des composantes imaginaire et réelle de la constante diélectrique, du module de la constante diélectrique et de la perte diélectrique en fonction de la fréquence d'analyse dans la gamme de températures allant de 80 jusqu'à 300 K, pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

L'évolution en fréquence du module de la constante diélectrique et de la perte diélectrique à une température donnée (310 K), symbolisée sur la figure III.16, montre une relaxation de type Debye d'une valeur élevée à basse fréquence vers une faible valeur saturée à haute fréquence.

Sur la courbe de l'évolution thermique de la constante diélectrique on peut remarquer des fortes variations dans les basses fréquences. Pour des fréquences supérieures à 1 MHz aucune variation significative n'a été observée. M. Mohamed *et al.* suggèrent que dans les fréquences allant de 1 MHz jusqu'à 10 MHz aucune contribution dipolaire n'apparaît. On constate également que le pic de la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) se déplace vers des fréquences plus basses lorsqu'on refroidit l'échantillon.

Il a été montré dans la littérature que plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine du phénomène de relaxation diélectrique, comme la conduction par saut, la polarisation d'électrode et la relaxation interfaciale. Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed propose les effets d'interface comme

étant à l'origine du comportement fréquentiel des céramiques de GaFeO_3 dopé en chrome [Mohamed 2011].

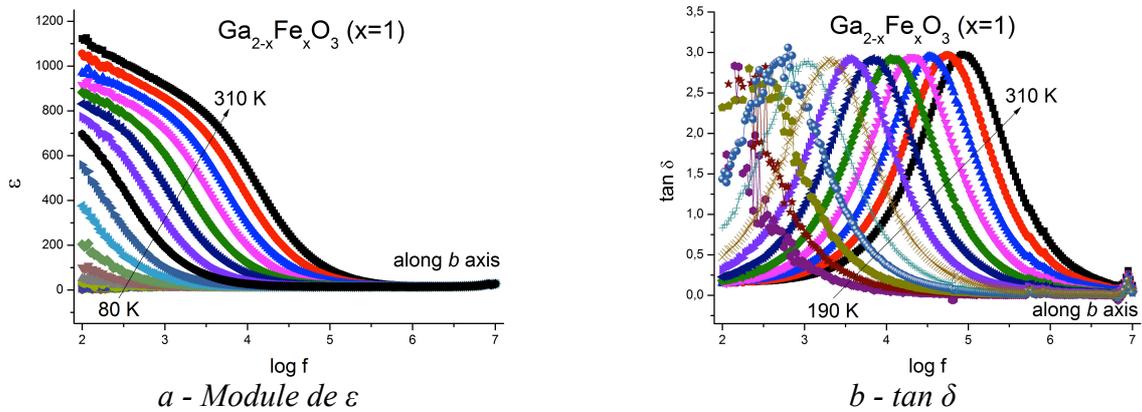


Figure III.16. Evolution du module de la constante diélectrique et de la perte diélectrique en fonction de la température et du logarithme de la fréquence dans la gamme des fréquences allant de 100 Hz jusqu'à 10 MHz, pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

III.5. Conclusions

Nous avons constaté que les cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ élaborés par la méthode de la zone flottante étaient monophasés et homogènes en composition (analyse microstructurale au microscope optique en lumière polarisée, expériences de diffraction des rayons X et analyse chimique par ICP-OES). La plupart de nos cristaux se sont avérés de bonne qualité monocristalline (microscopie optique et diffraction des neutrons à température ambiante).

Les expériences de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons à température ambiante nous ont permis de retrouver les caractéristiques de la structure cristalline publiées précédemment dans la littérature. En revanche, nous avons remarqué un désordre de substitution Ga/Fe différent au sein de nos échantillons par rapport aux valeurs de la littérature. Pour toutes les compositions, le désordre interne Ga/Fe est assez élevé, puisque une quantité assez importante de fer se trouve sur les sites natifs du gallium. Nous avons pu également observer une préférence des ions Fe^{3+} pour le site octaédrique du gallium au détriment du site tétraédrique.

L'analyse des résultats obtenus par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des données de diffraction des neutrons à température ambiante nous a permis d'observer l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la teneur en fer (valeur de x). Nous pouvons ainsi prédire une variation linéaire des paramètres de maille et du taux d'occupation avec

l'augmentation de la teneur en fer. En revanche, les positions atomiques et les paramètres de Debye-Waller restent identiques quelle que soit la valeur de x (dans l'intervalle de 0.90-1.10).

L'étude de l'évolution des taux d'occupation des sites atomiques en fonction des conditions de synthèse nous a permis de montrer que quelles que soient les conditions de croissance le désordre Ga/Fe existant au sein de nos échantillons reste inchangé (dans l'intervalle de vitesse de 2-5 mm/h).

Un examen comparatif des résultats obtenus par affinement avec la méthode des moindres carrées avec différents logiciels nous a permis de montrer que la comparaison des résultats obtenus pour les taux d'occupation avec ceux de la littérature peut être faite mais doit tenir compte des écarts éventuels obtenus suite à l'utilisation de logiciels d'affinement différents (nous avons montré nous pouvions obtenir jusqu'à 13% d'écart).

Nous avons ainsi choisi FullProf comme logiciel pour résoudre la structure cristallographique et magnétique, afin de comparer judicieusement les caractéristiques cristallographiques à basse température et à l'ambiante.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation magnétique en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Nous constatons une augmentation de la température de transition magnétique avec la teneur en fer, dû à la substitution des ions non-magnétiques de gallium avec les ions magnétiques de fer.

L'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à basse température nous ont permis de calculer les moments magnétiques de Fe^{3+} sur les différentes sites, pour nos échantillons monocristallins. Les valeurs obtenues sont inférieures à la valeur théorique attendue pour le fer, probablement dû à une répartition spatiale de l'aimantation magnétique. La structure magnétique et les propriétés magnétiques des composés représentent la conséquence directe du désordre interne de substitution.

Pour finir, nous avons réalisé des mesures de constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence d'analyse. Nous constatons une augmentation de la permittivité au-delà d'une certaine température. Comme attendu, la valeur de la constante diélectrique à basse fréquence est supérieure à celle à haute fréquence.

Nous remarquons l'absence d'une anomalie de la constante diélectrique au voisinage de la température de transition magnétique, qui pourrait être d'après certains auteurs une indication du couplage magnétoélectrique au sein des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Nous observons une relaxation de type Debye de la constante diélectrique et de la perte diélectrique, à une température donnée.

Références bibliographiques du chapitre

- [Abrahams 1964] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, *Physical Review Letters* **13**, 688 (1964).
- [Abrahams 1965] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 3957 (1965).
- [Alonso 2000] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, *Physical Review B* **61**, 1756 (2000).
- [Arima 2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, Y. Tokura, *Physical Review B* **70**, 064426 (2004).
- [Berkowitz 1999] A. E. Berkowitz, Kentaro Takano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 552 (1999).
- [Bertaut 1966] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, R. Aleonard, *Le Journal de Physique Tome* **27**, 433 (1966).
- [Betteridge 2003] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, D. J. Watkin, *Journal of Applied Crystallography* **36**, 1487 (2003).
- [Delapalme 1967] A. Delapalme, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 1451 (1967).
- [Denton 1991] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Physical Review A* **43**, 3161 (1991).
- [Du Trémolet De Lacheisserie 1999] Etienne Du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I - Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 263 (1999).
- [Ferretti 1973] A. Ferretti, R. D. Shannon, *Materials Research Bulletin* **8**, 379 (1973).
- [Frankel 1965] R. B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner, A. J. Freeman, M. Schieber, *Physical Review Letters* **15**, 958 (1965).
- [Hahn 1992] Theo Hahn, *International Tables For Crystallography A: Space-group symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London (1992).
- [Han 2007] Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, Jaejun Yu, *Physical Review B* **75**, 060404 (2007).
- [Kim 2007] Woochul Kim, Jee Hoon We, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim, *Journal of Applied Physics* **101**, 09M515 (2007).
- [Koochpayeh 2008] S. M. Koochpayeh, D. Fort, J. S. Abell, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **54**, 121 (2008).
- [Levine 1968] B. F. Levine, C. H. Nowlin, R. V. Jones, *Physical Review* **174**, 571 (1968).
- [Mohamed 2011] Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed, *Thèse de doctorat de l'Université Technique de Darmstadt* (2011).

- [Mukherjee 2011a] Somdutta Mukherjee, Vishal Ranjan, Rajeev Gupta, Ashish Garg, archive: 1107.3623v1 [cond-mat.mtrl-sci] (Submitted 2011).
- [Mukherjee 2011b] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 445403 (2011).
- [Naik 2009] V. B. Naik, R. Mahendiran, *Journal of Applied Physics* **106**, 123910 (2009).
- [Rado 1964] George T. Rado, *Physical Review Letters* **13**, 335 (1964).
- [Remeika 1960] J. P. Remeika, *Journal of Applied Physics* **31**, 263S (1960).
- [Rodríguez-Carvajal 1993] Juan Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55 (1993).
- [Roy 2011] Amritendu Roy, Somdutta Mukherjee, Rajeev Gupta, Sushil Auluck, Rajendra Prasad, Ashish Garg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 325902 (2011).
- [Sears 1992] Varley F. Sears, *Neutron News* **3**, 36 (1992).
- [Shannon 1969] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica B* **25**, 925 (1969).
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* **32**, 751 (1976).
- [Sharma 2010] Kavita Sharma, V Raghavendra Reddy, Deepti Kothari, Ajay Gupta, A Banerjee, V G Sathe, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 146005 (2010).
- [Sheldrick 2008] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica* **64**, 112 (2008).
- [Sun 2006] Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai, L. Z. Cao, Y. L. Zhou, K. J. Jin, Z. H. Chen, G. Z. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 2481 (2006).
- [Tauxe 2002] Lisa Tauxe, *Paleomagnetic Principles and Practice*, Kluwer Academic Publishers, 66 (2002).
- [Toby 2006] Brian H. Toby, *Powder Diffraction* **21**, 67 (2006).
- [Van Hook 1965] H. J. Van Hook, *Journal of the American Ceramic Society* **48**, 470 (1965).
- [Vitucci 2010] Francesco M. Vitucci, *Thèse de doctorat de l'Université François - Rabelais de Tours* (2010).
- [Wood 1960] Elizabeth A. Wood, *Acta Crystallographica* **13**, 682 (1960).

Chapitre IV

Excitations de spin

Sommaire

IV.1. Généralités	128
IV.1.1. Ondes de spin	128
IV.1.2. Corrélations dynamiques	132
IV.1.3. Corrélations spatiales	133
IV.2. Dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	133
IV.2.1. Considérations préliminaires	133
IV.2.2. Conditions de mesure	136
IV.2.3. Description des résultats	136
IV.3. Evolution des excitations magnétiques sous champ magnétique	147
IV.3.1. Conditions de mesure	147
IV.3.2. Description des résultats	147
IV.4. Expérience de diffraction de neutrons polarisés	151
IV.4.1. Généralités	152
IV.4.2. Mesure de diffraction des neutrons polarisés et interprétation des données obtenues pour le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	154
IV.5. Conclusions	156
Références bibliographiques du chapitre	158

Nous avons montré que le désordre d'échange est à l'origine du comportement magnétique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Nous avons suggéré que les lacunes dans le réseau magnétique des ions Fe^{3+} créées par les ions non-magnétiques Ga^{3+} devrait se refléter dans le spectre des excitations magnétiques; nous nous attendons donc à observer des ondes de spin inhabituelles dû au désordre structural Ga/Fe.

Ce chapitre est donc axé sur l'étude de la dispersion des ondes de spin dans les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *A priori*, cette dispersion nous permet d'obtenir toutes les informations nécessaires à la caractérisation des interactions spin/spin, pouvant donner une indication sur le mécanisme des interactions magnétiques existantes au sein de ce matériau.

IV.1. Généralités

Pour étudier la dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, il faut d'abord définir quelques notions de diffusion inélastique des neutrons. Par la suite, nous présentons la notion d'onde de spin et nous décrivons plus généralement l'analyse des excitations magnétiques.

IV.1.1. Ondes de spin

Dans un composé classique, l'existence d'un ordre magnétique est corrélée avec l'apparition des pics de Bragg magnétiques sur les diagrammes de diffraction. Les excitations magnétiques associées à la structure magnétique sont des ondes de spin. Celles-ci peuvent être représentées comme les mouvements de précession de chaque moment magnétique individuel autour de la direction de l'aimantation moyenne (voir figure IV.1). Chaque moment dévie de sa direction moyenne d'une petite quantité dS qui tourne dans le plan perpendiculaire à cette direction. La rotation s'effectue avec une fréquence angulaire ω à laquelle correspond une énergie égale à $E = \hbar\omega$. Du fait de l'existence des couplages d'échange entre les sites proches voisins, les mouvements de rotation sont appariés entre eux, présentant un déphasage kR , où k est le vecteur d'onde et R le vecteur qui joint les deux sites. De plus, le vecteur d'onde k et l'énergie E ne sont pas indépendants, mais liés par la relation de dispersion (voir figure IV.2). Par exemple, pour un composé ferromagnétique (réseau cubique simple avec le paramètre de maille a), la relation de dispersion (la pulsation ω en fonction de la longueur d'onde, ou mieux du nombre d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$) est :

$\omega = 8J\hat{S}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$, où \hat{S} est la valeur du moment ordonné.

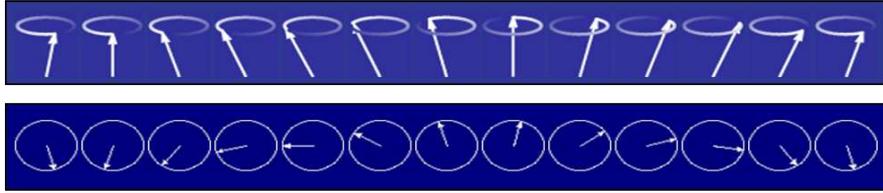


Figure IV.1. Illustration des ondes de spin.

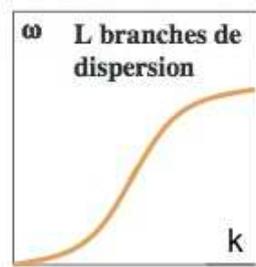


Figure IV.2. Illustration de la relation de dispersion des ondes de spin.

Dans le cas de l'existence d'un couplage entre la direction des spins et le réseau cristallin (par exemple l'existence d'une direction ou d'un plan de facile aimantation), la relation de dispersion présente un «gap» de spin, qui traduit le fait qu'il faut fournir de l'énergie au système pour tourner les moments magnétiques en dehors de leur axe de facile aimantation. Dans ce cas, la relation de dispersion est décrite par une expression du type :

$$\omega = 8J\hat{S}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) + E_g$$

Théoriquement, le gap de spin varie selon l'expression : $E_g \sim d\hat{S}$, où d représente l'amplitude de l'anisotropie. La mesure de la relation de dispersion permet de trouver la valeur de la constante d'échange J , ainsi que le gap de spin E_g , afin d'établir l'échelle d'énergie des interactions magnétiques dans un composé.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons, en particulier celles réalisées sur les spectromètres trois axes, permettent l'étude de la dynamique de spin de matériaux. Le schéma d'un spectromètre trois axes est symbolisée sur la figure IV.3.

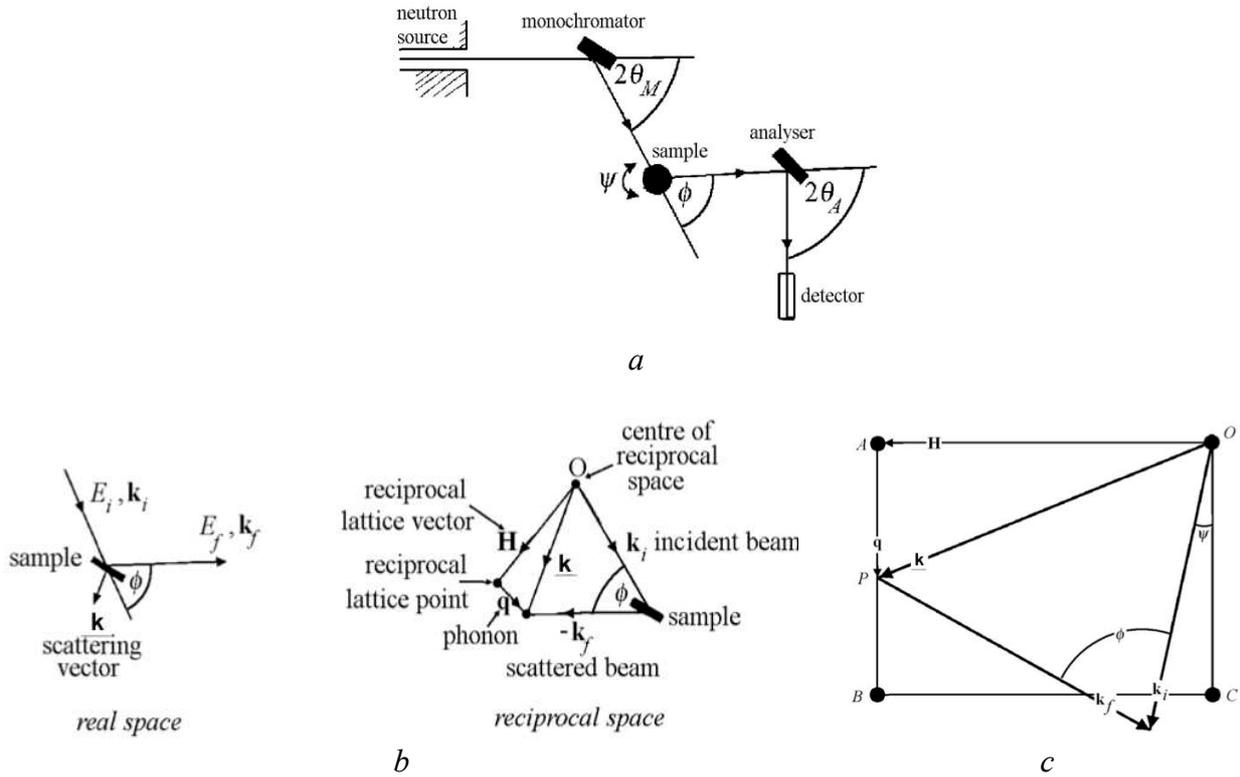


Figure IV.3. Schéma d'un spectromètre trois axes et principe de la mesure de diffusion inélastique. La réflexion de Bragg du monocristal monochromateur, la diffusion de l'échantillon et la réflexion de l'analyseur est montrée en (a). Le processus de diffusion inélastique des neutrons par un échantillon est illustré dans l'espace réel, ainsi que dans l'espace réciproque (b). Le diagramme vectoriel (c) montre le rapport entre les échanges de moment et d'énergie dans une expérience de diffusion inélastique.

Par rapport à une mesure de diffraction classique, en plus des paramètres habituels, la mesure de diffusion inélastique permet le contrôle de l'énergie finale des neutrons par l'interposition d'un analyseur sur le trajet des neutrons diffusés par l'échantillon. L'analyseur dévie les neutrons sous un angle qui dépend de leur énergie. L'analyseur dévie les neutrons sous un angle qui dépend de leur énergie selon la loi de Bragg, exactement comme pour un monochromateur :

$$\lambda_f = 2d_a \sin \theta_a, \text{ où } d_a \text{ est le paramètre de maille de l'analyseur.}$$

En tenant compte que le nombre d'onde k est égal à $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, l'équation devient alors :

$$k_f = \frac{2\pi}{2d_a \sin \theta_a}$$

L'énergie correspondante aux neutrons diffusés par l'échantillon est définie comme :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2M}, \text{ où } M \text{ est la masse du neutron.}$$

Lorsque le détecteur est placé dans l'angle $2\theta_a$ par rapport au faisceau diffusé, on recueille les neutrons d'énergie finale E_f , qui ont ainsi donné à l'échantillon l'énergie $E = E_i - E_f$. La mesure s'effectue dans l'espace (k, ω) et nous obtenons typiquement des cartes qui représentent l'intensité diffusée en fonction de ces deux paramètres. Par exemple, dans l'espace (k, ω) , l'intensité diffusée par un mode d'onde de spin d'énergie $\omega_0(k_0)$ est de la forme :

$$I = n(\omega_0) \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + g^2} + (1 + n(\omega_0)) \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + g^2}, \text{ où } n(\omega_0) \text{ est le facteur de Bose-Einstein :}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\omega_0}{k_B T}\right) - 1}$$

et g l'inverse du «temps de vie» des ondes de spin.

Sur la mesure de la dispersion des ondes de spin, cette équation correspond à deux pics, le premier maximum en $-\omega_0$ et le second en $+\omega_0$, correspondant à l'annihilation d'une onde de spin (les neutrons gagnent de l'énergie) et à la création d'une onde de spin (les neutrons perdent de l'énergie). Les deux processus ont des poids différents donnés par $n(\omega_0)$ et $(1+n)(\omega_0)$. Aux basses températures, ces deux processus se comportent comme des états «0» et «1»; en effet, à basse température, le système se trouve dans son état fondamental et il n'existe pas d'états excités (d'ondes de spin) que les neutrons pourraient annihiler. En revanche, les neutrons peuvent toujours fournir de l'énergie au système et créer une excitation (une onde de spin). C'est ce que l'on appelle le principe de la balance détaillée.

Lorsqu'on dispose d'un monocristal du matériau à étudier, deux types de mesures peuvent être effectuées sur un spectromètre trois axes (voir figure IV.4). Selon le cas, on pourra parcourir un chemin à vecteur d'onde k constant (mesure de $S(k=c^{te}, \omega)$) ou un chemin à transfert d'énergie ω constant pour obtenir $S(k, \omega=c^{te})$.

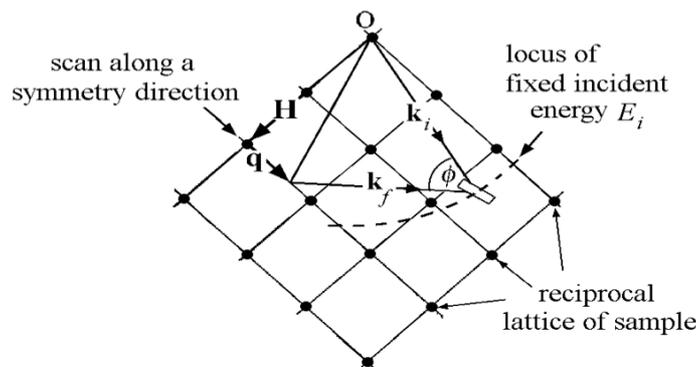


Figure IV.4. Techniques de mesure (mesure à vecteur d'onde constant, selon q , ou mesure à transfert d'énergie constant, selon E_i) sur un spectromètre trois axes.

Une série de mesures à k constant en faisant varier l'énergie ω permet de reconstruire pas à pas la relation de dispersion puisque l'intensité mesurée est forte chaque fois que le couple (k, ω) croise la courbe de dispersion (k_0, ω_0) . Ceci est illustré sur la figure IV.5.

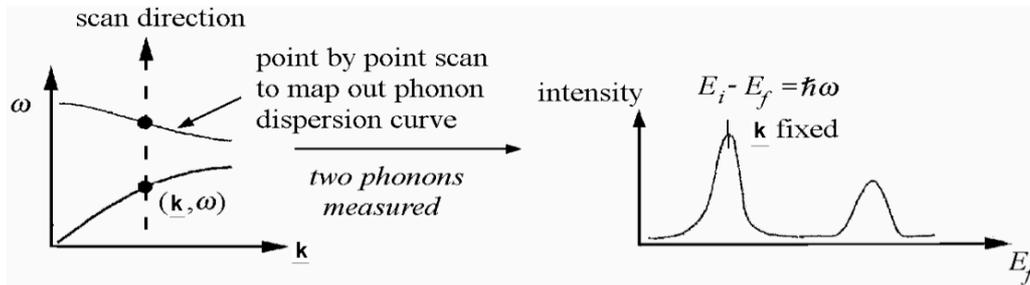


Figure IV.5. Mesure de la diffusion inélastique des neutrons à k constant en faisant varier l'énergie sur un spectromètre trois axes.

IV.1.2. Corrélations dynamiques

Dans un cas classique, les ondes de spin disparaissent au-dessus de la température de Curie (ou Néel). En effet, il n'existe plus d'ordre magnétique ($\vec{S}=0$), une direction moyenne ne pourrait plus être définie, et donc il n'y a pas de mouvement de précession autour de cette direction. Cependant, les moments magnétiques sont encore corrélés entre eux en fonction du temps. On parle alors de corrélations dynamiques.

Typiquement, la fonction de corrélation entre deux spins i et j décroît dans le temps en e^{-Gt} , où G est l'inverse d'un temps caractéristique. Au-delà de la valeur $1/G$, les deux spins perdent le souvenir de leurs corrélations. Dans l'espace (k, ω) cette loi particulière donne une intensité qui varie selon une fonction lorentzienne : $\frac{\omega G}{\omega^2 + G^2}$.

Lorsque le temps de vie est très long (voir infini), les corrélations deviennent statiques, c'est à dire visibles uniquement pour une énergie nulle $E=0$ ($\omega=0$). Il faut noter que les corrélations statiques ne sont mesurables que sur un spectromètre trois axes. Sur un diffractomètre classique, il n'existe pas d'analyseur et donc le détecteur enregistre les diffusions correspondantes à un transfert d'énergie nul $E=0$, mais aussi à des transferts d'énergie non-nuls $E \neq 0$.

Il faudrait tenir compte du fait que la résolution en énergie D_ω du spectromètre empêche l'observation des temps $\frac{1}{G}$ trop longs; les phénomènes apparaissent comme «statiques» pour les mesures de diffusion inélastique des neutrons dès que la valeur de G atteint une valeur inférieure à

celle de la résolution D_ω . Dans les conditions de mesure habituellement utilisées sur les spectromètres froids 4F1 et 4F2 (que nous avons utilisé pour notre étude) la résolution en énergie est égale à $D_\omega = 0.25$ meV, ce qui correspond à environ 50 GHz. D'autres techniques de l'étude du magnétisme, comme la spectroscopie RMN, la spectroscopie Mössbauer ou les mesures de susceptibilité alternative, permettent de sonder des échelles de temps beaucoup plus grandes.

IV.1.3. Corrélations spatiales

Dans le cas général, la distance entre les deux spins peut également influencer les corrélations (statiques ou dynamiques). Celles-ci pourraient éventuellement présenter un caractère oscillant, dans le cas où les spins ne sont pas parallèles. Par exemple, on pourrait envisager des corrélations qui décroissent et oscillent avec la distance entre spins (R_{ij}) selon une équation de

type : $e^{\frac{iQ R_{ij} - \frac{R_{ij}}{x}}{R_{ij}^2}}$. Dans l'espace (k, ω) , cette expression donne lieu à une intensité décrite par une équation de type : $\frac{1}{(k - Q)^2 + \frac{1}{x^2}}$, où Q est le vecteur typique de l'oscillation et x la distance de corrélation.

IV.2. Dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

IV.2.1. Considérations préliminaires

Nous avons cherché à appliquer les principes de la diffusion inélastique dans le cas des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, essentiellement dans le but de trouver les constantes d'énergie. Pour faciliter notre travail, nous avons réalisé une simulation à l'aide du logiciel «spinwave» (selon un code de calcul développé par Sylvain Petit), afin d'obtenir la dispersion attendue dans le cas d'un composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ «idéal» (sans substitution interne). Pour cela on utilise un code de calcul qui rend compte de la dispersion ainsi que du facteur de structure dynamique $S(k, \omega)$ dans les différentes zones de Brillouin.

Prenant en considération la structure magnétique réelle et pour simplifier au maximum le calcul, nous avons supposé des interactions d'échange ferromagnétiques entre Fe1 (J_{11}) et antiferromagnétiques entre Fe1 et Fe2 (J_{12}). Les interactions magnétiques correspondantes aux chemins d'échange les plus courts entre les ions de Fe^{3+} sont données dans le tableau IV.1. Nous avons également employé un terme d'anisotropie magnétocristalline, pour prendre en compte la

direction de facile aimantation (l'axe c dans le cas de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$). Nous avons représenté sur la figure IV.6 les interactions magnétiques au sein de la maille de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, selon les différentes hypothèses utilisées pour notre calcul de dispersion des ondes de spin et mentionnées ci-dessus.

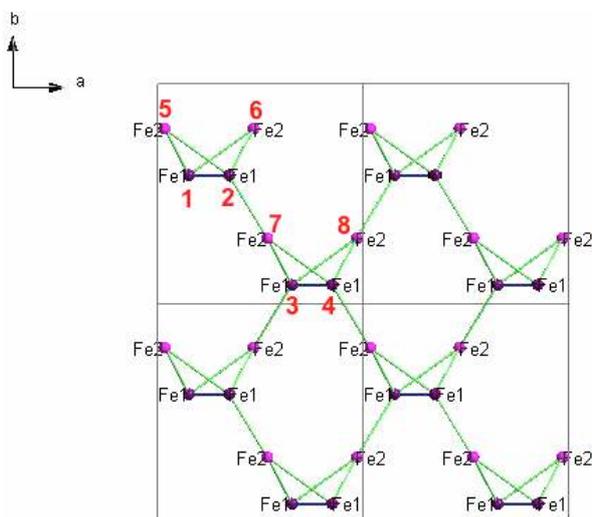


Figure IV.6. Interactions magnétiques entre les ions de Fe^{3+} de sites natifs du fer au sein de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, dans un réseau de 2×2 mailles élémentaires (les sites de fer Fe1 et Fe2 sont respectivement représentés en couleur violet et rose, les couplages supposés antiferromagnétiques et ferromagnétiques sont respectivement symbolisés par des liaisons de couleur verte et bleue).

Nature de l'interaction Cation 1 - Cation 2	Distance entre cations (Å)	Cation 1	Cation 2
Antiferromagnétique	3.34-3.44	5	1, 2, 4
		6	1, 2, 3
		7	2, 3, 4
		8	1, 3, 4
Ferromagnétique	3.05	1	2
		3	4

Tableau IV.1. Les différentes interactions magnétiques prises en compte par notre calcul de dispersion des ondes de spin au sein de la maille de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ (la numérotation des cations Fe^{3+} correspond à celle établie sur la figure IV.6).

La dispersion des ondes de spin obtenue en utilisant le logiciel «spinwave» est symbolisée sur la figure IV.7. Le résultat du calcul est représenté dans la direction $(q_h, q_h, 0)$ en fonction de k et de l'énergie (en unité de JS). Pour le cas d'un composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ayant une structure idéale, nous observons l'existence d'au moins deux branches de dispersion, dont une en particulier située à basse énergie.

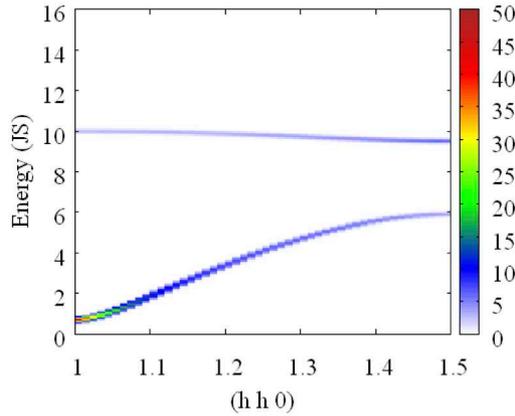


Figure IV.7. Carte en «fausses couleurs» de la dispersion des ondes de spin dans la direction $(q_h, q_h, 0)$ pour les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Toutefois, l'étude de la dynamique de spin au sein de ce matériau s'est avérée beaucoup plus compliquée que dans le cas d'un composé magnétique classique. Nous avons vu en effet que le matériau $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est un système magnétique frustré du fait du désordre de substitution interne qui crée des «trous» sur les sites natifs du fer ainsi que des «défauts» magnétiques sur les sites natifs du gallium. Les méthodes usuelles de calcul de la dispersion des ondes de spin, souvent très utiles dans le cas de composés magnétiques classiques, ne nous ont donc pas réellement servi dans le cas de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. En effet, les simulations que nous avons faites ont donné des ondes de spins qui ne sont pas habituelles, en raison de la frustration magnétique induite par le désordre. De plus, ces simulations prévoient deux branches de dispersion et comme nous les verrons plus tard nous n'avons observé qu'une branche de la dispersion, bien visible; celle-ci peut être attribuée à la branche de basse énergie calculée par la simulation. Ceci nous amène à limiter la relation de dispersion aux petites valeurs de k ; par un développement limité de la formule donnée plus haut, on obtient :

$$\omega = D_x k_x^2 + D_y k_y^2 + D_z k_z^2 + E_g$$

Les constantes D_x , D_y , D_z sont appelées constantes de raideur magnétique. Le sens physique de ces constantes est moins précise que pour la constante d'échange J , mais elles traduisent tout de même la force de couplage entre spins.

IV.2.2. Conditions de mesure

Nous avons entrepris des expériences de diffusion inélastique des neutrons dans le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Dans le cadre de notre travail, les mesures ont été menées au Laboratoire Léon Brillouin, sur les spectromètres froids trois axes 4F1 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$) et 4F2 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$), sur trois échantillons monocristallins de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ représentatifs pour chaque composition ($x=0.90$, 1.00 et 1.10). Les mesures ont été faites avec un vecteur d'onde diffusé k_f constant ($k_f=1.55 \text{ \AA}^{-1}$).

L'échantillon, sous forme cristalline, a été orienté en préalable sur le spectromètre deux axes thermique 3T1 ou le spectromètre quatre cercles à neutrons chauds 5C2, afin de réaliser les mesures de diffusion inélastique dans le plan de diffusion sélectionné. Les plans de diffusion choisis pour l'étude ont été le plan $(q_h q_h 0)$, $(00 q_l)$ ou $(q_h 00)$ - $(0 q_k 0)$, selon le cas.

Les échantillons ont été fixés sur un porte échantillon, dans une boîte en aluminium remplie d'hélium pour assurer un bon échange thermique et placés ensuite dans un cryostat refroidi par de l'hélium. Un filtre en béryllium refroidi avec de l'azote liquide a été utilisé, afin d'éliminer les contaminations liées aux diffusions par les ordres 2 et 3 de l'analyseur et du monochromateur.

IV.2.3. Description des résultats

Les mesures du spectre d'excitations magnétiques nous ont permis de mettre en évidence une dynamique de spin inhabituelle, avec plusieurs particularités que nous présentons brièvement.

- ☛ Au-dessus de la température de transition magnétique, nous avons remarqué l'existence de corrélations dynamiques rapides. Au passage de la température de Néel, cette contribution se fige et donne naissance à une diffusion diffuse statique typique d'un désordre partiel gelé. Ce désordre n'est pas totalement aléatoire, et présente des corrélations spatiales.
- ☛ Nous avons également constaté, pour $T < T_N$, l'apparition d'excitations magnétiques de type ondes de spins associées à la mise en place d'un ordre ferrimagnétique.

Par la suite, une étude détaillée de chaque composante de la dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a été faite.

Nous avons entamé une série d'expériences de diffraction et de diffusion inélastique des neutrons, afin d'étudier un éventuel signal diffus associé au désordre présent au sein de la maille.

Dans un première temps, nous avons réalisé une série de mesures à Q constant, en fonction de l'énergie et à différentes températures. La figure IV.8 représente l'intensité diffusée en $Q=(1.5,1.5,0)$ en fonction de l'énergie pour une série de températures. Sur cette figure, nous observons l'existence d'un signal inélastique au-dessus de la température de transition magnétique et une forte diminution de ce signal lorsque la température baisse en-dessous de T_N . La disparition du signal inélastique est encore plus évidente sur la carte en «fausses couleurs» de l'intensité inélastique en fonction de la température et de l'énergie (voir figure IV.9-b).

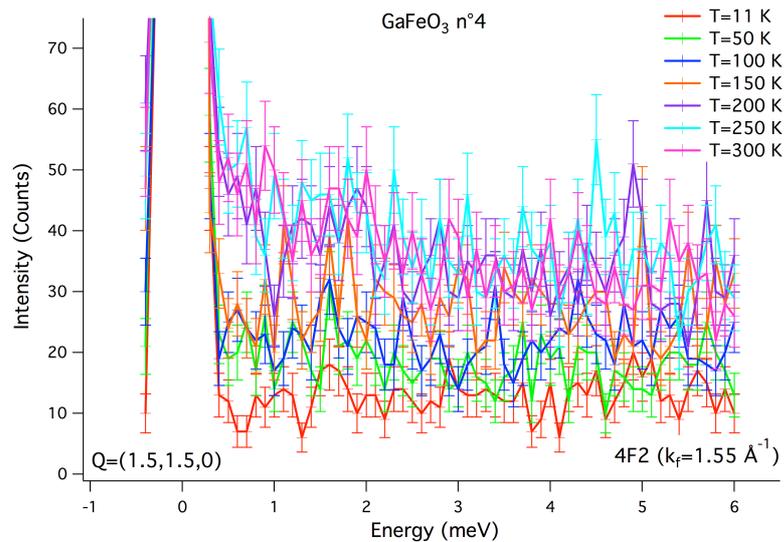


Figure IV.8. Intensité diffusée en $Q=(1.5,1.5,0)$ en fonction de l'énergie pour une série de températures, pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

Le comportement du signal inélastique (le ralentissement suivi par le «gel» de la dynamique de spin) au passage de la transition magnétique prouve l'origine magnétique de ces phénomènes. De plus, la composante élastique ($E=0$ meV) augmente régulièrement pour des températures inférieures à T_N (voir figure IV.9-a). Nous attribuons le signal inélastique à des corrélations dynamiques rapides, qui se figent, en devenant statiques, en dessous de T_N . Le même comportement magnétique a été observé dans tous les différents échantillons de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que nous avons étudiés.

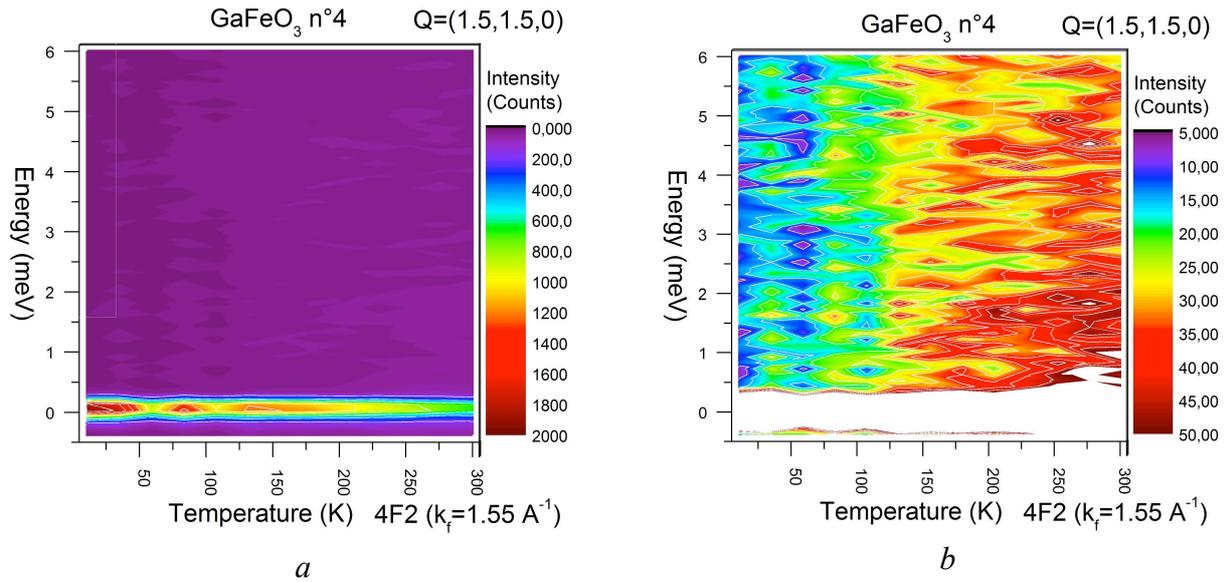
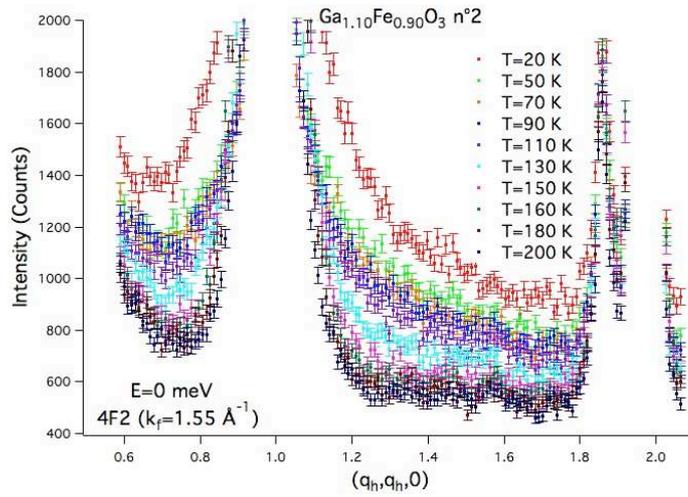
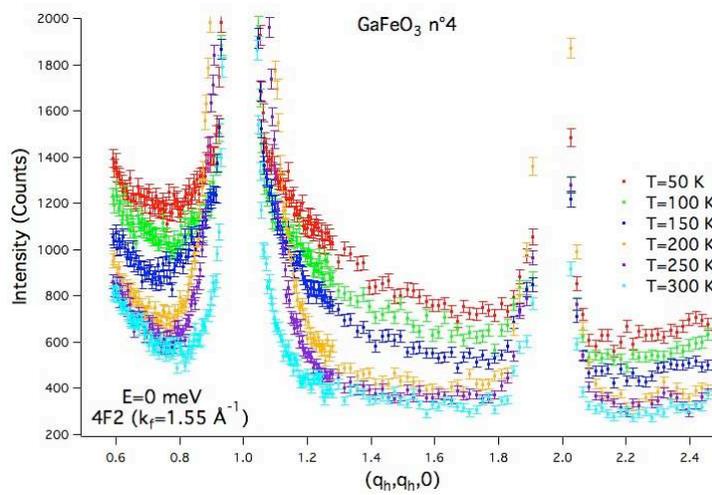


Figure IV.9. Cartes en fausses couleurs de l'intensité inélastique en $Q=(1.5, 1.5, 0)$ en fonction de la température et de l'énergie, pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

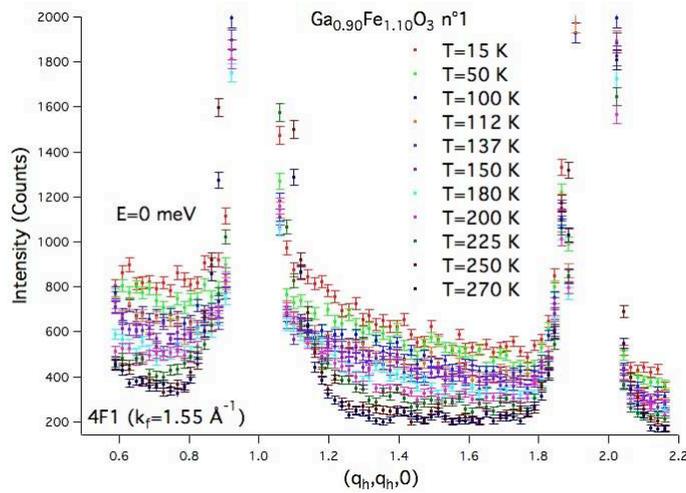
Il faut noter que la position $Q=(1.5, 1.5, 0)$ considérée pour les mesures inélastiques n'a aucune importance particulière, car le même phénomène se produit dans tout l'espace réciproque. La figure IV.10 représente l'intensité élastique ($E=0$ meV) le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$ pour différentes températures pour les échantillons étudiés. Nous observons les pics de Bragg nucléaires et magnétiques $(1, 1, 0)$ et $(2, 2, 0)$ et entre ces pics (et non pas uniquement pour $Q=(1.5, 1.5, 0)$) une forte augmentation de l'intensité diffusée pour $T < T_N$.



a - Ga_{1.10}Fe_{0.90}O₃ n°2 selon (q_h, q_h, 0)



b - GaFeO₃ n°4 selon (q_h, q_h, 0)



c - Ga_{0.90}Fe_{1.10}O₃ n°1 selon (q_h, q_h, 0)

Figure IV.10. Intensité diffusée élastique le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$ pour une série de températures, pour trois échantillons représentatifs de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10).

Afin de comprendre comment le signal de diffusion diffuse est structuré dans l'espace réciproque (c'est à dire les corrélations spatiales), nous avons mesuré l'intensité élastique (à énergie nulle) en fonction du vecteur Q pour deux orientations différentes de l'échantillon dans les plans de diffusion $(q_h, q_h 0) - (0, 0, q_l)$ et $(q_h 0 0) - (0 q_k 0)$ (voir figure IV.11). Les données collectées sont assemblées après acquisition afin de reconstruire en fausses couleurs le diffus élastique ($E=0$ meV) en fonction de Q sur le domaine dans l'espace réciproque. La première carte (voir figure IV.11-a) a été obtenue à partir des données collectées sur l'échantillon $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2 sur le spectromètre deux axes 3T1 ($\lambda=2.646$ Å); s'agissant d'un diffractomètre classique, aucune analyse en énergie ne peut être effectuée ($E \sim 0$ meV). En revanche, la deuxième carte en fausses couleurs (voir figure IV.11-b) a été acquise à partir des données de diffusion inélastique des neutrons collectées sur l'échantillon $GaFeO_3$ n°4 sur le spectromètre trois axes 4F1 ($\lambda=1.55$ Å), en sélectionnant uniquement le signal élastique à énergie nulle ($E=0$ meV).

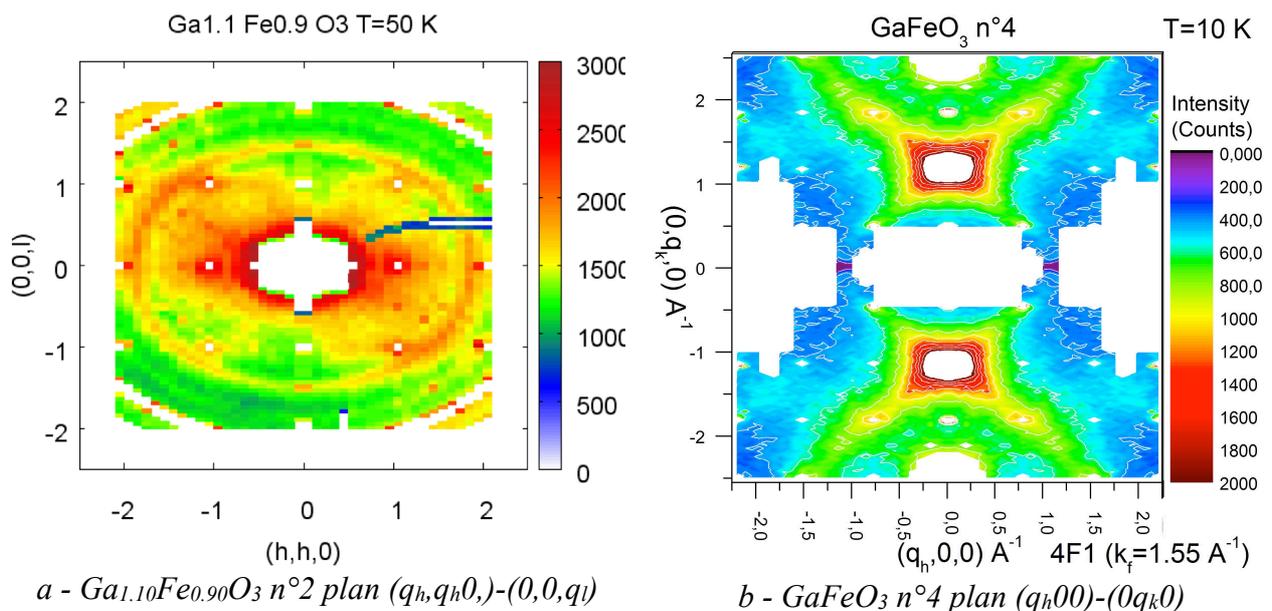


Figure IV.11. Carte de la diffusion diffuse élastique à basse température dans les plans de diffusion $(q_h, q_h 0) - (0, 0, q_l)$ et $(q_h 0 0) - (0 q_k 0)$ sur deux échantillons représentatifs de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90$ et 1.00).

Nous avons observé que, dans le plan $(q_h, q_h 0) - (0, 0, q_l)$, la diffusion diffuse présente une structure en forme d'anneau, passant par les vecteurs $Q=(1, 1, 0)$ et $(0, 0, 1)$. L'intensité semble avoir une valeur plus élevée au voisinage de l'axe $(q_h, q_h, 0)$, ce qui est compatible avec un désordre de spins plus ou moins alignés selon l'axe cristallographique c (les neutrons ne sont sensibles qu'aux composantes de spin perpendiculaires au vecteur d'onde).

Dans le plan $(q_h, 0, 0)-(0, q_h, 0)$, le signal diffus a un aspect très particulier, en forme de croix centré autour du pic de Bragg $(0, 2, 0)$, le pic magnétique le plus intense. Les branches de cette croix s'étendent selon les directions $(1, 1, 0)$ et $(1, -1, 0)$, jusqu'en $Q=(1, 1, 0)$. Nous avons également remarqué l'existence d'une diffusion diffuse anisotrope, allongée le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$, comme par exemple autour de pics de Bragg appartenant à la famille $Q=(1, 1, 0)$.

A ce jour, nous ne savons pas comment modéliser mathématiquement la forme du signal de diffusion diffuse. Toutefois, nous pouvons avancer quelques hypothèses :

- Le fait que la diffusion diffuse soit centrée sur le pic de Bragg magnétique le plus intense $(0, 2, 0)$ suggère que les corrélations spatiales ont la même période que celle de la structure magnétique ordonnée (avec les moments des ions du fer sur les sites Fe1 et Fe2 en orientation antiparallèle).
- Nous pourrions également penser que la présence de lignes « fines » dans l'espace réciproque, selon les directions $(1, 1, 0)$ et $(1, -1, 0)$ révèle l'existence de plans dans le réseau cristallin où les spins restent corrélés sur des distances significatives. Il faut noter que la distance de corrélations est très faible dans toute autre direction que $(1, 1, 0)$ et $(1, -1, 0)$. Les plans associés à ces deux directions $(1, 1, 0)$ et $(1, -1, 0)$ seraient $(1, -1, q_i)$ et $(1, 1, q_i)$. Ceci est relié au réseau formé par les positions natives du fer, qui constituent justement des alignements dans les plans selon $(1, 1, q_i)$ et $(1, -1, q_i)$ (voir figure IV.12). Les ions de fer qui occupent les sites Ga2 n'empêchent pas les corrélations dans ces plans, mais en revanche ils pourraient perturber le couplage entre ces plans pour former une structure complète à trois dimensions.

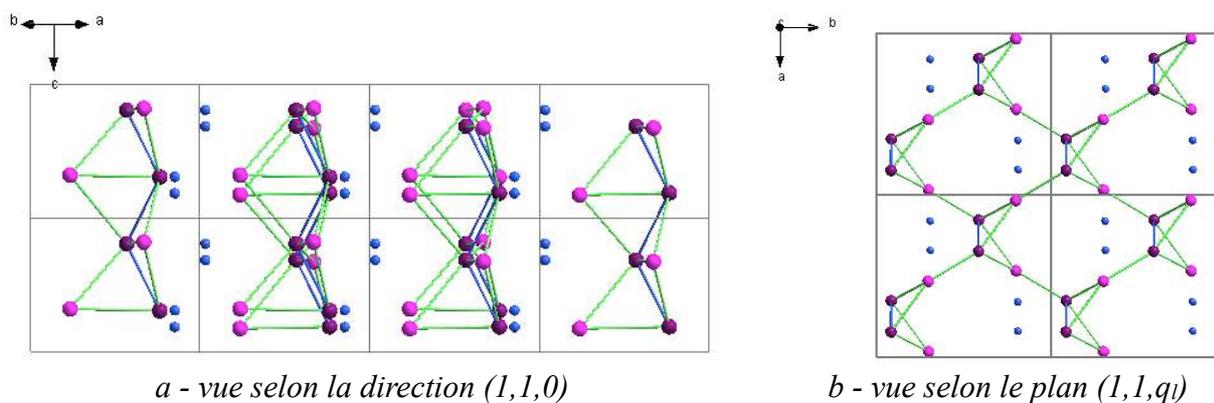


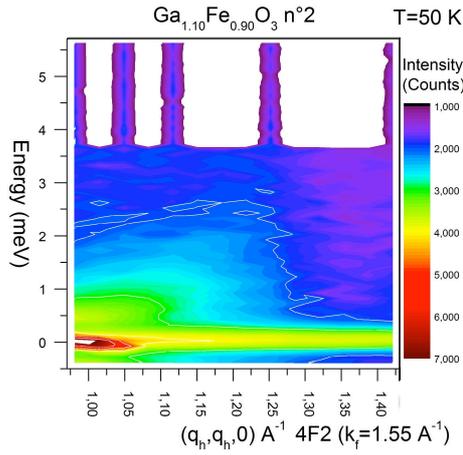
Figure IV.12. Vue des interactions magnétiques selon la direction $(1, 1, 0)$ et selon le plan $(1, 1, q_i)$ (les sites natifs de fer Fe1 et Fe2 sont représentés en couleur violet et rose, le site Ga2 en couleur bleu et les couplages magnétiques possibles entre les ions de Fe^{3+} sont symbolisés par des liaisons de couleur vert AFM et bleu FM).

Ondes de spin

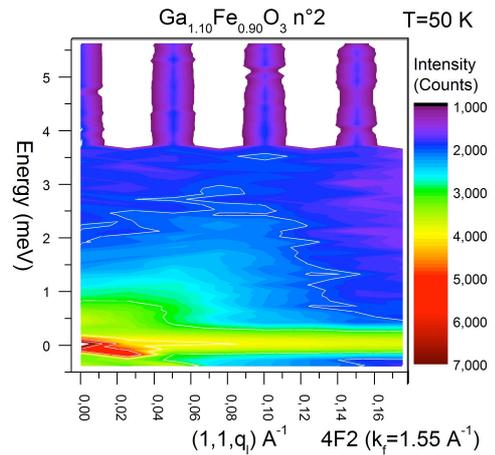
Les données enregistrées sur nos monocristaux sont assemblées afin de construire en «fausses couleurs» les cartes de la dispersion des ondes de spin en fonction du vecteur d'onde, de l'énergie et de la température.

La figure IV.13 montre la dispersion des ondes de spin ($E=f(Q)$) en échelle logarithmique à basse température (10 K ou 50 K) selon les directions $(q_h, q_h, 0)$ et (l, l, q_l) , pour les trois échantillons ayant des compositions chimiques différentes.

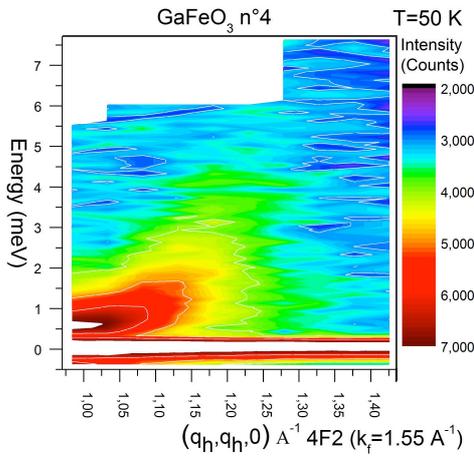
A basse température ($T < T_N$) nous avons observé, pour ces trois compositions, l'apparition d'ondes de spin associées à l'ordre magnétique à longue portée. Cependant, ces excitations sont inhabituelles, puisqu'elles ne sont bien définies qu'au voisinage immédiat des pics de Bragg magnétiques. Dès qu'on s'éloigne des centres de zone magnétique les modes s'élargissent de manière très significative. Ce phénomène est généralement une caractéristique des systèmes désordonnés; il apporte la preuve de l'existence d'un désordre interne au sein de nos échantillons. Dans le cas des composés de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ mesurés, cette particularité de la dispersion est observée dans les différentes directions cristallographiques considérées, comme on peut le voir sur la figure IV.13.



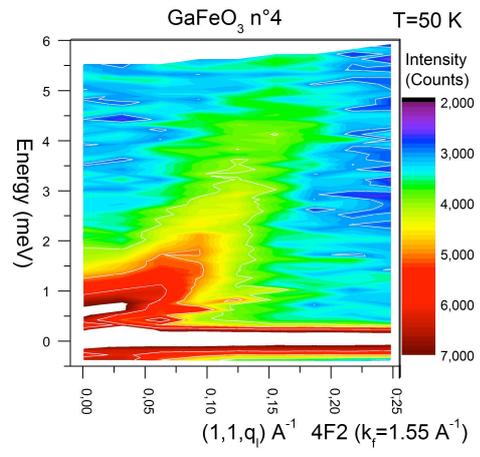
a - $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2 selon $(q_h, q_h, 0)$



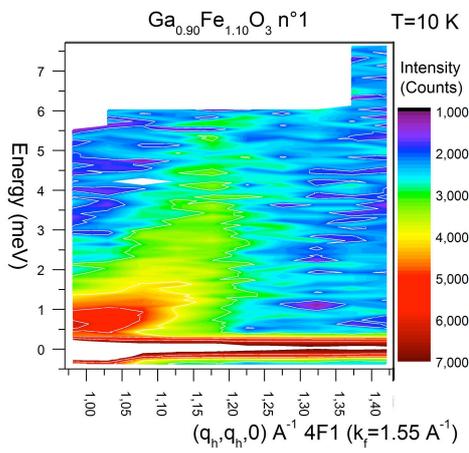
b - $Ga_{1.10}Fe_{0.90}O_3$ n°2 selon $(1, 1, q_l)$



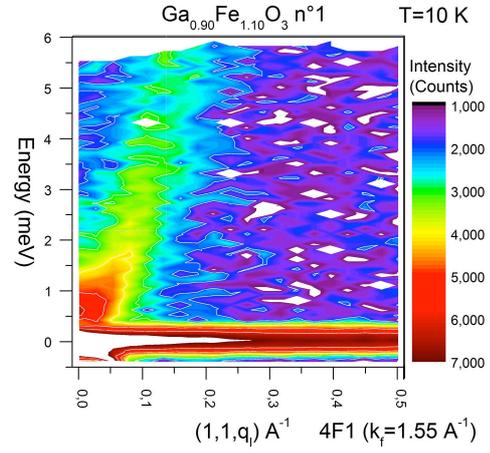
c - $GaFeO_3$ n°4 selon $(q_h, q_h, 0)$



d - $GaFeO_3$ n°4 selon $(1, 1, q_l)$



e - $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1 selon $(q_h, q_h, 0)$



f - $Ga_{0.90}Fe_{1.10}O_3$ n°1 selon $(1, 1, q_l)$

Figure IV.13. Cartes de la dispersion des ondes de spin ($E=f(Q)$) en échelle logarithmique à 10 K ou 50 K selon les directions $(q_h, q_h, 0)$ et $(1, 1, q_l)$ pour trois échantillons représentatifs de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10).

La position dans l'espace réciproque au-delà de laquelle les ondes de spin deviennent difficiles à définir devrait nous renseigner sur la longueur typique à partir de laquelle le désordre se

manifeste assez fortement pour empêcher la propagation des excitations magnétiques. Plus précisément, cette longueur typique correspond à la distance caractéristique entre «lacunes» (impuretés non-magnétiques). Dans une illustration simplifiée, ces «défauts» du réseau magnétique limitent la propagation des ondes de spin.

Comme nous l'avons déjà précisé, nous ne savons pas modéliser la dynamique de spin atypique au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à partir des modèles proposés dans la littérature. Cependant, les distances typiques que nous pouvons estimer, d'environ 10 \AA selon $(1,1,0)$, sont cohérentes avec les distances caractéristiques entre défauts évaluées à partir de la structure cristallographique connue. Nous avons vu précédemment que 50% du site Ga2 est occupé par les ions de fer, ce qui laisse présager en moyenne deux «défauts» dans chaque maille.

Nous avons modélisé la dispersion des ondes de spin par une loi empirique de type $Dk^2 + E_g$, où D représente la constante de raideur magnétique et E_g le gap de spin. Nous avons ainsi déterminé les paramètres correspondants à basse température pour les trois échantillons étudiés à partir des cartes de dispersion (voir figure IV.13) et nous avons pu constater que la constante de raideur D varie peu avec la teneur en fer (valeur de x). En revanche, pour un échantillon de composition donnée (échantillon GaFeO_3 n°4), elle est fortement anisotrope et est plus élevée selon l'axe c que dans les autres directions cristallographique (voir figure IV.14). Ceci suggère un chemin d'échange plus efficace ou un désordre moins important dans cette direction particulière.

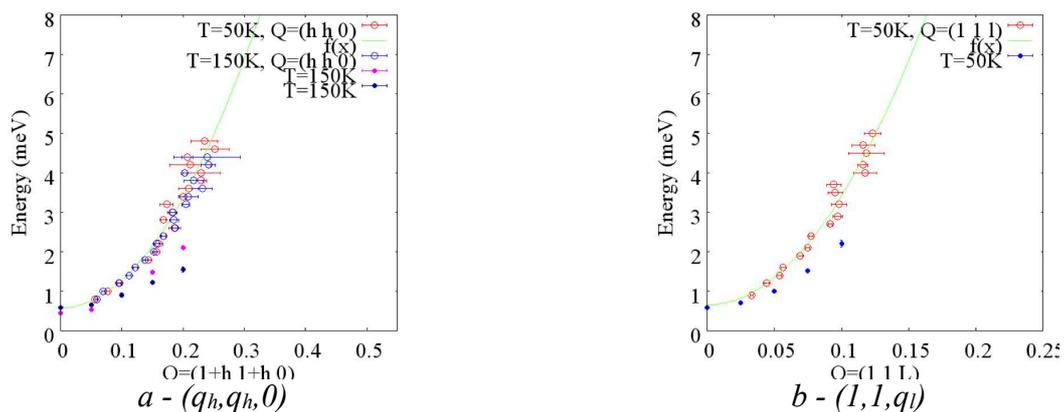


Figure IV.14. Evolution de la constante de raideur des ondes de spin en fonction de la direction pour l'échantillon GaFeO_3 n°4. L'ajustement a été obtenu par une expression du type :

$$g + J\left(\frac{2\pi q}{L}\right)^2. \text{ Nous avons pu obtenir une valeur de } J=70 \text{ meVA}^2 \text{ (a) et } 180 \text{ meVA}^2 \text{ (b).}$$

De plus, il faut noter que l'évolution de la dispersion des excitations magnétiques en fonction de la température présente également des aspects intéressants. La figure IV.15 montre l'énergie ω_0 de l'onde de spin pour différents valeurs de Q le long de $(q_h, q_h, 0)$ en fonction de la température. A partir de ces résultats, nous avons calculé l'évolution de la constante de raideur magnétique D en fonction de la température. Bien loin d'augmenter de manière uniforme en-dessous de la température de Néel comme dans un composé classique, la constante de raideur D montre un maximum à environ 130 K, suivi par une décroissance vers les plus basses températures. Il est probable que cette diminution soit due à l'interférence entre les ondes de spin et le signal de diffusion diffuse, qui se développe également à basse température. Ce phénomène a déjà été signalé dans des composés de type verre de spin comme par exemple : $\text{Ni}_{0.784}\text{Mn}_{0.126}$ [Hennion 1984], $(\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{0.235})_{0.75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [Hennion 1986], $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ [Shapiro 1981], $\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ [Motoya 1983].

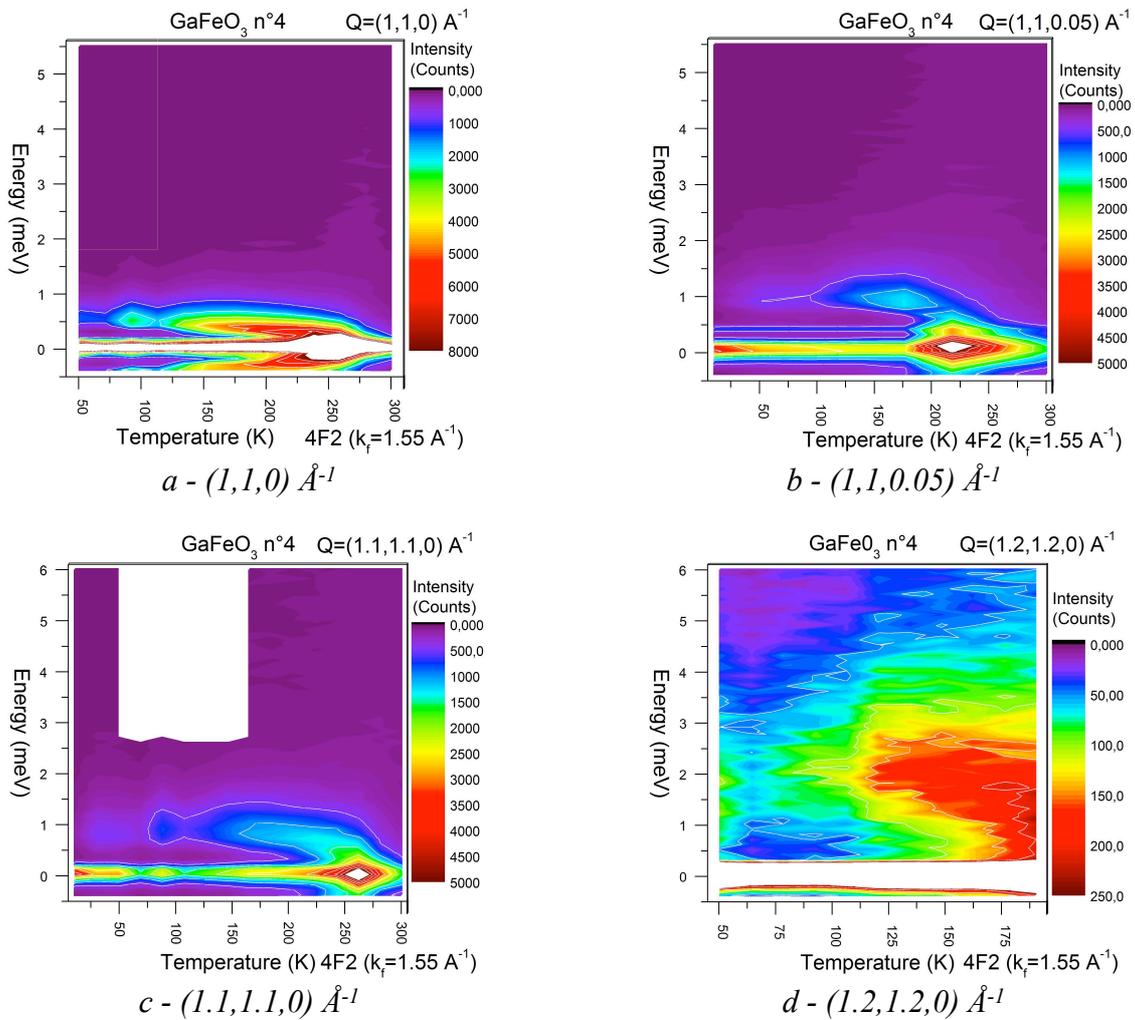


Figure IV.15. Evolution de l'énergie ω_0 de l'onde de spin pour différents valeurs de Q le long de $(q_h, q_h, 0)$ en fonction de la température pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

Selon notre étude de la phase magnétique ordonnée, qui révèle l'axe cristallographique c comme étant un axe de facile aimantation, nous attribuons le gap de spin observé sur les cartes de dispersion des ondes de spin à une petite anisotropie uniaxiale le long de l'axe c . Sur la figure IV.16 nous remarquons que lorsque la température augmente, le gap de spin diminue et s'annule (par extrapolation) à la température de Néel. Ce comportement est cohérent avec la théorie qui prévoit que le gap de spin devrait varier comme $E_g = d\hat{S}$, où d est l'intensité de l'anisotropie et \hat{S} la valeur du moment moyen (qui diminue avec la montée en température et s'annule à T_N).

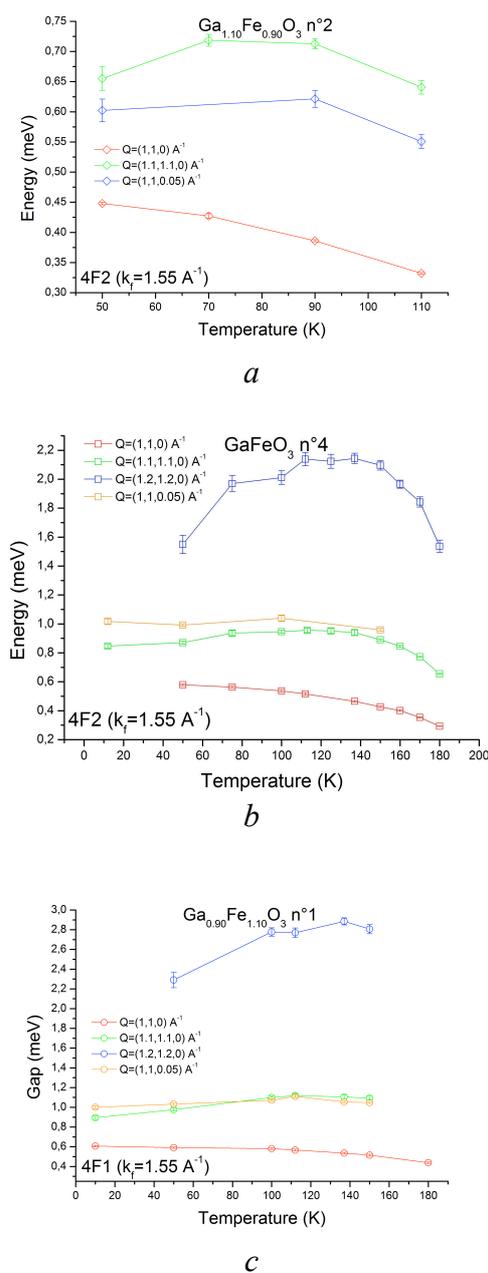


Figure IV.16. Evolution du gap de spin pour des différents valeurs de Q le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$ en fonction de la température pour trois échantillons représentatifs de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x=0.90$ (a), 1.00 (b) et 1.10 (c)).

IV.3. Evolution des excitations magnétiques sous champ magnétique

Nous avons vu dans le chapitre I, parmi les généralités sur le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, que le moment ferroélectrique n'apparaît que sous l'application d'un champ magnétique extérieur (lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe c , une polarisation électrique est induite selon l'axe b) [Arima 2004]. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons trouvé intéressant d'étudier les éventuelles modifications de la structure cristallographique et de la dynamique de spin sous champ magnétique.

IV.3.1. Conditions de mesure

Nous avons entrepris des mesures de diffraction des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre à neutrons thermiques 6T2 ($\lambda=0.90 \text{ \AA}$), dans la configuration bras levant, sur un morceau de l'échantillon monocristallin GaFeO_3 $n^\circ 4$, orienté dans le plan $(q_h, 0, 0)-(0, q_k, 0)$. Une bobine supraconductrice a été utilisée pour générer le champ magnétique vertical appliqué selon l'axe cristallographique c , afin de saturer les moments magnétiques.. Nous avons effectué des mesures à des températures égale à 2K (dans la phase magnétique ordonnée) et à 250 K (dans la phase paramagnétique), sans champ magnétique et sous un champ appliqué de 3 Tesla.

Des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont aussi été réalisées sur le spectromètre trois axes 4F2 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$), en appliquant un champ magnétique à l'aide d'un cryo-aimant (champ vertical maximal $H=10$ Tesla). Nous avons gardé l'orientation de l'échantillon (plan de diffusion $(q_h, 0, 0)-(0, q_k, 0)$), afin d'appliquer le champ selon l'axe c (axe de facile aimantation).

IV.3.2. Description des résultats

Structure cristallographique sous champ magnétique

Nous avons mesuré sur le spectromètre 6T2 ($\lambda=0.90 \text{ \AA}$) environ 250 raies uniques et nous avons tenté un affinement, par la méthode de Rietveld, des données de diffraction de neutrons obtenues sur l'échantillon monocristallin GaFeO_3 $n^\circ 4$. Un problème expérimental ne nous a pas permis de mesurer les réflexions à faible angle 2θ , qui sont malheureusement les raies pour lesquelles la contribution magnétique est la plus importante. Cependant, les affinements que nous

avons tentés à 250 K ont convergé; en revanche nous avons obtenu des valeurs assez élevées pour les facteurs d'accord. Nos affinements ne nous ont pas permis de mettre en évidence un éventuel changement de la structure cristallographique sous l'application d'un champ magnétique extérieur : les positions atomiques restent inchangées ainsi que les angles de liaison Fe-O-Fe. A basse température (2 K), la contribution magnétique étant assez importante, les affinements ont eu plus de mal à converger. Nos mesures de diffraction des neutrons sous champ magnétique se sont avérées peu concluantes, du fait de l'absence des raies à faible angle 2θ , décisives pour déterminer la structure magnétique.

Dynamique de spin sous champ magnétique

Afin d'étudier l'évolution thermique du signal diffus élastique sous champ magnétique nous avons entrepris des mesures à énergie nulle, en fonction de Q , à deux températures différentes ($T=1.5$ K et 50 K) et trois valeurs du champ magnétique appliqué ($H=0$ Tesla, 2 Tesla et 4 Tesla). La figure IV.17 représente l'intensité élastique ($E=0$ meV) le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$ pour différentes températures et différents champs magnétiques.

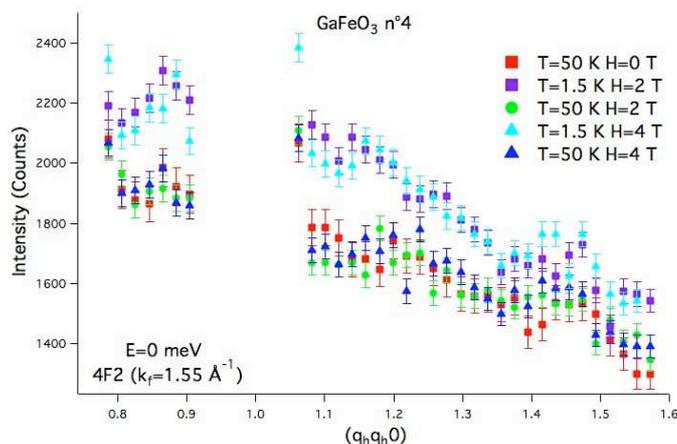


Figure IV.17. Intensité diffuse élastique le long de la direction $(q_h, q_h, 0)$ à 1.5 K et 50 K sous différents champs magnétiques : $H=0$ T, 2 T, 4 Tesla, pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

Nous remarquons une forte augmentation de l'intensité diffuse autour de la position Bragg $(1, 1, 0)$ lorsque la température baisse. En revanche, à une température donnée, le signal diffus ne dépend pas du champ magnétique extérieur appliqué. Par exemple, l'intensité de la diffusion diffuse a la même amplitude pour les mesures réalisées à 50 K sous différents champs magnétiques appliqués ($H=0$ T, 2 T et 4 T).

Nous avons étudié la dispersion des excitations magnétiques pour l'échantillon monocristallin $GaFeO_3$ n°4 à 50 K le long de $(q_h, q_h, 0)$, en fonction du champ magnétique. La figure IV.18 présente cette dispersion des ondes de spin en échelle logarithmique à basse température sous un champ magnétique appliqué de H=2 Tesla et H=4 Tesla.

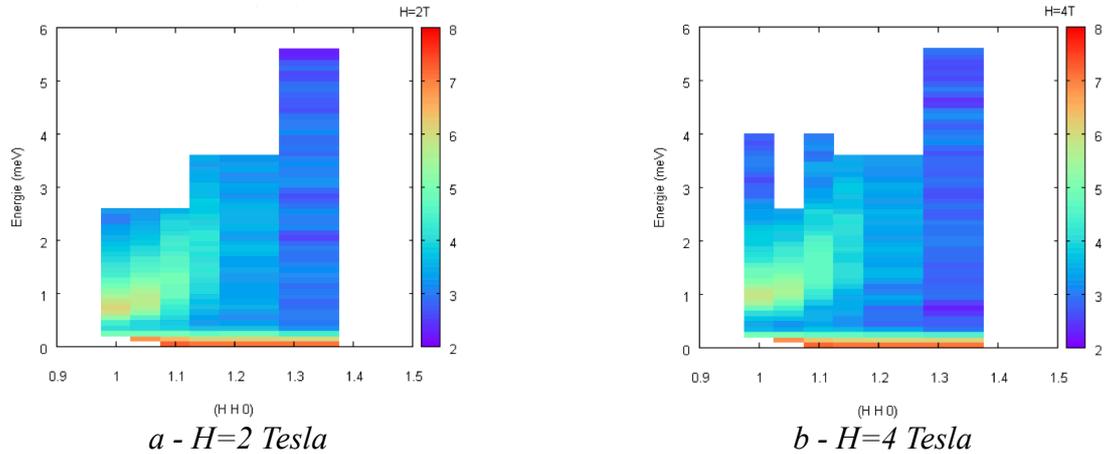


Figure IV.18. Carte de la dispersion des ondes de spin pour l'échantillon monocristallin $GaFeO_3$ n°4 à 50 K le long de $(q_h, q_h, 0)$, en fonction du champ magnétique appliqué. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre trois axes 4F2 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$).

Nous avons cherché à modéliser la dispersion des ondes de spin par la loi empirique de type $Dk^2 + E_g$, afin de déterminer l'évolution de la constante de raideur magnétique D et du gap de spin E_g en fonction du champ magnétique.

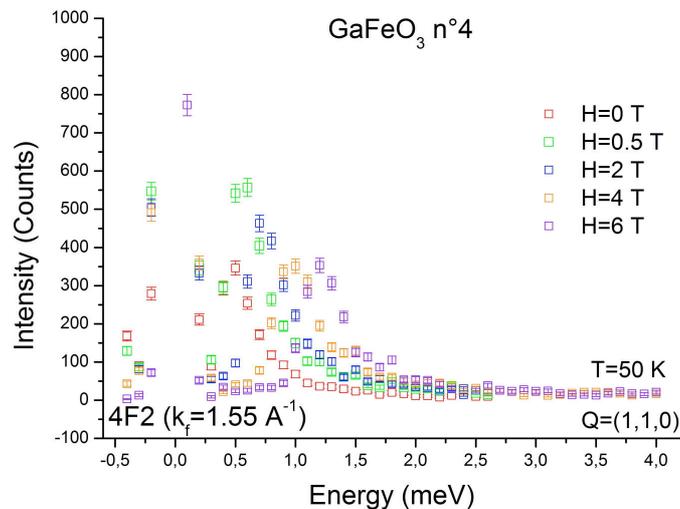


Figure IV.19. Intensité diffusée en $Q=(1,1,0)$ en fonction de l'énergie et pour des différentes valeurs du champ magnétique appliqué.

La figure IV.19 montre la dispersion de l'onde de spin pour $Q=(1,1,0)$ en fonction de l'énergie pour différentes valeurs du champ magnétique. Nous avons observé que l'énergie ω_0 de l'onde de spin augmente avec la hausse de la valeur du champ. A partir des résultats représentés sur la figure IV.19, nous avons calculé l'évolution de la constante de raideur magnétique D en fonction de Q et du champ magnétique (voir figure IV.20-a). Nous avons ajusté les courbes de dispersion à 50 K en fonction du champ magnétique par une loi de type $\omega^2 = \omega_0^2 + [JS(q_h - 1)]^2$.

Nous avons également étudié la dispersion des ondes de spin à 50 K pour différentes valeurs de Q et en fonction du champ magnétique appliqué. Nous avons pu ainsi tracer l'évolution du gap de spin E_g en fonction du champ magnétique appliqué (voir figure IV.20-b). Nous avons effectué un ajustement linéaire et nous avons obtenu une pente égale à 0.116 meV/T pour tous les trois valeurs de Q : $(1,1,0)$, $(1.1, 1.1, 0)$ et $(1,1,1.05)$.

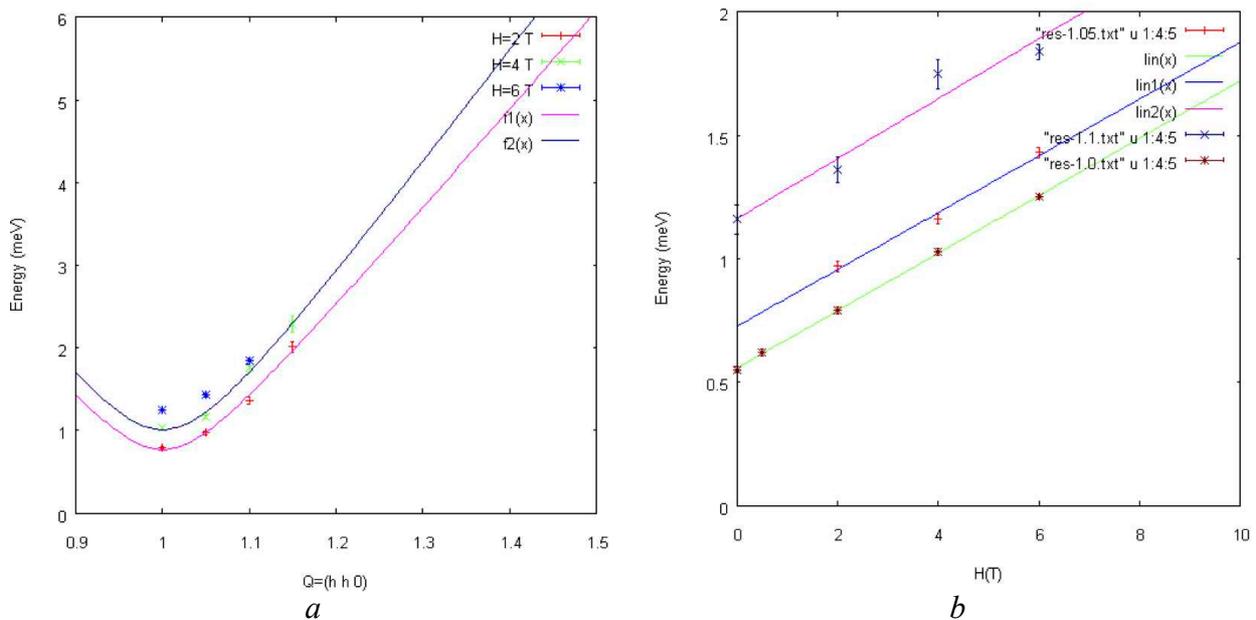


Figure IV.20. Evolution de la dispersion pour des différents champs appliqués (a) et du gap de spin E_g à 50 K (b) en fonction du champ magnétique appliqué.

Nous avons ensuite entrepris le même type d'étude à haute température et nous avons effectué des mesures de diffusion inélastique à des températures supérieures à la température de Néel (égale à 205 K pour l'échantillon $GaFeO_3$ $n^{\circ}4$). Nous avons constaté que l'application du champ magnétique décale la température de transition magnétique vers des températures plus élevées.

La figure IV.21 montre l'évolution de la constante de raideur magnétique D et du gap de spin E_g en centre de zone en fonction du champ magnétique (à une température égale à 220 K). En ajustant les deux courbes par une loi de type $\omega = a + bH$, nous avons obtenu les valeurs suivantes : $a=29.0\pm 2.6$ meVA² et $b=2.0\pm 0.5$ meVA²/T pour l'évolution de la constante de raideur magnétique et $a=0.172$ meV et $b=0.133$ meV/T (qui est comparable à la valeur de 0.116 meV obtenue à basse température) pour l'évolution du gap de spin. Nous pouvons remarquer que la constante D dépend faiblement du champ magnétique, contrairement au gap de spin E_g .

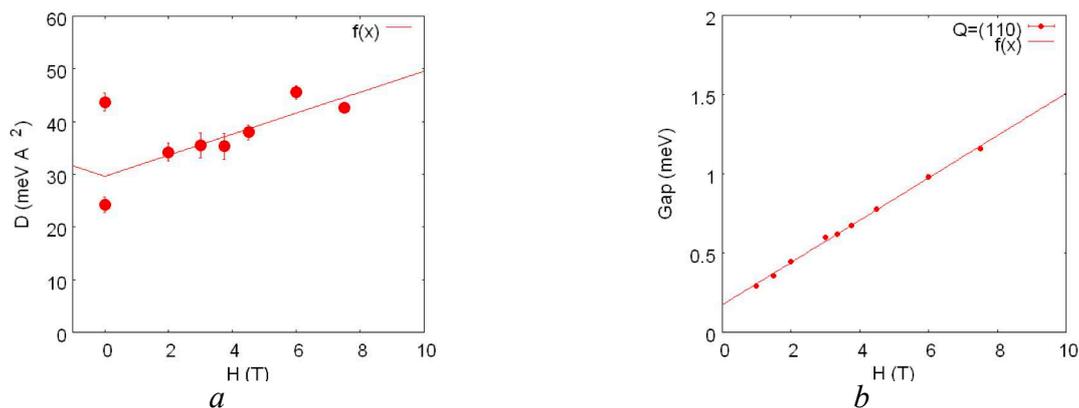


Figure IV.21. Evolution de la constante de raideur magnétique D et du gap de spin E_g en centre de zone en fonction du champ magnétique à 220 K pour l'échantillon GaFeO_3 n°4.

IV.4. Expérience de diffraction de neutrons polarisés

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est un des premiers matériaux présenté comme étant à la fois (ferri)magnétique et piézoélectrique. Plusieurs auteurs ont montré les propriétés remarquables de ce composé, comme la génération de seconde harmonique induite par l'aimantation [Ogawa 2004], des effets de dichroïsme [Kubota 2004] et un effet magnétoélectrique optique [Hung 2004]. Plus récemment, J. Y. Kim *et al.* [Kim 2006] ont rapporté des mesures XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) et XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) qui ont révélé un large moment orbital du fer, un résultat inattendu puisque le fer dans sa configuration d^5 devrait avoir un moment orbital nul. Le mécanisme à l'origine de ce résultat pourrait donner des indices pour mieux comprendre le couplage magnétoélectrique existant au sein de ces composés. Ces auteurs suggèrent que les distorsions locales autour des ions fer induisent une anisotropie d'hybridation et donc un transfert de charge entre les orbitales $\text{Fe}3d\text{-O}2p$. Un moment orbital anormal pourrait ainsi être créé. J. Y. Kim *et al.* pensent que cette hybridation est plus forte le long

de l'axe cristallographique b et que cette forte anisotropie serait à l'origine de l'effet magnétoélectrique dans le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Dans ce contexte, nous pourrions penser que l'anisotropie a une influence sur la densité d'aimantation. Nous avons donc proposé et réalisé une expérience de diffraction en neutrons polarisés à l'Institut Laue Langevin, sur le diffractomètre à neutrons polarisés D3 ($\lambda=0.83 \text{ \AA}$) et le spectromètre quatre cercles D9 ($\lambda=0.8366 \text{ \AA}$) sur un monocristal de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1$), afin de mettre en évidence le moment orbital par des mesures du facteur de forme magnétique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode classique de diffraction de neutrons polarisés, en se plaçant dans la phase paramagnétique, à une température un peu supérieure à la température de transition magnétique et nous avons appliqué un champ magnétique vertical, le long de l'axe cristallographique c , afin de saturer les moments magnétiques.

IV.4.1. Généralités

La mesure du facteur de forme magnétique repose sur l'utilisation d'un faisceau de neutrons polarisés. Pour produire de tels faisceaux on emploie un diffractomètre équipé, en plus des équipements standards, d'un monochromateur en alliage de Heussler qui assurera à la fois la monochromatisation et la polarisation, un dispositif de renversement de la direction des spins des neutrons (bobines radio-fréquence de «flipping»), un champ-guide pour conserver la direction de polarisation des neutrons et une bobine capable de produire au niveau de l'échantillon un champ magnétique homogène de plusieurs Tesla (dans une configuration classique, le champ magnétique appliqué sur l'échantillon est vertical, parallèle à la direction de polarisation. Le schéma d'un diffractomètre à neutrons polarisés est symbolisé sur la figure IV.22.

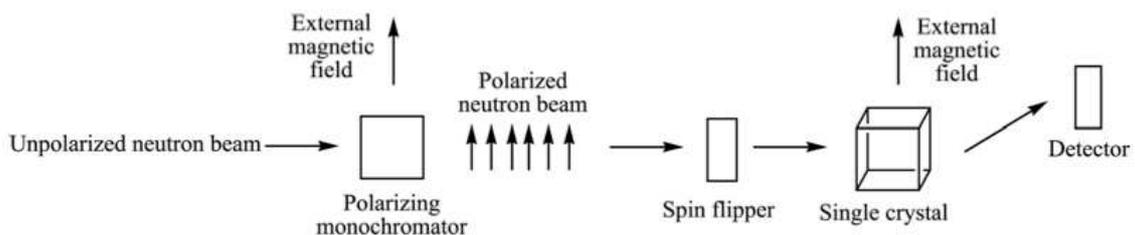


Figure IV.22. Schéma d'un diffractomètre à neutrons polarisés.

Supposons que les neutrons du faisceau incident soient polarisés verticalement, suivant la direction z , comme c'est le cas sur le diffractomètre D3. Il existe deux états possibles pour

l'opérateur de spin S_z le long de la direction de polarisation z , $+1/2$ et $-1/2$, notés $|+\rangle$ ($|\uparrow\rangle$) et $|-\rangle$ ($|\downarrow\rangle$). Si nous appelons (n_+) la fraction de neutrons se trouvant dans l'état $|+\rangle$ et (n_-) la fraction de neutrons se trouvant dans l'état $|-\rangle$, on définit la polarisation du neutron par la quantité : $P_z = P(n_+) - P(n_-)$, avec la relation supplémentaire $P(n_+) + P(n_-) = 1$. Pour un faisceau non polarisé, on a $P(n_+) = P(n_-) = 1/2$ et $P_z = 0$. Pour un faisceau entièrement polarisé «+», $P(n_+) = 1$, $P(n_-) = 0$ et $P_z = 1$. Pour un faisceau entièrement polarisé «-», $P(n_+) = 0$, $P(n_-) = 1$ et $P_z = -1$. Sur le spectromètre D3, nous avons un P_z d'environ 0.95.

La diffraction des neutrons polarisés d'un échantillon monocristallin en utilisant un faisceau polarisé « \uparrow » ou « \downarrow » donne des pics de Bragg (k ou hkl) avec des intensités I_+ et I_- . L'intensité totale diffusée comporte la contribution des facteurs de structure nucléaire F_N et magnétique F_M . Le nombre de neutrons (n_+) et (n_-) réfléchis dans les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ est proportionnel à $(F_N + F_M)^2$ et $(F_N - F_M)^2$.

Le «flipper» ou l'inverseur de spin retourne sur commande les spins des neutrons le long de la direction de polarisation. Si nous appelons f la probabilité de renversement d'un spin, les probabilités de trouver les neutrons dans les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ deviennent N_+^1 et N_-^1 : $N_+^1 = N_-f + N_+(1-f)$, $N_-^1 = N_+f + N_-(1-f)$. Lorsque le flipper fonctionne la polarisation du faisceau devient : $P^1 = \frac{N_+^1 - N_-^1}{N_+^1 + N_-^1} = (1-2f)P$. Dans ce cas la probabilité de trouver des neutrons dans les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ s'exprime par : $N_+^1 = \frac{1+P(1-2f)}{2}$, $N_-^1 = \frac{1-P(1-2f)}{2}$. Lorsque le flipper est arrêté $f=0$ et $N_+^1 = N_+$ et $N_-^1 = N_-$. L'efficacité $E = 2f - 1$ des «flippers» est d'environ 0.99.

Une expérience de diffraction des neutrons polarisés consiste à mesurer l'intensité au sommet de chaque réflexion, dans les mêmes conditions, pour les deux états de spin des neutrons. Nous obtenons ainsi, après avoir effectué quelques corrections expérimentales, une intensité I_F lorsque le «flipper» fonctionne et I_A quand elle est arrêtée. Ensuite, nous déterminons le rapport de flipping $R = \frac{I_A}{I_F}$ qui permet le calcul du rapport $\delta = \frac{F_N}{F_M}$. Si nous connaissons avec précision le facteur de structure nucléaire F_N , nous pouvons accéder au facteur de structure magnétique F_M et à la densité de spin ou aimantation).

Un faisceau de neutrons polarisés est habituellement employé dans les cas où la diffusion magnétique est très inférieure à la diffusion nucléaire. La mesure du rapport de flipping $R = \frac{I_+}{I_-}$ permet un gain très important en sensibilité pour la contribution magnétique. Par exemple, lorsque la diffusion magnétique F_M représente 5% de la diffusion nucléaire F_N , pour un faisceau de neutrons non polarisés, l'intensité s'écrit comme $I = F_N^2 + F_M^2 = F_N^2 + (0.05F_N)^2 = 1.0025F_N^2$, tandis que pour un

faisceau polarisé $I_+ = (F_N + F_M)^2 = (F_N + 0.05F_N)^2 = 1.1025F_N^2$ et $I_- = (F_N - F_M)^2 = (F_N - 0.05F_N)^2 = 0.9025F_N^2$.

Le rapport de flipping augmente ainsi très nettement la sensibilité puisqu'il devient égal à $R=1.22$.

De plus, la méthode d'utilisation d'un faisceau de neutrons polarisés présente plusieurs avantages : la mesure est directe, évitant les problèmes de normalisation, elle est ponctuelle au sommet du pic de Bragg et les corrections d'absorption sont éliminées, puisque les deux intensités I_A et I_F sont absorbées de la même façon. En revanche, nous devons considérer dans cette technique la polarisation réelle du faisceau, l'efficacité de flipping, la contamination en $\lambda/2$ et les corrections d'extinction.

On remarque également que grâce au champ magnétique qui sature les moments le long de leur axe de facile aimantation, la contribution magnétique F_M est un nombre et non pas un vecteur comme dans le cas général. Il faut aussi une structure à « $k=0$ », ce qui correspond au cas de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.

Afin d'exploiter les données, il faut impérativement connaître avec précision la structure cristallographique, d'où l'intérêt du couplage de l'expérience de diffraction des neutrons polarisés sur le spectromètre D3 avec celle réalisée sur le diffractomètre D9. Les données obtenues sur le spectromètre D9 ont servi de référence pour trouver la valeur du facteur de structure magnétique F_M . Nous devons également disposer d'un modèle de la densité d'aimantation qui nous permettra d'ajuster ensuite les paramètres de modèle en comparant la valeur calculée du facteur de flipping R aux résultats expérimentaux.

IV.4.2. Mesure de diffraction des neutrons polarisés et interprétation des données obtenues pour le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

Nous avons mesuré sur le spectromètre D3 pour l'échantillon monocristallin $GaFeO_3$ $n^\circ 4$ 1217 raies à une température égale à 250K, en appliquant un champ magnétique de 9 Tesla selon l'axe de facile aimantation c placé verticalement. Nous avons éliminé les raies interdites par le groupe d'espace et néanmoins observées expérimentalement, ainsi que les réflexions dont le rapport de flipping est supérieur à 4 ou plus petit que $\frac{1}{4}$ et qui pourraient créer des problèmes ou des biais dans l'ajustement.

Afin d'interpréter les données, il faut noter que, contrairement au cas d'un cristal centrosymétrique où on peut directement remonter au facteur de structure magnétique F_M , nous ne pouvons pas faire de même dans le cas de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ qui est non-centrosymétrique. Nous avons réalisé notre étude dans sa version la plus simple : nous avons tenté de détecter le moment orbital,

possible en supposant que la densité d'aimantation peut être modélisée par un facteur de forme comportant une contribution de spin et une contribution due au moment orbitale, comme : $f(Q) = f_S(Q) + f_L(Q)$, $f_S(Q) = m_S \langle j_0(Q) \rangle$, où m_S le moment de spin et $\langle j_0(Q) \rangle$ étant tabulée dans les tables internationales. Pour $f_L(Q)$ on se place dans l'approximation dipolaire, de sorte que $f_L(Q) = \frac{m_S(g-2)}{g[\langle j_0(Q) \rangle + \langle j_2(Q) \rangle]}$, avec m_S le moment de spin et g le facteur de Landé. La quantité $\langle j_2(Q) \rangle$ est également tabulée dans les tables internationales. Au total, on obtient donc :

$$f(Q) = m_S \left[1 + \frac{g-2}{g} \right] \langle j_0(Q) \rangle + m_S \frac{g-2}{g} \langle j_2(Q) \rangle$$

$$f(Q) = m_S \left[1 + \frac{g-2}{g} \right] \left[\langle j_0(Q) \rangle + \frac{\frac{g-2}{g}}{1 + \frac{g-2}{g}} \langle j_2(Q) \rangle \right]$$

Nous ajustons le moment $M = m_S [1 + (g-2)/g]$ sur les trois sites cationiques occupés par les ions de Fe^{3+} , ainsi que le coefficient :

$$C = \frac{(g-2)}{g} \left[1 + \frac{(g-2)}{g} \right]$$

La figure IV.23 permet de visualiser la qualité de notre meilleur ajustement, pour lequel nous obtenons un $\chi^2=15.7$. Les paramètres extraits de cet ajustement sont les suivants : $M(\text{Ga}2) = 1.14 \mu_B/\text{Fe}$, $M(\text{Fe}1) = -1.32 \mu_B/\text{Fe}$ et $M(\text{Fe}2) = 1.48 \mu_B/\text{Fe}$ et $C = 0.026$, avec une incertitude de l'ordre de $0.1 \mu_B$ et de ± 0.05 sur C . Nous avons également pu remonter à un facteur de Landé $g = 2.05$, très proche de la valeur $g = 2$ pour un spin seul. Cependant, en tenant compte de l'incertitude obtenue nous ne pouvons pas confirmer l'existence d'un moment orbital tel que celui décrit précédemment dans la littérature par J. Y. Kim *et al.* [Kim 2006].

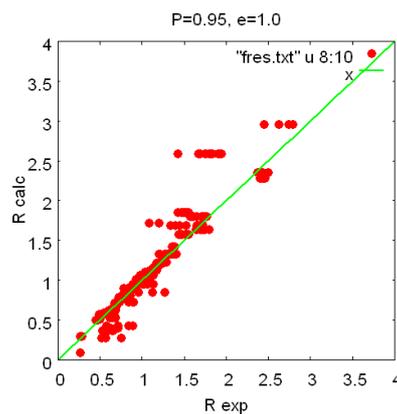


Figure IV.23. Ajustement des données obtenues par l'expérience de diffraction des neutrons polarisés sur l'échantillon $\text{GaFeO}_3 n^\circ 4$, sur le spectromètre D3.

IV.5. Conclusions

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons nous ont permis de décrire la dynamique de spin au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Cette étude s'est avérée en réalité beaucoup plus compliquée que pour un système classique :

- aux températures supérieures à la température de Néel, nous avons observé un signal inélastique, associé à l'existence de corrélations dynamiques rapides. Au passage de la transition magnétique, ces corrélations dynamiques se gèlent, et donnent naissance à un signal de diffusion diffuse. Ce phénomène confirme l'existence d'une composante de type verre de spin dans le système $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en-dessous de T_N est en accord avec les études récentes publiées par S. Mukherjee [Mukherjee 2012]. Le signal diffus observé dépend de Q ; dans l'espace réciproque, il présente des corrélations spatiales ayant la même période que la structure magnétique ordonnée selon les plans $(l, -l, ql)$ et (l, l, ql) correspondant à la distribution des sites natifs du fer dans le réseau magnétique.
- en-dessous de la température de Néel, des excitations magnétiques sous forme d'onde de spin apparaissent, suite à la mise en place de l'ordre magnétique à longue portée entre les ions Fe^{3+} . Cependant, ces excitations ne sont pas typiques d'un système magnétique classique. Dans le cas de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, les ondes de spin sont bien définies au voisinage de centre de zone de Brillouin et s'élargissent très vite lorsqu'on s'éloigne de la position de Bragg magnétique. Ce phénomène étant caractéristique des systèmes désordonnés, nous pouvons conclure que la dynamique de spin existante au sein de la maille de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est très fortement affectée par le désordre interne.

Nous observons qu'à basse température, sous l'application d'un champ magnétique extérieur, l'énergie ω_0 de l'onde de spin augmente avec la hausse de la valeur du champ. L'intensité du signal de diffusion diffuse qui apparaît en-dessous de T_N , est indépendante du champ appliqué.

L'application du champ magnétique au-dessus de T_N décale la température de transition magnétique vers des valeurs plus élevées. Pour des températures supérieures à la température de transition magnétique, la constante de raideur magnétique D dépend faiblement du champ magnétique, contrairement au gap de spin E_g .

Nous avons tenté de détecter le moment orbital par des mesures de diffraction des neutrons polarisés. Le résultat de nos affinements ne nous a pas permis de confirmer l'existence d'un moment orbital tel que celui décrit précédemment dans la littérature par J. Y. Kim *et al.* [Kim 2006]. Nous pensons qu'une étude plus approfondie de la structure cristallographique s'impose, pour

résoudre le problème de l'existence des raies interdites (celles-ci ont également un rapport de flipping) et ensuite tenter de réajuster les données de diffraction des neutrons polarisés.

Références bibliographiques du chapitre

- [Arima 2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, Y. Tokura, *Physical Review B* **70**, 064426 (2004).
- [Hennion 1984] B. Hennion, M. Hennion, F. Hippert, A. P. Murani, *Journal of Applied Physics* **55**, 1694 (1984).
- [Hennion 1986] B. Hennion, M. Hennion, I. Mirebeau, F. Hippert, *Physica B: Condensed Matter* **136**, 49 (1986).
- [Hung 2004] J. H. Hung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura, *Physical Review Letters* **93**, 037403 (2004).
- [Kim 2006] J. Y. Kim, T. Y. Koo, J. H. Park, *Physical Review Letters* **96**, 047205 (2006).
- [Kubota 2004] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, Y. Tokura, *Physical Review Letters* **92**, 137401 (2004).
- [Mukherjee 2012] Somdutta Mukherjee, Ashish Garg, Rajeev Gupta, *Applied Physics Letters* **100**, 112904 (2012).
- [Motoya 1983] K. Motoya, S. M. Shapiro, *Physical Review B* **28**, 6183 (1983).
- [Ogawa 2004] Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, T. Arima, Y. Tokura, *Physical Review Letters* **92**, 047401 (2004).
- [Shapiro 1981] S. M. Shapiro, C. R. Fincher, Jr., *Physical Review B* **24**, 6661 (1981).

Etude du système verre de spin

$M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)

Chapitre V

Etat de l'art des systèmes de type verre de spin et des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc)

Sommaire

Notions fondamentales

V.1. Systèmes verre de spin	161
V.1.1. Caractéristiques générales	161
V.1.2. Mesures expérimentales	163
V.1.3. Défi des systèmes verres de spin	172

Généralités sur le système étudié

V.2. Les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc)	173
Références bibliographiques du chapitre	177

La substitution d'une forte quantité de fer et de gallium par de l'indium ou du scandium nous a permis de synthétiser des ferrites de type $\text{In}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ et $\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$, initialement découvertes dans les années 80. Notre étude des propriétés magnétiques de ces composés nous a permis de mettre en évidence une transition de type verre de spin. Des signes précurseurs d'un comportement de ce type ont été observés dans le composé parent $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, mais l'occupation mixte des différents sites est telle dans $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) que la probabilité qu'un ion Fe^{3+} «rencontre» comme voisin un autre cation Fe^{3+} est très faible. Cette propriété est donc liée au fort désordre de substitution entre l'indium (le scandium), le fer et le gallium. Afin de comprendre les phénomènes qui mènent à la formation du «gel» de spin, nous décrivons brièvement ci-dessous la physique de ces systèmes verres de spin. Nous présentons ensuite quelques généralités sur le système verre de spin $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$).

V.1. Systèmes verre de spin

A partir des années 30, la physique statistique s'est tournée vers l'étude de milieux magnétiques désordonnés, sans ordre à longue portée. Les chercheurs se sont alors intéressés à des alliages constitués d'atomes magnétiques dilués dans une matrice de métal noble diamagnétique. Parmi ces alliages, on peut citer CuMn , AuFe ou AgMn . C'est dans ces matériaux qu'a été découverte l'existence d'un nouveau type d'«ordre» à basse température, nommé verre de spin. Ce terme a été introduit par B. R. Coles et découle des similarités que présentent ces systèmes avec les vrais verres. En effet, les propriétés dynamiques des verres de spin sont beaucoup plus proches de celles des systèmes sans transition de phase (verres structuraux ou polymères) que celles des phases magnétiques classiques.

La physique des verres de spin soulève une multitude des questions sur l'état fondamental magnétique de type verre. Les phénomènes observés dans ces systèmes ayant un caractère assez général, le domaine des verres de spin est ainsi devenu un des domaines de recherche les plus importants dans la physique de la matière condensée.

V.1.1. Caractéristiques générales

Les verres de spin sont des matériaux magnétiques caractérisés par un désordre de position associé à la présence d'interactions en compétition : chaque spin se gèle dans une direction bien précise mais il n'existe pas d'ordre à longue distance. Ces composés sont en général obtenus par le

dopage d'une matrice non-magnétique avec des impuretés magnétiques en concentration connue. La disposition aléatoire des atomes magnétiques dans le réseau fait en sorte que les interactions entre les spins sont elles aussi aléatoires. Le désordre de spin est «gelé» («quenched»), quelle que soit la température ou le champ magnétique, puisque les positions (aléatoires) des moments magnétiques ne varient pas avec le temps. La nature aléatoire des interactions entraîne la frustration du système, qui se traduit par l'impossibilité de minimiser simultanément l'énergie d'interaction de toutes les paires de moments. La phase verre de spin est donc constituée de moments magnétiques figés, à cause de la frustration, dans l'un des nombreux minima d'énergie. C'est la présence d'une multitude d'états métastables possibles qui est à l'origine des propriétés générales de ces systèmes.

En fonction de la nature conductrice ou isolante des verres de spin, ils existent deux mécanismes qui expliquent les interactions existantes entre les spins.

Au sein des verres de spin métalliques, l'interaction entre les moments magnétiques se fait par l'intermédiaire du gaz d'électrons de conduction, décrite par une interaction indirecte d'échange de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasaya-Yosida) [Ziman 1972]. Les couplages entre les spins sont soit ferromagnétiques, soit antiferromagnétiques, et ceci de manière aléatoire, puisque le signe de l'interaction dépend de la distance entre deux impuretés magnétiques du réseau non-magnétique (voir figure V.1).

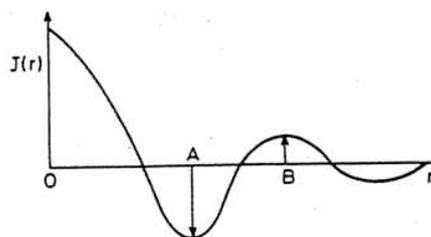


Figure V.1. Interaction RKKY $J(r)$ entre deux impuretés magnétiques en fonction de leur séparation r . Un moment magnétique fixé à l'origine O sera couplé antiparallèlement (antiferromagnétique) avec l'impureté qui se trouve à la distance $r=OA$. L'interaction avec une deuxième impureté, placée à la distance OB sera alors moins forte que celle établie à la distance OA et de nature ferromagnétique.

Pour les verres de spin isolants, le couplage entre les spins est assuré par un ligand ou un anion intermédiaire, le super-échange pouvant conduire soit à un couplage ferromagnétique, soit à un couplage antiferromagnétique. La frustration caractéristique du système verre de spin est ainsi garantie par la compétition entre les interactions (voir figure V.2).

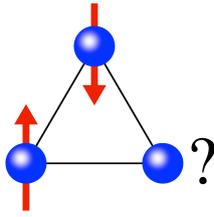


Figure V.2. Principe de la frustration magnétique, illustré pour le réseau triangulaire antiferromagnétique, complètement frustré : spins Ising (spin «up» ou «down») disposés aux sommets d'un triangle. Le dernier spin non représenté ne sera jamais satisfait.

La problématique des systèmes verre de spin résulte de la compétition entre l'ordre magnétique qui tend à s'établir lorsqu'on baisse la température et la contrainte représentée par le désordre structural qui fige les moments dans un état de gel de spin.

V.1.2. Mesures expérimentales

En 1972, une expérience de susceptibilité magnétique réalisée par V. Cannella et J. A. Mydosh sur un alliage d'AuFe [Cannella 1972] attirait l'attention de la communauté scientifique vers les verres de spin. Les mesures de susceptibilité ont prouvé l'existence d'une transition de phase dans ces systèmes à une température appelée température de gel T_g . Pendant une grande période, il a été difficile de définir avec exactitude cette température, puisque les «signaux» à détecter sont beaucoup plus faibles que dans le cas du magnétisme classique et sensibles aux hystérésis.

En 1987, J. A. Mydosh établissait qu'un matériau est un verre de spin d'après certains résultats expérimentaux : la mesure de la susceptibilité alternative, la mesure de la chaleur spécifique et la variation de l'aimantation à basse température avec le champ magnétique appliqué [Mydosh 1987].

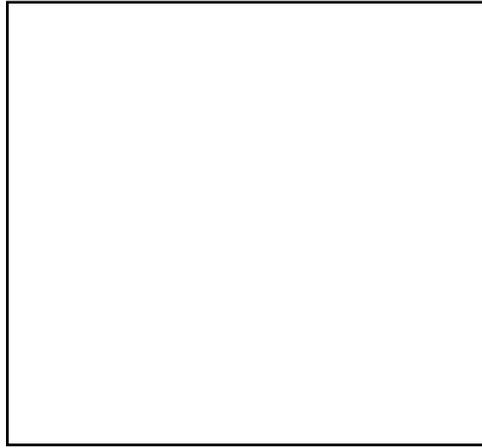
Actuellement, il existe un grand nombre de techniques expérimentales utilisées pour mettre en évidence et étudier la «transition de phase». Nous allons présenter par la suite quelques expériences importantes pour la caractérisation des propriétés des verres de spin : des mesures de susceptibilité alternative et statique, des mesures de chaleur spécifique, des expériences de diffusion neutronique et de spectroscopie Mössbauer. Sachant qu'il existe une multitude d'autres techniques pour l'étude des verres de spin; nous ne parlerons pas ici des techniques d'écho de spin,

spectroscopie de muons, mesures de puissance thermoélectrique, mesure de l'effet Hall, ni d'expériences de résistivité électrique.

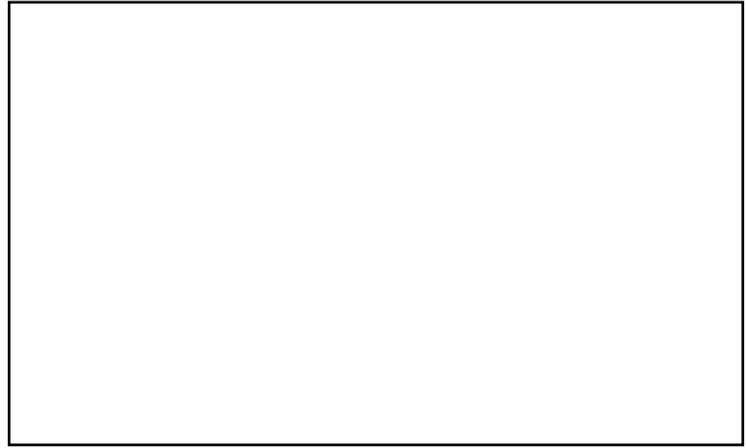
A. Susceptibilité alternative

V. Cannella et J. A. Mydosh ont observé en 1972 [Cannella 1972], [Cannella 1973] l'apparition d'un pic («cusp») sous faible champ magnétique sur les courbes de variation thermique de la susceptibilité dynamique de l'alliage AuFe (voir figure I.-a). Ce pic correspond à une rupture de pente de la courbe de la susceptibilité, marquant la transition entre un état paramagnétique désordonné à haute température et un état à basse température avec des spins figés dans une configuration aléatoire. La température à laquelle se produit la transition état verre de spin - état paramagnétique a été définie par V. Cannella et J. A. Mydosh comme étant la température de gel T_g .

Les auteurs ont constaté que cette transition est dépendante du champ magnétique; un champ appliqué de 0.03 Tesla suffit pour «arrondir» le pic et ne plus laisser qu'un large maximum. L'amplitude du pic est également influencée par la proportion des atomes magnétiques (dans les matériaux comme AuFe, $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, le pic se décale vers les hautes températures avec l'augmentation de la concentration d'impuretés magnétiques) [Cannella 1972], [Maletta 1979] (voir figure V.3-a). D'autres auteurs, C. A. M. Mulder *et al.* [Mulder 1981] ont remarqué dans le système CuMn que le maximum s'élargît lorsque la fréquence de travail augmente et le pic se décale vers les hautes températures (voir figure V.3-b).



a - AuFe



b - CuMn

Figure V.3-a. Susceptibilité alternative en fonction de la température pour l'alliage AuFe, avec des concentrations d'atomes de fer égales à 5 et 8 at.%, sous champ magnétique nul ou allant jusqu'à 0.03 Tesla [Cannella 1972].

Figure V.3-b. Partie réelle de la susceptibilité complexe $\chi(\omega)$ sous champ nul en fonction de la température pour le matériau CuMn (0.94 at.% Mn) en fonction de la fréquence de mesure : \square 1.33 kHz, \circ 234 Hz, \times 10.4 Hz et \triangle 2.6 Hz [Mulder 1981].

K. Binder [Binder 1982], [Binder 1986] a montré qu'à très haute température, dans la phase paramagnétique, la susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss (équation V.1), $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, avec C la constante de Curie. En revanche, la susceptibilité s'écarte assez tôt (vers $T \sim 5T_g$), indiquant la présence de fortes corrélations magnétiques à des températures supérieures à la température de gel.

$$\chi = \frac{Nx(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B T} \left(1 + \frac{\theta(x)}{T} + \dots\right) \text{ (équation V.2),}$$

avec la température paramagnétique de Curie-Weiss $\theta(x)$:

$$\theta(x) = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_R J^{(R)} P_x^{(R)} \text{ (équation V.3).}$$

En négligeant la dépendance en fréquence de la susceptibilité, ainsi que l'arrondissement du pic, S. Nagata *et al.* [Nagata 1979] ont pu ainsi calculer un paramètre d'ordre verre de spin q pour le matériau CuMn, à partir du modèle prédit par la théorie du champ moyen $\chi = \frac{C(1-q)}{T - \theta(1-q)}$ (équation V.4) (dans ce cas C et θ représentent des paramètres dépendantes de la température) [Sherrington 1975], [Kirkpatrick 1978].

Dans l'équation V.2, N représente le nombre total d'atomes par unité de volume et x constitue la concentration des atomes magnétiques. Il est présumé que ces derniers ont un moment magnétique $g\mu_B S$ et le nombre quantique S ne dépend pas de la concentration et de la température.

La probabilité $P_x(R)=x$, indépendante de R , représente la probabilité que le site situé à une distance R d'un atome magnétique soit occupé également par un ion magnétique, dans le cas d'une occupation aléatoire. Dans ce cas, la température paramagnétique de Curie $\theta(x)$ varie linéairement avec x .

Les expériences de susceptibilité dynamique réalisées dans les années 70 ont permis de mettre en évidence la grande sensibilité des verres de spins à l'application d'un champ magnétique (même dans le cas des faibles champs) et la dépendance en fréquence de T_g (caractéristique pour les verres de spin). Les mesures de susceptibilité alternative sont devenues depuis une des techniques les plus utilisées pour l'étude des verres de spin. La susceptibilité dynamique représente actuellement la méthode la plus exacte pour déterminer la température de gel T_g .

B. Susceptibilité statique

Les mesures de susceptibilité statique de S. Nagata *et al.* [Nagata 1979] dans le système CuMn ont montré de fortes irréversibilités dans la phase verre de spin (voir figure V.4). Afin d'observer le comportement irréversible à basse température des verres de spin, il faut employer deux régimes de mesure en température : ZFC («Zero Field Cooling»), consiste à mesurer l'aimantation en montant la température (en présence du champ magnétique appliqué), après que l'échantillon a été préalablement refroidi en l'absence d'un champ, et FC («Field Cooling»), pour lequel la mesure s'effectue en descendant en température sous champ magnétique appliqué. Contrairement à la susceptibilité alternative, les courbes de la susceptibilité statique ne sont pas réversibles. La branche FC est constante en température, réversible et indépendante en temps en-dessous de T_g , la susceptibilité en régime ZFC ne correspond pas à un état d'équilibre et montre une irréversibilité. L'application d'un champ magnétique en-dessous de la température de gel crée un état métastable qui tend à se stabiliser par une transition vers l'état d'équilibre FC.

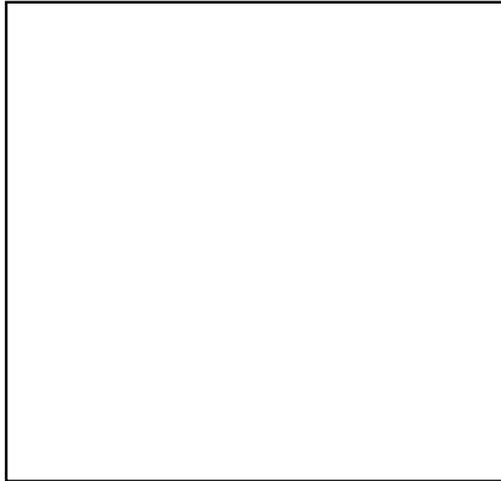


Figure V.4. Susceptibilité statique en régime FC (a et b) et ZFC (b et d) en fonction de la température pour l'alliage CuMn (1 et 2 at.% Mn) [Nagata 1979].

Des effets de rémanence et d'hystérèse sous l'application d'un champ magnétique ont été mis en évidence dans les alliages AuFe, CuMn et AgMn depuis plusieurs décennies. Le comportement irréversible et l'aimantation rémanente des verres de spin peuvent être observés sur les courbes M vs. H [Ford 1982]. L'ouverture des cycles d'hystérésis des verres de spin en-dessous de T_g a été observée pour la première fois dans les alliages AgMn et CuMn par J. S. Kouvel [Kouvel 1961], [Kouvel 1963].

Sous l'application d'un champ magnétique un comportement non-linéaire est remarqué en-dessous et au voisinage de la température de gel pour les verres de spin, prouvant que l'aimantation dépend de l'histoire magnétique antérieure. Le comportement inhabituel d'un verre de spin refroidi sous champ magnétique est comparable à celui d'un comportement ferromagnétique typique (voir figure V.5) [Mydosh 1975].

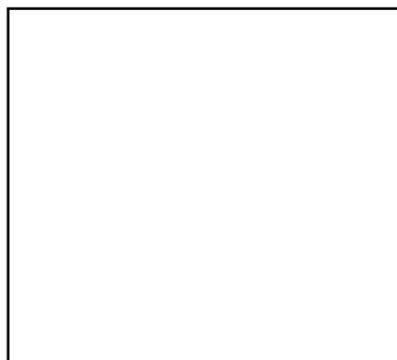


Figure V.5. Courbes M vs. H pour (a) un verre de spin refroidi en champ nul, (b) un verre de spin refroidi sous champ et (c) un composé ferromagnétique [Mydosh 1975].

C. Chaleur spécifique

Les chercheurs ont montré un grand intérêt pour les mesures de chaleur spécifique (capacité thermique molaire) des verres de spin. S'il existe bien une transition de phase, comme pour les systèmes ferromagnétiques typiques, une anomalie devrait apparaître autour de T_g sur les courbes de variation thermique de la chaleur spécifique.

Dans les années 70, L. E. Wenger et P. H. Keesom ont étudié la capacité thermique molaire des alliages AuFe et CuMn [Wenger 1975], [Wenger 1976]. Ces auteurs n'ont remarqué aucune anomalie pour les données de chaleur spécifique autour de la température de gel, bien qu'un pic («cusp») ait été observé sur les courbes de variation thermique de la susceptibilité alternative (voir figure V.6). L'absence d'un pic ou d'une singularité à T_g intrigue les physiciens, puisque la théorie du champ moyen prédit un pic («cusp») dans les courbes de chaleur spécifique des verres de spin, qui devrait être aussi important que pour les courbes de susceptibilité dynamique.

A basse température, la capacité thermique molaire varie de manière linéaire avec la température et ne dépend pas de la concentration en impuretés magnétiques. Ce genre de comportement est observé dans les verres, et cela explique l'analogie qui est faite entre les verres de spin et les systèmes vitreux.

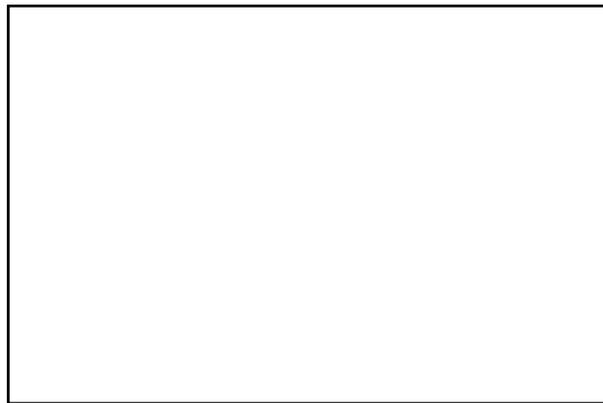


Figure V.6. Dépendance en température de la chaleur spécifique pour un alliage AuFe (8 at.% Fe, $T_g=29$ K) symbolisée comme C/T vs. T^2 . La courbe continue représente la contribution non-magnétique de la capacité thermique molaire. La figure à droite montre l'évolution thermique de la susceptibilité dynamique, pour le même alliage [Wenger 1975].

Récemment, J. O. Thomson et J. R. Thompson [Thomson 1981] ont démontré une dépendance de type $T^{3/2}$ à basse température pour la chaleur spécifique et l'aimantation pour les

alliages CuMn, AuMn et AgMn. Ce genre de dépendance a été précédemment observé pour la résistivité électrique des verres de spin par P. J. Ford et J. A. Mydosh [Ford 1976].

D. Diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons représente une technique importante pour l'étude des systèmes verre de spin. Les spectres de diffraction des neutrons sur ces composés indiquent l'absence de raies d'origine magnétique, et donc d'un ordre à longue portée, contrairement aux systèmes magnétiques classiques.

Plusieurs études de diffusion inélastique ont été menées afin d'étudier la dynamique des verres de spin [Binder 1986]. Les expériences consistent à mesurer la section efficace en fonction du vecteur d'onde k_0 pour un transfert de moment $K = k - k_0$ (où k représente le vecteur d'onde des neutrons diffusés) et l'énergie de transfert correspondante $\hbar\omega = \frac{(k^2 - k_0^2)\hbar^2}{2m_N}$ (avec \hbar la constante de Planck et m_N la masse d'un neutron) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \frac{k}{k_0} [S(K)\delta(\omega) + \frac{2}{\pi} \frac{F^2(K)}{g^2\mu_B^2} \frac{1}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})} \text{Im}\chi(K, \omega)] \quad (\text{équation V.5})$$

Dans cette équation, Ω représente l'angle de diffusion, $S(K)$ la fonction de diffusion statique, $F(K)$ est le facteur de forme magnétique et $\chi(K, \omega)$ constitue la susceptibilité dynamique dépendante du vecteur d'onde.

L'équation V.5 contient plusieurs types d'informations. A partir de la partie élastique $S(K)$ nous pourrions déduire la susceptibilité statique dépendante du vecteur d'onde $\chi(K)$:

$$\frac{(g\mu_B)^2 S(K)}{F^2(K)} = \chi(K) = \sum_{i,j} \exp[iK(r_i - r_j)] \langle S_i S_j \rangle_T \quad (\text{équation V.6})$$

Cette contribution élastique contient des informations sur l'existence d'un ordre magnétique à courte portée et sur la composante gelée également. La partie inélastique reflète la dynamique de spins (on parle de relaxation). Cette relaxation des fluctuations magnétiques (pour le vecteur d'onde K) peut être décrite à l'aide d'un seul temps de relaxation τ_K , et nous obtenons alors une courbe ayant une forme Lorentzienne :

$$\text{Im}\chi(K, \omega) = \hbar\omega\chi(K) \frac{\frac{\hbar}{\tau_K}}{\omega^2 + (\frac{\hbar}{\tau_K})^2} \quad (\text{équation V.7})$$

Les études de diffusion inélastique de H. Scheuer *et al.* [Scheuer 1977], [Scheuer 1979] sur les verres de spin ont démontré que l'approximation d'un seul temps de relaxation devient

inadéquate lorsqu'on s'approche de la température de gel et le temps de relaxation devient très élevé, ceci étant dû à certaines limitations de la technique.

Un grand nombre d'études par diffusion neutronique ont été réalisées par A. P. Murani [Murani 1976], [Murani 1977a], [Murani 1977b], [Murani 1980]. Les données montrent que le gel de spins se fait en plusieurs étapes, impliquant toute une série de températures de gel, plutôt que dans une seule transition de phase abrupte. A la base de cette hypothèse se trouve un modèle qui consiste à voir le système comme étant constitué de plusieurs «clusters» (ou amas de spins) magnétiques de différentes tailles et qui gèlent à des températures différentes.

En 1978, C. M. Soukoulis *et al.* [Soukoulis 1978] développent la théorie du champ moyen des clusters pour les verres de spin, ils ont ainsi pu démontrer qu'il existe en effet une transition de phase unique et brusque qui mène à la formation du gel de spin. Cependant, des clusters magnétiques peuvent se former à des températures bien supérieures à la température de gel, comme le prouvent les expériences de temps-de-vol effectuées par A. P. Murani et J. L. Tholence, sur un alliage de CuMn (8 at.% Mn) [Murani 1977b]. Ils ont observé que le signal quasi-élastique décroît de manière continue en-dessous de 80 K jusqu'à sa disparition totale autour de T_g , alors que le signal élastique augmente d'autant plus que l'amplitude du signal quasi-élastique diminue (voir figure V.7). En revanche, les auteurs observent une différence d'environ 13 K entre les valeurs de la température de transition verre de spin mesurée en susceptibilité alternative et celle calculée à partir des données de diffusion des neutrons.

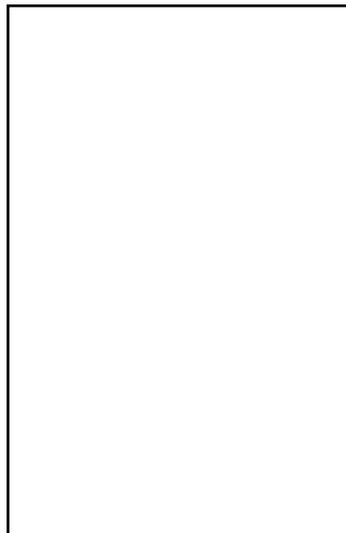


Figure V.7. Susceptibilité dépendante du vecteur d'onde en fonction de la température pour l'alliage CuMn (8 at.% Mn) obtenue à partir des expériences de diffusion neutronique. La courbe pointillée représente les résultats des mesures de susceptibilité alternative [Murani 1977b].

La diffusion neutronique est sensible aux fluctuations très rapides; aussi lorsque la dynamique ralentît et que les corrélations statiques apparaissent, ces fluctuations ne sont pas détectables par la technique des neutrons [Ford 1982]. En revanche, la mesure de la susceptibilité alternative est sensible aux clusters de tailles importantes et aux phénomènes de relaxation beaucoup plus lents; le pic observé sur les courbes de variation thermique de la susceptibilité dynamique correspond donc plutôt au gel des clusters magnétiques de tailles importantes, alors que la technique de diffusion des neutrons reflète plutôt les fluctuations rapides de spins.

Généralement, la possibilité que des excitations magnétiques sous forme de magnons existent dans les verres de spin a été écartée, aucun pic à $\pm\omega_K \neq 0$ n'ayant été observé [Scheuer 1979]. Cependant, dans certains composés, comme le verre de spin $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ pour $x=0.52$, une concentration proche de la limite où un ordre ferromagnétique à longue portée apparaît, on observe des pics larges correspondant à des ondes de spin [Maletta 1981]. La dispersion de ces modes est presque quadratique, comparable à celle que l'on peut observer dans une phase ferromagnétique. Dans ce cas, les ondes de spin reflètent probablement l'existence de fortes corrélations ferromagnétiques à courte distance dans ce matériau [Binder 1986].

E. Spectroscopie Mössbauer

En 1966, l'étude de l'effet Mössbauer de C. E. Violet et R. J. Borg dans un alliage AuFe confirmait l'existence d'une transition de phase abrupte dans ces alliages métalliques désordonnés [Violet 1966], [Violet 1967] (voir figure V.8). Le spectre à haute température caractéristique d'un état paramagnétique évolue à basse température vers un sextet magnétique. Le comportement du champ hyperfin en fonction de la température en-dessous de T_g suit de près celui rencontré dans le fer pur. La température de transition déterminée pour AuFe est en bon accord avec celle établie plus tard par les mesures de susceptibilité alternative. Cependant, A. P. Murani attirait l'attention sur le fait que la transition observée par spectroscopie Mössbauer n'est pas aussi brusque qu'elle devrait l'être, suggérant l'existence de corrélations à courte portée au-dessus de la température de gel [Murani 1977c], [Murani 1978]. L'auteur mentionnait également que dans le cas des systèmes RhFe et CuMn les températures de gel obtenues par spectroscopie Mössbauer sont supérieures aux celles calculées à partir des mesures de susceptibilité dynamique.



Figure V.8. Spectres d'absorption Mössbauer de l'alliage AuFe (6.7 at% Fe) aux différentes températures [Violet 1966].

V.1.3. Défi des systèmes verres de spin

Depuis leur découverte, les chercheurs ont essayé de modéliser les verres de spin, afin de comprendre la phase à basse température et les phénomènes qui mènent aux gels de spins. Afin de décrire de manière correcte ces systèmes, un bon modèle devrait comporter deux caractéristiques essentielles : le désordre (pas de la position des atomes mais des interactions magnétiques) et la frustration. Les essais de modélisation avec une seule de ces composantes ont échoué et n'ont pas permis de reproduire le comportement verre de spin.

Un des modèles les plus connus impliquant les deux caractéristiques est celui proposé par S. F. Edwards et P. W. Anderson [Edwards 1975], basé sur le Hamiltonien $H_{EA} = \sum J_{ij} S_i S_j$. Dans ce cas, les interactions ont lieu entre les plus proches voisins (des interactions à courte portée). Une des notions les plus importantes introduites par cette théorie est le paramètre d'ordre dynamique d'Edwards et Anderson $q(t) = [\langle S_i(0) S_i(t) \rangle]$ (une moyenne thermique sur les configurations de désordre) qui représente en quelque sorte la mesure du temps que met le système pour oublier son état initial [Gulener 2001].

Une autre théorie, qui traite les cas des verres de spin, est la théorie du champ moyen. D. Sherrington et S. Kirkpatrick ont proposé un Hamiltonien semblable au celui d'Edwards et Anderson $H_{SK} = \sum J_{ij} S_i S_j$, mais qui prend en compte les interactions entre tous les spins [Sherrington 1975]. Par rapport au modèle précédent, cette théorie a par ailleurs permis d'expliquer l'existence d'une transition de phase des verres de spin.

Les deux modèles mentionnés plus haut ont chacun leurs limitations, ce qui fait qu'il n'existe pas encore de théorie microscopique des verres de spin. La dynamique tout à fait particulière des verres de spin s'avère en pratique compliquée. Le système relaxe d'une manière différente en fonction de la température : de manière exponentielle (à haute température, dans la phase paramagnétique), de manière non-exponentielle (au voisinage de la transition de phase) et lente, algébrique (dans la phase gel de spin), avec des temps de relaxation élevés [Gulener 2001].

Malgré les progrès de la physique dans le domaine des verres de spin, ils existent encore beaucoup de questions sur ce nouveau type d'«ordre» à basse température et sur la phénoménologie typique de ces systèmes complexes.

V.2. Les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc)

Les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ou $M_{2/3}Ga_{2/3}Fe_{2/3}O_3$ (M=In, Sc) ont été synthétisés pour la première fois par l'équipe de I. Nodari [Nodari 1985]. Le dosage de l'ion Fe^{3+} par la méthode classique au bichromate de potassium confirmait la présence de 2 ions Fe^{3+} par mole de produit.

En 1985, I. Nodari synthétise les matériaux $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) et décrit leur structure cristallographique comme appartenant au système orthorhombique, avec les paramètres de maille égaux à $a=19.253(3) \text{ \AA}$, $b=7.2176(2) \text{ \AA}$ et $c=3.2581(1) \text{ \AA}$, pour le composé contenant de l'indium et égaux à $a=18.989(2) \text{ \AA}$, $b=7.154(2) \text{ \AA}$ et $c=3.232(1) \text{ \AA}$, pour le composé contenant du scandium [Nodari 1985]. Les auteurs démontrent par affinement de la structure cristallographique à partir des données de diffraction des rayons X sur un monocristal de $In_2Ga_2Fe_2O_9$ que ce composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace non-centrosymétrique $Pba2$ (n°32), avec $Z=8/3$ unités formulaires par maille. Il y a donc 5.33 cations dans chaque maille pour 24 oxygènes. Ce type de distribution, rencontré également dans les pérovskites cubiques $A(B',B'')O_3$, permet d'envisager une occupation mixte des sites cationiques. Les positions atomiques et les paramètres thermiques obtenus par I. Nodari sont répertoriés dans le tableau V.1.

Atomes	Sites	x	y	z	B(Å ²)
In ³⁺ (1) [*]	4(c)	0,6344(1)	0,4632(2)	0,33(0) [*]	0,77(3)
1,33 In ³⁺ (2) +1,33 Fe ³⁺ (1) +1,33 Ga ³⁺ (1) (S ₁)	4(c)	0,7552(1)	0,2232(3)	0,816(4)	0,50(5)
2 Fe ³⁺ (2) +2 Ga ³⁺ (2) (S ₂)	4(c)	0,4973(1)	0,2754(4)	0,824(6)	0,46(5)
2 Fe ³⁺ (3) +2 Ga ³⁺ (3) (S ₃)	4(c)	0,6159(1)	0,9818(4)	0,313(4)	0,46(5)
O(1)	4(c)	0,1805(7)	0,325(2)	0,294(10)	0,74(30)
O(2)	4(c)	0,4319(6)	0,473(2)	0,844(20)	0,64(25)
O(3)	4(c)	0,2096(6)	0,034(2)	0,838(22)	0,55(22)
O(4)	4(c)	0,3212(6)	0,233(2)	0,355(15)	0,15(26)
O(5)	4(c)	0,0419(7)	0,270(2)	0,327(24)	0,97(27)
O(6)	4(c)	0,4273(6)	0,077(2)	0,847(18)	0,14(26)
[*] atome choisi arbitrairement pour fixer l'origine					

Tableau V.1. Positions atomiques et paramètres thermiques obtenus à partir des affinements des diagrammes de diffraction des rayons X sur un monocristal de In₂Ga₂Fe₂O₉ [Nodari 1985].

Dans le groupe d'espace *Pba*2, tous les atomes occupent la position générale de multiplicité 4, la position de Wyckoff 4(c). L'affinement des facteurs d'occupation et l'analyse des distances interatomiques permettent de conclure sur le fait que les ions métalliques sont répartis sur quatre sites cationiques différents : un site heptaédrique In1, un site octaédriques (O_h) S1 et deux sites pentaédriques S2 et S3 (voir figure V.9). Le calcul de la force des liaisons autour de Fe³⁺ et Ga³⁺ ont permis de démontrer que le fer ou le gallium des sites S2 et S3 se trouvent dans des environnements de type bipyramide trigonale.

I. Nodari remarque que le site heptacoordiné In1 est uniquement occupé par l'indium, le site octaédrique S1 est occupé à parts égales par de l'indium, du fer et du gallium et les deux sites de coordinence 5 sont uniquement occupés par le fer et le gallium.

Le réseau tridimensionnel de In₂Ga₂Fe₂O₉ est constitué de feuillets indépendants bidimensionnels d'octaèdres d'oxygène liés par un sommet dans la direction (010) et par une arête dans la direction (001). Les feuillets sont connectés entre eux par des tétraèdres d'oxygène dans la direction (100). Les atomes métalliques ont une distribution particulière, dans laquelle les distances cation-cation sont de l'ordre de 3.25 à 3.50 Å.

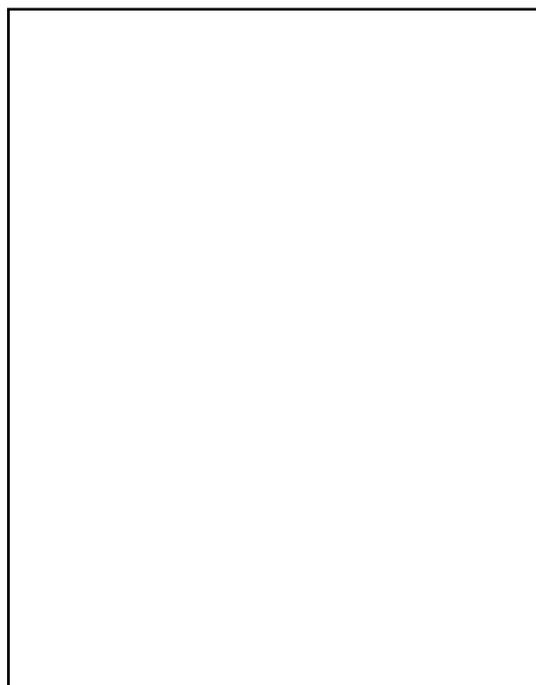


Figure V.9. Projection de la structure du composé $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ selon la direction (001) [Nodari 1985].

R. Gérardin *et al.* ont tenté de stabiliser la structure de InFeO_3 en substituant l'indium et/ou le fer par le gallium et ont constaté qu'en diminuant la température de synthèse, la phase hexagonale de $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ est obtenue [Gérardin 1989]. Ces auteurs ont constaté que la structure hexagonale n'est conservée que dans le cas où il y a double substitution de l'indium et du fer. Les composés ainsi obtenus cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (paramètres de maille $a=3.321 \text{ \AA}$, $c=12.110 \text{ \AA}$). Les mesures du spectre Mössbauer à 295 K ont révélé un comportement paramagnétique à température ambiante du composé $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$. Les paramètres Mössbauer sont reportés dans le tableau V.2.

T (K)	295
δ (mm/s)	299
Δ (mm/s) ± 0.01	0.74

Tableau V.2. Paramètres Mössbauer à 295 K pour la phase hexagonale $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ [Gérardin 1989].

Les paramètres Mössbauer de la phase hexagonale $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ ont été comparés avec les paramètres correspondant de la phase InFeO_3 [Nodari 1988]. Dans la structure cristallographique

de InFeO_3 la totalité du fer est en coordinence 5. R Gérardin *et al.* ont montré que contrairement à la ferrite d'indium, dans la structure hexagonale de $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ seulement 80% du fer est en coordinence pentaédrique. Malgré le fait que la proportion du fer sur le site octaédrique est mineure, la répartition des cations de fer sur deux sites de coordinence différente peut expliquer les largeurs de pics plus importantes pour le spectre Mössbauer de $\text{In}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ comparées à celles du composé InFeO_3 . Quant aux valeurs des déplacements isomériques, celles-ci sont caractéristiques d'ions Fe^{3+} en coordinence bipyramidale trigonale.

Jusqu'à présent, il n'a pas été rapporté dans la littérature d'étude de propriétés physiques de composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ou $\text{M}_{2/3}\text{Ga}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ (M=In, Sc).

Références bibliographiques du chapitre

- [Binder 1982] K. Binder, *Solid State Communications* **42**, 377 (1982).
- [Binder 1986] K. Binder, A. P. Young, *Reviews of Modern Physics* **58**, 801 (1986).
- [Cannella 1972] V. Cannella, J. A. Mydosh, *Physical Review B* **6**, 4220 (1972).
- [Cannella 1973] V. Cannella, J. A. Mydosh, *AIP Conference Proceedings* **10**, 785 (1973).
- [Edwards 1975] S. F. Edwards, P. W. Anderson, *Journal of Physics F: Metal Physics* **5**, 965 (1975).
- [Ford 1976] P. J. Ford, J. A. Mydosh, *Physical Review B* **14**, 2057 (1976).
- [Ford 1982] Peter J. Ford, *Contemporary Physics* **23**, 141 (1982).
- [Gérardin 1989] R. Gérardin, El H. Aqachmar, A. Alebouyeh, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **24**, 1417 (1989).
- [Gulener 2001] Faith Gulener, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud (2001).
- [Kirkpatrick 1978] S. Kirkpatrick, D. Sherrington, *Physical Review B* **17**, 4384 (1978).
- [Kouvel 1961] J. S. Kouvel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **21**, 57 (1961).
- [Kouvel 1963] J. S. Kouvel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 795 (1963).
- [Maletta 1979] H. Maletta, W. Felsch, *Physical Review B* **20**, 1245 (1979).
- [Maletta 1981] H. Maletta, W. Zinn, H. Scheuer, S. M. Shapiro, *Journal of Applied Physics* **52**, 1735 (1981).
- [Mulder 1981] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, J. A. Mydosh, *Physical Review B* **23**, 1384 (1981).
- [Murani 1976] A. P. Murani, *Physical Review Letters* **37**, 450 (1976).
- [Murani 1977a] A. P. Murani, *Proceedings of the Conference on Inelastic Neutron Scattering II*, 213 (1977).
- [Murani 1977b] A. P. Murani, J. L. Tholence, *Solid State Communications* **22**, 25 (1977).
- [Murani 1977c] A. P. Murani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **5**, 95 (1977).
- [Murani 1978] A. P. Murani, *Journal de Physique C* **6**, 1517 (1978).
- [Murani 1980] A. P. Murani, *Physical Review B* **22**, 3495 (1980).
- [Mydosh 1975] J. A. Mydosh, *AIP Conference Proceedings* **24**, 131 (1975).
- [Mydosh 1987] J. A. Mydosh, *Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics (1986)* **24**, «Recent experiments on spin glasses : an overview» (1987).
- [Nagata 1979] S. Nagata, P. H. Keesom, H. R. Harrison, *Physical Review B* **19**, 1633 (1979).
- [Nodari 1985] I. Nodari, B. Malaman, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **20**, 687 (1985).

- [Nodari 1988] I. Nodari, A. Alebouyeh, J. F. Brice, R. Gérardin, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **23**, 1039 (1988).
- [Scheuer 1977] H. Scheuer, M. Löwenhaupt, B. Suck, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **6**, 100 (1977).
- [Scheuer 1979] H. Scheuer, J. B. Suck, A. P. Murani, M. Löwenhaupt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **14**, 241 (1979).
- [Sherrington 1975] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, *Physical Review Letters* **35**, 1792 (1975).
- [Soukoulis 1978] C. M. Soukoulis, K. Levin, *Physical Review B* **18**, 1439 (1978).
- [Thomson 1981] J. O. Thomson, J. R. Thompson, *Journal of Physics F : Metal Physics* **11**, 247 (1981).
- [Violet 1966] C. E. Violet, R. J. Borg, *Physical Review* **149**, 540 (1966).
- [Violet 1967] C. E. Violet, R. J. Borg, *Physical Review* **162**, 608 (1967).
- [Wenger 1975] L. E. Wenger, P. H. Keesom, *Physical Review B* **11**, 3497 (1975).
- [Wenger 1976] L. E. Wenger, P. H. Keesom, *Physical Review B* **13**, 4053 (1976).
- [Ziman 1972] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press (1972).

Chapitre VI

Le cas du verre de spin $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)

Sommaire

VI.1. Elaboration des échantillons de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	180
VI.1.1. Synthèse des céramiques de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	180
VI.1.2. Synthèse des monocristaux de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	181
VI.2. Caractérisation structurale des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	181
VI.2.1. Diffraction des rayons X	182
VI.2.2. Diffraction des neutrons à température ambiante	184
VI.2.3. Diffraction des neutrons à basse température	184
VI.2.4. Description des résultats	185
VI.2.5. Spectroscopie Raman	190
VI.3. Etude du comportement de type verre de spin des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)	192
VI.3.1. Mesures de la susceptibilité magnétique	192
VI.3.1.1. Mesures de la susceptibilité statique (en courant continu <i>dc</i>)	192
VI.3.1.2. Mesures de la susceptibilité dynamique (en courant alternatif <i>ac</i>)	196
VI.3.2. Mesures de la chaleur spécifique	198
VI.3.3. Spectroscopie Mössbauer	201
VI.3.4. Diffusion inélastique des neutrons	205
VI.4. Conclusions	209
Références bibliographiques du chapitre	211

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). Dans un premier temps nous décrivons la synthèse des céramiques et des cristaux de ces oxydes. Ensuite, nous décrivons les résultats des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons à température ambiante afin de réaliser la caractérisation structurale de ce système. Une étude des spectres Raman de ces composés a été également réalisée. Nous nous sommes également intéressés au comportement magnétique des matériaux $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). Nous présenterons par la suite les résultats relatifs aux mesures de susceptibilité statique et dynamique, de chaleur spécifique, de spectroscopie Mössbauer et des expériences de diffusion inélastique des neutrons.

VI.1. Elaboration des échantillons de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In,Sc$)

VI.1.1. Synthèse des céramiques de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In,Sc$)

La synthèse des échantillons polycristallins est réalisée par réaction à l'état solide entre les poudres de départ. Les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont été élaborés à partir des oxydes de gallium Ga_2O_3 , de fer Fe_2O_3 , d'indium In_2O_3 et de scandium Sc_2O_3 . Les poudres des réactifs, de pureté 99,99%, sont mélangées dans les quantités stœchiométriques et broyées ensuite dans un mortier. Afin de former les produits souhaités, les poudres subissent en général cinq traitements thermiques. Entre les différents recuits, les échantillons sont à nouveau broyés dans un mortier afin de faciliter la réaction chimique. Avant le dernier traitement, les poudres des échantillons sont compactées sous forme de pastilles à l'aide d'une presse uni-axiale.

La synthèse des céramiques de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) a été réalisée sous air. Les poudres d'échantillons de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont été portées jusqu'à $1375^\circ C$, en plusieurs étapes, afin d'éviter la volatilisation de l'indium. Le premier traitement thermique a porté l'échantillon jusqu'à $1050^\circ C$ (pour une durée de 24 heures), le deuxième à $1125^\circ C$ (pour 12 heures), le troisième à $1225^\circ C$ (pour 12 heures), le quatrième à $1325^\circ C$ (pour 12 heures) et le dernier, le cinquième monte jusqu'à $1375^\circ C$ (pour un palier en température de 30 heures). Les vitesses de montée et de descente en température ont été les mêmes pour tous les recuits, respectivement $2^\circ C/min$ et $1^\circ C$.

Deux échantillons polycristallins de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont été synthétisés, un premier contenant de l'indium et un deuxième, du scandium.

VI.1.2. Synthèse des monocristaux de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)

Dans un premier, temps nous avons tenté d'obtenir des monocristaux de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) par la méthode de la zone flottante. Pour le composé $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$, les différentes tentatives n'ont pas conduit à l'obtention d'échantillons monophasés. Pour le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$, l'indium étant un élément qui se volatilise très facilement au four à images, nous n'avons donc pas essayé de préparer ce composé par cette technique de croissance cristalline.

La synthèse des cristaux de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) a donc été effectuée par la méthode de flux (voir annexes). Nous avons employé la technique expérimentale décrite par I. Nodari *et al.* [Nodari 1985]. Les poudres des céramiques obtenues au préalable par la méthode décrite au-dessus sont soumises à un sixième traitement thermique qui consiste à porter les échantillons à une température de 1500°C, pendant 5 à 10 jours. La montée en température est faite avec une vitesse de 2°C/min, et la descente jusqu'à l'ambiante avec une vitesse de 1°C/min. Nous avons ainsi obtenus des cristaux de composition $In_2Ga_2Fe_2O_9$, ayant une taille de quelques mm.

VI.2. Structure cristalline et magnétique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In,Sc)

Dans un chapitre précédent nous avons discuté l'effet du dopage avec de l'indium sur la structure cristalline et sur les propriétés macroscopiques du système $GaFeO_3$. Nous avons observé que jusqu'à une concentration en dopant de 25%, la structure cristallographique reste orthorhombique, groupe d'espace $Pc21_n$. Au-delà de 25%, la phase orthorhombique de $GaFeO_3$ obtenue n'est plus rigoureusement pure. Un cas particulier et intéressant apparaît lorsqu'il y a double substitution du gallium et du fer avec de l'indium, pour le composé ayant des concentrations égales de gallium, fer et indium $In_{2/3}Ga_{2/3}Fe_{2/3}O_3$. Par similitude avec le cas des doubles pérovskites, la notation $In_{2/3}Ga_{2/3}Fe_{2/3}O_3$ peut s'écrire $In_2Ga_2Fe_2O_9$, bien que, comme nous le verrons par la suite, la structure obtenue ne présente pas d'ordre In/Ga/Fe. Par analogie, la formule du composé contenant du scandium peut être écrite comme $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$.

Dans cette section, nous nous intéressons à la structure cristalline des oxydes $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc). Nous présenterons les résultats obtenus par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons à température ambiante. Les diagrammes de diffraction des neutrons à basse température devraient nous apporter des indications supplémentaires sur la mise en place d'un ordre magnétique à longue portée. Nous discuterons ensuite les résultats relatifs aux expériences de spectroscopie Raman.

L'analyse des caractéristiques structurales va nous permettre par la suite de comprendre les éventuelles corrélations entre la structure cristalline et les propriétés physiques de ces composés.

VI.2.1. Diffraction des rayons X

Une faible quantité des poudres de chaque échantillon a été très finement broyée, afin de vérifier la pureté chimique et de caractériser la structure cristallographique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) préalablement élaborés. Les spectres ont été enregistrés sur le diffractomètre Panalytical entre 10° et 110° degrés en 2θ et avec un pas de 0.008° 2θ . La vitesse de scan est de $0.002^\circ/s$ (pour un temps per pas de 550 s) et le temps d'acquisition d'environ 15 heures. Les poudres sont placées sur un porte-échantillon tournant.

Les mesures de diffraction des rayons X indiquent l'obtention d'échantillons monophasés, comme cela sera confirmé par la suite par d'autres mesures. Les diagrammes de diffraction ont été ensuite affinés à l'aide du logiciel FullProf, selon la méthode Full Profile Matching, afin d'obtenir des valeurs précises des paramètres de maille. L'affinement nous a permis de comparer les paramètres cristallins des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). L'indexation des diagrammes de poudres a révélé une structure différente de celle observée pour les composés de $GaFeO_3$ faiblement dopés en indium. La phase orthorhombique des composés $In_2Ga_2Fe_2O_9$ peut être décrite dans le groupe d'espace $Pba2$. La structures cristallographiques $Pna2_1$ ($Pc2_1n$) est un sous-groupe maximal du groupe d'espace $Pba2$. Nous avons remarqué qu'en remplaçant totalement l'indium par le scandium, la structure cristalline de cet échantillon est identique à celui contenant de l'indium.

Les diagrammes de diffraction des échantillons polycristallins de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$), ainsi que les affinements correspondants, réalisés avec le programme FullProf, sont présentés dans la figure VI.1.

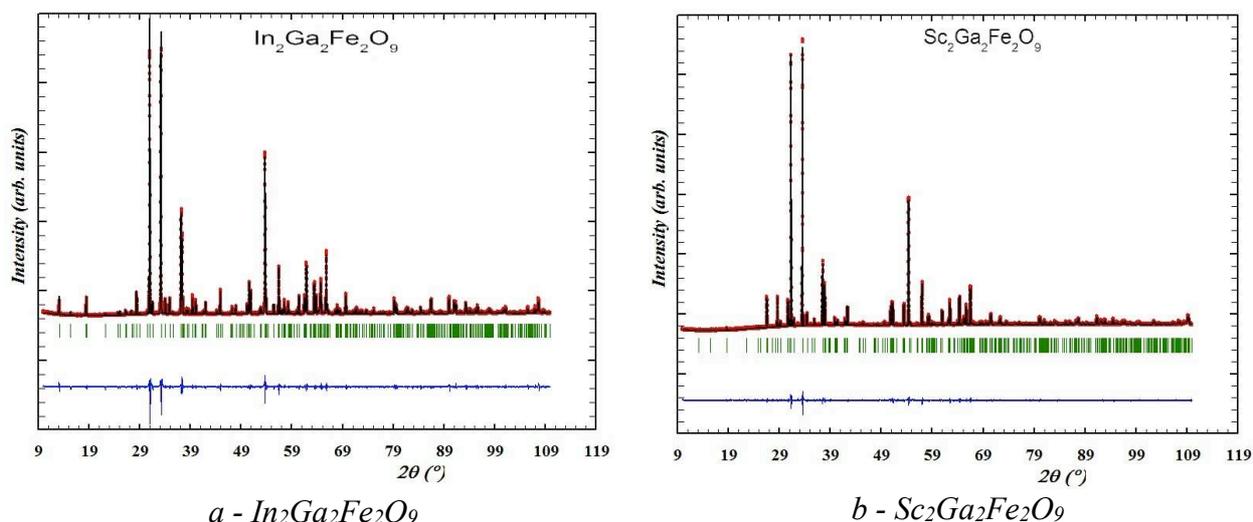


Figure VI.1. Diagrammes de diffraction (~15 heures) des rayons X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) et résultats de l'affinement d'échantillons $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Les valeurs des paramètres de maille obtenues par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X des deux échantillons polycristallins des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) sont données dans le tableau VI.1.

Paramètres de maille	Echantillon	
	$In_2Ga_2Fe_2O_9$	$Sc_2Ga_2Fe_2O_9$
a (Å)	19.23578(7)	18.96933(10)
b (Å)	7.20386(3)	7.15042(4)
c (Å)	3.25609(1)	3.22639(1)
Volume (Å ³)	451.202(3)	437.623(4)

Tableau VI.1. Valeurs des paramètres cristallins des échantillons polycristallins des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Nous avons constaté que les paramètres cristallins de l'échantillon contenant de l'indium $In_2Ga_2Fe_2O_9$ sont supérieurs à ceux de l'échantillon avec du scandium $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$ (l'observation est la même pour le volume de la maille). La différence de taille entre les rayons ioniques de In^{3+} et Sc^{3+} (en coordinance 6, le rayon de In^{3+} est égal à 0.80 Å, et le rayon de Sc^{3+} est de 0.745 Å [Shannon 1969], [Shannon 1976]) étant d'environ 7%, une légère différence (d'environ 3%) du

volume de la maille est observée avec la substitution totale d'indium par du scandium. Les résultats des paramètres cristallins sont en accord avec ceux publiés précédemment dans la littérature [Nodari 1985].

VI.2.2. Diffraction des neutrons à température ambiante

Les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin, sur le spectromètre deux axes haute résolution D1A, sur l'échantillon $In_2Ga_2Fe_2O_9$ et au Laboratoire Léon Brillouin, sur le spectromètre deux axes haute résolution 3T2, sur l'échantillon $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$.

Nous avons effectué deux types de mesures sur la poudre de l'échantillon $In_2Ga_2Fe_2O_9$, une collecte des données à l'ambiante et une autre à basse température. Les spectres ont été mesurés à une longueur d'onde de $\lambda=1.911 \text{ \AA}$, entre 6° et 160° en 2θ , avec un pas de $0.05^\circ 2\theta$. Le temps d'acquisition est d'environ 3 heures, avec un moniteur de 156000 coups.

Les diagrammes de diffraction des neutrons sur la poudre de composition $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$ ont été enregistrés à température ambiante et à basse température, à une longueur d'onde de $\lambda=1.2256 \text{ \AA}$, entre 5° et 122° en 2θ , avec un pas de $0.05^\circ 2\theta$. Le temps d'acquisition est d'environ 12 heures, avec un moniteur de 113000 coups.

VI.2.3. Diffraction des neutrons à basse température

Nous avons cherché à observer une éventuelle mise en place d'un ordre magnétique à grande distance entre les ions de Fe^{3+} au sein des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). Pour cela, nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons à basse température. Les diagrammes ainsi obtenus seront par la suite comparés avec le diffractogramme enregistré à température ambiante.

Les mesures ont été menées à l'Institut Laue Langevin, sur le spectromètre deux axes haute résolution D1A, sur l'échantillon $In_2Ga_2Fe_2O_9$ et au Laboratoire Léon Brillouin, sur les spectromètres deux axes haute résolution 3T2 et deux axes multidétecteur G4.1, sur l'échantillon $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$. Les spectres ont été enregistrés à une longueur d'onde de $\lambda=1.911 \text{ \AA}$ (D1A) et à une température de 10 K, 15 K, 100 K, pour l'échantillon contenant de l'indium et respectivement à $\lambda=1.2256 \text{ \AA}$ (3T2) et une température de 2 K et 30 K, pour l'échantillon avec du scandium.

Afin d'étudier en détail l'évolution en température des diagrammes de diffraction des neutrons, nous avons effectué une collecte des données sur le spectromètre G4.1, pour le composé

contenant du scandium. Les mesures ont été réalisées à une longueur d'onde de $\lambda=2.4226 \text{ \AA}$ et à plusieurs températures (10 K, 25 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K et 300 K). Les spectres ont été obtenus pour un angle 2θ compris entre 2° et $80^\circ 2\theta$, en utilisant un moniteur de 800000 neutrons. Le temps d'acquisition est d'environ 1 heure.

VI.2.4. Description des résultats

A. Structure cristallographique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$)

Les diagrammes de diffraction des neutrons (voir figure VI.2) enregistrés à température ambiante sont affinés à l'aide du logiciel FullProf, selon la méthode Rietveld. Le modèle structural utilisé dans cette étude est celui proposé précédemment dans la littérature par I. Nodari *et al.* [Nodari 1985] (voir chapitre V). La structure a été résolue dans le système orthorhombique, le groupe d'espace est non-centrosymétrique $Pba2$, avec un nombre de motifs élémentaires fractionnaires de $Z=8/3$; les atomes occupent les positions de Wyckoff 4(c). La position z du site M1 ($M=In, Sc$) a été utilisée comme référence. Nous avons appliqué des contraintes afin d'obtenir les facteurs d'occupation des sites cationiques, en respectant la composition chimique nominale des composés. Les rayons de Fe^{3+} et de Ga^{3+} étant presque équivalents, on s'attend à l'existence d'un désordre interne de substitution, comme dans le cas du composé $GaFeO_3$.

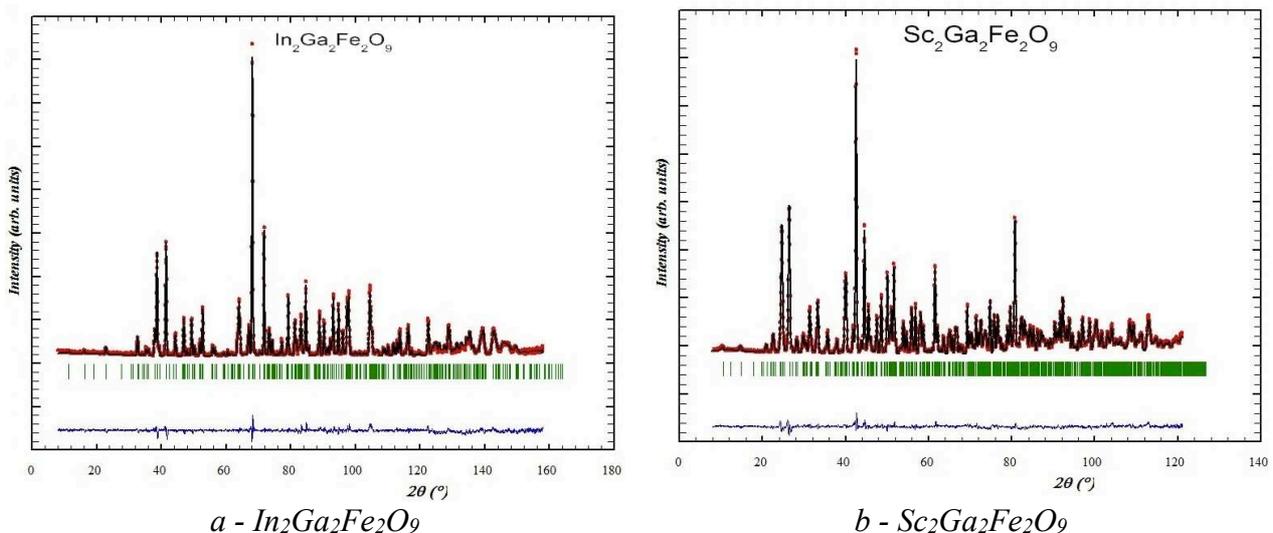


Figure VI.2. Diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante et résultats des affinements des échantillons $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Les principales caractéristiques de la maille des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$), obtenues à partir de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante sont représentées dans le tableau VI.2.

Paramètres de maille		Echantillon							
		$In_2Ga_2Fe_2O_9$				$Sc_2Ga_2Fe_2O_9$			
a (Å)		19.23634(16)				18.97340(16)			
b (Å)		7.20202(6)				7.15191(6)			
c (Å)		3.25659(3)				3.22737(2)			
Volume (Å ³)		451.170(7)				437.941(6)			
Site atomique	WP	Positions atomiques et facteurs de Debye-Waller							
		x	y	z	B(Å ²)	x	y	z	B(Å ²)
M1	4(c)	0.6354(3)	0.4613(8)	0.33000	0.62(12)	0.6342(1)	0.4530(3)	0.33000	0.76(3)
S1	4(c)	0.7550(2)	0.2256(5)	0.810(6)	0.91(9)	0.7558(1)	0.2122(3)	0.832(4)	0.48(4)
S2	4(c)	0.4978(2)	0.2734(4)	0.813(6)	1.18(8)	0.4983(1)	0.2794(4)	0.853(6)	0.51(5)
S3	4(c)	0.6155(2)	0.9821(5)	0.322(6)	1.39(9)	0.6170(1)	0.9741(4)	0.340(4)	0.87(5)
O1	4(c)	0.1819(2)	0.3282(6)	0.330(9)	1.14(9)	0.1830(2)	0.3335(5)	0.346(4)	0.63(5)
O2	4(c)	0.4324(2)	0.4753(7)	0.829(6)	1.08(9)	0.4307(2)	0.4732(5)	0.839(6)	0.79(6)
O3	4(c)	0.2092(2)	0.0339(6)	0.799(8)	0.99(8)	0.2085(2)	0.0462(5)	0.839(6)	0.54(5)
O4	4(c)	0.3204(3)	0.2324(6)	0.299(7)	1.06(9)	0.3224(2)	0.2468(4)	0.333(6)	0.62(5)
O5	4(c)	0.0423(2)	0.2714(7)	0.308(9)	1.63(9)	0.0459(2)	0.2641(4)	0.345(5)	0.61(5)
O6	4(c)	0.4278(2)	0.0790(7)	0.832(8)	1.01(8)	0.4290(2)	0.0772(4)	0.811(6)	0.47(6)

Tableau VI.2. Paramètres structuraux des échantillons $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons à température ambiante enregistrées sur les spectromètres DIA ($\lambda=1.911$ Å) et 3T2 ($\lambda=1.2256$ Å). Les valeurs des facteurs d'accord sont les suivants: $R_p=0.133$, $R_{wp}=0.136$ et $R_{exp}=0.954$ pour l'échantillon contenant de l'indium et respectivement $R_p=0.063$, $R_{wp}=0.071$ et $R_{exp}=0.027$ pour l'échantillon avec du scandium.

Les valeurs des paramètres cristallins obtenues par diffraction des neutrons sur nos échantillons de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X. En ce qui concerne les paramètres structuraux, les positions atomiques x et y calculées par affinement sont en accord avec les valeurs publiées précédemment dans la littérature pour un monocristal de $In_2Ga_2Fe_2O_9$ [Nodari 1985]. En revanche, nous avons remarqué de légères différences pour la coordonnée z de tous les sites atomiques.

La structure cristallographique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) comporte quatre sites cationiques : un site en coordinence 7 que nous appelons $M(1)$, un autre en coordinence octaédrique, $S1$, et deux sites en coordinence 5, $S2$ et $S3$ (voir chapitre V). L'affinement de la structure révèle une répartition atypique des cations sur les sites métalliques : le polyèdre le plus volumineux du site $M(1)$ est occupé uniquement par le cation lourd In^{3+} (Sc^{3+}), le site octaédrique $S1$ est occupé partiellement par du fer, du gallium et de l'indium (du scandium), tandis que les sites plus petits, $S2$ et $S3$, sont occupés par les cations légers : Fe^{3+} et Ga^{3+} . Les facteurs d'occupation des sites ont été obtenus à partir du meilleur affinement des diagrammes de diffraction des neutrons à température ambiante. Les valeurs des taux d'occupation des sites cationiques avec occupation mixte sont données dans le tableau VI.3.

<i>Site</i>	<i>M = In</i>			<i>M = Sc</i>		
	In^{3+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}	Sc^{3+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}
<i>M(1)</i>	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
<i>S1</i>	0.34(0)	0.45(3)	0.21(3)	0.34(0)	0.27(4)	0.39(4)
<i>S2</i>	0.00	0.52(3)	0.49(3)	0.00	0.21(4)	0.79(4)
<i>S3</i>	0.00	0.37(3)	0.64(3)	0.00	0.86(4)	0.14(4)

Tableau VI.3. Valeurs des facteurs d'occupation, obtenues à partir des affinements des données collectées à température ambiante sur les spectromètres D1A et 3T2, pour le système $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Nous avons constaté que la répartition cationique des ions de Fe^{3+} et Ga^{3+} est différente pour les deux composés et est dissemblable de celle suggérée précédemment dans la littérature [Nodari 1985]. En effet, l'auteur avait suggéré que le site octaédrique $S1$ était occupé à parts égales par de l'indium, du fer et du gallium et les deux sites de coordinence 5 étaient quant à eux uniquement occupés par du fer et du gallium.

Les distances interatomiques minimales, maximales et leurs moyennes à l'intérieur des polyèdres de coordination sont répertoriées dans le tableau VI.4.

Polyèdre	$d_{\min-\max}$ (Å)		d_m (Å)		$10^3\Delta_d$	
	M=In	M=Sc	M=In	M=Sc	M=In	M=Sc
M1-O ₇ heptaèdre	2.08(2)-2.45(3)	2.07(3)-2.29(2)	2.24	2.19	3.08	1.44
S1-O ₆ octaèdre	1.94(3)-2.23(3)	1.94(3)-2.18(3)	2.08	2.06	2.13	1.55
S2-O ₄ tétraèdre	1.85(2)-1.94(2)	1.85(3)-1.95(4)	1.90	1.90	0.35	0.40
S2-O ₅ pentaèdre	1.85(2)-2.25(4)	1.85(3)-2.22(3)	1.97	1.96	5.41	4.72
S3-O ₄ tétraèdre	1.85(2)-1.97(3)	1.79(4)-1.95(2)	1.90	1.89	0.63	1.26
S3-O ₅ pentaèdre	1.85(2)-2.26(4)	1.79(4)-2.30(3)	1.98	1.97	5.89	8.18

Tableau VI.4. Distances interatomiques minimales, maximales et moyennes d_m (Å) à l'intérieur des polyèdres de coordination, déterminées à partir des données de diffraction des neutrons à température ambiante (D1A-ILL et 3T2-LLB) d'échantillons polycristallins de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc). Le paramètre Δ_d de distorsion du polyèdre de coordination, ayant une distance moyenne cation-oxygène d caractéristique pour le site respectif, est défini de la manière suivante : $\Delta_d = (1/n) \sum_{n=1,n} [(d_n - d_m)/d_m]^2$ [Alonso 2000].

Nous avons remarqué que les polyèdres de coordination des cations qui occupent les sites M1, S1 et S2 présentent un degré de distorsion plus élevé pour l'échantillon contenant de l'indium; en revanche la valeur caractéristique du paramètre Δ_d pour le site S3 est supérieure dans le cas du composé avec du scandium. La symétrie locale des anions d'oxygène autour du cation est décrite par un heptaèdre pour le site M1 (M=In, Sc), un octaèdre distordu pour le site S1 et des bipyramides trigonales pour les sites S2 et S3, polyèdres qui peuvent être ramenées à des tétraèdres si on restreint la sphère de coordination à 2.00 Å (voir les valeurs du paramètre Δ_d). Dans la littérature, les distances interatomiques Fe-O à l'intérieur de la bipyramide trigonale (fer en coordinence 5) sont comprises entre 1.9208(1) Å et 2.008(4) Å, pour la ferrite d'indium $InFeO_3$ [Giaquinta 1994] et égales à 1.79(2) Å dans le pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ [Donohue 1964].

Les distances interatomiques calculées par l'affinement Rietveld sont en bon accord avec les résultats publiés dans les études précédentes de diffraction des rayons X sur monocristal. Les valeurs des distances moyennes à l'intérieur des polyèdres de coordination confirment la répartition des cations proposée par I. Nodari *et al.* [Nodari 1985].

B. Caractérisation de la structure magnétique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$)

La figure VI.3 représente l'évolution en température des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

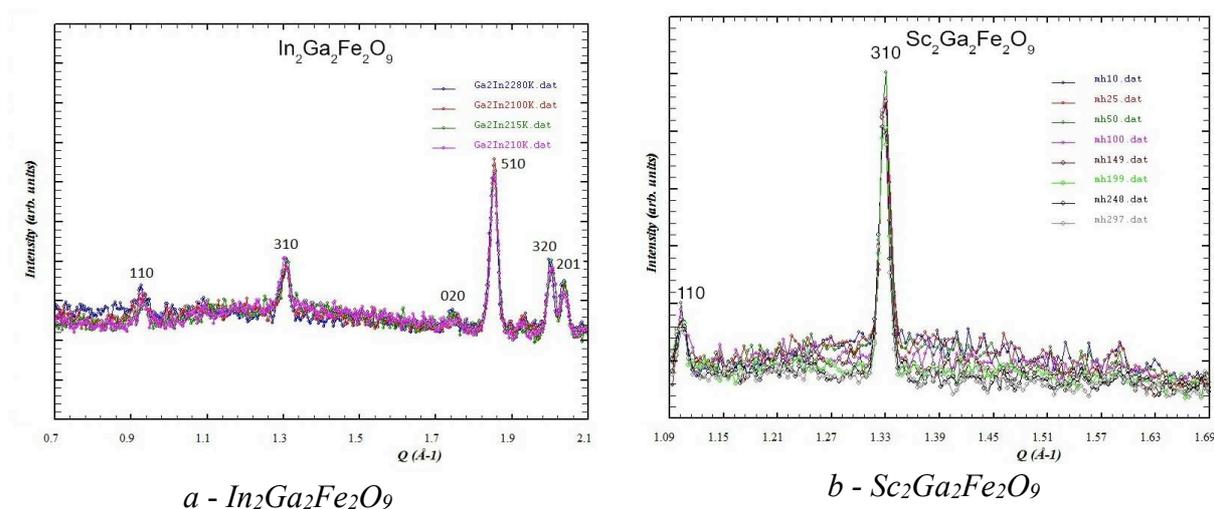


Figure VI.3. Dépendance en température des diagrammes de diffraction des neutrons des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Celle-ci montre l'absence d'ordre magnétique à grande distance au-dessus de 10 K : nous avons constaté qu'il n'existe aucune différence entre les diffractogrammes mesurés à basse température et celui enregistré à température ambiante, pour les deux composés. L'absence d'une remontée du signal à bas angle 2θ indique également l'absence des corrélations ferromagnétiques à grande distance.

Les caractéristiques structurales et la répartition des ions Fe^{3+} sur les différents sites cationiques jouent un rôle important dans la compréhension des propriétés magnétiques de ces composés. La figure VI.3-b présente, pour l'échantillon contenant du scandium, l'évolution des diagrammes en fonction de la température (exprimée comme $Q(T)$). A basse température, nous observons l'existence d'un signal de diffusion diffuse au voisinage de $Q=1.3 \text{ \AA}^{-1}$. Pour l'échantillon contenant de l'indium ce signal diffus n'est pas si évident (voir figure VI.3-a).

Le signal de diffusion diffuse observé peut être attribué au désordre interne de substitution (corrélations magnétiques à courte distance). Les légères différences constatées entre les diagrammes collectés à basse température des deux échantillons pourraient être dues à la statistique

de la mesure ou au fait que signal de diffusion diffuse pourrait être moins important pour le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$. Les mesures de diffusion inélastique neutronique démontreront toutefois l'existence de ce signal de diffusion diffuse pour l'échantillon contenant de l'indium (chapitre VI, section V.3.4).

L'absence d'un ordre magnétique à longue portée corrélée avec le désordre interne suggère un état magnétique fondamental désordonné, comme dans les systèmes verre de spin ou d'amas («cluster») de spins.

VI.2.5. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman à température ambiante des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont été enregistrés par Ambesh Dixit en utilisant un spectromètre Jobin-Yvon Horiba Triax 550 couplé avec un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi avec azote liquide, un microscope Olympus BX41 équipé d'un laser à ions d'argon produisant un faisceau d'excitation de 514.5 nm. Les poudres des échantillons ont été compactées à l'aide d'une presse hydraulique. Les spectres ont été enregistrés à différents endroits des échantillons, afin de confirmer l'homogénéité chimique.

Le système $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) n'étant pas caractérisé auparavant par spectroscopie Raman, nous allons utiliser comme référence le système $GaFeO_3$. Les modes de vibration caractéristiques du composé $GaFeO_3$ ont été étudiés par spectroscopie Raman en température [Mukherjee 2011a], [Sharma 2010]. Ces spectres montrent l'existence de 32 modes pour le matériau $GaFeO_3$. Certains pics caractéristiques ont été identifiés à 250, 350, 700 et 750 cm^{-1} .

Nous retrouvons les deux premiers pics sur les spectres des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) également (voir figure VI.4). En revanche, les deux autres pics n'apparaissent pas comme des pics distincts, mais sous la forme d'un large maximum à environ 700 cm^{-1} (la largeur des raies peut être due au désordre structural existant au sein des composés). Par rapport au spectre du composé $GaFeO_3$, nous remarquons également l'apparition d'un nouveau pic à 600 cm^{-1} , qui pourrait être dû aux vibrations provenant de l'indium ou du scandium. De plus, nous n'avons pas observé de pic dû aux réactifs utilisés pour préparer les échantillons.

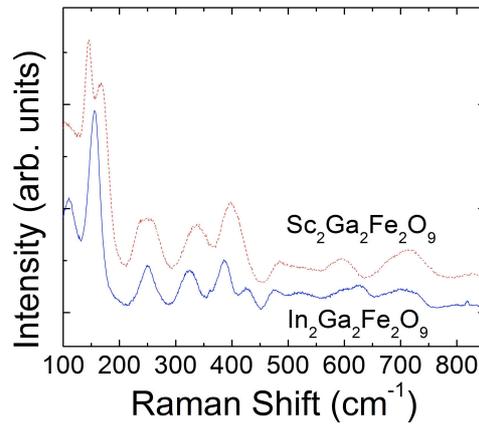


Figure VI.4. Spectres Raman enregistrés pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Afin de comparer les deux spectres, nous n'avons pas pris en compte les pics à basse fréquence, puisque en-dessous de 200 cm^{-1} l'appareil utilisé a du mal à filtrer le bruit de fond dû à la diffusion élastique.

Les spectres Raman des deux composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) sont similaires, (voir figure VI.4), comme il est attendu pour des composés ayant la même structure cristallographique. Les modes à 250 et 700 cm^{-1} (partagés également avec le spectre du système $GaFeO_3$) sont presque identiques pour les deux oxydes. En revanche, le mode observé aux alentours de 600 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'indium et du scandium, subit un déplacement d'un échantillon à l'autre. Contrairement à notre attente, le pic à 600 cm^{-1} du spectre de $In_2Ga_2Fe_2O_9$ se déplace vers des fréquences plus élevées par rapport au celui de $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$. Le scandium étant plus léger que l'indium, on s'attendait à un comportement inverse à celui observé. Il n'est pas inhabituel de voir un déplacement opposé à celui prédit, mais pour comprendre ce phénomène il faudrait faire une analyse des modes normaux de la structure cristallographique des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) et identifier la symétrie des différents pics Raman. Cependant, nous pouvons observer que le pic à 720 cm^{-1} se déplace vers des fréquences plus hautes pour le composé contenant du scandium.

Le pic situé à 430 cm^{-1} sur le spectre de l'échantillon de $In_2Ga_2Fe_2O_9$ pourrait être attribué à l'existence d'une faible quantité d'impureté. Cependant, nous pensons que ce maximum est également présent, mais moins visible, pour l'échantillon contenant du scandium (pour $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$, le pic à 420 cm^{-1} montre un petit épaulement, pouvant indiquer un éventuel pic caché). On peut envisager que pour le composé $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$, le pic observé à 390 cm^{-1} pour $In_2Ga_2Fe_2O_9$ se déplace vers des fréquences plus élevées et le pic à 430 cm^{-1} vers des fréquences plus basses, cela conduirait à un pic large comme celui observé à 420 cm^{-1} .

Pour finir, nous remarquons que la largeur des pics est plus importante pour le spectre de l'échantillon de $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$, ceci est probablement dû au fait que le désordre interne est plus important pour ce composé.

VI.3. Etude du comportement de type verre de spin des composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In,Sc)

Le désordre interne de substitution existant au sein des composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc) et les résultats des mesures de diffraction des neutrons à basse température nous ont permis d'envisager la possibilité que l'état magnétique fondamental soit de type verre de spin. Nous nous sommes donc intéressés par la suite à l'étude des propriétés magnétiques de ce système, afin d'établir avec exactitude le comportement magnétique des composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc) et de comprendre la corrélation entre les caractéristiques structurales et les propriétés physiques de ce nouveau système. Dans ce but, nous avons entrepris des mesures de susceptibilité statique et dynamique, des mesures de chaleur spécifique, des expériences de spectroscopie Mössbauer et de diffusion inélastique des neutrons.

VI.3.1. Mesures de la susceptibilité magnétique

VI.3.1.1. Mesures de la susceptibilité statique (en courant continu *dc*)

La caractérisation magnétique des échantillons en courant continu *dc* a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, au sein de l'équipe de Physico-Chimie de l'Etat Solide, en utilisant un magnétomètre MPMS, avec un système amplificateur SQUID.

Nous avons effectué deux séries de mesures sur nos échantillons de composition $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ (M=In, Sc). Un premier type d'expérience (courbes M vs. T) a été réalisé afin d'étudier le comportement magnétique de ces composés et de déterminer la température d'une éventuelle transition magnétique. Pour l'étude des courbes de la variation thermique de l'aimantation, deux régimes ont été utilisés : ZFC («Zero Field Cooling») et FC («Field Cooling»), sur un domaine de température compris entre 5 K et 300 K, sous un champ magnétique appliqué allant de 0.01 jusqu'à 5 Tesla.

La deuxième série de données pour l'échantillon contenant de l'indium comprend les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H). Ces courbes ont été obtenues à 5 K, 9 K, 14 K, 19 K et 24 K, sous un champ magnétique appliqué de -5 à +5 Tesla.

A. Courbes d'aimantation en fonction de la température (M vs. T)

La figure VI.5 représente les courbes de la variation thermique de l'aimantation des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc), sous un champ magnétique appliqué de 0.01 T.

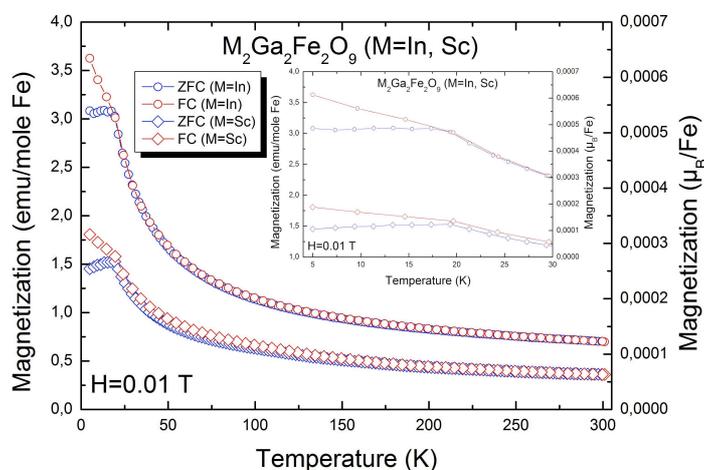


Figure VI.5. Evolution de l'aimantation sous 0.01 Tesla en fonction de la température pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc). L'aimantation est exprimée en emu/mole Fe (l'échelle de gauche) et Magnéton Bohr/unité de formule (l'échelle de droite).

On constate de fortes irréversibilités dans la phase basse température lorsqu'on mesure la susceptibilité statique. L'aimantation augmente de manière progressive avec la baisse de la température pour les deux régimes également («Zero Field Cooling» et «Field Cooling»). En revanche, à une température d'environ 19 K l'aimantation présente un point de bifurcation, en-dessous de cette température les courbes ZFC et FC montrent des évolutions distinctes.

Ce genre de comportement est observé pour les systèmes de type verre de spin [Nagata 1979], [Binder 1986], [De Toro 1999], [Chatterjee 2002]. Nous pourrions alors associer le point de bifurcation observé à une transition de type verre de spin, caractérisée par une température de gel égale à $T_g=19$ K. En effet, la température de gel est définie pour les verres de spin par l'apparition d'irréversibilités, c'est à dire la température à partir de laquelle on observe une évolution différente des courbes ZFC et FC.

L'évolution de l'aimantation, pour l'échantillon $In_2Ga_2Fe_2O_9$, en fonction de la température et sous un champ magnétique appliqué allant de 0.01 jusqu'à 5 Tesla, est représentée dans la figure VI.6. A une température donnée, l'aimantation augmente de manière monotone dans un domaine de champs magnétiques allant de 0.01 jusqu'à 5 Tesla. Nous avons également constaté que l'écart des courbes ZFC/FC change avec le champ magnétique appliqué. Le maximum bien défini de l'aimantation M_{ZFC} observé pour un faible champ magnétique (0.01 Tesla) s'étend sous l'application de champs magnétiques plus forts et se déplace vers des températures plus basses. Nous avons observé un comportement semblable dans le composé $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$.

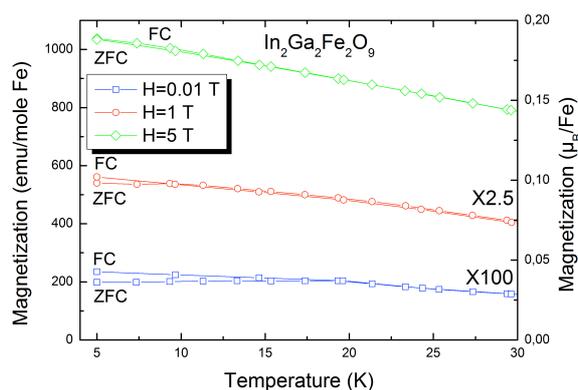


Figure VI.6. Evolution de l'aimantation sous 0.01, 1 et 5 Tesla en fonction de la température pour le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$. Afin de tout symboliser dans le même graphe, nous avons multiplié les données à 0.01 T avec un facteur 100 et les données à 1 T avec un facteur 2.5.

Il est important de remarquer sur la figure VI.7 qu'à haute température (dans le domaine allant de 250 K jusqu'à 300 K), dans la phase paramagnétique, la susceptibilité suit l'habituelle loi de Curie-Weiss, $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, puis elle s'en écarte assez tôt (vers T plusieurs fois égale à T_g [Binder 1986]), signalant la présence de fortes corrélations magnétiques bien au-delà de la température de gel.

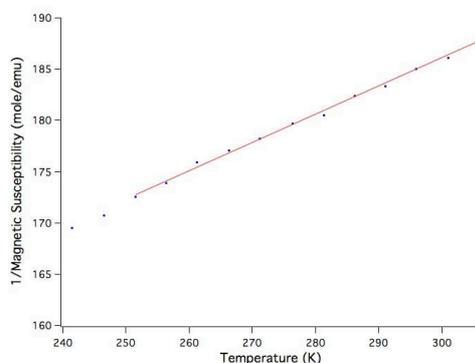


Figure VI.7. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$.

Les courbes de variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, nous ont permis de calculer la température paramagnétique de Curie et le moment magnétique effectif du fer dans les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). Nous avons ainsi obtenu les valeurs suivantes pour la température de Curie : $\theta=-375$ K, pour l'échantillon contenant de l'indium et $\theta=-493$ K, pour le composé avec du scandium. Les valeurs calculées des moments effectifs du fer de $5.4 \mu_B$ pour $In_2Ga_2Fe_2O_9$ et $5.8 \mu_B$ pour $Sc_2Ga_2Fe_2O_9$ sont en bon accord avec la valeur théorique de $5.93 \mu_B$ rapportée dans la littérature pour l'ion Fe^{3+} [Du Trémolet De Lacheisserie 1999]. Cependant, le domaine de mesure étant trop limité vers les hautes températures, le calcul du moment effectif n'est peut-être pas judicieux dans ce cas, des mesures de susceptibilité magnétique à des températures plus élevées devraient être menées.

B. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs. H)

La figure VI.8 représente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, à 5 K, 9 K, 14 K, 19 K et 24 K, pour l'échantillon $In_2Ga_2Fe_2O_9$.

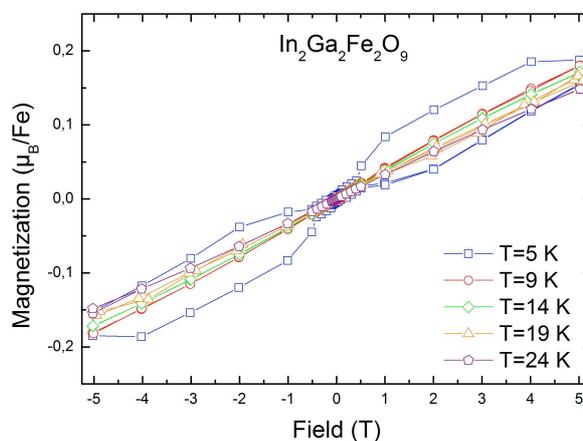


Figure VI.8. Variation de l'aimantation du composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$ en fonction du champ magnétique appliqué ($T=5$ K, 9 K, 14 K, 19 K et 24 K).

Nous avons observé que lorsque la température est réduite, les courbes M vs. H montrent une courbure plus grande, mais sans atteindre la saturation. Nous avons également remarqué qu'à des températures inférieures à la température de gel $T_g=19$ K, la variation de l'aimantation est décrite par une fonction non-linéaire du champ magnétique et qu'un cycle d'hystérésis apparaît. Le comportement non-linéaire a été observé pour les mesures faites soit en augmentant le champ

magnétique appliqué, soit en le diminuant. Cela prouve que l'aimantation dépend de l'histoire magnétique antérieure.

Ce genre de comportement magnétique corrélé avec l'absence d'un ordre magnétique à grande distance suggère aussi l'existence d'un état de type verre de spin à basse température. En effet, l'observation d'un comportement irréversible dans la région des basses températures et au voisinage de la température de gel est constatée pour les systèmes de type verre de spin [Binder 1986], [Chatterjee 2002].

Afin d'approfondir notre étude sur l'état magnétique fondamental dans ces oxydes, nous avons également mesuré la dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique.

VI.3.1.2. Mesures de la susceptibilité dynamique (en courant alternatif *ac*)

Les mesures de susceptibilité dynamique permettent d'étudier le magnétisme de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). La variation thermique de la partie imaginaire de la susceptibilité *ac* indiquera si des corrélations magnétiques à longue ou à courte portée sont présentes au sein de ce système.

Dans le cadre de notre travail les mesures de susceptibilité magnétique en courant alternatif ont été effectuées par Gavin Lawes à Wayne State University (Detroit, Etats Unis), au sein de l'équipe du Département de Physique et Astronomie, en utilisant un magnétomètre PPMS-5T (Quantum's Design Physical Property Measurement System). La susceptibilité *ac* a été mesurée sous un champ d'excitation de 0.001 Tesla et à des fréquences allant de 100 Hz jusqu'à 10 kHz, sous un champ magnétique *dc* extérieur nul. La masse d'échantillons utilisée était d'environ 50-60 mg.

La variation en température de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative aux différentes fréquences (1 kHz, 3 kHz, 5 kHz et 10 kHz) est symbolisée dans la figure VI.9.

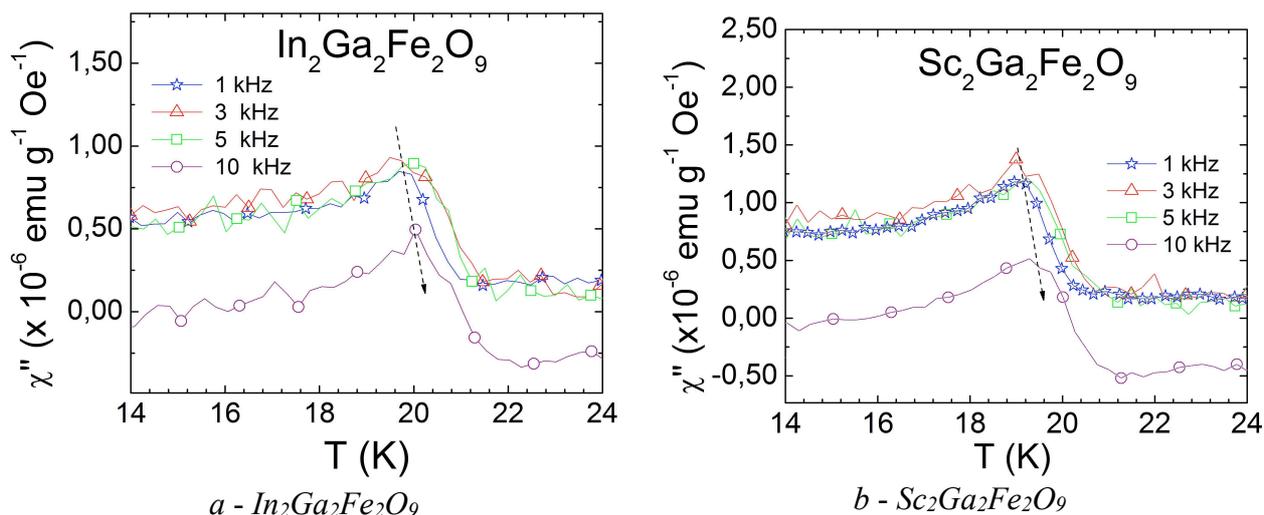


Figure VI.9. Dépendance en température de la composante imaginaire de la susceptibilité ac mesurée à différentes fréquences pour les composés $M_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($M=\text{In}, \text{Sc}$).

La susceptibilité dynamique sous faible champ et sous une fréquence imposée de 1 kHz fait apparaître à une température finie un pic sur la courbe qui représente la variation en température de la partie imaginaire de la susceptibilité ac (χ''). Ce maximum se trouve alors à une température égale à 19 K; cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par des mesures de susceptibilité statique. Nous pensons que cette température indique une transition de phase entre la région paramagnétique à haute température et la région basse température où les spins sont gelés dans une configuration quasi-aléatoire. Nous avons constaté que la position du pic dépend de la fréquence de mesure; lorsque la fréquence augmente, le maximum de la courbe χ'' se déplace vers des températures plus élevées (voir figure VI.9). Cette dépendance de la température de transition en fonction de la fréquence n'est pas observée dans les systèmes ferromagnétiques ou antiferromagnétiques; c'est une autre caractéristique des systèmes de type verre de spin.

Nous avons constaté que le déplacement (sans dimension) en fréquence du maximum avec la température, défini comme $\Delta T_g / T_g \log \Delta f$ (où T_g est la température de gel dépendante de la fréquence), est d'environ 0.015 pour les deux oxydes. La faible valeur de ce déplacement est cohérente avec un comportement de type verre de spin [Mydosh 1993].

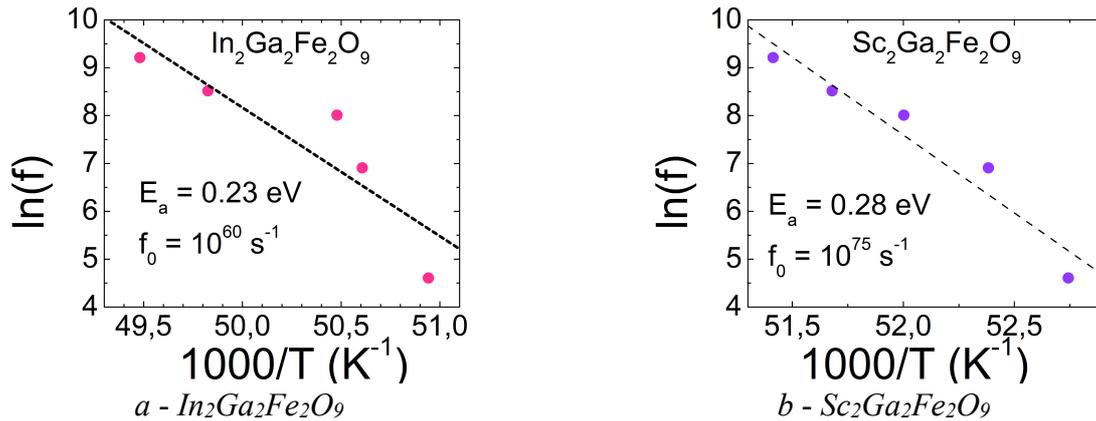


Figure VI.10. Evolution de la fréquence de mesure avec l'inverse de la position du pic en température (extraite à partir des courbes symbolisant la composante imaginaire de la susceptibilité dynamique en fonction de la température) pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). La droite pointillée représente le résultat de l'ajustement des données avec l'équation d'Arrhenius.

Bien que le déplacement en fréquence du pic puisse être modélisé de manière approximative en utilisant l'équation d'Arrhenius (voir figure VI.10), $f=f_0\exp(-E_A/k_B T)$ (appropriée pour les systèmes dilués sans interaction), les valeurs du facteur de fréquence obtenues avec ce type d'ajustement sont «énormes», et n'ont donc aucune signification physique : $10^{60} s^{-1}$ pour le composé contenant de l'indium et $10^{75} s^{-1}$ pour le composé avec du scandium.

L'extraction d'une valeur très grande pour le facteur de fréquence à partir de la loi d'Arrhenius est typiquement obtenue dans le cas de l'ajustement du phénomène de relaxation dans les systèmes avec de fortes interactions [Deac 2001]. Les résultats obtenus à partir des mesures de susceptibilité dynamique prouvent l'existence de corrélations fortes dans l'état de type verre de spin qui se développe à une température d'environ 19 K pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

VI.3.2. Mesures de la chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées par Gavin Lawes à Wayne State University (Detroit, Etats Unis), au sein de l'équipe du Département de Physique et Astronomie, en utilisant un magnétomètre PPMS-5T (Quantum's Design Physical Property Measurement System). La chaleur spécifique a été mesurée dans un domaine de température allant de 2 K jusqu'à 35 K. La masse d'échantillons utilisée était d'environ 50-60 mg.

Les courbes de la variation thermique de la chaleur spécifique montrent une évolution linéaire de la chaleur spécifique à des températures supérieures à 19 K. De plus, nous n'observons

aucun pic ou singularité dans les courbes C vs. T au voisinage de la température de gel T_g (voir figure VI.11). L'absence d'un pic distinct à $T \sim T_g$ exclut l'existence d'une transition magnétique entre un état désordonné paramagnétique et un état ordonné magnétique, en accord avec les résultats de la diffraction des neutrons à basse température (voir chapitre VI, section VI.2.4).

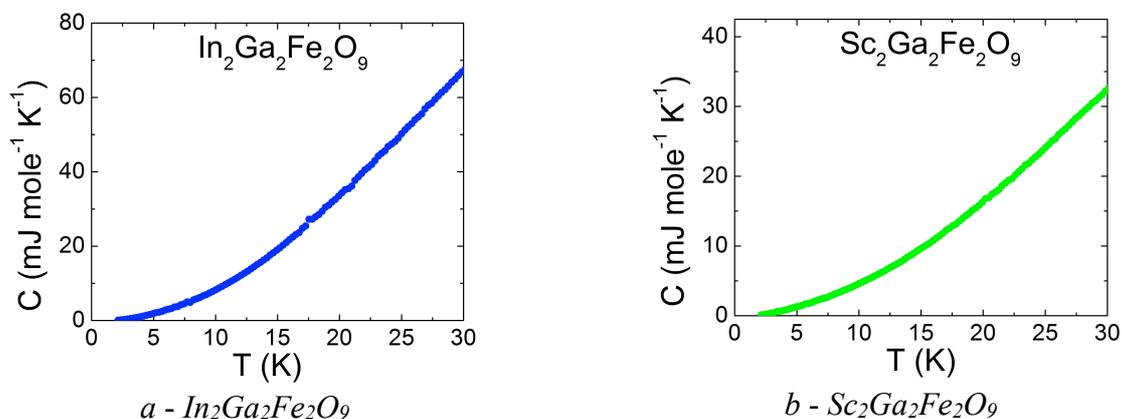


Figure VI.11. Chaleur spécifique en fonction de la température pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Les résultats obtenus pour les mesures de chaleur spécifique concordent avec les mesures précédentes réalisées sur d'autres systèmes de type verre de spin [Binder 1986]. De toute évidence, dans les verres de spin, aucune anomalie n'est observée à la température de transition T_g . Cependant, ce constat est intrigant, car la théorie du champ moyen prédit un pic («cusp») dans les courbes de chaleur spécifique, similaire à ce qui est observé pour les courbes de susceptibilité dynamique.

La figure VI.12 montre la variation du rapport C/T^2 en fonction de la température, ainsi que l'ajustement de ces données avec une équation linéaire ($y=ax+b$).

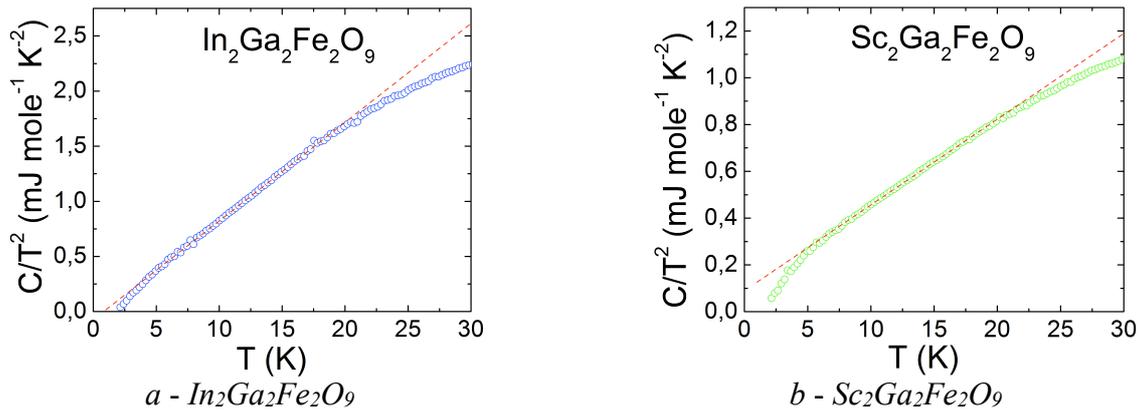


Figure VI.12. Variation du rapport C/T en fonction de la température. La droite pointillée représente le résultat de l'ajustement des données.

Le modèle de Debye prévoit, à cause de la contribution des phonons, une dépendance en température de type T^3 de la chaleur spécifique à basse température [Debye 1912]. Cependant, nous avons observé plutôt une dépendance de type T^2 de la chaleur spécifique pour les composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$).

La dépendance de la chaleur spécifique à basse température avec le carré de la température est plutôt inhabituelle et est généralement associée à un caractère de basse dimensionnalité. Ce type de dépendance a été observé récemment dans le système verre de spin $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$ [Ito 2010] et a été attribué à un comportement du type verre de spin Ising idéal (on appelle caractère Ising, la faculté des moments magnétiques de s'orienter colinéairement selon deux modes possible, «up» ou «down»). Cette hypothèse peut donc également s'appliquer pour les composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$), afin d'expliquer la dépendance atypique de la chaleur spécifique à basse température. Une dépendance quadratique en température de la chaleur spécifique a été également constatée pour le verre de spin $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ [Ramirez 1990].

Dans le cas du composé contenant de l'indium, la valeur de la pente (0.075) obtenue par l'ajustement est deux fois plus grande que celle calculée pour l'échantillon avec du scandium (0.033). La proportion du fer sur le site S2 est plus grande pour le composé avec de l'indium, cela suggère que les ions de Fe^{3+} qui occupent ce site pourraient être à l'origine du comportement gel de spin de type Ising.

Afin d'étudier la possibilité d'induire un ordre ferromagnétique dans la phase fondamentale de gel de spin sous l'application d'un champ magnétique élevé [Tackett 2011], nous avons mesuré la chaleur spécifique dans un champ magnétique allant jusqu'à 7 Tesla et à une température égale à

4 K. Nous n'avons observé aucune indication d'une anomalie qui pourrait indiquer une transition vers un état ferromagnétique.

VI.3.3. Spectroscopie Mössbauer

Les expériences de spectroscopie Mössbauer ont été effectuées au sein du Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA-Saclay, par Pierre Bonville. Une série de spectres Mössbauer sur l'isotope ^{57}Fe ont été enregistrés dans l'échantillon $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ à basse température. Les mesures ont été effectuées dans un domaine de température allant de 4.2 K jusqu'à 50 K (dans un cryostat à bain d'hélium).

A 50 K, au-dessus de la température de gel T_g , le spectre comporte deux composantes de proportions inégales (voir figure VI.13), correspondant à des cations de Fe^{3+} . Les deux composantes peuvent indiquer que l'ion de Fe^{3+} se trouve dans des environnements différents au sein de $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$.

L'existence de deux «doublets» quadrupolaires de Fe^{3+} suggèrent qu'à 50 K, le système se trouve dans une phase paramagnétique désordonnée (ou dans une phase magnétique ordonnée, que ce soit un ordre magnétique à courte ou à longue portée), dans laquelle les moments de Fe^{3+} fluctuent avec une fréquence plus élevée que la fréquence de Larmor hyperfine associée à ^{57}Fe (100 MHz).

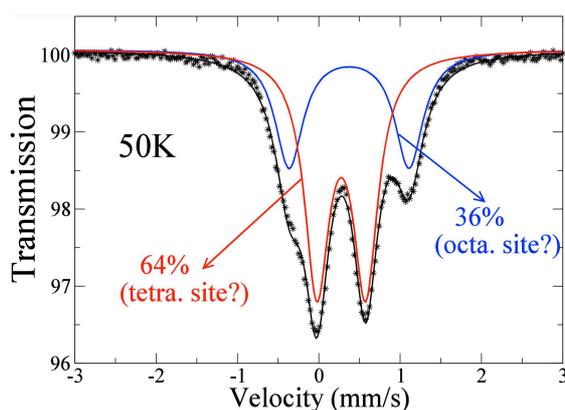


Figure VI.13. Spectre Mössbauer à 50 K sur ^{57}Fe dans $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$. Les courbes d'ajustement sont représentées en couleurs par une ligne continue.

Afin de résoudre ces spectres, nous avons considéré dans un premier temps la superposition de deux sous-spectres (les courbes d'ajustement sont symbolisées en bleu et rouge sur la figure VI. 13). Les déplacements isomériques (DI) et les écarts quadrupolaires (QS) obtenus pour les deux

sous-spectres correspondant à des sites cristallographiques différents du fer sont donnés dans le tableau VI.5.

Couleur du sous-spectre correspondant	Proportion en intensité relative (%)	DI (mm/s)	QS (mm/s)
Bleu	36	0.48	1.47
Rouge	64	0.39	0.60

Tableau VI.5. Les paramètres hyperfins obtenus en ajustant le spectre Mössbauer à 50 K avec deux sous-spectres de type «doublet», correspondant à des sites cristallographiques du fer différents.

Nous observons que les valeurs du déplacement isomérique (qui correspondent à l'énergie du centre de gravité du sous-spectre) et les écarts quadrupolaires sont nettement distincts. Cela prouve l'existence d'environnements différents pour chaque site du fer. Afin de déterminer le type d'environnement correspondant à chaque sous-spectre de fer dans les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$), nous avons tenté, dans un premier temps, d'appliquer la phénoménologie qui est généralement adoptée pour les composés de type spinelle. Dans ce cas les valeurs du déplacement isomérique suggèrent que le sous-spectre «bleu» (minoritaire en proportion) pourrait correspondre à un site octaédrique et le sous-spectre «rouge» (majoritaire) à un site tétraédrique. Nous pensons cependant qu'il n'est pas judicieux d'appliquer ce genre de phénoménologie pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).

Dans une deuxième tentative, nous nous sommes rapportés aux études publiées dans la littérature [Nodari 1988], [Menil 1985]. Nous avons ainsi remarqué que les valeurs du déplacement isomérique sont cohérentes avec les valeurs généralement admises pour les coordinences pentaédrique et octaédrique (0.3-0.4 mm/s). En tenant compte des résultats de la structure cristallographique, cette deuxième approche semble être plus plausible que l'analogie avec des composés de type spinelle et nous concluons alors que dans les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$), le fer se trouve bien au centre d'environnements octaédrique et pentaédrique.

Les caractéristiques structurales établies par diffraction des neutrons indiquent l'existence de trois sites distincts pour le Fe^{3+} , et non deux (voir chapitre VI, section VI.2.4). Nous avons donc essayé d'ajuster le spectre à 50 K du composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$ par superposition de trois sous-spectres. Ce type d'ajustement est aussi bon que celui où le fer occupe deux sites de coordinence différente. Dans ce cas, les environnements distincts obtenus pour le fer sont les suivants : un site octaédrique

(dans une proportion égale à 40%) et deux autres sites pentaédriques (chacun ayant une contribution de 30%). On obtient des valeurs très proches pour les paramètres hyperfins des deux sites pentaédriques.

En conclusion, le spectre à 50 K du composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$ peut être ajusté en utilisant soit deux, soit trois sous-spectres. Cela prouve qu'il existe au moins deux sites distincts pour le Fe^{3+} , dans la maille de $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc).

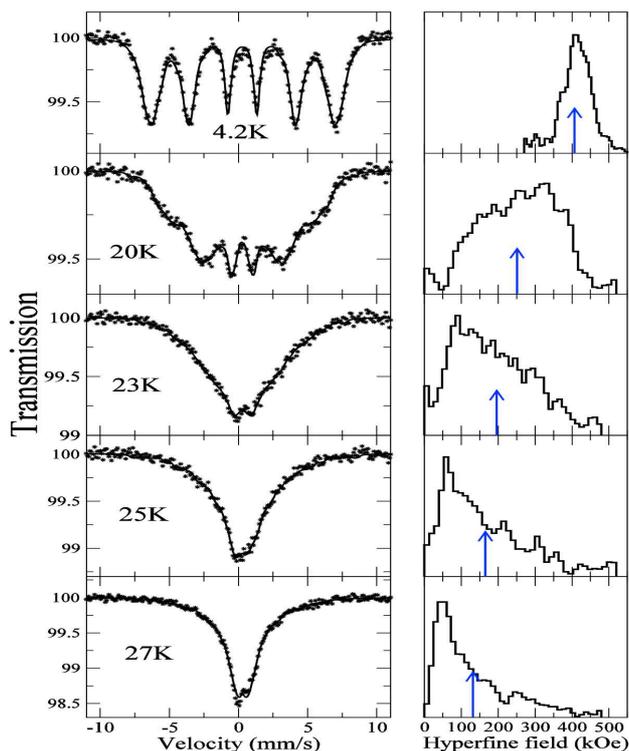


Figure VI.14. Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe dans $In_2Ga_2Fe_2O_9$ entre 4.2K et 27K, ajustés par un histogramme de champs hyperfins (ligne continue). L'histogramme associé est représenté dans la partie droite. La flèche bleue marque la valeur moyenne du champ hyperfin.

En refroidissant, l'allure des spectres change très peu jusqu'à 27-28 K (voir figure VI.14). En-dessous de cette température, nous observons un élargissement progressif avec la descente en température, dans le domaine de température allant de 27 K jusqu'à 20 K.

Les spectres entre 27 K et 4.2 K sont caractéristiques d'une distribution de champs hyperfins, dont la largeur décroît et dont le centre se déplace vers une valeur limite lorsque le système est refroidi (la partie droite de la figure VI.14). Malgré l'existence d'au moins deux sites cristallographiques pour le Fe^{3+} , les spectres Mössbauer enregistrés entre 27 K et 4.2 K ont été ajustés avec un seul histogramme de champ hyperfin. Lorsque la température descend nettement en-dessous de la température de gel T_g , le spectre s'étale et on observe un sextet magnétique.

Les raies du spectre à 4.2 K du composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$ sont relativement fines, l'histogramme de champ hyperfin utilisé pour ajuster ce spectre est donc étroit. L'histogramme à 4.2 K est centré sur 400 kOe, valeur comparable (mais légèrement inférieure) à la valeur typique pour un champ hyperfin saturé de Fe^{3+} (la valeur théorique étant de 450-500 kOe). Le champ hyperfin est proportionnel au moment de Fe^{3+} , la valeur légèrement inférieure pourrait indiquer une distribution des moments magnétiques de Fe^{3+} , fortement corrélée avec le désordre structural. Lorsque la température augmente, l'histogramme de champ hyperfin s'élargit et la valeur moyenne du champ hyperfin décroît. A environ 27 K, on ne distingue plus de composante hyperfine magnétique, ce qui est interprété comme une transition vers la phase paramagnétique.

Il est important de remarquer qu'il est difficile d'établir avec exactitude la température de gel, à cause de l'existence d'un effet d'hystérèse, qui dépend fortement de l'histoire magnétique et du temps. Par exemple, lorsqu'on enregistre des spectres en refroidissant à partir de 30 K, le spectre à 26 K est caractéristique d'un état paramagnétique, même si le système est refroidi jusqu'à 20 K avant de remonter à 26 K. Ce genre de phénomène est typique pour les systèmes verre de spin.

La variation thermique du champ hyperfin moyen est symbolisée dans la figure VI.15. La comparaison avec la loi de champ moyen calculée pour $S=5/2$ permet de déduire une température de gel d'environ 28 K, associée à une fréquence caractéristique de mesure égale à 10^8 Hz ($T_g(100 \text{ MHz})=28 \text{ K}$).

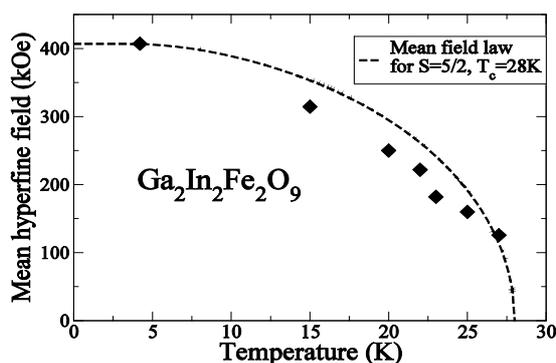


Figure VI.15. Variation thermique du champ hyperfin magnétique moyen dans $In_2Ga_2Fe_2O_9$ en comparaison avec la loi de champ moyen calculée pour $S=5/2$ et $T_c=28K$.

L'interprétation de l'élargissement des spectres Mössbauer en-dessous de la température de gel pour les verres de spin est incertaine, deux phénomènes pourraient être à l'origine de cet élargissement : une distribution statique des moments magnétiques de Fe^{3+} ou des fluctuations de ces moments, avec des fréquences autour de 10-100 MHz.

La valeur de la température paramagnétique de Curie $|\theta_p|$, qui vaut environ 375 K pour ce composé, donne une estimation du champ moléculaire (ou plutôt de l'écart d'échange associé). Pour des températures inférieures à 28 K, le moment de Fe^{3+} devrait être saturé et une distribution des moments magnétiques est donc à exclure. Quant aux fluctuations du champ hyperfin (dus à celle des moments), elles conduisent à un élargissement des raies lorsque la fréquence de fluctuation est comprise dans un domaine autour de 100 MHz (allant de 10 MHz jusqu'à 1 GHz). Cependant, les fluctuations des moments devraient conférer aux spectres une forme spéciale qu'on ne retrouve pas dans les spectres Mössbauer de la plupart des verres de spin.

L'interprétation des spectres Mössbauer en-dessous de la température de gel et au voisinage de T_g n'est pas clairement établie. Cependant, les mesures Mössbauer permettent de conclure sans équivoque à l'existence d'une transition de type verre de spin à 28 K, pour une fréquence caractéristique de 100 MHz.

VI.3.4. Diffusion inélastique des neutrons

La dynamique des systèmes verre de spin est tout à fait particulière et son étude se révèle cruciale pour la compréhension de la phase à basse température et des phénomènes qui conduisent aux gels des spins. Les premières études de diffusion inélastique des neutrons dans les verres de spin ont montré l'importance de cette technique pour l'analyse d'un éventuel ordre magnétique à courte portée et du phénomène de relaxation dynamique des spins [Scheuer 1977], [Scheuer 1979], [Murani 1978a], [Murani 1978b]. L'analyse des spectres d'excitations magnétiques montre généralement l'absence d'ondes de spin dans ces systèmes [Binder 1986].

Nous avons donc entrepris des expériences de diffusion inélastique des neutrons dans le système $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$). Les mesures ont été menées au Laboratoire Léon Brillouin, sur le spectromètre froid trois axes 4F2, sur l'échantillon $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$. Les mesures ont été faites à k_f constant ($k_f=1.55 \text{ \AA}$). L'échantillon, sous forme de poudre, est placé dans un cryostat refroidi par de l'hélium. Un filtre en béryllium refroidi avec de l'azote liquide a été également utilisé, afin d'éviter la contamination des harmoniques λ/n de la longueur d'onde principale.

Deux types de mesures ont été effectués sur le spectromètre 4F2. Une première séquence consiste à effectuer un scan en q_{\parallel} à énergie nulle et à plusieurs températures. Les données collectées sont assemblées après acquisition afin de reconstruire en fausses couleurs le diffus élastique en fonction de Q sur tout le domaine de températures allant de 10 K jusqu'à 150 K.

La figure VI.16-a présente l'évolution de l'intensité diffuse élastique dans $In_2Ga_2Fe_2O_9$ en fonction de la température et de Q . Sur la figure VI.16-b nous avons représenté la courbe différence obtenue par soustraction des données à 10 K et 150 K.

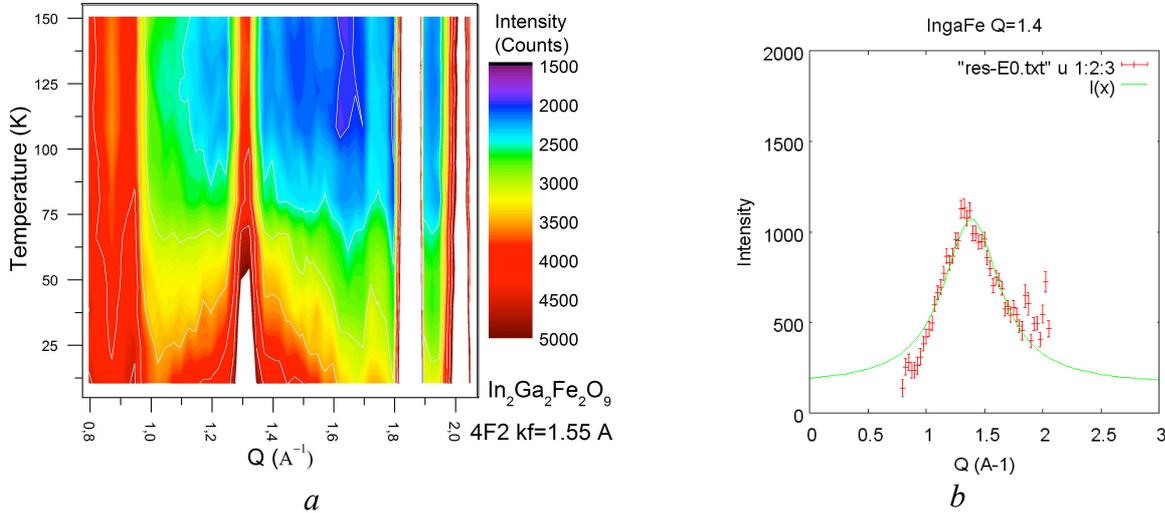


Figure VI.16-a. Carte en fausses couleurs présentant l'évolution du diffus en fonction de la température dans la direction $Q=(q_h 0 0)$, dans le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$.

Figure VI.16-b. Courbe différence obtenue par soustraction des données basse température et haute température et son ajustement.

Les spectres accumulés montrent une bosse diffuse nette de diffusion diffuse élastique et perdurant au-dessus de T_g (voir figure VI.16-a). Le signal de l'intensité diffusée prouve l'absence d'un ordre magnétique à longue portée en-dessous de T_g , puisque le diffus reflète le désordre magnétique existant au sein de ce système.

L'ajustement de la courbe obtenue par soustraction des données basse température et haute

température symbolisée sur la figure VI.16-b avec une équation de type $I(x) = a + \frac{b}{(x - x_0)^2 + (x_1)^2}$ nous a permis de constater que les corrélations entre les ions de Fe^{3+} sont fortes avec le premier voisin (la valeur de x_0 obtenue par ajustement est égale à 3.36 Å, en accord avec les résultats obtenus par affinement de la structure cristallographique : la distance entre les ions métalliques de 3.25 jusqu'à 3.60 Å et des angles de liaison cation-O-cation d'environ 120°). Ensuite les corrélations décroissent selon une l'expression de type $\frac{1}{x^2} \exp(-\frac{r}{x_1}) \cos(x_0 r)$.

Une deuxième série de mesures a été ensuite réalisée à Q constant, afin d'obtenir un profil de l'intensité diffuse en fonction de l'énergie, pour différentes températures. La figure VI.17 présente les résultats obtenus à $Q=1.4 \text{ \AA}^{-1}$ dans un domaine de température allant de 10 K à 150 K.

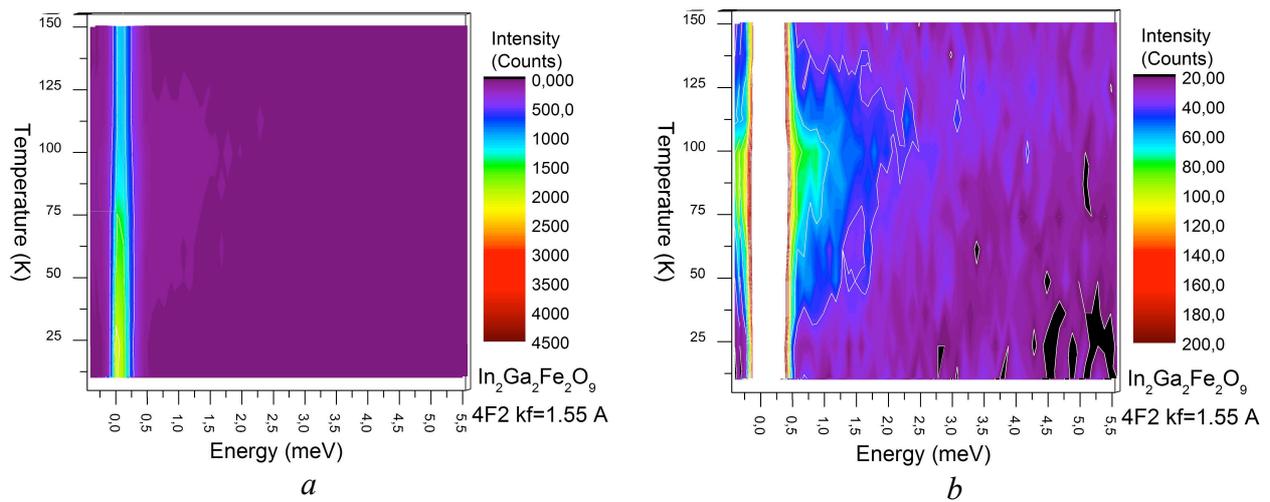


Figure VI.17. Cartes en fausses couleurs présentant l'évolution du diffus en fonction de l'énergie à $Q=(1.4\ 0\ 0)$, à des différentes échelles d'intensité (a et b), dans le composé $In_2Ga_2Fe_2O_9$.

Les spectres de diffusion inélastique mettent en évidence le signal élastique (en $E=0\ meV$) (figure VI.17-a) et un signal quasi-élastique au-dessus de la température de gel (figure VI.17-b). Nous avons représenté sur les figures VI.18-a et VI.18-b l'évolution énergétique des signaux élastique et quasi-élastique à 11 K et 75 K.

Nous avons ajusté le pic élastique par une distribution gaussienne et le pic quasi-élastique par une distribution lorentzienne. Nous avons ensuite tracé l'évolution de l'intensité des deux pics en fonction de la température. Par ajustement de ces courbes (voir figures VI.18-c et VI.18-d) nous avons calculé une température de gel T_g égale à 46 K.

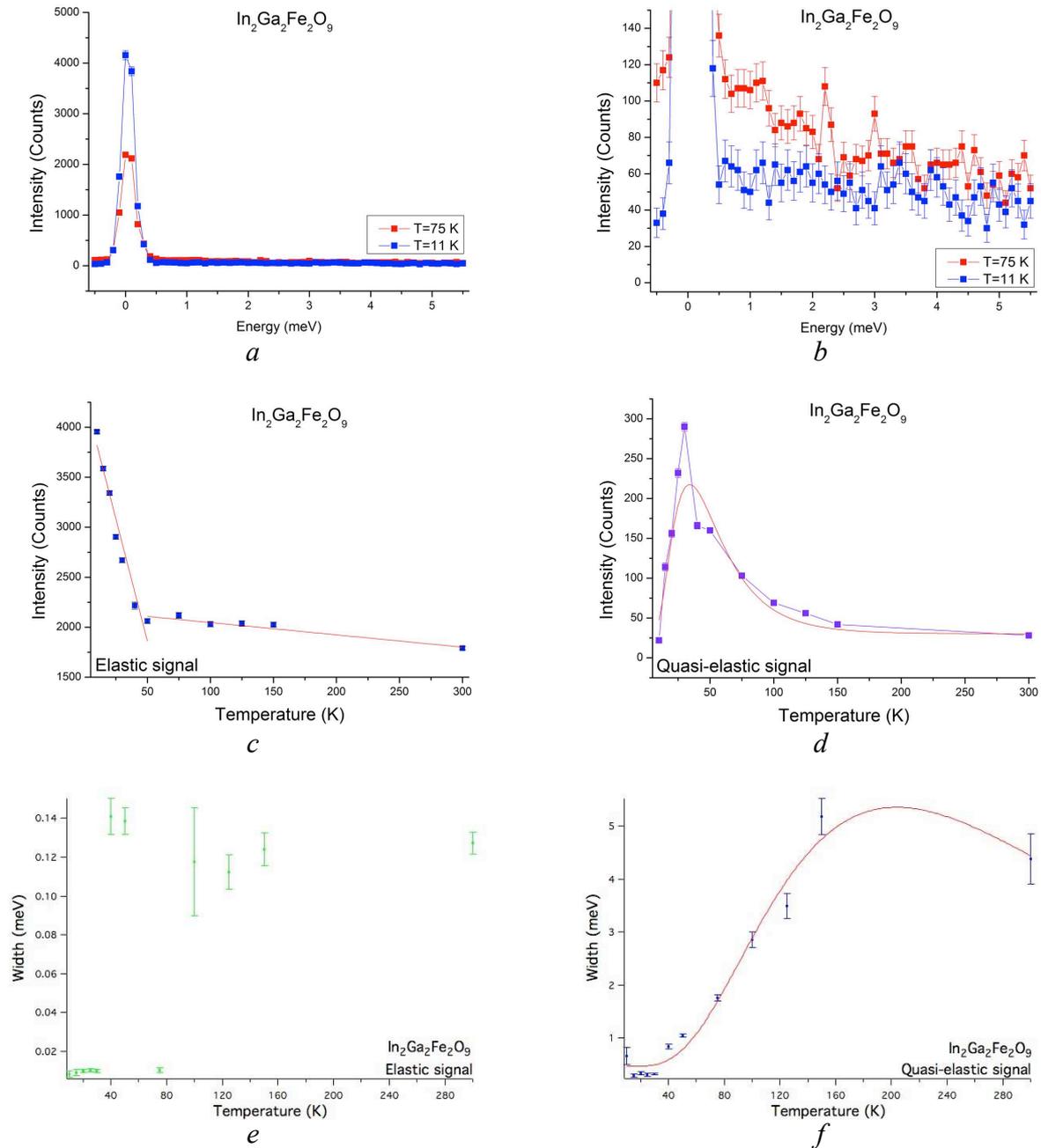


Figure VI.18. Evolution énergétique des signaux élastique et quasi-élastique (a et b). Evolution de l'intensité des pics élastique et quasi-élastique en fonction de la température et ajustements (c et d). Evolution de la largeur des pics élastique et quasi-élastique en fonction de la température (e et f). La largeur du pic quasi-élastique a été ajustée avec une fonction logarithmique (f).

Au-dessus de $T_g=46\text{K}$, le système est caractérisé par l'existence de corrélations dynamiques «rapides» entre les moments magnétiques. Lorsque la température diminue, la vitesse des fluctuations diminue en même temps que l'intensité du signal quasi-élastique baisse (voir figures VI.18-d et VI.18-f). Au-dessous de 46K, la contribution élastique gaussienne se met à augmenter tandis que la contribution quasi-élastique lorentzienne devient complètement absente. Cela traduit le gel des spins dans une configuration désordonnée, mais qui reste caractérisée par des corrélations

fortes entre les différents ions magnétiques. La température de gel est donc de l'ordre de 46K ; il lui correspond une fréquence de travail caractéristique pour la diffusion neutronique de l'ordre du GHz. L'ensemble de ces observations est typique d'un comportement de type verre de spin dans ce système.

VI.4. Conclusions

Nous avons synthétisé avec succès des échantillons monophasés de composition $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) (expériences de diffraction des rayons X et des neutrons), par réaction à l'état solide et par la méthode de flux.

Les expériences de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons à température ambiante nous ont permis de caractériser la structure cristallographique de ces composés. Par rapport au système étudié précédemment $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) cristallisent dans une structure cristallographique différente (groupe d'espace orthorhombique *Pba2*). En remplaçant totalement l'indium par le scandium, le composé obtenu présente la même structure cristallographique.

Les cations sont repartis entre quatre sites cristallographiques, avec un taux d'occupation corrélé à la taille des cations. Nous avons pu constater une occupation différente des sites cationiques au sein de nos échantillons par rapport aux résultats publiés précédemment dans la littérature. Une des particularités de ce système est l'existence de sites en coordinence 5 occupés par des ions Fe^{3+} .

Nous nous sommes intéressés au comportement à basse température de ces composés. Lors des expériences de diffraction neutronique réalisées sur les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc), les spectres enregistrés indiquent l'absence de raies d'origine magnétique, et donc d'un ordre à longue portée. Toutefois l'existence d'une diffusion diffuse suggérait un état magnétique fondamental de type verre, une possibilité que nous avons ensuite étudié.

Les spectres Raman enregistrés à température ambiante nous ont permis de démontrer les similitudes des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc) avec le système $GaFeO_3$. Nous avons retrouvé certains modes de vibration caractéristiques pour le matériau $GaFeO_3$ sur les spectres d'oxydes contenant de l'indium ou du scandium. Il est important aussi de noter l'apparition de modes supplémentaires de vibration associé à In/Sc, sur les spectres des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ (M=In, Sc).

Les mesures de la variation thermique de l'aimantation couplées avec les mesures de susceptibilité *ac* ont démontré un comportement de type verre de spin des composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$), en accord avec l'absence d'ordre magnétique à longue distance. La transition de l'état paramagnétique vers l'état de gel de spin s'achève à la température de gel $T_g=19$ K. Les courbes M vs. H montrent l'ouverture d'un cycle d'hystérésis pour des températures inférieures à T_g . En revanche, l'aimantation à saturation n'est atteinte pour aucune température.

La chaleur spécifique à basse température révèle une dépendance quadratique en fonction de la température; cette caractéristique est en bon accord avec le comportement vitreux observé pour ces matériaux.

Les spectres Mössbauer sur ^{57}Fe dans $In_2Ga_2Fe_2O_9$ sont typiques des verres de spin, avec une température de gel T_g (bien inférieure à $|\theta_p|$), qui vaut 28 K pour une fréquence caractéristique de 100 MHz. Au-dessus de T_g , le spectre est de type paramagnétique, avec deux sous-spectres clairement résolus qui correspondent soit à deux, soit à trois sites de coordinence différente de Fe^{3+} .

Les mesures de diffusion des neutrons ont montré l'existence d'une diffusion diffuse, qui est typique des systèmes désordonnés. L'analyse des données de diffusion inélastique des neutrons indique que les fluctuations dynamiques des spins à haute température deviennent statiques (se «gèlent») en-dessous de la T_g . Cela prouve l'existence d'un état de spins gelé en-dessous de 46 K.

La température de transition T_g étant dépendante de la fréquence de travail, les écarts observés entre les différentes températures de gel obtenues à partir des diverses techniques expérimentales (mesures de susceptibilité statique et dynamique $T_g=19$ K, spectroscopie Mössbauer $T_g=28$ K, diffusion inélastique des neutrons $T_g=46$ K) s'expliquent par l'utilisation d'une fréquence de travail différente (de l'ordre 1 kHz= 10^3 Hz, 1 MHz= 10^6 Hz et 1 GHz= 10^9 Hz).

Les résultats obtenus par différentes techniques confirment un comportement de type verre de spin de ce système, en attirant l'attention sur l'importance du désordre interne des sites dans la détermination des propriétés de l'état magnétique fondamental. Le désordre de substitution existant au sein du système $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) suffit pour écarter la possibilité de la mise en place d'ordre magnétique à longue portée.

Les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) possèdent toutes les caractéristiques des verres de spin. Cette propriété est liée à un désordre magnétique dû au phénomène de dilution du réseau magnétique par des cations non-magnétiques et de la frustration qui en résulte.

Références bibliographiques du chapitre

- [Alonso 2000] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, *Physical Review B* **61**, 1756 (2000).
- [Binder 1986] K. Binder, A. P. Young, *Reviews of Modern Physics* **58**, 801 (1986).
- [Bonville 2006] P. Bonville, V. Dupuis, E. Vincent, P. E. Lippens, A. S. Wills, *Hyperfine Interactions* **168**, 1085 (2006).
- [Chatterjee 2002] S. Chatterjee, A. K. Nigam, *Physical Review B* **66**, 104403 (2002).
- [De Toro 1999] J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez Puche, A. Gómez-Herrero, L. C. Otero-Díaz, *Physical Review B* **60**, 12918 (1999).
- [Debye 1912] Peter Debye, *Annalen der Physik* **39**, 789 (1912).
- [Deac 2001] I. G. Deac, J. F. Mitchell, P. Schiffer, *Physical Review B* **63**, 172408 (2001).
- [Donohue 1964] Jerry Donohue, Aimery Caron, *Acta Crystallographica* **17**, 663 (1964).
- [Du Trémolet De Lacheisserie 1999] Etienne Du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I - Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 263 (1999).
- [Giaquinta 1994] Daniel M. Giaquinta, William M. Davis, Hans-Conrad zur Loye, *Acta Crystallographica C* **50**, 5 (1994).
- [Ito 2010] M. Ito, T. Hisamatsu, T. Rokkaku, I. Shigeta, H. Manaka, N. Terada, M. Hiroi, *Physical Review B* **82**, 024406 (2010).
- [Menil 1985] Francis Menil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **46**, 763 (1985).
- [Mukherjee 2011a] Somdutta Mukherjee, Vishal Ranjan, Rajeev Gupta, Ashish Garg, archive: 1107.3623v1 [cond-mat.mtrl-sci] (Submitted 2011).
- [Murani 1978a] A. P. Murani, A. Heidemann, *Physical Review Letters* **41**, 1402 (1978).
- [Murani 1978b] A. P. Murani, *Physical Review Letters* **41**, 1406 (1978).
- [Mydosh 1993] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, Londres, 1993.
- [Nagata 1979] S. Nagata, P. H. Keesom, H. R. Harrison, *Physical Review B* **19**, 1633 (1979).
- [Nodari 1985] I. Nodari, B. Malaman, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **20**, 687 (1985).
- [Nodari 1988] I. Nodari, A. Alebouyeh, J. F. Brice, R. Gérardin, O. Evrard, *Materials Research Bulletin* **23**, 1039 (1988).
- [Ramirez 1990] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, *Physical Review Letters* **64**, 2070 (1990).

- [Shannon 1969] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica B* **25**, 925 (1969).
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* **32**, 751 (1976).
- [Sharma 2010] Kavita Sharma, V Raghavendra Reddy, Deepti Kothari, Ajay Gupta, A Banerjee, V G Sathe, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 146005 (2010).
- [Scheuer 1977] H. Scheuer, M. Löwenhaupt, B. Suck, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **6**, 100 (1977).
- [Scheuer 1979] H. Scheuer, J. B. Suck, A. P. Murani, M. Löwenhaupt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **14**, 241 (1979).
- [Tackett 2011] R. Tackett, G. Lawes, R. Suryanarayan, M. Apostu, A. Revcolevschi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 156004 (2011).

Conclusion générale et perspectives

Au cours de notre travail nous avons synthétisé puis étudié les caractéristiques structurales et les propriétés physiques de matériaux $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10) ainsi que de quelques-uns de leurs dérivés substitués : GaFeO_3 dopé par de l'indium et les composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$). Ces travaux ont été menés principalement par la technique de diffusion des neutrons.

Dans un premier temps, des céramiques de composition GaFeO_3 dopé par In^{3+} ainsi que le composé $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) ont été synthétisés par réaction à l'état solide, tandis que des monocristaux de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10) ont été préparés par la méthode de la zone flottante. Bien que les échantillons polycristallins aient été obtenus sans difficulté, la croissance des échantillons monocristallins nous a posé beaucoup de problèmes avant que nous ne parvenions à déterminer les conditions optimales de leur synthèse. La plupart des cristaux élaborés se sont avérés être de bonne qualité monocristalline.

Les échantillons synthétisés ont été soumis, par la suite, à une série de mesures destinées à analyser leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés physiques ainsi que leur dynamique de spin. Les principaux résultats acquis lors de cette étude sont les suivants :

- Pour les céramiques et les monocristaux purs de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, nous avons déterminé le taux de désordre «Ga/Fe». Tous les échantillons étudiés présentent un degré de désordre interne assez élevé, puisque jusqu'à 25% de la quantité totale de fer peut se trouver sur l'un des sites natifs du gallium (Ga_2). Une préférence des ions Fe^{3+} pour le site octaédrique du gallium, au détriment du site tétraédrique, a également été constatée.
- Quelles que soient les conditions de synthèse des monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (élaborés par croissance cristalline au four à images) le taux d'occupation Ga/Fe est invariable.
- Tandis que pour les échantillons monocristallins de composition $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.90, 1.00$ et 1.10) les positions atomiques et les paramètres Debye-Waller restent identiques, quelle que soit la teneur en fer, les paramètres cristallins et le taux d'occupation des sites cationiques varient de manière linéaire avec l'augmentation de x (concentration Ga/Fe).
- Les céramiques de GaFeO_3 faiblement dopées en indium cristallisent avec la même structure que les composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ purs et une dépendance linéaire des paramètres de maille avec la concentration en dopant est observée. Cependant, la dilution par de l'indium complique l'analyse des facteurs d'occupation des sites cationiques ; les affinements de la structure cristalline ont du mal à converger si le taux d'indium n'est pas fixé.
- Les composés $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Sc}$) cristallisent dans une structure cristallographique différente de celle de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Comme pour les matériaux $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, les composés

$M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont une structure désordonnée, avec trois cations repartis entre quatre sites.

- En-dessous d'une température T_N caractéristique des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ purs ou dopés en indium, les spins des ions Fe^{3+} s'alignent, formant une structure ferrimagnétique colinéaire. Il faut noter que la température de transition entre la phase paramagnétique et la phase magnétique ordonnée varie de manière linéaire avec la teneur en fer et avec la teneur en dopant.
- L'absence d'un ordre magnétique à longue portée pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) suggère la possibilité de l'existence d'un état magnétique fondamental de type verre de spin. Cette hypothèse a été confirmée par plusieurs mesures caractéristiques qui ont mis en évidence l'existence d'une transition état paramagnétique-état gel de spin à T_g .
- Les spectres Mössbauer des composés $GaFeO_3$ et $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$) ont confirmé la mise en place d'un ordre magnétique à longue portée dans le cas de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, et l'existence d'un état de type gel de spin, pour $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$).
- L'étude des spectres d'excitations magnétiques a permis de mettre en évidence, au sein de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$, en-dessous de la température de transition magnétique, une dynamique de spin particulière corrélée avec le désordre structural, et comprenant deux composantes : une diffusion diffuse et des excitations magnétiques de type onde de spin, associées à l'ordre magnétique à longue distance. Cependant, ces excitations sont anormales, n'étant bien définies qu'au voisinage des centres de zone de Brillouin. Ce genre de phénomène est typique des systèmes désordonnés. De plus, la dynamique du signal de diffusion diffuse révèle l'existence d'une composante de type verre de spin en-dessous de la température de transition magnétique dans ce système.
- Un signal diffus apparaît également pour les composés $M_2Ga_2Fe_2O_9$ ($M=In, Sc$). L'absence d'ordre à longue distance est interprétée comme résultant d'un effet de dilution du réseau magnétique par des impuretés non-magnétiques plus importante dans le cas du système $M_2Ga_2Fe_2O_9$ que dans le cas de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.
- Du point de vue de la dynamique de spin, l'existence de corrélations dynamiques rapides au-dessus de la température de transition magnétique (T_N ou T_g) a été établie pour les deux systèmes. La dynamique ralentit au passage de la transition et ces corrélations deviennent statiques en-dessous de T_N (T_g). Pour le système $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ une structuration de la diffusion diffuse est observée autour du pic de Bragg magnétique le plus intense; celle-ci est probablement due à l'existence de plans où les spins restent corrélés sur des distances

plus significatives, sans qu'une impureté non-magnétique affecte les couplages entre les ions magnétiques. Dans le cas de $M_2Ga_2Fe_2O_9$, on ne sait pas si les mêmes propriétés existent faute d'expériences menées sur monocristal.

Les perspectives que l'on peut envisager pour la suite de ce travail sont les suivantes :

- La problématique de l'existence des raies interdites pour les monocristaux impose la réalisation d'études approfondies par rayonnement synchrotron, afin de résoudre la structure cristallographique.
- Les mesures diélectriques réalisées sur les monocristaux de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ n'ont pas révélé la mise en place d'un ordre ferroélectrique. Cependant, il serait intéressant de continuer cette analyse par une étude plus approfondie des propriétés électriques et magnétoélectriques de ce système.
- Les études réalisées sur les échantillons polycristallins de $GaFeO_3$ dopés avec de l'indium ont mis en évidence une forte diminution de la température de transition magnétique lorsque la maille s'enrichit en impuretés non-magnétiques (ions In^{3+}). Une étude des propriétés électriques et magnétoélectriques de ces composés s'impose afin d'achever ce travail.
- Les spectres des excitations magnétiques des composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ont révélé l'apparition d'un signal de diffusion diffuse et des ondes de spin inhabituelles. Cependant, à présent, nous ne savons pas comment modéliser mathématiquement ces signaux et des études plus approfondies dans ce sens sont nécessaires afin de trouver un modèle qui pourrait reproduire la dynamique de spin caractéristique de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.
- La coexistence des ordres (ferri)magnétique et (ferro)électrique étant autorisée par le groupe de symétrie dans lequel les composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ cristallisent, il serait intéressant d'envisager l'élaboration de dérivés substitués présentant des propriétés magnétoélectriques à une température proche de l'ambiante. Les résultats déjà obtenus par M. Bakr Mohamed *et al.* [Mohamed 2010], [Mohamed 2011a], [Mohamed 2011b], [Mohamed 2011c] ont permis d'imaginer une étude portant sur le dopage de ce matériau par le manganèse. Malgré la difficulté de faire croître un cristal de $GaFeO_3$ dopé Mn^{3+} , due à la volatilisation du manganèse, un premier essai nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un pic au voisinage de la température de transition magnétique sur les courbes de variation thermique de la constante diélectrique. Ce genre de comportement a

été attribué par Z. H. Sun *et al.* [Sun 2006] et V. B. Naik *et al.* [Naik 2009] à l'existence d'un couplage magnétoélectrique au sein de GaFeO₃.

Références bibliographiques de la conclusion générale et perspectives

- [Mohamed 2010] M. Bakr Mohamed, H. Wang, H. Fuess, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 455409 (2010).
- [Mohamed 2011a] M. Bakr Mohamed, H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2090 (2011).
- [Mohamed 2011b] M. Bakr Mohamed, A. Senyshyn, H. Fuess, *Zeitschrift für Kristallographie Proceedings* **1**, 417 (2011).
- [Mohamed 2011c] Mohamed Bakr Mahmoud Mohamed, *Thèse de doctorat de l'Université Technique de Darmstadt* (2011).
- [Naik 2009] V. B. Naik, R. Mahendiran, *Journal of Applied Physics* **106**, 123910 (2009).
- [Sun 2006] Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai, L. Z. Cao, Y. L. Zhou, K. J. Jin, Z. H. Chen, G. Z. Yang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 2481 (2006).

Annexes

Sommaire

A.1. Synthèse des échantillons monocristallins par la méthode de fusion de zone	II
A.2. Synthèse des cristaux par la méthode de la croissance cristalline en solvant («flux»)	V
A.3. Affinement par la méthode des moindres carrés	VII
A.4. Facteur de diffusion atomique	IX
Références bibliographiques des annexes	XI

A.1. Synthèse des échantillons monocristallins par la méthode de fusion de zone

La méthode de fusion de zone est un procédé de croissance cristalline non contaminant qui permet d'obtenir des monocristaux de grande qualité cristalline et de taille centimétrique. Dérivée de la méthode Bridgman, la fusion de zone (verticale ou horizontale) est surtout considérée comme une méthode de purification des matériaux; cependant, elle est peut être employée pour la croissance de monocristaux.

La méthode de la zone flottante (fusion de zone ou zone fondue) consiste à déplacer verticalement, le long d'un barreau polycristallin, une zone fondue étroite, tout en contrôlant la solidification du matériau résultant, de façon à le rendre et à le maintenir monocristallin (principe décrit par la figure A.1) [Koochpayeh 2006].

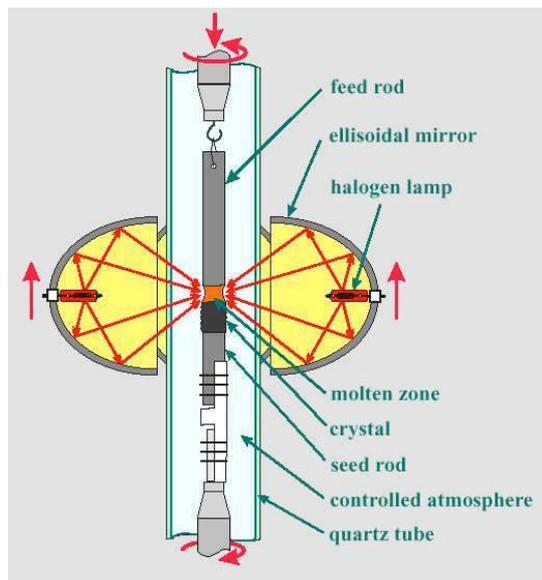


Figure A.1. Méthode de la zone flottante.

La croissance de cristaux avec la technique de croissance cristalline par fusion de zone nécessite un germe, cristal monocristallin de 0,5 cm environ, sur lequel le cristal va «pousser», et un barreau d'alimentation, céramique cylindrique d'environ 6 cm. Le germe et le barreau sont placés dans le four à image, le long d'un axe verticale : le barreau d'alimentation étant au dessus du germe. Le four possède quatre miroirs ellipsoïdaux placés en croix; l'axe formé par le germe et le barreau se trouve au centre de ces quatre miroirs. Les échantillons sont portés jusqu'à la température de fusion grâce à quatre lampes d'une puissance de 1000 W qui sont placées aux foyers objet des quatre miroirs. Lorsque les lampes chauffent, l'intensité lumineuse est focalisée au foyer image,

commun aux quatre miroirs, c'est-à-dire au centre de la croix des quatre miroirs ellipsoïdaux. Le schéma de principe de cet appareillage est représenté sur la figure A.2.

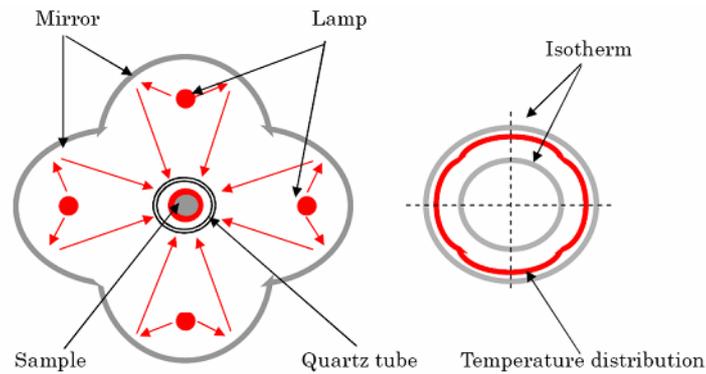


Figure A.2. Schéma de principe du four à images à quatre ellipsoïdes symétriques et son profil de température.

Les extrémités du germe et du barreau d'alimentation sont séparées d'un centimètre environ avant d'amorcer la croissance et vont être portées à une température proche de la température de fusion du matériau. Quand la puissance des lampes permet d'atteindre la température de fusion du composé, le barreau commence à fondre et à l'extrémité du barreau d'alimentation est observée une région liquide. Le rapprochement de cette région avec l'extrémité du germe conduit à la formation d'une zone liquide qui se maintient grâce à sa tension superficielle, comme on peut le voir sur la figure A.3. Le chauffage n'étant pas totalement isotrope, le barreau et le germe sont soumis à des mouvements de rotation opposés. Ceci permet d'obtenir une meilleure homogénéisation de la zone liquide.

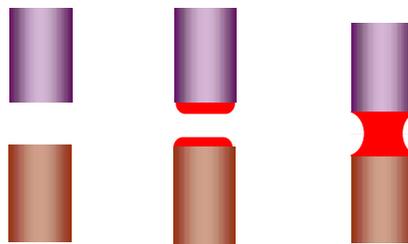


Figure A.3. Schéma de l'obtention de la zone liquide dans le four à images.

L'ensemble est déplacé verticalement de haut en bas, ce qui correspond effectivement à un déplacement de la zone fondue le long du barreau fritté polycristallin supérieur. Le cristal «pousse»

car la zone liquide se déplace, le long de l'axe germe-barreau d'alimentation, du bas du germe vers le haut du barreau. L'axe composé du barreau et du germe reste fixe, mais, en revanche, les miroirs se déplacent vers le haut du barreau. Le déplacement de la zone fondue le long du barreau d'alimentation s'effectue à l'aide d'un système de translation verticale permettant de travailler avec des vitesses d'élaboration différentes.

Les croissances sont effectuées à l'intérieur d'un tube de quartz afin d'éviter toute projection susceptible d'endommager les miroirs et les lampes. Ce tube permet également de travailler sous atmosphère contrôlée et éventuellement sous pression (jusqu'à 10 bars). Les miroirs sont refroidis par circulation d'eau et avec l'aide de ventilateurs.

Lors de la croissance, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres :

- La vitesse de rotation du germe et du barreau, pour jouer sur l'homogénéité de la zone liquide;
- La vitesse de croissance du cristal;
- L'apport du barreau (faire fondre plus ou moins le barreau pour élargir ou réduire la zone liquide, et donc, le cristal);
- La pression de l'atmosphère du gaz, sous laquelle on travaille pendant la croissance.

A.2. Synthèse des cristaux par la méthode de la croissance cristalline en solvant («flux»)

La méthode de croissance en solvant fait partie des techniques de croissance cristalline à croissance lente, de même que la croissance en solution aqueuse et la croissance hydrothermale. Cette méthode est souvent employée pour la croissance de matériaux fondant à très haute température.

Le principe de cette technique est le suivant : le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel ou un oxyde (solvant ou souvent appelé «flux») et l'ensemble soluté-solvant est placé dans un creuset de platine (ou autre métal non-réactif comme le tantale ou le niobium) fermé. Le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide et puis refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

Le «flux» représente un matériau capable de réduire la température de fusion (le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté) ou de dissoudre les oxydes, comme dans le procédé de soudage. Les «flux» les plus couramment utilisés, qui donnent souvent des cristaux de taille élevée et de bonne qualité cristalline, sont : PbO/PbF₂ (obtention de cristaux de Y₃Fe₅O₁₂, Al₂O₃, MgAl₂O₄), BaO/B₂O₃ (exemple : Y₃Al₅O₁₂, RFeO₃), Li₂O/V₂O₅, K₂Mo₂O₇ (exemple : ZrSiO₄, DyKMo₂O₈), NaCl, KF (exemple : CaWO₄, BaTiO₃).

Le choix du «flux» repose sur les propriétés chimiques et/ou physiques de celui-ci. Il faut noter qu'un solvant approprié devrait avoir une température de fusion basse, une viscosité faible et être faiblement volatil. La difficulté principale de ce procédé est liée au choix du solvant, puisque celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec le soluté ou avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. Le solvant doit être choisi de telle manière qu'une séparation facile de cristaux soit possible après la fin de la croissance.

L'usage d'un solvant constitue le principal avantage de cette méthode, ainsi que son inconvénient majeur. L'avantage consiste dans son adaptabilité : on peut affirmer en toute confiance qu'il est possible de trouver un solvant pour n'importe quel matériau; ceci fait que la méthode de croissance en «flux» soit le plus souvent applicable parmi les techniques de croissance cristalline. L'inconvénient majeur de la croissance en «flux» est la contamination avec des impuretés qui peuvent être incorporées dans les cristaux élaborés (par exemple, des inclusions du solvant ou impuretés chimiques provenant de précurseurs ou du «flux»). Cependant cette méthode permet l'obtention de cristaux de faible taille et de bonne qualité cristalline, bien qu'il est difficile d'attendre une pureté élevée.

Dans une situation idéale on pourrait obtenir un petit nombre de cristaux mais de grande taille. Pour cela il faut que la cristallogénèse se produise facilement, à sursaturation faible, sur des germes déjà formés, alors que la nucléation de nouveaux cristaux devrait exiger une sursaturation plus élevée. La sursaturation est souvent obtenue par le refroidissement lent, l'évaporation du solvant ou le déplacement du gradient de température.

Lorsqu'on choisit un «flux», il faut prendre en compte l'ajout d'une faible quantité d'une substance «additif» qui influe le nombre de cristaux élaborés sans apporter des modifications considérables de la solubilité ou du diagramme de phase. Par exemple, D. Elwell et I. M. Coe [Elwell 1978] ont démontré que l'ajout de B_2O_3 dans un «flux» PbO/PbF_2 favorise la croissance cristalline par une nucléation supplémentaire.

Pour la méthode de croissance en solvant la température constitue le facteur essentiel qui influe la qualité de cristaux obtenus; il s'impose alors un bon contrôle de ce paramètre et les fours sont conçus de telle manière qu'il existe une variation de température très faible et pour permettre un refroidissement très lent du mélange. Le schéma du principe de la méthode de croissance en «flux» est symbolisé dans la figure A.4.

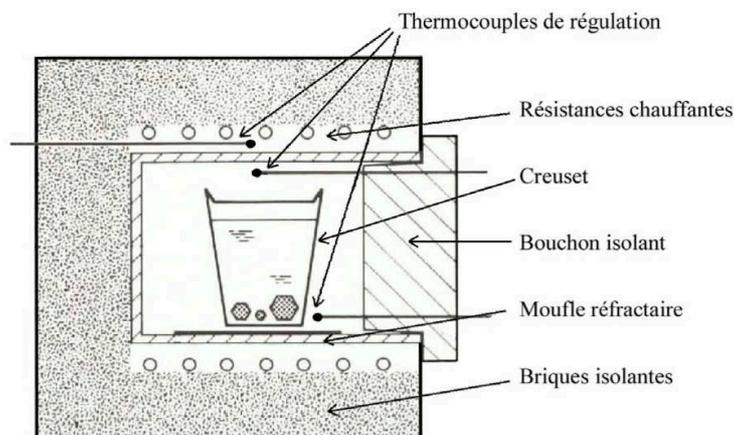


Figure A.4. Schéma du principe de la méthode de croissance en solvant («flux») [Ferrand 2003].

Les expériences ont montré qu'il est possible de croître de cristaux de grande taille et bonne qualité cristalline par la méthode de croissance en «flux» si on utilise un programme de température approprié et la bonne composition chimique de l'ensemble soluté-solvant [Elwell 1989].

A.3. Affinement par la méthode des moindres carrés

La méthode la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques est l'affinement Rietveld [Rietveld 1967], [Rietveld 1969]. La procédure d'affinement minimise, par la méthode des *moindres carrés* ou «*maximum de vraisemblance*», la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2$$

où $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ représente la pondération affectée à l'observable y_{obs_i} (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type.

Pour les affinements par moindres carrés, le poids statistique est égal à $\frac{1}{y_{obs_i}}$, alors que pour un affinement par «maximum de vraisemblance», il vaut $\frac{1}{y_{calc_i}}$.

y_{calc_i} est le nombre de coups calculés au pas i et défini par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} Lp_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T$$

où l = indice de sommation sur les différentes phases en présence,

k = indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ,

S_l = facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées,

m_{lk} = facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion,

Lp_{lk} = facteur de polarisation (et de Lorentz),

O_{lk} = facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle,

F_{lk} = facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique),

T = facteur d'absorption,

Ω_{ilk} = fonction de profil expérimental décrivant les pics.

La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques).

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité du traitement :

Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

Le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|}{\sum_i I_{obs_i}}$$

où I_{obs_i} est l'intensité intégrée observée de la $i^{\text{ème}}$ réflexion. Elle s'écrit :

$$I_{obs_i} = \sum_i I_{calc_i} \Omega_i k \frac{y_{obs_k} - y_{b_k}}{y_{calc_k} - y_{b_k}}$$

On utilise parfois le «R-structure facteur» défini par :

$$R_F = \frac{\sum_i |\sqrt{I_{obs_i}} - \sqrt{I_{calc_i}}|}{\sum_i \sqrt{I_{obs_i}}}$$

Le résidu lié aux fluctuations statiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou *g.o.f.* (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C}$$

avec $N - P + C$ = nombre de degré de liberté,

N = nombre d'observations indépendantes,

P = nombre de paramètres ajustés,

C = nombre de contraintes entre ces paramètres,

M = fonction à minimiser.

Les facteurs d'accord R basés sur les valeurs de $F_{C,hkl}$ et $F_{O,hkl}$ peuvent être calculés en utilisant les mêmes formules appliqués pour le «R-facteur» non pondéré :

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{O,hkl}| - |F_{C,hkl}|}{\sum_{hkl} |F_{O,hkl}|} \quad \text{ou basés sur } F^2, \quad R_{F^2} = \frac{\sum_{hkl} F_{O,hkl}^2 - F_{C,hkl}^2}{\sum_{hkl} F_{O,hkl}^2} \quad [\text{Toby 2006}].$$

A.4. Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique le pouvoir de diffusion d'une onde par un atome et il dépend de la nature des interactions existantes entre l'onde et l'atome diffusant.

Les rayons X sont diffusés par le nuage électronique de l'atome. Le facteur de diffusion atomique est dans ce cas égal à $f^0 =$ amplitude diffusée par l'atome/amplitude diffusée par un électron (exprimé en unités d'électrons classiques) [Schwarzenbach 1993]; du fait que la densité électronique d'un atome possède en première approximation une symétrie sphérique, l'intensité diffusée par un atome dépend, dans un premier temps, de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Deuxièmement, l'amplitude de la diffusion des rayons X augmente avec le numéro atomique Z et en conséquence, les rayons X ne permettent pas une bonne détection des éléments légers ou des éléments voisins dans le tableau périodique. Pour la diffraction des rayons X, les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la grande densité électronique (relative) au centre de l'atome (voir figure A.5).

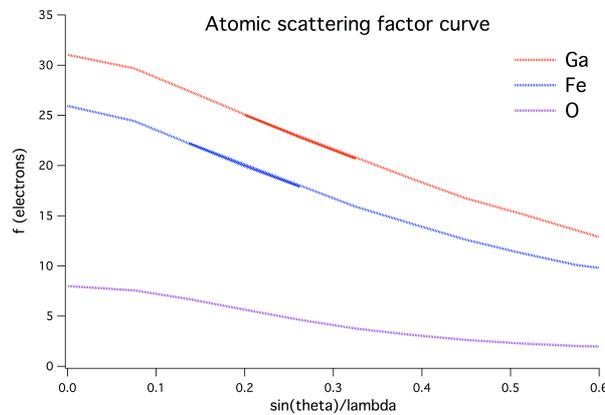


Figure A.5 Facteurs de diffusion atomique calculés à partir de l'équation

$$f^0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + c$$

(en utilisant les coefficients Cromer-Mann a_i , b_i et c tabulés)
pour les atomes du gallium, du fer et de l'oxygène.

En général, le facteur de diffusion atomique pour les rayons X est une grandeur complexe. La partie imaginaire du facteur de diffusion atomique ne devient importante que lorsque la longueur d'onde des rayons X incidents est proche d'une arête d'absorption de l'atome. On parle dans ce cas d'une diffusion anormale et deux termes correctifs sont ajoutés au facteur de diffusion atomique :

$$f = f^0 + f' + i f''$$

La température (ou le facteur Debye-Waller) représente un facteur important qui contribue à la baisse de l'amplitude de diffusion de l'onde; un facteur exponentiel est rajouté au facteur de diffusion atomique pour prendre en compte la contribution thermique :

$$f_B = f e^{-B(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2}$$

Dans le cas de la diffraction des neutrons, le faisceau incident est diffusé par le noyau atomique. L'amplitude de diffusion caractérisant l'interaction d'un neutron avec un noyau atomique est appelée «longueur de diffusion» (exprimée en femtomètres *fm*) et elle est différente pour chaque isotope. Les longueurs de diffusion neutroniques *b* sont indépendantes de l'angle de diffusion et elles varient de façon erratique entre les éléments voisins dans le tableau périodique et entre isotopes d'un même élément (par exemple pour l'isotope ⁵⁶Fe la longueur de diffusion neutronique est égale à 9.94 fm et pour l'isotope ⁶⁹Ga elle est de 7.88 fm). On observe peu d'effets de diffusion anormale dans le cas de la diffusion neutronique et la longueur de diffusion neutronique *b* est une grande complexe que pour quelques isotopes.

Bien que le facteur de diffusion atomique *f* peut être calculé à partir de l'équation $f^0(\frac{\sin\theta}{\lambda}) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} + c$ (avec *a_i*, *b_i* et *c* les coefficients Cromer-Mann caractéristiques pour chaque atome), la longueur de diffusion neutronique *b* ne peut être déterminée qu'expérimentalement et les valeurs de celle ci pour chaque isotopes sont tabulées dans les tables internationales.

Références bibliographiques des annexes

- [Elwell 1978] D. Elwell, I. M. Coe, *Journal of Crystal Growth* **44**, 553 (1978).
- [Elwell 1989] D. Elwell, Fundamentals of flux growth, *NATO ASI Series B: Physics* **210** (Crystal Growth in Science and Technology), Plenum Press, New York, 133 (1989).
- [Ferrand 2003] Bernard Ferrand, *Collection de la Société Française d'Optique* **8**, 3 (2003).
- [Koochpayeh 2006] S. M. Koochpayeh, D. Fort, J. S. Abell, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **54**, 121 (2008).
- [Rietveld 1967] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- [Rietveld 1969] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [Schwarzenbach 1993] D. Schwarzenbach, *Cristallographie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 118 (1993).
- [Toby 2006] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **21**, 67 (2006).