HAL open science

Structure et propriétés magnéto-électriques de nouveaux oxydes

Claire V. Colin

▶ To cite this version:

Claire V. Colin. Structure et propriétés magnéto-électriques de nouveaux oxydes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Communauté Universite Grenoble Alpes, 2017. tel-01584374

HAL Id: tel-01584374
https://hal.science/tel-01584374v1

Submitted on 8 Sep 2017

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : **Physique**

Présentée par

Claire V. COLIN

Structure et propriétés magnéto-électriques de nouveaux oxydes

Soutenue publiquement le **3 juillet 2017**,
devant le jury composé de :

Dr. Virginie SIMONET
Directrice de Recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble, Présidente
Dr. Maria Teresa FERNANDEZ-DIAZ
Directrice de Recherche, Institut Laue Langevin, Grenoble, Rapporteuse
Prof. Pascale FOURY-LEYLEKIAN
Professeur à l'Université Paris Saclay, Rapporteuse
Prof. Christophe PAYEN,
Professeur à l'Université de Nantes, Rapporteur
Dr. Pascal ROUSSEL
Directrice de Recherche CNRS, ENSC, Lille, Membre

Préambule

L'écriture de ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches amène bien entendu à une réflexion sur le déroulé de sa carrière scientifique. L'exercice étant de trouver un axe de présentation qui donne du sens (et une direction !) aux travaux de recherche que l'on a mené même si le chemin en a été tortueux. Ma carrière de recherche a débuté en effet de manière assez chaotique puisque j'ai commencé ma thèse (2001-2003) au laboratoire Surfaces et Supraconducteurs de l'ESPCI à la reproduction d'expériences publiées en 2001 dans les revues Science[1] et Nature[2] par le physicien allemand Jan Hendrik Schön. Il s'agissait de moduler par effet de champ la conductivité de films ultra-minces de cuprates. J'ai synthétisé par épitaxie par jet moléculaire des films ultra-minces et tenté de fabriquer des dispositifs à effet de champ sans succès pendant presque deux ans. Hendrik Schön a été convaincu de fraude scientifique en 2002[3] et les articles sur lesquels étaient basés ma thèse ont été retirés en 2003. Ce scandale scientifique a défrayé la chronique des magazines scientifique et a mis fin au travail que j'avais entrepris. Courant 2003, j'ai changé de sujet, de directeur et de laboratoire de recherche et c'est au laboratoire de Physique du Solide à Orsay que j'ai, sous la direction du Prof. Claude Pasquier, travaillé sur la coexistence des phases magnétiques et supraconductrice dans le composé supraconducteur moléculaire de basse dimensionnalité $(TMTTSF)_2ReO_4$. J'ai pu mettre à jour par des mesures de transport et de RMN sous pression et champ magnétique le riche diagramme de phase de ce conducteur moléculaire ce qui m'a permis de soutenir ma thèse en décembre 2005. J'ai ensuite effectué un post-doc à l'Université de Groningen aux Pays-Bas sous la direction du Prof. T.T.M. Palstra. C'est lors de ce post-doc que je me suis intéressée pour la première fois à l'étude des structures cristallines, intérêt sous-tendu par la compréhension des relations entre structures et propriétés physiques (magnétique et électrique). C'est la période où la thématique des multiférroïques a émergé. J'ai étudié l'ordre orbitalaire et le couplage spin-réseau dans des manganites par diffraction et caractérisé l'effet magnétoélectrique dans le composé Cu_2OSeO_3 (aujourd'hui célèbre pour ses propriétés skyrmioniques) par des mesures électriques et magnétiques.

J'ai été recrutée en septembre 2007 comme Maitre de Conférences de l'Université Joseph Fourier (aujourd'hui Université Grenoble Alpes, UGA) à l'Institut Néel, une unité propre du CNRS, dans l'équipe Structure et Propriétés de la Matière - Conditions Extrêmes aujourd'hui renommée Matériaux Rayonnement Structure. J'ai tout d'abord travaillé en collaboration avec le professeur O. Isnard (UGA) sur des composés intermétalliques magnétiques à base de métaux de transition et de terre rares $RCo_{5-X}M_x$ et d'hydrures $RFe_2(H,D)_x$. Les recherches que j'ai entreprises sur ces composés intermétalliques visent à la compréhension des relations entre leurs structures cristallines et leurs propriétés magnétiques. Lors de ces études, j'ai beaucoup utilisé la diffraction de neutrons pour déterminer les structures magnétiques et nucléaires.

Depuis cinq ans, j'ai renoué avec les oxydes et j'ai réorienté mon activité de recherche sur l'étude de matériaux présentant des propriétés magnéto-électriques et multiferroïques. Cette activité est réalisée en étroite collaboration avec C. Darie (MCF UGA, chimiste) et P. Bordet (DR CNRS, cristallographe) au sein de mon équipe. Nous développons une démarche intégrée: conception,

synthèse, caractérisation structurale, caractérisation physique (essentiellement magnéto-électrique) dont le but ultime est l'établissement de la relation structure-propriétés d'oxydes. Ma contribution à ce travail collectif porte à la fois sur la conception, les caractérisations physiques (mesures électriques et magnétiques), les propriétés structurales notamment grâce à la diffraction de neutrons (détermination des structures magnétiques) mais aussi sur de nouvelles approches de compréhension physique de la structure : l'analyse des modes de symétrie. Nous avons essentiellement travaillé ces dernières années sur des oxydes de structure pérovskite et pyroxène. C'est uniquement cette activité récente que j'ai choisi de développer dans ce mémoire.

Table des matières

Préambule 1

Matériaux Magnétoélectriques et Multiferroïques 5

Effets Magnétoélectriques et Multiferroïcité 5

Effet magnétoélectrique linéaire 6

Des Ferroelectromagnets aux Multiferroïques 7

Approches pour concevoir de nouveaux matériaux multiferroïques : De la physique aux matériaux 12

Matériaux multiferroïques de type I 12

Matériaux multiferroïques de type II 14

Conclusions 19

Pérovskites: $BiCrO_3$ et $PbVO_3$. 20

$Bi_{1-x}Y_xCrO_3$: effet de la paire isolée 20

Introduction 20

Résultats de la DRX sur poudre et des mesures d'aimantation 22

Détermination des structures magnétiques 23

Analyse des modes de symétrie 25

Discussion 31

Conclusions et perspectives 32

$PbVO_3$, $Pb(V, M)O_3$ (M=Fe,Ti) 33

PbVO3 : études sur monocristal 35

$PbV_{1-x}Ti_xO_3$ 39

$Pb(V,Fe)O_3$ 42

Perspectives : 46

Les composés pyroxènes: entre basse dimensionnalité et frustration 48

Relation structure-propriétés magnétiques dans les clino- pyroxènes 48

Corrélations magnétiques 1D dans le pyroxène magnétoélectrique $CaMnGe_2O_6$ 50

Structure nucléaire et magnétique 50

Effet ME linéaire et Ferrotoroïdicité 52

Corrélations magnétiques 1D 54

Diagramme de phase magnétique de la solution solide $Ca(Mn,Co)Ge_2O_6$ 56

Structure cristalline de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$ 57

Propriétés magnétiques de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$ 57

Structures magnétiques de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$ 58

$SrMnGe_2O_6$: un nouveau pyroxène multiferroïque 63
Comparaison structurale entre $AMnGe_2O_6$, avec A = Ca, Sr 63
Propriétés magnétiques 64
Propriétés multiferroïques dans $SrMnGe_2O_6$ 67
Discussion 67
Perspectives: 68
Solution solide $(Ca,Sr)MnGe_2O_6$ 68
Etude sur monocristaux de $SrMnGe_2O_6$ 69
De nouvelles phases de structure pyroxènes…. 71
Nouvelles approches pour augmenter le couplage magnéto-électrique dans les composés multiferroïques 72
Couplages magnéto-électriques contrôlés par la rotation des octaèdres d'oxygène 72
Unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité pour propriétés Magnéto-Electriques exacerbées 76
Conclusions 79
Bibliographie 81

Matériaux Magnétoélectriques et Multiferroïques

Ces dix dernières années, la communauté scientifique de la matière condensée s'est pris d'un intérêt grandissant pour les matériaux dont les propriétés magnétiques et électriques sont couplées. Ce n'est pourtant pas une thématique nouvelle puisque le concept d'effet magnétoélectrique (ME) a émergé dès la fin du 19me siècle et qu'il existe une littérature assez abondante à partir des années 60 (essentiellement Russe) sur les « ferroelectromagnets », composés dans lesquels les ordres magnétiques et ferroélectriques existent simultanément. Cependant les piètres performances de ces matériaux (faibles couplages ME et faibles températures d'ordre) en avaient limité l'impact. L'explosion de la thématique est due à la découverte en 2003 de deux oxydes de structure pérovskite désormais emblématiques : $BiFeO_3$ et $TbMnO_3$. Dans $BiFeO_3$, la polarisation électrique coexiste avec une aimantation notable à température ambiante, ce qui suscite un engouement très grand de par le potentiel d'applications technologiques. Dans $TbMnO_3$ en revanche, les températures d'ordre restent très faibles mais la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique et le couplage magnétoélectrique est si fort que l'on peut renverser la polarisation électrique avec des champs magnétiques de quelques teslas. L'intérêt est ici beaucoup plus fondamental et l'effort de recherche de ces dernières années a été mené par les physiciens et chimistes de la matière condensée.

Après plus de dix ans de recherche intensive sur les matériaux magnétoélectriques et multiferroïques, il existe une littérature abondante et de très bonnes revues récentes sur lesquelles je me suis appuyée pour écrire ce chapitre[4]–[9]. J'ai choisi de présenter tout d'abord le sujet en suivant une perspective historique, c'est un cheminement que je trouve intéressant car il est intimement lié aux concepts de symétrie. Ensuite je ferai un état de l'art des principales théories et mécanismes. Finalement, je développerai les stratégies adoptées pour concevoir de nouveaux matériaux magnétoélectriques et multiferroïques, ce qui me conduira à introduire les deux familles de matériaux sur lesquels j'ai travaillé ces 5 dernières années : les pérovskites et les pyroxènes.

Effets Magnétoélectriques et Multiferroïcité

La symétrie est un concept fondamental en physique puisqu'elle permet de décrire les propriétés d'invariance, spatio-temporelles en particulier, des systèmes physiques. L'étude scientifique de la symétrie débuta à la fin du dix-huitième siècle avec les premiers travaux des cristallographes. Au cours du dix-neuvième siècle, cristallographes, physiciens et chimistes se sont aperçu que les propriétés d'un milieu cristallin dépendent largement de sa symétrie. En 1933, Franz Neumann énonce le principe selon lequel : « *Les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doivent inclure les éléments de symétrie du groupe ponctuel de symétrie de ce cristal ».* C'est finalement Pierre Curie qui en 1894, après l'observation de l'effet piézoélectrique, énonce le principe qui porte son nom[10] : « *lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétries des causes doivent se retrouver dans les effets produits. La réciproque n'est pas vraie, c'est-à-dire que les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes ».*

Les grandeurs électriques et magnétiques différent par leur caractère de symétrie. Les grandeurs électriques sont des grandeurs polaires et sont paires par le renversement du temps puisqu'elles décrivent des propriétés statiques. Toutes les grandeurs magnétiques sont impaires par le renversement du temps, puisque le moment magnétique d'une orbite électronique est proportionnel au moment cinétique de l'électron qui décrit cette orbite. Le champ magnétique et le moment magnétique sont des grandeurs dites axiales. Comme les grandeurs magnétiques et électriques sont associées à des symétries différentes, elles sont naturellement indépendantes.

Effet magnétoélectrique linéaire

« Les conditions de symétrie nous permettent d'imaginer qu'un corps à molécule dissymétrique se polarise peut-être magnétiquement lorsqu'on le place dans un champ électrique »[10]. Cette première prédiction d'un possible effet magnétoélectrique intrinsèque est énoncée par Pierre Curie, en 1894, sur des considérations de symétrie. En 1957, Landau et Lifshitz[11] donnent un cadre plus précis à cette notion d'effet ME. Depuis lors, un magnétoélectrique est un milieu dans lequel la symétrie implique l'existence d'un *effet magnétoélectrique linéaire*, c'est-à-dire l'émergence d'une polarisation électrique proportionnelle au champ magnétique, et d'une aimantation proportionnelle au champ électrique (effet ME inverse). Landau et Lifshitz considèrent les invariants dans l'expansion du potentiel thermodynamique jusqu'aux termes linéaires en champ magnétique H. Pour des matériaux appartenant à certains groupes ponctuels magnétiques, le potentiel thermodynamique Φ peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi = \Phi_0 - \alpha_{ij} E_i H_j$$

Si, en l'absence d'un champ magnétique, un champ électrique **E** est appliqué à un cristal avec cette forme de potentiel, une aimantation **M** sera produite :

$$M_j = -\frac{\partial \phi}{\partial H_j} = \alpha_{ij} E_i$$

De même, une polarisation électrique **P** apparait en champ électrique nul quand un champ magnétique **H** est appliqué :

$$P_j = -\frac{\partial \phi}{\partial E_j} = \alpha_{ij} H_j$$

α_{ij} est la composante du tenseur de l'effet magnétoélectrique linéaire α.[1]

Les formules précédentes relient des vecteurs qui présentent des propriétés différentes vis-à-vis des opérations de renversement de l'espace (P) et du temps (T). Les vecteurs polaires **P** et **E** changent de signe sous l'inversion spatiale mais ne sont pas altérés par l'inversion du temps (P-impair, T-pair), tandis que les vecteurs axiaux **M** et **H** brisent la symétrie d'inversion du temps mais gardent la symétrie d'inversion spatiale (P-pair, T-impair). Pour avoir la manifestation de l'effet ME linéaire, il faut à la fois casser les symétries de P et de T tout en conservant la parité de PT. Il y a 58 groupes ponctuels magnétiques qui satisfont ces conditions[12]. En 1959, I. E. Dzyaloshinskii prédit que l'effet ME est permis dans Cr_2O_3[13]. Une année plus tard, D. N. Astrov observe dans Cr_2O_3 l'aimantation induite par un champ électrique[14] et peu après G. T. Rado et V. J. Folen mesurent une polarisation

[1] Il existe également des effets magnétoélectriques bilinéaires qui sont permis si le potentiel thermodynamique contient des termes de la forme $E_i H_j H_k$ ou $H_i E_j E_k$.

électrique induite par un champ magnétique[15]. A la suite de Cr_2O_3 beaucoup de composés (principalement des oxydes) présentant l'effet ME linéaire ont été découvert et étudiés[16]. Les valeurs des composantes du tenseur ME mesurées sont faibles et vont de 10^{-6} à 10^{-2} en unité « rationalisée » CGS[17]. Le plus grand coefficient a été trouvé dans l'état antiferromagnétique de $TbPO_4$ à 1.5K [18], $\alpha_{aa} = 1.2 \times 10^{-2}$. La polarisation électrique induite par le champ magnétique reste cependant faible : seulement 58µC/m² mesuré sous un champ de 1kOe[19]. De plus comme l'existence de l'effet ME linéaire impose des conditions sévères de symétrie, il disparait souvent à champ magnétique plus fort concomitamment aux transitions métamagnétiques. Par exemple dans $TbPO_4$, l'ordre antiferromagnétique compatible avec l'effet magnétoélectrique linéaire disparait sous 8kOe à cause d'une transition de type spin-flop qui change la symétrie magnétique [20], [21]. [2]

L'effet ME linéaire est intrinsèquement faible car il est borné par le produit des susceptibilités magnétique (χ^m) et électrique (χ^e) [22] :

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \, \chi_{jj}^m$$

Pour améliorer la réponse magnétoélectrique, il faut donc avoir des matériaux qui possèdent des susceptibilités magnétiques/électriques grandes. Les ordres ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme) ont des susceptibilités (électriques, magnétiques) grandes, donc les composés qui combinent ces deux ordres, appelés ferroelectromagnets[23], sont a priori de bons candidats pour développer un effet ME accru.

Des Ferroelectromagnets aux Multiferroïques

Ferroelectromagnets

Les ferroelectromagnets sont des cristaux dans lesquels coexistent un ordre magnétique et ferroélectrique. L'apparition d'une polarisation spontanée n'est possible que si une distorsion structurale brise la symétrie d'inversion de la phase paraélectrique de haute symétrie et seuls 10 groupes ponctuels cristallographiques sur 32 sont polaires. L'apparition d'une aimantation spontanée (quel que soit l'ordre magnétique avec une aimantation spontanée non nulle, i.e. matériau ferromagnétique à un sous-réseau, ferrimagnétique ou ferromagnétique faible), est permise dans 31 groupes ponctuels magnétiques sur les 122 groupes de Shubnikov. Seuls 13 groupes de Shubnikov permettent simultanément l'apparition d'une polarisation et d'une aimantation spontanée: 1, 2, 2', m, m', m'm'2, m'm2', 3, 3m', 4, 4m'm', 6, 6m'm'. Des composés ferroélectriques purement antiferromagnétiques peuvent aussi exister. Ils appartiennent aux 8 groupes ponctuels magnétiques suivant : 4', 4'mm', 6', 6'mm', mm2, 4mm, 3m, 6mm. Quasiment tous ces groupes permettent l'existence d'un effet ME linéaire (à l'exception des groupes 6' et 6'mm').

Un ferroelectromagnet diffère d'un matériau ME linéaire puisqu'il va pouvoir présenter des effets ME spontanés en plus de ceux induits par le champ. Ils sont causés par l'existence dans le cristal

[2] A noter que la polarisation induite sous champ la plus grande a été mesurée récemment dans un borate de terre-rare $HoAl_3(BO_3)_4$[154]. Dans ce composé, l'effet magnétoélectrique est bilinéaire. La polarisation est proportionnelle à H² et atteint 3600µC/m² sous 70kOe (à 3K).

d'une polarisation **P** et d'une aimantation spontanée **M**. Dans la théorie de Landau des transitions de phases, l'énergie libre d'un ferromagnétique/ferroélectrique en l'absence de champ magnétique/électrique peut s'écrire :

$$F_m = F_{m0} + \alpha_m \boldsymbol{M}^2 + \beta_m \boldsymbol{M}^4 + \cdots,$$

$$F_p = F_{p0} + \alpha_p \boldsymbol{P}^2 + \beta_p \boldsymbol{P}^4 + \cdots$$

où F_{m0}/F_{p0} est l'énergie libre « originale » sans aimantation/polarisation, α et β les coefficients de Landau. Les termes d'ordre impair ne sont pas autorisés car l'énergie libre doit être invariante par les opérations d'inversion du temps/espace. Si un champ **H** / **E** est appliqué, les termes tels que **M**. **H** / **P.E** sont autorisés car ils ne violent pas la symétrie. Le terme de couplage magnétoélectrique d'ordre le plus faible qui satisfait aux conditions de symétrie est le terme biquadratique $\mathbf{P}^2\mathbf{M}^2$ [23]. C'est un terme d'interaction universel qui va se retrouver dans tous les multiférroïques. Cependant, ce terme est du quatrième ordre, plus élevé que les termes d'ordre ferroïques primaire $\mathbf{P}^2$ et $\mathbf{M}^2$, ce qui fait que cet effet est indirect et faible. Ce terme cause des décalages en température des transitions magnétiques et électriques et conduit à la renormalisation des valeurs de susceptibilité (par exemple dans $YMnO_3$ et $BiMnO_3$, ce terme explique les petits changements de constante diélectrique en dessous des transitions magnétiques). Cependant il ne peut pas promouvoir une polarisation induite magnétiquement car le petit gain d'énergie proportionnel à - $\mathbf{P}^2\mathbf{M}^2$ ne compense pas le coût de la distorsion polaire du réseau proportionnel à +$\mathbf{P}^2$ [24]

En 1958, à peu près au même moment où l'effet ME est découvert, un groupe de physiciens de Leningrad, G. A. Smolenskii et ses collaborateurs, synthétisent les premiers ferroelectromagnets : $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. Leur motivation est de rechercher de nouveaux matériaux ferroélectriques à structure pérovskite. Dans les années qui suivent, plus de 50 composés ferro-électromagnétiques sont découverts (pour une revue, voir la référence[23]). Les composés de structure pérovskite ABO_3 ont été principalement synthétisés et étudiés par les chercheurs russes et japonais, il s'agit de composés dans lesquels la ferroélectricité est favorisée sur le site A par un ion actif stéreochimiquement (Pb^{2+} ou Bi^{3+}) tels que $BiFeO_3$[25] et $BiMnO_3$[26]. Une autre grande famille de ferroelectromagnets est celle des manganites hexagonales de terre-rare $RMnO_3$ découverte par F. Bertaut[27]. On peut citer également la famille des composés polaires antiferromagnétiques bidimensionnels $BaMF_4$ où M est un élément de transition[28], [29]. Les physiciens suisses (E. Ascher et H. Schmid) ont étudié les composés boracites de formule générale $M_3B_7O_{13}X$ (ou M est un cation magnétique bivalent et X est halogène) intensivement (voir par exemple la référence [30]).

Electroferromagnet et Magnétoferroélectrique

La majorité des composés cités précédemment a des températures de mise en ordre électrique et magnétique bien différentes. Seuls deux matériaux présentent de manière remarquable des transitions électriques et magnétiques à la même température.

$Ni_3B_7O_{13}I$ est le premier composé (1966) dans lequel est observée l'apparition simultané de la ferroélectricité et d'un ferromagnétisme faible à 64K [30]. A température ambiante, Ni-I boracite est cubique, de groupe ponctuel $\bar{4}3m$. En dessous de 120 K, il subit une transition vers un état antiferromagnétique. A ce stade, le matériau piézoélectrique est antiferromagnétique, il n'est ni ferromagnétique ni ferroélectrique. Une seconde transition de phase vers un état ferroélectrique orthorhombique a lieu à 64 K. Sous l'effet de la distorsion structurale liée à l'apparition de la

polarisation spontanée, la structure magnétique est modifiée, et l'ordre antiferromagnétique pur se transforme en un ordre ferromagnétique faible. L'effet ferromagnétique est d'origine électrique et peut être désigné par le terme *electroferromagnet*. Dans la région de coexistence des deux ordres ferroïques, un effet magnétoélectrique important et le renversement de la polarisation dans un champ magnétique externe ont été mesurés.
L'idée émerge dans les années 60 que l'on peut également avoir l'apparition de la ferroélectricité dans un cristal centrosymétrique qui perd son centre d'inversion pendant la transition magnétique [31], [32]. Le modèle unidimensionnel dans la Figure 1 illustre le principe de la ferroélectricité induite par le magnétisme. A haute température le système est paramagnétique et non-polaire avec les cations paramagnétiques situés sur des centres de symétrie. Lorsqu'on refroidit en-dessous de la température de Néel, le système devient antiferromagnétique avec les spins alignés le long de la chaine. Chaque ion magnétique a un voisin avec un spin parallèle et un avec un spin antiparallèle. Les centres d'inversion sont brisés par l'ordre magnétique, ce qui rend la chaine polaire. De petits mouvements atomiques se produisent à cause des différences dans les forces interatomiques entre les paires parallèles et les paires antiparallèles.

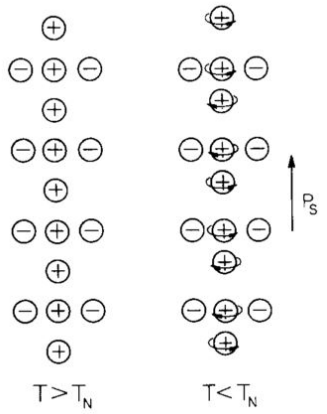


Figure 1: Etats paramagnétiques et antiferromagnétiques d'un hypothétique magnétoferroélectrique dans lesquels les flèches indiquent les directions des spins. Les centres de symétrie sont détruits à la transition magnétique, convertissant la chaine en un axe polaire. D'après [33].

R. Newham et ses collaborateurs explorent la littérature pour trouver un composé avec une structure magnétique non-centrosymétrique afin de vérifier cette prédiction. En 1978, ils mesurent une polarisation électrique spontanée apparaissant à la transition magnétique dans Cr_2BeO_4, et qualifient le matériau de *magnétoferroélectrique* [33]. Le chrysoberyl de Chrome cristallise dans la structure de l'olivine, structure orthorhombique non-centrosymétrique. A 28K, le composé s'ordonne magnétiquement dans une structure cycloïde incommensurable[34]. La symétrie magnétique de la structure est triclinique avec un groupe ponctuel magnétique de 1 qui autorise l'apparition d'une polarisation. Comme la ferroélectricité est impropre (cf section suivante), la polarisation mesurée est de 3 µC/m², 4 ordres de grandeur plus faible que les ferroélectriques propres, ce qui fait dire à Newnham que la magnétoferroélectricité est l'ultime impropriété ! [3]

Multiferroïques

Le terme « Multiferroïques » (Figure 2), qui décrit un matériaux dans lequel deux ou trois propriétés ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme ou ferroélasticité) coexistent dans la même phase, a été introduit par Schmid en 1994[35]. La définition a été étendue plus tard pour inclure les ordres

[3] C'est en fait la découverte du premier matériau multiferroïque d'origine de spin (type II) et ce, 25 ans avant $TbMnO_3$!

antiferroïques comme l'antiferromagnétisme. Aujourd'hui les ferroelectromagnets sont extrêmement fréquemment appelés du nom de la classe plus générale des multiferroïques et les termes multiferroïques et ferroelectromagnet sont utilisés de manière équivalente.

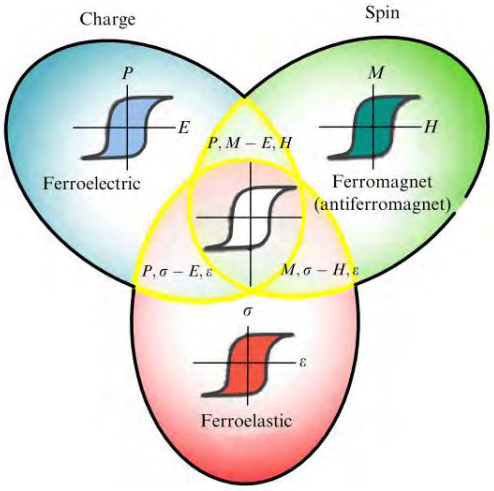


Figure 2: Les trois classes ferroïques: ferroélectriques, ferromagnétiques (antiferromagnétiques) et ferroélastiques. Chaque classe est caractérisée par un cycle d'hystérésis: P(E), M(H), σ(ε). Les multiferroïques sont à l'intersection des trois classes. P,M-E,H est la région correspondant aux ferroelectromagnets, P,σ-E,ε à la région des ferroélectriques avec des propriétés ferroélastiques et M,σ-H,ε aux matériaux avec des ordres magnétiques et ferroélastiques[5].

Jusqu'au début du 21ème siècle, malgré plus de 40 ans de recherches et la découverte de nombreux composés magnétoélectriques et multiferroïques, la discipline attire seulement l'attention d'un cercle restreint de spécialistes. Les effets ME et les températures auxquelles ils se manifestent restent faibles ce qui empêche leurs applications pratiques. En 2000, dans un papier pessimiste « Why are there so few magnetic ferroelectrics ? » [36], Nicola Hill (Spaldin) dresse des perspectives sombres sur cette « obscure classe de matériaux appelés multiferroïques magnétoélectriques » : l'origine de la ferroélectricité et du magnétisme seraient mutuellement exclusives.

En 2003, deux percées majeures réveillent la communauté. Le premier choc vient de la découverte à température ambiante d'une polarisation électrique (55µC/cm²) en coexistence avec une aimantation notable dans un film mince de $BiFeO_3$[37]. $BiFeO_3$ est vite devenu le plus populaire des multiferroïques (Le tiers des publications sur les multiferroïques concernent $BiFeO_3$) et a été étudié sous toutes ses formes: film/ hétérostructure/ céramique/ monocristal. Cet engouement tient à l'intérêt technologique; en effet des applications prometteuses sont en vue en spintronique, photonique mais aussi pour le photovoltaïque. Le second matériau est également une pérovskite, mais de structure centrosymétrique orthorhombique: $TbMnO_3$. A l'inverse de $BiFeO_3$, $TbMnO_3$ possède une faible température critique (28K), une faible polarisation électrique (0.08µC/cm²) et pas d'aimantation spontanée. En dépit de ses piètres performances magnétiques et électriques, les mesures de Kimura et ses collaborateurs[38] montrent que ce composé offre un couplage ME intrinsèque extrêmement fort (contrairement à $BiFeO_3$). Dans ce composé, le magnétisme et la ferroélectricité ne font pas que coexister mais c'est l'ordre magnétique (une cycloïde) qui induit la ferroélectricité[4]. Le couplage est si fort qu'un champ magnétique de quelques teslas permet de renverser la polarisation. La question soulevée par cette découverte suscite immédiatement l'intérêt scientifique des physiciens: quels sont les mécanismes microscopiques responsables de ce couplage ? L'intérêt technologique et fondamental pour les multiferroïques n'a fait que se décupler au cours des années qui ont suivi (de moins d'une cinquantaine de publications par an dans les années 90, on est passé aujourd'hui à environ un millier). De très nombreux matériaux multiferroïques ont été

[4] de manière similaire à ce qui avait été observé en 1978 dans le composé magnétoferroélectrique Cr_2BeO_4[33]

découverts depuis lors, et en réponse à Spaldin, Scott pose aujourd'hui la question : « why are there so many of them ?»[39].

On réparti généralement les multiferroïques en deux types suivant la classification proposée en 2009 par Daniel Khomskii[40] . Le premier groupe, appelé type I, contient les matériaux dans lesquels la ferroélectricité et le magnétisme ont différentes origines et apparaissent en grande partie indépendamment les uns des autres, bien qu'il y ait un certain couplage entre eux. Dans ces matériaux, la ferroélectricité apparaît typiquement à des températures supérieures au magnétisme, et la polarisation spontanée P est souvent plutôt grande (de l'ordre de 10-100 µC/cm^2). Les exemples typiques sont $BiFeO_3$ (T_{FE} ~ 1100K, T_N = 643 K, P ~ 90µC/cm^2) et $YMnO_3$ (T_{FE} ~ 914K, T_N = 76 K, P ~ 6µC/cm^2). Le deuxième groupe, appelé matériaux multiferroïques de type II, sont les matériaux dans lequel le magnétisme provoque la ferroélectricité, ce qui implique un couplage fort entre les deux. Cependant, la polarisation de ces matériaux est généralement beaucoup plus faible (~ 10^{-2}µC /cm^2). Dans les types II, l'ordre magnétique est en majorité de type spiral comme dans $TbMnO_3$[38] ($T_{Cycloïde}$=T_{FE}=28K, P ~ 0.08µC/cm^2). Il existe également quelques exemples de structure magnétiques colinéaires comme Ca_3CoMnO_6[41] (T_{mag}=T_{FE}=16.5K, P~0.008µC/cm^2) et les pérovskites orthorhombiques de type-E tel que o-$HoMnO_3$[42] ($T_{E\text{-}phase}$=T_{FE}=26K, P~ 0.8µC/cm^2).

Il peut être également utile de distinguer les matériaux suivant l'origine de la ferroélectricité. Cheong et Mostovoy[24] proposent un classement en ferroélectriques propres et ferroélectriques impropres (voir Tableau 1). Dans les ferroélectriques « propres », l'instabilité structurelle vers l'état polaire, associée à l'appariement électronique, est la principale force motrice de la transition. Si la polarisation n'est qu'une partie seulement d'une distorsion du réseau plus complexe ou si elle apparaît comme un sous-produit accidentel d'un autre ordre, la ferroélectricité est appelée «impropre».

Tableau 1 : Classification des ferroélectriques. D'après [24]

	Mechanism of inversion symmetry breaking	Materials
Proper	Covalent bonding between $3d^0$ transition metal (Ti) and oxygen	$BaTiO_3$
	Polarization of $6s^2$ lone pair of Bi or Pb	$BiMnO_3$, $BiFeO_3$, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$
Improper	Structural transition 'Geometric ferroelectrics'	K_2SeO_4, Cs_2CdI_4 hexagonal $RMnO_3$
	Charge ordering 'Electronic ferroelectrics'	$LuFe_2O_4$
	Magnetic ordering 'Magnetic ferroelectrics'	Orthorhombic $RMnO_3$, RMn_2O_5, $CoCr_2O_4$

Approches pour concevoir de nouveaux matériaux multiferroïques : De la physique aux matériaux

Ces quinze dernières années, il y a eu des allers-retours permanents entre expérimentateurs et théoriciens, nouveaux matériaux et nouveaux mécanismes. Beaucoup de nouveaux matériaux ont permis de mettre en évidence de nouveaux mécanismes et inversement de nouveaux concepts ont permis de concevoir de nouveaux matériaux. Comme les mécanismes à l'origine de la multiferroïcité sont très différents suivant le type de multiferroïques, les stratégies pour concevoir les matériaux le sont aussi.

Matériaux multiferroïques de type I

Comment combiner ferroélectricité et magnétisme ?

On a vu que seuls 13 groupes ponctuels magnétiques autorisaient l'apparition simultanée d'une polarisation électrique et d'une aimantation. C'est en soit une restriction assez importante. Cette considération de symétrie ne s'avère cependant pas suffisante car même dans les composés dont la symétrie permet la coexistence, elle ne se manifeste pas forcement[6], [43]. Il faut donc se pencher sur les mécanismes microscopiques pour comprendre les restrictions supplémentaires qui s'opèrent.

Lorsque l'on considère les conditions microscopiques pour la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité, il faut noter que, alors que la nature microscopique de l'ordre magnétique est, en principe, la même dans la plupart des matériaux ferromagnétiques (c'est-à-dire une interaction d'échange de moments magnétiques principalement localisés), ce n'est pas le cas avec la ferroélectricité. Il existe de nombreux mécanismes différents d'ordre ferroélectriques et différents types de ferroélectriques. Contrairement au magnétisme, les mécanismes microscopiques réels des ferroélectriques ne sont, dans de nombreux cas, pas bien compris. Par conséquent, pour concevoir ou comprendre les systèmes multiferroïques, le défi principal réside dans la partie ferroélectrique.

Pérovskites multiferroïques

Les ferroélectriques les plus connus sont probablement les pérovskites $BaTiO_3$ et $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT), c'est donc dans les composés de structure pérovskites qu'on a naturellement recherché des composés multiferroïques. Il existe des centaines de pérovskites magnétiques[44] et aussi des centaines de pérovskites ferroélectriques[45]. Mais la comparaison de ces compilations contenant chacune plus de 100 pages de tableaux, montre qu'il n'y a pratiquement pas de recouvrement entre ces tables: il semble y avoir exclusion mutuelle du magnétisme et de la ferroélectricité dans les pérovskites. Pour quelle raison?

Tandis que pour le magnétisme on a besoin d'un métal de transition avec des orbitales d partiellement remplies, pratiquement toutes les pérovskites ferroélectriques contiennent des ions de métaux de transition avec des orbitales d vides, tels que Ti^{4+}, Ta^{5+}, W^{6+}. La ferroélectricité dans ces systèmes est causée par les déplacements non-centrosymétriques du cation métal de transition, qui forme des liaisons covalentes fortes avec un (ou trois) oxygènes, en utilisant ses états d vides (voir Figure 3). La présence de vrais électrons d dans des configurations d^n de métaux de transition magnétique supprime ce processus, ce qui empêche l'apparition de la ferroélectricité dans les

pérovskites magnétiques. Ceci est la conséquence d'une compétition entre l'abaissement de l'énergie liée à la formation de liaison covalente (plus grande pour les cations d^0 avec les orbitales d vides) et l'augmentation de l'énergie liée à la répulsion Coulombienne (plus grande pour des cations avec des électrons d^n). Ce processus favorise par exemple, le décentrage des ions d^0 tels que le Ti^{4+} (sur le site B) dans le titanate de baryum, le ferroélectrique prototypique. Ce mécanisme est appelé effet Jahn-Teller du 2nd ordre. Il y a hybridation des états d vides du Titane avec les orbitales p de l'oxygène afin de créer des liaisons covalentes et diminuer la répulsion Ti-O. Il est plus favorable que le Ti se déplace vers un (ou trois) oxygène(s) pour former une liaison covalente forte au dépend de l'affaiblissement des liaisons avec les autres oxygènes.

Le magnétisme et la ferroélectricité « classique » apparaissent donc comme étant mutuellement exclusifs, tout du moins sur le même site, c'est ce que l'on appelle "le problème d^0 vs d^n"[36]. Mais attention cette exclusion mutuelle n'est pas un «théorème», mais plutôt un équilibre subtil: dans la plupart des cas un ion d^n magnétique est plus stable au centre de son octaèdre O_6, mais il existe peut-être des cas pour lesquels il ne l'est pas. De la même manière, la présence d'un cation d^0 ne garantit pas la ferroélectricité (par exemple dans $SrTiO_3$).

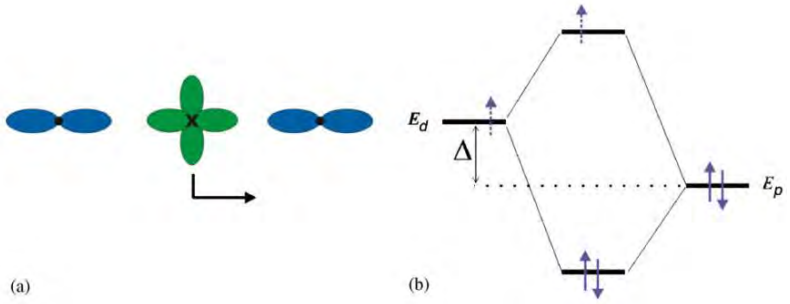


Figure 3: (a) déplacement d'un métal de transition vers l'un des atomes d'oxygène, et (b) les niveaux d'énergie schématiques avec les niveaux d vides (flèches pleines) et d partiellement rempli (flèche en pointillés). D'après [46]

Dopage paramagnétique

Une manière de contourner ce problème est de faire des pérovskites «mixtes» avec des ions d^0 et d^n, comme l'ont fait les chercheurs russes dans les années 60[47] avec des systèmes de type $AB_{1-x}B'_xO_3$ comme $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. Certains de ces composés s'ordonnent sur le site B. Comme on dilue en quelques sorte les deux propriétés, ces systèmes possèdent des températures d'ordre plus faibles que les pérovskites classiques, par exemple dans $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ T_{FE}=387K et T_N=134K. De plus, le couplage des sous-systèmes magnétiques et ferroélectriques est plutôt faible.

Ferroélectricité induite par la paire isolée

Il existe une exception à la "règle d'exclusion" dans la famille des pérovskites mentionnée ci-dessus: $BiFeO_3$. Ce matériau qui contient uniquement un cation magnétique Fe^{3+} (d^5), est ferroélectrique et simultanément magnétique. L'instabilité principale menant à la ferroélectricité dans ce système n'est pas due au métal de transition comme par exemple dans $BaTiO_3$, mais vient de l'ion sur le site A, dans ce cas, Bi. En effet Bi^{3+}, ainsi que Pb^{2+}, sont connus pour avoir les paires dites isolées - deux électrons

de valence ($6s^2$) qui ne sont pas hybridés et ne participent pas aux liaisons. D'un point de vue phénoménologique, cela confère une polarisabilité élevée à ces ions, ce qui promeut l'instabilité vers l'état ferroélectrique. D'un point de vue microscopique, on peut simplement dire que l'orientation particulière de ces paires seules ou liaisons pendante peut créer des dipôles locaux, qui peuvent enfin s'ordonner dans un état ferroélectrique ou anti-ferroélectrique (voir la Figure 4). Ce mécanisme est un effet Jahn-Teller du 2nd ordre, tout comme le cas de la ferroélectricité « d^0 », la ferroélectricité est dite « propre».

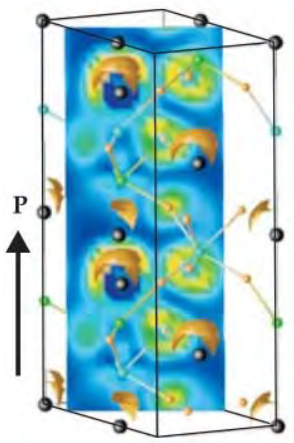


Figure 4 : calcul de la densité de charge dans le multiferroïque $BiFeO_3$. Les bulbes dorés représentent les électrons de la paire isolée des ions Bi^{3+} (noir); leur alignement résulte en une polarisation ferroélectrique (P). D'après [7]

Ferroélectricité Géométrique

La ferroélectricité dans les manganites hexagonale $RMnO_3$, (R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, ou Sc), a été découverte dès 1963 par Bertaut et al.[27]. En dépit de la formule ABO_3 apparemment similaire aux pérovskites, ces systèmes ont une structure cristalline et électronique différente. Les ions Mn^{3+} sont situés dans $YMnO_3$ en coordination 5 dans le centre du biprisme trigonal O_5. Les ions R sont en coordination 7. L'origine de la ferroélectricité dans les manganites hexagonales a été un sujet de débat, car les manganites ne possèdent ni cation «d^0», ni «paire isolée». Une étude structurale[48] a démontré que la ferroélectricité dans $YMnO_3$ n'a rien à voir avec le cation magnétique Mn^{3+}, mais est provoquée par le basculement du bloc MnO_5 accompagné par le déplacement des ions Y^{3+}. Les calculs montrent que ce mécanisme est provoqué entièrement par des effets électrostatiques et de taille, en effet le basculement permet de rendre la structure plus compacte. La ferroélectricité est ici impropre, elle est appelée ferroélectricité géométrique.

Ferroélectricité due à l'ordre de charge

Un autre mécanisme qui peut conduire à la ferroélectricité et à la multiferroélectricité de type I est l'ordre de charge, souvent observé dans les composés de métaux de transition, en particulier ceux contenant des ions de métaux de transition de valence différente. Si, après l'ordre de charge, les deux sites et les liaisons se révèlent être inéquivalentes, cela peut conduire à ferroélectricité.

Matériaux multiferroïques de type II

Dans les matériaux de type II, appelés également multiferroïques d'origine de spin, c'est l'ordre magnétique qui brise la symétrie d'inversion spatiale (la ferroélectricité est donc impropre) et le

magnétisme est couplé directement avec l'ordre ferroélectrique. Dans la littérature on retrouve principalement deux types d'ordres magnétiques qui permettent cette brisure: les structures magnétiques non-colinéaires de type spiral et les structures colinéaires de type up-up-down-down (↑↑↓↓).

Configuration de spin inhomogènes spatialement : Spirales magnétiques

Explication Phénoménologique

Si l'ordre magnétique est inhomogène (***M*** varie sur le cristal), les symétries permettent un couplage magnétoélectrique du troisième ordre: $\boldsymbol{P}[\boldsymbol{M}(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{M})]$ (terme flexomagnétoélectrique[5]). Comme ce couplage est linéaire en P, l'interaction ME de ce type, même faible, donne lieu à une polarisation électrique dès lors que l'ordre magnétique a la symétrie appropriée. Pour des cristaux cubiques, la polarisation électrique induite magnétiquement autorisée est de la forme:

$$\mathbf{P} \propto [\mathbf{M}(\nabla.\mathbf{M}) - (\mathbf{M}.\nabla)\,\mathbf{M})]$$

Selon cette équation, si tous les moments magnétiques sont alignés uniformément, par exemple dans le cas d'un ordre ferromagnétique idéal, le gradient de ***M*** est nul, et donc la polarisation l'est aussi. La frustration joue un rôle majeur dans l'apparition de ces variations spatiales de l'aimantation. La périodicité des états magnétiques dans les systèmes frustrés dépend de la force des interactions en compétition et est souvent incommensurable avec la période de réseau cristallin. Par exemple, une chaîne de spin avec une interaction ferromagnétique J <0 entre les spins premiers voisins a un état fondamental uniforme avec tous les spins parallèles. Une interaction antiferromagnétique au second voisin J'> 0 frustre cet ordre simple, et quand elle est suffisamment forte, stabilise un état magnétique en spirale (Figure 5a) :

$$\boldsymbol{S}_n = S_1 \cos(\boldsymbol{Q}.\boldsymbol{x_n})\,\boldsymbol{e_1} + S_2 \sin(\boldsymbol{Q}.\boldsymbol{x_n})\boldsymbol{e_2}$$

Où ***Q*** est le vecteur de propagation dans l'espace réciproque, $\boldsymbol{x_n}$ est le vecteur position dans l'espace direct; S_1 et S_2 sont les composantes du moment magnétique le long des vecteurs unités orthogonaux $\boldsymbol{e_1}$ et $\boldsymbol{e_2}$. L'apparition de cet ordre magnétique brise spontanément la symétrie par inversion du temps (comme tous les ordres magnétiques); mais l'inversion spatiale est aussi brisée car elle changerait le sens de rotation des spins. En revanche, ce n'est pas le cas d'une structure sinusoïdale « onde de densité de spin », $\boldsymbol{S}_n = \boldsymbol{S}\cos(\boldsymbol{Q}.\boldsymbol{x_n})$, car elle est invariante à l'inversion spatiale $x_n \rightarrow -x_n$.

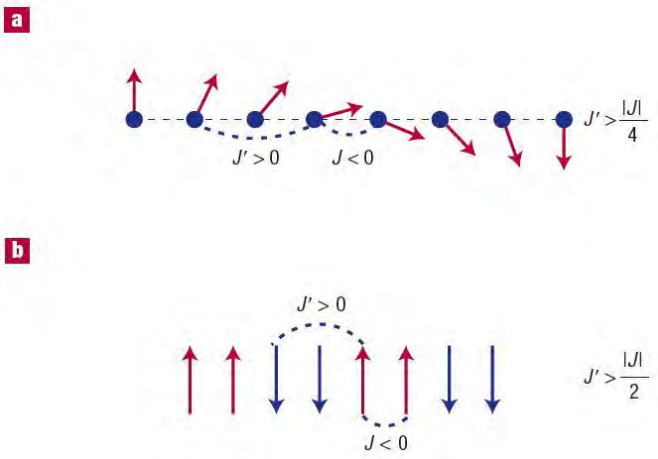


Figure 5: Chaines de spin frustrées. L'interaction est FM avec le plus proche voisin et AFM avec le second voisin. a : Cas d'interactions isotropes (Heisenberg) $H_H = \Sigma n[J\, S_n \,.\, S_{n+1} + J'S_n.\, S_{n+2}]$. Pour J'/| J|> ¼, l'état fondamental est une spirale magnétique. b : Chaîne de spins Ising $\sigma_n = \pm 1$, énergie $H_I = \Sigma n[J\, \sigma_n\sigma_{n+1} + J'\sigma_n\sigma_{n+2}]$, l'état fondamental est de type up-up-down-down (↑↑↓↓) pour J'/| J| >1/2. D'après [24]

Les structures spirales sont caractérisées par deux vecteurs : le vecteur d'onde (de propagation) $\boldsymbol{Q}$ et l'axe $\boldsymbol{e_3}$ autour duquel les spins tournent. Dans l'exemple considéré, qui est une cycloïde, $\boldsymbol{Q}$ est parallèle à la direction de la chaine et l'axe de rotation des spins est $\boldsymbol{e_3}=\boldsymbol{e_1}x\boldsymbol{e_2}$. On en déduit d'après l'équation $\mathbf{P} \propto [\mathbf{M}(\nabla.\mathbf{M}) - (\mathbf{M}.\nabla)\mathbf{M})$ que la polarisation induite est orthogonale à **Q** et à $\mathbf{e}_3$:

$$\boldsymbol{P} \parallel \boldsymbol{e_3} \times \boldsymbol{Q}\,.$$

A noter qu'il n'y aura pas de polarisation dans le cas où le vecteur de propagation est parallèle à l'axe de rotation des spins, i.e. pour des structures magnétiques de type hélices ou coniques longitudinales.

Explication microscopique: importance du couplage Spin Orbite

Un des mécanismes plausibles pour expliquer l'apparition de ferroélectricité est l'interaction antisymétrique Dzyaloshinskii-Moriya (DM) $\boldsymbol{H_{DM}} = \boldsymbol{D_{n,n+1}}.(\boldsymbol{S_n} \times \boldsymbol{S_{n+1}})$, avec $\boldsymbol{D_{n,n+1}}$ le vecteur de Dzyaloshinskii[49], [50]. Cette interaction, proportionnelle au couplage spin-orbite, est en général faible par rapport au super-échange magnétique. Son effet est illustré à la Figure 6. L'interaction de DM favorise des ordres magnétiques non colinéaires. Par exemple, elle donne lieu à un canting des spins dans des couches antiferromagnétiques de La_2CuO_4, et elle transforme l'ordre AFM colinéaire en une spirale dans le ferroélectrique $BiFeO_3$. La ferroélectricité induite par la spirale est l'effet inverse: dans la spirale le produit vectoriel $\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$ a le même signe pour toutes les paires de spins voisins, et l'interaction DM repousse les ions négatifs d'oxygène dans une direction perpendiculaire à la chaîne formée par les cations magnétiques, ce qui produit une polarisation électrique perpendiculaire à la chaine.

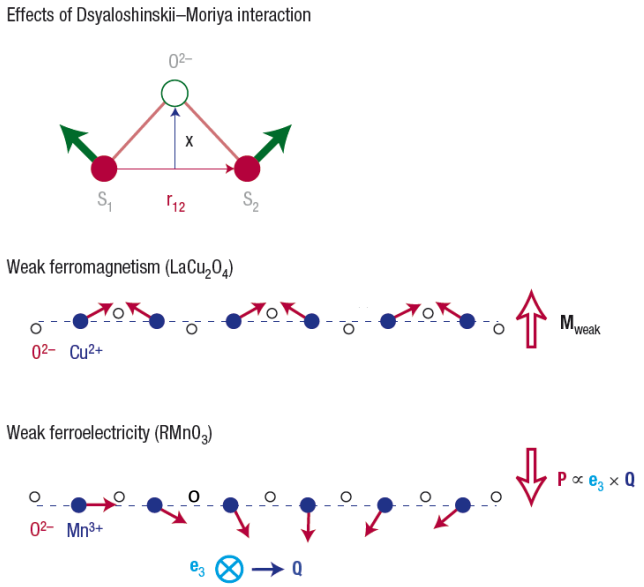


Figure 6 : Effet de l'interaction antisymétrique Dzyaloshinskii-Moriya DM $H_{DM} = D_{12}.(S_1 \times S_2)$; D_{12}, proportionnel au couplage spin orbite λ, dépend de la position de l'oxygène entre les deux atomes magnétiques, soit $D_{12} \propto \lambda x \times r_{12}$. Le ferromagnétisme faible dans les antiferromagnétiques (par exemple, des couches $LaCu_2O_4$) résulte de l'alternance du vecteur de Dzyaloshinskii, alors que la ferroélectricité (faible) résulte de la variation de la position des oxygènes dans la direction perpendiculaire à la chaîne d'ions magnétiques.

Outre les déplacements ioniques discutés ci-dessus, le couplage spin-orbite (pas nécessairement l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya) peut déformer le nuage électronique entourant le cœur ionique dans le cas d'une paire de spins non colinéaires, conduisant à un pur dipôle électronique. Cette question a été discutée par Katsura, Nagaosa et Balatsky (la théorie dite KNB ou de *spin current*) qui ont montré que le dipôle de charge induit est proportionnel à[51]: $\boldsymbol{P} \sim \boldsymbol{e}_{ij} \times (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j)$. Aucune contribution de déplacement ionique n'est considérée ici.

Dans le cas d'une structure magnétique hélicoïdale, pour laquelle le plan de rotation des spins est perpendiculaire au vecteur de propagation, $\boldsymbol{P} = 0$ car $\boldsymbol{e}_{12}$ est parallèle à $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$, et un autre mécanisme microscopique a été proposé par Arima[52] (appelé *hybridation dépendante du spin des liaisons métal-ligand*). Il fait intervenir la variation, due au couplage spin-orbite, de l'hybridation des orbitales d de l'ion magnétique et des orbitales p de l'oxygène, et la polarisation locale s'exprime pour chaque cation métallique :

$$\boldsymbol{P} = \sum_i (\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{S}_i)^2 \, \boldsymbol{e}_i$$

où la somme est faite sur toutes les liaisons et $\mathbf{e}_i$ représente la direction de la liaison, comme le montre la Figure 7. Une nette différence ici est que seul un site magnétique est considéré comme un dipôle électrique local, tandis que l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya implique deux sites magnétiques.

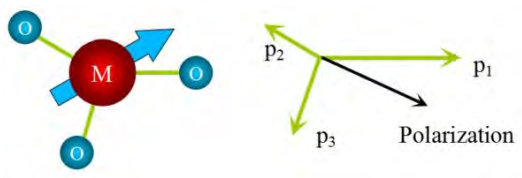


Figure 7 : Un ion métallique est entouré d' une cage d'anions (à gauche), l'hybridation métal-ligand peut donner lieu à trois dipôles dépendant du spin pour les trois liaisons, permettant une polarisation nette (à droite)[4]

Structures colinéaires de type up-up-down-down (↑↑↓↓)

Explication Phénoménologique

Un ordre colinéaire peut également induire la ferroélectricité, l'illustration simple en est la chaine frustrée de spin Ising avec des interactions FM et AFM en compétition (voir Figure 5b). Si les interactions premiers voisins sont FM et les interactions second voisins AFM, un état up–up–down–down (↑↑↓↓) peut se développer. Si les charges des ions magnétiques ou les tilts des octaèdres d'oxygène s'alternent le long de la chaine, l'ordre magnétique brise la symétrie d'inversion sur les sites magnétiques et induit une polarisation électrique (voir Figure 8).

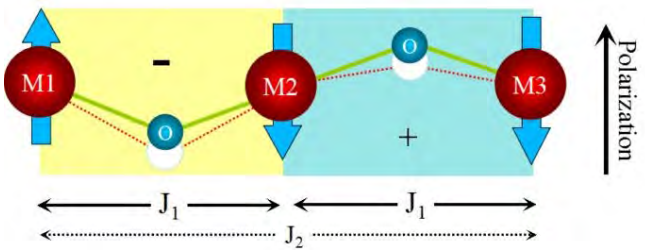


Figure 8 : Un schéma de la striction d'échange qui induit la polarisation ferroélectrique. Les déplacements ioniques provoqués par les paires de spin ↓↑ et ↓↓ ne sont pas compensées, ce qui donne lieu à un moment dipolaire net. D'après[4]

Explication microscopique: couplage spin-réseau, striction d'échange

Le couplage ME est ici de la simple striction d'échange i.e. un échange symétrique entre deux spins voisins, $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ qui peut induire une striction le long d'une direction cristallographique spécifique $\mathbf{\Pi}_{ij}$: $\boldsymbol{P}_{ij} \propto \mathbf{\Pi}_{ij}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)$. La striction d'échange conduira au raccourcissement des liaisons entre spins parallèles et allongements des liaisons entre spins antiparallèles. Dans une chaine 1D, le mécanisme est similaire à celui d'une transition de type spin-Peierls. Si deux ions magnétiques s'alternent, la dimérisation va donner lieu à de la ferroélectricité.

Un autre exemple est celui des AFM de type-E tels que $HoMnO_3$ orthorhombique. Les structures magnétiques de type E sont des structures 2D constituées de chaines zigzag de Mn colinéaires. Le long des directions pseudo-cubiques de la pérovskite, l'ordre AFM est ↑↑↓↓. Néanmoins, la conséquence de la striction d'échange est ici plus compliquée que dans l'exemple précédent, puisque les cations Mn sont ici isovalents. Les déplacements ioniques des Mn ne génèrent donc pas directement une polarisation. Au lieu de cela, c'est une rotation collective des octaèdres associée aux déplacements des Mn qui donne lieu à une flexion alternée des liaisons Mn-O-Mn. Comme l'échange J dépend non seulement de la longueur de la liaison, mais aussi de l'angle de liaison, la striction d'échange peut moduler les angles de liaison Mn-O-Mn en cohérence avec l'ordre ↑↑↓↓ . Cette modulation provoque des déplacements uniformes d'ions d'oxygène, conduisant à une polarisation nette[53].

Comme le mécanisme de striction d'échange ne nécessite pas de couplage Spin Orbite, la polarisation induite est en général plus forte que pour les structures de type spiral. Cependant la direction de polarisation n'est pas reliée à la direction des spins mais déterminée par la symétrie du cristal et sa direction est difficilement modifiable par un champ magnétique.

Conclusions

Cette introduction montre la complexité et la richesse de la physique et de la chimie des matériaux multiferroïques. Les multiferroïques de type I et de type II nécessitent des approches bien différentes tant pour la conception que pour la compréhension physique. En général dans les types I, on part de structures ferroélectriques connues dans laquelle on introduit des cations magnétiques. Dans ce cadre, j'ai étudié principalement 2 systèmes où la ferroélectricité est induite par la paire isolée : $BiCrO_3$ et $PbVO_3$. Ce sont des phases métastables, synthétisées sous haute-pression uniquement. L'étude de ces systèmes sera présentée au chapitre II.

Dans les types-II, il s'agit de provoquer des structures magnétiques complexes par la frustration. Nous nous sommes intéressés à une famille d'oxydes frustrés et de basse dimensionnalité, conditions propices à l'établissement de structure magnétiques spirales, les pyroxènes. Ces phases présentent de riches propriétés magnétoélectriques qui seront présentées au chapitre III.

Malgré leur immense intérêt au niveau du stockage de données, en sciences des matériaux et en physique fondamentale, la portée et les applications des composés multiferroïques sont à ce jour pénalisées par la faible polarisation générée par les couplages magnéto-électriques. Dans la dernière partie, je propose deux approches nouvelles dans la conception des matériaux pour permettre d'en augmenter le couplage magnéto-électrique.

Pérovskites: $BiCrO_3$ et $PbVO_3$.

À ce jour, la majeure partie de l'effort de conception des matériaux multiferroïques s'est portée sur les pérovskites ABO_3, une grande classe de matériaux fonctionnels qui présentent un éventail très large de propriétés physiques. En raison de la grande sensibilité de ces pérovskites à des instabilités structurales polaires, une stratégie éprouvée est de partir d'un matériau qui présente, par exemple, du ferromagnétisme, et de trouver un moyen d'induire la ferroélectricité. Deux approches qui ont connu un certain succès ont captivé l'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie: l'ingénierie de contrainte épitaxiale et la substitution chimique sélective d'un cation stéréo-chimiquement inactif par un cation actif grâce à sa paire isolée, tel Bi^{3+} dans $BiFeO_3$ [36], [54]. C'est l'approche que nous avons menée ces dernières années avec $BiCrO_3$ et $PbVO_3$.

$Bi_{1-x}Y_xCrO_3$: effet de la paire isolée

Stage de Master 2 d'Alejandro Gómez Pérez, 2011

Colin, C.V.; Pérez, A.; Bordet, P.; Goujon, C.; Darie, C. Symmetry Adapted Analysis of the Magnetic and Structural Phase Diagram of $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$. Phys. Rev. B 2012, 224103, 1–11

Symmetry analysis: exploring structural subtleties of complex materials, C.V. Colin, Highlights Institut Néel, 2013

Introduction

Dans la lancée de $BiFeO_3$, l'un des rares composés multiferroïques monophasé à température ambiante, l'attention s'est portée sur les pérovskites à base de Bismuth $BiMO_3$ (M=métal de transition). Dans ces composés, l'idée est d'associer les propriétés magnétiques dues aux électrons d des cations M^{3+}, à une possible ferroélectricité promue par l'activité stéréochimique de la paire isolée du cation Bi^{3+} qui favorise les distorsions non-centrosymétriques. L'un des composés le moins étudié de la série est $BiCrO_3$, sans doute parce qu'il ne peut être synthétisé que sous haute pression.

Bien que $BiCrO_3$ ait été synthétisé et étudié pour la première fois dans les années 60[55], [56], sa structure cristalline à température ambiante a fait longtemps débat[57]–[60]. En 2002, Hill et al.[57] prédisent, grâce à des calculs DFT, que la structure cristalline de $BiCrO_3$ est antiferroélectrique et/ou antiferrodistortive (et de structure antiferromagnétique de type G). Expérimentalement, après avoir été rapporté de symétrie triclinique[56] puis de symétrie polaire monoclinique (groupe d'espace $C2$)[60], il existe aujourd'hui un consensus autour d'une structure de groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ incompatible avec la ferroélectricité [58], [59]. La structure de $BiCrO_3$ est une structure pérovskite fortement distordue (voir Figure 9). Le volume de la maille $C2/c$ est 8 fois supérieur au volume de la pérovskite cubique idéale. Une transition de phase structurale de premier ordre[56] vers une structure de type orthoferrite orthorhombique (*Pnma*)[60], [61] se produit à environ 420 K, elle est accompagnée d'une anomalie dans la constante diélectrique[60]. Comme on

peut le voir sur les courbes de la Figure 10, une augmentation de la susceptibilité magnétique est observée en dessous de T_N=114 K et les courbes d'aimantation FC-ZFC se séparent en-dessous de 80 K ce qui indique un comportement ferromagnétique faible[60]. L'ordre magnétique révélé par la diffraction neutronique est une structure antiferromagnétique de type G affinée avec des moments le long de l'axe *b* de la maille monoclinique[58]. Darie et coll.[59] montrent l'existence d'une transition de réorientation de spin en dessous de la température de Néel, à T_{SR}≃80 K (voir Figure 11), qui coïncide avec la séparation ZFC-FC dans les courbes d'aimantation. Le magnétisme du $BiCrO_3$ peut être qualitativement compris en termes d'interaction AFM de super-échange entre les orbitales t_{2g} des Cr^{3+} ($3d^3$) médiée par les orbitales 2p des oxygènes[62].

Atomes	x	y	z
Bi	0.1331(4)	0.2166(6)	0.1313(4)
Cr1	1/4	1/4	1/2
Cr2	0	0.237(2)	3/4
O1	0.0860(5)	0.204(1)	0.5869(5)
O2	0.1552(6)	0.523(1)	0.3643(6)
O3	0.3582(6)	0.526(1)	0.1590(5)

Groupe d'espace *C2/c*. Paramètres de maille à 300K : *a*=9.4681(2)(Å), *b*=5.4822(1) (Å), *c*=9.5865(2) (Å), β=108.574(1)°. D'après [63]

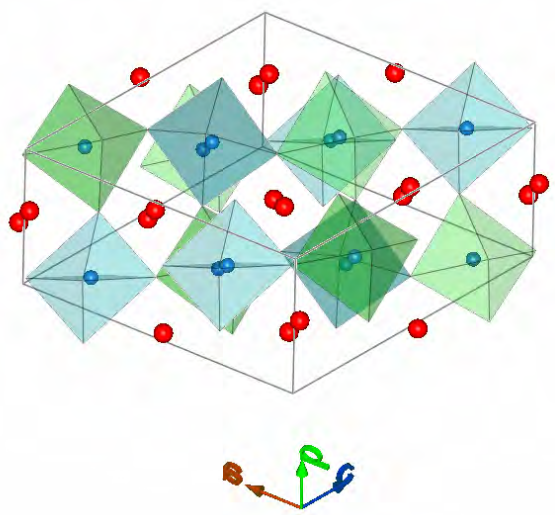


Figure 9 : Structure cristalline de $BiCrO_3$. Les atomes de Bi sont représentés en rouge, les octaèdres d'oxygènes autour des sites de Cr en bleu (Cr1) et en vert (Cr2).

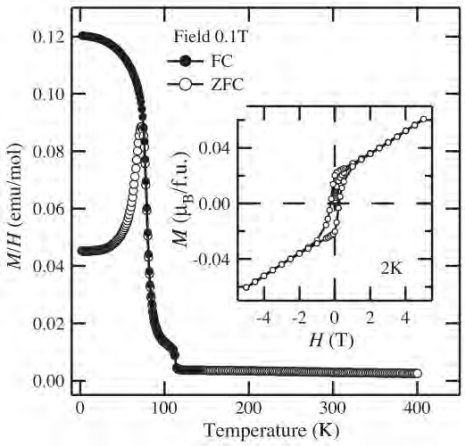


Figure 10 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de BiCrO3 mesurée sous H= 0.1 T. L'inset montre l'ouverture du cycle d'hystérèse à 2K. D'après [60]

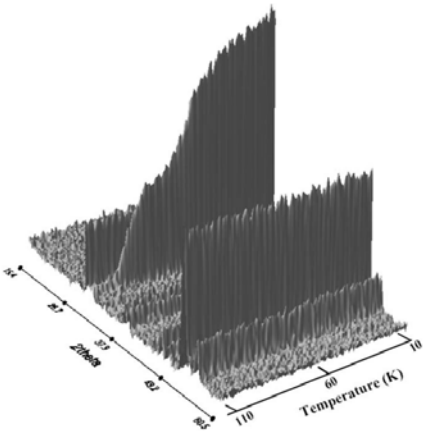
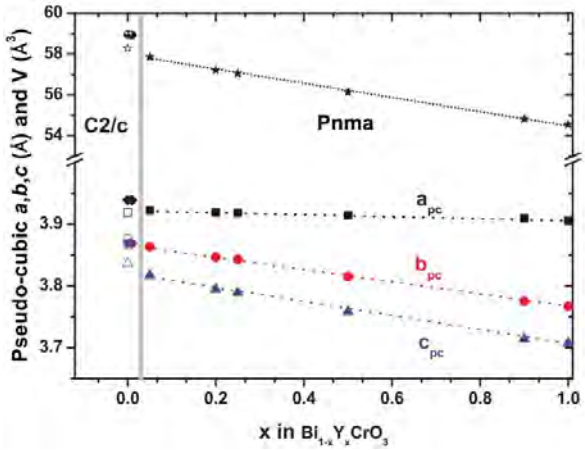


Figure 11 : Thermodiffractogramme neutronique de BiCrO3, qui montre l'apparence d'une contribution magnétique en dessous de 114 K au refroidissement. On note une forte augmentation de l'intensité en dessous de 80K qui correspond à la réorientation de spin. D'après [59]

Afin de mieux comprendre le rôle de la paire isolée dans les propriétés structurales et magnétiques de $BiCrO_3$ nous avons combiné deux approches: d'une part la distorsion structurale de $BiCrO_3$ a été modulée par substitution isovalente du cation Bi^{3+} par un autre cation qui ne possède pas de paire électronique isolée, et d'autre part les structures magnétiques et les modes de distorsion actifs ont été systématiquement déterminés par affinement des données de diffraction de poudre de rayons X et neutrons en utilisant le concept de l'analyse des modes de symétrie. Cette méthode permet l'identification des modes de symétrie qui stabilisent les différentes structures distordues (« filles») en référence à la structure pérovskite cubique idéale (« mère »). Etant donné que les déformations structurales ont une incidence directe sur le super-échange magnétique à travers le recouvrement des orbitales, cette procédure est bien adaptée pour révéler les liens entre structure et magnétisme. Nous avons choisi d'étudier l'effet de dilution de la paire isolée sur les structures cristallines et magnétiques de $BiCrO_3$ en substituant Bi^{3+} par Y^{3+}. En effet les deux cations sont isovalents, ont des rayons ioniques compatibles et sont amagnétiques; en revanche, le cation Y^{3+} ne possède pas de paire isolée. Le chromate d'Yttrium $YCrO_3$ cristallise avec une structure de type orthoferrite, de groupe d'espace centrosymétrique *Pnma*. Il se comporte comme un ferromagnétique faible, avec un moment spontané apparaissant seulement le long de l'axe b[64]. L'ordre magnétique établi par diffraction de neutrons sur poudre par Bertaut[65] est AFM de type G en-dessous de T_N = 140 K.

Résultats de la DRX sur poudre et des mesures d'aimantation

Les échantillons de formule $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ avec les compositions x=0.01, 0.05, 0.2, 0.25, 0.5 et 0.9 ont été synthétisés sous haute pression et haute température au laboratoire. Nous les avons étudiés par mesures magnétiques et diffraction de neutrons et RX sur poudre. La diffraction de RX à température ambiante montre que tous les composés sont monophasés et qu'il y a un changement de symétrie entre les compositions 0.01 et 0.05. Pour x≤0.01, les diagrammes s'indexent dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ (comme $BiCrO_3$) tandis que les compositions x≥0.05 s'indexent dans le groupe d'espace orthorhombique *Pnma* (comme $YCrO_3$). La Figure 12 montre les paramètres de maille affinés en fonction de la concentration en yttrium, x, exprimés dans la maille pérovskite pseudo-cubique. Les paramètres de maille a_{pc}, b_{pc}, et c_{pc} diminuent avec la substitution de Y, ce qui est attendu étant donné la différence de rayon ionique entre les cations Bi^{3+} (117 pm) and Y^{3+} (104 pm). Dans le domaine de solution solide avec la symétrie $Pnma$ (x≥0,05), les paramètres suivent une loi de Vegard, caractérisés par une évolution linéaire avec la composition cationique. En revanche, concomitamment au changement de symétrie entre $Pnma$ et $C2/c$ entre les compositions 0.01 et 0.05, il y a un saut dans les paramètres de maille et le volume. On a également indiqué sur la Figure 12 les paramètres de maille de $BiCrO_3$ à 430K, dans sa structure haute température $Pnma$, afin d'illustrer la continuité de l'évolution des paramètres pour toutes les compositions. On peut remarquer que dans $BiCrO_3$ la structure $Pnma$ adoptée est plus compacte que la structure $C2/c$.



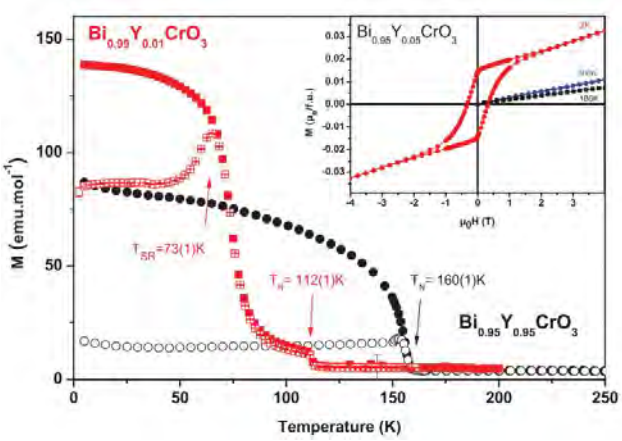


Figure 12 : Evolution des paramètres de maille et volumes pseudo-cubiques à température ambiante pour les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ (symboles pleins). En symboles vides sont indiqués les paramètres pour $BiCrO_3$ (x = 0) déterminées à 430 K.

Figure 13 : Courbes d'aimantation FC et ZFC enregistrées sous un champ magnétique de 1000Oe pour les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ avec x=0.01 et x=0.05.

La Figure 13 montre deux dépendances en température de l'aimantation pour les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$. Les échantillons de symétrie monoclinique se comportent comme $BiCrO_3$ avec une première mise en ordre AFM puis une transition de réorientation de spin; tandis que les échantillons de symétrie orthorhombique se comportent comme $YCrO_3$ avec un comportement ferromagnétique faible en dessous d'une température de Néel comprise 140-160K.

Détermination des structures magnétiques

Toutes les structures magnétiques ont été déterminées par diffraction de neutrons sur poudre en s'appuyant sur l'analyse des représentations décrite par Bertaut[66]. Quelle que soit la composition, les contributions magnétiques sont indexables dans la maille nucléaire, c'est-à-dire avec un vecteur de propagation k=0. Les calculs ont été faits avec les programmes SARA*h*-Representational Analysis[67] et BasIreps[68].

Echantillons de symétrie orthorhombique

Pour les échantillons de symétrie orthorhombique, l'analyse de symétrie montre qu'il y a 4 représentations irréductibles (IRs) associées au groupe d'espace *Pnma* pour le Cr en (0.5, 0.5, 0) et pour le vecteur de propagation **k**=0. La représentation magnétique s'écrit $\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 3\Gamma_3^1 + 3\Gamma_5^1 + 3\Gamma_7^1$. Les vecteurs de base correspondant sont listés dans le Tableau 2.

Tous les modèles possibles déduits de l'analyse de symétrie ont été testés par affinement Rietveld. Les structures magnétiques affinées peuvent être décrites comme des arrangements de type G des spins dans le réseau pseudo-cubique (voir Figure 14 et Figure 15). En revanche, la direction dans laquelle pointent les spins change avec la composition, ce qui affecte la symétrie magnétique. Pour les compositions x≤0.2, la structure magnétique est décrite dans la représentation Γ_7 avec la symétrie $Pn'm'a$ et les spins le long de l'axe b. Tandis que pour les compositions x≥0.5 plus riches en Y, la structure magnétique (représentation Γ_5) a la symétrie $Pn'ma'$ avec les spins alignés le long de c, comme dans $YCrO_3$. A noter, que bien qu'une composante ferromagnétique soit observée dans les mesures d'aimantation et qu'elle soit autorisée par symétrie (composante B) dans les modèles

utilisés, elle n'est jamais détectée; sans doute car elle est très faible (de l'ordre du dixième de μ_B). Le moment affiné du Cr^{3+} atteint une valeur de 2.5μ_B à 2K pour toutes les compositions.

Tableau 2 : vecteurs de base pour le groupe d'espace Pnma avec k_{19} = (0,0,0). La décomposition de la représentation magnétique pour le site Cr (0.5,0.5,0) est $\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 3\Gamma_3^1 + 3\Gamma_5^1 + 3\Gamma_7^1$. Les atomes non primitifs sont définis comme suit:1, (0,5, 0,5, 0); 2, (0, 0, 0,5); 3, (0,5, 0, 0); et 4 (0, 0,5, 0,5). Les notations suivent la nomenclature de Wollan[69].

IR	$m_{\parallel a}$	$m_{\parallel b}$	$m_{\parallel c}$	Groupe de Shubnikov
Γ_1	G	C	A	*Pnma*
Γ_3	B	A	C	*Pnm'a'*
Γ_5	A	B	G	*Pn'ma'*
Γ_7	C	G	B	*Pn'm'a*

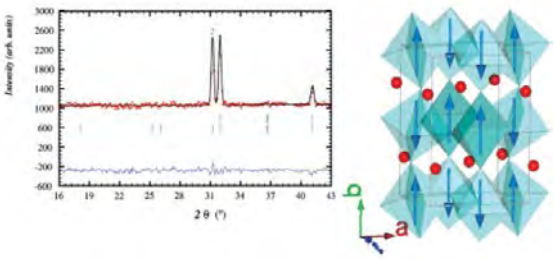


Figure 14 : A gauche : Agrandissement de la partie bas angles du diagramme de diffraction de neutrons (D1B, ILL) de $Bi_{0.8}Y_{0.2}CrO_3$ à 1,7 K, affiné avec le modèle Γ_7. A droite: structure magnétique affinée : AFM de type G de symétrie $Pn'm'a$, les spins Cr^{3+} sont alignés le long de l'axe b.

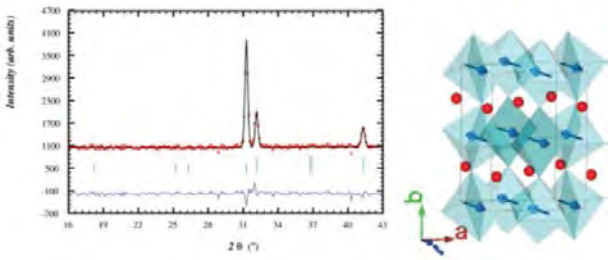


Figure 15 : A gauche : Agrandissement de la partie bas angles du diagramme de diffraction de neutrons (G4.1, LLB) de $Bi_{0.5}Y_{0.5}CrO_3$ à 1,7 K, affiné avec le modèle Γ_5. A droite: structure magnétique affinée : AFM de type G de symétrie $Pn'ma'$, les spins Cr^{3+} sont alignés le long de l'axe c.

Echantillons de symétrie monoclinique

Les composés de symétrie monoclinique (x≤0.01) $C2/c$ possèdent deux sites de Cr. La décomposition de la représentation magnétique pour le site Cr1 (position de Wyckoff 4d) est :

$$\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 0\Gamma_2^1 + 3\Gamma_3^1 + 0\Gamma_4^1$$

Pour le site Cr2 en position 4e, elle est :

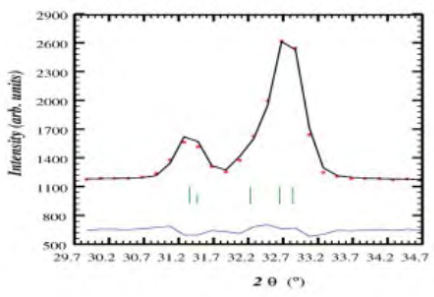
$$\Gamma_{mag} = 1\Gamma_1^1 + 1\Gamma_2^1 + 2\Gamma_3^1 + 2\Gamma_4^1$$

La transition magnétique est du second-ordre avec une température de transition unique, la théorie de Landau prévoit alors que les vecteurs de bases des deux sites appartiennent à la même représentation irréductible. Si on ne considère que les IRs qui sont non nulles, il reste deux IRs : Γ_1 et Γ_3. Le Tableau 3 montre les vecteurs de bases pour les représentations communes aux deux sites. Comme il y a 4 atomes ($Cr1_1$, $Cr1_2$, $Cr2_1$, $Cr2_2$) dans la maille primitive, il existe un grand nombre de possibilités de structures AFM. Pour simplifier le problème nous avons contraint les moments à la même amplitude et considéré seulement les structures colinéaires. Il reste 4 types d'arrangements : F= ++++, C=++--, G=+-+- et A=+--+. Toutes ces possibilités ont été testées par affinement Rietveld et le meilleur ajustement des données a été obtenu pour la représentation Γ_3. La structure affinée à 2K est une structure de type G avec les spins contenus dans le plan (a, c) (voir Figure 16). Le relâchement

des contraintes n'améliore pas le fit. Cette structure est différente de celle trouvée précédemment dans $BiCrO_3$[63], structure de type G mais avec les spins dans le plan (b, c). Bien que la qualité des fits soit similaire pour les deux structures magnétiques, cette dernière n'est pas compatible avec la théorie des groupes. Comme on peut le voir dans la Figure 17, les affinements des données en température montrent qu'il y a réorientation des spins dans le plan (*a,c*), les spins étant alignés le long de la direction *a* au-dessus de T_{SR} (83K pour x=0.01 et 80K pour x=0).

Tableau 3 : vecteurs de base pour le groupe d'espace C2/c avec k6 = (0,0,0). Seules les représentations magnétiques communes aux sites Cr1 (0.25,0.25,0.5) et Cr2(0,0.235,0.75) sont listées. M= $S1_1$+$S1_2$ et L=$S1_1$-$S1_2$

	IR	$m_{\parallel a}$	$m_{\parallel b}$	$m_{\parallel c}$	Groupe de Shubnikov
Cr_1	Γ_1	L_x	M_y	L_z	C2/c
	Γ_3	M_x	L_y	M_z	C2'/c'
Cr_2	Γ_1		M_y		C2/c
	Γ_3	M_x		M_z	C2'/c'



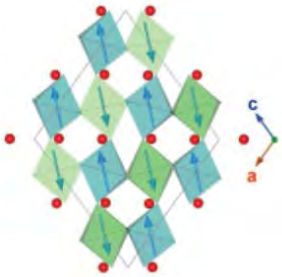


Figure 16 : Gauche : Agrandissement de la partie bas angles du diagramme de diffraction de neutrons (D1B, ILL) de $Bi_{0.99}Y_{0.01}CrO_3$ à 1,7 K, affiné avec le modèle Γ_3. A droite: structure magnétique affinée : AFM de type G de symétrie *C2'/c'*, les spins Cr^{3+} sont alignés dans le plan (*a*,c).

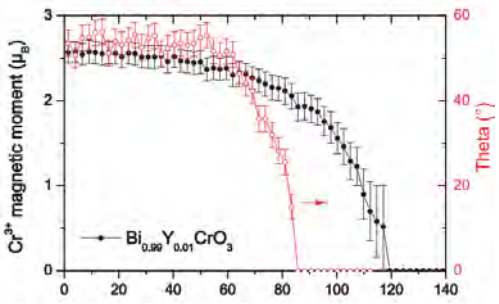


Figure 17 : Evolution en température du moment magnétique du Cr^{3+} et de l'angle entre le moment et l'axe *a* dans $Bi_{0.99}Y_{0.01}CrO_3$ qui illustre la réorientation de spin dans le plan (*a*,*c*) à 83K .

Analyse des modes de symétrie

Pour mieux décrire les changements de structure cristalline liés à la composition cationique, nous avons utilisé l'analyse des modes de symétrie. En effet de nombreuses structures cristallines peuvent être considérées pseudo-symétriques par rapport à une configuration de plus haute symétrie. Une relation de groupe sous-groupe existe alors entre les groupes d'espace de la structure mère et de celle observée. La structure observée peut être décrite comme la structure cristalline mère plus une distorsion structurale statique qui brise la symétrie. La distorsion qui relie les deux phases peut être décomposée en contributions de différents modes de symétries donnés par les représentations irréductibles du groupe d'espace parent. Ceci est le point de départ de la théorie de Landau, basée sur l'identification du paramètre d'ordre, à savoir, le(s) mode(s) conduisant à la stabilisation de la phase distordue. En général, une description de la structure en termes de modes de symétrie permet de séparer les déplacements atomiques corrélés qui sont fondamentaux pour la stabilité de la phase

de ceux qui sont marginaux. Cette description a donc l'avantage d'introduire une hiérarchie physique dans les paramètres structuraux, ce qui est utile dans l'étude des mécanismes physiques qui stabilisent ces phases. Par ailleurs, l'ensemble des paramètres structuraux utilisés dans la description d'un mode pour une phase distordue est, en général, mieux adapté à un affinement contrôlé de la structure. La séparation des différents modes de distorsion peut être obtenue par l'analyse dite des modes de symétrie.

Les structures adoptées par les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ sont des distorsions de la structure pérovskite et leur structure « mère » est la pérovskite cubique idéale de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. La structure pérovskite ABX_3 peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BX_6 reliés par les sommets, les cations A occupant les cavités de ce réseau. Dans la pérovskite cubique idéale, les cations A sont en coordination 12, formant des cuboctaèdres AX_{12} réguliers. Dans les pérovskites, les octaèdres BX_6 sont assez rigides et les modes de distorsion peuvent être entièrement déterminés par analyse des modes de symétrie. Ces modes représentent des rotations ou distorsions du réseau octaédrique. Cette analyse fournit une manière claire et sans ambiguïté de séparer les effets de distorsion et de rotation des octaèdres parce que, par définition, ces modes sont orthogonaux les uns aux autres. Le deuxième avantage de cette analyse est que les degrés de liberté requis par la structure peuvent être déterminés de manière rigoureuse. Nous avons effectué l'analyse des modes de symétrie avec AMPLIMODES[70], [71], un programme informatique disponible sur le serveur cristallographique de Bilbao [http://www.cryst.ehu.es][72], [73].

Echantillons de symétrie orthorhombique

Examinons d'abord les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$, qui ont, à la température ambiante, une structure pérovskite déformée de symétrie $Pnma$. Le graphique des sous-groupes maximaux qui relient le groupe d'espace de plus haute symétrie $Pm\bar{3}m$ et de plus basse symétrie $Pnma$ est représenté à la Figure 18.

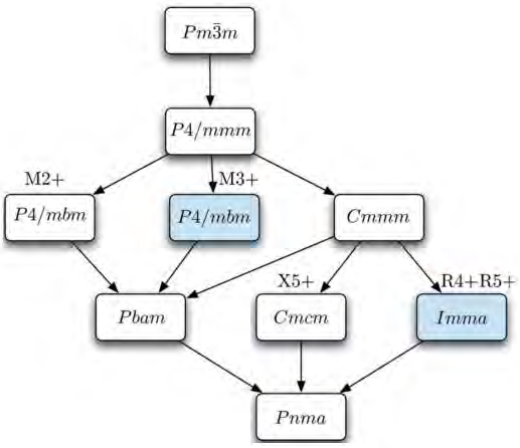


Figure 18 : Graphique des sous-groupes maximaux reliant la structure mère à la phase Pnma. Pour chaque sous-groupe, toutes les IRep donnant cette symétrie sont indiquées.

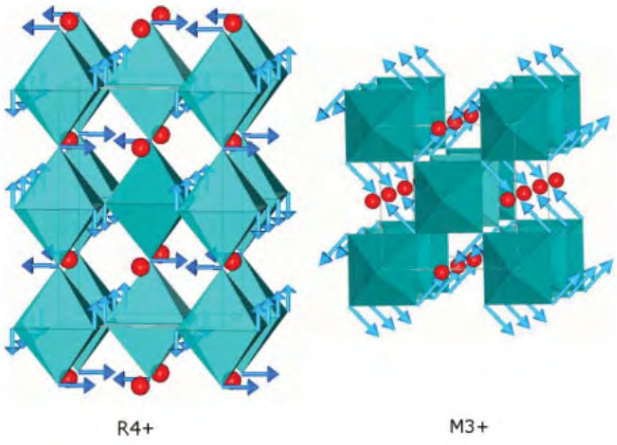


Figure 19 : Schéma des vecteurs de déplacement des deux distorsions des IRs primaires (R^{4+}, M^{3+}) dans la structure de Pnma de $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$.

La décomposition en mode de symétrie de la structure $Pnma$ d'$YCrO_3$ déterminée expérimentalement par rapport à la structure parente $Pm\bar{3}m$ est résumée dans le Tableau 4. Cinq

représentations irréductibles correspondant à trois points de symétrie différents à la frontière de la zone de Brillouin cubique sont possibles. L'amplitude globale de la distorsion est 2.18 Å. Compte tenu de l'amplitude relative des représentations irréductibles, on peut voir que deux modes sont prépondérants: R_4^+ et M_3^+. La Figure 19 présente schématiquement ces modes de distorsion. La distorsion R_4^+ correspond à la rotation des octaèdres autour de la direction *a* de la maille orthorhombique dans le setting $Pnma$ ($a^-a^-c^0$ dans la notation de Glazer[74]) tandis que M_3^+correspond à la rotation des octaèdres autour de la direction *b* ($a^0a^0c^+$). Les modes secondaires X_5^+ et R_5^+ ont des amplitudes non nulles. Ils concernent à la fois des déplacements d'atomes d'oxygène et d'yttrium. X_5^+ implique une distorsion des octaèdres et le déplacement alterné des atomes d'yttrium le long de la direction *a*. R_5^+ implique principalement des déplacements alternés des atomes d'yttrium le long de la direction orthorhombique *c*. L'amplitude du mode M_2^+ est nulle dans la résolution expérimentale.

Tableau 4 : Résumé de la décomposition en modes de symétrie du composé $YCrO_3$ de structure *Pnma* à température ambiante. L'amplitude des composantes des distorsions de chacune des représentations irréductibles est indiquée.

Vecteur K	IR	Sous-groupe d'isotropie	Dimension	Amplitude (Å)
(1/2,1/2,1/2)	R_4^+	*Imma* (74)	1	1.63
(1/2,1/2,1/2)	R_5^+	*Imma* (74)	2	0.38
(0,1/2,0)	X_5^+	*Cmcm* (63)	2	0.82
(1/2,1/2,0)	M_2^+	*P4/mbm* (127)	1	0.03
(1/2,1/2,0)	M_3^+	*P4/mbm* (127)	1	1.13

Nous avons utilisé l'implémentation de AMPLIMODE dans FullProf afin d'affiner directement l'amplitude des modes de symétrie, au lieu d'effectuer un affinement classique des coordonnées atomiques individuelles. L'amplitude du mode M_2^+ a été fixée à zéro. Les affinements ont été réalisés sur les données de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante pour tous les composés $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ de structure $Pnma$. Un affinement typique est présenté à la Figure 20. A noter que l'affinement se fait avec moins de paramètres que dans une analyse classique sans dégradation de la qualité de l'ajustement. La Figure 21 montre l'évolution des amplitudes des modes de distorsion en fonction de la teneur en yttrium x. Par comparaison, nous avons également ajouté les points obtenus pour $BiCrO_3$ dans sa phase haute température ($Pnma$) affiné à partir de données de diffraction de neutrons sur poudre à 430K. On observe une nette diminution des amplitudes de tous les modes de distorsion lorsque x diminue (y compris pour $BiCrO_3$) qui semble suivre une tendance linéaire. La baisse est moins prononcée pour le mode principal M_3^+ (environ -17 % de x = 1 à 0) que pour l'autre mode primaire R_4^+ (-25 % environ). De manière remarquable, le composé $BiCrO_3$, de structure la moins distordue, se transforme en une phase de symétrie plus basse à relativement haute température, tandis que la structure beaucoup plus déformée d'$YCrO_3$ est stable jusqu'aux basses températures. Ce point sera discuté plus tard.

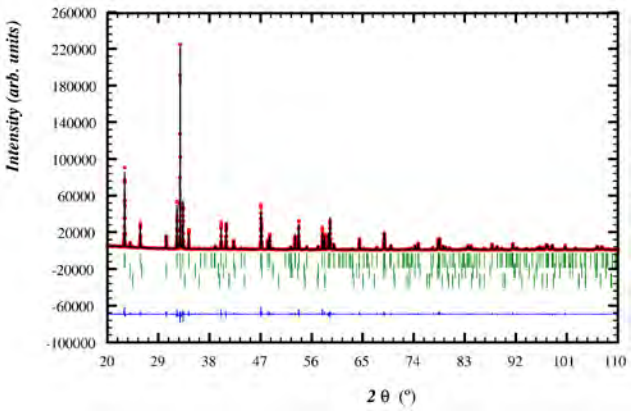


Figure 20 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X de $Bi_{0.8}Y_{0.2}CrO_3$ de structure $Pnma$. L'amplitude des vecteurs de base des modes générés par AMPLIMODES ont été directement affinés dans Fullprof. Impuretés : CBi_2O_5 7.9(1)% et Cr_2O_3 1.6(2)%

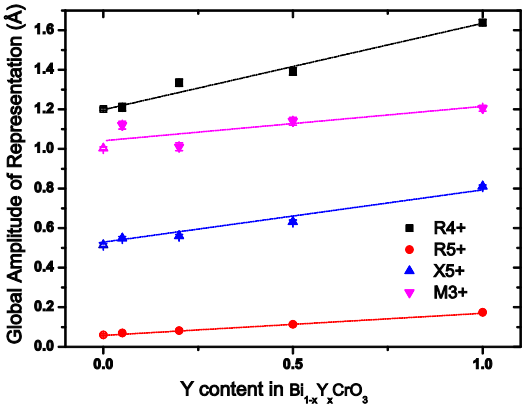


Figure 21: Amplitude des modes de distorsion des composés $B_{1-x}Y_xCrO_3$ de structure $Pnma$ à température ambiante (symboles pleins). Les symboles ouverts correspondent au composé $BiCrO_3$ (x=0) dans la structure $Pnma$ à 430K.

Echantillons de symétrie monoclinique

On s'intéresse maintenant aux composés qui ont une structure monoclinique à température ambiante : $BiCrO_3$ et $Bi_{0.99}Y_{0.01}CrO_3$. Il est important de noter qu'il n'y a pas de relation de groupe-sous-groupe entre la phase haute température orthorhombique $Pnma$ et la phase monoclinique $C2/c$. En effet la transition est du premier ordre et sort du cadre de la théorie de Landau et donc de l'analyse de symétrie. Il est aussi intéressant de constater que cette transition est associée à une forte expansion thermique négative. Pour déterminer les modes de distorsion des composés de structure monoclinique, nous avons donc fait l'analyse de symétrie par rapport à la structure de la pérovskite idéale $Pm\bar{3}m$. La relation de groupe – sous-groupe entre $C2/c$ et $Pnma$ est très complexe comme on peut le voir sur le graphique des sous-groupes maximaux en Figure 22.

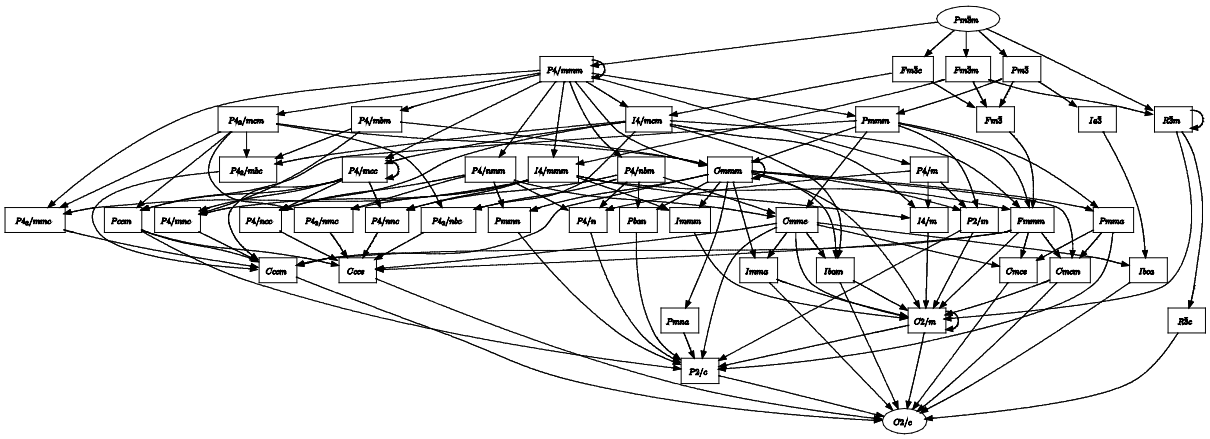


Figure 22 : Graphique des sousgroupes maximaux reliant le supergroupe de la pérovskite idéal ($Pm\bar{3}m$) et le sousgroupe $C2/c$. On remarque que le groupe $Pnma$ n'apparait pas dans ce graph. La figure a été obtenue avec SUBGROUP-GRAPH[75]

On remarque que le groupe $Pnma$ n'apparait pas sur ce graphique. La matrice de transformation (**P**,**p**) qui relie les bases du sous-groupe de basse symétrie $C2/c$ et du super-groupe de haute symétrie $Pm\bar{3}m$, définie par (**a**,**b**,**c**)$_L$=(**a**,**b**,**c**)$_H$ **P** est :

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & -\frac{1}{2} \\ -2 & 0 & 2 & -\frac{3}{2} \end{array}\right)$$

Le volume de la maille est multiplié par 8. La décomposition de la structure monoclinique requiert 13 modes de symétrie. La Tableau 5 montre la distribution de ces modes pour chacun des atomes.

Tableau 5 : Modes de symétrie dans la structure monoclinique de $BiCrO_3$ distribué par position de Wyckoff (WP).

Atome	WP	Mode(s)
O	3d	LD_2 (1), LD_3 (3), R_1^+ (1),R_3^+ (1), R_4^+ (1), R_5^+ (2)
Bi	1b	LD_3 (1), R_5^+ (1)
Cr	1a	LD_3 (1)

Le Tableau 6 montre l'amplitude des composantes des modes de distorsions présents dans la structure de $BiCrO_3$ à température ambiante (rapporté par Darie[59] et Goujon[63]) calculée par AMPLIMODES. L'amplitude totale de la distorsion est 1.54Å. La décomposition montre la hiérarchie des six modes de distorsion. Les deux principaux sont R_4^+ et LD_3. Les modes R_5^+ et LD_2 sont faibles et peuvent être considérées comme des modes secondaires. Les modes R_1^+ et R_3^+ sont nuls dans la résolution expérimentale. L'affinement de Rietveld utilisant la description AMPLIMODES dans FullProf a été effectué sur les données de diffraction neutronique sur poudre de $BiCrO_3$ (D2B, ILL) enregistrées à la température ambiante. Les amplitudes de R_1^+ et R_3^+ ont été fixées à 0. Les amplitudes affinées sont très proches de celles calculées (voir le Tableau 6).

Tableau 6 : Décomposition de la structure C2/c de $BiCrO_3$ en modes de symétrie. L'amplitude des composantes des représentations irréductibles (IR) a été calculée et affinée.

Vecteur K	IR	Sousgroupe d'Isotropie	Amplitude calculée (Å)	Amplitude affinée (Å)
(1/2,1/2,1/2)	LD_2	*R-3c* (167)	0.12	0.10(2)
(1/2,1/2,1/2)	LD_3	*C2/c*	0.82	0.79(1)
(1/2,1/2,1/2)	R_1^+	*Fm-3m* (225)	0.01	0.00
(1/2,1/2,1/2)	R_3^+	*I4/mmm* (139)	0.02	0.00
(1/2,1/2,1/2)	R_4^+	*Imma* (74)	1.28	1.31(1)
(1/2,1/2,1/2)	R_5^+	*C2/m* (74)	0.20	0.19(1)

Le mode de distorsion R_4^+ est identique et a le même ordre de grandeur que celui présent dans la phase $Pnma$. C'est un mode de rotation collectif des octaèdres d'oxygène (voir Figure 19). Le mode de LD_3 est un mode beaucoup plus complexe (dimension 5) impliquant des déplacements de Bi, Cr, et une déformation complexe des octaèdres d'oxygène. LD_3 est relié au sous-groupe d'isotropie *C2/c*, ce qui signifie que les opérations de *C2/c* laissent invariants les cinq vecteurs de base du mode

LD_3. La présence du mode LD_3 seul serait suffisante pour expliquer la rupture de symétrie complète de la transformation cubique → monoclinique. Le mode LD_3 est représenté sur la Figure 23. Ce mode différencie les deux sites de chrome: pour le premier, le cation Cr^{3+} reste centré dans l'octaèdre qui est tilté (en bleu sur la Figure 23, sites 4d.) tandis que dans le second (en vert; position 4e), le cation est légèrement décentré et l'octaèdre de coordination est déformé. Le déplacement relatif du cation Cr^{3+} dans la cage anionique est de 0,0003Å. Les déplacements des Cr^{3+} en position 4e sont orientés de manière antiparallèle le long de l'axe b et à l'échelle de la maille les 4 dipôles électriques locaux s'annulent. Le déplacement du Bi dans son environnement dodécaédrique est bien plus important et complexe. La distance entre Bi^{3+} et le barycentre des 12 anions O^{2-} qui l'entourent est de 0.409 Å. Les huit dipôles locaux sont orientés dans des directions opposées dans le plan *ab* (voir les flèches dans la Figure 23) et le moment dipolaire total est de 0 dans la maille, ce qui est attendu du fait de la présence d'un centre d'inversion sur le site 4d du Cr^{3+}. Le mode LD_3 est donc responsable de l'arrangement anti-ferroélectrique dans $BiCrO_3$ monoclinique.

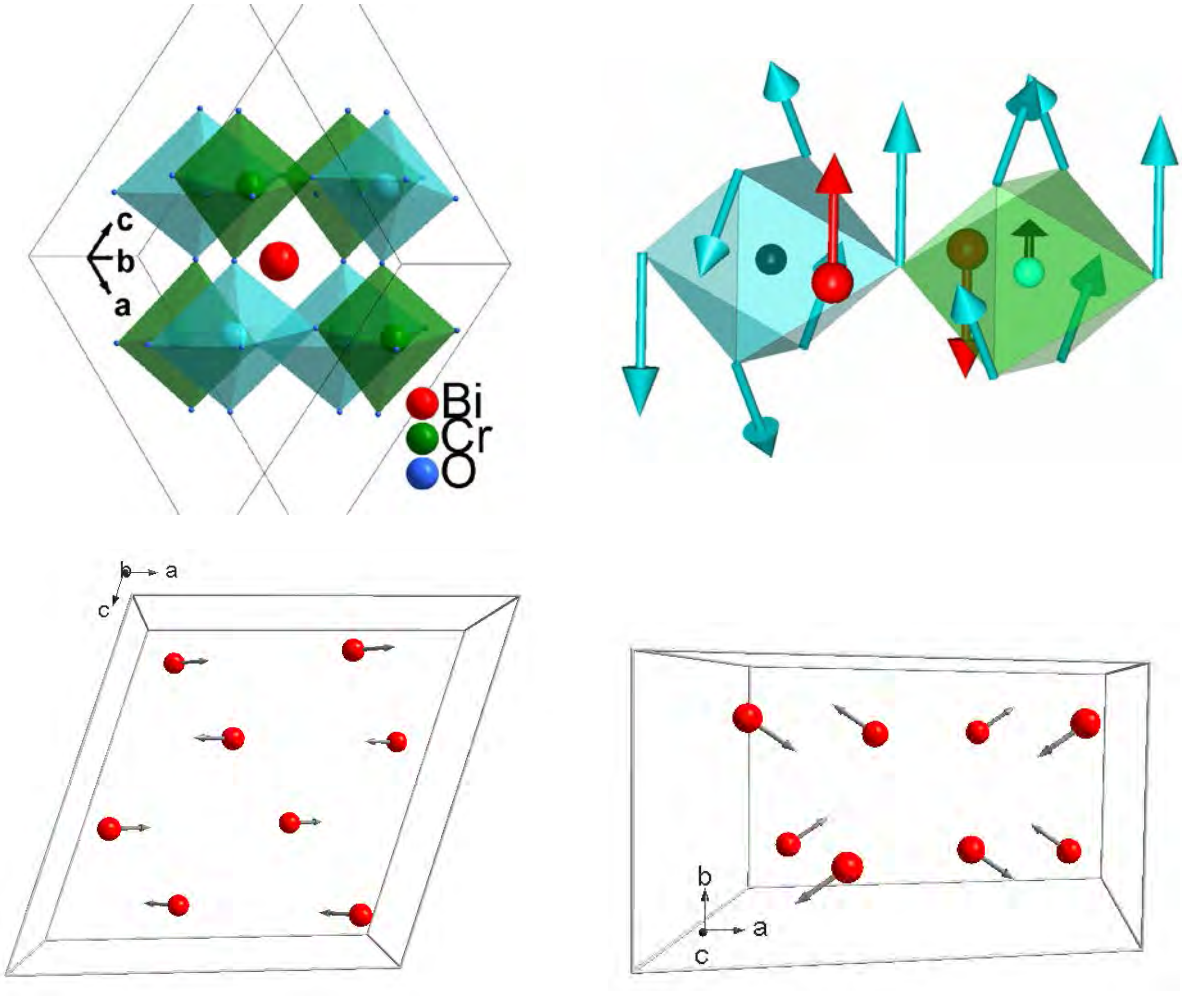


Figure 23 : En haut à gauche : Mode de distorsion LD3 représenté dans une unité pseudo-cubique de la maille monoclinique. En haut, à droite : Vue détaillée de la distorsion LD3 autour des deux sites de chrome. Les flèches représentent la direction des déplacements atomiques. Bas : Schéma de l'arrangement anti-ferroélectrique LD_3. Les atomes sont représentés par des sphères rouges, les flèches représentent les dipôles électriques locaux dus aux déplacements relatifs des ions Bi^{3+} dans leur cage dodécaédrique.

Discussion

Le diagramme de phase montré à la Figure 24 résume les principaux résultats obtenus sur les propriétés magnétiques et structurales de la solution solide $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$. Considérons d'abord l'effet de la substitution d'yttrium sur la structure cristalline de la $BiCrO_3$. Nous avons constaté que moins de 5% d'yttrium est suffisant pour supprimer la structure monoclinique et stabiliser la structure orthorhombique jusqu'aux basses températures. Ceci est une indication que $BiCrO_3$ est à la limite d'une instabilité structurale. Cette instabilité se manifeste également dans les résultats de Belik et al.,[76] qui trouvent dans leur céramique polycristalline de BiCrO3 10% à 15% de phase orthorhombique en plus de celle monoclinique. De manière remarquable, bien que l'amplitude totale de la distorsion de la phase orthorhombique (en référence à la structure cubique idéale) soit plus petite dans $BiCrO_3$ que dans $YCrO_3$, seul $BiCrO_3$ subit une transition de phase structurale qui abaisse sa symétrie. Cette rupture de symétrie peut être associée à l'effet de la paire isolée du Bismuth. Le doublet $6s^2$ stéréoactif du Bi affecte probablement la stabilité de la phase orthorhombique en créant des modes de déformation supplémentaires, tels que LD_3 de sous-groupe d'isotropie monoclinique, ce qui conduit à la transition d'abaissement de symétrie. La substitution de l'yttrium conduit progressivement à une dilution de l'effet de la paire isolée et supprime cette instabilité. La structure pérovskite monoclinique particulièrement déformée de $BiCrO_3$ ne se trouve que dans deux autres pérovskites à base de Bi: $BiMnO_3$ et $BiScO_3$[77], [78]. BiFeO3,[79] BiCoO3,[61] et BiNiO3[80] possèdent des distorsions différentes. Cependant, tous ces composés possèdent la même structure orthorhombique $Pnma$ « mère », soit à haute température soit à haute pression. On peut penser que la déformation locale au niveau du site Bi provoquée par la présence du doublet électronique ne se couple pas de la même façon au réseau en fonction de la nature des cations en coordination octaédrique, conduisant à des structures cristallines différentes à basse température.

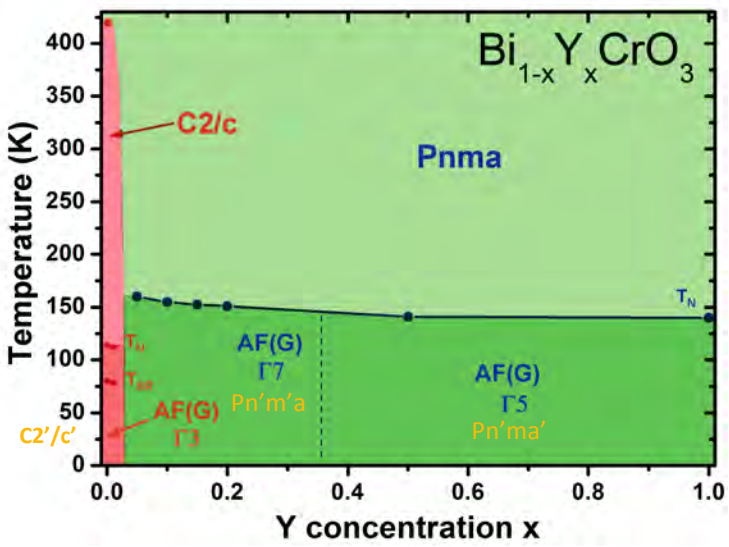


Figure 24 : Diagramme de phase structural et magnétique de $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$. AF : antiferromagnétique. T_N : Température de Néel et T_{SR} : température de réorientation de spin.

Les propriétés magnétiques de $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ sont bien entendu également liées aux distorsions structurales. Dans le domaine de solution solide avec la symétrie $Pnma$, la température de Néel diminue de 160 K pour $Bi_{0.95}Y_{0.05}CrO_3$ à 140 K pour $YCrO_3$. Les interactions de super-échange entre les cations magnétiques Cr^{3+} médiées par des anions oxygène contrôlent la température d'ordre. La force de ces interactions dépend fortement des angles de liaison Cr-O-Cr. Les modes de distorsion primaires révélés par l'analyse des modes de symétrie de la structure $Pnma$, R_4^++ et M_3^+, représentent les rotations des octaèdres CrO_6 et ont donc une incidence directe sur la valeur de l'angle Cr-O-Cr. Quand les amplitudes des modes de distorsions R_4^++ et M_3^+ augmentent avec l'augmentation de la teneur en yttrium (voir Fig. 12), les angles des liaisons Cr-O-Cr s'éloignent progressivement de leur valeur idéale 180◦. (de 153° pour x = 0 à env 145° pour x = 1). Il existe donc une corrélation directe entre l'augmentation de l'amplitude de la distorsion et la diminution de la température d'ordre magnétique. Les arrangements de spin adoptés dans la solution solide $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$ sont tous antiferromagnétiques de type G, cependant, la direction des spins change avec la teneur en yttrium: les spins sont alignés le long de l'axe *b* pour les composés pauvres en Yttrium et le long de l'axe *c* pour les composés riches en Yttrium. L'origine de l'anisotropie des spins du Cr^{3+} peut être attribuée à l'anisotropie de l'ion seul. Cette anisotropie magnétocristalline est déterminée par l'interaction entre l'état orbital du cation magnétique Cr^{3+} et le champ cristallin environnant créé par son octaèdre d'oxygène. Toute distorsion des octaèdres d'oxygène peut alors affecter l'anisotropie de cations Cr^{3+}, et donc la direction des spins. Dans la symétrie $Pnma$, le seule mode actif qui déforme l'octaèdre est le mode X_5^+. Dans ce mode, les oxygènes apicaux sont déplacés en alternance le long de la direction *a* tandis que les oxygène à la base de l'octaèdre ne se déplacent pas. L'amplitude du mode X_5^+ augmente avec la substitution d'yttrium et peut être responsable du changement de direction des spins. Les mesures d'aimantation montrent pour tous les échantillons un comportement ferromagnétique faible ce qui implique un canting des spins. Cet effet n'a pas été observé dans nos expériences de diffraction de neutrons certainement en raison de la faiblesse des moments résultant impliqués. Le petit écart par rapport à la colinéarité peut être expliqué en invoquant les interactions antisymétriques Dzyaloshinskii-Moriya, qui sont autorisées pour toutes les structures magnétiques dans $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$.

Conclusions et perspectives

L'analyse des modes de symétrie nous a permis de mieux comprendre le diagramme de phase structural et magnétique de $Bi_{1-x}Y_xCrO_3$. Dans les composés orthorhombiques, l'amplitude des modes de distorsion augmente avec la composition en yttrium et explique la baisse de la température de Néel et le changement de symétrie magnétique. Pour les composés monocliniques de structure $C2/c$, l'analyse révèle l'importance du mode LD_3 de sous-groupe d'isotropie monoclinique, qui est responsable de l'antiferroélectricité et qui pourrait être lié à l'effet du doublet électronique $6s^2$ stéréoactif du Bi. La suppression de ce mode (et donc de la phase monoclinique) avec l'augmentation de la teneur en yttrium serait liée à la dilution de l'effet de la paire isolée et son couplage au réseau.

Dans $BiCrO_3$, l'ordre antiferromagnétique se superpose à l'antiferroélectricité. Le couplage magnéto-(di)électrique reste à étudier, il serait en particulier intéressant de regarder l'évolution de ce couplage en fonction du taux de substitution de l'yttrium et du champ magnétique appliqué. On voit l'importance de l'analyse de symétrie pour révéler la relation entre la structure et les propriétés physiques. C'est une méthode que je souhaite continuer d'appliquer à d'autres systèmes dans le futur.

$PbVO_3$, $Pb(V, M)O_3$ (M=Fe,Ti)

thèse d'Alexandru Okos, co-tutelle Université de Cluj-Napoca et Université de Grenoble Alpes, soutenue le 16/01/2014.

Okos, A.; Colin, C.; Darie, C.; Raita, O.; Bordet, P.; Pop, A. Structure and Magnetic Properties of the Layered Perovskite $PbVO_3$. J. Alloys Compd. 2014, 602, 265–268.

Okos, A.; Colin, C.V.; Darie, C.; Bordet, P.; The effect of Fe on the structure and microstructure of $PbV_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite compound, en préparation

$PbVO_3$ est un candidat particulièrement intéressant pour la multiferroïcité de type I. En effet ce composé est iso-structural du ferroélectrique bien connu $PbTiO_3$, mais avec une distorsion des octaèdres VO_6 bien plus importante ce qui laisse envisager des valeurs très élevées de la polarisation électrique. De plus la présence de cations V^{4+} de spin ½ permet d'espérer l'existence d'une mise en ordre magnétique, et donc de multiferroïsme dans ce composé. Les premiers échantillons du composé $PbVO_3$ ont été synthétisés sous forme de poudres dans des conditions Hautes Pressions-Hautes Température (HP-HT)[81]–[83]. De petits monocristaux ont pu également être obtenus par synthèse hydrothermale dans les mêmes conditions HP-HT [84]. Le composé se décompose au-dessus de 330 °C dans l'air ce qui révèle bien son caractère métastable et la nécessité de la pression pour la synthèse. La structure de $PbVO_3$, résolue sur poudre par diffraction X et neutrons, est une structure pérovskite déformée décrite dans le groupe d'espace tétragonal non centrosymétrique *P4mm*. C'est une structure similaire au composé ferroélectrique $PbTiO_3$. Cependant dans $PbVO_3$ la déformation est bien plus grande que dans $PbTiO_3$, ce qui est illustré dans le rapport qui définit la tetragonalité c/a qui est de 1,23 dans $PbVO_3$ contre 1,06 dans $PbTiO_3$. La structure de $PbVO_3$ est représentée dans la Figure 25. Le cuboctaèdre d'oxygène entourant les atomes de Pb est fortement allongé le long de l'axe c, avec les atomes de Pb décalés du centre de 0,88 Å. Le cation V^{4+} est en coordination pyramidale carrée avec 4 oxygènes formant la base de la pyramide à une distance de 1,98 Å et un oxygène apical formant une liaison vanadyle à 1.58 Å, typique des composés V^{4+}. La paire d'électrons isolée $6s^2$ du Pb^{2+} est responsable de la distorsion tétragonale[81], [83] tout comme c'est le cas dans $PbTiO_3$. Cependant dans $PbTiO_3$, même si Ti forme une liaison plus courte avec l'oxygène apical qu'avec les autres oxygènes, la coordination reste 6. Dans $PbVO_3$, l'un des atomes d'oxygène est repoussé à une distance non liante de sorte que la coordination du vanadium devient 5 avec formation de la liaison vanadyle, ce qui participe également à la distorsion de la structure. L'ion V^{4+} est en configuration électronique $3d^1$, les calculs d'énergie des bandes électroniques (LDA) montrent qu'un électron $3d^1$ dans une coordination pyramidale occupe l'orbitale d_{xy} et que la dégénérescence est levée (voir Figure 26). Par conséquent, dans $PbVO_3$ la distorsion tétragonale responsable de la ferroélectricité est due à la fois à la paire d'électrons isolée du Pb et à la formation de la liaison vanadyle. A partir des positions atomiques et dans le cadre d'un modèle ionique, la polarisation spontanée de $PbVO_3$ a été évaluée à $Ps=1.6\ C.m^{-2}$ [83]. La diffraction RX et neutrons à basse température ne montre ni transition structurale ni transition magnétique[82], [83]. Les mesures de chaleur spécifique confirment l'absence de transition de phase dans la gamme de température (400 K à 0,4 K)[82], [85].

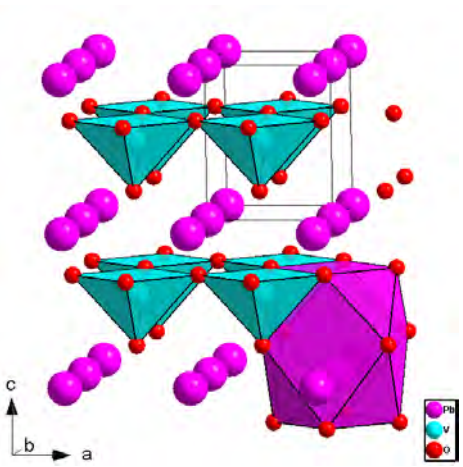


Figure 25 : Représentation de la structure de $PbVO_3$ structure. D'après Bordet[83].

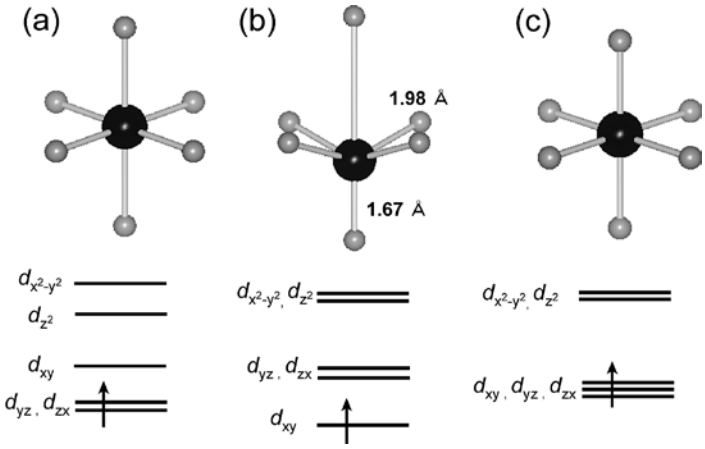


Figure 26 :Niveaux d'énergie des orbitales d du cation V suivant la coordination du cation V, a) distorsion Jahn-Teller, b) pyramidal coordination pyramidale, c) sans distorsions. D'après Oka[84].

On vient de voir que la coordination pyramide à base carrée du vanadium donne lieu à l'occupation de l'orbitale non dégénérée d_{xy} pour l'électron 3d du V^{4+}. Comme les orbitales d_{xy} sont parallèles aux couches V-O dans le plan (*a*,*b*), on peut s'attendre à ce que $PbVO_3$ se comporte comme un système de spin bidimensionnel. C'est en effet ce qui est mesuré dans les courbes de susceptibilité magnétique avec la présence d'un maximum large autour de 180K typique des systèmes 2D (voir Figure 27). L'analyse des propriétés magnétiques est cependant compliquée par la présence d'impuretés magnétiques telles que VO_2 et PbV_6O_{11} et le fait que la susceptibilité soit très faible. Des anomalies sont observées vers 40-50 K (avec éventuellement une ouverture des courbes refroidies sans et sous champ magnétique) de manière plus ou moins visibles suivant les échantillons (Figure 28). Deux scenarii différents émergent suivant l'interprétation de cette anomalie. Oka[84] défend l'idée que cette anomalie est intrinsèque et que le système 2D de spin ½ s'ordonne en dessous de T_N=43K, ce qui est soutenu également par l'observation d'oscillations dans des mesures de relaxation de muons (µSR). Bien que l'état fondamental du système serait un ordre AFM à longue distance, le fait que rien n'ai été mesuré par diffraction neutronique tiendrait à la faiblesse du moment magnétique (S=1/2 et réduction du moment à cause de la basse dimensionnalité). Pour Tsirlin[85], l'anomalie observée autour de 50K est d'origine extrinsèque (piégeage de l'oxygène) et le système ne s'ordonne pas jusqu'aux basses températures du fait de la frustration qui empêche l'établissement de l'ordre à longue distance (tout du moins jusqu'à 1.8K). Le modèle de réseau carré frustré (FSL) introduit par Tsirlin prend en compte des interactions premiers (J1) et second voisins (J2) toutes deux antiferromagnétiques. Les calculs révèlent l'occupation importante des orbitales d_{xy}, en accord avec la coordination pyramidale du V et avec les résultats obtenus par Oka. Les interactions à plus longues portée et entre les couches se révèlent être négligeables, confirmant ainsi la forte bi-dimensionnalité du système. Le rapport des intégrales d'échange second voisin J2 sur premier voisin J1 est estimé à J2 / J1$\simeq$ 0,2-0,4, proche des valeurs critiques pour un réseau carré frustré (FSL). Ce scénario est soutenu par le fait qu'aucun ordre à longue distance n'ait été observé par diffraction neutronique jusqu'à 1,8 K.

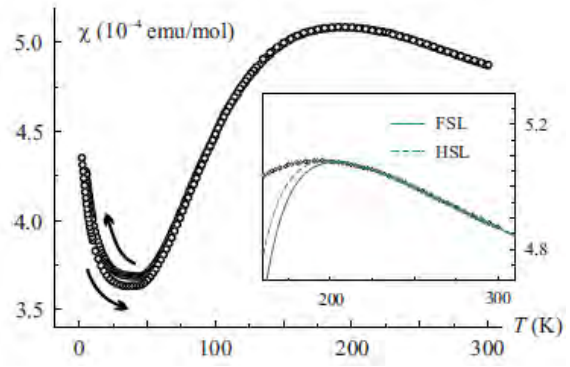


Figure 27 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique χ(T) de $PbVO_3$ mesurée sur poudre. L'insert montre l'ajustement avec les deux modèles AFM 2D (simple, HSL et frustré, FSL). D'après [85]

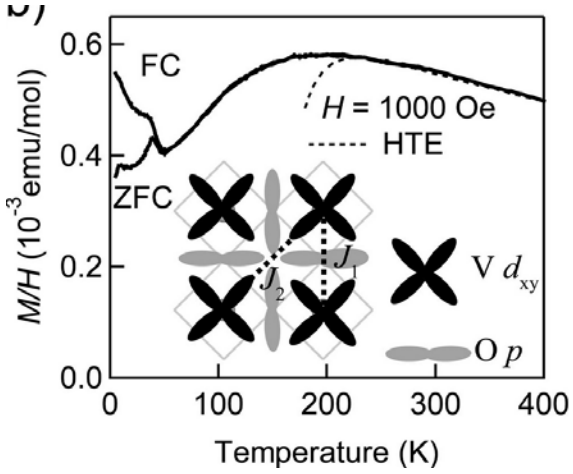


Figure 28 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique χ(T) de $PbVO_3$ mesurée sur monocristal. La ligne hachée montre l'ajustement avec le modèle J1-J2. L'inset montre les chemins d'échange magnétiques dans le plan (a,b).D'après[84]

Dans le cadre de la thèse d'Alexandru Okos, nous avons suivi deux axes. Le premier a consisté dans la synthèse et la caractérisation de $PbVO_3$ sous forme de monocristal. Cela nous a permis d'affiner la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal et d'utiliser les propriétés isolantes supérieures des cristaux pour les mesures des propriétés électriques. D'autre part, nous nous sommes intéressés aux effets de la substitution partielle du V par le Ti et le Fe sur les propriétés magnétiques et structurales. En effet dans la théorie de la frustration magnétique, le désordre induit par la substitution peut libérer la frustration et conduire à l'ordre magnétique. Ce mécanisme invoqué pour l'établissement d'un ordre à longue portée est connu sous le nom d'«ordre par le désordre» [86]. D'autre part, l'agencement 2D des cations V est dû à la formation de la liaison de vanadyle, la substitution peut réduire la tendance du système à former un réseau en 2D et pourrait conduire à l'apparition d'un ordre magnétique 3D.

PbVO3 : études sur monocristal

Structure

Les monocristaux ont été synthétisés par A. Okos sous la direction de Céline Darie par synthèse hydrothermale à haute pression haute température. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles de longueur de 100 à 500 µm et de largeur de 50µm (voir Figure 29). Après synthèse, les cristaux sont légèrement courbés. Ils sont dans un état contraint le long de l'axe *c*, visible par l'élargissement des taches de diffraction. Après recuit à basse température (210°C pendant une semaine), les contraintes mécaniques sont relâchées et on peut observer des taches de diffraction plus régulières comme on peut le voir dans la reconstruction de la figure de diffraction du plan réciproque (a*,b*) en Figure 31.

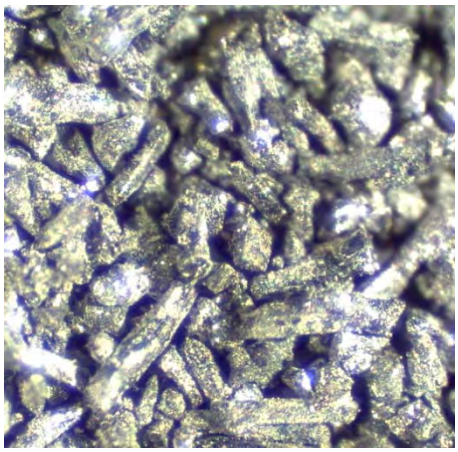


Figure 29 : *Monocristaux de $PbVO_3$ synthétisés par A. Okos.*

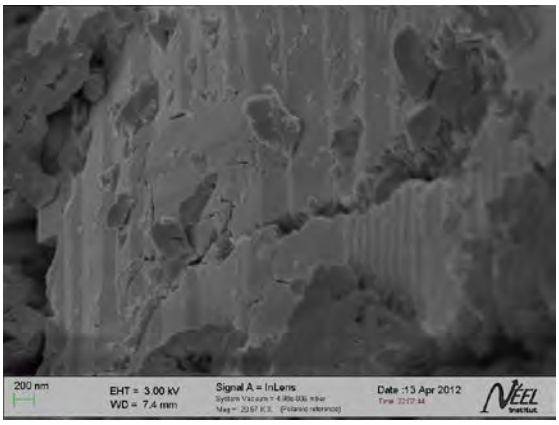


Figure 30 : Image en électrons secondaires MEB de $PbVO_3$ montrant un contraste en bande du aux domaines ferroélectriques.

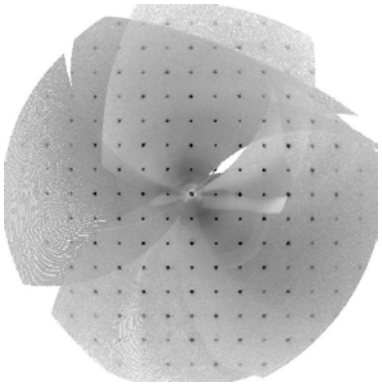


Figure 31 : Reconstruction du plan (hk0) de diffraction du monocristal de $PbVO_3$

Atom	Wyckoff	x	y	z	Ueq (Å^2)
Pb	1a	0	0	0	0.01008(5)
V	1b	0.5	0.5	0.5690(3)	0.0089(2)
O1	1b	0.5	0.5	0.215(2)	0.0145(14)
O2	2c	0.5	0	0.6900(14)	0.0120(11)

Tableau 7 : Positions atomiques et paramètres thermiques obtenus par affinement des RX sur monocristal de $PbVO_3$. Groupe d'espace P4mm, a=3.798(3) Å, c=4.662(11) Å

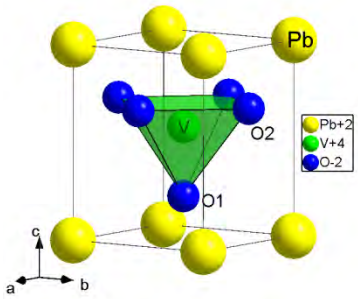


Figure 32 : Représentation de la structure affinée sur monocristal de $PbVO_3$

Pb-O1 x4	2.867(5)	**V-O1**	1.649(12)
Pb-O2 x4	2.386(6)	**V-O1**	3.013(17)
		V-O2 x4	1.981(4)

Tableau 8 ; Distances interatomiques (Å) dans $PbVO_3$ calculées à partir de l'affinement.

Une correction de macle par mériédrie a été nécessaire au traitement des données de diffraction. Ces macles sont dues à la présence de domaines ferroélectriques dans le cristal. Ces domaines ferroélectriques s'observent également en microscopie électronique à balayage (cf Figure 30). La structure cristallographique déterminée (Tableau 7) est proche de celle déterminée sur poudre avec le cation V^{4+} en coordination pyramidale carrée avec 4 oxygènes formant la base de la pyramide à une distance de 1,98 Å et un oxygène apical formant une liaison vanadyle à 1.65 Å (Tableau 8).

Propriétés électriques

Résistivité électrique

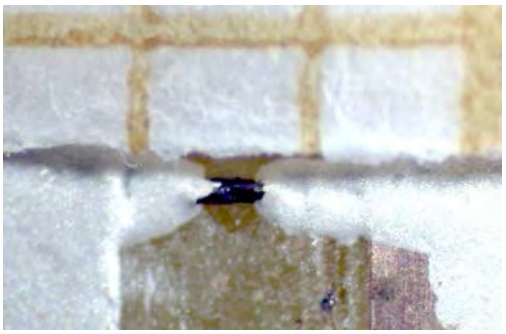


Figure 33 : monocristal de $PbVO_3$ contacté en deux points à la laque d'argent pour la mesure de résistivité électrique.

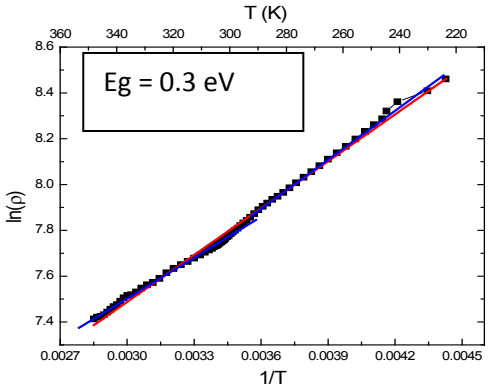


Figure 34 : Mesure de résistivité de $PbVO_3$ en fonction de la température

Les mesures de résistivité ont été réalisées sur un monocristal de $PbVO_3$. La mesure a été faite en DC deux points avec des contacts en laque d'argent (Figure 33). Les caractéristiques I(V) ont été préalablement mesurées afin de s'assurer que les mesures de résistance soient faites en régime ohmique. En-dessous de 200K, la valeur de résistance est trop élevée pour pouvoir être mesurée dans notre set-up expérimental. Le comportement est typique d'un semiconducteur avec la résistivité qui décroit exponentiellement avec l'accroissement de la température. La Figure 34 montre le plot logarithmique de la résistivité qui permet d'extraire la valeur de gap de 0.3eV. La valeur du gap est en accord avec celle mesurée sur un échantillon polycristallin par Shpanchenko[81].

Polarisation électrique

Une mesure de polarisation électrique a été réalisée sur un monocristal de longueur 0.5mm et de section 0.01 mm²de $PbVO_3$ dans la direction *c*, c'est-à-dire le long de la direction où l'on attend la polarisation. La mesure a été faite dans un circuit Sawyer-Tower. L'échantillon a été contacté avec de la laque d'argent et mis en série avec une capacité de référence de 1µF. La mesure a été réalisée à température ambiante à une fréquence de 150Hz.

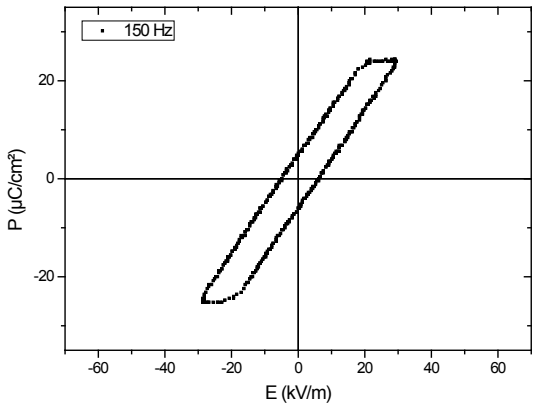


Figure 35 : Polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué à un monocristal de $PbVO_3$ le long de l'axe c. La mesure a été faite en circuit Sawyer-Tower (capacité de référence 1 µF).

L'ouverture d'un cycle d'hystérèse P-E (voir Figure 35) tend à confirmer la nature ferroélectrique de $PbVO_3$, cependant la forme du cycle d'hystérèse mesuré n'est pas celle attendue classiquement, et il convient de prendre cette mesure avec précaution, le circuit Sawyer-Tower pouvant générer des artefacts. La valeur de polarisation maximale mesurée autour de 25µC/cm² est 4 à 6 fois moins grande que celle estimée à partir de la structure [82], [83]. Cela peut s'expliquer par le fait que le champ électrique appliqué ne permette pas d'atteindre la saturation de l'échantillon.

Propriétés magnétiques

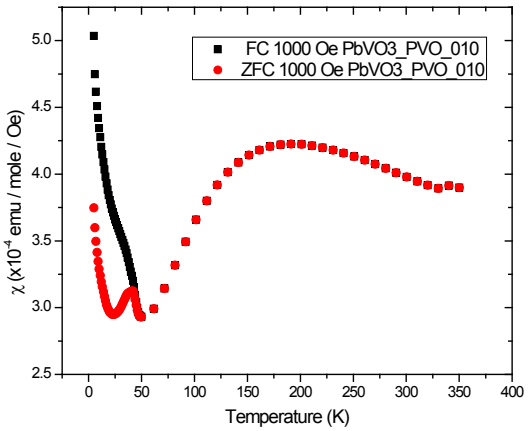


Figure 36 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique enregistrée avec et sans champ appliqué au refroidissement (1000 Oe).

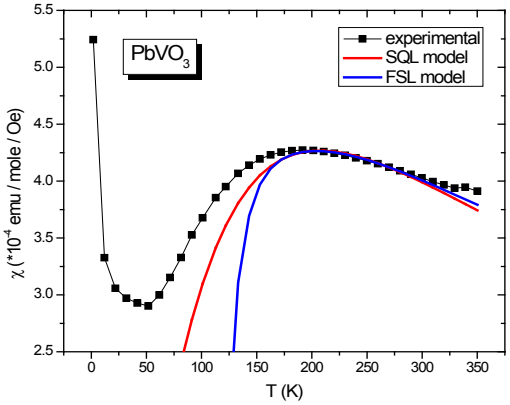


Figure 37 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique enregistrée sous un champ magnétique de 10000 Oe. Les lignes rouge et bleue correspondent au fit par les modèle 2D AFM simple et frustré respectivement.

La susceptibilité magnétique en fonction de la température dans $PbVO_3$ a été mesurée entre 2 et 350K sur une collection de petits cristaux non orientés enveloppés dans du film plastique dont la contribution diamagnétique a été soustraite. Les Figure 36 et Figure 37 montrent la dépendance en température de la susceptibilité pour un champ magnétique appliqué de 1000 Oe et 10000 Oe. La forme générale des courbes est similaire à ce qui a été rapporté dans la littérature avec un large maximum centré vers 180K qui signe le caractère 2D du magnétisme. A faible champ, la séparation FC-ZFC et la remontée vers 50K sont beaucoup plus prononcées que dans les échantillons polycristallins, similairement à ce qui a été rapporté sur monocristaux [84]. A plus fort champ cette anomalie vers 50K disparait. Nous avons comparé deux modèles de spin ½ sur réseau carré 2D pour ajuster les mesures de susceptibilité magnétique entre 200 et 300K (voir Figure 37): le « simple » modèle réseau carré avec interactions AFM premiers voisins (Square Lattice Model : SQL) et le modèle frustré qui prend également en compte une interaction second voisin AFM (Frustrated Square Lattice : FSL). Les deux modèles ont des facteurs d'accord très similaires, ce qui semble indiquer que la frustration ne joue pas un rôle important. Les deux modèles donnent des valeurs similaires de l'interaction d'échange premier voisin : 217(1) K. Même s'il faut rester prudent du fait de la présence d'impuretés magnétiques dans les données (par exemple VO_2 qui donne un signal à haute température), nos résultats soutiennent le fait que $PbVO_3$ est un composé de magnétisme 2D

dans lequel les spins ½ s'ordonnent en dessous d'environ 50K sur un réseau carré avec une interaction premier voisin prépondérante. A noter que nous avons mesuré par diffraction neutronique longuement $PbVO_3$ de part et d'autre de la transition sans déceler de variations, ce qui suggère que la valeur du moment ordonné est inférieure à la limite de sensibilité de $\simeq 0.2\mu_B$.

$PbV_{1-x}Ti_xO_3$

$PbTiO_3$ et $PbVO_3$ présentent la même structure cristalline et V et T partagent la même valence 4+, et ont des rayons ioniques proches (en coordination VI, $r(V^{4+})=0.58$Å et $r(Ti^{4+})=0.605$Å). On s'attend donc à ce que la miscibilité soit totale et en effet la solution solide $PbV_{1-x}Ti_xO_3$ a été obtenue pour la première fois en 2011 par Arévalo[87]. A. Okos a synthétisé sous HP-HT (6 GPa, 950°C) les compositions x=0.1, 0.25, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8 et 1. Les paramètres de maille varient linéairement ce qui montre bien que la solution solide existe quel que soit la composition entre $PbVO_3$ et $PbTiO_3$ (voir la Figure 38). Le paramètre de maille *c* décroit fortement tandis que *a* croit faiblement ce qui fait que la distorsion tétragonale décroit grandement (-15%) avec la teneur en Ti (voir l'inset de la Figure 38).

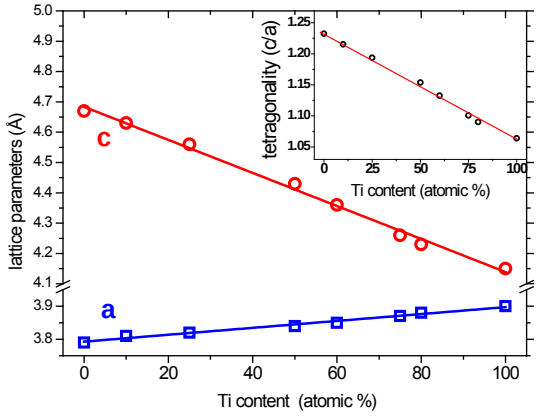


Figure 38 : Variation des paramètres de maille en fonction de la teneur x en titane dans $Pb(V_{1-x}Ti_x)O_3$. Inset: Variation du rapport c/a représentant la tetragonalité

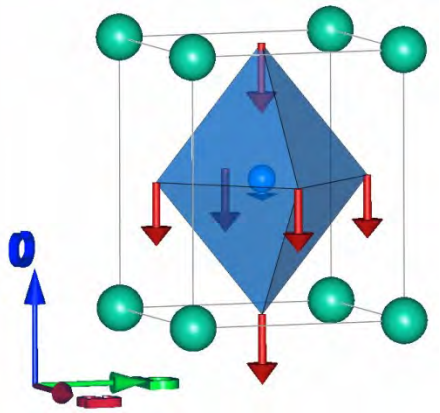


Figure 39 : Distorsion ferroélectrique tétragonale dans $Pb(V,Ti)O_3$. Les flèches représentent les déplacements atomiques en référence à la pérovskite idéale cubique (mode GM_4^-). Les atomes de Pb sont représentés en vert, les atomes V/Ti en bleus. La longueur de la flèche est proportionnelle à l'amplitude du déplacement.

La structure tétragonale adoptée par toute la solution solide (*P4mm*, #99) peut être modélisée par analyse de symétrie en référence à la structure parente : la structure pérovskite idéale cubique (*Pm-3m*, #221). Un seul mode est impliqué dans la distorsion qui se passe en centre de zone **k**=[0,0,0] : GM_4^-. Ce mode est de dimension 4 et implique des déplacements relatifs des oxygènes et du cation en site B (V/Ti) par rapport au cation en site A (Pb) considéré fixe. La Figure 39 montre les déplacements liés à cette distorsion tétragonale représentés par des flèches. Tous les déplacements se passent le long de l'axe z. L'affinement de ce mode de distorsion pour toutes les compositions de la solution solide montre (Figure 40) que tous les déplacements diminuent quand le taux de Ti

augmente. Il est intéressant de noter que ce sont essentiellement les déplacements des oxygènes qui diminuent tandis que le déplacement du site B varie peu. C'est donc essentiellement la coordination du site B qui est modifiée d'une configuration pyramidale à octaédrique.

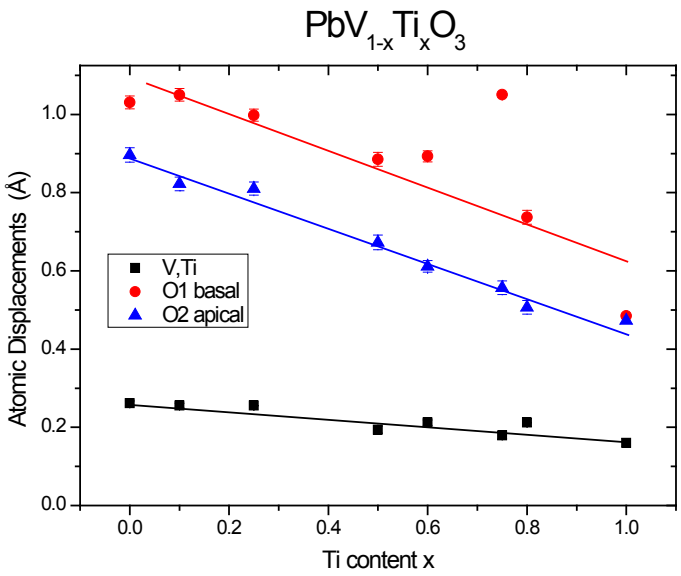


Figure 40 : Amplitudes des déplacements atomiques (Å) du mode GM_4^- responsable de la distorsion tétragonale en fonction de la composition en Ti dans PbV1-xTixO3. Ces déplacements sont affinés avec AMPLIMODES[70] implémenté dans Fullprof.

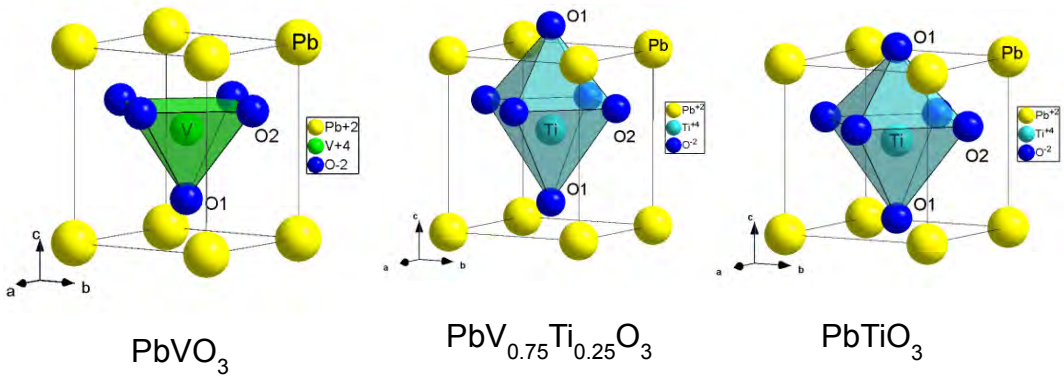
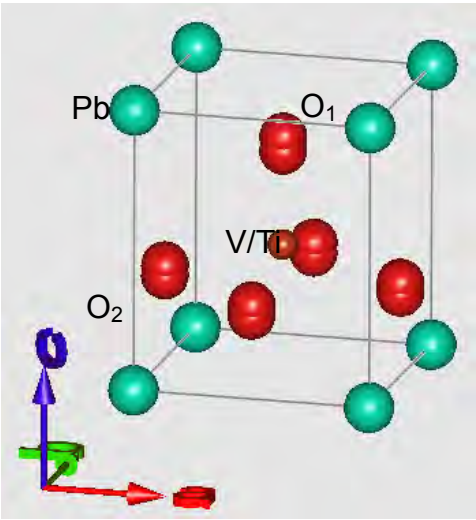


Figure 41 : Evolution de la structure de la solution solide $PbV_{1-x}Ti_xO_3$

Afin de mieux comprendre la différence d'environnement entre le V et le Ti dans la solution solide, nous avons fait des affinements structuraux combinés RX et neutrons pour le composé $PbV_{0.75}Ti_{0.25}O_3$. L'avantage est de combiner les pouvoirs diffusants des deux rayonnements: les RX sont sensibles aux atomes lourds (Pb domine) mais peinent à différencier le V et le Ti (Z proches : 22 et 23) et sont très peu sensibles aux oxygènes. Au contraire, les neutrons seront beaucoup plus sensibles aux oxygènes et la section efficace du V et du Ti sont très différentes (le V est quasi-transparent aux neutrons). Les mesures de diffraction neutronique ont été faites sur D1B (ILL) pour la composition $PbV_{0.75}Ti_{0.25}O_3$. Nous avons considéré une même position pour le V et le Ti mais nous avons du traiter de manière différenciée l'environnement en oxygène du V et du Ti.



composé	$PbVO_3$	PVT_25
Pb-O1$_V$ x 4 (Å)	2.8760(1)	2.8498(1)
Pb-O2$_V$ x 4 (Å)	2.39550(2)	2.4458(2)
Pb-O1$_{Ti}$ x 4 (Å)		2.791(2)
Pb-O2$_{Ti}$ x 4 (Å)		2.334(5)
V-O1$_V$ x1 (Å)	1.65(3)	1.652(5)
V-O2$_V$ x4 (Å)	1.985(8)	1.9702(8)
Ti-O1$_{Ti}$ x1 (Å)		1.872(6)
Ti-O2$_{Ti}$ x4 (Å)		2.020(5)

Figure 42 : représentation de la structure de $PbV_{0.75}Ti_{0.25}O_3$. Les environnements en oxygènes du V et Ti ont été affinés séparément.

Tableau 9: Principales distances interatomiques pour les composés $PbVO_3$ et $PbV_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ (PVT_25)

Il ressort que la coordination 5 du V est peu affectée par la substitution isovalente du Ti dans $PbV_{0.75}Ti_{0.25}O_3$, les distances V-O sont similaires à celles affinées dans $PbVO_3$. Par contre, l'environnement du titane se révèle bien différent du vanadium, la coordination tend à être 6 avec des distances avec les oxygènes plus régulières Ti-O1=1.87 et Ti-O2=2.01 Å (Tableau 9).

Conformément à ce qui est attendu, les mesures magnétiques montrent que la substitution du titane « dilue » progressivement le magnétisme de $PbVO_3$. L'ajustement de l'inverse de la susceptibilité magnétique par une loi de Curie-Weiss montre que le moment effectif diminue avec la teneur en Ti et suit la dépendance théorique $\mu_{eff}^2 = (1-x)\cdot\mu_{V^{4+}}^2$, tandis que la température de Weiss décroit en valeur absolue de manière quasi-linéaire ce qui confirme la réduction des interactions AFM. La Figure 43 montre la dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour $PbVO_3$ et les composés à 10% et 50% de Ti. On peut voir que la forme de la courbe change graduellement d'un comportement typiquement 2D avec un large maximum vers un comportement paramagnétique.

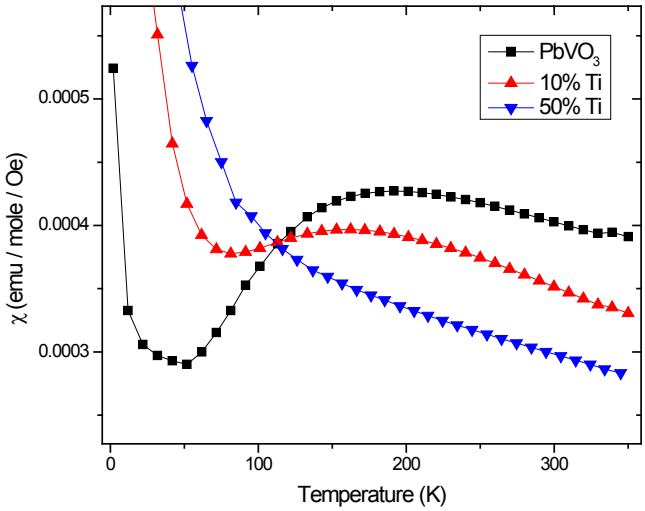


Figure 43 : Susceptibilité magnétique χ(T) des échantillons $PbVO_3$ et PVT avec 10% et 50% de Ti. L'échantillon à 10% de Ti présente un large maximum caractéristique d'un magnétisme 2D qui n'est plus présent dans l'échantillon à 50%.

$Pb(V,Fe)O_3$

Dans le but d'induire des propriétés magnétiques tout en gardant la structure ferroélectrique, nous avons étudié le résultat de la substitution de vanadium par le fer. Un article seulement reporte la substitution du V par le Fe et ce seulement pour la composition x=0.5 [88]. $PbV_{1/2}Fe_{1/2}O_3$, synthétisé sous HP-HT, est iso-structural de $PbVO_3$ (groupe d'espace *P4mm*) mais avec une distorsion quadratique bien plus faible: c/a = 1.18. L'arrangement des V et Fe n'est pas ordonné. Nous avons entrepris l'étude de la série $PbV_{1-x}Fe_xO_3$ sous forme de poudre pour les compositions x= 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 et 0.75. Tous les composés ont été obtenus par A. Okos par synthèse sous HP et HT. La diffraction des RX montre que la solution solide tétragonale s'arrête à la composition x=0.5. Les compositions supérieures à 50% cristallisent dans la symétrie cubique (groupe d'espace *Pm3m*). La variation des paramètres de maille en fonction de la composition nominale en fer est présentée dans la Figure 44. La composition x=0.5 est en fait un mélange de phase tétragonale et cubique.

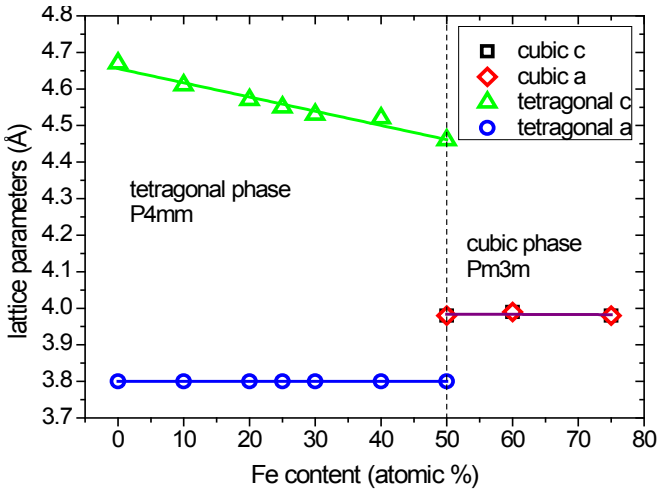


Figure 44 : Variation des paramètres de maille en fonction de la composition nominale x en Fe dans la série $PbV_{1-x}Fe_xO_3$.

La structure de la solution solide pour des compositions inférieures à 40% a été examinée en détail. Comme pour la substitution au Ti, on constate que la distorsion tétragonale diminue avec la teneur en fer. Les affinements joints RX/neutron (Figure 45) donnent des conclusions similaires à ce qui a été observé dans les échantillons substitués au Ti. Peu de changements sont observés dans l'environnement du vanadium tandis que les cations Fe tendent à adopter une coordination moins distordue avec une liaison Fe-O1 plus longue (Tableau 10). Le tableau est cependant plus complexe car contrairement au cas du titane, la substitution n'est pas isovalente et le site B est occupé par les cations V^{4+}, V^{5+} et Fe^{3+} (le degré d'oxydation a été confirmé par des mesures d'absorption X présentées plus loin), chacun ayant sa propre configuration de coordination. A noter que la qualité de l'affinement diminue quand le taux de fer augmente.

Distance(Å)	$PbVO_3$	PVF_25	PVF_40
Pb-O1$_V$ x4	2.8760(1)	2.8209(1)	2.811(3)
Pb-O2$_V$ x4	2.39550(2)	2.419(3)	2.461(1)
Pb-O1$_{Fe}$ x4		2.751(3)	2.754(3)
Pb-O2$_{Fe}$ x4		2.552(7)	2.510(1)
V-O1$_V$ x1	1.65(3)	1.678(5)	1.665(9)
V-O2$_V$ x4	1.985(8)	1.9712(1)	1.963(4)
Fe-O1$_{Fe}$ x1		1.861(1)	1.869(3)
Fe-O2$_{Fe}$ x4		1.944(3)	1.950(6)

Tableau 10 : Principales distances interatomiques pour les composés $PbVO_3$, $PbV_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ (PVF_25) et $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (PVF_40).

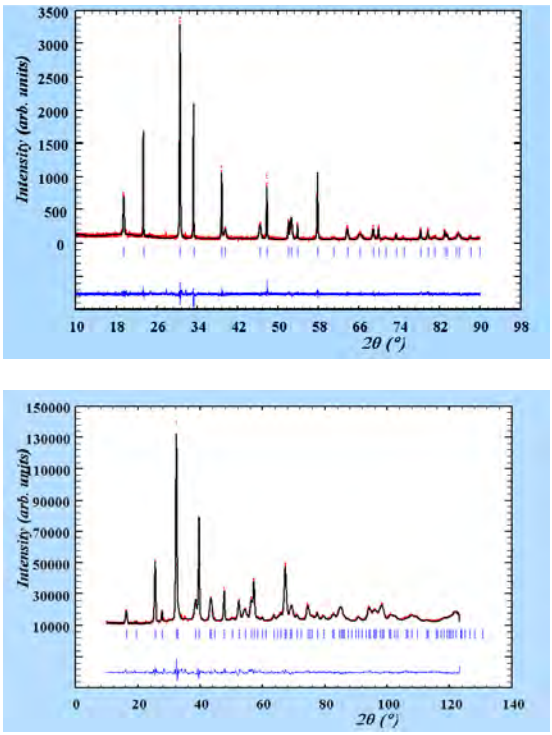


Figure 45 : Affinement de Rietveld des données de diffraction de poudre RX (haut et neutron (bas) de $PbV_{0.75}Fe_{0.25}O_3$

Absorption des Rayons X

A la différence des échantillons au titane ou la miscibilité est totale, la miscibilité du fer dans $PbVO_3$ est limitée à 0.5. C'est sans doute dû au fait que les états d'oxydation du V et de Fe ne sont pas les mêmes. Le Fe^{4+} existe mais est instable et on peut supposer que le Fe induit dans les échantillons PVF est à l'état III. Dans cette hypothèse, afin de maintenir l'équilibre des charges, le vanadium doit augmenter son état d'oxydation à 5 de sorte que l'état d'oxydation moyen au site B reste 4+ et la formule serait $Pb(V^{4+}_{1-2x}V^{5+}_{x}Fe^{3+}_{x})O_3$. A noter que la stœchiométrie O_3 a été confirmée par NPD. Nous avons étudié la valence du vanadium par spectroscopie d'absorption X (XAS) sur la ligne CRG FAME (BM32) au synchrotron ESRF. Les données XANES ont été obtenues au seuil d'absorption du V pour 4 échantillons représentatifs: $PbVO_3$, $PbV_{0.75}Ti_{0,25}O_3$ (25% Ti), $PbV_{0.75}Fe_{0,25}O_3$ (25% Fe) et $PbV_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ (50% Fe) ainsi que pour des références des différents états d'oxydation du V (VO_2, V_2O_3, V_2O_5)(voir la Figure 46).

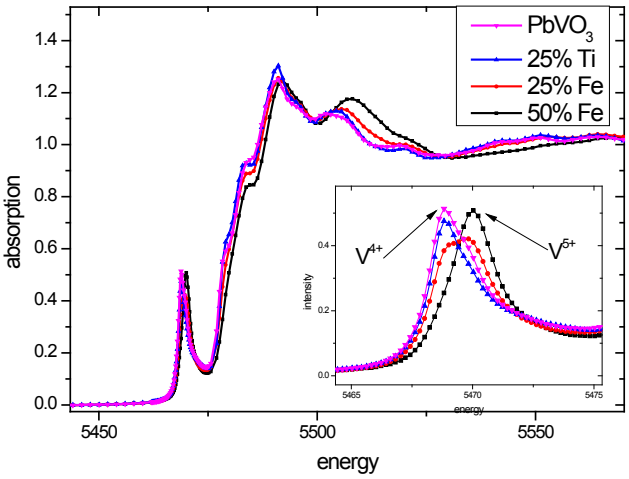


Figure 46 : Spectres d'absorption XANES au seuil K du vanadium pour les échantillons *$PbVO_3$ et substitués: 25% Ti, 25% Fe, 50% Fe. Inset: zoom sur le pré-pic.*

Pour $PbVO_3$ (ligne rose) l'oxydation du V est 4+, conformément à ce qui attendu. Dans le cas de la substitution de Ti, la substitution est isovalente $Pb(V^{4+}_{1-x}\,Ti^{4+}_{x})O_3$ et le degré d'oxydation du vanadium n'est pas affecté comme on peut voir pour l'échantillon 25%Ti. Pour les échantillons au fer, on observe un changement significatif dans l'énergie du seuil du V, ce qui reflète une diminution de l'état d'oxydation du vanadium avec l'introduction du fer. Pour l'échantillon 50%, l'état d'oxydation du vanadium est entièrement 5+. L'échantillon avec 25% de Fe, à mi-chemin dans la solution solide, contient à la fois du V^{4+} et V^{5+} ce qui confirme la validité de la formule est $Pb(V^{4+}_{1-2x}V^{5+}_{x}Fe^{3+}_{x})O_3$. Ceci explique pourquoi la solution solide s'arrête à 50% de Fe puisque tous les ions V^{4+} sont consommés.

Magnétisme

La série de composés $PbV_{1-x}Fe_xO_3$ appartenant à la solution solide tétragonale ont été caractérisés magnétiquement. Les fits de la susceptibilité magnétique par la loi Curie-Weiss (voir Tableau 11) montrent que le moment effectif se comporte comme attendu pour le mélange de V^{4+} (S=1/2), V^{5+}(S=0) et Fe^{3+} (S=5/2): $\mu^2_{eff} = (1-2x)\mu^2_{V^{4+}} + x\,\mu^2_{Fe^{3+}}$. Les interactions antiferromagnétiques augmentent également avec la teneur en fer comme l'atteste l'évolution de la température de Weiss. Tous les échantillons montrent un maximum dans la courbe d'aimantation ZFC et une ouverture des courbes FC-ZFC (voir Figure 47 et Figure 48). Les températures de ces transitions magnétiques Tm se répartissent entre 12 et 30K. Nous avons tenté d'élucider la nature de ces transitions magnétiques par diffraction neutronique. Aucun changement n'a pu être décelé dans les diagrammes au passage des transitions. La transition magnétique n'est pas non plus visible dans la chaleur spécifique même s'il existe une contribution supplémentaire dans la capacité à basse température (cf Figure 49). Cela suggère que le magnétisme n'est pas ordonné à longue distance dans ces composés et que la transition est sans-doute de type « verre de spin ». Cette hypothèse est étayée par le fait que l'on observe un décalage dans le maximum de susceptibilité magnétique alternative avec la fréquence.

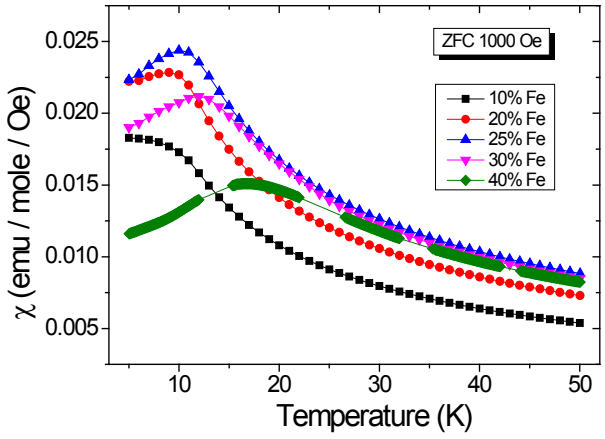


Figure 47 : Susceptibilité magnétique enregistrée en mode ZFC en fonction de la température pour différents taux de substitution

Tableau 11 : Moment effectif, température de Weiss et de la transition magnétique dans $Pb(V,Fe)O_3$

sample (% Fe)	μ_{eff} (μ_B/f.u.)	θ (K)	Tm (K)
10	2.05(4)	-88 (5)	12
20	2.40(7)	-89 (2)	12
25	2.83(1)	-117 (3)	14
30	2.76(7)	-129 (1)	16
40	3.12(5)	-200 (7)	27
50	3.11(9)	-233 (9)	30

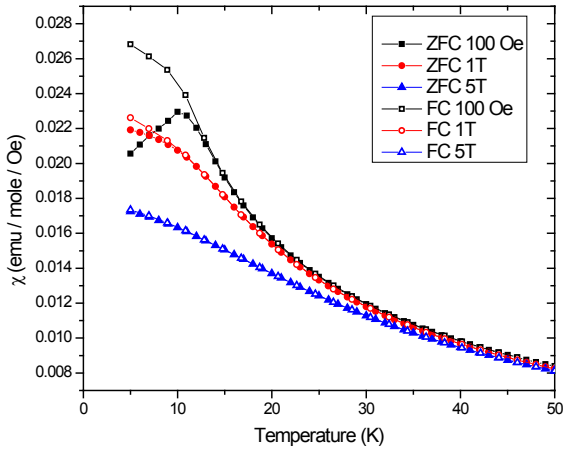


Figure 48 : Susceptibilité magnétique de $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ mesurée sous champ magnétique de 0.01T, 1T et 5T.

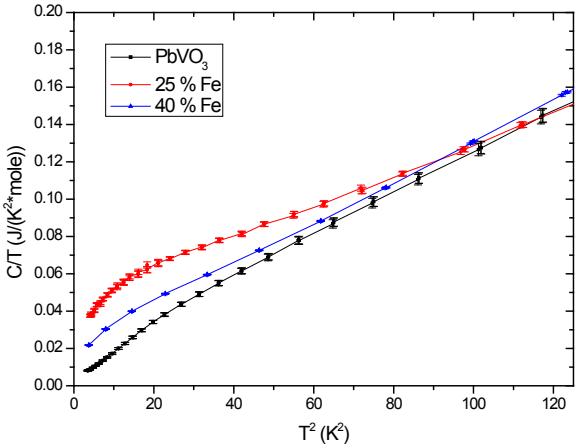


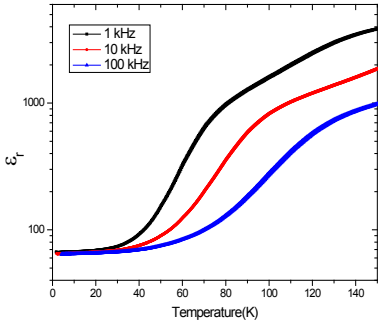
Figure 49 : *C/T vs. T^2 pour $PbVO_3$, $PbV_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ (25% Fe) et $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (40% Fe)*

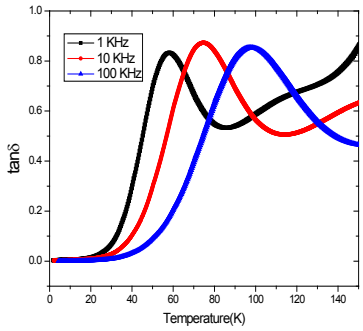
La formation de cet état type "verre de spin" s'explique sans doute par l'existence de différentes interactions d'échange magnétique, distribuées de manière aléatoire sur le site B. Suivant les règles de Goddenough Kanamori, on peut avoir trois types d'interactions de superechange (M-O-M à 180°) dans l'échantillon: (i) interaction faiblement AFM entre cations V^{4+} (V-V), (ii) interaction fortement AFM entre cations Fe^{3+} (Fe-Fe) et (iii) interaction faiblement FM entre les cations V^{4+} and Fe^{3+} (V-Fe). Sans oublier, la présence de « lacunes » magnétiques dues aux cations non-magnétiques V^{5+}. La présence simultanée de ces interactions promeut un état magnétique désordonné.

Propriétés diélectriques:

La mesure de la constante diélectrique, ε_r, a été faite pour l'échantillon contenant 40% Fe ($PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$). C'est une mesure d'impédance AC 4 fils réalisée sur une pastille de poudre compressée dans une géométrie de condensateur, les contacts étant réalisés en laque d'argent. La

mesure est faite à 3 fréquences : 1, 10 et 100 kHz. L'évolution de la constante et des pertes diélectriques en fonction de la température sont montrées dans la Figure 50.





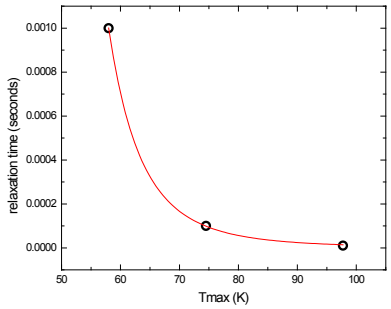


Figure 50 : ***Variation de la constante diélectrique (gauche) et des pertes diélectriques (tanδ) (droite) en fonction de la température à différentes fréquences pour $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$.***

Figure 51 : ***Temps de relaxation vs. température du maximum de la constante diélectrique.***

On peut voir un pic large dans les pertes diélectriques qui se déplace vers les hautes températures quand la fréquence augmente. C'est un comportement qu'on retrouve typiquement dans les ferroélectriques relaxeurs. La structure des relaxeurs est localement constituée de régions polaires, la probabilité de retournement de ces régions diminue avec la température. La réponse en fréquence est déterminée par la taille des domaines polaires, caractéristique du relaxeur. L'analyse de la dépendance en fréquence dans un modèle de verre de dipoles[89] montre que le temps de relaxation des moments dipolaires suit une loi d'Arrhenuis (Figure 51). Les valeurs de l'énergie d'activation E_A = 0.0522(1) eV et du temps de relaxation $\tau_0 \approx 2.89*10^{-8}$s trouvées sont consistantes avec les valeurs attendues pour un ferroélectrique relaxeur[90]. Il est intéressant de noter que le matériau de départ, $PbVO_3$, est un vrai ferroélectrique. L'ordre ferroélectrique à longue portée semble être détruit lorsque le V est substitué par le Fe. $PbV_{1-x}Fe_xO_3$ (pour x <0,5) contient 3 cations différents au site B, à savoir V^{4+}, V^{5+} et Fe^{3+} tous présentant des sphères de coordination différentes qui, couplées à la distribution aléatoire des cations, pourraient générer des fluctuations structurales locales et de petites tailles de domaines polaires. Ces deux caractéristiques sont typiques des ferroélectriques relaxeurs. On a vu que la taille des domaines diminuaient fortement avec la teneur en fer (estimation de la taille des domaines cohérent en diffraction). Or, la réduction des domaines polaires peut aussi être responsable de la transformation de ferroélectriques typiques en ferroélectriques relaxeur. C'est par exemple le cas de la substitution Pb-La sur $PbTiO_3$[91], [92]. Bien que la substitution ait lieu au site A, elle provoque le développement de lacunes au site B et la réduction de la taille des domaines polaires.

Perspectives :

On vient de voir qu'il reste un certain nombre de questions non résolues dans les composés $PbVO_3$ et ses substitutions. Celle qui me paraît la plus importante est celle de la véritable nature de l'état magnétique dans $PbVO_3$. En effet si tout le monde s'accorde sur le fait que le système est un réseau carré de spin 1/2 (à cause de la coordination pyramidale du V^{4+}) il n'y a pas de consensus sur l'existence ou non d'un ordre magnétique à longue distance. Deux pistes pourraient permettre d'apporter des réponses. La première est celle de la RMN du vanadium 51, cette étude en

température sur monocristal est en discussion avec H. Mayaffre et M.-H. Julien du LNCMI. La seconde est plus indirecte; A. Belik fait état récemment dans $PbVO_3$ d'une transition de la symétrie tétragonale à cubique à température ambiante induite par la pression à environ 2 GPa[93]. A priori la structure cubique libère la frustration puisqu'on doit passer d'une configuration 2D à 3D pour le réseau magnétique. L'idée serait alors d'aller sonder l'état magnétique par diffraction de neutrons sous pression dans la phase cubique et vérifier que $PbVO_3$ s'ordonne bien. Ce travail est en cours et va se faire avec la collaboration de P. Bouvier (MRS, Institut Néel).

Les composés pyroxènes: entre basse dimensionnalité et frustration

Les pyroxènes constituent une classe importante de minéraux, représentant plus de 20% en volume de la croûte terrestre. Ce sont des silicates de composition générale $AMSi_2O_6$, où A est un métal mono ou divalent tandis que M est un métal di- ou trivalents. Ils cristallisent dans des symétries orthorhombiques ou monocliniques et peuvent accueillir une grande variété d'éléments M et A, en particulier des métaux de transition 3d magnétiques. La structure cristalline des pyroxènes est constituée de chaînes zigzag d'octaèdres MO_6 partageant leurs arêtes, ce qui donne lieu à un comportement magnétique de faible dimensionnalité. Ces chaînes quasi-1D sont reliées entre elles par des chaînes de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets. Cet arrangement des chaînes magnétiques forme un réseau triangulaire qui peut conduire à une frustration magnétique. Ainsi, les pyroxènes qui combinent propriétés magnétiques de basse-dimensionnalité et frustration offrent un terrain de jeu idéal pour la recherche de nouveaux composés multiferroïques.

Dans le cadre de la thèse de Lei Ding (doctorant de l'université Joseph Fourier, co-encadré par P. Bordet et moi-même entre septembre 2012 et 2015), nous avons exploré de nouveaux composés appartenant à cette vaste famille peu étudiée sous l'angle des propriétés physiques. Nous nous sommes intéressés en particulier aux clino-pyroxènes contenant des cations divalents sur les sites A et M.

Thèse de Lei Ding, Ecole doctorale de Physique, Université Grenoble Alpes, soutenue le 11/09/2015.
Stage de Recherche de Master 2 de Jessica Flores Gonzalez, Master Nanochimistry and Nano-objets –mars-juin 2016
Ding, L.; Colin, C.V.; Darie, C.; Robert, J.; Gay, F.; Bordet, P. One-Dimensional Short-Range Magnetic Correlations in the Magnetoelectric Pyroxene CaMnGe2O6. Phys. Rev. B 2016, 93 (6), 064423.
Ding, L.; Colin, C. V.; Darie, C.; Bordet, P. SrMGe2O6 (M=Mn, Co): A Family of Pyroxene Compounds Displaying Multiferroicity. J. Mater. Chem. C 2016, 4, 4236–4245.
Ding, L.; Colin, C. V.; Darie, C.; Bordet, Cu0.8Mg1.2Si2O6: A Copper-Bearing Silicate with the Low Clinopyroxene Structure. Mineral. Mag. 2016, 80 (April), 325–335.

Relation structure-propriétés magnétiques dans les clino- pyroxènes

La formule générale des pyroxènes est AMX_2O_6. A est un métal alcalin monovalent (Na^+, Li^+) ou un métal alcalino-terreux divalent (Ca^{2+}). M est un élément de transition de valence 3 ($A^+M^{3+}X_2O_6$) tel que $Ti^{3+}(d^1)$, $V^{3+}(d^2)$, $Cr^{3+}(d^3)$, $Mn^{3+}(d^4)$, $Fe^{3+}(d^5)$ ou 2 ($A^{2+}M^{2+}X_2O_6$), tel que $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{2+}(d^7)$, Ni^{2+} (d^8). Dans les composés naturels, X est le silicium Si^{4+}, il peut être substitué par le germanium Ge^{4+} dans les composés synthétiques. Les pyroxènes existent sous deux formes principales : les ortho-pyroxènes (*Pbca*) et les clino-pyroxènes. Les composés que nous avons étudiés cristallisent tous sous la forme monoclinique (haute symétrie : *C2/c* et basse-symétrie: $P2_1/c$), Z=4, $a \approx 10$ Å, $b \approx 9$ Å, $c \approx 5.4$Å, $\beta \approx 105°$. Leur structure cristallographique est quasi-unidimensionnelle avec des chaînes d'octaèdres MO_6 alignées le long de l'axe *c* (Figure 52a,b). Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment des chaines zig-zag qui sont pontées entre elles par des chaînes de tétraèdres XO_4 reliés par

leur sommet. Le cation A occupe les canaux formés par ces chaînes. Les distances M-M dans les chaines (3.1Å) sont remarquablement plus faibles que les distances M-M entre les chaines (5.9Å). En conséquence, l'interaction inter-chaîne magnétique est considérée comme beaucoup plus faible que l'interaction dans la chaîne, et peut donner lieu à des propriétés magnétiques de basse-dimensionnalité. Dans les chaînes MO_6, les angles M-O1-M sont proche de 90° (comme on peut le voir dans la Figure 52c), il y a donc une compétition entre l'échange direct ferromagnétique et le super-échange (SE) antiferromagnétique via les deux chemins M-O1-M. Le couplage magnétique J dans la chaine va donc dépendre du remplissage des orbitales d du cation M. L'analyse détaillée des différentes contributions aux interactions d'échange intra-chaine a été faite dans le cas des pyroxènes à base de Li et de Na par Stretlov et Khomskii [94]. Ces calculs corroborent les structures magnétiques déterminées expérimentalement. On peut trouver des chaines ferromagnétiques ($NaCrGe_2O_6$ [95] [96]), antiferromagnétiques « simples » ($LiVGe_2O_6$ [97]) ou bien encore up-up-down-down ($NaMnGe_2O_6$ [98]). Par ailleurs, l'empilement "décalé" des chaînes MO_6 voisines conduit à ce que chaque ion M soit connecté à deux ions M d'une chaîne voisine via les tétraèdres XO_4 (interaction de super-super-échange, SSE) [94]. La topologie générale des interactions d'échange magnétiques est triangulaire (voir la Figure 52d) et le système magnétique peut être frustré. Ces deux facteurs font que l'on retrouve dans les pyroxènes des propriétés magnétiques originales et diverses comme par exemple l'ordre orbitalaire dans $NaMnGe_2O_6$ [98], des transitions spin-Peierls dans $NaTiSi_2O_6$[99], des dimères de spin dans $CaCuGe_2O_6$ [100], de la multiferroïcité dans $NaFeSi_2O_6$ [101] et dans $NaFeGe_2O_6$ [102]. Il est important de noter que cette richesse de comportements magnétiques n'est pas seulement liée aux différentes populations orbitales selon la nature du cation magnétique du site M. La substitution chimique des cations non magnétiques sur les sites A et X peut affecter grandement les propriétés magnétiques des pyroxènes. Par exemple, $NaCrSi_2O_6$ subit une transition antiferromagnétique (AFM) à 2,6 K alors que $NaCrGe_2O_6$ est ferromagnétique (FM) à une température inférieure à 6 K [96], [103] ; $NaFeSi_2O_6$ est un multiferroïque de type II tandis que $LiFeSi_2O_6$ n'est pas multiferroïque mais montre un effet magnétoélectrique linéaire [101].

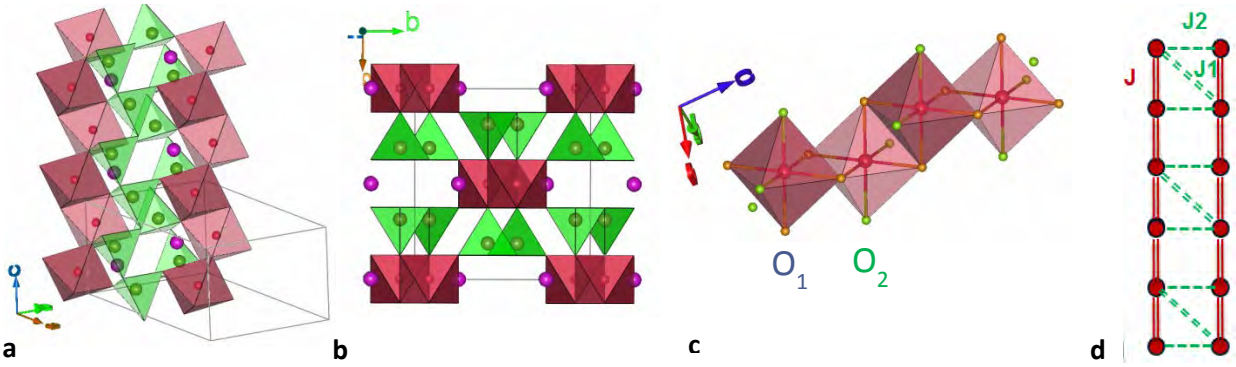


Figure 52 : Structure des clino-pyroxènes. a,b: les chaines d'octaèdres MO_6 (rouge) alignées le long de l'axe c sont reliées entre elles par des chaines de tétraèdres XO_4 (vert). Les cations A (magenta) occupent les canaux formés par ces chaînes. c: Détail de la chaine d'octaèdres MO_6 (rouge). Les oxygènes O1 (en orange) appartiennent à deux octaèdres tandis les oxygènes O_2(en vert) à un seul, les angles M-O1-M sont proches de 90°. d : Topologie triangulaire des chemins d'échange entre les cations magnétiques M dans la structure pyroxènes. Les lignes pleines sont les liaisons intra-chaîne et les lignes pointillées et tiret représentent les liaisons interchaînes médiées par un ou deux tétraèdres XO_4; J, J1 et J2 sont les paramètres d'échange correspondants.

Dans le cadre de la thèse de Lei Ding, nous nous sommes concentrés sur des pyroxènes divalents bien moins étudiés que les trivalents. Nous nous sommes intéressés particulièrement à comprendre l'effet des substitutions sur les propriétés magnéto-électriques. Nous avons travaillé sur des phases déjà connues telles que $CaMnGe_2O_6$ et $CaCoGe_2O_6$ mais avons aussi exploré de nouveaux systèmes : des solutions solides $Ca(Mn,Co)Ge_2O_6$ et de nouvelles phases telles que $Cu_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$ et $SrMnGe_2O_6$ et $SrCoGe_2O_6$. Tout le travail de synthèse de Lei Ding a été encadré par Céline Darie. Je présenterai dans la suite trois études sur des systèmes intéressants du point de vue des propriétés magnéto-électriques.

Corrélations magnétiques 1D dans le pyroxène magnétoélectrique $CaMnGe_2O_6$

Les clino-pyroxènes magnétiques à base de Ca, $Ca(Mn, Fe, Co, Ni)Ge_2O_6$ ont été étudiés pour la première fois par Redhammer [104], [105]. Tous ces composés s'ordonnent avec des structures antiferromagnétiques colinéaires. Parmi ces composés, nous avons choisi de réexaminer les propriétés magnétiques et magnéto-électriques de $CaMnGe_2O_6$ car c'est le seul d'entre eux dont la symétrie de la structure magnétique rapportée est compatible avec un effet magnéto-électrique (ME) linéaire.

Structure nucléaire et magnétique

$CaMnGe_2O_6$ cristallise avec une symétrie *C2/c* monoclinique. Nos affinements de diffraction RX et neutrons confirment la structure déterminée précédemment. La structure cristalline est caractérisée par l'empilement alterné perpendiculaire à l'axe *a* des couches faites d'octaèdres MnO_6 et de couches de tétraèdres GeO_4. Dans la couche octaédrique, les octaèdres MnO_6 partagent leurs bords O1-O1 pour former des chaînes infinies en zigzag le long de l'axe c. Dans les chaînes d'octaèdres, la distance la plus courte (intra-chaîne) Mn-Mn est de 3,249(5) Å tandis que la distance Mn-Mn entre les chaines est de 5.918(5) Å. L'angle Mn-O1-Mn déterminé est de 94°, s'écartant sensiblement de la valeur idéale de 90°. Toutes les orbitales 3d du Mn^{2+} ($3d^5$, S=5/2) en environnement octaédrique sont remplies. Il n'y a donc pas de dégénérescence et on s'attend à ce que l'échange dans les chaines soit homogène et antiferromagnétique. L'agencement structural conduit à deux chemins de super-super-échange magnétiques possibles entre les cations Mn^{2+} appartenant aux chaînes octaédriques adjacentes. L'interaction J1 est médiée par deux chemins différents (Mn-O1-O2-Mn et Mn-O2-O1-Mn) alors que pour J2 il n'existe qu'un seul chemin (voir le détail dans la Figure 53).

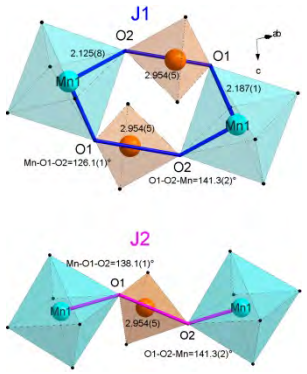


Figure 53 : Représentation des chemins de super-super-échanges (M-O1-O2-M) pour les interactions J1 et J2 entre les Mn^{2+} de chaines adjacentes.

#IrReps	Basis vector	Magn. S.G.
Γ_1	$(0,F_y,0)$	C2/c
Γ_2	$(0,A_y,0)$	C2/c'
Γ_3	$(F_x, 0, F_z)$	C2'/c'
Γ_4	$(A_x,0,A_z)$	C2'/c

Tableau 12: Vecteurs de bases pour le groupe d'espace C2/c avec k=[000] pour le Mn^{2+} en site 4e. Mn1 (0, 0.905, 0.25) et Mn2 (0, 0.095, 0.75). Notations: F=S1+S2, A=S1-S2

La dépendance en température de la diffraction neutronique montre l'apparition de nouvelles réflexions magnétiques en-dessous de T_N=15K en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. A basse température, toutes les réflexions peuvent être indexées dans la maille unitaire. Ni les réflexions magnétiques (010) ni les (100) ne sont observées montrant que le centrage C est conservé. Ceci conduit à un vecteur de propagation magnétique commensurable k = [0,0,0] . La détermination de la structure magnétique a été effectuée par la technique d'analyse de représentation décrite par Bertaut[66]. Les calculs ont été effectués en utilisant la version 2K du programme SARAh-Representation analysis [106] et BasIreps intégrée dans Fullprof Suite [107]. Pour les cations Mn^{2+} sur la position Wyckoff 4e du groupe d'espace *C2/c*, la décomposition de la représentation magnétique est :

$$\Gamma_{mag} = 1\Gamma_1^1 + 1\Gamma_2^1 + 1\Gamma_3^1 + 1\Gamma_4^1$$

Les vecteurs de base associés à chaque IR sont présentés dans le Tableau 12. Il y a 4 ions magnétiques dans la maille, mais seulement deux couplages magnétiques possibles. En effet, à cause du centrage C préservé par le vecteur k, les moments magnétiques portés par les deux cations Mn^{2+} sont liés par la translation C et sont automatiquement identiques. En conséquence, les deux possibilités de couplage magnétique sont un ferromagnétique et un antiferromagnétique. Suivant les mesures d'aimantation, les modèles de structures antiferromagnétiques possibles déterminées à partir de l'analyse de symétrie ont été testé par affinement de Rietveld. Le meilleur ajustement a été obtenu avec le modèle décrit par l'IR Γ_4 avec le groupe d'espace magnétique *C2 '/c*. L'affinement final pour les données de NPD à 2K est montré à la Figure 54. L'ordre magnétique correspond à des chaînes en zigzag Mn^{2+} antiferromagnétiques couplées ferromagnétiquement à des chaînes voisines (voir Figure 55). Le moment magnétique Mn^{2+} est contraint par la symétrie dans le plan (*a*, *c*), aligné principalement le long de l'axe *a* avec un angle de 14.1° (1), et presque perpendiculaire à l'axe c (avec un angle de 89.9◦ (1)), avec m_a = 4,30 (1) μ_B, m_c = 1,14 (3) μ_B. Notons que ce résultat diffère de la structure magnétique rapportée précédemment [104] avec une composante de moment magnétique le long de l'axe b de 0,78(9)μ_B. Cela nécessiterait l'utilisation des deux IRs Γ_2 et Γ_4 menant au groupe d'espace magnétique *P-1'*. Nous avons testé cette possibilité mais d'une part elle ne conduit pas à une amélioration notable du fit, d'autre part la transition observée étant du second ordre la

description de la phase magnétique n'implique théoriquement qu'une seule représentation, nous avons donc choisi de privilégier la description de plus haute symétrie *C2'/c*.

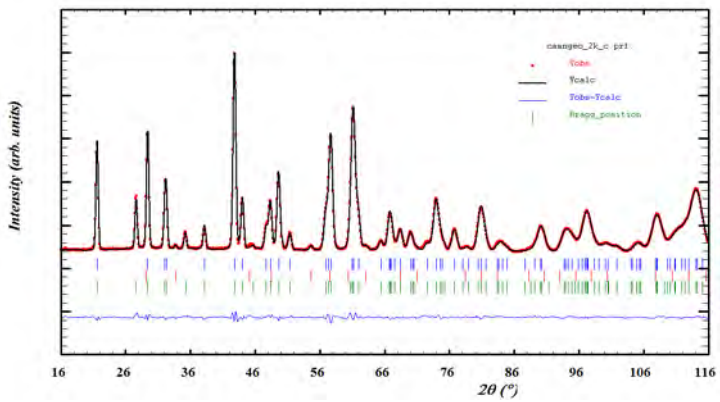


Figure 54 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de $CaMnGe_2O_6$ à 2 K. (Impureté $Ca_3Mn_2Ge_3O_{12}$). χ^2 = 90,8, Rwp = 3,13, Rnucl = 2,28, Rmag = 5,04.

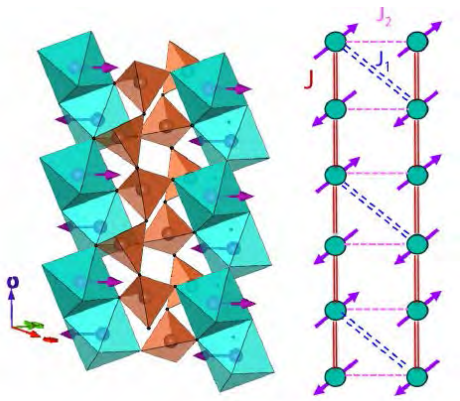


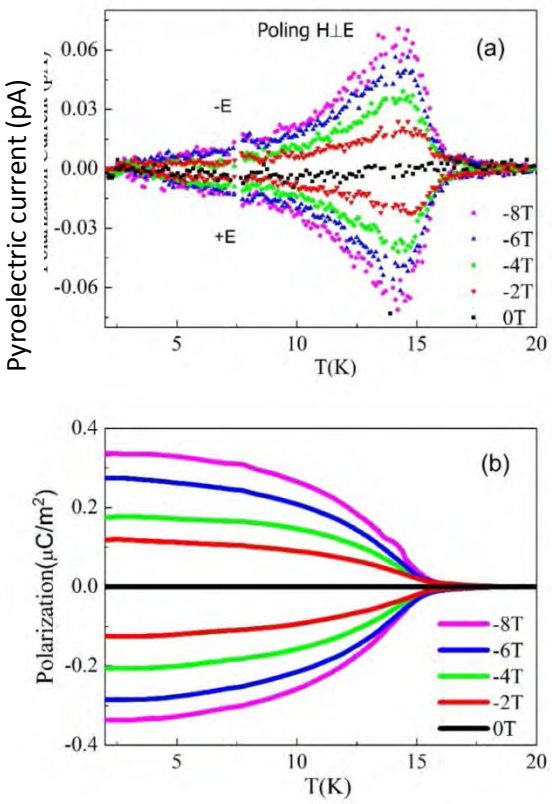
Figure 55 : (Gauche) Représentation de la structure magnétique de $CaMnGe_2O_6$; (À droite) Schéma des interactions d'échange. La direction des moments est ici arbitraire de manière à illustrer plus clairement la topologie triangulaire des interactions d'échange.

Effet ME linéaire et Ferrotoroïdicité

La structure magnétique déterminée à partir de la diffraction des neutrons avec le groupe d'espace *C2'/c* permet un effet magnétoélectrique linéaire $P_i = \alpha_{ij} H_j$. Le tenseur magnétoélectrique linéaire correspondant au groupe ponctuel *2'/m* est :

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$$

L'évolution de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique appliqué a été suivie par la mesure du courant pyroélectrique. Le tenseur ME étant non-diagonal, l'échantillon doit être préalablement refroidit sous champ magnétique et champ électrique appliqués perpendiculairement. On peut voir clairement dans la Figure 56(a) qu'aucun courant de polarisation n'est observé en l'absence de champ magnétique externe. Sous champ magnétique, un courant induit apparaît juste au-dessous de la transition AFM, et le courant devient plus fort avec l'augmentation du champ magnétique. La dépendance en température de la polarisation électrique a été obtenue en intégrant le courant pyroélectrique par rapport au temps. Comme le montre la Figure 56(b), aucune polarisation n'est observée en l'absence de champ magnétique. Une polarisation induite magnétiquement augmente linéairement avec l'augmentation du champ magnétique à un taux de ~ 0,05(1) $\mu C/m^2/T$ (voir Figure 56(c)). La valeur de polarisation maximale observée (0,42 $\mu C/m^2$ sous 8T) est plus faible en comparaison avec le matériau magnétoélectrique typique Cr_2O_3 [14], elle est cependant comparable aux valeurs de polarisation ME mesurées dans $LiCrSi_2O_6$ (monocristal) et $LiCrGe_2O_6$ (polycristalline)[108].



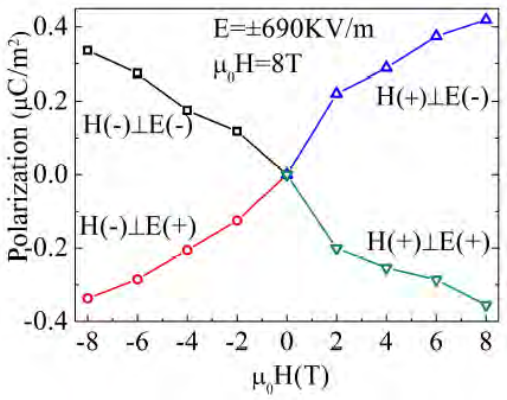


Figure 56 : dépendance en température du courant pyroélectrique (a) et de la polarisation (b) sous différents champs magnétiques appliqués. (c) Polarisation électrique induite par le champ magnétique appliqué selon différentes configurations de recuit ME.

En outre, il est intéressant de noter que ce tenseur ME non diagonal a une partie antisymétrique qui se traduit, en principe, par un moment toroïdal et fournit un composé ferrotoroïdique pur, c'est-à-dire l'alignement des moments toroïdaux. Cela a été observé récemment dans le composé $MnPS_3$ avec le même groupe ponctuel *2'/m* [109]. Dans $MnPS_3$, les domaines AFM observés en polarimétrie neutronique peuvent être simplement manipulés en refroidissant l'échantillon sous des champs magnétiques et électriques croisés. D'après la dérivée de l'expansion de l'énergie libre considérant les couplages entre la toroïdisation, l'aimantation et la polarisation $\alpha_{ij} \propto \sum_k \varepsilon_{ijk} T_k$ [110], un moment toroïdal peut toujours être représentée par la partie antisymétrique du tenseur ME linéaire. Le moment toroïdal peut être estimé dans la maille monoclinique unitaire basé sur la définition de la toroïdisation spontanée décrite comme le moment toroïdal par unité de volume de la maille. La toroïdisation spontanée de $CaMnGe_2O_6$ a été estimée à $T_S = (-0.004, 0, 0.015)\mu_B \text{Å}^{-2}$. Ce résultat est très semblable à la toroïdisation trouvée expérimentalement dans $MnPS_3$. De grands monocristaux seraient extrêmement précieux pour mesurer les termes individuels du tenseur ME et réaliser des expériences de polarimétrie neutronique qui permettraient l'observation directe de l'ordre ferrotoroïdal.

Corrélations magnétiques 1D

L'intensité du bruit de fond de la DNP varie en fonction de la température et ce bien au-dessus de la température de Néel. La diffusion magnétique diffuse peut alors s'obtenir par soustraction de diagrammes de diffraction à différentes températures, la Figure 57 montre le diagramme différence entre 20 et 50 K. On y observe un large pic asymétrique caractérisé par une forte remontée à faible Q et une diminution progressive vers les hauts Q, caractéristique d'un ordre à courte portée de faible dimensionnalité. Le maximum dans la diffusion magnétique diffuse se trouve à une distance d'environ d = 5,4 (1) Å, distance proche de la distance entre deux cations magnétiques dans la chaine. Seuls quelques modèles numériques ont été développés pour décrire ce type de diffusion diffuse. En particulier, la fonction de Warren[111], décrivant la diffusion de systèmes d'empilement de couches (2D), a été utilisée pour décrire la diffusion magnétique diffuse d'un système magnétique 2D avec des corrélations à longues portées dans le plan, et aucunes corrélations entre ceux-ci [112], [113]. La théorie de la diffraction montre que la variation de l'intensité à grand Q dépend de la dimensionnalité, dans le cas 2D l'intensité de la queue varie en Q^{-2}, alors qu'en 1D elle varie en Q^{-1} [114].

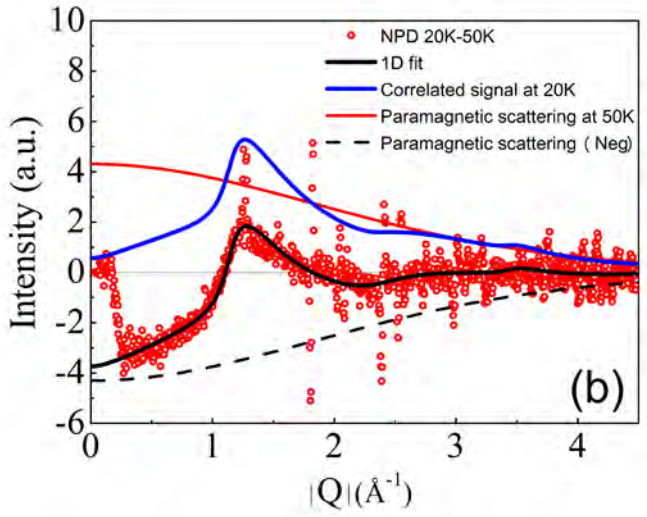


Figure 57 : La diffusion diffuse de neutrons est obtenue en soustrayant les données NPD à 50 K des données à 20K. L'ajustement correspond à un modèle de corrélations AFM 1D le long de chaînes zigzag.

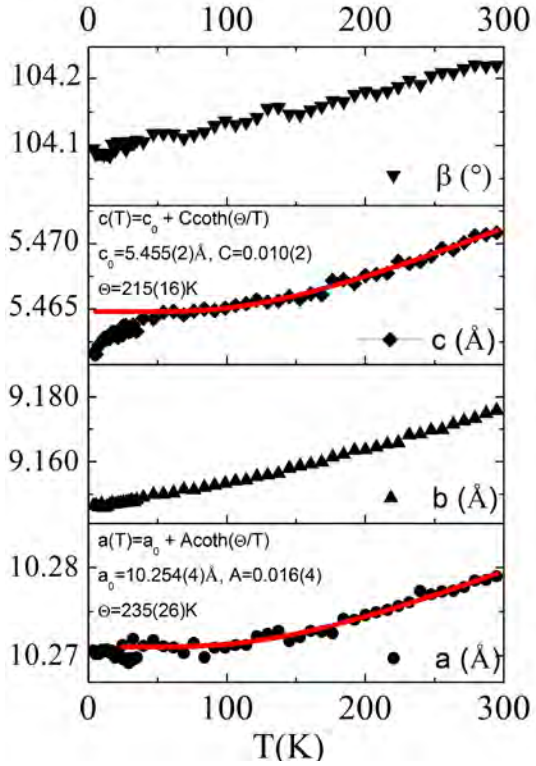


Figure 58 : Evolution des paramètres de maille de $CaMnGe_2O_6$ en fonction de la température obtenus par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction neutronique.

Dans $CaMnGe_2O_6$, la décroissance du pic asymétrique est faible à Q élevé, ce qui suggère la nature unidimensionnelle de la diffusion magnétique diffuse. Cette diffusion peut être attribuée à la

présence de corrélations magnétiques à courte portée entre cations Mn^{2+} le long des chaînes octaédriques. Un modèle simple décrivant la diffusion diffuse à 20 K associée à des corrélations 1D AFM le long des chaînes en zigzag est présenté ci-après. Dans cette approche, la fonction de diffusion moyennée sur poudre, qui peut être exprimée par la transformée de Fourier radiale des corrélations de paires de spin, est donnée par [115]–[118]:

$$S(Q) = f(Q)^2 \sum_i \langle S_0 S_i \rangle \frac{\sin(QR_i)}{QR_i}$$

Où f (Q) est le facteur de forme magnétique dans l'approximation des dipôles (tous les coefficients ont été pris dans les Tables Internationales de Cristallographie [119], R_i représente la distance entre les sites le long de la chaine 1D. Les corrélations entre paires de spin:

$$\langle S_0 S_i \rangle = (-1)^i S^2 exp\left(-\frac{d_i}{\xi}\right)$$

décroissent exponentiellement avec la distance d_i selon la longueur de corrélation ξ. Les données expérimentales de diffusion diffuse peuvent être alors ajustées avec l'expression:

$$I_{exp} = I_l S_{T=20K}(Q) - I_h S_{T=50K}(Q)$$

Le premier et deuxième terme correspondent respectivement à la diffusion diffuse corrélée à basse température et à la diffusion paramagnétique donnée par $S_{T=50K}(Q) = nS(S+1)f^2(Q)$ [120], avec *n* le nombre de spins. Par conséquent, les seuls paramètres libres de cet ajustement sont la longueur de corrélation ξ et les intensités I_l et I_h des signaux basse et haute température. L'ajustement (cf Figure 57) donne à 20 K une longueur de corrélation $\xi = 10 \pm 1Å$ le long de l'axe *c*, ce qui confirme bien le caractère courte portée de ces corrélations 1D antiferromagnétiques.

La signature de ces corrélations magnétiques 1D à courte portée peut également être observée dans la dépendance en température des paramètres de maille de $CaMnGe_2O_6$ (Figure 58). Contrairement aux paramètres *a*, *b* et *β* dont l'évolution suit un comportement standard dans toute la plage de température, le paramètre *c* présente une diminution notable en-dessous de 60 K jusqu'aux températures les plus basses. Ceci peut être attribué à un effet magnétostrictif lié aux corrélations magnétiques dans les chaines qui apparaissent en-dessous de 60 K. Cette anomalie détectée uniquement le long de l'axe *c* supporte le modèle de corrélation 1D antiferromagnétiques entre les cations Mn^{2+} utilisé pour ajuster la diffusion magnétique diffuse des neutrons.

Dans $CaMnGe_2O_6$, la structure magnétique peut être décrite comme des chaînes AFM couplées ferromagnétiquement. Considérons tout d'abord l'échange dans les chaînes d'octaèdres qui résulte de la compétition entre échanges directs et superexchange (SE). Les cations Mn^{2+} ont la configuration simple d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2$) non dégénérée, ainsi l'échange est uniforme le long de la chaîne. L'échange direct est ferromagnétique, il provient du recouvrement des orbitales t_{2g} et e_g , cet échange est relativement faible. En ce qui concerne le super-échange, tous les recouvrements des orbitales à moitié remplies t_{2g} -t_{2g} ou t_{2g}- e_g par les orbitales 2p d'un même oxygène vont donner lieu à des échange AFM. Le couplage dominant dans les chaînes devrait être alors AFM, ce qui est en accord avec les mesures magnétiques et les résultats de diffraction des neutrons. Il est intéressant de

remarquer que ce n'est pas le cas pour les composés $CaMGe_2O_6$ avec M = Fe, Co, Ni [104], [105], pour lesquels les chaines d'ordonnent ferromagnétiquement. Cela peut s'expliquer par des occupations orbitales différentes et aussi marginalement par des distances et angles différents à l'intérieur des chaînes. Le cas des pyroxènes Mn^{2+} est donc tout à fait unique.

Considérons maintenant les couplages magnétiques entre les chaînes. Dans $CaMnGe_2O_6$, les chaînes octaédriques MnO_6 sont pontées par les chaînes de tétraèdres GeO_4. Les deux principaux échanges sont du super-super-exchange (SSE) via un pont double de tétraèdres GeO_4 pour J1 et un pont simple pour J2 (Figure 53 et Figure 55). La topologie générale des échanges J, J1 et J2 se révèle donc triangulaire. D'après la structure magnétique déterminée par diffraction neutronique, les couplages obtenus par l'intégrale d'échange J et J1 sont AFM tandis que J2 relie deux cations Mn^{2+} couplés ferromagnétiquement. Si l'interaction d'échange J2 est antiferromagnétique, alors elle n'est pas satisfaite et une frustration magnétique est donc produite. Il n'existe pas de calculs ni de mesure des amplitudes des diverses intégrales d'échange dans $CaMnGe_2O_6$. Cela serait très utile pour comprendre l'origine et le rôle de la frustration dans ce composé. En revanche les calculs de DFT et de Monte-Carlo quantique pour un composé de la même famille $LiCrGe_2O_6$ [121] montrent que les deux intégrales d'échange entre les chaînes sont antiferromagnétiques, du même ordre de grandeur que l'interaction dans la chaîne. Il est important de remarquer que le raisonnement sur la frustration que nous venons de tenir pour $CaMnGe_2O_6$ ne s'applique pas aux composés tels que $CaFeGe_2O_6$, $CaCoGe_2O_6$ et $CaNiGe_2O_6$, puisque leur structures magnétiques sont décrites par des agencements antiferromagnétiques de chaînes ferromagnétiques, qui satisfont à tous les échanges.

On a vu que nos résultats expérimentaux indiquent l'existence de corrélations magnétiques 1D bien au-dessous de la température d'apparition de l'ordre à longue distance. Ces corrélations à courte portée dans les chaines n'ont pas été observées pour les pyroxènes avec d'autres cations divalents 3d, pour lesquels les interactions intrachaînes sont ferromagnétiques. Nous avons également pu observer des propriétés magnétiques similaires dans le composé $CaMnSi_2O_6$ (résultats que nous ne développerons pas ici mais qui font l'objet d'un chapitre de thèse de Lei Ding). La configuration électronique $3d^5$ de Mn^{2+} joue donc une rôle unique dans la physique de ces composés $CaMn(Si,Ge)_2O_6$. C'est très probablement la compétition entre les interactions antiferromagnétiques interchaînes i.e. la frustration qui empêche le système d'atteindre un ordre magnétique tridimensionnel au-dessus de la température du Néel, en dépit de l'apparition de fortes corrélations AFM intra-chaîne à des températures bien supérieures.

Diagramme de phase magnétique de la solution solide $Ca(Mn,Co)Ge_2O_6$

Dans les pyroxènes, la structure magnétique stabilisée est étroitement liée à deux caractéristiques propres à la structure cristalline: (i) des chaines magnétiques MO_6 relativement isolées qui conduisent à des propriétés magnétiques de basse dimensionnalité, (ii) une topologie triangulaire des interactions qui peut engendrer de la frustration comme on vient de le voir dans $CaMnGe_2O_6$. Les interactions d'échange dominantes dans les pyroxènes sont les interactions dans les chaînes et ce sont souvent elles qui déterminent la configuration magnétique globale. Le couplage

magnétique dans les chaines résulte de la compétition entre échange direct et super-échange et est intimement lié à l'occupation des orbitales d des cations magnétiques. On peut directement le modifier en substituant des ions de métal de transition différents sur le site M^{2+}. Par exemple $CaMnGe_2O_6$ présente un fort couplage antiferromagnétique (AFM) dans les chaines MnO_6 tandis que dans le composé isostructural $CaCoGe_2O_6$ les interactions ferromagnétique (FM) dominent le long des chaines CoO_6 [104]. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'évolution du comportement magnétique de $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$ lors de la substitution du cobalt par le manganèse.

Structure cristalline de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$

La Figure 59 montre l'évolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la teneur en manganèse x pour tous les composés $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$ synthétisés (x=0, 0.25, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1). Tous les échantillons cristallisent avec la même symétrie monoclinique que les composés purs $CaCoGe_2O_6$ et $CaMnGe_2O_6$. L'affinement de Rietveld de toutes les structures a été réalisé de manière à étudier l'évolution de la structure cristalline selon la composition. La substitution du Co par Mn résulte comme attendu pour une solution solide dans une variation linéaire (loi de Végard) des paramètres de maille. *a*, *b* et *c* augmentent tandis que l'angle *β* décroit légèrement, ce qui est attendu étant donné que le rayon ionique de Mn^{2+} (0.83 Å) est plus grand que celui du Co^{2+} (0.745 Å). La Figure 60 montre l'évolution des distances M-M dans et entre les chaines, celles-ci augmentent elles aussi linéairement avec la composition en manganèse.

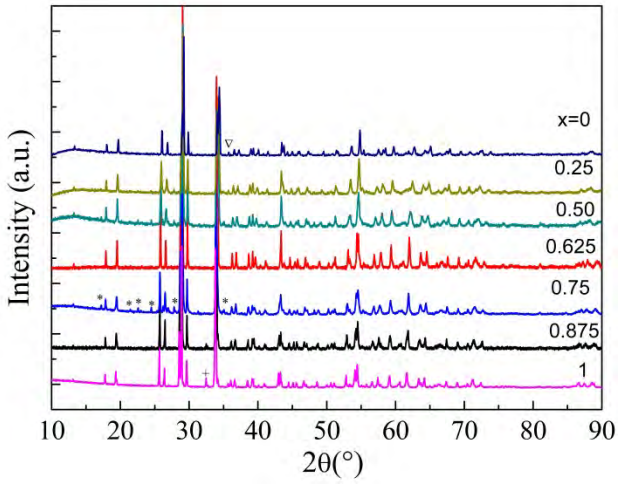


Figure 59 : Diagrammes de diffraction X de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$. Les impuretés sont indiquées par des symboles : Co_2GeO_4 (nabla), $CaGeO_3$ (asterisks) et $Ca_3Mn_2Ge_3O_{12}$ (croix).

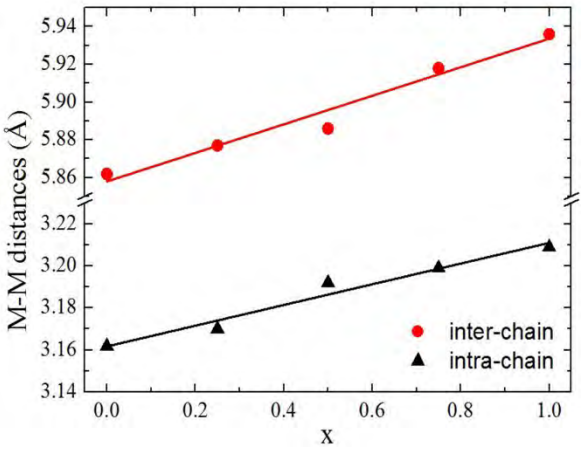
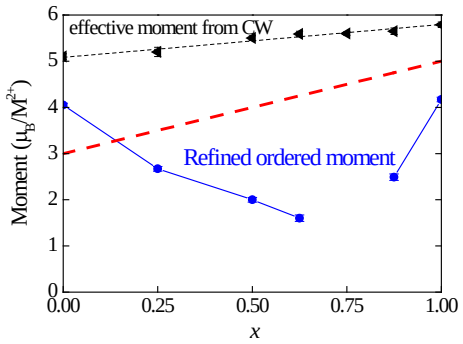


Figure 60 : Evolution des distances M-M dans et entre les chaines avec la composition en manganèse dans les composés $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$.

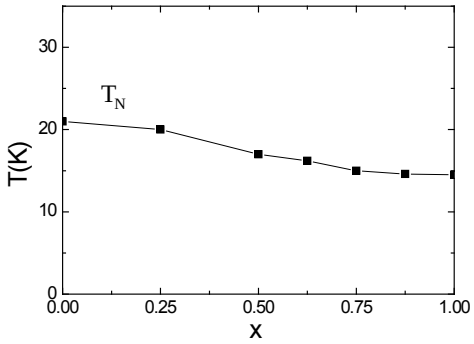
Propriétés magnétiques de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$

Les propriétés magnétiques du composé pur $CaCoGe_2O_6$ ont déjà été rapportées[104]. Il s'ordonne antiferromagnétiquement en-dessous d'environ 20 K. Dans la section précédente, nous avons discuté

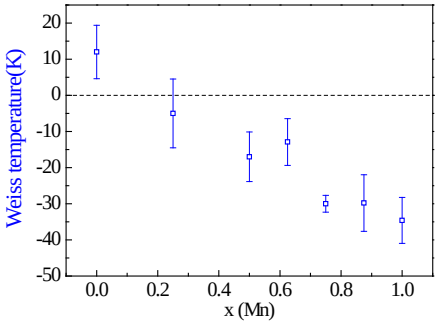
des propriétés magnétiques de l'autre membre pur de la solution solide, $CaMnGe_2O_6$, qui montre des corrélations magnétiques 1D résultant de la frustration magnétique au-dessus de la transition AFM à longue distance à 15K. La dépendance en température de l'aimantation de tous les échantillons a été mesurée sous champ magnétique. La substitution de Co par Mn conduit à la diminution monotone de T_N de 21 K (x = 0) à 14,6 K (x = 0,875). En ajustant la partie haute température de l'inverse de la susceptibilité magnétique par la loi de Curie-Weiss, nous avons obtenu la température de Weiss et le moment effectif pour tous les échantillons (Figure 61). Les températures de Weiss montrent un changement de signe de positif à négatif avec l'augmentation de x, indiquant une modification du caractère prédominant des interactions magnétiques de ferromagnétique à antiferromagnétique. Le moment effectif augmente avec x comme théoriquement attendu. Le moment effectif pour Mn^{2+} (5.79(6) μ_B) est proche de la valeur de spin seule pour S = 5/2 (5.92 μ_B) alors que le moment effectif déterminé pour Co^{2+} (5.10(6) μ_B) est beaucoup plus grand que la valeur de spin seule pour S = 3/2 (3,87 μ_B) ce qui est caractéristique d'un moment orbital partiellement quenché pour le cobalt.



(a)



(c)



(b)

Figure 61: (a) Moment effectif (fit de Curie Weiss), moment ordonné théorique de spin seul (ligne rouge) et moment ordonné affiné en fonction de la compotition x. (b) Température de Weiss déterminée par l'ajustement de Curie-Weiss de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$. Le panel c présente l'évolution de la température de Néel déterminée par les mesures d'aimantation.

Structures magnétiques de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$

Nous allons d'abord (re)déterminer la structure magnétique de $CaCoGe_2O_6$ et ensuite nous rappellerons la structure magnétique de $CaMnGe_2O_6$ afin de pouvoir comparer ces deux configurations magnétiques. Les données de diffraction de neutrons pour le composé $CaCoGe_2O_6$ ont été recueillies sur D1B de la température ambiante jusqu'à 2K. Les réflexions magnétiques apparaissent en dessous de T_N=21K, en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. A

basse température, toutes les réflexions magnétiques de $CaCoGe_2O_6$ peuvent être indexées par un vecteur de propagation magnétique commensurable k1=[1,0,0]. Les structures magnétiques possibles compatibles avec la symétrie cristalline (*C2/c*) ont été déterminées dans le cadre de la théorie des représentations. Pour les cations Co^{2+} en position Wyckoff 4e, la décomposition de la représentation magnétique est: $\Gamma = 1\Gamma_1^1 + 1\Gamma_2^1 + 2\Gamma_3^1 + 2\Gamma_4^1$. Les différents vecteurs de base associés à chaque IR sont présentés dans le Tableau 13.

IR	Vecteurs de base
Γ_1	(0,Fy,0)
Γ_2	(0,Cy,0)
Γ_3	(Fx, 0, Fz)
Γ_4	(Cx,0,Cz)

Tableau 13: Vecteurs de base pour Co2+ en position 4e (Co1 (0, 0.9092, 0.25), Co2 (0, 0.0908, 0.75)). Notations: F=S1+S2+S3+S4, C= S1+S2-S3-S4.

Il y a quatre ions magnétiques dans la maille unitaire mais seulement deux couplages magnétiques possibles. En raison de la symétrie de translation C cassée par le vecteur k1, les moments magnétiques associés aux deux cations Co^{2+} liés par le centrage C sont intrinsèquement antiparallèles. Tous les modèles possibles déterminés à partir de l'analyse de symétrie ont été testés par affinement de Rietveld. Le meilleur a été obtenu avec le modèle décrit par la représentation irréductible Γ_3 correspondant au groupe d'espace magnétique P_c2_1/c. Ce groupe d'espace n'est pas le même que celui rapporté précédemment (*C2'/c'*). Il est évident que la rupture du centrage par le vecteur k1 ne peut donner lieu à une symétrie C. Afin de déterminer la symétrie réelle de la structure magnétique se référant à k = [1,0,0], le mCIF produit par Fullprof a été analysé par le programme FINDSYM [122]. Le groupe d'espace magnétique de $CaCoGe_2O_6$ est P_c2_1/c dans la notation BNS (#14.84) et la maille primitive de ce groupe d'espace est obtenue à partir de la maille nucléaire par la transformation: (-a, -b, a + c; 1/2, 0, 0).

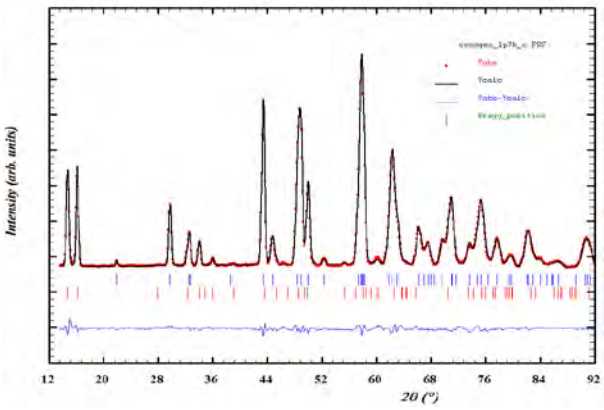


Figure 62: Affinement de Rietveld du diagramme de poudre neutronique (D1B) pour le composé $CaCoGe_2O_6$ à 2K. Les structures nucléaire (traits hauts) et magnétiques (traits bas) sont simultanément affinées.

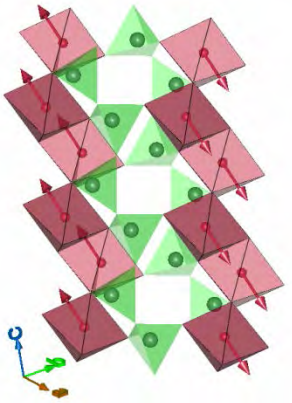


Figure 63: Représentation de la structure magnétique de $CaCoGe_2O_6$. Les chaines d'octaèdres CoO_6 sont ordonnées FM et AFM couplées entre elles.

L'affinement à 2K est montré à la Figure 62. Le moment magnétique Co^{2+} est contraint par symétrie dans le plan (*a, c*), avec un angle par rapport à l'axe a de 146 ° et 41 ° par rapport à l'axe *c*, avec m_a = -

2,72(4) μ_B, m_c = 2,38 (1) μ_B. Notons que ce résultat donne un affinement nettement meilleur que les valeurs rapportées précédemment[104]. Le moment magnétique ordonné total raffiné à 2K est M_{tot} = 4,05(4) µB. Cette valeur représente le moment magnétique par ion Co^{2+} dans l'état ordonné et est plus grand que la contribution de spin seule gS = 3μ_B /Co, ce qui montre que le couplage spin-orbite est considérable dans ce composé. L'ordre magnétique correspond à un arrangement FM entre les cations Co^{2+} dans les chaînes zigzag d'octaèdres CoO_6, tandis que les couplages entre les chaînes voisines, constitués de deux chemins de super-super-échange, sont AFM. Un schéma de la structure magnétique de $CaCoGe_2O_6$ est représenté sur la Figure 63. Il est intéressant de noter que la topologie triangulaire des chemins d'échanges ne donne lieu à aucune frustration magnétique dans ce cas puisque toutes les interactions d'échange sont satisfaites. Rappelons enfin que $CaMnGe_2O_6$ a une configuration de spin opposée avec des chaînes AFM ordonnées ferromagnétiquement (vecteur de propagation magnétique k2 = 0) (Figure 55). Contrairement au cas du Co, cette configuration magnétique est de fait frustrée.

La Figure 64 montre les réflexions magnétiques des diagrammes de diffraction neutronique différences entre 2K et 40 K pour toutes les compositions. Fait intéressant, les réflexions magnétiques des échantillons de composition x = 0,25, 0,50 et 0,625 peuvent être indexés par k1 et les réflexions magnétiques pour x=0, 875 peuvent être indexées par k2, tandis que l'indexation des réflexions magnétiques de l'échantillon de composition x = 0,75 requiert ces deux vecteurs. Il y a une petite réflexion magnétique autour de 2Θ = 27 ° dans la solution solide (marquée sur la Figure 64 par des étoiles) qui ne peut être décrite ni par k1 ni par k2. Nous avons tenté de chercher d'autres vecteurs de propagation possibles, mais on n'a trouvé aucun vecteur k qui puisse indexer toutes les réflexions magnétiques de la série. Cette réflexion unique semble être attribuée à une phase d'impureté et n'a pas été incluse dans les affinements. Nous avons affiné les structures magnétiques de NPD à 2 K pour tous les échantillons. Il s'avère que les échantillons correspondant au vecteur k1 adoptent les configurations de spin analogues avec $CaCoGe_2O_6$, tandis que les échantillons correspondant au vecteur de propagation magnétique k2 partagent une structure magnétique similaire avec $CaMnGe_2O_6$. Les moments magnétiques ordonnés sont de 4,05 μ_B, 2,67 μ_B, 2,0 μ_B et 1,60 μ_B pour les échantillons ayant respectivement x = 0,0, 0,25, 0,50 et 0,625. Il est intéressant de remarquer que les moments magnétiques ordonnés pour les échantillons avec x ≤0,625 diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en Mn, ce qui est tout à fait inattendu puisque le moment Mn^{2+} est beaucoup plus grand que celui de Co^{2+}. En revanche les moments ordonnés pour les échantillons avec x> 0,75 augmentent avec la teneur en Mn croissante. Pour mieux illustrer ce comportement, nous avons représenté le moment effectif, le moment théorique ordonné (contribution de spin seule) et le moment ordonné affiné de M^{2+} en fonction de la composition x, comme le montre la Figure 61(a). Une explication possible de ce comportement anormal est que le dopage de Mn dans $CaCoGe_2O_6$ introduit une forte compétition entre différentes interactions magnétiques dans la chaine maintenant désordonnée.
Pour l'échantillon de composition x = 0,75, le diagramme NPD a été affiné en combinant les deux types de structures magnétiques (Figure 66 centre). La qualité d'ajustement est équivalente si l'on utilise comme modèle (i) une structure magnétique 2-k ou (ii) deux phases magnétiques mono-k. La Figure 66 droite montre la structure magnétique 2-k affinée. Le moment magnétique total sur chaque site M est modulé en amplitude: 3.1 et 7.9µB suivant les sites. A gauche, le modèle de structure magnétique mono-k qui semble plus raisonnable physiquement. Ce modèle considère la

superposition de ces deux structures magnétiques réparties en petits domaines avec une composition Mn / Co légèrement différente.

Nous avons vu précédemment que des corrélations magnétiques 1D apparaissaient au-dessus de T_N dans $CaMnGe_2O_6$. A fin de comparaison, les données de diffusion diffuse extraites en faisant la différence entre les données NPD (à 40 et 100 K) pour les échantillons avec x = 0,5, 0,75, 0,875 et 1 sont présentés à la Figure 65. On remarque que la diffusion diffuse magnétique est présente dans l'échantillon avec x = 0,875, visible par un pic large et asymétrique à environ 2Θ = 30°, très proche de celui observé dans $CaMnGe_2O_6$, indiquant le même type de corrélation AFM 1D dans cet échantillon. Pour l'échantillon x = 0,75, cette caractéristique est vraiment réduite et pour les échantillons ayant une composition en Mn ≤0,625, elle n'est plus observable. (Dans la figure, la diffusion diffuse pour x = 0,5 est donnée à titre d'exemple).

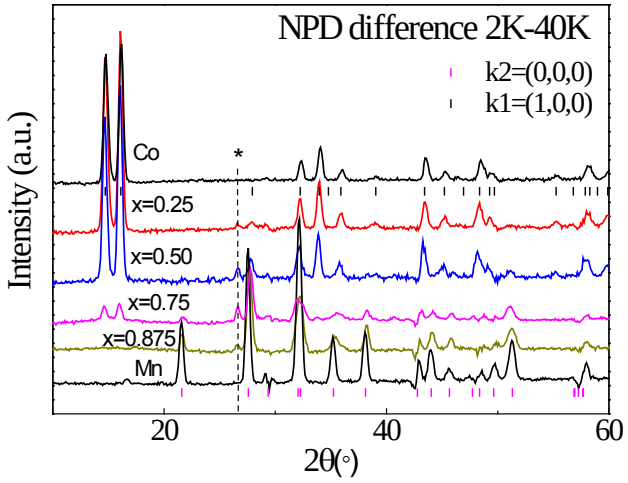


Figure 64 : Diagrammes de diffraction de neutron différences (2K-40K) montrant les réflexions magnétiques pour les composés de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$

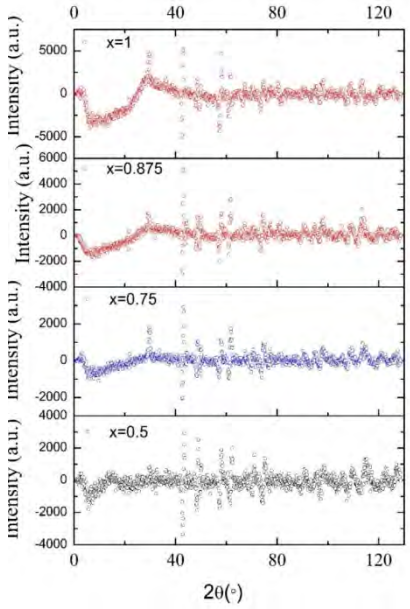


Figure 65 : Diffusion diffuse obtenue des diagrammes différences neutrons entre 40 et 100K.

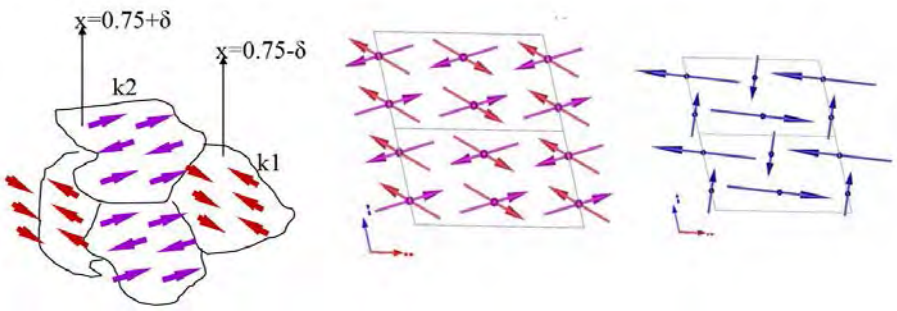


Figure 66 : Structure magnétique avec deux vecteurs de propagation (k1 et k2) pour l'échantillon avec x = 0,75. (À gauche) Deux types de domaines avec différents k vecteurs; (milieu) Moments magnétiques pour les vecteurs k1 et k2; (Droite) La structure magnétique modulée 2-k.

On peut synthétiser les résultats précédents dans un diagramme de phase magnétique pour la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$, il est présenté en Figure 67. Les phases riches en Co (0 ≤x ≤0,625) se comportent de manière similaire avec la phase pure Co, la structure magnétique peut être décrite par k1 = [1,0,0]. Le moment magnétique ordonné diminue avec la teneur en Mn ce qui est vraisemblablement la conséquence du désordre induit par la substitution chimique et de la compétition d'interaction qui en résulte. En particulier le long des chaînes, les interactions voisines les plus proches varient entre + J et -J (Interactions Co-Co FM et Mn-Mn AFM). Du coté riche en Mn (x≥0.875), on retrouve également les mêmes caractéristiques que pour le composé pur Mn: (i) une structure magnétique constituée de chaînes antiferromagnétiques ordonnées ferromagnétiquement k2=0 (ii) de la diffusion magnétique diffuse observée au-dessus de T_N due à des corrélations AFM 1D encore dominantes à ces compositions. De façon surprenante, dans une gamme très étroite de la teneur en Mn (x=0,75), on se retrouve dans un état intermédiaire. La structure magnétique de l'échantillon x = 0,75 nécessite les deux vecteurs k1 et k2 pour être décrite. Deux scénarii sont possibles pour cette structure magnétique (i) une structure double-k homogène dans l'ensemble de l'échantillon, ou (ii) une superposition de deux types de structures magnétiques simple-k présentes dans différents domaines avec des compositions Mn/Co différentes. Nous privilégions le second scénario car dans le premier cas le moment magnétique a une amplitude modulée ce qui ne nous semble pas physique. Les réflexions magnétiques observées ne présentent pas d'élargissement, ce qui indique que la taille des domaines magnétiques est plus grande que la longueur de cohérence des neutrons.

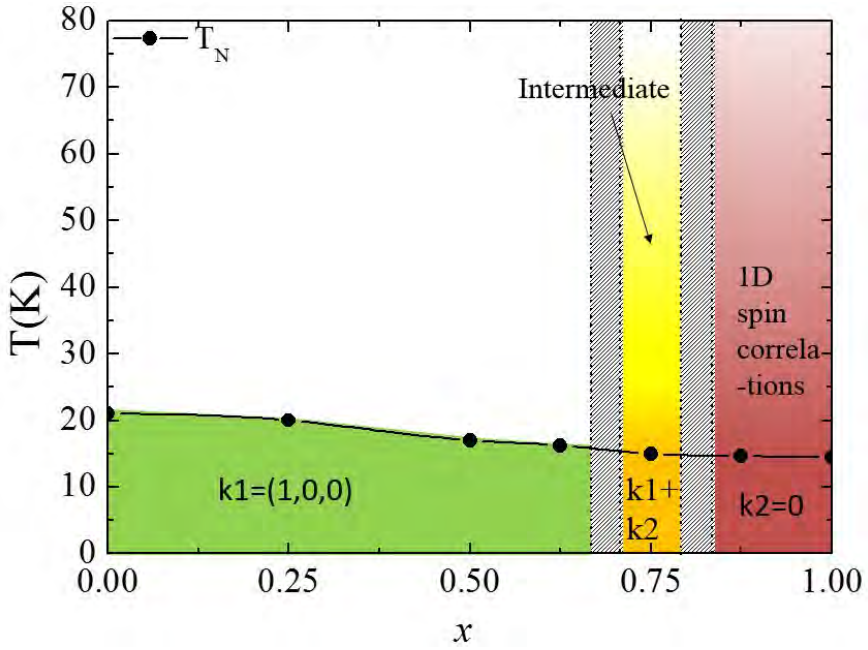


Figure 67 : Diagramme de phase magnétique de la solution solide $CaCo_{1-x}Mn_xGe_2O_6$

$SrMnGe_2O_6$: un nouveau pyroxène multiferroïque

Jusqu'à présent, dans la série des pyroxènes contenant des cations de métaux de transition divalents seuls les composés à base de calcium ont été étudiés pour leurs propriétés magnétiques. Dans le cas des pyroxènes magnétiques à base de Magnésium [123], [124] les cations Mg^{2+} occupent le site M et les cations de métaux de transition divalents occupent le site A ce qui donne des interactions magnétiques très faibles et ces systèmes n'ont pas de propriétés magnétiques intéressantes. Les pyroxènes à base de Sr n'ont été reportés que sous forme de cartes JCPDS [125], [126] sans aucune autre investigation. Le remplacement de Ca^{2+} par Sr^{2+} peut apporter de nouveaux résultats intéressants puisque le rayon plus grand de cations Sr^{2+} conduira certainement à des modifications de la structure et donc des modifications des interactions magnétiques dans et entre les chaînes de cations magnétiques.

Lei Ding a préparé par voix classique à l'état solide des échantillons polycristallins de $SrMGe_2O_6$ (M = Mn, Co). De petits monocristaux (forme d'aiguilles) de $SrMnGe_2O_6$ ont également été obtenus par des méthodes de flux. Nous discuterons ici uniquement des propriétés du composé avec du manganèse $SrMnGe_2O_6$, les propriétés magnétiques de $SrCoGe_2O_6$ qui sont très semblables à celles de $CaCoGe_2O_6$ ne seront pas présentées dans ce manuscrit (cf thèse de Lei Ding et ref [127]).

Comparaison structurale entre $AMnGe_2O_6$, avec A = Ca, Sr

Nous avons pu résoudre et affiner la structure cristalline de $SrMnGe_2O_6$ à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal (cf Figure 68) et diffraction neutronique sur poudre. $SrMnGe_2O_6$ est isostructural à $CaMnGe_2O_6$ avec une structure typique de clinopyroxène *C2/c*.

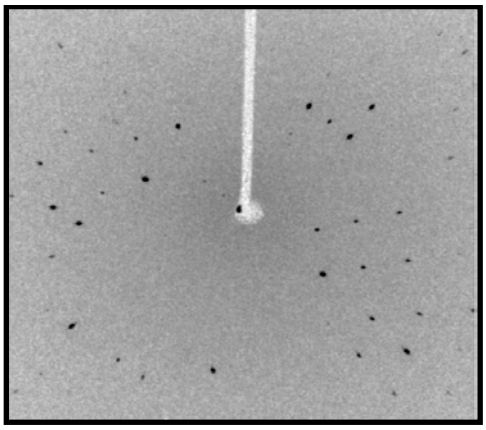


Figure 68: Cliché de diffraction X d'un cristal de $SrMnGe_2O_6$.

Parameter	$CaMnGe_2O_6$	$SrMnGe_2O_6$
a	10.2794(3)	10.3511(6)
b	**9.1756(3)**	**9.4204(5)**
c	5.4714(2)	5.5093(3)
β	104.244(2)	104.700(2)
M-M(J)	3.249(8)	3.282(8)
M-M(J1)	5.918(7)	5.975(7)
M-M(J2)	6.889(1)	7.00(1)
M-O1-M(°)	**94.0(4)**	**97.5(2)**

Tableau 14 : Comparaison des principaux paramètres structuraux pour CaMnGe2O6 et SrMnGe2O6 à température ambiante

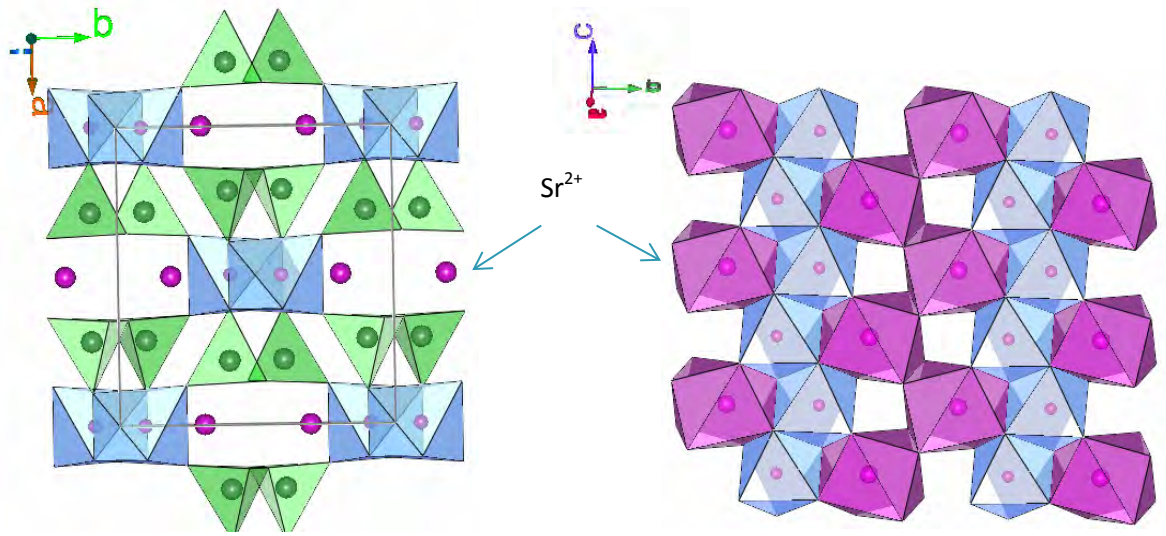


Figure 69 : Représentation de la structure cristalline du pyroxène $SrMnGe_2O_6$. Projection le long de l'axe *c* à gauche et le le long de l'axe *a* à droite.

A titre de comparaison, les paramètres de maille et certaines distances sont présentées dans le Tableau 14 pour $SrMnGe_2O_6$ et $CaMnGe_2O_6$ à température ambiante. En remplaçant Ca^{2+} par des cations Sr^{2+}, les distances moyennes M-O et Ge-O sont pratiquement inchangées tandis que la distance moyenne A-O augmente de 2.526 (2) à 2.642 (2) Å. Ceci est en accord avec le fait que le rayon ionique du Sr^{2+} en coordination 8 (r=1,26 Å) est plus grand que celui du Ca^{2+} (r=1,12 Å). De même, les paramètres de maille augmentent, en particulier dans la direction de l'axe *b* ce qui entraine une augmentation sensible de la séparation entre les chaînes M octaédriques (on peut l'observer dans les projections de la structure sur Figure 69). Comme les dimensions des polyèdres de coordination de Mn et Ge restent pratiquement inchangées, les angles reliant ces polyèdres sont également modifiés. Par exemple, l'angle Mn-O1-Mn le long des chaînes octaédriques passe de 94° à environ 98° de Ca^{2+} à Sr^{2+}, s'écartant fortement de la valeur de 90 ° du pyroxène idéal. Cela va modifier le super-échange médié par l'anion oxygène O1 qui est l'interaction magnétique dominante entre les cations Mn^{2+} le long des chaînes octaédriques, en concurrence avec l'échange direct. Le couplage magnétique entre les chaînes d'octaèdres MnO_6 est opéré par deux interactions de super-super-échange (J1 et J2) via les tétraèdres GeO_4. En remplaçant Ca^{2+} par des cations Sr^{2+}, les interactions de SSE sont doublement affectées, d'une part les angles M-O1-O2 et O1-O2-M varient et d'autres part les distances inter-chaîne M-M augmentent (de 0,06 (1) Å pour J1 et de 0,11 (1) Å pour J2).

Propriétés magnétiques

La mesure de susceptibilité magnétique du composé $SrMnGe_2O_6$ polycristallin indique clairement une transition AFM à 4,5 K. Le fit de Curie-Weiss de l'inverse de la susceptibilité donne un moment effectif de 5,88 (1) μ_B / Mn^{2+}, proche de la valeur de spin seul attendue pour le cation Mn^{2+} dans l'état haut spin (5,92 μ_B). La température de Weiss est de Θ=-24,6 (1) K, ce qui montre que les interactions antiferromagnétiques sont prédominantes. Il est intéressant de noter que pour $SrMnGe_2O_6$, l'indice de frustration f =Θ/T_N vaut 5.3. Il est deux fois plus grand que dans $CaMnGe_2O_6$, ce qui indique que $SrMnGe_2O_6$ est plus frustré.

La Figure 70 (a) présente l'évolution des diagrammes de diffraction neutronique avec la température. On voit clairement l'apparition de réflexions supplémentaires, d'origine magnétique, en dessous de

4,5 K. Ces réflexions s'indexent avec un vecteur de propagation incommensurable de type [0, k_y,0]. La Figure 70(b) montre que la position du premier satellite magnétique de la réflexion 1-10 se décale vers les petits angles quand la température décroit. L'évolution de la composante k_y du vecteur k obtenu par affinement de Rietveld en fonction de la température de 4,5 K à 1,55 K est présentée à la Figure 70(c). Cela confirme bien que le vecteur de propagation magnétique k est incommensurable et dépendant de la température. Le vecteur se fige en dessous d'environ 3K et la composante k_y affinée à 2K vaut k_y = 0,4243 (1).

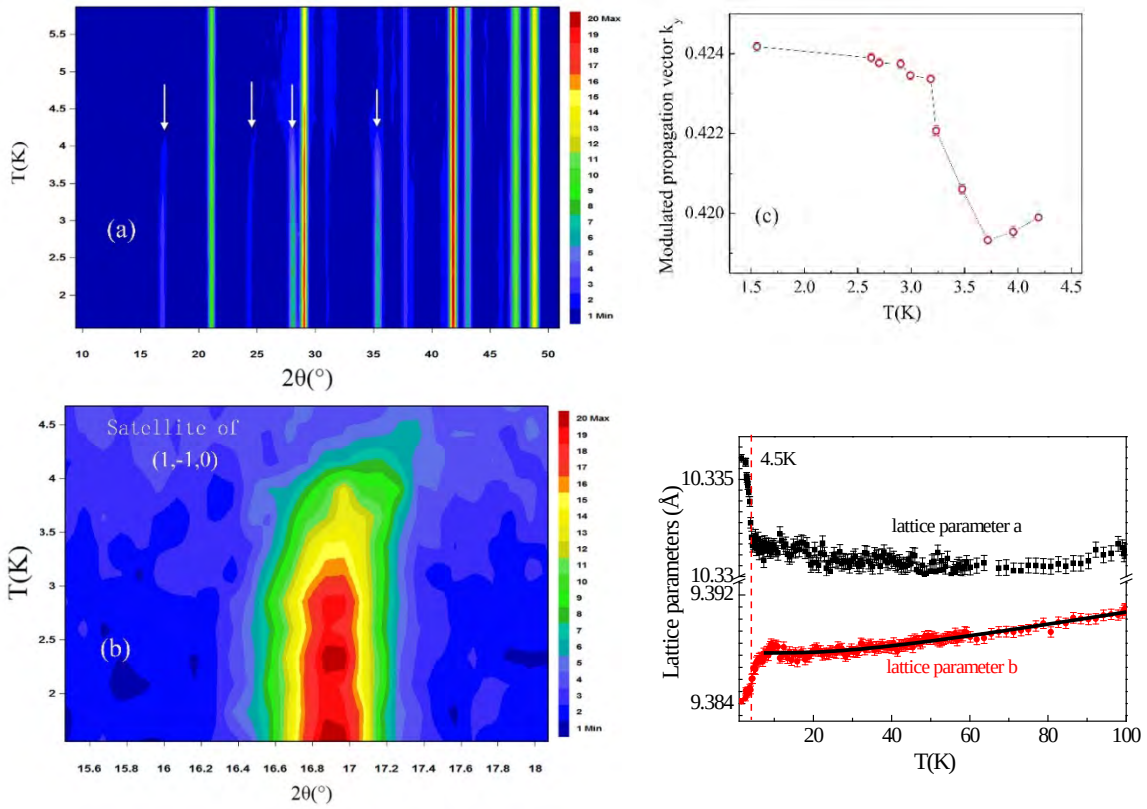


Figure 70 : A gauche, Haut : Evolution des diagrammes de diffraction neutronique avec la température pour le composé $SrMnGe_2O_6$. Bas : détail sur le satellite magnétique de la réflexion (1 -1 0). EN haut à droite : Evolution de la composante k_y du vecteur k en fonction de la température. En bas à droite : Dépendance en température des paramètres de maille.

Les structures magnétiques possibles compatibles avec la symétrie cristalline (*C2/c*) et le vecteur de propagation incommensurable k = [0, 0.4243 (1), 0] ont été déterminées par l'analyse de représentation. La position de Wyckoff 4e occupée par les cations Mn^{2+} magnétiques est divisée en deux orbites Mn1 (0, 0.905, 0.25) et Mn2 (0, 0.095, 0.75). Les deux orbites partagent la même décomposition des représentations magnétiques:

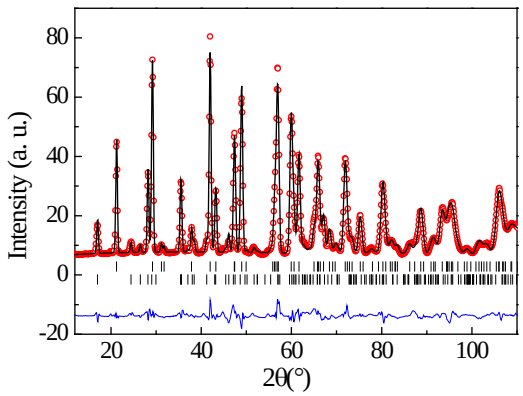
$$\Gamma_{mag} = 1\Gamma_1^1 + 2\Gamma_2^1$$

Les différents vecteurs de base associés à chaque IR sont résumés au Tableau 15 pour chaque orbite. Pour un tel vecteur k incommensurable, dans le cadre de la théorie des groupes, seule une structure magnétique modulée en amplitude ou de type spiral est possible. Nous avons retenu la structure magnétique spirale sur la base de notre observation d'une polarisation spontanée en dessous de T_N (voir la section suivante). La symétrie divise le site du cation Mn^{2+} en deux orbites que la théorie de la représentation traite normalement comme indépendantes. Cependant, comme suggéré par la théorie de Landau, nous avons considéré que l'amplitude des moments sur les deux orbites était

identique. Le meilleur ajustement a été obtenu avec un modèle de structure magnétique cycloïde. La cycloide est constituée par les moments magnétiques tournant dans le plan (a, b), plan qui contient le vecteur de propagation. La phase affinée entre les deux orbites est de 0,31(1) π. L'utilisation des deux représentations irréductibles est nécessaire pour décrire cette structure magnétique incommensurable. L'affinement final basé sur le modèle décrit ci-dessus pour les données NPD à 2K est montré à la Figure 71). Un moment magnétique total de 4,1µB/Mn^{2+} a été obtenu. Nous présentons une vue de la structure magnétique de $SrMnGe_2O_6$ projetée le long des directions *c* et *b* dans la Figure 72. Les moments magnétiques sont confinés dans le plan (*a*, *b*) et tournent le long de l'axe *b*.

Tableau 15 : IRs non nulles et vecteurs de base associés pour le groupe d'espace C2/c avec k = [0 0,4243 (1) 0]. Les atomes magnétiques Mn^{2+} en site 4e sont divisés en deux orbites indépendantes: Mn1: (0, 0.905, 0.25) et Mn2: (0, 0.095, 0.75)

		Orbite 1			Orbite 2		
IR	Vecteurs de base	m_x	m_y	m_z	m_x	m_y	m_z
Γ_1	Ψ1	0	1	0	0	1	0
Γ_2	Ψ2	1	0	0	1	0	0
	Ψ3	0	0	1	0	0	1



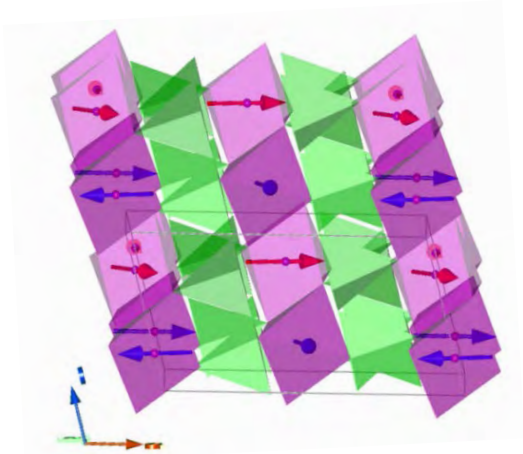


Figure 71 : Affinement de Rietveld des données de diffraction neutronique de $SrMnGe_2O_6$ à 2K.

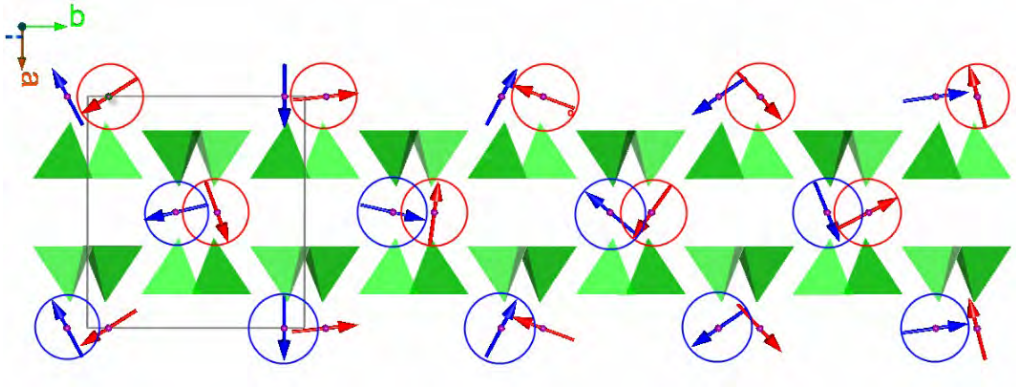


Figure 72 : Vue schématique de la structure magnétique cycloïde de $SrMnGe_2O_6$ projetée dans le plan (a,c) haut et le plan (a-b) bas. Les flèches indiquent la direction et l'amplitude des moments Mn. Les orbites 1 et 2 sont représentées en bleu et rouge respectivement.

La transition magnétique AFM s'accompagne de changements abrupts de tous les paramètres de maille comme on peut l'observer dans la Figure 70. Avec la diminution de température, les paramètres *a*, *c* et *β* augmentent tandis que *b* diminue. Cet effet est indicatif d'un fort effet magnétostrictif à la transition d'ordre magnétique.

Propriétés multiferroïques dans $SrMnGe_2O_6$

Nous avons évalué la polarisation électrique en mesurant le courant pyroélectrique sur des pastilles de $SrMnGe_2O_6$ polycristallin. Les résultats présentés sur la Figure 73(a) montrent qu'un courant pyroélectrique se développe en-dessous de T_N en l'absence de champ magnétique appliqué: on observe un pic de courant de 0,9 pA à T=4,2K. Le signe du pic de courant pyro s'inverse après polarisation avec un champ électrique inverse. En intégrant le courant pyroélectrique induit par rapport au temps, on obtient la polarisation électrique P. Comme le montre la Figure 73(b), une polarisation spontanée finie apparaît sous T_N. Sa valeur à 2 K est 0.63 $\mu C.m^{-2}$. Bien que cette valeur de la polarisation spontanée soit assez faible, toutes ces caractéristiques soutiennent l'existence de ferroélectricité au-dessous de T_N, induite par l'ordre magnétique de type cycloïde. Les mesures de courant pyroélectrique et de polarisation électrique ont été également réalisées sous différents champs magnétiques appliqués. Avec l'augmentation du champ magnétique jusqu'à 4 T, le courant pyroélectrique induit est renforcé, de même que la polarisation électrique. La polarisation est maximale à 4 T, puis est progressivement supprimée pour des champs magnétiques plus élevés.

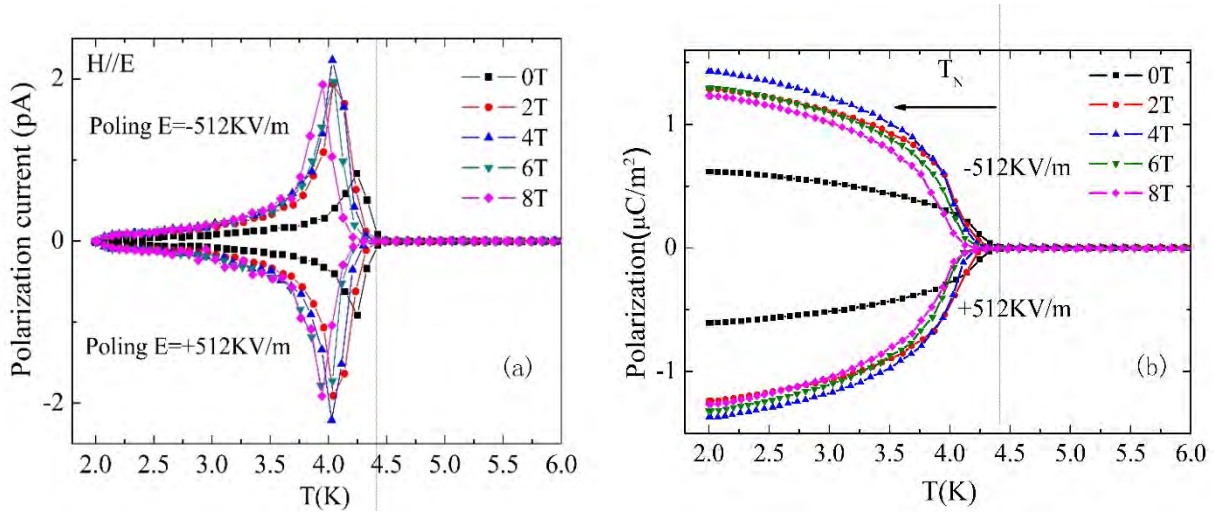


Figure 73 : (a) Dépendance en température du courant pyroélectrique sous divers champs magnétiques appliqué dans $SrMnGe_2O_6$ (b) Polarisation électrique en fonction de la température et du champ magnétique.

Discussion

Le remplacement du Ca par le Sr sur le site A affecte profondément les propriétés magnétiques des pyroxènes $AMnGe_2O_6$. Les changements structuraux modifient l'équilibre entre les différentes interactions magnétiques et cela conduit d'une part à une diminution considérable de la température d'ordre magnétique et d'autre part à un changement drastique de structure magnétique : structure colinéaire commensurable pour A=Ca^{2+} et structure cycloïde incommensurable pour A = Sr^{2+}. C'est un nouvel exemple de la sensibilité des propriétés magnétiques aux modifications des paramètres

structuraux dans les composés pyroxènes, observé ici pour la première fois dans les pyroxènes de cations métalliques divalents.
Dans $SrMnGe_2O_6$, la polarisation spontanée n'est présente qu'en coïncidence avec la structure de spins cycloïde en dessous de T_N, ce qui soutient un modèle d'interaction d'échange antisymétrique à l'origine de la ferroélectricité (modèle DM inverse ou de spin-current). Ce modèle est phénoménologiquement simplement exprimé par: $\boldsymbol{P} \propto e_{ij} \times (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j)$ où e_{ij} désigne le vecteur unitaire reliant deux sites magnétiques voisins et ***Si*** et ***Sj*** représentent l'orientation des spins sur chacun de ces sites. Dans $SrMnGe_2O_6$, tous les moments magnétiques sont confinés dans le plan (*a*, *b*), et la propagation dans la direction *b* des spins ce qui donne lieu à une polarisation spontanée Ps suivant la direction *a*. L'augmentation forte et abrupte du paramètre *a* observée juste en dessous de T_N corrobore cette hypothèse. $SrMnGe_2O_6$ est, après $NaFeSi_2O_6$ [101], [128] et $NaFeGe_2O_6$ [102], [129] , le troisième composé pyroxène multiferroïque découvert. Comparée aux valeurs maximales de polarisation obtenues pour ces composés (entre 10 et 25µC/cm²), celle que nous avons mesurée dans $SrMnGe_2O_6$ est un ordre de grandeur plus petite, ce qui peut s'expliquer en partie par le fait que notre mesure a été réalisée sur poudre. De plus, il convient de remarquer que l'angle entre deux moments magnétiques consécutifs le long de la cycloïde magnétique est 152° et donc la structure est proche d'un arrangement antiferromagnétique colinéaire. Puisque la polarisation est proportionnelle au produit vectoriel des spins voisins, cette configuration conduit à une petite polarisation.

À première vue, il peut paraître surprenant que, parmi tous les pyroxènes magnétiques, seuls $NaFe(Si,Ge)_2O_6$ et $SrMnGe_2O_6$ présentent des propriétés multiferroïques. Fait intéressant, Fe^{3+} et Mn^{2+} partagent la même configuration électronique $3d^5$, la seule qui donne lieu à des interactions AFM prédominantes dans les chaînes octaédriques. Cette caractéristique est cruciale dans la topologie triangulaire des pyroxènes parce qu'elle provoque la frustration magnétique. Ainsi, seuls les pyroxènes à topologie magnétique frustrée présentent des propriétés multiferroïques. La frustration magnétique semble donc être un ingrédient nécessaire pour qu'un tel comportement existe dans les pyroxènes.

Perspectives:

Solution solide $(Ca,Sr)MnGe_2O_6$

Nous venons de voir au travers de ces trois études sur les pyroxènes magnétiques divalents combien les propriétés des composés contenant du manganèse étaient riches. Ceci est dû à la configuration des orbitales $3d^5$ qui est la seule à générer des couplages antiferromagnétiques dominants le long des chaines (J) et à engendrer une compétition d'échange entre les chaines (J1 et J2). Les substitutions sur les sites non magnétiques et particulièrement sur le site A modifient profondément les propriétés magnétiques de ces systèmes car ils bouleversent la hiérarchie entre ces trois interactions. Julien Robert (Institut Néel) a calculé une carte des vecteurs de propagation magnétique qui minimise l'énergie en fonction des valeurs respectives de J, J1 et J2. Elle est présentée en Figure 74. J est pris négatif ici (ie interaction AFM le long des chaines). L'intensité colorée représente la valeur de la composante k_y du vecteur de propagation k=[0, k_y,0]. Les plages noires correspondent donc à un vecteur de propagation k=0 ie le cas de $CaMnGe_2O_6$, tandis que le cas de $SrMnGe_2O_6$

(k_y=0.424) correspond aux points jaunes clairs. Sur cette carte les valeurs de k_y varient continument. On peut imaginer que la substitution du Ca par le Sr sur le site A permettrait d'obtenir des vecteurs k_y de différentes valeurs entre 0 et 0.424. L'étude des structures magnétiques de la solution solide (Ca,Sr)$MnGe_2O_6$ sera donc très intéressante car d'une part on pourrait générer des composés multiferroïques avec des structures type spirales avec différents vecteur d'onde. D'autre part on pourra vérifier la validité du modèle d'interaction d'échange antisymétrique en mesurant la dépendance de la polarisation générée avec le vecteur d'onde ie l'angle de canting entre les paires de spins successifs (S_i x S_j).

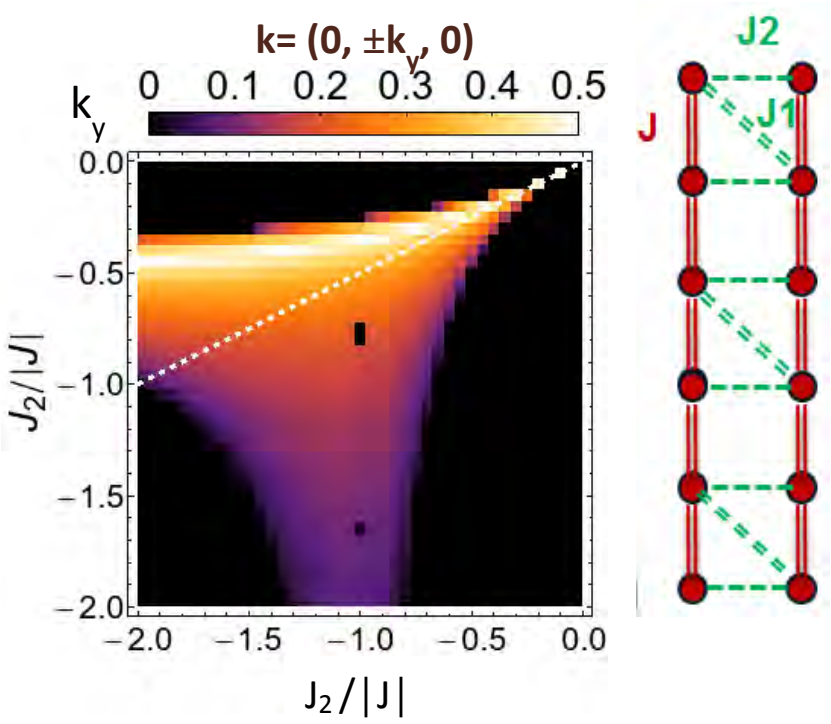


Figure 74 : Carte des valeurs de k_y qui minimisent l'énergie du vecteur de propagation magnétique k=[0,ky,0] (coll : Julien Robert)

Ce travail a débuté pendant le stage de M2 de Jessica Flores Gonzales (mars-juillet 2016), encadré par Céline Darie et moi-même. Jessica Flores a synthétisé et caractérisé structuralement les composés $Sr_xCa_{1-x}MnGe_2O_6$ avec x=0.25, 0.5 et 0.75. Tous ces composés sont isostructuraux (*C2/c*) des composés purs. Les paramètres de mailles varient linéairement en fonction de la composition et nous avons bien à faire à une solution solide structurale. Les premières mesures d'aimantation montrent que la température de Néel évolue elle aussi quasi linéairement en fonction de la composition. La suite de ce travail va donc être la détermination des structures magnétiques par diffraction de neutron et la caractérisation des propriétés magnétoélectriques afin de valider la dépendance de la valeur de polarisation avec le vecteur de propagation.

Etude sur monocristaux de $SrMnGe_2O_6$

Pascal Lejay (Pole cristaux massifs, Institut Néel) a récemment réussi à synthétiser en four à image des monocristaux de tailles millimétriques du composé multiferroïque $SrMnGe_2O_6$. Tout le travail de

caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et électriques que nous avons entrepris pendant la thèse de Lei Ding sur des échantillons polycristallins, peut maintenant se faire sur monocristal. C'est particulièrement important pour la compréhension de ce système d'avoir accès aux propriétés magnétiques et électriques dans toutes les directions cristallines. Jessica Flores Gonzales a commencé lors de son stage de M2 cette étude sur monocristaux. La Figure 75 montre les lames orientées suivant les directions a, b* et c* sur lesquelles les premières mesures d'aimantation et de polarisation ont été faites.

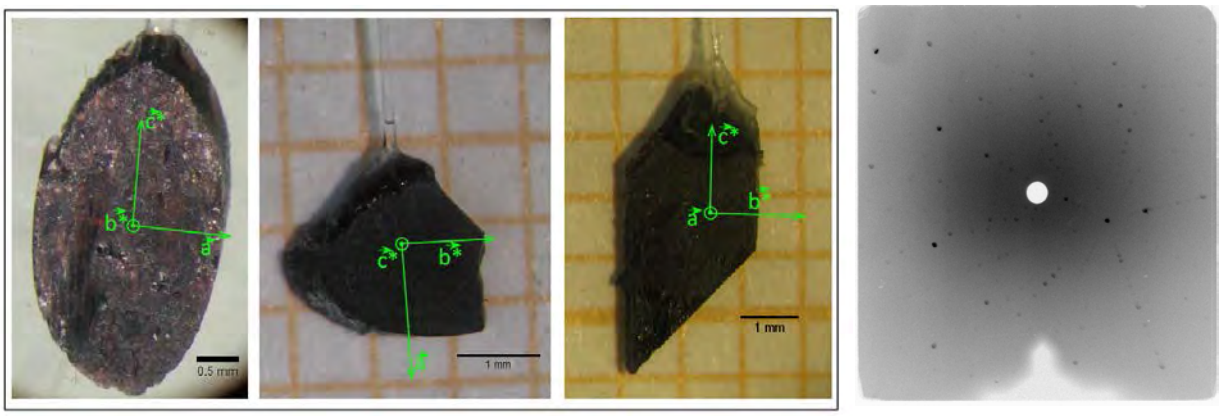


Figure 75 : Plaquettes monocristallines de $SrMnGe_2O_6$, les orientations cristallographiques sont indiquées. A droite une image de diffraction Laue illustrant la bonne qualité des cristaux.

Les résultats préliminaires montrent que le diagramme de phase magnéto-électrique est beaucoup plus complexe que celui que nous avions mesuré sur poudre. Tout d'abord nous avons pu observer une deuxième transition dans les courbes d'aimantation à 3.8K, particulièrement visible lorsque le champ est appliqué suivant b*. Ensuite, contrairement à ce que nous avions prédit à partir du modèle d'échange antisymétrique et de la cycloïde magnétique déterminée sur poudre, la polarisation mesurée en champ nul a une composante suivant *a* (P_a=3.2µC /m²) mais aussi suivant *c** (P_{c*}=3.6µC/m²). Enfin, deux transitions métamagnétiques apparaissent sous environ 2T (pour B//b*) et 7 T (B//a). Ces transitions renversent la direction de la polarisation. La Figure 76 montre les diagrammes de phase magnéto-électriques préliminaires. On voit que ces résultats posent beaucoup de questions et demandent des études supplémentaires.

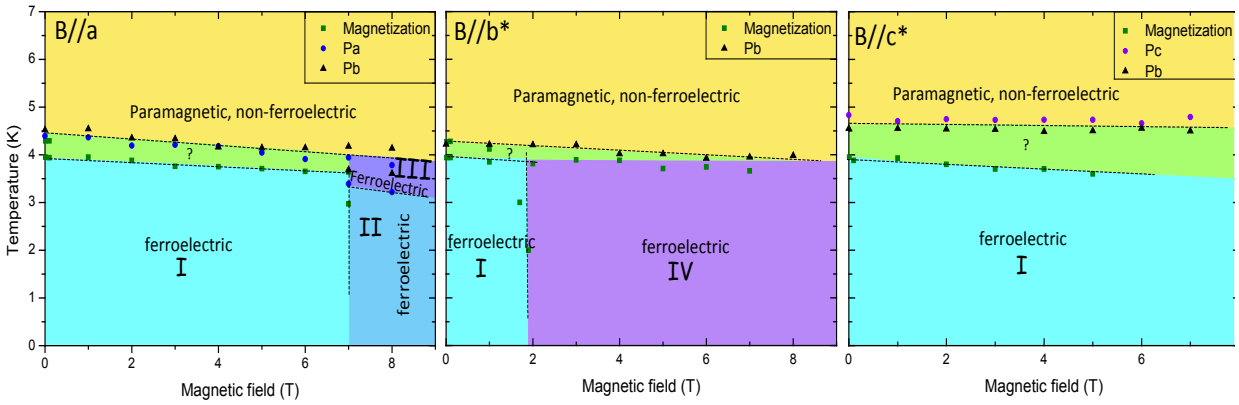


Figure 76 : Diagrammes de phase préliminaires, champ magnétique vs température, des propriétés magnéto-électriques du composé $SrMnGe_2O_6$ pour B parallèle à a_D, *b et *c**. Les limites des différents domaines correspondent aux transitions magnétiques et de polarisation électrique.**

La prochaine étape de ce travail sera la mesure de diffraction neutronique sur monocristal sous champ magnétique appliqué le long des différentes directions cristallographiques. Cette mesure pourra par exemple être réalisée sur D23 à l'ILL. Le fait d'avoir des monocristaux de taille suffisante ouvre également la possibilité de faire des mesures inélastiques de neutrons afin d'étudier la dynamique de spin (courbes de dispersion des magnons) de ce système. Cela donnera des Informations sur les interactions d'échange magnétique et l'anisotropie et permettra d'étayer notre compréhension des propriétés magnétiques des pyroxènes.

De nouvelles phases de structure pyroxènes….

Parallèlement, en collaboration avec Céline Darie, je propose de continuer de travailler à la découverte de nouvelles phases de structure pyroxènes. Nous avons essayé pendant la thèse de Lei Ding de synthétiser d'autres pyroxènes à base de $SrMGe_2O_6$ M=Ni, Fe, Cu, tentatives pour l'instant non couronnées de succès mais qui méritent d'être poursuivies. Les phases au Cr^{2+} seraient aussi intéressantes car potentiellement susceptibles de présenter un effet Jahn-Teller et un ordre orbitalaire.

Nouvelles approches pour augmenter le couplage magnéto-électrique dans les composés multiferroïques

Malgré leur immense intérêt au niveau du stockage de données, en sciences des matériaux et en physique fondamentale, la portée et les applications des composés multiferroïques sont à ce jour pénalisées par la faible polarisation générée par les couplages magnéto-électriques (ME). Dans ce projet, je propose deux approches nouvelles dans la conception des matériaux pour permettre d'en augmenter le couplage magnéto-électrique.

Couplages magnéto-électriques contrôlés par la rotation des octaèdres d'oxygène

Thèse de Peng Zuo, Ecole doctorale IMEP2 [sept 2014-]

Bien que certaines pérovskites fassent partie des composés modèles pour la ferroélectricité, l'écrasante majorité des pérovskites adopte des structures très déformées, non polaires, dans lequel les octaèdres de BO_6 tournent autour d'un ou plusieurs des axes du cristal. Une question fascinante, seulement considérée sérieusement récemment, en commençant par les travaux de Bousquet et al[130] concerne la façon **de contrôler directement les rotations des octaèdres d'oxygène par un champ électrique externe**.

Il a été montré que cet effet ne peut exister que pour des configurations spécifiques du système de rotation des octaèdres, qui implique l'existence de la ferroélectricité. Dans de tels systèmes, puisque les rotations des octaèdres BO_6 sont couplées fortement au magnétisme (par exemple dans les manganites de terres rares, de petits changements dans l'angle Mn-O-Mn changent l'état fondamental magnétique de antiferromagnétique colinéaires à spin-spiral[131], le contrôle des rotations des octaèdres avec un champ électrique devrait changer l'aimantation, conduisant à un couplage entre ces deux degrés de liberté. Puisque cet effet est directement lié à l'agencement structural, on peut s'attendre à l'observer à des températures relativement élevées.

Une théorie microscopique de ce nouveau type de ferroélectricité, appelée ferroélectricité hybride impropre, basée sur l'interaction entre les rotations octaédriques induites stériquement, l'antiferroélectricité et l'ordre des cations, a récemment été abordée par plusieurs groupes à la fois à travers des méthodes de théorie de groupe et des calculs ab-initio [132]–[136]. Leur idée principale est de prendre en considération des composés dans lesquels ferroélectricité et ferromagnétisme sont induites par la même instabilité de réseau, ce qui permet un couplage robuste et contrôlable de l'aimantation et de la polarisation ferroélectrique et, éventuellement, la commutation par le champ électrique de l'aimantation. Leurs travaux ont montré que bien que les rotations d'octaèdres BO_6 ne peuvent induire de la ferroélectricité dans ces pérovskites ABO_3 simples de groupe d'espace *Pnma*, la combinaison de ces rotations octaédriques avec la mise en ordre des cations dans des couches distinctes peut donner lieu à de la ferroélectricité. Dans ce cas, la combinaison de deux instabilités structurales est considérée comme un mode hybride définissant un paramètre d'ordre auquel la polarisation est couplée (i.e. une troisième distorsion, polaire, est induite). A l'état massif, dans les

pérovskites *Pnma* ces distorsions (inclinaisons et rotations d'octaèdres d'oxygène) peuvent se coupler et leur condensation induit des déplacements cationiques antipolaires sur le site A.

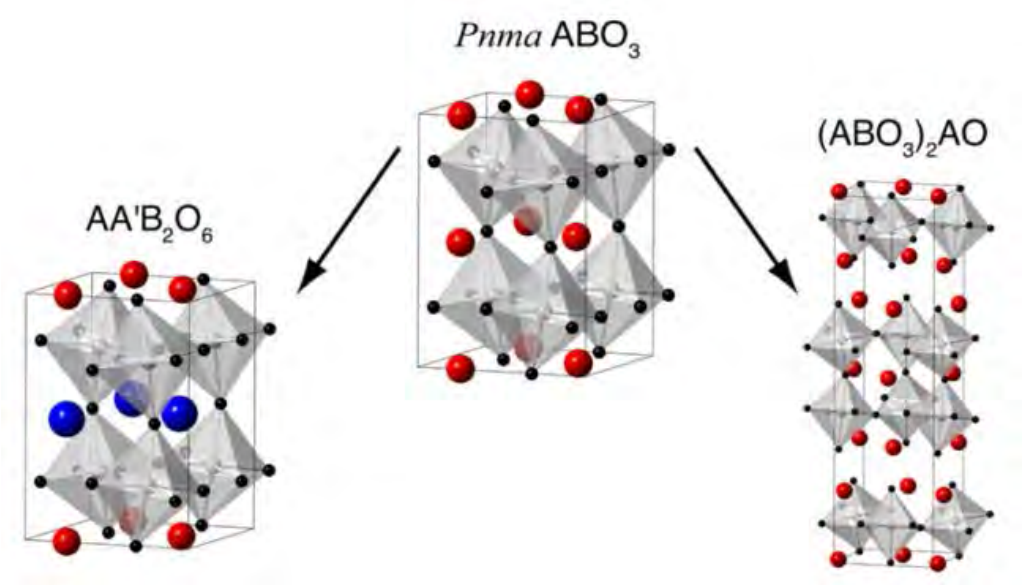


Figure 77 : Deux types alternatifs de structures en couches qui peuvent être créés à partir de la pérovskite ABO_3 *Pnma*: pérovskite double ordonnée sur le site A (gauche) et phase de Ruddlesden-Popper (droite). La ferroélectricité hybride impropre est permise par symétrie dans ces deux types de structures en couches. [132]

Dans ces travaux, il est souligné que dans les pérovskites ABO_3 certains types de rotations octaédriques peuvent briser les centres d'inversion sur les sites A, mais pas sur les sites magnétiques B. Rondinelli et Fennie [134] proposent des structures pérovskites doubles avec un ordre alterné sur le site cationique A, $AA'B_2O_6$, qui cassent également la symétrie d'inversion sur les sites B du fait de l'ordre des cations (voir Figure 77). Une autre façon de supprimer les centres d'inversion sur les sites B est d'utiliser les pérovskites en couches telles que les phases de Ruddlesden-Popper (RP), les phases d'Aurivillius, ou les pérovskites alternées-[110] dont la plupart peuvent être préparées par des réactions à l'état solide classiques.

Les calculs ab-initio de Benedek et Fennie [137] pour la pérovskite en couches (RP, n = 2) $Ca_3Mn_2O_7$ révèlent un riche ensemble de domaines structuraux, magnétiques et polaires couplés dans lequel les rotations des octaèdres d'oxygène induisent la ferroélectricité, la magnéto-électricité, et un ferromagnétisme faible. Leurs prédictions théoriques ont été confirmées expérimentalement par la mesure d'un signal pyroélectrique clairement compatible avec l'apparition de l'ordre ferroélectrique près de T = 280 K. L'effet magnétoélectrique dans $Ca_3Mn_2O_7$ a été vérifié par la mesure de la variation de l'aimantation sous champ électrique [138]. On peut également citer que la première démonstration expérimentale d'une polarisation renversable à température ambiante a été récemment faite dans des monocristaux de $Ca_3Ti_2O_7$ [139](cf Figure 78).

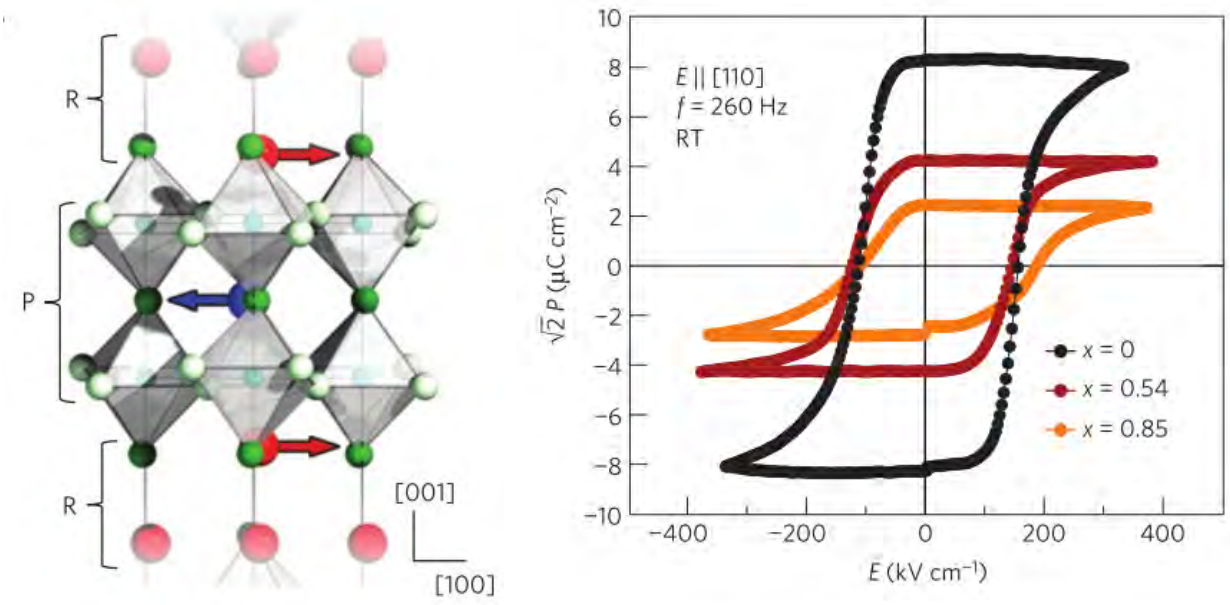


Figure 78 : Polarisation planaire électrique des monocristaux $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$ à température ambiante. Gauche : Structure cristallographique de $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$ (groupe d'espace $A2_1am$). Les sphères rouge (bleu), blanc (vert foncé) et bleu clair représentent Ca / Sr dans le bloc Rock-Salt R (bloc pérovskite P). Les flèches rouge et bleu représentent le déplacement de Ca/Sr le long de [100] dans le bloc R et le bloc P, respectivement. A droite : polarisation électrique, P, en fonction du champ électrique, E, boucles d'hystérésis de cristaux simples $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$ (x = 0, 0,54, 0,85) à température ambiante avec des champs électriques appliqués le long de la direction [110]. D'après [140]

Une transition de réorientation de spin à la transition polaire a pu être observée dans les phases au Fe^{3+}, RP n=2, $(Sr,Ca)Tb_2Fe_2O_7$, en fonction de la composition[141]. Ceci confirme que le couplage magnéto-électrique structural engendré par la rotation des octaèdres dans les pérovskites en couches non centrosymétriques peut être utilisé pour piloter l'aimantation par l'application d'un champ électrique.

Dans le cadre de la thèse de Peng Zuo, co-encadrée par C. Darie (spécialiste de la synthèse), H. Klein (spécialiste de microscopie électronique) et moi-même; nous nous intéressons à concevoir et caractériser de nouveaux composés susceptibles de présenter cette ferroélectricité hybride impropre. Nous avons commencé par explorer les phases Ruddlesden-Popper ordonnées (n = 1) en tenant compte de la récente démonstration de la ferroélectricité dans $NaRTiO_4$[142]. Le cation magnétique Mn^{4+} (S = 3/2) semble un bon candidat pour être substitué à Ti. Malheureusement la synthèse des composés $NaRMnO_4$ s'est avérée plus difficile qu'escompté et nous avons travaillé à l'élaboration de ces phases sans succès pendant plus d'un an. Depuis 2015, nous travaillons sur une nouvelle famille de pérovskites doublement ordonnées AA'BB'O6 : $NaLnCoWO_6$ (Ln : lanthanides). En effet les phases NaLaMnWO6 [136], $NaLnFeWO_6$ (Ln=La,Nd)[143] sont polaires et l'importante polarisation calculée est induite par des instabilités non polaires.

Peng Zuo a réussi à étendre la série de composés de $NaLnCoWO_6$ déjà connus pour Ln = La[144], Nd[145] à Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb et Y, grâce notamment à la synthèse haute-pression haute-température. L'affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante montre que, dans tous les cas, l'ordre du site B est complet, comme on peut s'y attendre lorsque les états d'oxydation des cations B et B' diffèrent de quatre (Co^{2+} par rapport à W^{6+}). L'ordre sur le site A est également complet ou presque complet dans tous les échantillons. La structure est

fortement déformée avec un motif de rotation complexe des octaèdres d'oxygène. Les données de diffraction synchrotron (expérience sur la ligne Cristal en septembre 2016) et neutron haute résolution (expérience sur le diffractomètre haute résolution D2B, ILL, en décembre 2016) permettent de déterminer sans ambiguïté que la plupart de ces composés sont monocliniques avec un groupe spatial $P2_1$ polaire, comme le confirme l'observation de la génération de seconde harmonique. A noter que la détermination correcte de la symétrie reste un problème complexe dans certaines de ces phases car de nombreuses sur-structures ont été observées en microscopie électronique en transmission notamment dans les composés avec les plus grosses terre-rares qui sont quasi-tétragonaux (Ln=La,Nd,Pr).

En comparant la structure polaire $P2_1$ avec la phase para-électrique parente de symétrie *P4/nmm* grâce à l'analyse de symétrie, nous avons trouvé que les deux modes de distorsion prédominants sont des modes de rotation des octaèdres d'oxygène. Le troisième mode de distorsion est polaire et résulte d'une instabilité induite secondairement (cf Figure 79). Nos résultats suggèrent donc que la plupart des composés $NaLnCoWO_6$ peuvent être considérés comme des ferroélectriques impropres. Nous avons évalué des valeurs de polarisation électrique relativement élevées (P ~ 15µC / cm²) par le modèle de charge ponctuelle calculé à partir du déplacement atomique observé. Il serait intéressant d'explorer les structures à haute température pour aller chercher l'éventuelle transition ferroélectrique.

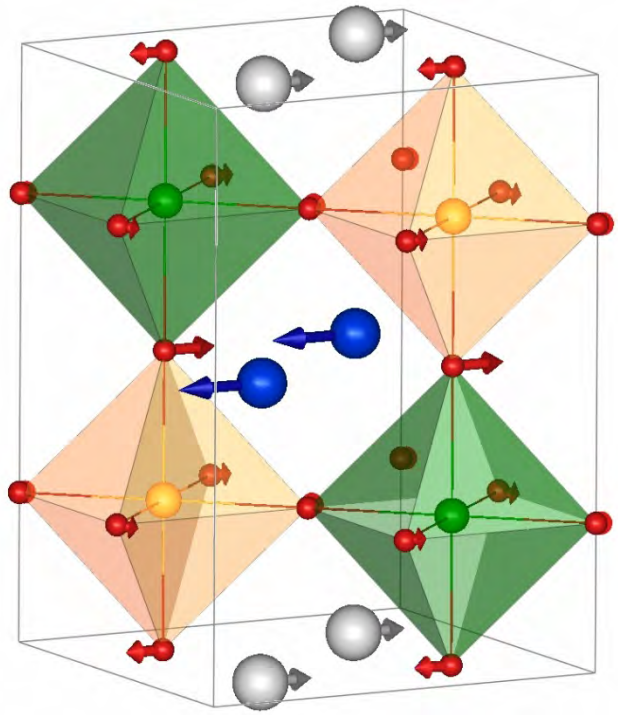


Figure 79 : Schéma des déplacements atomiques du mode polaire dans $NaLnCoWO_6$. Les sphères grises, bleues, jaunes, vertes et rouges indiquent les atomes de Na, Ln, Co, W et O respectivement.

Les mesures d'aimantation et les premières mesures de diffraction neutronique montrent que tous les composés s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température (typiquement T_N au-dessous de 20K). Les structures magnétiques que nous avons pu observer par diffraction de neutron (D1B) varient suivant le couplage du sous-réseau de cobalt avec le sous-réseau de la terre-rare magnétique. La détermination de ces structures magnétiques est en cours.

La suite du projet est de caractériser les propriétés magnétiques et magnéto-électriques de ces composés. Bien entendu nous ferons des mesures des propriétés électriques sous champ magnétique mais aussi des mesures de diffraction neutronique sous champ électrique et/ou magnétique afin de mettre en évidence le couplage des degrés structuraux, i.e. la rotation des octaèdres, et du magnétisme.

Unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité pour propriétés Magnéto-Electriques exacerbées

ANR LOVE-ME, 2016-2020

Ce projet fait partie de l'ANR « LOVE-ME » qui a été lancée à la fin de l'année 2016. Cette ANR repose sur la complémentarité de trois partenaires: (i) l'UCCS (Lille), coordinateur du projet O. Mentré : Design, synthèse et croissance cristalline ; (ii) l'Institut Néel (Grenoble), coordinatrice C. Colin : Détermination des structures cristallines et magnétiques, analyse de symétrie et (iii) le CRISMAT (Caen), coordinateur A. Pautrat : Propriétés magnétiques et magnéto-électriques.

En théorie, les mécanismes responsables des couplages magnéto-électriques (ME) sont plutôt bien connus [8]. La majeure partie des recherches se concentrent sur les phases 3D bien identifiées avec notamment des ordres magnétiques non-colinéaires, principalement AFM. Dans ce projet, nous proposons une approche radicalement différente de celles évoquées précédemment pour la conception de composés associés à de forts effets ME. Le projet s'appuie sur les travaux récents de l'équipe de Lille concernant des composés construits à partir d'unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité. Ces dernières sont des blocs 1D, 2D ou pseudo 3D porteurs de macro-spins colinéaires ou «cantés» s'alignant sous champ magnétique externe [146]–[150]. Ces composés inorganiques sont magnétiquement remarquables: composés ferromagnétiques de basse-dimension, chaines magnétiques incommensurables, de grandes périodicités magnétiques, chaines magnétiques isolées, composés FM 2D-Ising etc… Ces composés peuvent être considérés comme intermédiaires entre les «aimants moléculaires» et aimants inorganiques «standard» et forment une nouvelle classe «d'aimants moléculaires tout inorganique», un nouveau paradigme dans le domaine des matériaux ME. L'objectif est de modifier et d'optimiser les composés déjà disponibles et d'en produire de nouveaux dédiés et inspirés, par Design structural. Pour cela, il est nécessaire de manipuler des sous-unités magnétiques et séparatrices isolées et bien adaptées, pour former des composés de dimensionnalité magnétique variable. Dans ces phases pseudo-3D (contenant des blocs magnétiques isolés), les mises en ordre magnétiques et les propriétés ME associées sont attendues à température ambiante, une avancée significative en termes d'applications.

Les systèmes proposés combinent plusieurs propriétés qui sont celles identifiées pour parvenir à augmenter les couplages ME dans le cas de :

- l'effet ME linéaire: (i) Grande aimantation: Les matériaux comprennent des ions haut spin qui forment des macrospins au sein des unités Low-D. L'aimantation dans diverses réorientations est de loin supérieure à ce qui est observé dans la plupart des multiferroïques de type II. (ii) Grande constante diélectrique: les unités de base constituées de métaux de transition sont isolées par des murs ou des couches (non magnétiques) apportant une constante diélectrique élevée à l'édifice 3D isolant.

- multiferroïsme de type II: (i) Couplage Spin-Orbite: l'utilisation des ions de métaux de transition spécifiques tels que Co^{2+} dans nos matériaux, est un mécanisme clé de renforcement des effets ME. Cela pourrait être utilisé par exemple lors des transitions métamagnétiques. (ii) Les composés comportent des topologies magnétiques frustrées, favorisée par la faible dimensionnalité. Cela favorise l'apparition de ferroélectricité induite par l'ordre magnétique. (iii) L'ordre de spin dans les systèmes à faible D peut persister à température relativement élevée par rapport aux systèmes 3D.

- multiferroïsme de type I: La conception de matériaux avec des sous unités contenant des ions avec des paires isolées méritent un intérêt particulier en raison de trois effets principaux: i) ils sont souvent associés à un moment dipolaire locale à l'intérieur des sous-unités polaires. ii) l'association de ces unités polaires est souvent réalisée dans des symétries non-centrosymétriques. iii) Ils conduisent généralement à une structure très souple, dans lequel les ions avec une paire isolée agissent comme pièces d'écartement entre les unités covalentes, en raison de l'effet de Coulomb.

La quantification/optimisation/analyse systématique des couplages ME, permettra de mettre à jour les concepts sous-jacents à ces effets géants et d'identifier les paramètres physico-chimiques clés. Après l'implantation de ces paramètres clés dans de nouveaux composés FM de basse-dimension dédiés, l'objectif est d'accéder à une nouvelle génération de composés multiferroïques performants. La stratégie inclut tous les stades: du Design à la modélisation, l'élaboration, la croissance cristalline, les caractérisations structurales et physiques fines de composés inorganiques de basse-dimension pertinents… jusqu'aux mesures des couplages ME intrinsèques et leur compréhension par analyse de symétrie. La mise en place du contexte chimique/structural/magnétique idéal pour des effets ME géant est un prérequis pour l'élaboration des composés multiferroïques idéaux. Cette identification lèvera à la fois les verrous scientifiques et technologiques à l'implémentation des multiferroïques dans les dispositifs.

Cette ANR repose sur la complémentarité de trois partenaires : l'UCCS sera responsable de la partie design et synthèse des matériaux. Le CRISMAT assurera les caractérisations magnétiques et électriques et le rôle de l'Institut Néel sera essentiellement lié à la détermination des diagrammes de phase structuraux et magnétiques des meilleurs candidats. Ceci est une étape cruciale car elle permettra tout d'abord de révéler la relation entre la structure et les propriétés électriques et magnétiques, puis d'obtenir les paramètres clés de l'effet ME. Comme c'est presque toujours le cas pour les matériaux émergents, les rayons X et la diffusion des neutrons sont des outils essentiels pour la caractérisation des propriétés structurales et magnétiques. L'objectif de cette tâche est alors la caractérisation structurale complète (structures cristallographiques et magnétiques) de ces matériaux en fonction de la température, de la pression, des champs électrique et magnétique. Une telle connaissance est obligatoire pour une analyse rigoureuse des paramètres d'ordre impliqués dans les différentes transitions, ainsi que pour comprendre le mécanisme de l'effet magnétoélectrique potentiel. L'étude des composés sera effectuée à l'Institut Néel (diffraction des rayons X à basse température sur monocristaux, la diffraction/spectroscopie Raman sous pression) et dans les grandes installations (synchrotrons et sources de neutrons), sous paramètres extérieurs (température, pression, champs électriques et magnétiques). La symétrie est bien connue pour jouer un rôle crucial dans les mécanismes qui régissent les phénomènes magnétoélectriques. La détermination de la bonne symétrie permet la prédiction des propriétés ME possibles. Par conséquent, un effort particulier sera consacré à l'analyse de symétrie en utilisant des outils avancés pour les structures cristallographiques et magnétiques. Mon implication dans cette tâche sera grande

tant dans la détermination des structures magnétiques par diffraction des neutrons que dans l'analyse des symétries grâce aux outils de théorie des groupes.

Nous avons commencé ce projet par l'étude structurale et magnétique des séries $Ba(Fe/Co)_2(PO_4)_2$ et $Ba(Fe/Ni)_2(PO_4)_2$. Ces systèmes sont formés de couches en nid d'abeille séparées par ~ 8 Å, entre lesquelles les couplages magnétiques sont très faibles (Figure 80). Ces systèmes quasi-2D sont très intéressants car les composés purs montrent des comportements magnétiques radicalement différents. L'ordre magnétique dans les couches est déterminé par l'interaction entre trois chemins d'échanges magnétiques différents et dépend de l'occupation orbitale du cation magnétique M^{2+}. $BaCo_2(PO_4)_2$ est un quasi 2D-XY helimagnet avec des sauts d'aimantation à 5K [151]. $BaNi_2(PO_4)_2$ est un antiferromagnétique colinéaire quasi-2D à plan facile[152], [153]. Les comportements les plus fascinants se trouvent dans le composé $BaFe_2(PO_4)_2$, un ferromagnet Ising 2D avec une température d'ordre relativement élevée Tc = 65,5 K [146], [148], [149]. Une proposition d'expérience de diffraction neutronique a été déposée pour aller sonder les états magnétiques des composés substitués.

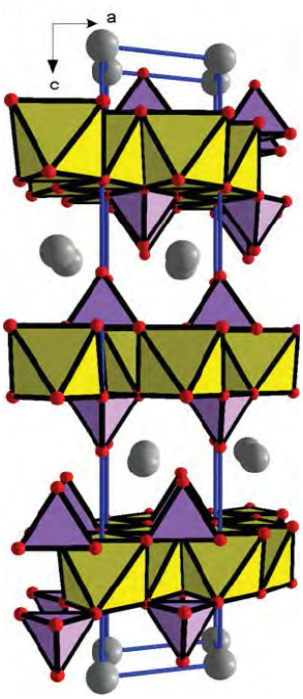


Figure 80 : Description de la structure $BaX_2(PO_4)_2$: les octaèdres XO_6 (en jaune) partagent leurs arêtes, ils sont liés au tétraèdre PO_4 (en violet).

Conclusions

Le travail présenté ici résume ce que je considère comme étant mes activités de recherche « propres ». Bien entendu le contour réel de ma participation à la recherche est plus vaste et se décline au travers de diverses collaborations au sein de l'institut Néel mais aussi dans d'autres laboratoires français ou étrangers. Mes apports dans ces collaborations sont essentiellement de deux ordres : les études structurales et magnétiques par diffraction neutronique (via le crg-D1B) et les caractérisations magnétiques et magnéto-électriques.

Depuis 2012, je suis responsable scientifique de la partie française du CRG-D1B à l'ILL. D1B est un diffractomètre de poudre à haut-flux équipé d'un multi-détecteur spécialement adapté pour les études de structures magnétiques mais aussi pour des expériences en temps réel et pour de très petits échantillons (études *in-situ* ou *in-operando*, cinétiques…). Je fais de nombreux local-contacts et suis amenée à collaborer sur des sujets variés dans mon domaine d'expertise, c'est-à-dire les études structurales et magnétiques des matériaux. Mon degré d'implication est très variable, cela peut aller d'une « simple » assistance pendant l'expérience au traitement complet des données. On peut citer notamment le travail effectué en collaboration avec D. Givord et N. Dempsey (Institut Néel, équipe MNM) sur des matériaux pour la spintronique ou les aimants permanents.

Au titre de D1B, je suis également impliquée scientifiquement dans le projet ANR DAME qui concerne la caractérisation structurale et microstructurale de matériaux pour les batteries (collaboration V. Palong, CRISMAT, Caen). Dans ce cadre, nous venons de déposer une proposition d'expérience pour mesurer la fonction de distribution de paires magnétique de ces systèmes désordonnés sur D4 à l'ILL. La fonction de distribution de paires est une technique beaucoup utilisée pour les liquides, verres et solides désordonnés ou nanocristallisés. L'idée de l'utiliser pour le magnétisme est très récente et très prometteuse.

Depuis 4 ans, Pierre Bordet et moi-même avons une collaboration régulière avec l'équipe de Cong Wong de l'Université de Beijing sur des composés de structure anti-pérovskites avec des propriétés de dilation thermique inverse. Cette année par exemple nous recevons un étudiant pendant un an pour faire des expériences de diffraction neutronique sous pression pour déterminer les structures magnétiques stabilisées.

Je suis directement impliquée dans le développement au laboratoire des mesures magnéto-électriques, constante diélectrique et polarisation électrique sous champ magnétique (collaboration avec V. Simonet et F. Gay du pole Automatisation et caractérisation). Nous avons pour projet d'étendre les conditions de mesures aux hautes températures et aux champs magnétiques élevés (16T) et également de développer une mesure de cycle de polarisation. J'effectue des mesures magnétiques et magnéto-électriques régulièrement dans le cadre de collaborations avec G. Nénert (ILL puis Panalytical), O. Fabelo (ILL) et G. Nilsen (ISIS) sur matériaux de nature variées (organiques, inorganiques) mais toujours dans la thématique des multiferroïques.

Pour finir, la technique sur laquelle j'aimerais continuer de progresser dans les prochaines années est l'analyse des modes symétrie. Non seulement l'usage de ce formalisme pour l'affinement des données de diffraction est un atout certain car il permet de contraindre de manière intelligente l'affinement, mais c'est aussi une technique extrêmement puissante pour révéler la relation structure - propriétés et donner du sens physique aux structures stabilisées et aux transitions de phase structurales.

Bibliographie

[1] J. H. Schön, M. Dorget, F. C. Beuran, X. Z. Xu, E. Arushanov, M. Laguës, and C. Deville Cavellin, "Field-induced superconductivity in a spin-ladder cuprate," *Science*, vol. 293, no. 5539, pp. 2430-2, Sep. 2001.

[2] J. H. Schön, M. Dorget, F. C. Beuran, X. Z. Zu, E. Arushanov, C. Deville Cavellin, and M. Laguës, "Superconductivity in CaCuO2 as a result of field-effect doping," *Nature*, vol. 414, no. 6862, pp. 434-436, Nov. 2001.

[3] H. K. Malcolm R. Beasley, Supriyo Datta, Herwig Kogelnik, "REPORT OF THE INVESTIGATION COMMITTEE ON THE POSSIBILITY OF SCIENTIFIC MISCONDUCT IN THE WORK OF HENDRIK SCHÖN AND COAUTHORS September 2002 TABLE OF CONTENTS," 2002.

[4] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Z. Ren, "Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology," *Adv. Phys.*, vol. 64, p. 519, 2015.

[5] A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, "Magnetoelectric and multiferroic media," *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 182, no. 6, p. 593, 2012.

[6] K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, "Multiferroicity: The coupling between magnetic and polarization orders," *Adv. Phys.*, vol. 58, no. 4, p. 321, 2009.

[7] N. a Spaldin, S. Cheong, and R. Ramesh, "Multiferroics : Past , present , and future feature," *Phys. Today*, vol. 63, no. 10, p. 38, 2010.

[8] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, "Multiferroics of spin origin.," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 77, no. 7, p. 76501, Jul. 2014.

[9] M. Fiebig and N. a. Spaldin, "Current trends of the magnetoelectric effect," *Eur. Phys. J. B*, vol. 71, no. 3, pp. 293-297, Oct. 2009.

[10] P. Curie, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 3, no. 1, pp. 393-415, 1894.

[11] J. B. Landau, L. D., Bell, J. S., Kearsley, M. J., Pitaevskii, L. P., Lifshitz, E. M., & Sykes, *Electrodynamics of continuous media (Vol. 8)*. Elsevier, 1960.

[12] A. S. Borovik-Romanov and H. Grimmer, "Magnetic properties," in *International*

Tables for Crystallography, vol. D, 2006, pp. 105–149.

[13] I. E. Dzyaloshinskii, "On the magneto-electrical effect in antiferromagnets.," *Sov. Phys. Jetp-Ussr*, vol. 10, no. 3, pp. 628–629, 1960.

[14] D. N. Astrov, "Magnetoelectric Effect in Chromium Oxide," *Sov. Phys.-JETP*, vol. 13, no. 4, pp. 729–733, 1961.

[15] G. T. Rado and V. J. Folen, "Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. .," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 310–311, 1961.

[16] Z.-G. Schmid, H., Janner, A., Grimmer, H., Rivera, J.-P. & Ye, "Proceedings of the 2nd international conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals (MEIPIC-2).," *Ferroelectrics*, vol. 161–162, 1994.

[17] J.-P. Rivera, "On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite," *Ferroelectrics*, vol. 161, pp. 165–180, 1994.

[18] G. T. Rado, J. M. Ferrari, and W. G. Maisch, "Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO4," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 7, pp. 4041–4048, 1984.

[19] J.-P. Rivera, "A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics," *Eur. Phys. J. B*, vol. 71, no. 3, pp. 299–313, Oct. 2009.

[20] H. G. Kahle, S. Bluck, and A. Kasten, "Simultaneous measurement of magnetic and magneto-electric susceptibility in TbPO4," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 54–57, pp. 1327–1328, 1986.

[21] P. J. Becker, H. G. Kahle, and E. Keller, "The Phase-Diagram of TbPo4 Measured by Linear Optical Birefringence," *Phys. Status Solidi B-Basic Res.*, vol. 130, no. 1, pp. 191–196, 1985.

[22] E. Ascher and A. G. M. Janner, "upper bonds on the magneto-electric susceptibility," *Phys. Lett.*, vol. 29, no. 6, p. 295, 1969.

[23] G. A. Smolenskiĭ and I. E. Chupis, "ferroelectromagnets," *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 25, no. 7, pp. 475–493, Jul. 1982.

[24] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 13–20, Jan. 2007.

[25] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, “Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO3 by Neutron Diffraction,” *Sov. Phys. Dokl. Vol. 7, p.742*, vol. 7, p. 742, 1963.

[26] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, and S. Akimoto, “New Magnetic perovskites BiMnO3 and BiCrO3,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 20, p. 1529, Aug. 1965.

[27] F. Bertaut, F. Forrat, and P. Fang, “Les manganites de terres rares et d’yttrium: une nouvelle classe de ferroelectriques,” *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, vol. 256, p. 1958, 1963.

[28] M. Eibschütz and H. J. Guggenheim, “Antiferromagnetic-piezoelectric crystals: BaMF4 (M = Mn, Fe, Co and Ni),” *Solid State Commun.*, vol. 6, no. 10, pp. 737–739, 1968.

[29] V. Dvořák, “Structural Phase Transitions in BaMF4 Antiferromagnets,” *Phys. status solidi*, vol. 71, no. 1, pp. 269–275, Sep. 1975.

[30] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, “Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni 3B7O13I,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 1404–1405, 1966.

[31] S. Goshen, D. Mukamel, H. Shaked, and S. Shtrikman, “Mechanism leading to ferroelectricity induced in centrosymmetric crystals by antiferromagnetic transitions,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 11, pp. 4679–4685, 1970.

[32] S. Goshen, D. Mukamel, H. Shaked, and S. Shtrikman, “Magnetic symmetry and ferroelectricity induced by antiferromagnetic transitions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1590–1592, 1969.

[33] R. E. Newnham, J. J. Kramer, W. A. Schulze, and L. E. Cross, “Magnetoferroelectricity in Cr2BeO4,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 6088–6091, 1978.

[34] D. E. Cox, B. C. Frazer, R. E. Newnham, and R. P. Santoro, “Neutron diffraction investigation of the spiral magnetic structure in Cr2BeO4,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1124–1125, 1969.

[35] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, pp. 317–338, 1994.

[36] N. a. Hill, “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, Jul. 2000.

[37] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V Waghmare, N. a Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures.,” *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.

[38] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization.,” *Nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–8, Nov. 2003.

[39] J. F. Scott and R. Blinc, “Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics?,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, p. 113202, 2011.

[40] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics (College. Park. Md).*, vol. 2, p. 20, 2009.

[41] Y. Choi, H. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, “Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 4, p. 47601, Jan. 2008.

[42] B. Lorenz, Y.-Q. Wang, and C.-W. Chu, “Ferroelectricity in perovskite HoMnO3 and YMnO3,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 104405, 2007.

[43] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 8, pp. R123–R152, 2005.

[44] J. B. Goodenough and J. M. Longo, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New series, vol. III 4*. Berlin: Springer, 1970.

[45] T. Mitsui, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, vol. 16 (1)*. Berlin: Springer, 1981.

[46] D. I. Khomskii, “Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, no. 1, pp. 1–8, Nov. 2006.

[47] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, “Ferroelectromagnets,” *Sov. Phys. Usp.*, vol. 25, no. 7, p. 475, 1982.

[48] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO3,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 164–170, Mar. 2004.

[49] I. E. Dzyaloshinskii, “Theory of helicoidal structures in antiferromagnets,” *Sov. Phys. Jetp-Ussr*, vol. 19, no. 4, pp. 960–971, 1964.

[50] Toru Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 1, p. 91, 1960.

[51] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, “Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 5, p. 57205, Jul. 2005.

[52] T. H. Arima, “Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 7, pp. 1–4, 2007.

[53] I. A. Sergienko and E. Dagotto, “Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 9, pp. 1–5, 2006.

[54] A. a. Belik, “Polar and nonpolar phases of BiMO3: A review,” *J. Solid State Chem.*, vol. 195, pp. 32–40, Jan. 2012.

[55] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, and S. I. Akimoto, “New magnetic perovskites BiMnO3 and BiCrO3,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 20, no. 8, p. 1529, 1965.

[56] F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, and S. Akimoto, “Magnetic properties and crystal distortions of BiMnO3 and BiCrO3,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 25, no. 6, pp. 1553–1558, 1968.

[57] N. A. Hill, P. Bättig, and C. Daul, “First Principles Search for Multiferroism in BiCrO 3,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 13, pp. 3383–3388, Apr. 2002.

[58] A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, and N. Igawa, “Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of BiCrO3,” *Chem. Mater.*, no. 10, pp. 3765–3769, 2008.

[59] C. Darie, C. Goujon, M. Bacia, H. Klein, P. Toulemonde, P. Bordet, and E. Suard, "Magnetic and crystal structures of BiCrO3," *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 660–664, May 2010.

[60] S. Niitaka, Azuma M., Takano M., Nishibori E., Takata M., and S. M., "Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO3 as a ferroelectromagnet," *Solid State Ionics*, vol. 172, no. 1–4, pp. 557–559, Aug. 2004.

[61] A. A. A. a. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, others, and E. Takayama-Muromachi, "Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO 3," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 798–803, Feb. 2006.

[62] Y. Xu, X. Hao, J. Meng, and D. Zhou, "Electronic and magnetic properties of the monoclinic phase BiCrO3 from first-principles studies," *J. Phys.*, vol. 21, p. 236006, Jun. 2009.

[63] C. Goujon, C. Darie, M. Bacia, H. Klein, L. Ortega, and P. Bordet, "High pressure synthesis of BiCrO 3 , a candidate for multiferroism," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 121, no. 2, p. 22009, Jul. 2008.

[64] V. M. Judin and Sherman A. B., "Weak ferromagnetism of YCrO3," *Solid State Commun.*, vol. 4, pp. 661–663, 1966.

[65] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, and J. Chappert, "some neutron-diffraction investigations at the nuclear center of grenoble," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 1038–1039, 1966.

[66] E. F. Bertaut, "Representation analysis of magnetic structures," *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, vol. 24, no. 1, pp. 217–231, Jan. 1968.

[67] A. S. Wills, "A new protocol for the determination of magnetic structures using simulated annealing and representational analysis (SARAh)," *Phys. B*, vol. 278, pp. 680–681, 2000.

[68] J. Rodriguez-Carvajal, "BasIreps," *BasIreps A Progr. Calc. irreducible Represent. Sp. groups basis Funct. axial polar vector Prop.*

[69] E. O. Wollan and W. Koehler, "Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x) La, x Ca] MnO3," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, p. 545, 1955.

[70] D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo, and J. M. Perez-Mato, "AMPLIMODES : symmetry-mode analysis on the Bilbao Crystallographic Server," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42, no. 5, pp. 820-833, Sep. 2009.

[71] J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, and M. I. Aroyo, *Mode crystallography of distorted structures.*, vol. 66, no. Pt 5. International Union of Crystallography, 2010.

[72] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, and H. Wondratschek, "Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 221, no. 1_2006, pp. 15-27, Jan. 2006.

[73] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, "Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups.," *Acta Crystallogr. A.*, vol. 62, no. Pt 2, pp. 115-28, Mar. 2006.

[74] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 11, pp. 3384-3392, Nov. 1972.

[75] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Pérez-Mato, and M. I. Aroyo, "SUBGROUPGRAPH: a computer program for analysis of group-subgroup relations between space groups," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, no. 4, pp. 1190-1191, Aug. 2000.

[76] A. A. Belik and E. Takayama-Muromachi, "On magnetic properties of BiCrO 3 and BiMnO 3," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 165, p. 12035, May 2009.

[77] A. A. Belik, S. Likubo, K. Kodama, N. Igawa, S.-I. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, E. Takayama-Muromachi, and S. Iikubo, "BiScO3: centrosymmetric BiMnO3-type oxide.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 706-7, Jan. 2006.

[78] A. Belik and K. Kato, "Evolution of structural distortions in solid solutions

between BiMnO3 and BiScO3," *J. Solid State*, vol. 182, pp. 685–689, Apr. 2009.

[79] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, "The atomic structure of BiFeO3," *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 9, pp. 701–704, 1969.

[80] M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, and J. P. Attfield, "Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in BiNiO3," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 46, pp. 14433–14436, 2007.

[81] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S. Chizhov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, E. P. Khlybov, V. Pomjakushin, A. M. Balagurov, J. E. Medvedeva, and others, "Synthesis, structure, and properties of new perovskite PbVO3," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 3267–3273, 2004.

[82] A. a. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano, "Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO 3 , a New Member of PbTiO 3 Family," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 269–273, Jan. 2005.

[83] P. Bordet, C. Bougerol, C. Brachet, S. de Brion, G. Chouteau, F. Hipper, and J. Kreisel, "Recherche par Synthèse haute pression de Nouvelles Perovskites Multiferroïques de Type (Bi,Pb)MO3, (M=métal de transition)," in *Meeting of the GDR NEEM, Aspet, France*.

[84] K. Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M. Takano, and Y. Shimakawa, "Magnetic ground-state of perovskite PbVO3 with large tetragonal distortion.," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 16, pp. 7355–9, Aug. 2008.

[85] A. A. Tsirlin, A. A. Belik, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, E. Takayama-Muromachi, and H. Rosner, "Frustrated spin-1/ 2 square lattice in the layered perovskite PbVO3," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 9, p. 92402, 2008.

[86] J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton, and R. Conte, "Order as an effect of disorder," *J. Phys.*, vol. 41, no. 11, pp. 1263–1272, 1980.

[87] Á. M. Arévalo-López and M. Alario-Franco, "Structural percolation in the PbM(1-x)M(x)'O(3) (M, M' =Ti, Cr, and V) perovskites.," *Inorg. Chem.*, vol. 50,

no. 15, pp. 7136–41, Aug. 2011.

[88] T. Tsuchiya, T. Katsumata, T. Ohba, and Y. Inaguma, "High-pressure synthesis and characterization of a novel perovskite PbFe1/2V1/203," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 117, no. 1361, pp. 102–105, 2009.

[89] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 76, no. 1, pp. 241–267, Dec. 1987.

[90] P. Neenu Lekshmi, S. Savitha Pillai, K. G. Suresh, P. N. Santhosh, and M. R. Varma, "Room temperature relaxor ferroelectricity and spin glass behavior in Sr2FeTiO6 double perovskite," *J. Alloys Compd.*, vol. 522, pp. 90–95, May 2012.

[91] H. M. Jang, T.-Y. Kim, and I.-W. Park, "Nano-sized polar clusters with tetragonal symmetry in PbTiO3-based relaxor ferroelectrics," *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9, pp. 645–648, 2003.

[92] T.-Y. Kim, H. M. Jang, and S. M. Cho, "Short-ranged clusters with tetragonal symmetry in La-modified PbTiO3 relaxor ferroelectrics," *Solid State Commun.*, vol. 119, no. 8, pp. 527–532, 2001.

[93] A. A. Belik, T. Yamauchi, H. Ueda, Y. Ueda, H. Yusa, N. Hirao, and M. Azuma, "Absence of metallic conductivity in tetragonal and cubic PbVO3at high pressure," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 83, no. 7, pp. 10–12, 2014.

[94] S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, "Electronic structure and magnetic properties of pyroxenes," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 6, p. 64405, Feb. 2008.

[95] a. N. Vasiliev, O. L. Ignatchik, a. N. Sokolov, Z. Hiroi, M. Isobe, and Y. Ueda, "Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-based (S=3/2) pyroxenes (LI,Na)Cr(Si,Ge)2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 1, p. 12412, Jul. 2005.

[96] G. Nénert, C. Ritter, M. Isobe, O. Isnard, a. Vasiliev, and Y. Ueda, "Magnetic and crystal structures of the one-dimensional ferromagnetic chain pyroxene NaCrGe2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 2, p. 24402, Jul. 2009.

[97] M. Lumsden, G. Granroth, D. Mandrus, S. Nagler, J. Thompson, J. Castellan, and B. Gaulin, "Long-range antiferromagnetic order in the S=1 chain compound LiVGe2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 14, Oct. 2000.

[98] J. Cheng, W. Tian, J. Zhou, V. M. Lynch, H. Steinfink, A. Manthiram, A. F. May, V. O. Garlea, J. C. Neuefeind, and J. Yan, "Crystal and magnetic structures and physical properties of a new pyroxene NaMnGe2O6 synthesized under high pressure.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 7, pp. 2776–86, Feb. 2013.

[99] M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasil'ev, and Y. Ueda, "Novel Phase Transition in Spin-1/2 Linear Chain Systems: NaTiSi2O6 and LiTiSi2O6," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 71, no. 6, pp. 1423–1426, Jun. 2002.

[100] Y. Sasago and M. Hase, "Discovery of a spin-singlet ground state with an energy gap in CaCuGe2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 5, pp. 3533–3539, 1995.

[101] S. Jodlauk, P. Becker, J. a. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel, L. Bohatý, and L. Bohaty, "Pyroxenes: a new class of multiferroics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 43, p. 432201, Oct. 2007.

[102] I. Kim, B.-G. Jeon, D. Patil, S. Patil, G. Nénert, and K. H. Kim, "Observation of multiferroic properties in pyroxene NaFeGe2O6.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 30, p. 306001, Aug. 2012.

[103] G. Nénert, M. Isobe, C. Ritter, O. Isnard, a. Vasiliev, and Y. Ueda, "Magnetic and crystal structures of the magnetoelectric pyroxene LiCrSi2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 6, p. 64416, Feb. 2009.

[104] G. J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, W. Paulus, G. André, C. Pietzonka, and G. Amthauer, "Magnetic ordering and spin structure in Ca-bearing clinopyroxenes CaM2+(Si, Ge)2O6, M=Fe, Ni, Co, Mn," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 11, pp. 3163–3176, Nov. 2008.

[105] G. J. Redhammer, G. Roth, A. Senyshyn, G. Tippelt, and C. Pietzonka, "Crystal and magnetic spin structure of Germanium-Hedenbergite, CaFeGe 2 O 6 , and a comparison with other magnetic/magnetoelectric/multiferroic pyroxenes," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 228, no. 3, pp. 140–150, Mar. 2013.

[106] a. s. Wills, "SARAh-Representational Analysis." .

[107] J. Rodriguez-carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Phys. B*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.

[108] G. Nénert, M. Isobe, I. Kim, C. Ritter, C. C. V. Colin, A. A. N. Vasiliev, K. H. K. Kim, and Y. Ueda, "Interplay between low dimensionality and magnetic

frustration in the magnetoelectric pyroxenes LiCrX_{2}O_{6} (X=Ge,Si)," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 2, pp. 1–7, Jul. 2010.

[109] E. Ressouche, M. Loire, V. Simonet, R. Ballou, a. Stunault, and a. Wildes, "Magnetoelectric MnPS3 as a candidate for ferrotoroidicity," *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 10, pp. 1–4, 2010.

[110] C. Ederer and N. Spaldin, "Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 21, p. 214404, Dec. 2007.

[111] B. E. Warren, "X-ray diffraction in random layer lattices," *Phys. Rev.*, vol. 59, no. 9, pp. 693–698, 1941.

[112] J. E. Greedan, J. E. Greedan, N. P. Raju, N. P. Raju, I. J. Davidson, and I. J. Davidson, "Long Range and Short Range Magnetic Order in Orthorhombic LiMnO 2," *J. Solid State Chem.*, vol. 128, pp. 209–214, 1997.

[113] A. Wills, N. Raju, C. Morin, and J. Greedan, "Two-dimensional short-range magnetic order in the tetragonal spinel Li2Mn2O4," no. 5, pp. 1936–1941, 1999.

[114] R. C. Jones, "X-ray diffraction by randomly oriented line gratings," *Acta Crystallogr.*, vol. 2, no. 4, pp. 252–257, 1949.

[115] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, Eds., *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory.* Springer Berlin, 2013.

[116] B. Rainford, "Magnetic Diffuse Scattering Measurements Using Polarised Neutrons," *J. Phys. Colloq.*, vol. 43, 1982.

[117] T. M. Sabine, "Neutron diffraction – The Total Powder Pattern," *Aust. J. Phys.*, vol. 33, no. 3, pp. 565–572, 1980.

[118] B. Fåk, F. C. Coomer, A. Harrison, D. Visser, and M. E. Zhitomirsky, "Spin-liquid behavior in a kagomé antiferromagnet: Deuteronium jarosite," *Europhys. Lett.*, vol. 81, no. 1, p. 17006, 2008.

[119] P. J. Brown, "Magnetic form factors.," in *International Tables for Crystallography, Vol. C. Mathematical, Physical and Chemical Tables*, 2004, pp. 454–461.

[120] W. Marshall and S. W. Lovesey, *Theory of thermal neutron scattering: the use of neutrons for the investigation of condensed matter*. Clarendon Press, 1971.

[121] O. Janson, G. Nénert, M. Isobe, Y. Skourski, Y. Ueda, H. Rosner, and a. a. Tsirlin, "Magnetic pyroxenes LiCrGe2O6 and LiCrSi2O6: Dimensionality crossover in a nonfrustrated S = 3/2 Heisenberg model," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 21, p. 214424, Dec. 2014.

[122] H. T. Stokes and D. M. Hatch, "FINDSYM: Program for identifying the space-group symmetry of a crystal," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 38, no. 1, pp. 237–238, 2005.

[123] L. Ding, C. Darie, C. V. Colin, and P. Bordet, "Cu0.8Mg1.2Si2O6: a copper-bearing silicate with the low clinopyroxene structure," *Mineral. Mag.*, vol. 80, no. April, pp. 325–335, 2016.

[124] T. Tachi, H. Horiuchi, and Nagasawa H., "Structure of Cu-bearing orthopyroxene, Mg(Cu.56,Mg.44)Si2O6, and behavior of Cu2+ in the orthopyroxene structure," *Phys chem Miner.*, vol. 24, pp. 463–476, 1997.

[125] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettlinger, and C. Hubbard, "JCPDS—International centre for diffraction data task group on cell parameter refinement," *Powder Diffr*, vol. 1, pp. 66–76, 1986.

[126] H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, Y. Zhang, and C. R. Hubbard, "Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship," *Powder Diffr.*, vol. 2, no. 1, pp. 41–52, 1987.

[127] L. Ding, C. V. Colin, C. Darie, and P. Bordet, "$SrMGe_2O_6$ (M = Mn, Co): a family of pyroxene compounds displaying multiferroicity," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 4236–4245, 2016.

[128] M. Baum, a. C. Komarek, S. Holbein, M. T. Fernández-Díaz, G. André, A. Hiess, Y. Sidis, P. Steffens, P. Becker, L. Bohatý, and M. Braden, "Magnetic structure and multiferroic coupling in pyroxene NaFeSi2O6," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 21, p. 214415, 2015.

[129] M. Ackermann, L. Andersen, T. Lorenz, L. Bohatý, and P. Becker, "Anisotropy study of multiferroicity in the pyroxene NaFeGe2O6," *New J. Phys.*, vol. 17, no. 1, p. 13045, 2015.

[130] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, "Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices.," *Nature*, vol. 452, no. 7188, pp. 732–6, Apr. 2008.

[131] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, "Distorted perovskite with eg1 configuration as a frustrated spin system," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 6, p. 60403, Aug. 2003.

[132] N. a. Benedek, A. T. Mulder, and C. J. Fennie, "Polar octahedral rotations: A path to new multifunctional materials," *J. Solid State Chem.*, vol. 195, pp. 11–20, Apr. 2012.

[133] A. T. Mulder, N. a. Benedek, J. M. Rondinelli, and C. J. Fennie, "Turning ABO3 antiferroelectrics into ferroelectrics: Design rules for practical rotation-driven ferroelectricity in double perovskites and A$_3$B$_2$O$_7$ Ruddlesden-Popper," no. 1, p. 13, May 2012.

[134] J. M. Rondinelli and C. J. Fennie, "Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites.," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 1961–8, Apr. 2012.

[135] P. V Balachandran, D. Puggioni, and J. M. Rondinelli, "Crystal-Chemistry Guidelines for Noncentrosymmetric A 2 BO 4 Ruddlesden − Popper Oxides," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. Figure 2, pp. 336–348, 2014.

[136] T. Fukushima, a Stroppa, S. Picozzi, and J. M. Perez-Mato, "Large ferroelectric polarization in the new double perovskite NaLaMnWO6 induced by non-polar instabilities.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 26, pp. 12186–12190, 2011.

[137] N. a. Benedek and C. J. Fennie, "Hybrid Improper Ferroelectricity: A Mechanism for Controllable Polarization-Magnetization Coupling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 10, p. 107204, Mar. 2011.

[138] W. Zhu, L. Pi, Y. Huang, S. Tan, and Y. Zhang, "Electrically induced decrease of magnetization in Ca[sub 3]Mn[sub 2]O[sub 7]," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 19, p. 192407, 2012.

[139] Y. S. Oh, X. Luo, F.-T. Huang, Y. Wang, and S.-W. Cheong, "Experimental demonstration of hybrid improper ferroelectricity and the presence of

abundant charged walls in (Ca,Sr)3Ti2O7 crystals," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 407–413, 2015.

[140] S. H. Oh, H.-J. Jin, H.-Y. Shin, R. H. Shin, S. Yoon, Y.-S. Seo, J.-S. Ahn, and W. Jo, "Structural properties and phase formation of epitaxial PbVO 3 thin films grown on LaAlO 3 (0 0 1) by pulsed laser deposition," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 24, p. 245302, Jun. 2014.

[141] M. J. Pitcher, P. Mandal, M. S. Dyer, J. Alaria, P. Borisov, H. Niu, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, "Tilt engineering of spontaneous polarization and magnetization above 300 K in a bulk layered perovskite," *Science (80-.).*, vol. 347, no. September, pp. 420–424, 2015.

[142] H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. Sen Gupta, A. Togo, S. Lei, F. Xue, G. Stone, J. M. Rondinelli, L. Q. Chen, I. Tanaka, V. Gopalan, and K. Tanaka, "Inversion symmetry breaking by oxygen octahedral rotations in the ruddlesden-popper NaRTiO4 family," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, pp. 1–13, 2014.

[143] M. Retuerto, M. R. Li, a. Ignatov, M. Croft, K. V. Ramanujachary, S. Chi, J. P. Hodges, W. Dachraoui, J. Hadermann, T. T. Tran, P. S. Halasyamani, C. P. Grams, J. Hemberger, and M. Greenblatt, "Polar and magnetic layered A-site and rock salt B-site-ordered NaLnFeWO6 (Ln = La, Nd) perovskites," *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 12482–12491, 2013.

[144] G. King, S. Thimmaiah, A. Dwivedi, and P. M. Woodward, "Synthesis and characterization of new AA'BWO6 perovskites exhibiting simultaneous ordering of A-site and B-site cations," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 6451–6458, 2007.

[145] M. A. Arillo, J. Gómez, M. L. López, C. Pico, and M. L. Veiga, "Structural characterization and properties of the perovskite (NaLa)(MW)O6(M=Co, Ni): two new members in the group-subgroup relations for the perovskite-type structures," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 5, pp. 801–806, 1997.

[146] R. David, A. Pautrat, D. Filimonov, H. Kabbour, H. Vezin, M.-H. Whangbo, and O. Mentré, "Across the structural re-entrant transition in BaFe2(PO4)2: influence of the two-dimensional ferromagnetism.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 35, pp. 13023–9, Sep. 2013.

[147] R. David, H. Kabbour, S. Colis, and O. Mentré, "Slow spin dynamics between

ferromagnetic chains in a pure-inorganic Framework," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 23, pp. 13742-13750, 2013.

[148] R. David, H. Kabbour, D. Filimonov, M. Huvé, A. Pautrat, and O. Mentré, "Reversible topochemical exsolution of iron in BaFe22+ (PO4)2," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 49, pp. 13365-13370, 2014.

[149] H. Kabbour, R. David, A. Pautrat, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, G. André, and O. Mentré, "A genuine two-dimensional Ising ferromagnet with magnetically driven re-entrant transition.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 47, pp. 11745-9, Nov. 2012.

[150] A. Aliev, M. Huvé, S. Colis, M. Colmont, A. Dinia, and O. Mentré, "Two-dimensional antiferromagnetism in the [Mn 3+xO 7][Bi 4O 4.5-y] compound with a maple-leaf lattice," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 37, pp. 9393-9397, 2012.

[151] L.-P. Regnault, P. Burlet, and J. Rossat-Mignod, "Magnetic ordering in a planar X-Y model: BaCo2(AsO4)2," *Physica*, vol. 2, pp. 660-662, 1977.

[152] L. P. Regnault, J. Y. Henry, J. Rossat-Mignod, and A. De Combarieu, "Magnetic properties of the layered nickel compounds BaNi2(PO4)2 and BaNi2(AsO4)2," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 15-18, no. PART 2, pp. 1021-1022, 1980.

[153] L.-P. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Y. Henry, and L. J. De jongh, "magnetic properties of the quasi-2D easy plane antiferromagnet BaNi2(PO4)2," *J. magne*, vol. 31-34, pp. 1205-1206, 1983.

[154] K. C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, "Giant magnetoelectric effect in HoAl3(BO3)4," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 18, pp. 2-5, 2011.