

Structures cristallines et magnétiques de
composés multiferroïques à topologie
triangulaire

Françoise Damay - 2011

Sommaire

Avant-propos.....	5
Remerciements	7
Frustration magnétique et réseau triangulaire.....	9
A. Considérations générales	9
B. Le cas triangulaire.....	13
I. Etat fondamental.....	13
II. Systèmes expérimentaux.....	13
Propriétés multiferroïques	15
Réalisations expérimentales	19
A. Un réseau triangulaire parfait : la structure delafossite.....	19
I. CuFeO_2	21
II. CuCrO_2	26
III. AgCrS_2	39
B. Un réseau triangulaire anisotrope isocèle : la crédnerite CuMnO_2	48
C. Un réseau triangulaire déformé : $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	55
D. Au delà du réseau triangulaire : $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	60
Conclusion	74
Références.....	78

Avant-propos

J'ai été recrutée en octobre 2003 comme Chargée de Recherches CNRS au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), une unité mixte CEA-CNRS associée à la source nationale de neutrons, le réacteur Orphée.

J'avais auparavant (1995-1998) effectué ma thèse au laboratoire CRISMAT, sous la direction du Professeur B. Raveau, sur les structures et propriétés d'oxydes de manganèse à magnéto-résistance géante. C'est au cours de mon doctorat que je me suis intéressée pour la première fois à l'étude des structures cristallines et magnétiques en diffraction de neutrons, avec sous-jacente, la compréhension des relations entre structures et propriétés physiques, c'est à dire, dans le cas des manganites, la magnéto-résistance géante.

Au cours des quatre années qui ont suivi l'obtention de mon doctorat, j'ai poursuivi mes recherches dans des domaines assez différents, et dans une optique beaucoup plus appliquée, très différente de celle qui est la mienne aujourd'hui. En effet, à mon arrivée au LLB, il était évident que mon sujet de recherche devait se construire de manière à exploiter au mieux ce à quoi la plupart des chercheurs n'ont que ponctuellement accès : un ensemble de spectromètres neutrons, alliant variété des techniques instrumentales et des environnements échantillons. C'est donc naturellement que je suis retournée à l'étude de composés magnétiques : essentiellement en diffraction, pour la détermination de structures cristallines, de structures magnétiques complexes et l'étude des couplages spin-réseau potentiels, tout en m'attachant à développer de nouvelles compétences, en particulier en diffusion inélastique des neutrons, en collaboration avec le groupe 3 axes du LLB.

Je présente dans ce mémoire mes travaux de recherches récents sur une famille de composés dont la caractéristique commune est la présence d'un réseau triangulaire, plus ou moins régulier, d'atomes magnétiques. Ce type de réseau est bien connu de la communauté des physiciens du solide, puisqu'il fait partie des géométries conduisant à une frustration des interactions magnétiques premiers voisins. La frustration géométrique engendre de nombreux états magnétiques exotiques très appréciés des théoriciens, mais nous n'aborderons en première partie de ce document que brièvement le sujet, par ailleurs très riche. En effet, mes travaux ne se sont pas centrés sur l'étude de l'état magnétique engendré par la frustration, les composés ne s'ordonnant pas sont du reste assez rares, mais plutôt sur la façon dont ces différents systèmes vont malgré la frustration parvenir à s'ordonner. De plus, les interactions en compétition dans un réseau sont souvent à l'origine d'ordres magnétiques complexes ; en parallèle avec un couplage magnéto-élastique, ils peuvent

conduire à des propriétés multiferroïques (ce terme définissant ici un couplage entre plusieurs paramètres d'ordre, ici l'ordre (antiferro)magnétique et l'ordre ferroélectrique ; ce thème sera présenté succinctement en première partie), un phénomène aux applications technologiques prometteuses, et actuellement très étudié par les physiciens du solide. Les composés à topologie triangulaire sont donc une source potentielle de matériaux multiferroïques, que nous avons décidé d'explorer.

Je commencerai par présenter des composés à structure en couches, dont le premier exemple sera la delafossite CuCrO_2 , une étude réalisée dans le cadre de la thèse de Maria Poienar au CRISMAT. Le caractère Heisenberg presque parfait du Cr^{3+} associé à l'isotropie des interactions magnétiques en font un cas proche du spin Heisenberg idéal sur un réseau triangulaire bidimensionnel, comme le montrent nos résultats de diffraction et de diffusion inélastique des neutrons. Ces résultats ont également permis de proposer plusieurs hypothèses quant à l'origine des propriétés multiferroïques de cet oxyde. Je continuerai avec AgCrS_2 , qui, bien que possédant une topologie du réseau magnétique identique à celle de CuCrO_2 , présente une transition structurale du premier ordre qui lève partiellement la frustration des interactions, et souligne l'importance de l'anion dans la médiation de l'échange entre entités magnétiques. La ferroélectricité dans AgCrS_2 semble également relever d'un mécanisme très différent de celui de CuCrO_2 . Dans la crednerite CuMnO_2 , une structure parente de la delafossite, c'est probablement l'anisotropie axiale de l'ion Mn^{3+} qui entraîne, dans ce cas également, une distorsion structurale, qui lève la dégénérescence des interactions premiers voisins du plan triangulaire et permet à un ordre magnétique colinéaire de s'établir. $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ est notre dernier exemple expérimental de composé en couches : il présente lui aussi une structure faite d'un empilement de plans triangulaires très déformés. Son comportement est inattendu car il est très proche de celui de CuCrO_2 : on observe même une régularisation du réseau magnétique en dessous de la température d'ordre, qui suggère que les interactions d'échange sont isotropes malgré la symétrie orthorhombique de la maille et conduisent à la configuration à 120° prédite théoriquement à $T = 0$. Nous concluons ce mémoire par la présentation d'un autre polytype de CaCr_2O_4 , $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$. Bien qu'il ne fasse pas partie des composés en couches, il présente une topologie à base de triangles originale ; notre étude a mis en évidence une structure magnétique chirale complexe et une dynamique de spins non-conventionnelle qui montrent que les phénomènes de frustration dans ces topologies sont à l'origine d'une physique très riche, et qui ne demande qu'à être explorée.

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans les compétences et l'enthousiasme de mes nombreux collaborateurs, que je remercie sincèrement :

Au Laboratoire CRISMAT

Maria Poienar, Christine Martin, Vincent Hardy, Bogdan Kundys, Antoine Maignan

Au Laboratoire Léon Brillouin

Gilles André, Florence Porcher, Sylvain Petit, Julien Robert

A ISIS

Laurent Chapon, Carlo Vecchini, Kevin Knight, Chris Stock

A l'Institut Laue-Langevin

Juan Rodriguez-Carvajal, Emmanuelle Suard

Au synchrotron SOLEIL

Erik Elkaïm

Frustration magnétique et réseau triangulaire

La frustration apparaît dans les systèmes magnétiques qui présentent des interactions en compétition, avec impossibilité de minimiser l'énergie d'interaction de chaque spin. Elle a pour effet de déstabiliser les ordres « classiques » comme les configurations antiferromagnétiques de type Néel, et est à l'origine d'une variété d'états exotiques, tels les liquides ou les verres de spins.

Ce sont les calculs théoriques de Wannier [1] dans les années 50, sur un modèle de spins Ising répartis sur un réseau triangulaire, qui ont mis en évidence l'originalité de ce type de réseau : d'après ses résultats, le réseau triangulaire restait désordonné jusqu'à $T = 0$, contrairement au réseau carré qui lui présente un ordre de Néel à une température non nulle. Anderson en 1973 [2] propose que l'état fondamental du système triangulaire pour des spins Heisenberg $\frac{1}{2}$ soit un état de liens de valence résonnante « RVB » (Resonating Valence Bond), aux propriétés voisines d'un liquide. Dans ce modèle les spins s'apparient en dimères non magnétiques, dont l'état RVB est la juxtaposition, sur l'ensemble des dimères entre spins premiers voisins possibles. Depuis, les systèmes magnétiques frustrés sont très étudiés, dans le but de révéler et de comprendre de nouveaux états magnétiques non conventionnels ; les travaux théoriques qui prédisent de nouveaux états fondamentaux magnétiques, ou la mise en évidence expérimentale de comportements originaux, sont régulièrement publiés dans la littérature. Pour une histoire plus approfondie des composés frustrés on peut se référer à l'article de revue de Ramirez [3], qui est à l'origine des premières études expérimentales marquantes sur le sujet ; nous nous contenterons dans cette introduction de quelques généralités et principes sur la frustration géométrique et les réseaux triangulaires.

A. Considérations générales

Il est important de distinguer les deux types de frustration qui peuvent jouer dans un système magnétique : la frustration par le désordre, et la frustration liée à la géométrie du réseau ou des interactions magnétiques.

Frustration par le désordre : c'est dans le contexte des verres de spins que ce concept a été formalisé pour la première fois [4], dans un système magnétiquement désordonné et présentant *aléatoirement* des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. CuMn en est un exemple expérimental : dans ce composé, un faible pourcentage de l'ion magnétique

Mn est distribué aléatoirement sur le réseau Cu, non magnétique. Ceci est représenté schématiquement à la Figure 1(a), qui illustre un réseau carré bidimensionnel de spins couplés antiferromagnétiquement. Le fait d'introduire au hasard un couplage ferromagnétique conduit à une frustration des interactions en compétition sur ce réseau très symétrique. C'est le cas aussi par exemple du composé La_2CuO_4 [5], dans lequel on peut modifier le signe de l'échange en introduisant des trous dans le réseau. Dans ce type de composés, que l'on regroupe généralement sous l'appellation verres de spins, désordre et frustration sont liés, car c'est le fait d'introduire un désordre sur le réseau qui génère une frustration des interactions en compétition.

Frustration géométrique : Une alternative à la frustration par le désordre est illustrée à la Figure 1(b). Dans ce cas c'est la topologie du réseau lui-même, ici triangulaire, qui conduit à la frustration de l'interaction antiferromagnétique entre spins, sans introduire de désordre : il n'est pas possible dans cette géométrie de satisfaire simultanément un couplage antiferromagnétique entre les spins à chaque sommet du triangle.

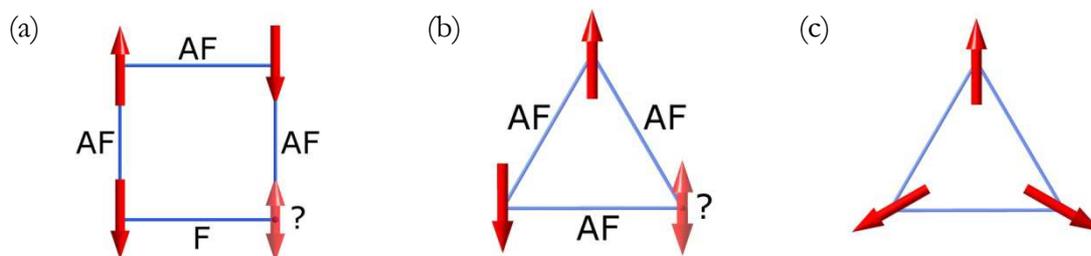


Figure 1 : (a) Frustration induite par le désordre des interactions antiferromagnétiques (AF) et ferromagnétiques (F). (b) Frustration induite par la géométrie du réseau triangulaire dans le cas de spins Ising. (c) Arrangement à 120° dans le cas de spins Heisenberg sur un réseau triangulaire ($T = 0$).

L'exemple de la Figure 1(b) peut bien sur être étendu à des systèmes infinis ; cependant il est important de remarquer auparavant que le signe et la portée des interactions à considérer sont des paramètres tout aussi pertinents que leur géométrie. En principe, il est possible de réaliser une configuration frustrée en choisissant de manière adéquate le signe des interactions entre premiers, voire deuxièmes voisins. Par exemple, un réseau triangulaire anisotrope isocèle du type (J_1, J_1, J_2) avec J_1 ferromagnétique et J_2 antiferromagnétique, comme le cas J_1 et J_2 antiferromagnétiques, mène aussi à une frustration des interactions magnétiques.

Il y a en fait beaucoup de réalisations expérimentales de structures basées sur un motif triangulaire. A deux dimensions, les réseaux triangulaires et kagomé sont illustrés à la Figure 2a et b. Le premier est construit à partir de triangles partageant un côté ; si on supprime un site sur deux une rangée sur deux, on obtient le réseau kagomé, dont la coordinance est plus faible, les triangles ne partageant plus des côtés mais des sommets. A trois dimensions, l'analogue du réseau triangulaire est le réseau cubique face entrée (Figure 2c), que l'on peut voir comme un réseau de tétraèdres joints par les côtés. L'analogue 3D du réseau Kagomé

est le réseau pyrochlore (Figure 2d), ou celui formé par les sites B de la structure spinelle. Deux autres types de réseaux frustrés très étudiés dans la littérature sont les bi-couches kagomé (Figure 2e) et les grenats (Figure 2f). Nous nous intéresserons dans ce document uniquement à des composés présentant un réseau triangulaire bidimensionnel.

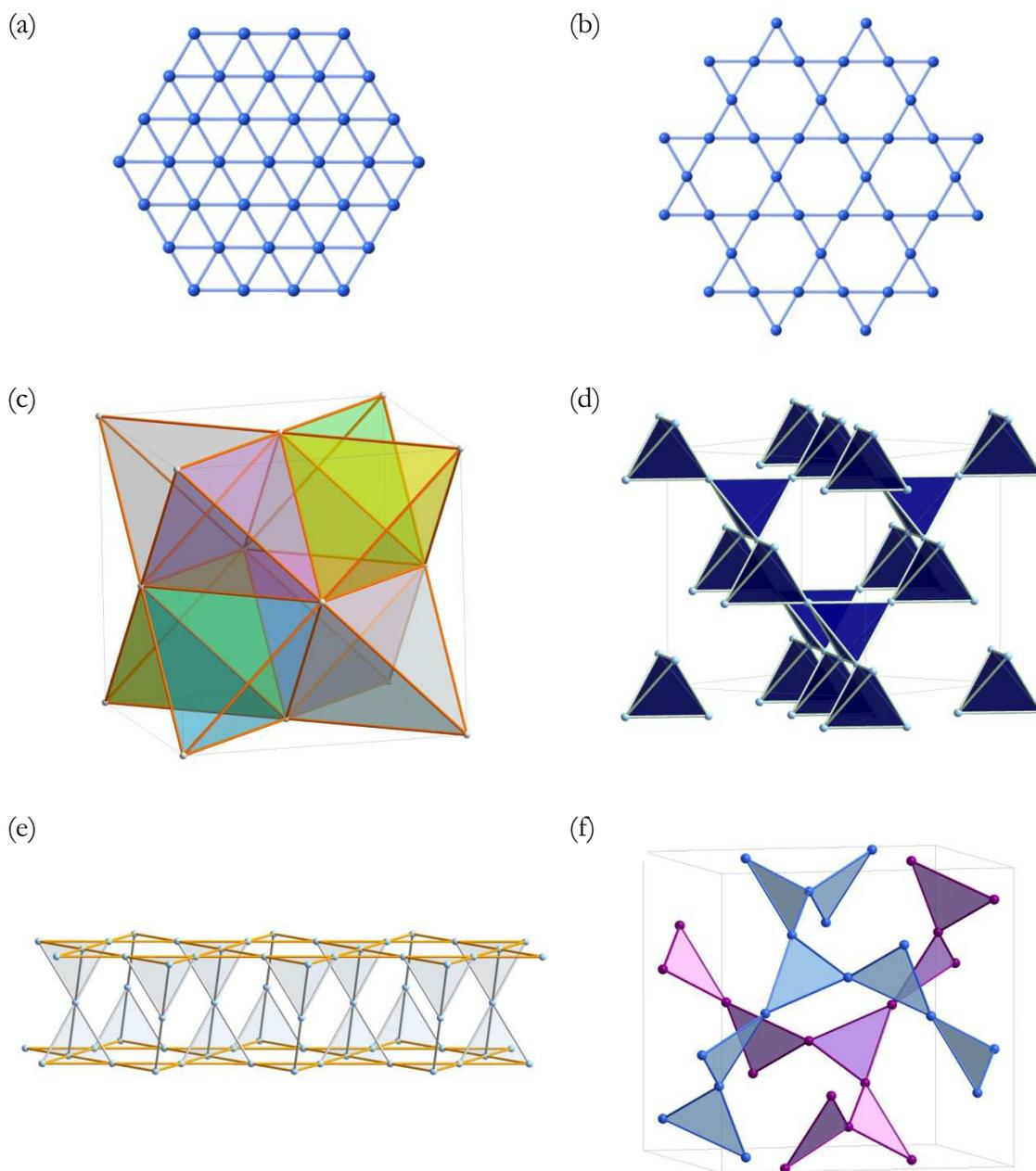


Figure 2 : Quelques exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. A deux dimensions sont illustrés le réseau triangulaire (a) et le réseau kagomé (b). A trois dimensions le réseau CFC (c), pyrochlore (d), bicouche kagomé (e) et grenat (f). (a) et (c) sont des réseaux de triangles joints par les arêtes, (b), (d) (e) et (f) ont des topologies de triangles joints par les côtés.

La distinction qui existe entre les deux types de connectivité (côtés ou sommets) va s'avérer en fait déterminante pour la physique des systèmes correspondants, en particulier lorsque l'on ne se limite plus à l'étude de spins avec une symétrie locale du type Ising, mais à des

spins présentant une symétrie du type XY ou XYZ (isotrope) Heisenberg ; comme on le verra dans ce qui suit, les spins XY sur un réseau triangulaire ont par exemple un état fondamental, la structure à 120° dessinée à la Figure 1(c), qui peut être étendue à l'ensemble du réseau. Pour le réseau kagomé, il n'y a pas d'état fondamental unique, comme on s'en rend compte si l'on essaie de propager au triangle voisin la structure à 120° : il y a une dégénérescence, associée à la faible connectivité entre triangles, qui rajoute un degré de liberté, la chiralité, correspondant au sens de rotation des spins sur le triangle. Ceci est à l'origine d'un état de liquide de spins, désordonné et fluctuant jusqu'à $T = 0$.

Dans les modèles théoriques de systèmes triangulaires antiferromagnétiques, il n'y a pas d'ordre à température finie. Dans les systèmes réels cependant, les effets d'anisotropies magnétiques ou d'interactions à longue portée s'opposent à la frustration et sont souvent à l'origine d'un ordre magnétique ; le système trouve un moyen de se libérer de sa frustration. Un des paramètres les plus utilisés pour essayer d'évaluer le degré de frustration inhérent à un système, est f , défini par :

$$f = \theta_{\text{CW}} / |T_{\text{N}}|$$

avec T_{N} la température d'ordre observée expérimentalement et θ_{CW} la température de Curie-Weiss, qui est caractéristique des différentes interactions magnétiques du système. f traduit le fait que, en l'absence de frustration, l'ordre magnétique se serait établi à une température θ_{CW} plus élevée que la T_{N} du matériau.

La valeur typique, et assez arbitraire, utilisée pour caractériser un composé à forte frustration géométrique est $f > 10$; le Tableau 1 en présente quelques exemples, dans le cas de réseaux bi-dimensionnels. Ce paramètre est cependant à utiliser avec précautions, car d'autres effets, en particulier la basse dimensionnalité, peuvent diminuer la température d'ordre magnétique, voire le prohiber complètement. Ainsi en théorie, seuls des spins de type Ising peuvent s'ordonner sur un réseau purement 2D [6] : il est donc facile d'imaginer des cas où il n'y ait pas d'ordre sans que la frustration en soit à l'origine..... La différence la plus importante dans ce cas réside dans le fait que dans les composés de basse dimensionnalité, des corrélations magnétiques seront visibles au dessus de T_{C} , comme dans un composé non frustré, car les fluctuations du paramètre d'ordre ne sont pas supprimées à haute température, bien qu'elles ne se développent pas complètement en dessous de T_{N} .

Tableau 1 : Quelques composés géométriquement frustrés bidimensionnels

Composé	Réseau magnétique	θ_{CW} (K)	T_{N} (K)	f	Etat magnétique	Référence
VCl ₂	triangle	-437	36	12	AF	[7]
CsFe(SO ₄) ₂	triangle	-34	4.4	8	AF	[8], [9]
NaTiO ₂	triangle	-1000	< 2	> 500	-	[10]
LiCrO ₂	triangle	-490	15	33	AF	[11]
Gd _{0,8} La _{0,2} CuO ₂	triangle	-12.5	0.7	16	SG	[12]
SrCr ₈ Ga ₄ O ₁₉	Kagomé	-515	3.5	150	SG	[13]

B. Le cas triangulaire

I. Etat fondamental

Dans un traitement classique, les spins sont considérés comme des vecteurs de module S qui peuvent avoir n'importe quelle direction dans l'espace (modèle d'Heisenberg). L'Hamiltonien des interactions du système s'écrit alors :

$$H = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

La somme porte ici sur toutes les paires de spins premiers voisins, J étant la constante d'échange antiferromagnétique ($J > 0$) entre spins premiers voisins. On peut réécrire cet Hamiltonien en faisant apparaître la somme sur chaque triangle (avec A , B et C les spins des trois sommets) :

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\text{triangles}} (\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C)^2 - \frac{J}{2} \sum_{\text{triangles}} (\vec{S}_A^2 + \vec{S}_B^2 + \vec{S}_C^2)$$

Qui montre clairement que le minimum d'énergie est réalisé lorsque la somme vectorielle des spins sur chaque triangle est nulle, c'est-à-dire :

$$\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C = 0$$

Cette condition est réalisée seulement si les trois spins au sommet de chaque triangle du réseau sont coplanaires ; une solution est représentée à la [Figure 1\(c\)](#), c'est la configuration dite à 120° . Cette configuration a deux chiralités (selon que les spins se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 120° suivant ou contre le sens trigonométrique) possibles, mais la configuration d'un seul triangle fixe celle de l'ensemble du réseau, ainsi, l'état fondamental du système triangulaire dans un modèle Heisenberg n'est pas dégénéré à $T = 0$. Bien que Anderson ait proposé un état du type RVB pour le réseau triangulaire, plusieurs études ont montré par la suite que la configuration de spins à 120° à $T = 0$ était la plus favorable, et que l'état RVB serait en fait plus représentatif du fondamental du réseau kagomé.

II. Systèmes expérimentaux

Une revue des systèmes triangulaires les plus étudiés a été publiée par Collins et Petrenko [14]. Ils se concentrent essentiellement sur les réseaux triangulaires bidimensionnels

rencontrés dans les structures AX_3 et BX_2 (A un alcalino-terreux, B un métal de transition, et X un halogène), et classent leurs composés en fonction de l'Hamiltonien d'échange qui les décrivent le mieux. La plupart des composés sont loin du système idéal, à cause de l'anisotropie de l'ion magnétique ou de l'anisotropie des interactions magnétiques, et ceux qui se rapprochent le plus du cas Heisenberg idéal sont VX_2 avec $X = Cl, Br$ et I . Dans VCl_2 et VBr_2 la structure à 120° est rapportée.

Une autre classe de système potentiellement appropriée pour étudier les effets de la frustration est celle de la delafossite, car cette structure consiste en un empilement de plans triangulaires qui sera présenté plus en détail dans le chapitre qui suit. Dans le Tableau 1, ce sont les composés $NaTiO_2$, $LiCrO_2$ et $Gd_{0.8}La_{0.2}CuO_2$ qui adoptent cette structure : $RCuO_2$ est par exemple le seul réseau triangulaire connu de terres rares. Ce type de delafossites se forme pour les différentes terres rares jusqu'au gadolinium, et s'avère très intéressant dans le cadre de la thématique de la frustration, car les interactions magnétiques dans les oxydes de terres rares sont de l'ordre de quelques Kelvin, et sont donc très sensibles aux perturbations, comme un faible champ magnétique. Ramirez [3] a étudié ces composés pour $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ et $Gd_{0.8}La_{0.2}$, et a mis en évidence divers degrés de frustration en fonction de la nature de R.

Il est aussi possible d'obtenir des composés à structure delafossite en remplaçant la terre rare par un métal de transition. C'est $LiCrO_2$ qui a été le plus étudié jusqu'à présent dans ce cadre, en particulier pour essayer de prouver expérimentalement la présence des vortex Z_2 (un phénomène de défaut topologique lié à la chiralité de la configuration à 120°) prédits théoriquement par Kawamura et Miyashita [15]. Collins et Petrenko [14] mentionnent très brièvement les structures modulées à 120° de $AgCrO_2$ et $CuCrO_2$ dans leur article, mais sans entrer dans les détails en l'absence de travaux plus approfondis à ce sujet ; aucun ordre magnétique n'est signalé dans $NaCrO_2$ et $KCrO_2$.

Les composés les plus intéressants pour étudier les phénomènes de frustration sont bien sûr ceux qui ne s'ordonnent qu'à très basse température, ou qui ne s'ordonnent pas du tout. Même s'ils ne font pas partie de notre thématique, citons la delafossite $NaTiO_2$ (Tableau 1), qui semble un système très prometteur. Les diffractogrammes neutrons et les mesures de susceptibilité ne mettent pas en évidence d'ordre magnétique jusqu'à 1.4K ; la température de Curie-Weiss est de l'ordre de -1000K, ce qui conduit à $f > 500$...de plus le spin de Ti^{3+} est $1/2$, et des effets quantiques sont donc envisageables à basse température, en l'absence d'ordre magnétique. Malheureusement, $NaTiO_2$ est très instable et se dégrade en quelques heures, et les synthèses ne sont pas reproductibles. Plus récemment, un comportement fluctuant à basse température a été observé dans les composés triangulaires $NiGa_2S_4$ ($S = 1$) et k - $(BEDT-TTF)_2Cu_2(CN)_3$, ce qui a stimulé un regain d'intérêt pour ce type de géométrie.

Propriétés multiferroïques

Je présenterai dans cette partie quelques considérations de base, définitions et classifications, relatives à la multiferroïcité, et extraites de revues récentes sur le sujet [16], [17], [18].

Selon la définition proposée par Schmid [19], un matériau multiferroïque est un matériau possédant au moins deux des trois propriétés suivantes : ferroélasticité (déformation spontanée qui peut être modifiée par application d'une contrainte mécanique), ferroélectricité (polarisation spontanée qui peut être modifiée par un champ électrique) et (anti)ferromagnétisme. Le schéma de la Figure 3 ([20]) est couramment utilisé pour représenter les différents types de couplage dans un matériau multiferroïque.

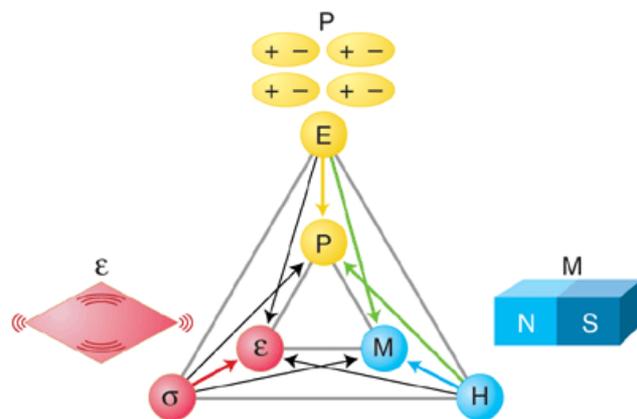


Figure 3 : Relations de couplages dans les multiferroïques. Le champ électrique E , le champ magnétique H ou la force mécanique σ contrôlent la polarisation électrique P , l'aimantation M et la contrainte ϵ . Dans un matériau ferroïque, P (cas du matériau ferroélectrique), M (matériau ferromagnétique), ou ϵ (matériau ferroélastique) apparaissent spontanément ; dans un multiferroïque la coexistence de deux ordres ferroïques conduit à des interactions supplémentaires : ainsi, dans un magnétoélectrique, un champ magnétique permet de contrôler la polarisation P , ou inversement, l'application d'un champ électrique E permet de modifier M (d'après [20]).

Le contrôle de la polarisation électrique par l'intermédiaire d'un champ magnétique appliqué ouvre la voie de nombreuses applications technologiques, et la plupart des recherches se sont concentrées sur la recherche de matériaux dans lesquels coexistent magnétisme et ferroélectricité. En pratique cependant, très peu de matériaux sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques : en effet, la plupart des ferroélectriques sont des oxydes de métaux de transition aux orbitales d vides, dans lesquels les cations sont très polarisables. Le magnétisme, au contraire, requiert des métaux de transitions aux orbitales d partiellement remplies, car les spins des électrons sur des orbitales remplies se compensent et ne participent pas à l'ordre magnétique. Ils semblent donc que ces deux ordres soient mutuellement exclusifs : il existe cependant quelques matériaux magnétiques et ferroélectriques, comme BiFeO_3 ou BiMnO_3 . Dans ces deux cas, c'est l'existence de deux électrons sur l'orbitale $6s$ du Bi (doublet solitaire ou « lone pair ») qui est à l'origine du

déplacement de ce dernier par rapport à sa position centrosymétrique dans son environnement octaédrique [21].

On définit en fait deux types de ferroélectricité en fonction du mécanisme à l'origine de la brisure du centre d'inversion spatiale dans la structure considérée : la ferroélectricité propre et la ferroélectricité impropre.

Dans le cas des ferroélectriques propres, les plus nombreux, la ferroélectricité résulte d'une instabilité structurale vers un état polaire résultant des forces des liaisons covalentes entre un métal de transition en $3d^0$ et l'oxygène : l'exemple le plus connu est BaTiO_3 . Les matériaux contenant du Bi ou du Pb, dans lesquels la polarisation de la lone pair est également à l'origine de la ferroélectricité, font également partie de cette catégorie. Dans ces composés, la polarisation électrique peut atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 10 à $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$, mais magnétisme et ferroélectricité ont des origines indépendantes et sont en général faiblement couplés, limitant leur intérêt en tant que multiferroïques ; dans BiMnO_3 par exemple, bien que la polarisation et l'aimantation à saturation soient élevées [22], la constante diélectrique ne montre qu'une petite anomalie à la température d'ordre ferromagnétique, et est quasiment insensible au champ magnétique appliqué.

Dans le cas des ferroélectriques impropres, la ferroélectricité est une conséquence d'une distorsion structurale complexe (cas des ferroélectriques géométriques comme les manganites hexagonales RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho-Lu, Y}$), ou d'un nouvel ordre, comme l'ordre de charges (cas des ferrites de terres rares RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Er-Lu, Y}$)), ou l'ordre magnétique (cas des « spin driven » ferroélectriques ou ferroélectriques magnétiques, comme les manganites RMnO_3 , RMn_2O_5 ou la spinelle CoCr_2O_4). C'est à cette dernière catégorie que nous allons nous intéresser en particulier : des structures magnétiques et des diagrammes de phase complexes sont rapportés pour tous les multiferroïques présentant un fort couplage entre ordre magnétique et phénomènes diélectriques ([16]). Tous ces composés font partie des matériaux antiferromagnétiques dits frustrés, la présence d'interactions en compétition faisant obstacle à un ordre magnétique « simple ».

Quels sont maintenant les mécanismes microscopiques qui vont faire qu'un ordre magnétique complexe soit à l'origine de ferroélectricité ? Quel est le rôle exact de la frustration ?

Le couplage entre P et M suit la symétrie de ces deux paramètres d'ordre. La polarisation électrique est renversée par inversion spatiale, mais reste invariante par inversion du temps ; c'est le contraire pour l'aimantation, qui est inversée par renversement du temps mais reste invariante par symétrie d'inversion spatiale. De ce fait, un composé multiferroïque ne doit posséder ni centre d'inversion temporelle ni centre d'inversion spatiale. L'apparition d'un ordre magnétique brise spontanément la symétrie par inversion du temps ; si de plus on est dans le cas d'une structure de type cycloïde ou hélicoïde, l'inversion spatiale est aussi brisée car elle changerait le sens de rotation des spins (ce qui n'est pas le cas d'une structure sinusoïdale). Dans le cas d'une cycloïde, un des mécanismes plausibles pour expliquer

l'apparition de ferroélectricité est l'interaction du type Dzyaloshinskii-Moriya (DM) utilisée dans le modèle du « spin current » ([23], [24]), $\mathbf{D}_{n,n+1} \cdot \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$, avec $\mathbf{D}_{n,n+1}$ le vecteur de Dzyaloshinskii ([25], [26]). Cette interaction, proportionnelle au couplage spin-orbite, est en général faible par rapport au super-échange magnétique. Son effet est illustré à la Figure 4.

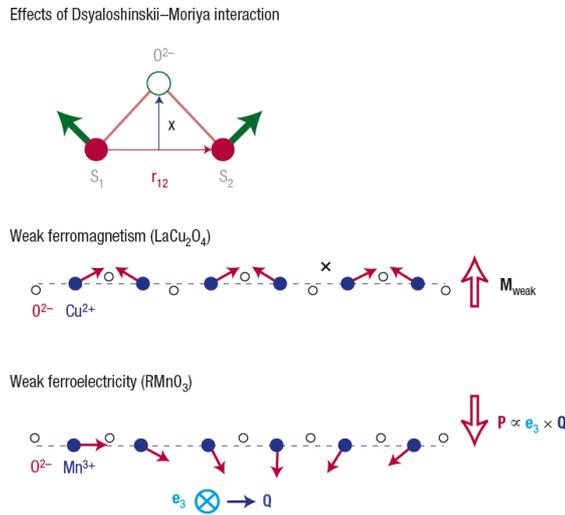


Figure 4 : Effet de l'interaction antisymétrique Dzyaloshinskii-Moriya $\mathbf{DM} = \mathbf{D}_{12} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$; \mathbf{D}_{12} , proportionnel au couplage spin orbit λ , dépend de la position de l'oxygène entre les deux atomes magnétiques, soit $\mathbf{D}_{12} \propto \lambda \mathbf{x} \times \mathbf{r}_{12}$. La ferroélectricité (faible) résulte de la variation de la position des oxygènes dans la direction perpendiculaire à la chaîne d'ions magnétiques (d'après [16]).

Dans le cas d'une structure hélicoïdale, pour laquelle le plan de rotation des spins est perpendiculaire au vecteur de propagation, $\mathbf{DM} = 0$ car \mathbf{r}_{12} est parallèle à $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$, et un autre mécanisme microscopique a été proposé par Arima [27]. 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 s'exprime sous la forme $(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})\mathbf{S}_1 - (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})\mathbf{S}_2$. Ce modèle prévoit un renversement de la polarisation si la chiralité de l'hélice magnétique est inversée ; il est utilisé aujourd'hui aux delafossites multiferroïques comme CuFeO_2 [28] et CuCrO_2 [29], [30].

Réalisations expérimentales

A. Un réseau triangulaire parfait : la structure delafossite

C'est en 1873 que Charles Friedel mentionne pour la première fois un oxyde de cuivre et de fer, CuFeO_2 , qu'il désigne par le nom de *Delafossite*, en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse [31]. La structure de ce composé, de formule ABO_2 , déterminée par Pabst [32], est représentée à la Figure 5. Très anisotrope, elle est constituée de doubles couches compactes d'atomes d'oxygène, dont les sites octaédriques sont occupés par les ions B^{3+} ; la cohésion entre couches est assurée par des ions A^+ en coordination linéaire.

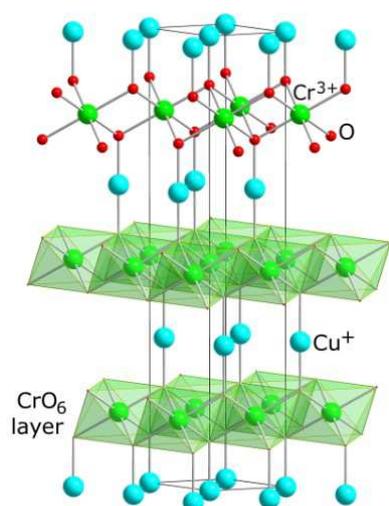


Figure 5 : La structure delafossite rhomboédrique de CuCrO_2 .

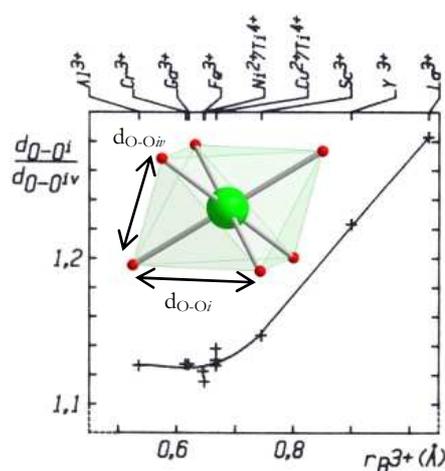


Figure 6 : Variation avec le rayon de l'ion B^{3+} de la déformation de l'octaèdre BO_6 (d'après [33]).

Plusieurs polytypes existent suivant la séquence d'empilement des plans d'oxygène, les plus courants sont les phases dites 3R (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et 2H ($P6_3/mmc$). Les delafossites peuvent exister pour un grand nombre d'ions B^{3+} ayant des rayons ioniques compris entre 0.53Å et 1.03Å , avec $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Pt}$, le choix de A étant limité par la coordination 2 linéaire [33].

De nombreux articles présentent les différentes méthodes de synthèse [34], [35], [36], l'évolution des paramètres structuraux [33] et des propriétés physiques [37], [38], [39], [40], au sein de cette famille. L'éventail des compositions et des propriétés physiques est large, ce qui en fait un système particulièrement attirant pour le chimiste du solide.

Dans la structure delafossite 3R, bien que les 6 distances B-O soient égales, l'octaèdre BO_6 est légèrement aplati selon l'axe d'ordre 3 parallèle à c (symétrie rhombique D_{3d}). Le degré de déformation de l'octaèdre est donc évalué par l'intermédiaire du rapport $(d_{\text{O-O}ii})/(d_{\text{O-O}iv})$, avec $d_{\text{O-O}ii}$ la longueur de l'arête d'un octaèdre parallèle au plan de base de la maille hexagonale, et

$d_{O-O\perp}$ la longueur de l'arête joignant deux oxygènes de part et d'autre de la couche d'ions B^{3+} (schématisé sur l'encart de la Figure 6). L'évolution de la distorsion de l'octaèdre BO_6 en fonction du rayon de l'ion B^{3+} est illustrée à la Figure 6.

L'existence de liaisons linéaires O-A-O dans la structure delafossite lui confère des propriétés mécaniques propres, et en particulier un coefficient d'expansion thermique négatif, c'est à dire une augmentation du volume de la maille cristalline quand la température décroît. Ce phénomène s'explique par l'amortissement à basse température des vibrations transverses (dites « cordes de guitare ») à la liaison, qui tendent à diminuer la distance O-O en gardant la distance A-O constante [41].

La caractéristique principale de cette structure, celle qui a motivé notre étude de ces composés, est qu'elle peut être vue comme un empilement suivant c de plans triangulaires parfaits, faiblement corrélés, donc idéale pour étudier les phénomènes de frustration dans les réseaux triangulaires bidimensionnels. De plus, la variété des atomes B^{3+} que l'on peut utiliser en font une structure bien adaptée à l'étude de l'impact de l'anisotropie magnétique ou de la dilution du réseau magnétique, pour ne donner que quelques exemples, sur la frustration.

I. CuFeO₂

La delafossite CuFeO₂ est probablement le composé qui a le plus été étudié dernièrement dans le cadre de la compréhension des propriétés multiferroïques sur un réseau triangulaire. Nous reviendrons assez souvent à ce composé lors de la discussion de nos résultats ; auparavant, nous présentons ici de manière succincte les principaux résultats publiés dans la littérature sur CuFeO₂ et CuFe_{1-x}A_xO₂ (A = Al, Ga).

CuFeO₂ cristallise à température ambiante dans la maille $R\bar{3}m$ de la delafossite présentée au paragraphe précédent ($a \sim 3.04 \text{ \AA}$ et $c \sim 17.21 \text{ \AA}$). Les premières mesures de susceptibilité effectuées [37], [42] montrent des interactions antiferromagnétiques prédominantes ($\theta_{\text{CW}} = -90\text{K}$) et une transition vers un état antiferromagnétique vers $T_{\text{N}} \sim 14\text{K}$. En diffraction de neutrons sur monocristal, deux transitions magnétiques sont en fait observées [43], clairement visibles également sur les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température (Figure 7) : à $T_{\text{N1}} = 14\text{K}$, les spins adoptent une structure magnétique incommensurable sinusoïdale modulée en amplitude, avec un vecteur de propagation du type $(q \ q \ 3/2)$ ($0.19 < q < 0.22$) dépendant de la température ; en dessous de $T_{\text{N2}} \sim 10.5\text{K}$ le vecteur de propagation devient $(1/4 \ 1/4 \ 3/2)$, ce qui correspond à une structure magnétique colinéaire dite à quatre sous-réseaux, $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. Les moments sont alignés suivant c , contrairement à la configuration à 120° attendue sur un réseau triangulaire, et ce bien que le moment de l'ion Fe^{3+} conserve son caractère Heisenberg, avec une anisotropie planaire [44]. Cependant, à T_{N2} , la diffraction de rayonnement synchrotron met aussi en évidence une transition structurale de premier ordre, correspondant à un abaissement de la symétrie rhomboédrique vers une symétrie monoclinique (Figure 8) et suggérant un effet de couplage spin-réseau [45], [46]. L'application d'un champ magnétique de 6.9 T suivant c fait disparaître simultanément les deux transitions magnétique et structurale à T_{N2} , confirmant cet effet.

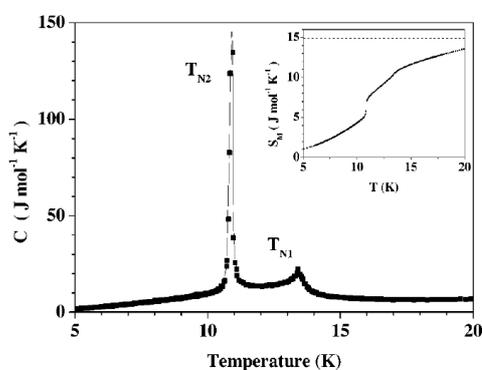


Figure 7 : Evolution en température de la chaleur spécifique d'un cristal de CuFeO₂. Insert : Entropie magnétique correspondante (d'après [47]).

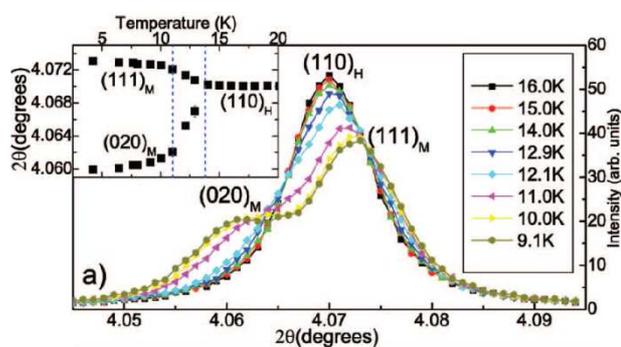


Figure 8 : Eclatement de la raie (110) de la maille hexagonale à basse température dans CuFeO₂ (diffractogramme synchrotron, d'après [46]).

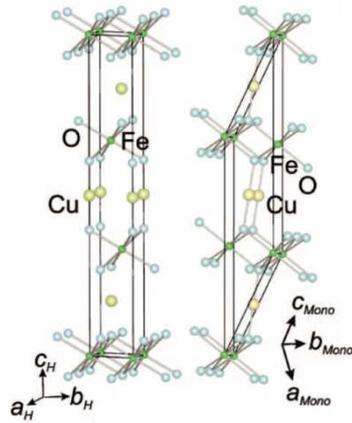


Figure 9 : Structures cristallines rhomboédrique (300K) et monoclinique ($T < 10.5\text{K}$) de CuFeO_2 (d'après [46]).

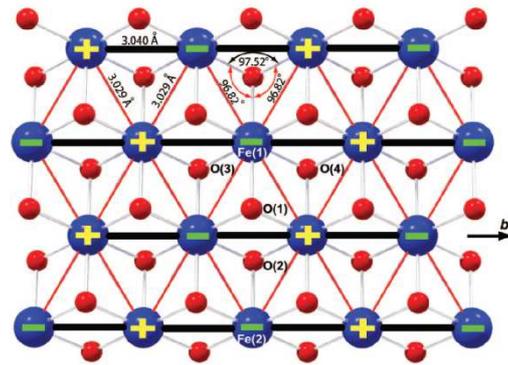


Figure 10 : Structure de la couche $[\text{FeO}]$ de CuFeO_2 . Les atomes de fer sont en bleu, ceux d'oxygène en rouge (d'après [46]).

La symétrie de la maille monoclinique (Figure 9) est $C2/m$. La transition structurale se traduit en fait par une dilatation de la maille hexagonale suivant b_H (b_m), accompagnée d'une contraction suivant c_H . De ce fait, les angles Fe-O-Fe et les distances Fe-Fe entre Fe premiers voisins dans le plan triangulaires sont modifiés : suivant b par exemple, la distance Fe-Fe devient supérieure (3.040 \AA) à la distance Fe-Fe dans les deux directions à 120° (3.029 \AA) (Figure 10). De plus la distance O(1)-O(2) devient plus courte (2.665 \AA) que la distance O(1)-O(3) ou O(1)-O(4) (2.688 \AA). Dans la structure magnétique $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ de CuFeO_2 , la configuration des spins portés par les Fe deuxièmes voisins dans la direction b est ferromagnétique, et Ye *et al.* proposent que la contraction de la distance O(1)-O(2) renforce la caractère ferromagnétique de l'échange à travers Fe(1)-O(1)-O(2)-Fe(2), permettant ainsi de stabiliser la structure magnétique à quatre sous-réseaux. Ce type d'argument a déjà été proposé dans le cas de la pérovskite orthorhombique HoMnO_3 [48].

Le modèle de Katsura présenté dans le cadre de la multiferroïcité explique l'apparition d'une polarisation électrique macroscopique dans les structures magnétiques non colinéaires et insiste sur l'importance du caractère hélicoïdale de la configuration de spin pour avoir brisure du centre d'inversion de la symétrie. CuFeO_2 a été particulièrement étudié dans cette optique, du fait de la richesse de son diagramme de phase magnétique en fonction du champ magnétique appliqué et de la température [47], [49], [50], représenté à la Figure 11. En dessous de 10K , l'application d'un champ magnétique de 13T à 20T induit une structure magnétique colinéaire du type cinq sous-réseaux $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, avec les moments orientés suivant c . Intermédiaire entre les deux configurations colinéaires quatre et cinq sous-réseaux (c'est à dire pour $\sim 7 < H < \sim 13\text{T}$, en gris sur le diagramme de phase de la Figure 11) est observée une structure magnétique non colinéaire incommensurable et multiferroïque. Cette structure magnétique, étudiée en diffraction de neutrons par Mitsuda *et al.*, serait une hélicoïde dans le plan $(1\ 1\ 0)$, et se propageant avec le vecteur $(q\ q\ 3/2)$ ($1/4 > q > 1/5$, dépend de B et T). En dessous de T_{N2} ou dans l'intervalle $[T_{N1}, T_{N2}]$, et en champ nul, il n'y a pas de polarisation

macroscopique P_{\perp} ($P \perp c$) dans CuFeO_2 , car la structure magnétique est colinéaire et il n'y a pas brisure du centre d'inversion.

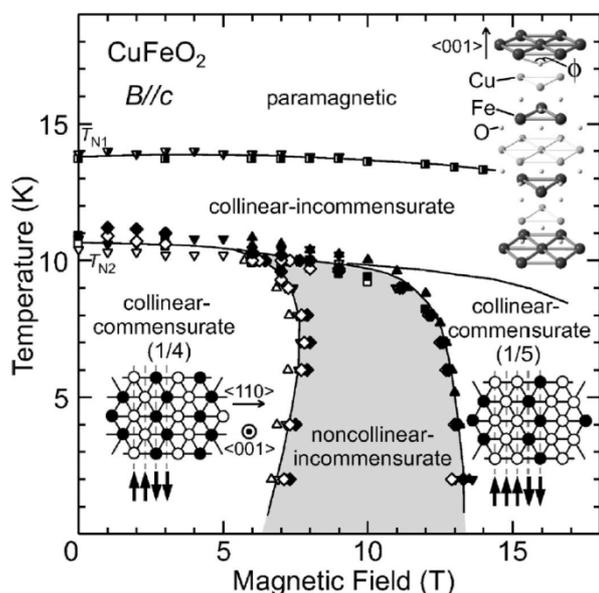


Figure 11 : Diagramme de phase magnétique (H, T) de CuFeO_2 . H est appliqué le long de l'axe c . les températures de transition sont extraites de mesures de susceptibilité (◆), constante diélectrique (■), polarisation électrique (▲) et magnétostriction (▼) (d'après [51]).

Cependant, P_{\perp} devient mesurable, de l'ordre de $\sim 10^2 \mu\text{C}/\text{m}^2$, dans la phase non colinéaire incommensurable intermédiaire entre les deux configurations à 4 et 5 sous-réseaux, soulignant ici que c'est uniquement dans la structure non-colinéaire que le centre d'inversion disparaît et qu'une polarisation peut se développer.

Une autre possibilité d'induire des propriétés ferroélectriques dans ce composé est de le substituer par de l'aluminium ou du gallium : en effet, dans le système $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x \leq 0.05$), la substitution déstabilise la configuration magnétique $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, et qu'une phase magnétique incommensurable non colinéaire et ferroélectrique apparaît à basse température, comme il est illustré à la Figure 12. La transition monoclinique est aussi observée à la deuxième transition magnétique (ICM2 à la Figure 12) dans le cas de $\text{CuFe}_{0.9845}\text{Al}_{0.0155}\text{O}_2$ [52]. De nombreuses études [53], [54] ont depuis été consacrées aux systèmes substitués, car ils représentent un moyen d'étudier directement les propriétés multiferroïques des structures hélicoïdales [55], [52]. Pour citer un exemple, la structure magnétique de la phase ferroélectrique de $\text{CuFe}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ a été résolue en diffraction de neutrons sur monocristal par [56], et consiste en une hélicoïde elliptique avec deux vecteurs de propagation ($q \approx 3/2$) et ($1/2 - q \approx 1/2 - q \approx 3/2$) ($q \sim 0.21$) (l'angle de rotation des spins étant lui aussi modulé dans ce modèle). Une étude plus poussée combinant diffraction de neutrons polarisés et mesures de polarisation [55] a permis de montrer que la polarisation électrique dans $\text{CuFe}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ était parallèle à l'axe de rotation de l'hélicoïde magnétique, et que la direction du vecteur polarisation était directement liée à la chiralité de l'hélice (Figure 13) : si l'on appelle V_{RH} et V_{LH} les volumes de domaines magnétiques à chiralité droite et gauche, respectivement, modifier le sens du champ électrique appliqué modifie le rapport $V_{\text{RH}} - V_{\text{LH}} / (V_{\text{RH}} + V_{\text{LH}})$. Les résultats de Nakajima *et al.* semblent indiquer de plus que c'est en fait le déséquilibre entre les

populations de ces domaines qui est à l'origine de la polarisation macroscopique qui est mesurée. Néanmoins, la direction de la polarisation ainsi déterminée semble en accord avec la théorie d'Arima [27], qui propose que c'est la variation de l'hybridation métal-ligand due au couplage spin orbite qui est à l'origine de la ferroélectricité microscopique dans ce type de systèmes. Des résultats similaires ont été obtenus pour $\text{CuFe}_{0.965}\text{Ga}_{0.035}\text{O}_2$ [57].

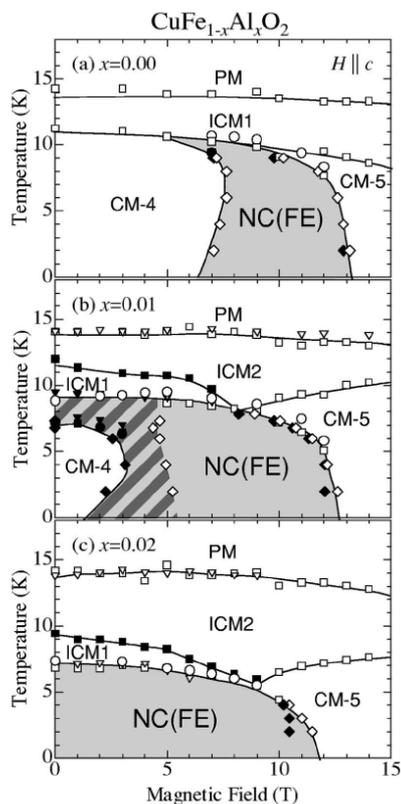


Figure 12 : Diagrammes de phase (H, T) du système $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (d'après [58]). Une polarisation électrique spontanée est observée dans la phase non colinéaire (NC, en gris). PM = paramagnétique, ICM1 et ICM2 sont deux structures magnétiques sinusoidales incommensurables, dont les spins sont alignés suivant c et à 50° de c respectivement.

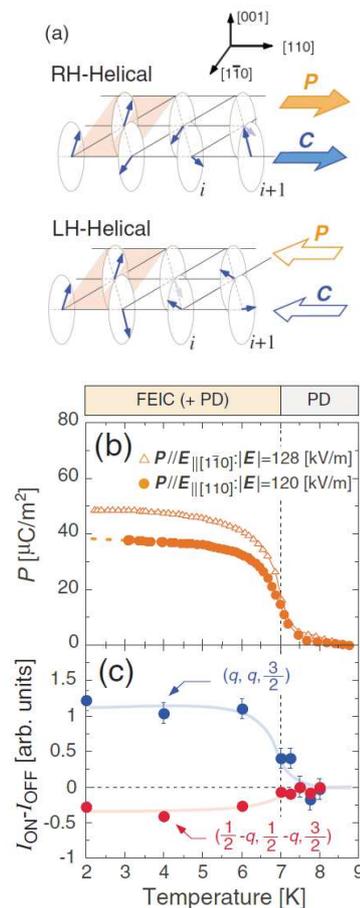


Figure 13 : (a) Relation entre le vecteur chiralité et la direction de la polarisation (RH = right handed, LH = left handed). (b) Evolution en température de la polarisation électrique suivant $[1 \ 1 \ 0]$ et $[1 \ -1 \ 0]$. (c) Variation avec la température de la différence $I_{on} - I_{off}$ mesurée avec un champ électrique parallèle à $[1 \ 1 \ 0]$. $I_{on} - I_{off}$ est proportionnel à $V_{RH} - V_{LH}$; $I_{on} - I_{off} = 0$ en l'absence de champ électrique appliqué (d'après [55]).

La structure magnétique à quatre sous-réseaux sur une topologie triangulaire qui caractérise CuFeO_2 ne peut pas s'expliquer simplement si l'on considère uniquement des interactions premiers et deuxième voisins, que ce soit dans le cas de spins Ising ou Heisenberg. Les premières expériences de diffusion inélastique effectuées pour établir les interactions stabilisant cette structure [59], [60] montrent plusieurs résultats intéressants ; les plus récents sont illustrés à la Figure 14. La branche principale dans la direction $[H \ H \ 3/2]$, ne présente pas de minimum à la position de Bragg magnétique attendue $(1/4 \ 1/4 \ 3/2)$, mais deux minima aux positions $(0.21 \ 0.21 \ 3/2)$ et $(0.29 \ 0.29 \ 3/2)$, avec un gap en énergie de l'ordre de 0.9 meV. Dans la direction $[0 \ 0 \ L]$, perpendiculaire aux plans triangulaires, l'onde de spin est

clairement dispersive, comprise entre 1.3 meV en centre de zone et 2.5 meV en bord de zone, ce qui montre le caractère tridimensionnel des interactions magnétiques dans CuFeO_2 . Le point important à souligner ici est la présence des deux minima à des positions en Q qui correspondent aux Bragg magnétiques de la phase incommensurable multiferroïque de CuFeO_2 obtenue sous champ -ainsi qu'à ceux des composés substitués : ceci semble indiquer que l'Hamiltonien d'échange reste quasiment le même sous champ magnétique. Ces minima peuvent donc être interprétés comme les précurseurs du développement de la structure magnétique non colinéaire multiferroïque dans CuFeO_2 . Le terme qui permet de stabiliser la structure $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ par rapport à la structure incommensurable non colinéaire reste encore à déterminer : il s'agit peut-être d'un couplage spin-réseau, comme semble l'indiquer l'observation d'un électromagnon, c'est à dire d'un couplage de la dynamique des spins et de réseau, vers 2.3 meV [61]. L'origine du gap observé est, elle aussi, obscure.

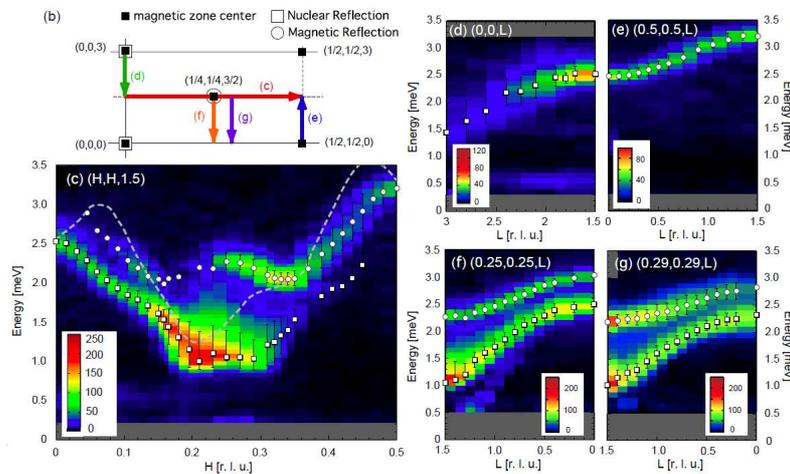


Figure 14 : Schéma du réseau réciproque du plan de diffusion (H H L) (b). Cartes d'intensité des excitations magnétiques dans différentes directions (d'après [62]).

II. CuCrO₂

M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan and G. André, *Phys. Rev. B* **79**, 014412 (2009)

M. Poienar, F. Damay, C. Martin, J. Robert and S. Petit, *Phys. Rev. B* **81**, 104411 (2010)

Comme il l'a été dit en avant-propos, c'est dans le contexte de la recherche de nouveaux matériaux multiferroïques qu'il faut replacer cette étude. En 2008, un groupe de chercheurs japonais [63] avait mis en évidence la possibilité d'un couplage entre la ferroélectricité et l'ordre magnétique dans deux delafossites au chrome, AgCrO₂ et CuCrO₂ (Figure 15, d'après [63]), mais en l'absence de connaissances précises sur la structure magnétique de ces composés [64], [65], le mécanisme à l'origine de ce couplage restait hypothétique. Pour cette étude, qui a fait partie de la thèse de Maria Poienar au CRISMAT, les échantillons de CuCrO₂ ont été synthétisés sous forme poly ou mono-cristalline, et caractérisés en transport, aimantation et chaleur spécifique au CRISMAT (cf. [66], [67]). Comme la plupart des delafossites, CuCrO₂ adopte une symétrie $R\bar{3}m$, qui peut être décrite avec une maille hexagonale $a = 2.9760(1)$ Å et $c = 17.1104(6)$ Å. En accord avec les résultats de la littérature [37], [63], [64], la courbe de susceptibilité de CuCrO₂ présente une transition vers un ordre antiferromagnétique à $T_N = 24$ K. L'évolution des diffractogrammes neutrons en fonction de la température ne montre pas de changements structuraux dans la limite de la résolution expérimentale ; la variation avec T des paramètres a et c et du volume de maille V est illustrée à la Figure 16. Une contraction importante de la maille dans le plan de base hexagonale est observée à T_N ; la variation de c avec T est, elle, caractéristique du coefficient thermique négatif mentionné dans le paragraphe précédent. En dessous de T_N a et c deviennent constants ; entre 300K et 10K la contraction du volume de maille est de l'ordre de $DV/V = 0.38\%$. Les résultats d'affinements Rietveld [68] (Figure 17) effectués sur trois diffractogrammes haute-résolution enregistrés à 300K, 100K et 10K sont résumés dans les Tableau 2 et Tableau 3. A 300K, les valeurs des facteurs de déplacements anisotropes U_{11} et U_{33} soulignent le caractère bidimensionnel de la structure, particulièrement au niveau des atomes Cu⁺ dont l'ellipsoïde de déplacement est très aplati suivant c , en accord avec le mode de vibration transversal à la liaison O-Cu-O. Les atomes de Cr³⁺ au sein de leur couche compacte ont au contraire un ellipsoïde de déplacement plutôt allongé suivant c , c'est à dire dans la direction des faces triangulaires les plus grandes de l'octaèdre (Figure 16, encart, et Tableau 3). La variation des distances atomiques en fonction de la température est également intéressante : le rapport $(dO-O_i)/(dO-O_{iv})$ qui évalue le degré de déformation de l'octaèdre CrO₆ décroît légèrement, de 1.1249(3) à 300K à 1.1205(3) à 10K, avec simultanément une diminution importante de la liaison Cr-O et de l'angle Cr-O-Cr. Il y a donc une relaxation de

la compression selon c de l'octaèdre (illustrée à l'encart de la Figure 16) en dessous de la T_N . L'épaisseur de la couche $[\text{CrO}_2]_\infty$ augmente en conséquence quand T décroît (Tableau 3).

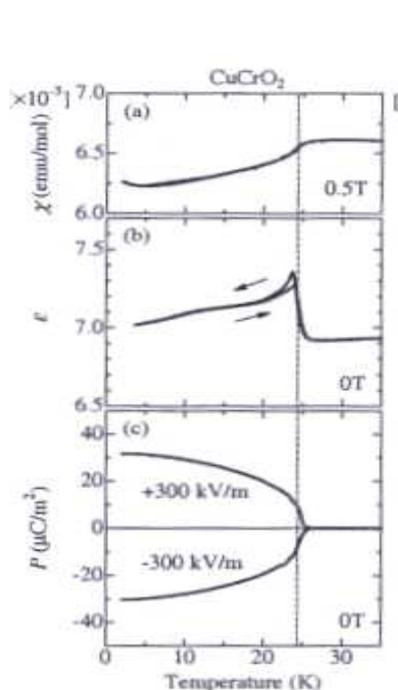


Figure 15 : Evolution avec la température de la susceptibilité, de la constante diélectrique, et de la polarisation électrique dans CuCrO_2 ([63]).

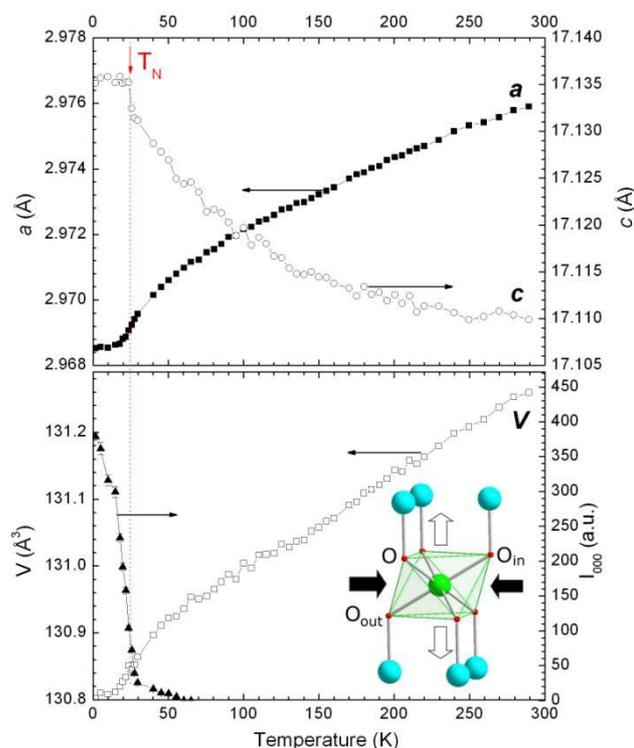


Figure 16 : Evolution en température des paramètres structuraux a , c et V (maille hexagonale) et de l'intensité du pic de Bragg magnétique I_{00+k} . Encart : illustration de la relaxation de la compression de l'octaèdre CrO_6 en dessous de T_N .

Dans la série de delafossites non magnétiques étudiées par Li *et al.* [69], la couche $[\text{MO}_2]_\infty$ se contracte avec la diminution de la température ; l'augmentation de l'épaisseur de cette couche dans le cas de CuCrO_2 est donc probablement liée à la présence d'un effet magnéto-élastique particulier, comme nous aurons l'occasion d'y revenir. Les données de diffraction de neutrons ne mettent pas en évidence de distorsion structurale à T_N , mais la résolution instrumentale en diffraction de neutrons est relativement médiocre, et seule une étude en rayonnement synchrotron aurait la résolution suffisante pour détecter une faible distorsion du réseau hexagonal. Une telle distorsion a d'ailleurs été suggérée récemment par une équipe de japonais [70] à partir de résultats de magnétostriction sur cristal, et n'est donc pas à exclure complètement de la discussion.

A $T_N = 24\text{K}$, en accord avec les mesures de susceptibilité, on observe l'apparition sur les diffractogrammes neutrons de raies de Bragg magnétiques, particulièrement larges et superposées (Figure 18), comme il l'avait été mentionné par Kawasaki lors de son étude [64]. Ces raies peuvent être indexées par un vecteur de propagation incommensurable du type $\mathbf{k} = (2q, -q, 0)$ (k_2 dans la notation de Kovalev [71]), avec $q \sim 1/3$. L'analyse de symétrie effectuée avec le programme BasIreps [68] montre qu'il y a deux représentations irréductibles

(IRs) associées au groupe d'espace $R\text{-}3m$ pour un Cr en $(0\ 0\ 0.5)$ et pour ce vecteur de propagation.

Tableau 2. Résultats des affinements Rietveld effectués sur les diffractogrammes neutrons haute-résolution de CuCrO_2 enregistrés à 300K, 100K and 10K (groupe d'espace $R\text{-}3m$ (n°166, maille H).
Cu est en $3a$ $(0, 0, 0)$; Cr en $3b$ $(0, 0, 0.5)$ et O en $6c$ $(0, 0, z)$).

Température	300K	100K	10K
Paramètres de maille			
(Å)			
a	2.9760(1)	2.9719(1)	2.9685(1)
c	17.1104(6)	17.1198(7)	17.1380(8)
Volume de maille V	131.2(1)	130.9(1)	130.8(1)
(Å ³)			
O z	0.10788(2)	0.10785(2)	0.10775(2)
U_{isotrope} (10^{-3} Å ²)			
Cu	8.5(2)	3.2(2)	1.8(1)
Cr	3.3(1)	1.5(1)	0.8(1)
O	4.3(2)	2.4(2)	2.0(2)
$U_{\text{anisotrope}}$ (10^{-3} Å ²)			
Cu U_{11}	6.61(9)	2.56(8)	1.50(9)
Cu U_{33}	3.6(3)	1.0(3)	0.5(3)
Cr U_{11}	1.48(12)	0.63(11)	0.48(14)
Cr U_{33}	4.9(4)	2.4(4)	0.8(5)
O U_{11}	2.91(7)	1.70(7)	1.51(8)
O U_{33}	3.2(2)	1.5(3)	1.0(3)
Nbre de raies de Bragg	75	75	73
Nbre de paramètres	17	17	17
Facteur R_{Bragg}	1.29	1.74	1.60
χ^2	2.97	3.86	6.90

La représentation magnétique s'écrit donc $\Gamma_{\text{mag}} = 1\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2$, les vecteurs de base correspondants sont listés dans le Tableau 4. Seules les représentations Γ_2 (modes ψ'_1 et ψ'_2), et $\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2$ (modes ψ_1 , ψ'_1 et ψ'_2) conduisent à des modèles convaincants des données expérimentales. Pour déterminer le groupe ponctuel magnétique des différentes structures magnétiques possibles, et en particulier préciser ceux qui sont compatibles avec la ferroélectricité, une analyse plus poussée en termes de co-représentations [72] est nécessaire. Elle consiste à ajouter aux éléments du petit groupe G_k les éléments de symétrie qui restent invariants après multiplication par l'inversion du temps K . Il y a donc quatre éléments de symétrie dans le petit groupe de la co-représentation, dont les caractères sont présentés dans le Tableau 5. La co-représentation magnétique se décompose en $\Delta_{\text{mag}} = 1\Delta_1 \oplus 2\Delta_2$, avec les vecteurs de base indiqués dans le Tableau 4.

Parmi les différentes combinaisons linéaires possibles des vecteurs de base, trois conduisent à des structures magnétiques ayant un groupe ponctuel polaire. Ces trois structures sont dessinées à la Figure 19. La première ((i) de Figure 19) correspond à la combinaison linéaire des deux modes appartenant à Δ_2 ($\psi'_1 + i\psi'_2$) et décrit une structure magnétique hélicoïdale modulée dont l'enveloppe de rotation des spins, perpendiculaire au plan de base de la maille

hexagonale, est elliptique. Le groupe ponctuel est 2 (groupe magnétique ponctuel 2') et la ferroélectricité est donc possible suivant cet axe, c'est à dire suivant a . Les deux autres structures magnétiques possibles sont, elles, formées par combinaisons linéaires de modes appartenant à Δ_1 et Δ_2 : $\psi_1+i\psi'_2$ pour (ii) et $\psi_1+i\psi'_1$ pour (iii). Ces deux modèles correspondent à des structures magnétiques dites cycloïdales, également modulées.

Le groupe ponctuel et le groupe ponctuel magnétique sont tous les deux m : la ferroélectricité est dans ce cas attendue suivant b^* (cas (ii)) ou c (cas (iii)) (Figure 19), si l'on se confère au modèle du « spin-current ».

Tableau 3. Quelques paramètres structuraux de CuCrO_2 à 300K, 100K et 10K

Température	300K	100K	10K
Distances (Å)			
Cu-O	1.8459(3)	1.8464(4)	1.8463(4)
Cr-O	1.9910(2)	1.9895(2)	1.9894(2)
Cr-Cr _{in}	2.9760(1)	2.9718(1)	2.9685(1)
Cr-Cr _{out}	5.9567(2)	5.9590(2)	5.9642(3)
Cr-Cr _{in} (2 ^{ème} voisin)	5.1546(2)	5.1475(1)	5.1416(2)
(O-O _i)	2.9760(1)	2.9719(1)	2.9685(1)
(O-O _{iv})	2.6456(4)	2.6457(4)	2.6492(4)
(O-O _i)/(O-O _{iv})	1.1249(3)	1.1233(3)	1.1205(3)
Couche $[\text{CrO}_2]_\infty$ (Å)	2.0117(3)	2.0139(4)	2.0201(4)
Angles (°)			
O-Cr-O _i	96.727(8)	96.647(9)	96.507(9)
O-Cr-O _{iv}	83.273(8)	83.353(8)	83.494(9)
Cu-O-Cr	120.345(11)	120.406(11)	120.513(11)
Cr-O-Cr	96.727(9)	96.647(9)	96.507(9)

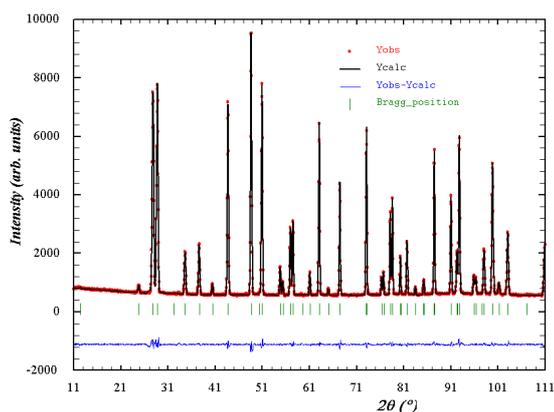


Figure 17 : Affinement Rietveld de CuCrO_2 (diffractogramme neutrons 3T2, LLB) à 300K.

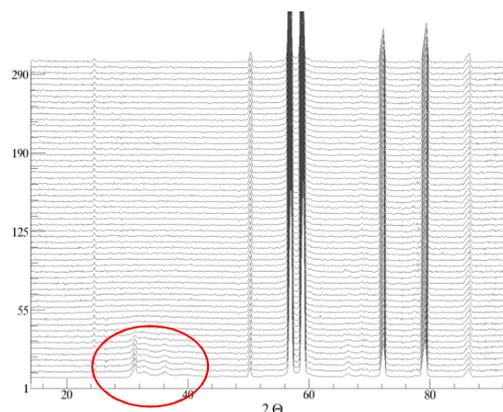


Figure 18 : Evolution en température des diffractogrammes neutrons (G4.1, LLB) de CuCrO_2 .

Tableau 4. Vecteurs de base de la représentation irréductible et de la co-représentation du groupe d'espace $R-3m$ avec le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (2q, -q, 0)$ ($q = 0.329$).

Le moment magnétique de l'atome j est $m_j = \sum_i C_i \psi_i$, avec C_i 's les coefficients des vecteurs de base.

IR	Vecteur de base	Composantes réelles des vecteurs de base		
$\Gamma_1 (\Delta_1)$	$\psi_1 (\phi_1)$	1	0	0
$\Gamma_2 (\Delta_2)$	$\psi_1' (\phi_1')$	1	2	0
	$\psi_2' (\phi_2')$	0	0	1

Tableau 5. Co-représentations du groupe d'espace $R-3m$ pour le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (2q, -q, 0)$ ($q = 0.329$). L'ion magnétique Cr^{3+} est en position $(0, 0, 0.5)$. Suivant la notation de Kovalev utilisée pour les opérateurs de symétrie : $h_1 \equiv 1$; $h_9 \equiv 2x, 0, 0$; $h_{13} \equiv -1, 0, 0$; $h_{24} \equiv m, 2x, x, z$.

	h_1	h_9	Kh_{13}	Kh_{24}
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	-1	1	-1

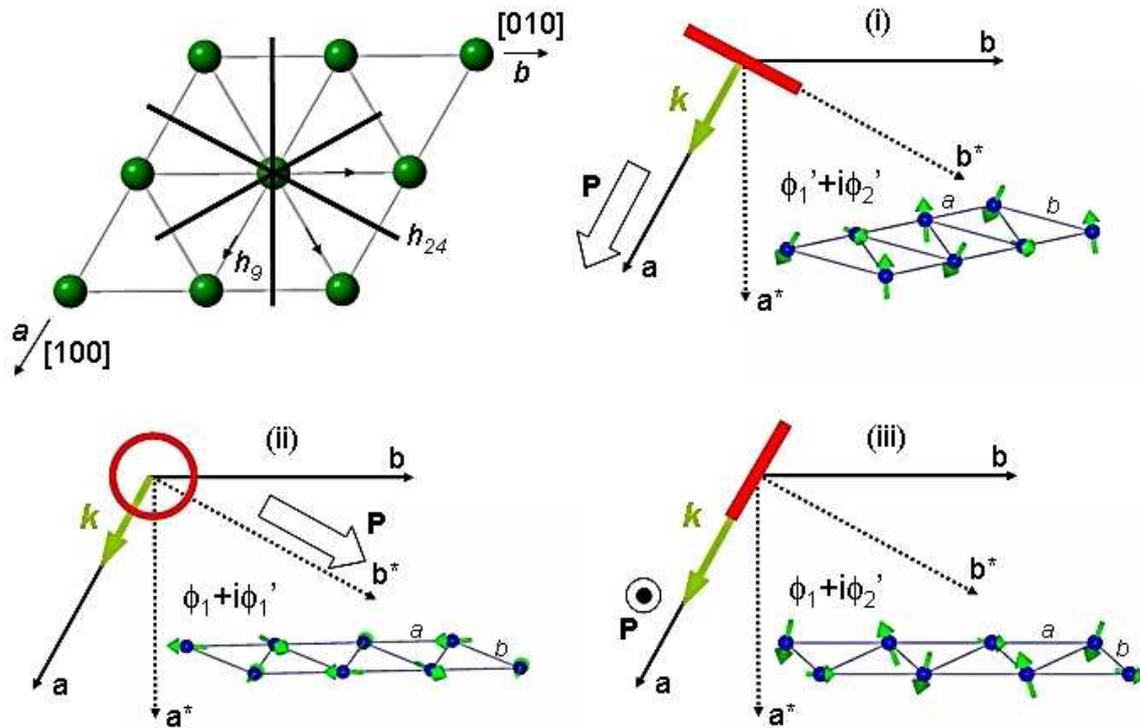


Figure 19 : Projection dans le plan (a, b) des éléments de symétrie du petit groupe de la co-représentation $[R-3m, \mathbf{k} = (2q, -q, 0)]$ et représentation schématique des trois structures magnétiques possibles (i), (ii) et (iii) déduites de l'analyse de co-représentation. Sur chaque schéma, le vecteur \mathbf{k} est représenté par une flèche verte, le plan de rotation des spins par un trait (i, iii) ou un cercle rouge (ii). La direction de la polarisation P attendue est également précisée.

Comme mentionné précédemment, les raies de Bragg magnétiques observées en dessous de T_N dans CuCrO_2 sont particulièrement larges, au contraire des raies cristallines qui ne présentent pas d'élargissement supérieur à la résolution instrumentale. Elles restent cependant symétriques, ce qui suggère, plutôt qu'un effet de basse dimensionnalité, que l'ordre magnétique dans ce composé est à courte portée ; plus précisément, vu l'anisotropie structurale de la delafossite, on peut penser que l'ordre magnétique est bien établi dans le plan de base (a, b) de la maille hexagonale, mais que suivant c la longueur de corrélation est

faible. Le modèle microstructural magnétique qui a donc été appliqué à CuCrO_2 est celui de plaquettes magnétiques dont l'empilement suivant c est désordonné pour reproduire l'élargissement des raies observé expérimentalement (sizemodel = 1 dans FullProf, [68]). Une illustration de l'effet de ce désordre et de l'adéquation du modèle appliqué au cas de CuCrO_2 est présentée à la Figure 20.

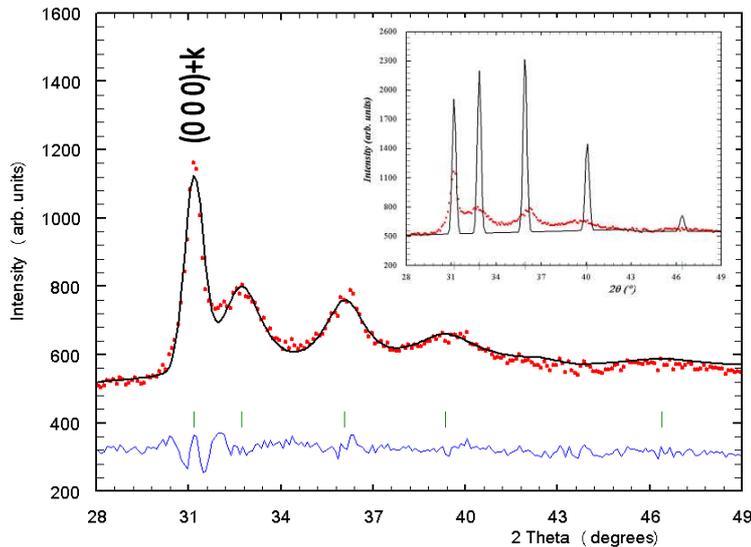


Figure 20 : Modèle de plaquettes appliqué à la microstructure magnétique de CuCrO_2 . Le désordre de l'empilement suivant c s'accompagne d'un élargissement des raies *magnétiques* qui s'accroît quand l augmente. Le moment magnétique maximum sur le Cr^{3+} est de $2.93\mu_B$; la longueur de corrélation suivant c est de l'ordre de 200\AA . Un déplacement anisotropes des positions est également introduit dans le modèle, similaire à celui observé dans les matériaux présentant des défauts d'empilement. Encart : calcul du profil attendu sans désordre. Dans les deux cas le modèle magnétique choisi est celui de l'hélicoïde (i).

Ce modèle microstructural permet d'obtenir des affinements très satisfaisants des raies de Bragg magnétiques, avec un facteur d'accord R_{Bragg} voisin de 13% pour la structure hélicoïdale (i), et de 10% pour la structure cycloïdale (iii). A partir de ces seules données de diffraction sur poudre, il n'est pas possible de décider, vu la complexité du modèle introduit et des valeurs voisines des facteurs d'accord des affinements, quelle est la structure magnétique de CuCrO_2 . Néanmoins, les affinements mettent en évidence pour la structure cycloïdale (ii), dans laquelle le plan de rotation des spins est parallèle au plan (a, b) , des facteurs d'accord très médiocres, de l'ordre de 24%, qui suggèrent que les spins ont une composante suivant c , comme dans les modèles (i) et (iii). Cette remarque est également confortée par l'expansion suivant c de la couche $[\text{CrO}_2]_\infty$, et de la contraction de la maille dans le plan de base (a, b) [73]. Il est en fait aujourd'hui accepté que c'est le modèle (i) qui est le plus probable, suite à des mesures de polarisation ferroélectrique [74] et à des expériences en neutrons polarisés sur monocristal [28]; comme dans le cas de CuFeO_2 , il a été montré que la chiralité de l'hélice magnétique était inversée par l'inversion du champ électrique appliqué selon $[1\ 1\ 0]$.

Pour aller plus avant dans la compréhension de la structure magnétique de CuCrO_2 , il est nécessaire d'analyser les chemins d'échange magnétique pertinents dans la structure. Au vu de l'anisotropie de la structure delafossite et des résultats de diffraction, il est vraisemblable que les échanges dans le plan (a, b) seront dominants. Dans un réseau triangulaire, on

considère classiquement six premiers voisins (J_{ab}), et six deuxième voisins (J_{NN}) (Figure 21(a)). La configuration octaédrique compacte des couches $[\text{CrO}_2]_\infty$ fait que J_{ab} résulte vraisemblablement d'interactions directes Cr-Cr, faiblement antiferromagnétiques. En effet, l'angle de super-échange Cr-O-Cr est proche de 90° et le recouvrement des orbitales en conséquence faible suivant cette liaison [75].

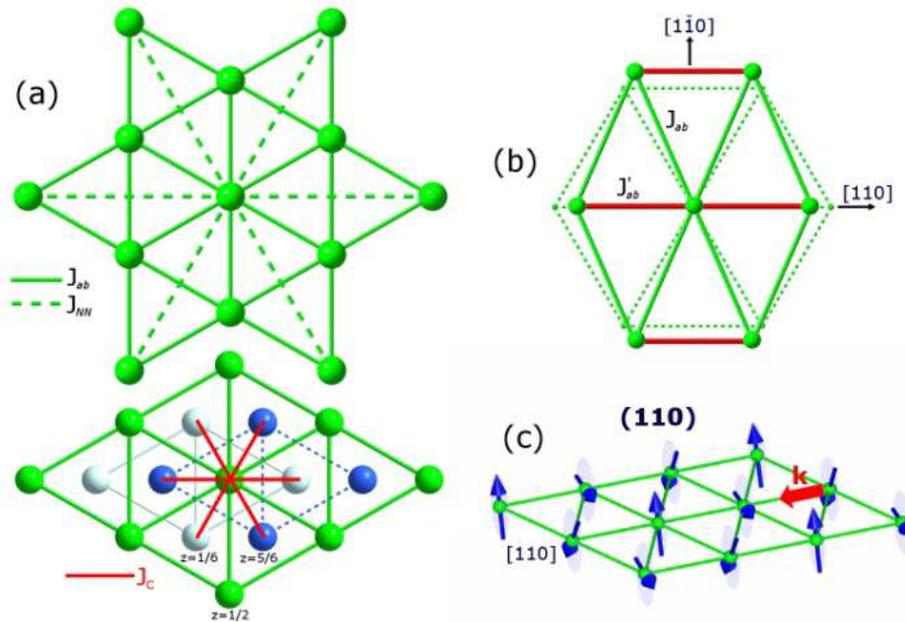


Figure 21: (a) Illustration des chemins d'échange dans CuCrO_2 . (b) Distorsion du plan de base hexagonal d'après [70]. (c) Structure magnétique hélicoïdale de CuCrO_2 montrant le plan de rotation des spins.

Le couplage deuxième voisin J_{NN} fait intervenir un chemin d'échange complexe du type Cr-O-O-Cr, via O-O_i et O-O_{iv} , mais s'est néanmoins révélé un paramètre important dans le cas du composé parent CuFeO_2 [46], [60] et nous le prendrons donc en compte ici. Bien qu'elles soient probablement très inférieures aux couplages dans les couches, les interactions inter-couches (J_c) sont également à considérer, car les résultats de diffraction indiquent clairement un ordre magnétique tridimensionnel, même avec une faible longueur de corrélation suivant c . Notons que dans le cas de la distorsion structurale mentionnée par [70], les six interactions premiers voisins ne sont plus équivalentes et il faut considérer deux interactions J'_{ab} (deux voisins), et J_{ab} (quatre voisins) (Figure 21(b)).

La structure hélicoïdale de CuCrO_2 peut donc s'interpréter avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{i,j}^{\text{in plane}} J_{ij} S_i S_j + J_c \sum_{i,j}^{\text{inter plane}} S_i S_j \quad (1)$$

qui est celui utilisé pour les diagrammes de phase magnétique de CuCrO_2 en fonction de J_{ab} , J'_{ab} , J_{NN} et J_c présentés à la Figure 22. Ces diagrammes ont été calculés à l'aide du programme ENERMAG [76], qui permet d'explorer, dans l'espace des J , les configurations de spins associées à des minimums d'énergie.

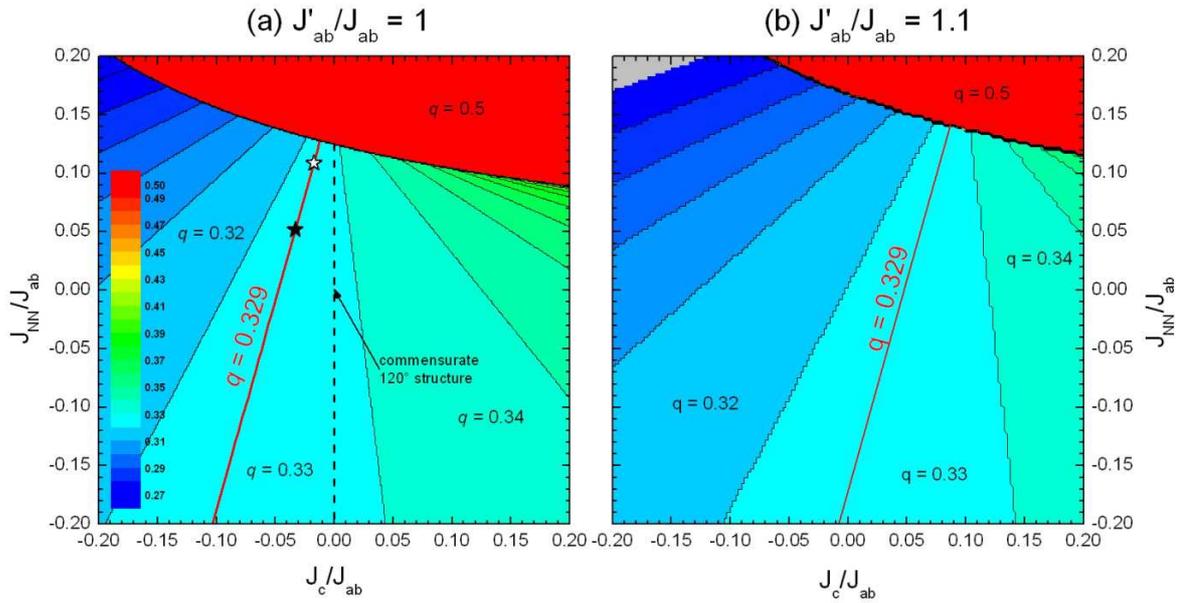


Figure 22 : Diagrammes de phase magnétique dans le plan (J_c, J_{NN}) pour un réseau triangulaire caractérisé par un couplage premier voisin J_{ab} antiferromagnétique isotrope ($J'_{ab}/J_{ab} = 1.0$ (a)) et anisotrope ($J'_{ab}/J_{ab} = 1.1$ (b)). Pour les définitions de $J_{ab}, J'_{ab}, J_c, J_{NN}$ se rapporter à la Figure 21. La lettre q correspond aux composantes dans le plan de base du réseau du vecteur de propagation $\mathbf{k} = (q \ q \ 0)$. Les étoiles sur (a) indiquent les valeurs de couplages déterminées à partir des résultats de diffusion inélastique sur monocristal dans le cas d'une structure hélicoïdale non modulée (\star) ou modulée (\star).

Pour ces calculs, on a supposé que la structure magnétique était caractérisée par un vecteur de propagation du type $\mathbf{k} = (q \ q \ 0)$, conformément aux résultats expérimentaux. Dans le cas isotrope ($J'_{ab}/J_{ab} = 1$, Figure 22(a)), on reconnaît pour $J_c = 0$ la configuration classique attendue pour un réseau triangulaire de type Heisenberg, c'est à dire une structure à 120° commensurable ($\mathbf{k} = (\frac{1}{3} \ \frac{1}{3} \ 0)$). Si $J_c \neq 0$, c'est une structure incommensurable, avec q proche de $1/3$, qui devient la plus stable, sauf dans le cas d'un couplage J_{NN} antiferromagnétique trop fort ($J_{NN}/J_{ab} \sim 0.1$), pour lequel l'état fondamental devient une structure colinéaire avec $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$. Dans le cas d'un réseau triangulaire anisotrope isocèle (illustré à la Figure 22(b) dans le cas $J'_{ab}/J_{ab} = 1.1$ - cette valeur est probablement trop élevée pour refléter correctement le cas de CuCrO_2 mais permet de mieux visualiser les différences avec le cas isotrope Figure 22(a)), les mêmes valeurs de q sont obtenues pour des couplages J_c antiferromagnétiques plus importants : il est donc possible de stabiliser une structure incommensurable ($q \sim 1/3$) même pour un J_c nul. On observe également que la structure colinéaire est stabilisée pour un J_{NN} plus fort que dans le cas isotrope.

Sur chaque diagramme on a tracé la droite $q = 0.329$ qui correspond au cas expérimental de CuCrO_2 et permet de se faire une idée des valeurs de couplage nécessaire pour stabiliser la structure magnétique de ce composé. Il est immédiatement apparent que seul un couplage J_c ferromagnétique permet de la stabiliser si le réseau est isotrope ; dans le cas contraire, il n'est pas possible de déterminer le signe de J_c à partir du diagramme de phase seul, dans le cas d'une anisotropie importante $J'_{ab}/J_{ab} = 1.1$ tel que celui illustré à la Figure 22(b) le couplage inter-plan peut même être antiferromagnétique.

La diffusion inélastique des neutrons permet d'estimer les valeurs des constantes de couplage dans une structure magnétique ordonnée et donc de replacer CuCrO_2 , en première approche, dans le diagramme de phase magnétique du réseau triangulaire isotrope. Les premières expériences ont été réalisées sur poudre, de manière à obtenir une idée de la gamme d'énergie des excitations et de leur évolution en température, et sont illustrées à la Figure 23. En dessous de T_N ($T = 5\text{K}$), le spectre des excitations se situe entre 1 et 9 meV environ, et présente un maximum assez large vers 5 meV. L'absence de gap au niveau de la position en Q des pics de Bragg magnétique est probable, et sera confirmée par les mesures sur monocristal : au vu de l'anisotropie planaire de la structure magnétique, on s'attend en effet à un mode d'énergie nulle au pic de Bragg magnétique et à un ou plusieurs modes gappés dont l'énergie correspondrait à l'énergie nécessaire pour faire sortir les spins de leur plan de rotation, c'est à dire à l'énergie d'anisotropie planaire.

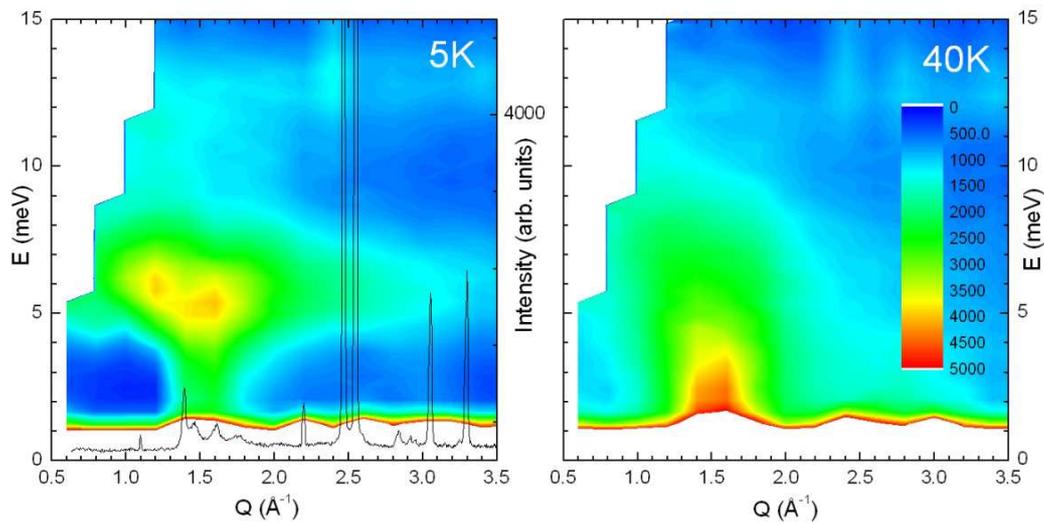


Figure 23 : Spectres des excitations (moyenne poudre) de CuCrO_2 à 5K et 40K ($k_j = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$).

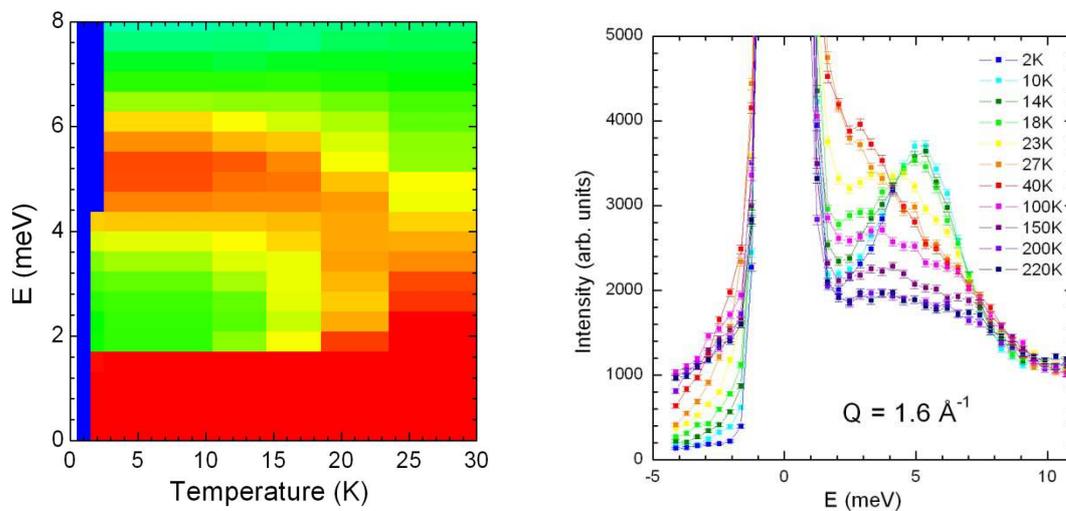


Figure 24 : Evolution en température du maximum à $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ ($k_j = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$) du spectre des excitations de CuCrO_2 , illustrant la disparition du gap d'anisotropie planaire à T_N (a) et profils en énergie correspondants (b).

Avec l'augmentation de la température, le poids spectral du maximum s'intensifie, et se décale vers les basses énergies (Figure 24) ; on assiste progressivement à la disparition du gap d'anisotropie planaire. A 40K, bien au dessus de T_N , l'intensité des excitations magnétiques est encore considérable ; le poids spectral est important à basse énergie, et résulte probablement de fluctuations magnétiques à courte portée.

L'étude sur monocristal dans la gamme d'énergie ainsi déterminée ($E < 9$ meV) permet de préciser ces observations. Dans le plan de base hexagonal (direction [H H 0]), à 10K, le spectre des excitations (Figure 25) se caractérise par un mode intense émergeant du Bragg magnétique ($q q 0$) avec $q \sim 0.33$ (Figure 25(a) et (b)). Ce mode ne présente pas de gap dans la limite de résolution instrumentale de 1 meV, et un fit de la dispersion confirme que, s'il existe, il est inférieur à 0.6 meV.

Cette branche principale décrit une arche dont le maximum atteint 8 meV en bord de zone [$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$] (pointillés rouges sur la Figure 25(c)). Un deuxième mode, plus plat et d'intensité plus faible que le mode principal, est également observable vers 4-5 meV en bord de zone ; il est particulièrement notable sur la coupe à vecteur d'onde [0.425 0.425 0] constant (Figure 25(d)). L'intensité observée vers 4 meV en centre de zone (Figure 25(a) et (c)) est attribuée au mode gappé représentatif de l'anisotropie planaire.

Les calculs de modélisation de la dynamique des spins dans CuCrO_2 ont été effectués avec le programme SPINWAVE [77] développé au LLB. L'Hamiltonien utilisé est dérivé de (1) :

$$H = J_{ab} \sum_{i,j}^{in\ plane} S_i S_j + J_{NN} \sum_{i,j}^{in\ plane} S_i S_j + J_c \sum_{k,l}^{inter\ plane} S_k S_l + D_{n=(x,y,z)} \sum_i (S_i \cdot n)^2 \quad (2)$$

et prend en compte, en plus des termes de couplage entre spins, un terme d'anisotropie. Dans notre cas, D est un terme d'anisotropie planaire ($D < 0$), avec n le vecteur perpendiculaire au plan de rotation des spins. Pour simplifier le calcul, la maille magnétique est considérée comme commensurable ($q = 1/3$, c'est à dire une maille $(3a, 3a, c)$) ; elle contient donc 27 atomes. La configuration des moments est l'arrangement à 120° attendu dans le cas d'un réseau triangulaire 2D classique, avec un plan de rotation (110), comme déterminé en diffraction. Pour reproduire l'enveloppe de rotation elliptique des moments, l'amplitude du moment est modulée en fonction de l'angle de ce dernier par rapport à l'axe c , dans le plan (110) : conformément à la valeur maximale du moment ordonné du Cr^{3+} , et au degré d'ellipticité déterminé en diffraction, le spin est fixé à $S = 1.4$ lorsqu'il est parallèle à [0 0 1], et à $S = 1.1$ quand il fait un angle de 120° ou 240° par rapport à cet axe. Le facteur de structure dynamique calculé pour ce modèle est montré à la Figure 26. Trois branches sont clairement visibles, notés α_m , β_m et γ_m sur les Figure 26(a) et Figure 26(b). Les branches α_m et β_m émergent du Bragg magnétique, alors que le mode γ_m présente un gap de l'ordre de 5 meV. Pour reproduire au mieux les données expérimentales, et en particulier l'amollissement de la branche β_m en bord de zone, il est nécessaire d'introduire un faible couplage deuxième voisin (J_{NN}) antiferromagnétique dans le modèle, comme on le voit en comparant les Figure 26(a) et

(b). Qualitativement, le meilleur accord entre le calcul et l'expérience est obtenu pour $J_{ab} = 2.30$ meV, $J_{NN} = 0.12$ meV et $D_{(110)} = 0.40$ meV, en gardant $J_C = 0$ (Figure 26(c) et (d)).

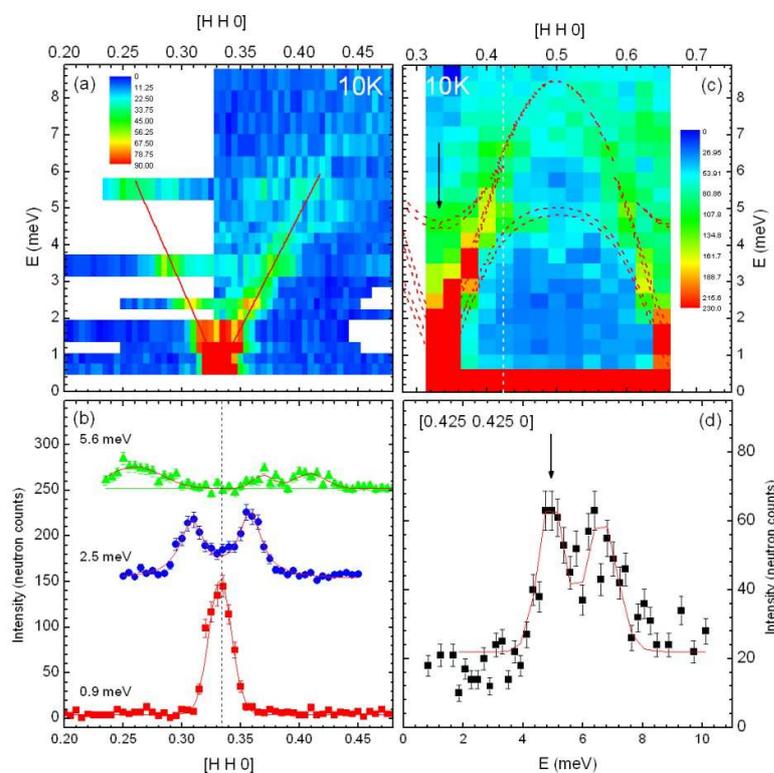
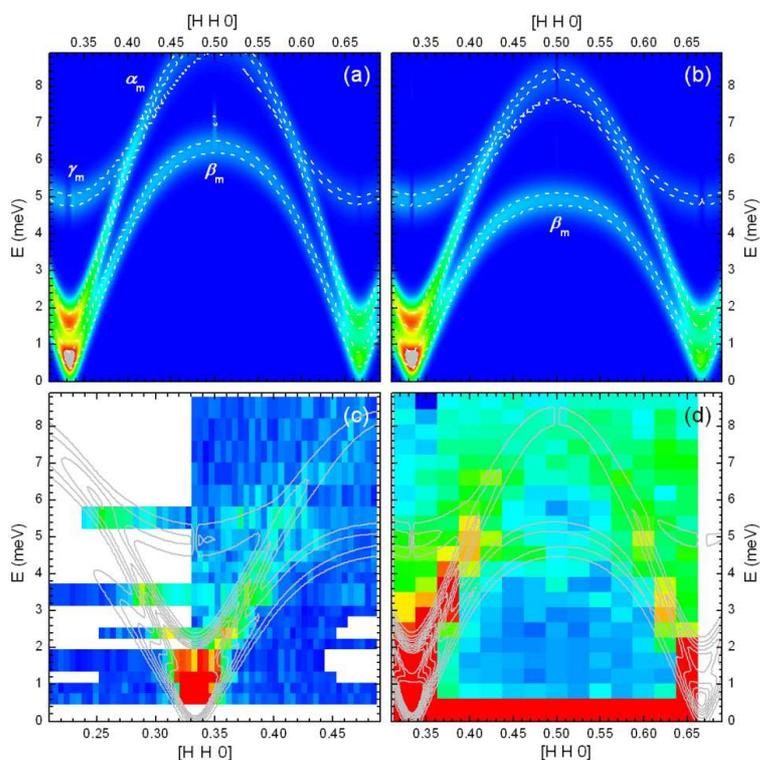


Figure 25: Diffusion inélastique à 10K sur monocristal de CuCrO_2 suivant la direction $[H H 0]$. (a) Carte d'intensité des excitations magnétiques à $k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$. Est tracé en rouge un fit de la dispersion de la branche principale. (b) Coupes à énergie constante ($E = 0.9, 2.5$ et 5.6 meV) correspondant à la carte (a). Les données sont translattées le long de l'axe des ordonnées pour plus de clarté. (c) Carte d'intensité des excitations magnétiques à $k_f = 1.970 \text{ \AA}^{-1}$. (d) Coupe à vecteur d'onde $[0.425 0.425 0]$ constant tirée de (c) (pointillés blancs).

Figure 26: Calcul à partir de l'Hamiltonien (2) du facteur de structure dynamique de la structure magnétique modélisée de CuCrO_2 , représenté en fonction de la direction du vecteur d'onde $[H H 0]$ et de l'énergie de transfert E : (a) $J_{NN} = 0$, (b) $J_{NN} = 0.12$ meV, (c) et (d) superposition des données expérimentales à 10K (carte couleur) et du calcul (en gris) pour $k_f = 1.550$ et 1.970 \AA^{-1} , respectivement.



A la Figure 27(a) sont montrés les profils expérimentaux de la dispersion des ondes de spins à énergie constante $E = 2.5$ meV suivant $[H H L]$ pour différentes valeurs de L .

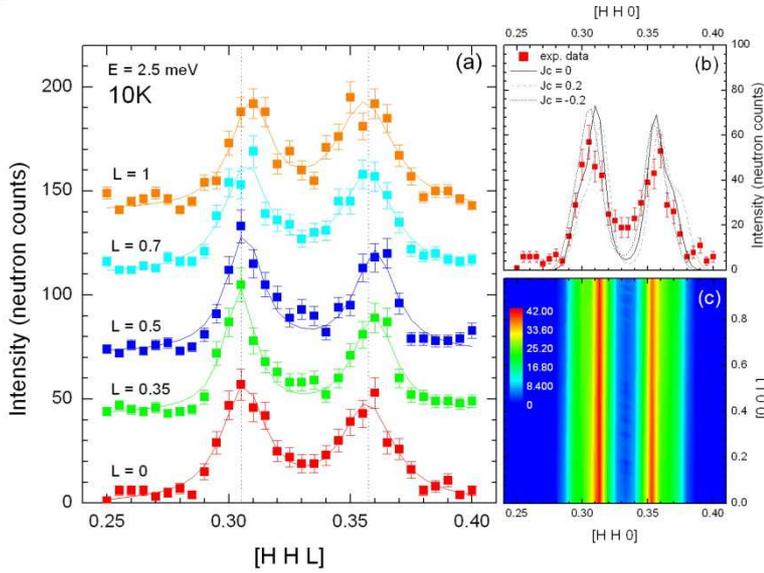


Figure 27 : Diffusion inélastique à 10K sur monocristal de CuCrO_2 suivant la direction $[H H L]$ ($k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$). (a) Coupes à $E = 2.5$ meV de la dispersion des ondes de spins suivant $[H H L]$ ($L = 0, 0.35, 0.5, 0.7, 1$). (b) Comparaison entre le profil expérimental et les profils de dispersion calculés pour $J_c = -0.2, 0$ et 0.2 meV. (c) Carte d'intensité calculée de la dispersion dans le plan $[H H L]$ ($E = 2.5$ meV, $J_c = -0.08$ meV).

Ces profils sont quasiment indépendants de la valeur de L , les positions en Q des maximums ne variant pas avec L : la dispersion des ondes de spins suivant c est quasiment négligeable, et l'on peut en déduire que le couplage J_c est très faible, en accord avec le modèle de plaquettes magnétiques proposé en diffraction. La valeur de J_c est en fait trop faible pour être mesurée expérimentalement. On peut voir sur la Figure 27(b) que les profils calculés pour différentes valeurs de J_c reproduisent de manière satisfaisante le profil expérimental : il n'est donc pas possible d'estimer la valeur, ni même le signe, du couplage inter-plans, bien que l'on puisse considérer d'après les calculs que $-0.2 \leq J_c \leq 0.2$ meV, c'est à dire $-0.1 < J_c/J_{ab} < 0.1$ sur le diagramme de phase de la Figure 22(a).

Si l'on compare maintenant les paramètres de couplages obtenus par cette analyse des données expérimentales avec le diagramme de phase théorique de la Figure 22, on voit que pour $J_{ab} = 2.30$ meV, $J_{NN} = 0.12$ meV (soit $J_{NN}/J_{ab} \sim 0.052$) et $D_{(110)} = 0.40$ meV, on stabilise, dans le cas isotrope, la structure magnétique incommensurable de CuCrO_2 pour un faible couplage *ferromagnétique* $J_c \sim -0.08$ meV (★ sur le diagramme Figure 22(a)). La dispersion calculée dans le plan $[H H L]$ avec ces paramètres (Figure 27(c)) est en bon accord avec les données expérimentales. Cependant, si l'on se place dans le cas anisotrope, et plus précisément dès que $J'_{ab}/J_{ab} > 1.02$, la structure à $q = 0.329$ est stabilisée pour une faible valeur de J_c antiferromagnétique. De ce fait, l'absence de données plus précises quant à une potentielle distorsion du réseau triangulaire à basse température empêche de déterminer le signe du couplage inter-plans. On peut noter également que la valeur de J_{NN} déduite des mesures inélastique place CuCrO_2 près de la limite de stabilité de la structure magnétique colinéaire $q = 1/2$.

Dans CuCrO_2 , calculs et résultats expérimentaux montrent que la stabilité de la structure magnétique hélicoïdale incommensurable dépend de J'_{ab}/J_{ab} , J_{NN} et J_C . Il n'existe que peu d'études en diffusion inélastique de composés du type delafossite, et elles concernent principalement CuFeO_2 et CuFeO_2 substitué à l'aluminium ; ces résultats ont été exposés brièvement dans le paragraphe consacré à CuFeO_2 . A titre de comparaison, d'après les calculs effectués par Ye *et al.* [60] pour modéliser leurs données de dynamique de spins, la structure magnétique colinéaire à quatre sous-réseaux de CuFeO_2 est stabilisée par $J_{ab} = 1.14$ meV, un fort couplage $J_{NN} = 0.50$ meV, et par un couplage troisième voisin J_{NNN} de l'ordre de 0.65 meV. Les structures magnétiques de CuFeO_2 et CuCrO_2 sont au premier abord très différentes, mais l'on peut voir dans le diagramme de phase de la Figure 10 que le seul fait d'augmenter la valeur de l'échange antiferromagnétique J_{NN} fait passer l'état fondamental d'une phase incommensurable à une phase magnétique commensurable et colinéaire. Un autre point intéressant réside dans le fait que la substitution du fer par l'aluminium dans CuFeO_2 ne modifie pas de manière fondamentale la dynamique de spins, et ce, bien que $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0155$) présente lui une structure magnétique incommensurable similaire à celle de CuCrO_2 . On peut donc penser que les Hamiltoniens décrivant les interactions entre spins dans ces CuFeO_2 et $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ sont semblables, et que la transition vers une structure magnétique colinéaire dans CuFeO_2 est le résultat, non pas d'un couplage magnétique, mais plutôt d'un autre type d'interaction, probablement du type couplage magnéto-élastique. En ce sens, il est possible que la valeur importante de J_{NN} , s'ajoutant à un couplage spin-réseau substantiel, puisse entraîner la distorsion du réseau triangulaire qui est observée dans CuFeO_2 . Ainsi, dans CuCrO_2 , on peut supposer que la faible valeur de J_{NN} déduite de nos résultats n'est pas suffisante pour conduire à une distorsion structurale à T_N évidente, et ce, bien qu'un couplage magnéto-cristallin soit probablement à l'origine de la contraction de la maille dans le plan de base hexagonal et de la relaxation de la compression de l'octaèdre CrO_6 à T_N .

Cette étude de CuCrO_2 va être poursuivie dans plusieurs directions : d'une part, en diffusion inélastique de neutrons polarisés, pour essayer de mettre en évidence un possible mode hybride à la T_N , qui serait la signature du couplage au réseau encore élastique. Des expériences en diffraction synchrotron basse température sont également programmées. L'effet du dopage ou de la substitution dans CuCrO_2 est également intéressant à plusieurs points de vue : le dopage par un élément divalent a des effets drastiques sur les propriétés macroscopiques, de transport en particulier, mais son impact sur la structure magnétique est encore mal compris. D'un point de vue plus fondamental, les effets de dilution par des impuretés non magnétiques sur un réseau triangulaire sont très prisés des théoriciens, et CuCrO_2 substitué par l'aluminium ou le scandium pourrait se présenter comme une réalisation expérimentale idéale de ce type de systèmes.

III. AgCrS₂

F. Damay, C. Martin, V. Hardy, G. André, S. Petit and A. Maignan, *en préparation* (2011)

L'influence de l'anion en tant que médiateur de l'échange entre atomes magnétiques n'est pas intuitive. C'est dans le but de découvrir de nouveaux matériaux présentant des propriétés multiferroïques qu'a débuté au CRISMAT l'étude de AgCrS₂ : il s'agissait alors de tester si les propriétés multiferroïques mises en évidence dans des réseaux triangulaires comme ceux de CuCrO₂ ou AgCrO₂ pouvaient être également observées, non plus dans un oxyde, mais dans un sulfure de structure voisine. La structure de AgCrS₂ est en effet assez proche de celle de la delafossite, et peut être décrite par un empilement de plans triangulaires compacts des ions Cr³⁺, séparés par des tétraèdres AgS₄. Bien que l'essentiel des travaux publiés sur AgCrS₂ avant notre étude se soient concentrés sur son comportement de conducteur ionique à haute température [78], [79], une transition d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique autour de 42K avait été rapportée par Bongers et al. [80], transition correspondant en chaleur spécifique à une transition du premier ordre selon Kawaji et al. [81]. L'effet multiferroïque mis en évidence au CRISMAT dans ce composé [82] n'était donc qu'une motivation supplémentaire pour en étudier la structure magnétique et essayer de comprendre l'origine du couplage entre propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques.

AgCrS₂ adopte à température ambiante une structure rhomboédrique *non centrosymétrique* R3*m*, avec les paramètres de maille $a = b = 3.4979(1)$ Å et $c = 20.5369(9)$ Å (Figure 28).

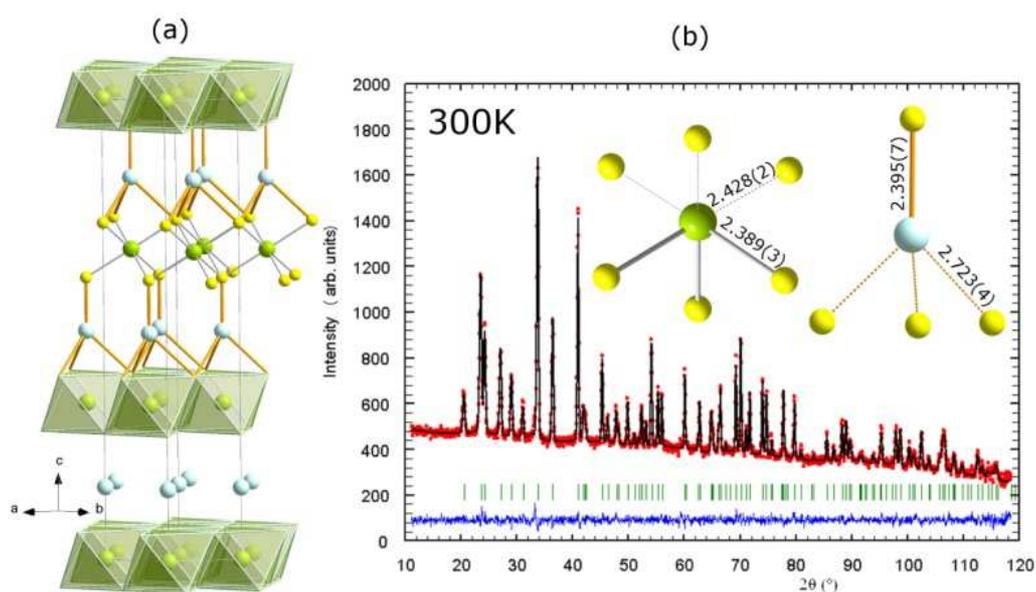


Figure 28 : (a) Structure R3*m* de AgCrS₂ à 300K. (b) Affinement Rietveld de AgCrS₂ (3T2, LLB) à 300K. En insert sont montrés les environnements des ions Cr³⁺ et Ag⁺.

Les couches compactes $[\text{CrS}_2]_\infty$ empilées suivant c sont séparées par des plans d'ions Ag^+ en coordinence tétraédrique. Un site tétraédrique sur deux est occupé, de manière ordonnée, par l'ion Ag^+ . La symétrie de l'environnement du Cr^{3+} dans cette structure n'est plus D_{3d} comme dans la delafossite, mais C_{3v} , c'est à dire, un prisme trigonal dessiné par deux fois trois distances Cr-S égales de 2.389(3) Å et 2.428(2) Å (insert de la Figure 28b). Le tétraèdre AgS_4 est lui aussi irrégulier, avec une distance Ag-S courte (2.395(7) Å) et trois longues (2.723(4) Å). Dans le réseau triangulaire des ions magnétiques, les distances Cr-Cr sont remarquablement longues comparées à celles de CuCrO_2 : 3.4979(1) Å, pour 2.9760(1) Å dans CuCrO_2 ou 2.9843(4) Å dans AgCrO_2 [35], mais similaires à celles rapportées pour CuCrS_2 [80]. Les résultats de l'affinement de la structure à 300K sont résumés dans le Tableau 6. Le facteur de déplacement anisotrope dans le plan (a , b) de l'ion Ag^+ , de l'ordre de 0.1 Å², est particulièrement élevé, : il a été montré [83] que ces ions sont impliqués dans des modes de phonon basse fréquence correspondant à des vibrations parallèles aux couches $[\text{CrS}_2]_\infty$. Avec l'augmentation de la température, ce phénomène s'amplifie et à $T_c = 670\text{K}$, une transition réversible ordre-désordre (de la symétrie $R3m$ à la symétrie $R-3m$) est observée : elle correspond à une distribution statistique des ions Ag^+ sur l'ensemble des sites tétraédriques compris entre deux couches $[\text{CrS}_2]_\infty$ dans la phase haute température [83]. Précisons ici que le groupe d'espace $R3m$ étant non centrosymétrique est donc polaire, et autorise une polarisation (le long de $[111]_R$) en dessous de T_c . Les barycentres des charges négatives et positives dans la structure $R3m$ déduite de l'affinement à 300K ne sont pas confondus, et en théorie ce composé est donc ferroélectrique à l'ambiante, bien que les mesures de polarisation à cette température ne le mettent pas en évidence. Il est possible que la polarisation soit trop faible pour être mesurée, et/ou bien que l'effet mentionné dans [83] réduise considérablement la polarisation effective du matériau à température ambiante.

Tableau 6. Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme neutrons haute-résolution (3T2, LLB) de AgCrS_2 à 300K.

Paramètres structuraux		Distances (Å) et angles (°)	
Groupe d'espace	$R3m$ (n° 160)	Ag-S ₁	2.395(7)
Paramètres de maille		Ag-S ₂	2.723(4) (x 3)
a (Å)	3.4979(1)	Cr-S ₁	2.389(3) (x 3)
b (Å)	3.4979(1)	Cr-S ₂	2.428(2) (x 3)
c (Å)	20.5369(9)		
Volume de maille (Å ³)	217.6(4)	Couche $[\text{CrS}_2]_\infty$	2.624(6)
Positions atomiques			
Ag(0 0 z)	0.1545(2)	Cr-Cr _{in}	3.4979(4) (x 6)
Cr(0 0 z)	0	Cr-Cr _{out}	7.1373(1) (x 6)
S ₁ (0 0 z)	0.2712(3)	Cr-Cr _{in} (2 ^e voisin)	6.0585(7) (x 6)
S ₂ (0 0 z)	0.7323(2)		
Facteurs d'accord		S-Cr-S _{in}	92.16(8)
R _{Bragg} (%)	3.21	S-Cr-S _{out}	86.84(1)
χ^2	1.26	S-Ag-S	132.1(1)

L'évolution en température des diffractogrammes neutrons, de la susceptibilité et de la chaleur spécifique de AgCrS_2 entre 300K et 1.5K est illustrée à la Figure 29. Le composé est paramagnétique jusqu'à environ 150K, la température de Curie-Weiss extraite des données de susceptibilité est de l'ordre de -55K. L'apparition de raies de surstructure magnétiques (Figure 29a) et la chute de la susceptibilité (Figure 29b) à $T_N = 41 \pm 1\text{K}$ confirment la transition vers un état antiferromagnétique observée par Bongers et al. [80]. On peut en déduire une valeur du paramètre de frustration $f = \theta_{\text{CW}}/T_N$ de l'ordre de 1.3, une valeur très faible pour un réseau magnétique triangulaire à priori considéré comme frustré (cf. Tableau 1).

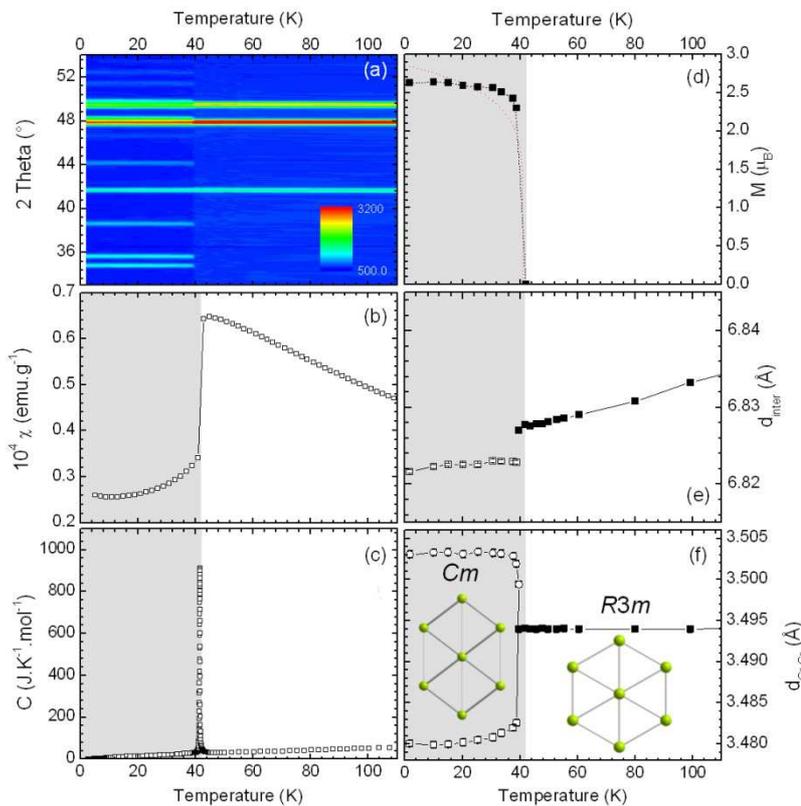


Figure 29 : Evolution en température des diagrammes neutrons (G4.1, LLB) (a), de la susceptibilité sous 0.1 T (b), de la chaleur spécifique (c), du moment magnétique affiné M (d), de la distance inter-plans triangulaires (e), et de la distance Cr-Cr dans la couche $[\text{CrS}_2]_\infty$ (f), de AgCrS_2 . Les points expérimentaux sont représentés par des symboles, ils sont reliés pour une meilleure visibilité. La ligne rouge dans (d) est un fit du paramètre d'ordre M en fonction de la température pour une transition du premier ordre.

La courbe de chaleur spécifique (Figure 29c), qui présente également une hystérèse importante entre les mesures effectuées en montée ou en descente en température (non montrées), est caractéristique d'une transition du premier ordre. De plus l'évolution des diffractogrammes montre clairement une transition structurale à T_N , qui se caractérise par un abaissement de symétrie de la maille $R3m$ à une maille monoclinique Cm . Cette transition structurale conduit à un réseau triangulaire déformé, isocèle, en dessous de T_N , comme on le voit à la Figure 29f. Bien que Cm soit un sous-groupe de $R3m$, l'expansion du paramètre d'ordre contient un invariant de degré 3, ce qui fait, que suivant la condition de Landau, cette transition de phase doit être du premier ordre, comme il l'est effectivement observé expérimentalement. Une transition structurale du premier ordre a aussi été observée pour CuCrS_2 [84] ; elle implique le même type de distorsion du réseau magnétique triangulaire à

basse température, mais dans une maille à priori différente de celle de AgCrS_2 . Il est difficile cependant de discuter plus avant ces différences, car l'étude rapportée dans [84] est incomplète, en particulier en ce qui concerne la structure magnétique de CuCrS_2 .

La relation entre les mailles rhomboédrique et monoclinique ($a = 13.7861(2)$ Å, $b = 3.5042(1)$ Å, $c = 7.1132(1)$ Å et $\beta = 155.276(5)^\circ$, cf. Tableau 7) est illustrée à la Figure 30.

Tableau 7. Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme neutrons haute-résolution (3T2, LLB) de AgCrS_2 à 10K. Cr est en position (0 0 0).

Paramètres structuraux		Distances (Å) et angles ($^\circ$)	
Groupe d'espace	Cm (n° 160)	Ag-S ₁	2.41(7)
Paramètres de maille		Ag-S ₂	2.70(6)
a (Å)	13.7861(2)		2.70(5) x2
b (Å)	3.5042(1)	Cr-S ₁	2.39(3)
c (Å)	7.1131(1)		2.38(3) x2
β ($^\circ$)	155.276(5)	Cr-S ₂	2.43(3)
Volume de maille (Å ³)	143.7(4)		2.42(4) x2
Positions atomiques			
Ag(x 0 z)	(0.8459(8) 0 0.1524(16))	Couche $[\text{CrS}_2]_\infty$	2.63(2)
		Cr-Cr _{in}	3.5042(10) x2
S ₁ (x 0 z)	(0.7263(10) 0 0.2660(20))		3.4796(10) x4
S ₂ (x 0 z)	(0.2688(12) 0 0.7364(24))	Cr-Cr _{out}	7.1131(5) x2
Facteurs d'accord			7.1122(2) x4
R _{Bragg} (%)	3.66	Cr-Cr _{in} (2 ^e voisin)	6.0125(2) x2
χ^2	2.27		6.0553(1) x4

Pour comprendre les instabilités à l'origine de la distorsion, la transition a été analysée en termes de modes de déplacements atomiques [85]. Il y a deux déformations macroscopiques associées aux représentations irréductibles du groupe $R3m$ pour le vecteur $\mathbf{k}' = (0\ 0\ 0)$: une dilatation (ou contraction) suivant l'axe c de la maille hexagonale, qui préserve la symétrie rhomboédrique (mode Γ_1), et un cisaillement Γ_3 dans le plan ac (qui est par ailleurs le plan polaire dans la symétrie Cm) qui conduit à une symétrie monoclinique Cm (Tableau 8). L'amplitude de ces deux modes est comparable, et du même ordre de grandeur de celle rapportée dans les ferroélectriques classiques [86] (Tableau 9). Les déplacements atomiques correspondants sont illustrés à la Figure 30c : on voit que Γ_1 se traduit en fait par une compression du tétraèdre AgS_4 (diminution des distances Ag-S₂), et par une légère augmentation de l'épaisseur de la couche $[\text{CrS}_2]_\infty$. Le mode Γ_3 se traduit quant à lui par un cisaillement des plans S₁ et S₂, qui casse la symétrie C_{3v} de l'octaèdre CrS_6 et entraîne une anisotropie des distances Cr-S. On verra plus loin qu'une conséquence de cette anisotropie est que les chemins d'échange Cr-S₁-Ag-S₂-Cr entre plans triangulaires ne sont plus équivalents dans la maille monoclinique. L'effet principal à souligner ici est que les déplacements atomiques importants qui sont observés peuvent être à l'origine de la ferroélectricité de AgCrS_2 en dessous de T_N ; on peut préciser par ailleurs que le dipôle électrique doit se trouver dans le plan ac de la maille monoclinique.

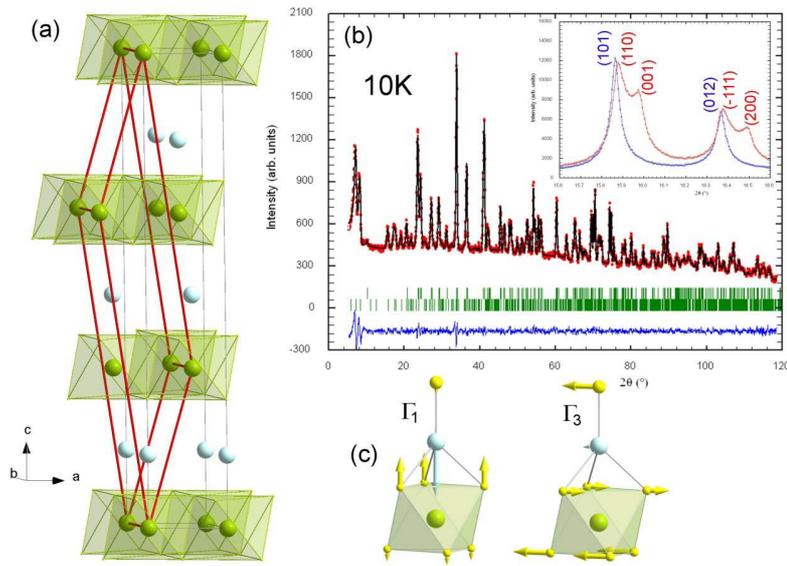


Figure 30 : (a) Relation entre les mailles rhomboédrique (en gris) et monoclinique (en rouge) de AgCrS_2 . (b) Affinement Rietveld du diffractogramme neutrons (3T2, LLB) à 10K. En insert, diffractogrammes synchrotron 300K (bleu) et 15K (rouge) soulignant l'éclatement des raies de Bragg dû à la distorsion structurale. (c) Représentation schématique des déplacements atomiques associés aux modes Γ_1 et Γ_3 (l'échelle des amplitudes n'est pas respectée).

Les pics de Bragg magnétiques qui apparaissent en dessous de T_N sur les diffractogrammes neutrons s'indexent aisément avec un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0\ 0\ \frac{1}{4})$ (Figure 31a). Les profils des raies magnétiques sont comparables à ceux des raies de Bragg cristallines, sans que soit observé l'élargissement lié au faible couplage entre couches $[\text{CrO}_2]_\infty$ de CuCrO_2 . Les couplages magnétiques dans AgCrS_2 semblent donc assez isotropes, et sans le caractère bidimensionnel qui particularise l'oxyde. La structure magnétique qui peut être proposée à partir de ces données correspond à un ordre magnétique colinéaire assez compliquée dans le plan triangulaire. Elle est formée de doubles chaînes ferromagnétiques (le moment est orienté suivant b_m , ce qui correspond à la distance Cr-Cr la plus longue, Figure 29f) antiparallèles (Figure 31b), que l'on désigne usuellement par le terme de « 4 sous-réseaux », noté $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. L'empilement des plans triangulaires magnétiques se fait de manière à ce que les moments soient antiparallèles dans le plan $(001)_m$ (l'indice m se réfère à la maille monoclinique Cm), comme représenté à la Figure 31c.

Tableau 8. Décomposition en termes de mode de déplacement de la transition structurale Cm de AgCrS_2 .

K vector	Irrep	Direction	Isotropy subgroup	Dimension	Amplitude (Å)
(0 0 0)	Γ_1	(a)	$R3m$ ($n^\circ 160$)	4	0.0252Å
(0 0 0)	Γ_3	(a, 0)	Cm ($n^\circ 8$)	4	0.0185Å

Tableau 9. Amplitude normalisée des déplacements atomiques correspondant aux modes Γ_1 et Γ_3 .

	Ag	Cr	S_1	S_2
Γ_1	-0.7708	0.1198	0.0267	0.6252
Γ_2	-0.0570	0.1330	-0.7366	0.6607

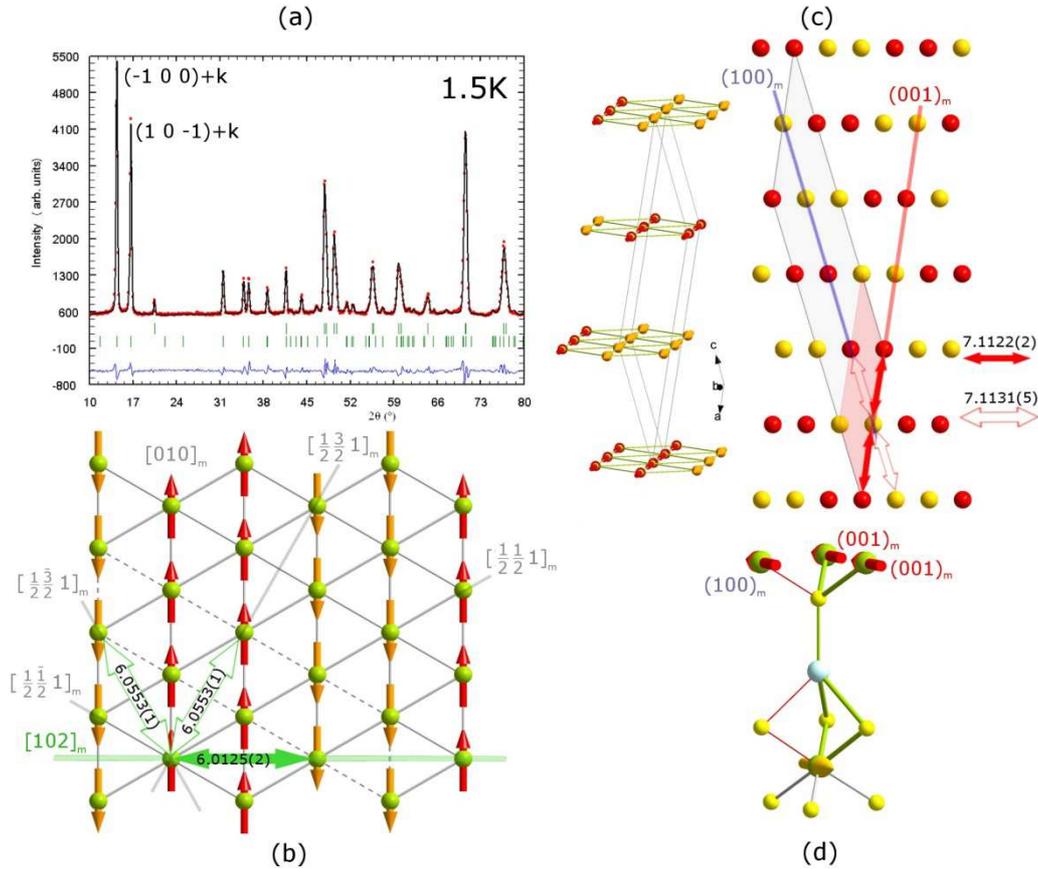


Figure 31 : (a) Affinement Rietveld du diffractogramme neutrons de AgCrS_2 à 1.5K (G4.1, LLB). L'indexation H+k des deux pics magnétiques les plus intenses est indiquée. (b) Arrangement du type $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ dans le plan triangulaire. (c) Dessin en perspective d'une partie de la maille magnétique et projection le long de b_m illustrant l'empilement des plans magnétiques. (d) Schéma des deux chemins d'échange Cr-S₁-Ag-S₂-Cr (en rouge et vert), dégénérés dans la structure rhomboédrique. Sur (b) et (c) les flèches traduisent la façon dont la distorsion structurale lève la dégénérescence des chemins d'échange (les distances sont en Å).

Dans le plan triangulaire, la distorsion du réseau conduit en dessous de T_N à une distance Cr-Cr parallèle à $[0\ 1\ 0]_m$ de 3.5042(10) Å et à deux distances Cr-Cr égales le long de $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1]_m$ et $[\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\ 1]_m$ (Figure 29f et Figure 31b). Le long de $[0\ 1\ 0]_m$ l'arrangement des spins est ferromagnétique ; les chemins d'échange le long de $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1]_m$ et $[\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\ 1]_m$ sont eux équivalents et les spins adoptent la configuration $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, qui laisse envisager un couplage antiferromagnétique partiellement frustré dans cette direction. Toujours dans le plan triangulaire, les couplages 2^e voisins sont également modifiés par la distorsion monoclinique : la distance Cr-Cr est de 6.0125(2) Å le long de $[1\ 0\ 2]_m$, et correspond à une configuration antiferromagnétique des spins (en vert Figure 23b). Les deux autres directions 2^e voisins restent quant à elles dégénérées, et là encore c'est l'ordre $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ qui est observé. Les chemins d'échange 2^e voisin sont en fait du type Cr-S₁-S₂-Cr, et la différence principale qu'entraîne l'abaissement de la symétrie joue en fait non sur les distances Cr-S mais sur les distances S₁-S₂ (Tableau 6). A un degré plus faible, la même analyse peut être effectuée en ce qui concerne les couplages inter-plans. Le mode de cisaillement Γ_3 conduit à un chemin d'échange entre atomes de chrome appartenant au plan $(0\ 0\ 1)_m$ (en rouge sur la Figure 31c et Figure 31d) plus court que celui entre atomes du plan $(1\ 0\ 0)_m$. En conséquence, la configuration des

spins des Cr^{+3} plus proche voisins du plan $(0\ 0\ 1)_m$ est antiferromagnétique mais du type $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ pour ceux du plan $(1\ 0\ 0)_m$. La distorsion monoclinique modifie seulement faiblement les distances et les angles médiateurs de l'échange magnétique, mais l'effet est suffisant pour favoriser un arrangement des spins antiferromagnétique dans une direction.

Les diffractogrammes neutrons mettent également en évidence, au dessus de T_N , un signal magnétique diffus vers $Q_0 \sim 0.6\ \text{\AA}^{-1}$, dont l'intensité augmente au fur et à mesure que l'on s'approche de la température de transition (insert de la Figure 32). Les premiers résultats de diffusion inélastique de neutrons révèlent que ce signal diffus correspond à des fluctuations quasi-statiques sur une gamme d'énergie de l'ordre de quelques meV, comme il l'est montré à la Figure 32 pour $E = 0.4\ \text{meV}$.

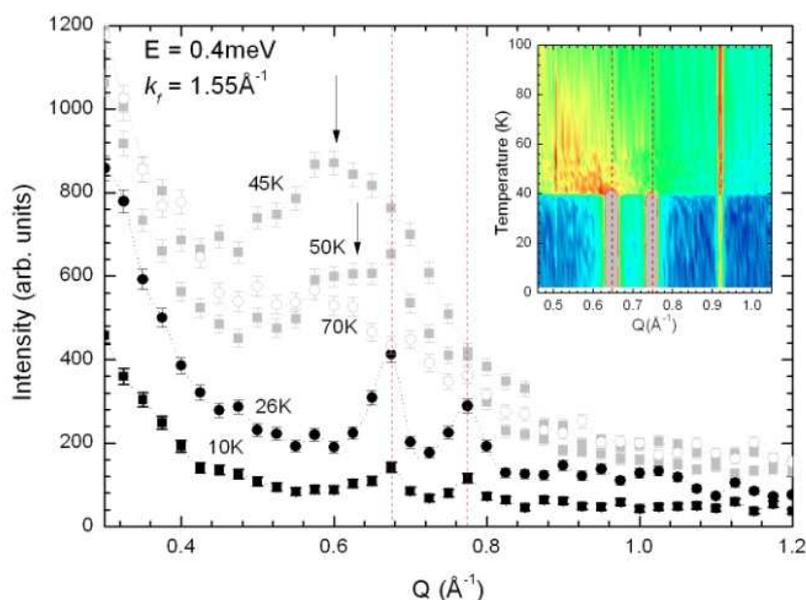


Figure 32 : Dépendance en température des profils de diffusion inélastique de neutrons (4F, LLB) à $E = 0.4\ \text{meV}$ dans AgCrS_2 . Insert : évolution en température des diffractogrammes (G4.1, LLB), soulignant le diffus magnétique vers $0.6\ \text{\AA}^{-1}$ juste au dessus de T_N . Les lignes de pointillés rouges précisent les positions en Q des pics de Bragg magnétiques.

De manière surprenante, la valeur de Q_0 à laquelle on observe ces fluctuations magnétiques ne coïncide pas avec la position des pics de Bragg magnétiques qui apparaissent en dessous de T_N (Figure 32 et insert). Pour mieux comprendre ce résultat, en supposant que le signal de diffusion inélastique résulte de corrélations entre spins proche voisins, on peut écrire en suivant Bertaut [87] :

$$I(Q) = F(Q)^2 \sum_{i,j} \langle S_i S_j \rangle \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}}$$

Avec $F(Q)$ le facteur de forme du chrome, S_i le spin du site i et r_{ij} la distance entre deux spins sur les sites i et j .

Pour $Q_0 \sim 0.6\ \text{\AA}^{-1}$, cette formule conduit à une distance $r_{ij} \sim 6-7\ \text{\AA}$: ce résultat montre clairement que les fluctuations magnétiques observées ne sont pas liées aux interactions entre atomes premiers voisins dans le plan triangulaire, car on aurait dans ce cas un maximum d'intensité magnétique vers $1.25\ \text{\AA}^{-1}$ ($r_{ij} = 3.5\ \text{\AA}$). Il semble donc que les corrélations

magnétiques les plus fortes au dessus de T_N soient liées aux interactions 2^{ième} voisin, voire même 3^{ième} voisin dans le plan ou hors plan. En dessous de T_N , le signal diffus magnétique disparaît et l'intensité magnétique est transférée dans les pics de Bragg magnétiques. Ceci se traduit par la disparition des corrélations dynamiques à Q_0 et par l'apparition d'un nouveau signal, probablement du type dispersion d'onde de spin, à la position en Q des raies magnétiques. Cette étude, encore très préliminaire, ne permet pas de savoir s'il existe un gap d'anisotropie magnétique sur la dispersion : à 10K un signal est toujours détecté à faible énergie de transfert ($E = 0.4$ meV), et il semble donc que le Cr^{3+} conserve son caractère Heisenberg, comme dans $CuCrO_2$. Un travail plus approfondi, qui permettra d'établir la carte des excitations magnétiques de $AgCrS_2$ en dessous et au dessus de T_N , est prévu prochainement.

La structure magnétique en 4 sous-réseaux de $AgCrS_2$ n'est pas conventionnelle sur un réseau magnétique triangulaire, on la rencontre rarement expérimentalement : la structure colinéaire de $CuFeO_2$ déjà mentionnée lors de la discussion sur $CuCrO_2$, dans lequel s'observe aussi un abaissement de symétrie ($R-3m$ vers $C2/m$) en est un exemple, mais l'arrangement des spins dans le plan n'est pas exactement le même ($\mathbf{k} = (0 \ 1/2 \ 1/2)$), le couplage suivant b_m étant antiferromagnétique, et non ferromagnétique. Cependant, dans $CuFeO_2$ aussi ce sont les chemins d'échange qui restent dégénérés après la distorsion structurale qui correspondent à la configuration $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. Les travaux théoriques sur ce type de structures sont quasi-inexistants ; pour l'instant, si l'on considère uniquement les chemins d'échange à l'intérieur du plan triangulaire, il semble que le seul moyen de stabiliser cette structure est de faire intervenir un couplage 3^e voisin, comme le montre le diagramme de phase magnétique de spins Ising sur un réseau triangulaire de Takagi [88]. Dans $AgCrS_2$, il semble indispensable de faire intervenir le couplage entre plans, en particulier si l'on considère que la distorsion structurale observée est révélatrice des interactions magnétiques prédominantes dans le composé, qui vont lever la dégénérescence des chemins d'échanges concernés : la configuration $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ serait observée dans ce cas dans les directions cristallines correspondant à des interactions magnétiques secondaires.

Si le couplage magnéto-élastique est donc bien à l'origine de la distorsion structurale observée, les interactions magnétiques pertinentes sont celles qui correspondent aux chemins d'échange non dégénérés, soit : ferromagnétique selon b_m , super-super-échange antiferromagnétique $Cr-S_1-S_2-Cr$ perpendiculairement à b_m (2^e voisin), et super-super-échange antiferromagnétique le long de a_m . Si l'on poursuit ce raisonnement, les résultats de diffusion inélastique soulignent l'importance des interactions 2^e voire 3^e voisin au dessus de T_N , comme précurseur à la distorsion structurale.

Nous avons mentionné dans la description de la structure $AgCrS_2$ que les distances Cr-Cr étaient beaucoup plus grandes que dans le cas des oxydes de structure voisine. L'arrangement ferromagnétique des spins est observé dans la direction correspondant à la distance Cr-Cr 1^{er} voisin la plus grande dans la structure, ce qui peut se comprendre grâce au modèle de Goodenough, basé sur la compétition entre échange direct entre cations et super

échange cation-anion-cation [89]. L'échange direct entre atomes de Cr situés au centre de deux octaèdres reliés par une arête fait intervenir des orbitales t_{2g} à moitié remplies, et donc favorise une interaction antiferromagnétique. En parallèle, le super-échange Cr-S-Cr à travers l'angle de 90° se fait lui par l'intermédiaire du recouvrement d'une orbitale t_{2g} à moitié remplie du premier cation, d'une orbitale p de l'anion, et d'une orbitale e_g vide du 2^e cation, ce qui favorise une interaction ferromagnétique. L'échange direct étant bien plus sensible à la distance Cr-Cr que le super échange, il semble raisonnable qu'à partir d'une distance seuil ce soit le super échange qui prédomine : dans ses travaux sur certains sulfures de chrome, Rosenberg [90] évalue ce seuil à une valeur de 3.6 Å environ, dans le cas de AgCrS_2 présenté ici, l'arrangement ferromagnétique est observé pour une distance Cr-Cr de 3.504(1) Å.

La structure magnétique colinéaire de AgCrS_2 exclut ce matériau de la catégorie des multiferroïques du type « spin-driven » à laquelle appartiennent CuCrO_2 ou AgCrO_2 . Il semble que ce soit par l'intermédiaire du couplage spin-réseau responsable de l'abaissement de la symétrie à la température d'ordre magnétique et de déplacements atomiques importants, que sont couplés les moments dipolaires et magnétiques. L'origine de la multiferroïcité dans ce matériau est donc très différente de celle de CuCrO_2 ou de AgCrO_2 , et l'on voit bien que la nature du ligand a un rôle primordial sur les interactions magnétiques, car elle va jouer sur les distances Cr-Cr et modifier l'équilibre entre les interactions en compétition. La famille des sulfures ouvre donc la porte à toute une série de nouveaux matériaux dont les comportements magnétiques semblent aussi riches que ceux des oxydes, et que nous continuerons à étudier.

B. Un réseau triangulaire anisotrope isocèle : la crédnerite CuMnO_2

F. Damay, M. Poienar, C. Martin, A. Maignan, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, and J.P. Doumerc, *Phys. Rev. B* **80**, 094410 (2009)
C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay, O. Adamopoulos, A. Daoud-Aladine, A. Lappas, J.M. Perez-Mato, L.C. Chapon, and C. Martin, *Phys. Rev. B* **82**, 094404 (2010)
M. Poienar, A. Maignan, A. Lappas, L. Chapon, C. Martin, A. Daoud-Aladine, M. Hervieu, G. André, F. Damay, C. Vecchini, and I. Margiolaki, *Chem. Mater.* **23**, 85 (2011)

La crednerite CuMnO_2 possède à température ambiante une structure monoclinique $C2/m$ dérivée de la structure delafossite (Figure 33), avec $a \sim 5.58\text{\AA}$, $b \sim 2.88\text{\AA}$, $c \sim 5.87\text{\AA}$, et $\beta \sim 104^\circ$, qui a été décrite par Kondrashev dès 1959 [91]. Les ions Cu^+ et Mn^{3+} occupent respectivement les positions $2d (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et $2a (0 0 0)$, et l'oxygène la position $4i (x 0 y)$ ($x \sim 0.41(6)$ et $y \sim 0.14(3)$). Comme dans la structure delafossite, les couches compactes d'octaèdres (ici MnO_6) joints par les arêtes sont séparées par des plans cuivre, via la liaison linéaire O-Cu-O (Figure 33(a)). Cependant, l'octaèdre MnO_6 n'est pas régulier comme dans la delafossite car l'effet Jahn-Teller du Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) qui lève la dégénérescence des orbitales e_g conduit à une distorsion de l'octaèdre : dans le cas de CuMnO_2 , l'octaèdre MnO_6 est fortement allongé dans la direction des orbitales d_{x^2} (Figure 33(b)). Les distances Mn-O équatoriales et apicales ne sont donc plus égales et le réseau des ions magnétiques n'est pas triangulaire parfait comme dans la delafossite mais anisotrope, avec deux échanges premier voisins à considérer, J_1 et J_2 , comme il l'est illustré à la Figure 33(b) ($J_2/J_1 > 1$).

En 1994, Doumerc *et al.* publie une étude détaillée [92] de la crednerite et de ses propriétés magnétiques, dans laquelle ils observent une transition vers un état antiferromagnétique ordonné vers 64K, suivie d'une deuxième transition vers 42K. Deux modèles sont proposés par Doumerc *et al.* pour comprendre les résultats expérimentaux : un modèle de chaînes faiblement couplées ($J_2 \gg J_1$) et un modèle du type réseau triangulaire bidimensionnel ($J_2 \sim J_1$). La structure magnétique de CuMnO_2 n'étant pas connue, ces modèles sont restés hypothétiques, jusqu'à ce que nous nous intéressions à ce composé, dans le cadre de notre recherche de nouveaux matériaux multiferroïques à topologie frustrée. Pour ce travail, dont une partie a été présentée dans la thèse de Maria Poienar, les échantillons de CuMnO_2 ont été synthétisés sous forme polycristalline ; les caractérisations en transport, susceptibilité et chaleur spécifique ont été effectuées au CRISMAT (cf. [93], [94]).

L'affinement des données de diffraction de neutrons haute-résolution obtenues à 300K (Tableau 10) confirme les résultats de Kondrashev [91] et ceux d'une étude sur monocristaux [95] : l'échantillon cristallise avec une structure $C2/m$, les paramètres de maille à 300K sont $a = 5.5945(2)\text{\AA}$, $b = 2.8847(1)\text{\AA}$, $c = 5.8935(2)\text{\AA}$, et $\beta = 103.97^\circ$.

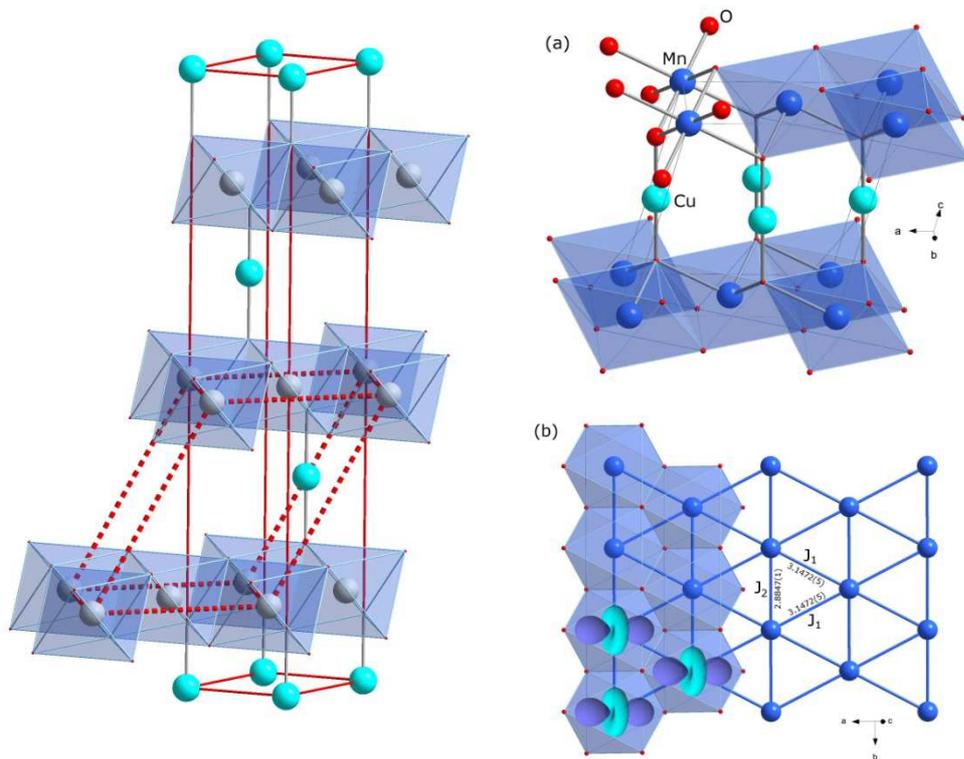


Figure 33 : A gauche : relation entre la structure delafossite rhomboédrique et la structure monoclinique de CuMnO_2 . A droite : vue en perspective de la structure monoclinique de CuMnO_2 (a) et projection dans le plan (a, b) de cette structure, mettant en évidence le plan triangulaire anisotrope des ions Mn^{3+} . Les couplages magnétiques premiers voisins J_1 et J_2 sont indiqués, à côté des distances Mn-Mn correspondantes (d'après l'affinement des données de diffraction neutrons à 300K).

L'affinement ne permet pas de mettre en évidence de problèmes de stœchiométrie, les facteurs de déplacements isotropes gardent des valeurs moyennes, comprises entre $10.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ pour le cuivre et $4.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ pour le manganèse dans sa couche compacte. L'ellipsoïde de déplacement du cuivre est comme pour CuCrO_2 très aplati suivant l'axe c . Il faut noter ici aussi que l'affinement met en évidence un faible élargissement des raies de Bragg par rapport à la résolution expérimentale, élargissement qui dépend de l'indexation des raies. Pour prendre en compte cet effet, nous avons inclus dans l'affinement des paramètres de micro-contraintes anisotropes. Ce formalisme consiste à considérer qu'une contrainte microstructurale est équivalente à une distribution des paramètres de maille ; la composante Gaussienne de la largeur du pic de Bragg est alors modélisée par une fonction dépendante des indices hkl [96]. Bien que l'effet des micro-contraintes reste faible (Tableau 11), les facteurs d'accord obtenus de cette manière sont clairement meilleurs. Ils laissent entrevoir un résultat qui sera discuté plus avant dans ce qui suit : celui de l'existence d'une solution solide du type $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ dans l'échantillon, comme suggéré par les travaux de Trari *et al.* [97].

Les résultats de l'affinement montrent également que l'environnement octaédrique de l'ion Mn^{3+} est très déformé. La distance Mn-O_\perp apicale est de l'ordre de $2.666(4) \text{ \AA}$, et entraîne un ordre orbitalaire des $d_{x^2-y^2}$ dans le plan (a, c) (Figure 33(b)). Les $d_{x^2-y^2}$ sont perpendiculaires aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ vides, qui sont dirigées vers les quatre oxygènes équatoriaux à une distance Mn-

$O_{//} = 1.9305(4) \text{ \AA}$. Le réseau triangulaire anisotrope des Mn^{3+} est donc formé par une distance Mn-Mn courte ($2.8847(1) \text{ \AA}$, correspondant à J_2) et deux distances Mn-Mn longues de $3.1472(5) \text{ \AA}$ (J_1).

Tableau 10. Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme neutrons haute-résolution (3T2, LLB) de $CuMnO_2$ enregistré à 300K.

Paramètres structuraux		Distances et angles	
Groupe d'espace	$C2/m$ (n° 12)	Mn- $O_{//}$	1.9305(4) (x 4)
Paramètres de maille		Mn- O_{\perp}	2.2666(4) (x 2)
a (Å)	5.5945(2)	Mn-Mn	2.8847(1) (x 1)
b (Å)	2.8847(1)		3.1472(5) (x 2)
c (Å)	5.8935(2)	Cu-O	1.8377(3) (x 2)
β (°)	103.97(2)	Couche $[MnO_2]_{\infty}$	2.0458(3)
Volume de maille (Å ³)	92.3(1)		
Positions atomiques		Mn-O-Mn	96.68(7)
O (4i) x	0.4070(6)		96.83(6)
y	0	$O_{//}$ -Mn- $O_{//}$	96.68(7)
z	0.1789(5)		83.31(6)
Facteurs d'accord		O_{\perp} -Mn- $O_{//}$	96.83(6)
R_{Bragg} (%)	0.88		83.17(6)
χ^2	1.98		

Tableau 11. Paramètres de micro-contraintes utilisés dans l'affinement de $CuMnO_2$ à 300K et 10K.

	S_{220}	S_{202}	S_{022}	S_{121}	S_{301}
300K	0.36(10)	0.84(05)	0.72(11)	0.75(15)	0.53(04)
10K	2.4(7)	4.9(3)	7.0(8)	8.0(13)	2.3(2)

Comme pour $CuCrO_2$, la configuration en couches compactes fait que les chemins d'échange à considérer sont du type échange direct entre manganèses, par l'intermédiaire du recouvrement, le long de la distance Mn-Mn la plus courte, des t_{2g} à moitié remplies. D'après les règles de Goodenough [75], cette configuration devrait correspondre à une interaction antiferromagnétique forte. La distance inter-plans $(Mn-Mn)_{inter}$ est de $5.8935(2) \text{ \AA}$, ce qui peut laisser présager de nouveau des effets de basse dimensionnalité.

L'évolution des diffractogrammes neutrons entre 300K et 1.5K montre que les premières raies de Bragg antiferromagnétiques apparaissent vers 65K, en accord avec les mesures de susceptibilité de Doumerc *et al.* Simultanément, une distorsion structurale est observée, qui se traduit par l'éclatement de plusieurs familles de raies en dessous de T_N , et qui correspond à un abaissement de symétrie du groupe d'espace monoclinique $C2/m$ vers un groupe d'espace triclinique $P-1$ (Figure 34). La relation entre les deux structures (illustrée Figure 16(c)) correspond à $a_t = \frac{1}{2}(a_m - b_m)$, $b_t = \frac{1}{2}(a_m + b_m)$ et $c_t = c_m$. L'évolution des paramètres de maille extraits des affinements des diffractogrammes neutrons est présentée Figure 16. L'abaissement de la symétrie conduit à l'éclatement des paramètres du plan triangulaire a_t et b_t , ainsi que α et β . A l'inverse le paramètre c_t évolue de manière continue, et augmente légèrement en dessous de 200K, sans changement particulier à la température de mise en

ordre magnétique. Les résultats de l'affinement du diffractogramme neutron haute résolution enregistré à 10K (Figure 34(b)) sont précisés dans le Tableau 12.

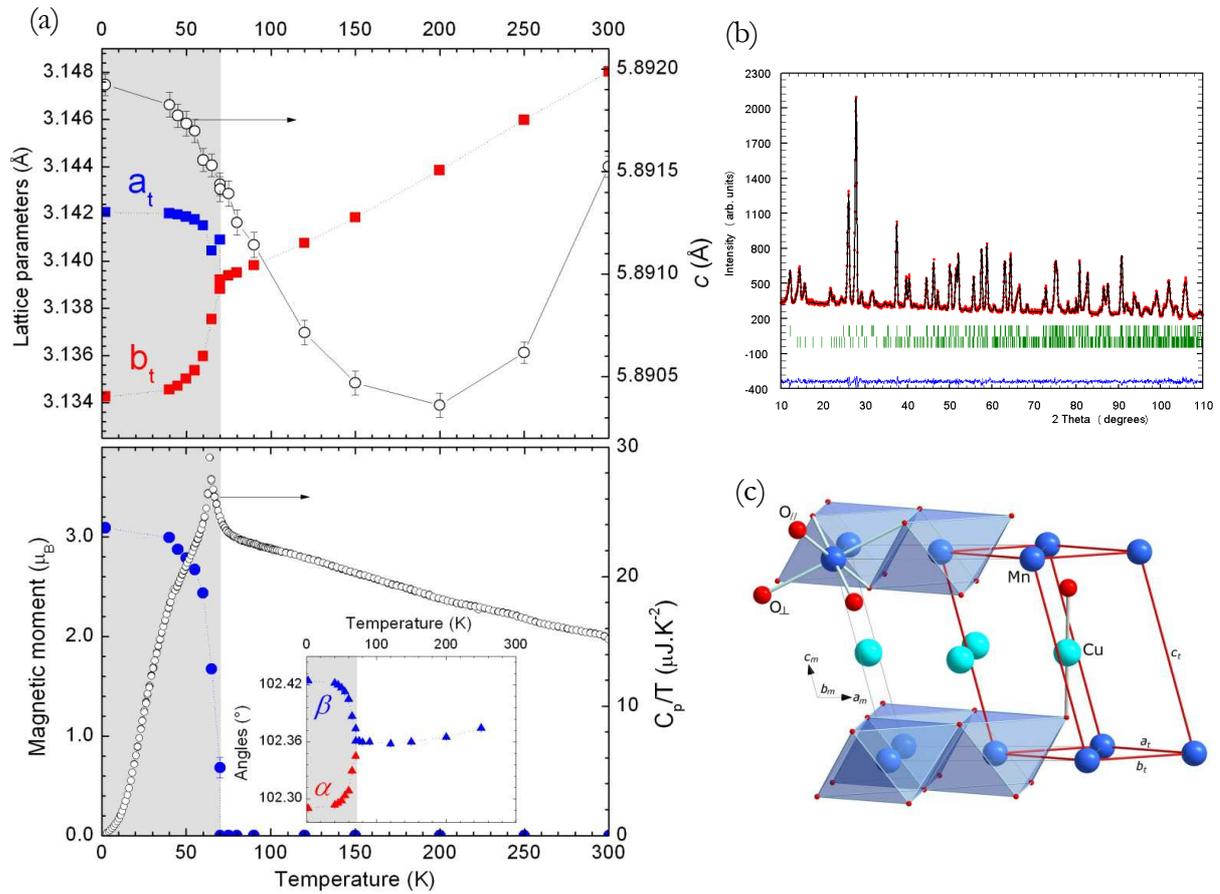


Figure 34 : (a) Evolution des paramètres de maille, du moment magnétique porté par Mn^{3+} et de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le composé $CuMnO_2$ (d'après des diffractogrammes enregistrés sur HRPD, ISIS). (b) Affinement Rietveld du diffractogramme neutron à 10K de $CuMnO_2$ (3T2, LLB). (c) Relation entre les mailles monoclinique C2/m et triclinique P-1.

Du fait de la distorsion monoclinique, le plan triangulaire est fortement déformé en dessous de T_N . Selon $[1 -1 0]$, la distance Mn-Mn la plus courte se contracte fortement (de l'ordre de 0.17%). Les deux distances Mn-Mn qui étaient égales dans la structure monoclinique se contractent également mais avec des amplitudes différentes : $\Delta_{Mn-Mn} \sim 0.37\%$ selon b_t et $\Delta_{Mn-Mn} \sim 0.09\%$ selon a_t (Figure 34a). De ce fait, la dégénérescence des interactions d'échange J_1 est levée, ce qui sera discuté plus avant lors de l'étude de la structure magnétique. Notons également que la déformation de la structure à basse température entraîne des contraintes microstructurales nettement plus importantes qu'à 300K (Tableau 11), se traduisant par un élargissement substantiel des raies de Bragg.

Vers 80K, on observe un diffus magnétique important sur les diffractogrammes neutrons, qui diminue en dessous de la température de mise en ordre mais reste visible jusqu'à 1.5K. L'origine de ce diffus sera discutée plus en détail au dernier paragraphe de ce chapitre. En dessous de T_N , les raies de Bragg magnétiques peuvent être indexées par le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (Figure 35). Les raies magnétiques ne sont ni asymétriques ni

élargies, et n'indiquent donc pas de caractère de basse dimensionnalité dans la structure magnétique ordonnée. La configuration de spins correspondante est assez simple (Figure 36) : elle peut être décrite comme des chaînes antiferromagnétiques le long de la direction $[1 - 1 0]$.

Tableau 12. Résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme neutrons haute-résolution (3T2, LLB) de CuMnO_2 enregistré à 10K. Les ions Cu et Mn occupent respectivement les positions $1b (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et $1a (0 0 0)$.

Paramètres structuraux		Distances et angles	
Groupe d'espace	$P-1 (n^{\circ} 2)$	Mn-O _{//}	1.9352(19) (x 2)
Paramètres de maille			1.9225(19) (x 2)
a (Å)	3.1443(5)	Mn-O _⊥	2.2562(11) (x 2)
b (Å)	3.1360(5)	Mn-Mn	2.8799(4) (x 1)
c (Å)	5.8925(9)		3.1442(4) (x 1)
α (°)	102.32(15)		3.1357(4) (x 1)
β (°)	102.46(15)	Cu-O	1.8395(12) (x 2)
γ (°)	54.59(9)	Couche $[\text{MnO}_2]_{\infty}$	2.0413(11)
Volume de maille (Å ³)	45.95(2)		
Positions atomiques		Mn-O-Mn	96.58(10)
O (2i) x	0.40734(6)		96.92(5)
y	0.40478(5)	O _{//} -Mn-O _{//}	96.58(7)
z	0.17835(5)		83.42(7)
Facteurs d'accord		O _⊥ -Mn-O _{//}	96.92(5)
R _{Bragg} (%)	2.52		83.08(5)
χ^2	1.44		

D'une chaîne à l'autre l'arrangement est parallèle suivant a_i (ferromagnétique) et antiparallèle suivant b_i (antiferromagnétique). L'arrangement des spins d'un plan triangulaire à l'autre est antiferromagnétique.

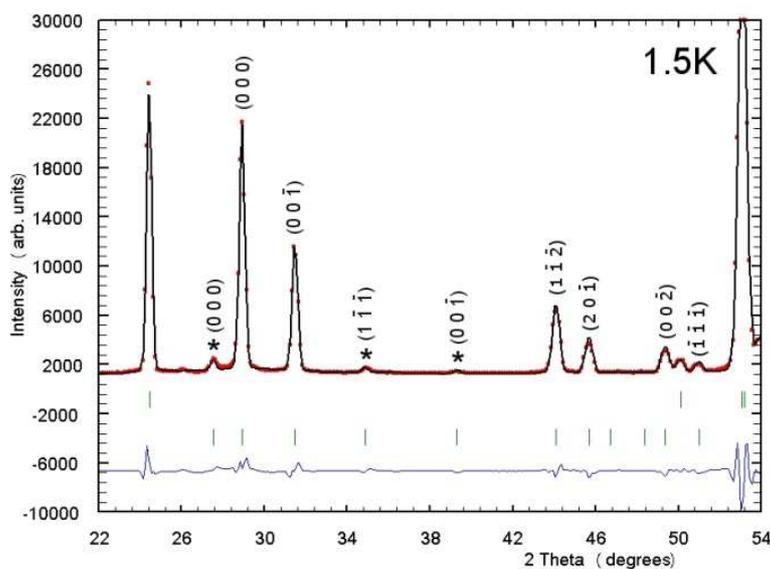


Figure 35 : Agrandissement de la partie bas angles de l'affinement du diffractogramme neutrons (G4.1, LLB) de CuMnO_2 à 1.5K. L'indexation H des pics magnétiques $H+k$ est précisée, le symbole * distingue la famille $H+k_2$.

Les composantes du moment magnétique sont à 1.5K $2.96\mu_B$ selon $[-1\ 1\ 0]$ et $1.76(6)\ \mu_B$ selon $[0\ 0\ 1]$, soit $3.05\ \mu_B$ par Mn^{3+} (le moment à saturation théorique est de $4\mu_B$ par Mn^{3+}). Les moments sont parallèles à la direction des d_{3z^2} , que l'on peut considérer comme la direction d'anisotropie magnétique axiale pour un Mn^{3+} en environnement octaédrique.

Comme on l'a vu en introduction, les phénomènes de frustration dans les systèmes de basse dimensionnalité intéressent beaucoup les théoriciens de la physique de la matière condensée. Le réseau carré (J_1, J_2) a été particulièrement étudié dans le cadre de la compréhension des propriétés des oxydes de cuivre supraconducteurs [98] : il a été montré par exemple que l'introduction d'interactions en compétition sur un tel réseau pouvait conduire à une transition du type Peierls d'une symétrie quadratique à une symétrie orthorhombique sous l'influence d'un couplage spin-phonons. Pour $J_2/J_1 > 0.5$, un faible couplage au réseau suffit à stabiliser une structure antiferromagnétique colinéaire, les longueurs des liaisons dépendant du type de couplage (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dans lequel elles sont impliquées [99], [100]. Il y a peu d'exemples expérimentaux de ce scénario dans les réseaux carrés [101], mais $CuMnO_2$ en offre ici une belle illustration (Figure 37), sur un réseau qui est topologiquement équivalent au réseau carré (J_1, J_2) . A la température d'ordre magnétique, la distorsion structurale observée met en évidence le rôle du couplage magnéto-élastique dans ce composé, comme dans $AgCrS_2$. La contraction anisotrope des différentes distances Mn-Mn permet en effet de lever la frustration de l'interaction antiferromagnétique premier-voisin dans le plan J_1 et à l'ordre antiferromagnétique colinéaire de s'établir.

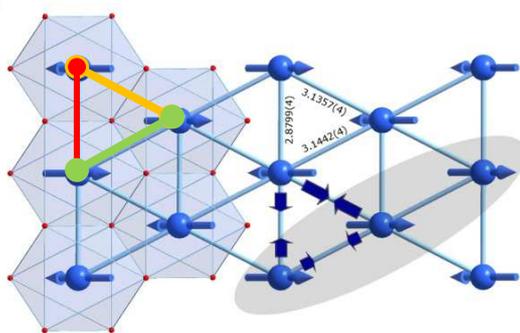


Figure 36 : Structure magnétique de $CuMnO_2$ ($\mathbf{k} = (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$). Les différentes distances Mn-Mn sont colorées comme à la Figure 26, et une chaîne ferromagnétique est matérialisée en gris clair. Les différents degrés de contraction des distances Mn-Mn (par rapport aux valeurs à 300K) sont symbolisés par les flèches.

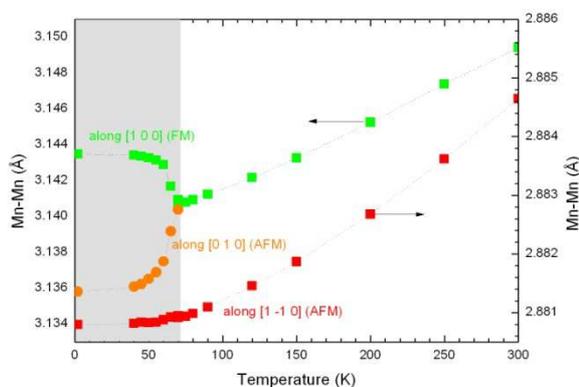


Figure 37 : Evolution avec la température des différentes distances Mn-Mn dans le plan triangulaire de $CuMnO_2$. La configuration des spins dans la direction correspondante est indiquée entre parenthèses.

La différence de comportement entre $CuCrO_2$ et $AgCrS_2$ a été expliquée par la nature de l'anion intervenant dans l'échange, qui modifie le signe des interactions Cr-Cr ; ici, la différence entre $CuMnO_2$ et $CuCrO_2$ peut probablement s'expliquer du fait de l'anisotropie magnétique axiale imposée par l'effet Jahn-Teller, et qui empêche l'ordre à 120° conventionnel pour un spin Heisenberg. $CuMnO_2$ n'est pas ferroélectrique à basse

température, et cela eut été étonnant : sa structure cristalline en dessous de T_N , de symétrie $P-1$, n'est pas polaire, et sa structure magnétique colinéaire l'empêche de faire partie des ferroélectriques du type « spin-driven ».

Il faut noter ici qu'une deuxième famille de raies magnétiques, d'intensité beaucoup plus faible, est en fait visible sur le diffractogramme de la [Figure 35](#) (symboles *) : elle correspond au vecteur de propagation $\mathbf{k}_2 = (0 \ 1/2 \ 0)$ et résulte de la substitution partielle du cuivre sur le site manganèse, en accord avec l'existence de la solution solide $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ mentionnée plus haut. En effet, une étude similaire à celle de CuMnO_2 entreprise sur le composé $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$ a révélé un comportement très proche du composé non dopé, en particulier au niveau du couplage magnéto-élastique à T_N , mais une structure magnétique caractérisée par un vecteur de propagation différent, $\mathbf{k}_2 = (0 \ 1/2 \ 0)$. Plus précisément, l'arrangement des spins dans le plan triangulaire du composé substitué est le même que pour CuMnO_2 , mais contrairement à ce dernier, le couplage entre plans est *ferromagnétique*. Ce résultat assez surprenant n'a pas d'explication concrète à ce jour. Le couplage entre plans fait en effet intervenir un chemin d'échange complexe, du type Mn-O-Cu-O-Mn. De plus l'effet de la substitution n'est pas clair : forme t-on du Mn^{4+} dans le composé, ou bien le composé est-il faiblement sous-stœchiométrique en oxygène ? Les faibles valeurs de dopages possibles font qu'il est difficile de répondre à ces questions, et d'en déduire le paramètre pertinent qui contrôle le signe du couplage inter-plans. Il suggère cependant que le couplage inter-plans est à la limite d'une instabilité qu'un faible taux de dopage suffit à révéler. On peut donc penser que ce terme est assez faible comparé aux couplages dans le plan triangulaire, bien qu'il n'y ait pas d'indications claires d'effets de basse-dimensionnalité dans CuMnO_2 .

C. Un réseau triangulaire déformé : α -CaCr₂O₄

L.C. Chapon, P. Manuel, F. Damay, P. Toledano, V. Hardy, and C. Martin, *Phys. Rev. B* **83**, 024409 (2011)

Un autre oxyde de chrome présente un empilement de plans triangulaires proche de celui rencontré dans CuCrO₂, la forme α de CaCr₂O₄ (Figure 38). Avant notre étude, en collaboration avec le CRISMAT et Laurent Chapon à ISIS (UK), seule la structure à température ambiante de ce composé avait été rapportée dans la littérature [102].

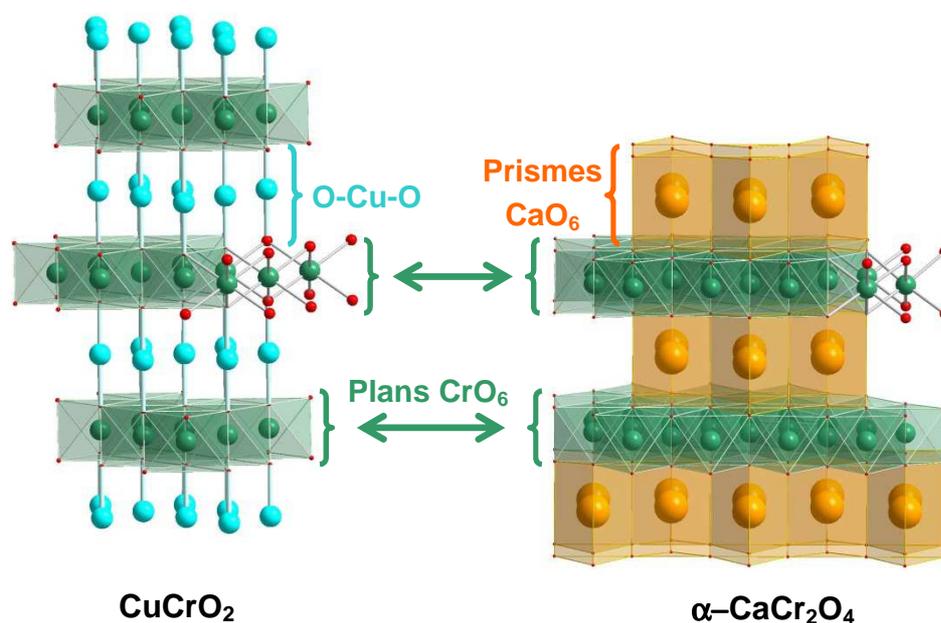


Figure 38 : Comparaison des structures de CuCrO₂ (axe vertical parallèle à c) et α -CaCr₂O₄ (axe vertical parallèle à a), mettant en évidence l'empilement de plans compacts [CrO₂]_∞, en vert.

Cet oxyde, dont la symétrie orthorhombique est décrite par le groupe d'espace $Pmmn$ ($a = 11.0468(4)$ Å, $b = 5.8244(3)$ Å, $c = 5.0563(2)$ Å à 290K), possède comme CuCrO₂ des couches compactes d'octaèdres CrO₆ légèrement déformés (parallèles au plan bc), mais séparées dans ce cas par des prismes trigonaux CaO₆. Ces prismes trigonaux forment des chaînes [SrO₄]_∞ parallèles à la direction $[0\ 1\ 0]$ et séparées les unes des autres par des tunnels zig-zag. Il ya deux sites Cr inéquivalents de même multiplicité, Cr(1) sur le site de Wyckoff $4c(0\ 0\ 0)$ et Cr(2) sur le site $4f(x, 0.25, z)$ ($x =$ et $z =$ à 290K). Le réseau triangulaire des ions Cr³⁺ est donc faiblement distordu, avec des distances Cr-Cr comprises entre ~ 2.87 Å et ~ 2.97 Å, et légèrement ondulé (Figure 39). La distance Cr-Cr inter-plans est de d'ordre de 5.35 Å, c'est à dire beaucoup plus courte que dans le cas de la delafossite CuCrO₂ (5.95 Å), dans lequel l'anisotropie des couplages magnétique est nettement marquée, comme on l'a vu

précédemment. Au vu de cette structure on peut penser que les couplages inter-plans seront plus importants que dans la delafossite, ce qui permettra d'éviter les problèmes de désordre magnétique rencontrés dans CuCrO_2 . L'inconvénient ici est que du fait de la distorsion naturelle du réseau triangulaire, ce dernier n'est pas frustré : il est donc possible que l'ordre magnétique soit très différent de la configuration à 120° classique.

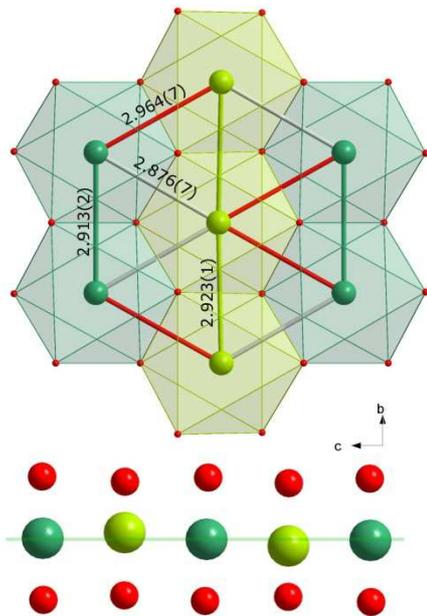


Figure 39 : Projection suivant $[1\ 0\ 0]$ du réseau triangulaire déformé de $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ (les distances (en Å) sont celles déduites de l'affinement à 250K des données neutrons (WISH, ISIS)) et coupe du plan bc montrant l'ondulation du plan triangulaire des chromes (en vert).

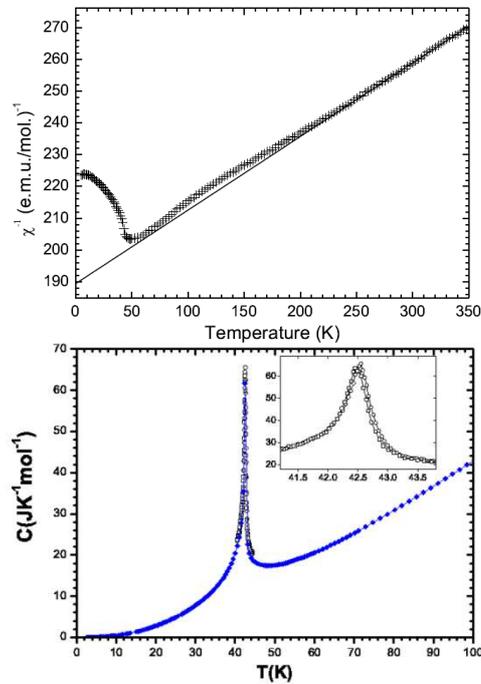


Figure 40 : Evolution en température de l'inverse de la susceptibilité sous 0.3T (la droite correspond à un fit avec une loi de Curie-Weiss) et de la chaleur spécifique de $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ (insert : hystérèse entre montée et descente en température).

Les mesures de susceptibilité effectuées sur $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ indiquent des corrélations antiferromagnétiques prédominantes, avec une température de Curie-Weiss de l'ordre de -893K ; le moment paramagnétique du Cr^{3+} extrait du fit de Curie-Weiss dans le régime paramagnétique ($T > 250\text{K}$) est de l'ordre de la valeur attendue pour un spin $3/2$ ($3.87\ \mu_B$). La chute de la susceptibilité à $T_N = 43\text{K}$ est caractéristique de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique longue portée, clairement observé également sur les mesures de chaleur spécifique (Figure 40).

L'évolution des diffractogrammes neutrons avec la température ne montre pas de transition structurale impliquant une modification de la symétrie.

En dessous de T_N , l'apparition de nouveaux pics de Bragg sur les diffractogrammes neutrons confirme une mise en ordre antiferromagnétique, tridimensionnelle (Figure 41). Pour déterminer la périodicité de cette structure, une procédure automatique d'indexation [68] a été employée dans un premier temps, mais sans succès, probablement du fait de la symétrie pseudo-trigonale du système.

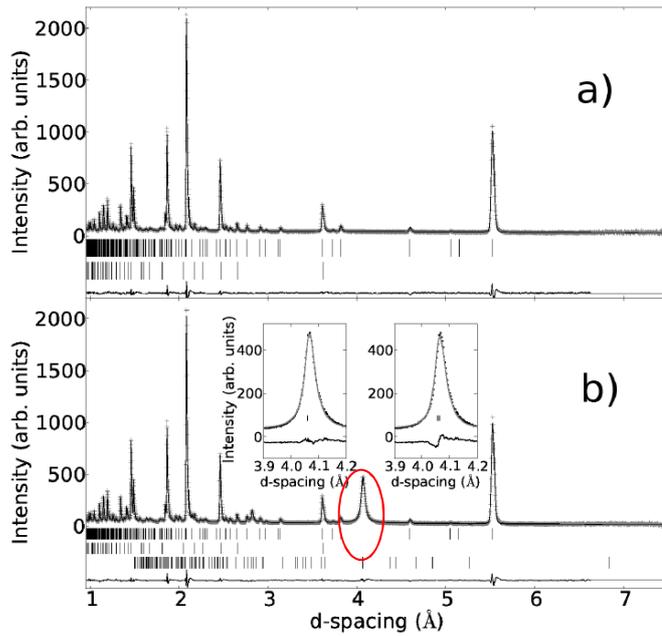


Figure 41 : Affinements Rietveld de diffractogrammes neutrons (WISH, ISIS) enregistrés dans la phase paramagnétique à 70K (a) et dans la phase ordonnée à 1.5K (b). Les positions de Bragg sont indiquées par des traits verticaux, les deux premières rangées correspondent à la structure cristalline de α - CaCr_2O_4 et à une impureté de Cr_2O_3 , la troisième rangée dans (b) correspond aux positions des pics de Bragg magnétiques.

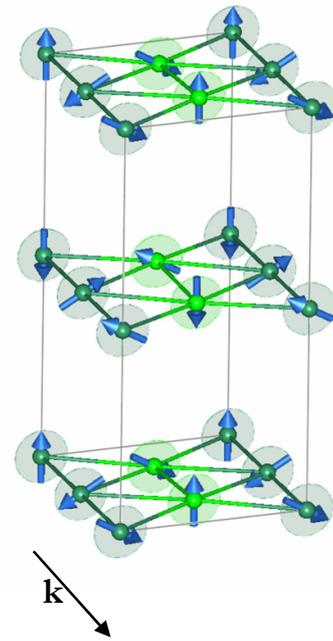


Figure 42 : Illustration de la structure magnétique hélicoïdale de α - CaCr_2O_4 à 1.5K. La direction du vecteur $\mathbf{k} = (0 \ k_y \ 0)$ est indiquée.

En explorant l'espace des \mathbf{k} autour de la valeur attendue pour une structure à 120° sur un réseau triangulaire isotrope, c'est à dire $\mathbf{k} = (0 \ 1/3 \ 0)$ dans le cas d'une maille orthorhombique, nous avons pu indexer les pics magnétiques avec le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0 \ 0.331, 0)$ (k_8 dans la notation de Kovalev [71]). L'incommensurabilité du vecteur \mathbf{k} est faible, mais semble réelle : comme il l'est montré à l'insert de la Figure 41, en particulier sur la différence observé-calculé, lorsque la valeur de \mathbf{k} est bloquée à $(0 \ 1/3 \ 0)$, l'affinement est moins bon que dans le cas d'un vecteur \mathbf{k} incommensurable. La valeur de l'incommensurabilité varie légèrement avec la température.

Le profil des pics magnétiques sur la Figure 41 (ellipse rouge) est assez particulier : il est en effet presque purement Lorentzien, et leur largeur est très supérieure à la résolution expérimentale. La largeur à mi-hauteur indique une longueur de corrélation de l'ordre de 125 Å ; pour reproduire correctement le profil des pics magnétiques, un modèle phénoménologique de l'élargissement observé basé sur un développement en harmoniques sphériques, en accord avec la classe de Laue mmm , a été utilisé lors de l'affinement Rietveld [68]. Cette valeur est plus faible que dans le cas de CuCrO_2 mais la différence de profil des pics magnétiques entre les deux composés indique clairement que le désordre est de nature différente. Un profil Lorentzien tel qu'on l'observe dans α - CaCr_2O_4 peut être lié à une distribution très large de la taille des domaines magnétiques, avec en particulier des domaines de très petites tailles responsables de l'élargissement de la base des pics.

L'analyse de symétrie correspondant au groupe d'espace $Pmmm$ et au vecteur de propagation $(0\ 0.331\ 0)$ montre que la représentation magnétique pour chaque site Cr se décompose en quatre représentations irréductibles, identifiées dans les Tables de Kovalev [71] de τ_1 à τ_4 . La seule structure magnétique compatible avec les données expérimentales se construit à partir du vecteur de base $(1\ 0\ 0)$ appartenant à la représentation τ_1 et du vecteur de base $(0\ 0\ 1)$ appartenant à τ_2 . Dans cette symétrie, il n'est pas possible de faire la distinction entre une onde de densité de spins dont les moments seraient dans le plan ac , et une hélicoïde dont l'enveloppe serait dans le plan ac . Cependant, à 1.5K, l'amplitude des modes magnétiques le long des axes a et c est de $2.4\ \mu_B$: si l'on applique le même raisonnement que pour la structure magnétique de CuCrO_2 , si ces modes étaient en phase comme dans une onde de densité de spins, cela correspondrait à un moment sur le Cr^{3+} de plus de $3\ \mu_B$, la valeur maximale attendue dans le cas d'un moment complètement ordonné sur le chrome. L'hélicoïde apparaît donc comme la solution la plus plausible. Les premiers affinements ne mettent pas en évidence une différence importante des moments portés par les deux sites chrome, et dans le modèle magnétique final que nous proposons ils sont contraints à la même valeur, bien que cela ne soit pas imposé par la symétrie. Ce modèle est illustré à la [Figure 42](#) : on retrouve la configuration à presque 120° aux sommets de chaque triangle, formant deux spirales se propageant le long de l'axe b de la maille, ces deux spirales ayant la même chiralité. L'agencement des spins entre couches CrO_2 , par l'intermédiaire d'une interaction du type super-super échange Cr-O-Ca-O-Cr, est antiferromagnétique. La similitude de cette structure avec celle de CuCrO_2 saute aux yeux : on retrouve en effet une structure incommensurable du type 120° avec une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan des couches chrome.

Bien que leurs structures magnétiques soient semblables, $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ne présente pas de polarisation en dessous de T_N , contrairement à CuCrO_2 . Le groupe ponctuel de symétrie magnétique de $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ est $2221'$ [103] : ce groupe, bien que non centrosymétrique, n'est pas polaire, et donc interdit une polarisation spontanée à la transition d'ordre magnétique. Cependant l'effet magnétoélectrique quadratique (linéaire en champ électrique E , quadratique en champ magnétique B) est autorisé par symétrie : ceci suggère que l'application d'un faible champ magnétique (si l'on considère que la symétrie cristalline reste la même qu'en champ nul) peut induire une polarisation électrique dont l'amplitude sera proportionnelle au carré du champ magnétique appliqué.

Nous allons poursuivre ce travail par l'étude des composés isostructuraux SrCr_2O_4 et BaCr_2O_4 . La distance inter-plans est $\sim 5.65\ \text{\AA}$ dans SrCr_2O_4 [102] et $\sim 6.1\ \text{\AA}$ dans BaCr_2O_4 [104], ce qui va permettre d'évaluer l'influence du couplage magnétique inter-plans sur la structure magnétique de ces composés. Dans le cas de BaCr_2O_4 en particulier, la distance inter-plans est supérieure à celle rencontrée dans CuCrO_2 ($5.8\ \text{\AA}$) et il sera intéressant de voir si le même type de désordre d'empilement magnétique est observé –sachant que dans ce

structure, contrairement à la delafossite dans lesquels l'empilement des plans triangulaires est du type AABBC, la configuration suivant a est AABB.

D. Au delà du réseau triangulaire : β -CaCr₂O₄

F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. André, K. Knight, S.R. Giblin, and L.C. Chapon, *Phys. Rev. B* 81, 214405 (2010)

F. Damay, C. Martin, A. Maignan, L.C. Chapon, C. Stock, and S. Petit, *soumis à Phys. Rev. Lett.* (2011)

β -CaCr₂O₄ présente une topologie à base de triangle originale, et quoique ne faisant pas partie des structures triangulaires en couches, et de ce fait présentant des propriétés physiques très différentes de celles abordées jusqu'à présent, ce composé mérite que l'on s'y arrête, du fait de la complexité de sa structure magnétique et de la dynamique de spins associée. Les échantillons ont été synthétisés et caractérisés au CRISMAT, l'analyse des données a été effectuée en collaboration avec le CRISMAT et ISIS.

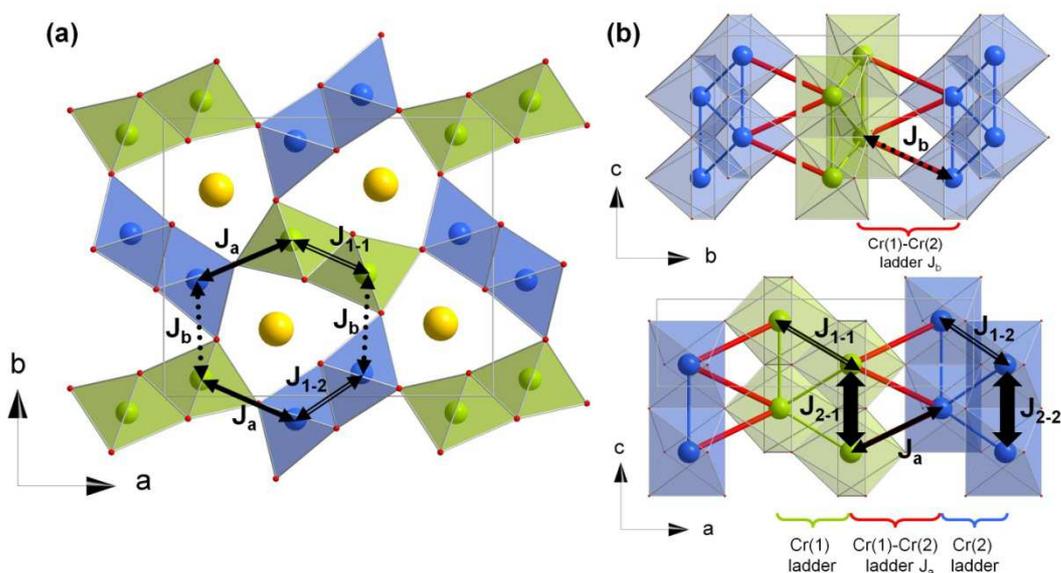


Figure 43 : Projection le long de [001] (a) et le long de [100] et [010] (b) de la structure cristalline de β -CaCr₂O₄. Les deux sites cristallographiques distincts du Cr⁺³, Cr(1) et Cr(2) sont représentés en vert et en bleu, respectivement. Les différents chemins d'échange magnétique utilisés dans le texte sont illustrés par des flèches. Les liaisons rouges indiquent les échelles formées par des chaînes de Cr³⁺ non équivalents (Cr(1)-Cr(2)).

β -CaCr₂O₄, orthorhombique $Pbnm$ à température ambiante, est isotype de la structure tunnel CaFe₂O₄. Les deux sites de Cr⁺³ indépendants, Cr(1) (vert sur la Figure 43) et Cr(2) (bleu sur la Figure 43) sont situés sur le site de Wyckoff $4c$ ($xy\frac{1}{4}$), et sont en coordination octaédrique. Les octaèdres de Cr reliés par symétrie sont joints par les arêtes de manière à former des paires également jointes par les arêtes le long de l'axe c , construisant ainsi des doubles chaînes de Cr⁺³. Du fait des relations de symétrie imposées par le groupe $Pbnm$, pour une chaîne de

Cr donnée, les positions des Cr^{+3} de la chaîne équivalente adjacente sont translattées le long de l'axe c de $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, d'où une topologie caractéristique en échelles triangulaires, ou « zig-zag ».

Ceci est également vrai entre chaînes de Cr^{+3} non équivalents, qui forment donc également des échelles Cr(1)-Cr(2) zig-zag (en rouge). L'ensemble de ces échelles forme un réseau nid d'abeille dans le plan ab (Figure 43a), dans les cavités duquel viennent se placer les ions Ca^{+} en coordinance prismatique. La structure cristalline de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ a été rapportée il y a plus de 60 ans [105], mais étrangement, l'étude de ses propriétés, en particulier magnétiques, n'avait jamais été entreprise, si l'on fait exception de l'article de Corliss et al. [106] mentionnant une structure magnétique « complexe ». De fait, la topologie magnétique que l'on peut construire à partir de cette structure cristalline est assez compliquée : le long de c , on s'attend à une interaction antiferromagnétique forte (J_{2-1} ou J_{2-2}), correspondant à la distance Cr-Cr la plus courte. Entre atomes de Cr équivalents, on s'attend également à une interaction antiferromagnétique, du type J_{1-1} ou J_{1-2} , cad le long des montants d'échelles du type Cr(1)/Cr(1) ou Cr(2)/Cr(2). Ces échelles sont elles-mêmes couplées super-échange le long de liaisons Cr-O-Cr, soit suivant a (J_a) soit suivant b (J_b).

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées entre 2K et 400K sont illustrées à la Figure 44. Elles montrent un comportement paramagnétique au dessus de 350K, ce qui ne permet que d'estimer grossièrement la température de Curie-Weiss à environ -240K, mais mets clairement en évidence la prédominance d'interactions antiferromagnétiques dans ce composé. En dessous de 280K, l'inverse de la susceptibilité s'éloigne du comportement linéaire paramagnétique, et un maximum très large est observé sur la courbe $\chi(T)$ vers 90K environ. Pour $T < 90\text{K}$, la chute rapide de la susceptibilité indique l'émergence d'interactions antiferromagnétiques longue portée. L'ordre de Néel est discernable sur les données de susceptibilité ac à 21K (insert de la Figure 44). L'ordre magnétique tridimensionnel s'établit donc à une température relativement basse, ce qui peut s'expliquer, soit par la frustration magnétique (le paramètre de frustration f est de l'ordre de 11), soit par des effets de basse dimensionnalité, deux hypothèses sur lesquelles nous reviendrons.

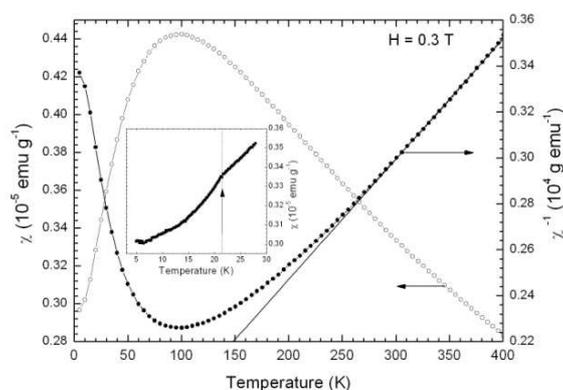


Figure 44 : Variation avec la température de la susceptibilité χ et $1/\chi$ de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ($H = 0.3\text{ T}$). Insert : susceptibilité ac en dessous de 30K.

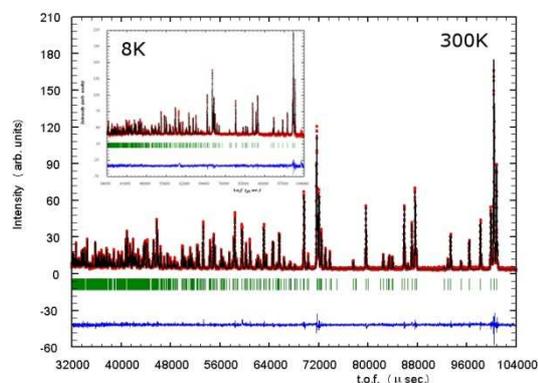


Figure 45 : Affinements Rietveld des diffractogrammes neutrons (HRPD, ISIS) de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ à 300K et 8K.

La structure cristalline de β -CaCr₂O₄ et son évolution en température ont été étudiées par diffraction de neutrons sur HRPD (ISIS). A température ambiante, les paramètres de maille la maille *Pbnm* affinés sont en excellent accord avec les résultats de la littérature [107], $a = 10.6203(3)$ Å, $b = 9.0801(3)$ Å et $c = 2.9681(1)$ Å (Figure 45, Tableau 13 et Tableau 14). Les deux octaèdres de Cr⁺³ sont faiblement distordus, avec des distances Cr-O comprises à 300K entre 1.9805(10) et 2.0410(11) Å. La distance Cr-O moyenne dans chaque octaèdre est de 2.0104(8) Å pour Cr(1)O₆ et 2.0040(8) Å pour Cr(2)O₆, ce dernier étant légèrement plus déformé que l'octaèdre Cr(1)O₆. Sur les six liaisons Cr-O d'un octaèdre, trois sont impliquées dans des angles proches de 90° entre atomes équivalents ; les trois autres correspondent à des angles Cr-O-Cr compris entre 122° et 132° et connectent des Cr de sites non équivalents (Figure 46).

Tableau 13 : Paramètres structuraux de β -CaCr₂O₄ à 300K, 100K and 8K (d'après les affinements des données HRPD). Le groupe d'espace est *Pbnm* et tous les atomes sont sur le site de Wyckoff 4c ($x, y, \frac{1}{4}$).

	300K	100K	8K
a (Å)	10.6203(3)	10.6180(6)	10.6218(7)
b (Å)	9.0801(3)	9.0737(6)	9.0763(6)
c (Å)	2.9681(1)	2.9612(2)	2.9573(2)
V (Å ³)	286.22(2)	285.29(3)	285.11(3)
Ca			
x	0.6590(2)	0.6593(1)	0.6593(1)
y	0.7598(2)	0.7601(2)	0.7604(2)
B (Å ²)	0.44(3)	0.38(3)	0.32(3)
Cr(1)			
x	0.6126(2)	0.6125(2)	0.6128(2)
y	0.4398(2)	0.4394(2)	0.4397(2)
B (Å ²)	0.29(3)	0.23(3)	0.17(3)
Cr(2)			
x	0.1009(2)	0.1012(2)	0.1008(2)
y	0.4165(2)	0.4159(2)	0.4161(2)
B (Å ²)	0.27(2)	0.34(3)	0.31(5)
O(1)			
x	0.1599(1)	0.1601(1)	0.1603(1)
y	0.2026(1)	0.2026(1)	0.2027(1)
B (Å ²)	0.34(2)	0.36(2)	0.35(2)
O(2)			
x	0.4758(1)	0.4753(1)	0.4755(1)
y	0.1165(1)	0.1170(1)	0.1173(1)
B (Å ²)	0.29(2)	0.23(2)	0.25(2)
O(3)			
x	0.7853(1)	0.7848(1)	0.7849(1)
y	0.5267(1)	0.5263(1)	0.5263(1)
B (Å ²)	0.33(2)	0.24(2)	0.24(2)
O(4)			
x	0.4270(1)	0.4273(1)	0.4272(1)
y	0.4180(1)	0.4172(2)	0.4172(2)
B (Å ²)	0.31(2)	0.36(2)	0.29(3)
R_{Bragg} (%)	3.20	3.42	3.57
χ^2	2.47	4.45	4.84

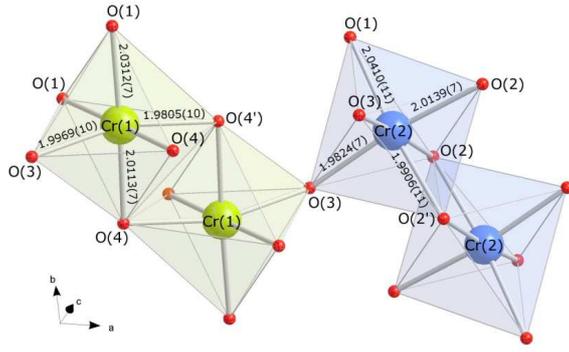


Figure 46 : Géométrie et distances (à 300K) des octaèdres Cr(1)O₆ et Cr(2)O₆ de β-CaCr₂O₄.

Les diffractogrammes neutrons haute résolution enregistrés à 100K et 8K montrent qu'il n'y a pas d'abaissement de symétrie au passage de la transition magnétique, le composé restant orthorhombique *Pbnm* jusqu'à 8K (Figure 45 et Tableau 13).

Tableau 14 : Exemples de distances (en Å) et angles (en °) caractéristiques de β-CaCr₂O₄ à 300K, 100K et 8K.

	300K	100K	8K
Cr-Cr along <i>c</i> (J_{2-1}, J_{2-2})	2.9681(1)	2.9611(1)	2.9573(1)
Cr(1)-Cr(1) (J_{1-1})	3.0192(11)	3.0189(19)	3.0209(19)
Cr(1)-O(4)-Cr(1)	98.28(4)	98.21(7)	98.26(7)
Cr(2)-Cr(2) (J_{1-2})	3.0154(11)	3.0219(21)	3.0157(22)
Cr(2)-O(2)-Cr(2)	97.70(3)	97.69(7)	97.53(7)
Cr(1)-Cr(2) (J_a)	3.6287(11)	3.6272(20)	3.6263(21)
Cr(1)-O(3)-Cr(2)	131.53(4)	131.71(7)	131.78(8)
Cr(1)-Cr(2) (J_b)	3.5615(12)	3.5501(23)	3.5543(23)
Cr(1)-O(1)-Cr(2)	121.99(4)	121.88(7)	121.92(7)

L'évolution des paramètres de maille témoigne d'un comportement thermique anisotrope, bien que la contraction de volume avec la diminution de la température suive grossièrement une loi de Debye (Figure 47) : on observe une contraction jusqu'à 100K, suivie d'une dilatation jusqu'à environ 30K des paramètres *a* et *b* ; le paramètre *c* décroît de manière régulière jusqu'à 30K avant de se stabiliser en dessous de cette température. Ceci se traduit au niveau des distances interatomiques par une forte contraction des distances Cr-Cr le long de *c* (c'est-à-dire le long des montants des échelles zig-zag), ainsi qu'à une diminution des distances Cr(1)-Cr(2) parallèles à *b* (Tableau 14) ; les distances Cr-Cr correspondant aux barreaux des échelles triangulaires ne montrent pas de variation importante avec la diminution température.

En parallèle avec le comportement en température de la susceptibilité, un signal de diffus magnétique, large et asymétrique, centré sur la position de Bragg (1 0 1/2), est observé sur les diffractogrammes neutrons au dessus de T_{N1} (Figure 48). Ce signal s'estompe progressivement pour disparaître vers 180K. Entre T_{N1} et T_{N2} , l'intensité de ce diffus magnétique diminue, au profit de pics de Bragg magnétiques (Figure 48a), que l'on peut

indexer avec un vecteur de propagation incommensurable $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ q)$, $q \sim 0.479(1)$ constant dans cet intervalle de température. En dessous de T_{N2} , une légère diminution de la valeur de q est observée $q \sim 0.477(1)$ (Figure 48b), et une large fraction de l'intensité du signal diffus se trouve transférée dans les pics de Bragg magnétiques ; cependant, une contribution de ce diffus est toujours visible à 1.5K, un point qui sera discuté plus avant à la lumière des résultats de diffusion inélastique.

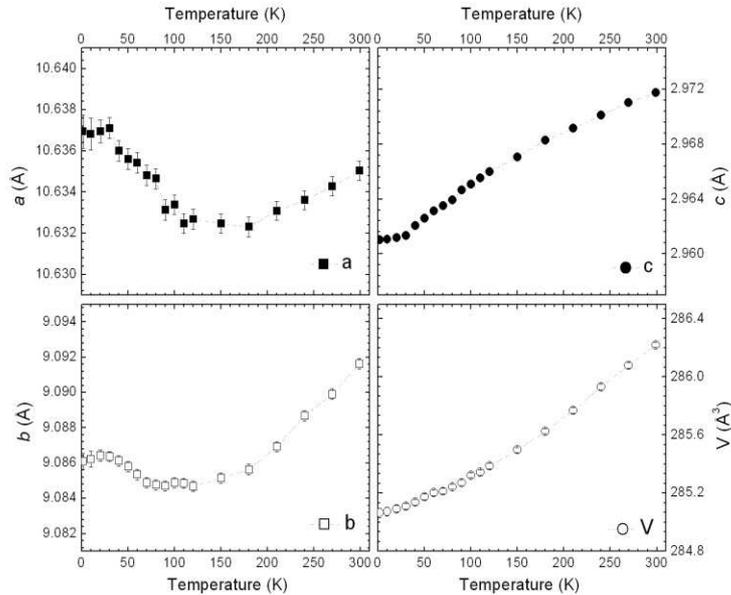


Figure 47 : Evolution en température des paramètres de maille a , b , c et du volume de maille V de β - CaCr_2O_4 .

Une étude de la transition magnétique utilisant la relaxation de muon (Figure 48d) confirme que l'ordre magnétique à longue distance s'établit bien à la température de transition T_{N1} , comme l'indique le ralentissement des fluctuations dynamiques ; en chaleur spécifique, on constate bien cependant deux transitions, l'une à T_{N1} en accord avec la mise en ordre magnétique à longue portée, et l'autre à $T_{N2} = 16\text{K}$, qui correspond à une nouvelle transition magnétique et que l'on discutera dans ce qui suit.

La structure magnétique à 1.5K de β - CaCr_2O_4 a été déterminée par l'intermédiaire d'une analyse de symétrie du même type que celles déjà présentées jusqu'à présent. La représentation magnétique pour le site $4c$ du groupe $Pbnm$ et le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ q)$ contient quatre représentations irréductibles, chacune avec trois vecteurs de base. Seule la représentation Γ_3 permet de reproduire les résultats expérimentaux, les vecteurs de base correspondant sont précisés dans le Tableau 15. Les premiers affinements réalisés sans contraintes particulières tendent vers un moment équivalent sur les deux sites chromes non équivalents ; de ce fait ils seront contraints à être égaux dans les dernières étapes de l'affinement de la structure magnétique, même si cela n'est pas imposé par les relations de symétrie.

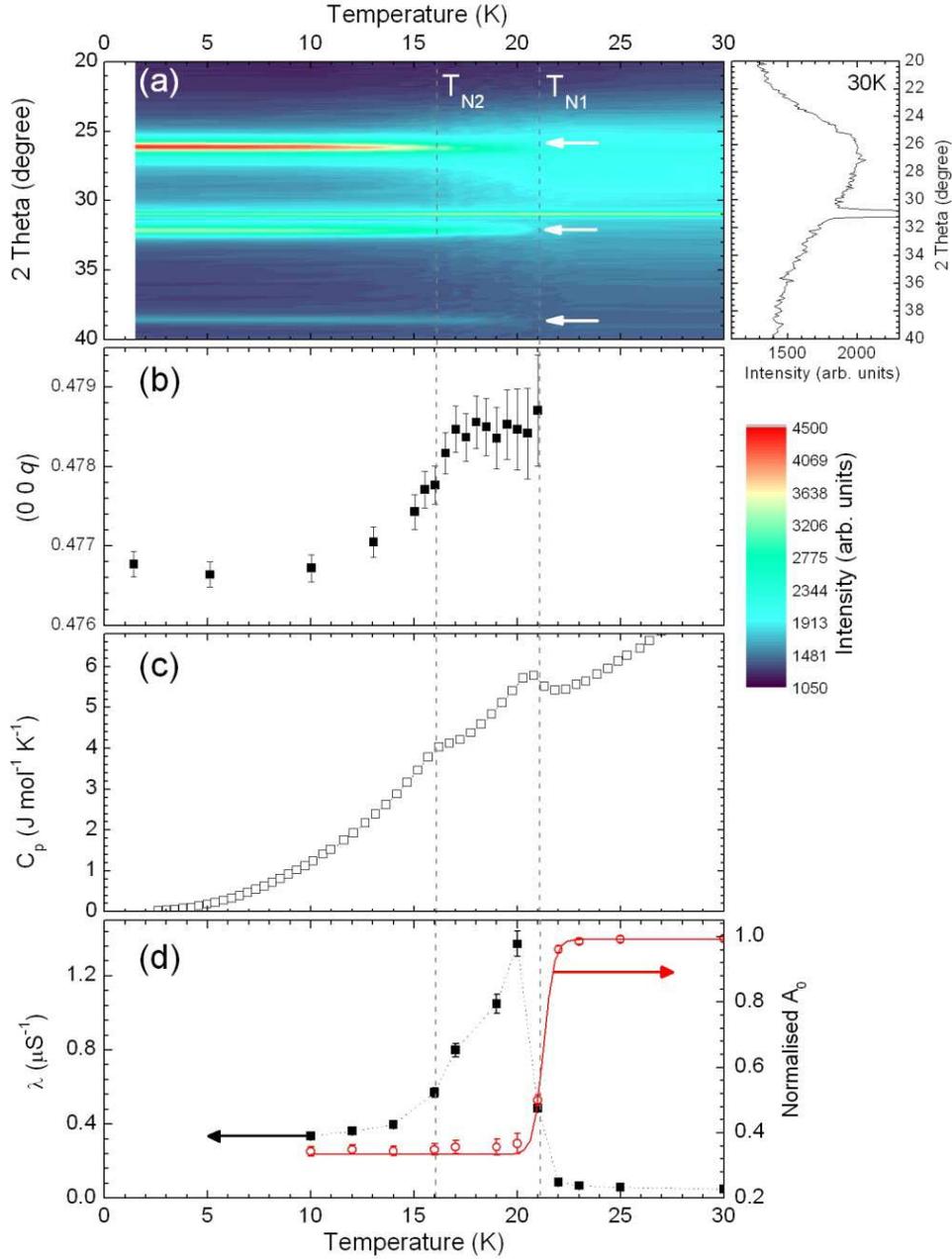


Figure 48 : (a) (gauche) Evolution en température des diffractogrammes neutrons (G4.1) de β -CaCr₂O₄. T_{N1} et T_{N2} correspondent aux températures de transition observées en chaleur spécifique. Les flèches indiquent les pics de Bragg magnétiques. (droite) : Profil du diffus magnétique à 30K. (b) Variation avec la température de la composante q du vecteur de propagation $k = (0\ 0\ q)$. (c) Données de chaleur spécifique en fonction de la température. (d) Evolution en température de la symétrie initiale normalisée A_0 et de la vitesse de fluctuations λ obtenues par μ SR.

Tableau 15 : Vecteurs de base associés à la représentation irréductible Γ_3 du site de Wyckoff $4c$. $a = e^{+\pi i} q$.

Γ_3	(x, y, z)	$(-x+1, -y+1, z+1/2)$	$(-x+3/2, y+1/2, z)$	$(x-1/2, -y+1/2, z+1/2)$
	Cr(1)-1	Cr(1)-2	Cr(1)-3	Cr(1)-4
ψ_1	(1 0 0)	(a* 0 0)	(-1 0 0)	(-a* 0 0)
ψ_2	(0 1 0)	(0 a* 0)	(0 1 0)	(0 a* 0)
ψ_3	(0 0 1)	(0 0 -a*)	(0 0 1)	(0 0 -a*)

Deux configurations magnétiques correspondant en fait à des facteurs de structures identiques en diffraction de poudre permettent d'obtenir un facteur d'accord R_{Bragg} magnétique très satisfaisant, de l'ordre de 4.7% (Figure 49a). Elles sont illustrées à la Figure 49b. La première (i), obtenue en utilisant des coefficients réels pour les vecteurs de base $(\psi_1 + \psi_3)$, cf. Tableau 15), correspond à une onde de densité de spin dans le plan ac , c'est-à-dire une structure magnétique sinusoidale, dans laquelle les moments sont parallèles mais modulés en amplitude. La deuxième (ii), qui dérive d'un mélange complexe des vecteurs de base $(\psi_1 + i\psi_3)$ est une cycloïde à enveloppe elliptique, dont le plan de rotation des spins est ac . A 1.5K, la valeur du moment affiné selon a et c est, respectivement, de $2.9(1)\mu_B$ pour M_x et $1.3(2)\mu_B$ pour M_z . Pour la configuration (i), cela correspond à un moment maximum de $3.2\mu_B$ environ, et pour la configuration (ii), à un moment maximum de $2.9(1)\mu_B$ (le grand axe de l'ellipse). Bien qu'il ne soit pas possible de distinguer ces deux configurations sur poudre – cela nécessiterait une étude en neutrons polarisés sur monocristal- la configuration (i) conduit à un moment sur le Cr^{3+} qui est supérieur à la valeur théorique maximale de $3\mu_B$. De plus, la présence de deux transitions magnétiques à T_{N1} et T_{N2} en chaleur spécifique suggère que la cycloïde est plus vraisemblable à basse température, en particulier si l'on se réfère au comportement des systèmes magnétiques présentant des mises en ordre non colinéaires complexes [108], [109] comme celles résultant d'interactions en compétition en présence d'anisotropie magnétique [14]. C'est également une caractéristique connue des chaînes quantiques de spin $1/2$ comme LiCu_2O_2 [110] ou NaCu_2O_2 [111]. Dans ces systèmes, bien que les courbes de susceptibilité ne montrent qu'une seule transition antiferromagnétique très large, caractéristique de corrélation à courte distance dans les chaînes, deux pics sont observés en chaleur spécifique : ils correspondent à deux transitions magnétiques successives, confirmées par des mesures RMN [112], [113], la première étant interprétée comme une mise en ordre magnétique du type onde de densité de spin avec les moments orientés suivant l'axe d'anisotropie (ici l'axe a , qui correspond au grand axe de l'ellipse de rotation des spins), la deuxième à T_{N1} étant elle indicative d'un deuxième paramètre d'ordre le long de c , qui augmente l'anisotropie magnétique mais abaisse l'entropie magnétique du système, dominante à basse température. Bien que cela ne reste qu'une hypothèse, elle semble étayée par la variation avec la température du rapport M_x/M_z : 2.26 à 1.5K pour 2.52 à 20K.

Le groupe ponctuel magnétique que l'on déduit d'une analyse en terme de co-représentations [72] comme dans le cas de CuCrO_2 est $mmm2$. Cette symétrie permet à priori la ferroélectricité suivant c , ce qui reste à vérifier expérimentalement. Cette structure magnétique s'avère en fait particulièrement originale si l'on étudie d'un peu plus près les vecteurs de base qui la définissent : en effet, dans le Tableau 15, on voit que les signes de la composante imaginaire suivant z de Ψ_3 sont opposés pour les paires Cr(1)-1/Cr(1)-2, et Cr(1)-3/Cr(1)-4, alors que le signe de la composante suivant x de Ψ_1 reste le même. De ce fait, si l'on considère l'échelle Cr(1)-1/Cr(1)-2, les cycloïdes vont tourner dans des sens de rotation opposés sur les montants, et il en va de même pour une échelle du type Cr(1)-3/Cr(1)-4. Par contre, sur les échelles Cr(1)-1/Cr(1)-4 et Cr(1)-2/Cr(1)-3 vont les cycloïdes sur les montants vont tourner dans le même sens. Il en va de même pour les Cr(2). Si l'on introduit le terme de « chiralité »

+/- pour définir le sens de rotation des cycloïdes, la chiralité des cycloïdes n'est donc pas uniforme dans β -CaCr₂O₄ mais alterne d'une chaîne à l'autre.

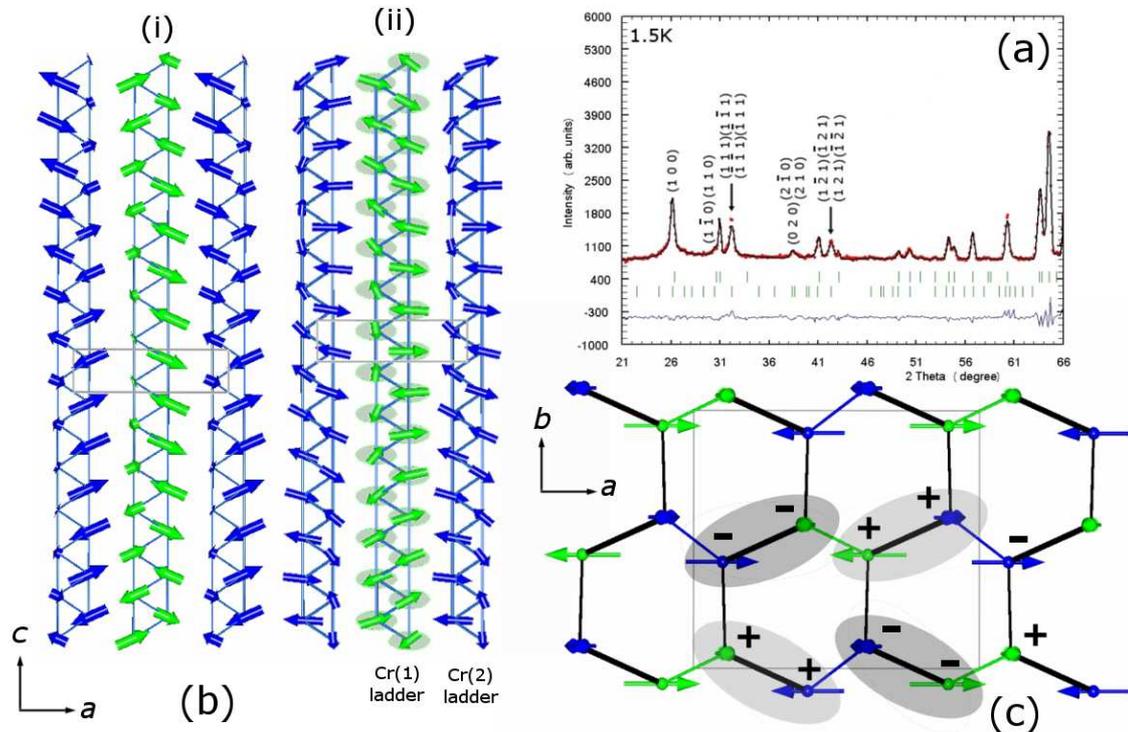


Figure 49 : (a) Agrandissement bas angles de l'affinement Rietveld du diffractogramme neutron à 1.5K (G4.1) de β -CaCr₂O₄. (b) Configurations de spins sinusoïdale (i) et cycloïdale (ii) sur des échelles de Cr⁺³ équivalents. (c) Distribution du signe de la chiralité des cycloïdes suivant c dans le réseau nid d'abeille des échelles zig-zag. Les échelles aux montants de même chiralité sont soulignées en gris.

La chiralité des cycloïdes est une conséquence directe des relations de symétrie imposées par le groupe d'espace, elles-mêmes représentatives des différents échanges magnétiques en compétition. Le seul paramètre libre est l'arrangement magnétique entre Cr(1) et Cr(2), qui d'après l'affinement Rietveld est antiferromagnétique suivant a et ferromagnétique suivant c . On aboutit ainsi au schéma présenté à la Figure 49c, qui correspond à une chiralité alternée du type ++-- dans le plan ab . Ce sont seulement les échelles correspondant au couplage J_a qui possèdent des montants de même chiralité, toutes les autres échelles ont des chiralités opposées.

Dans la limite classique, on s'attend en effet à avoir des montants de même chiralité, si l'on ne considère que des échanges magnétiques isotropes [114]. Si l'on écrit pour une seule échelle zig-zag (J_1, J_2) « ferrochirale » (Figure 50) la valeur du moment sur chaque montant :



Figure 50 : Schéma de l'échelle zig-zag frustrée (J_1, J_2)

si $J_1 < 4J_2$, sinon $k_z=0$.

Il est immédiat que si q est de la forme $q = 0.5 \pm \epsilon$, c'est le couplage J_2 suivant c qui domine, et que le couplage J_1 est frustré. On peut étendre ce calcul à des échelles couplées entre elles par des échanges J_3, J_4 (du type J_a, J_b par exemple) et l'on aboutit à un résultat très similaire :

$$\cos\left(\frac{k_z}{2}\right) = -\frac{J_1 + J_3 + J_4}{4J_2}$$

Ce qui pour notre valeur expérimentale de $q = -0.477$ conduit à :

$$\frac{J_1 + J_3 + J_4}{J_2} = 0.3$$

Qui donne probablement une idée du rapport des interactions montants/barreaux dans notre système.

Cependant l'origine de cette modulation de chiralité reste inexpliquée : pour cela il faut modifier l'Hamiltonien d'échange, soit en utilisant des termes d'échange anisotropes pour J_1 et J_2 , soit en rajoutant d'autres termes de couplage, comme un couplage anisotrope du type Dzyaloshinskii-Moriya. En général, cette perturbation est faible, mais il est possible qu'en compétition avec des échanges faibles et probablement frustrés elle s'avère significative. En l'absence de monocristaux il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de la chiralité ; pour avoir une estimation des couplages magnétiques dans ce composé, et vérifier l'existence de phénomènes magnétiques de basse dimensionnalité, nous avons poursuivi cette étude en diffusion inélastique de neutrons.

$$M_1(z) = M_x \cos(k_z z) + M_z \sin(k_z z)$$

$$M_2(z) = M_x \cos\left[k_z \left(z + \frac{1}{2}\right)\right] + M_z \sin\left[k_z \left(z + \frac{1}{2}\right)\right]$$

Dans lesquelles z est un entier indiquant la position suivant c , M_x et M_z les valeurs du moment suivant a et c respectivement, et k_z est la composante suivant c du vecteur de propagation \mathbf{k} ($k_z = 2\pi q$). L'énergie totale est calculée en faisant la somme sur N atomes dans la direction c :

$$E = N(J_1 \cos \frac{k_z}{2} + J_2 \cos k_z)$$

En dérivant E par rapport à k_z :

$$\cos\left(\frac{k_z}{2}\right) = -\frac{J_1}{4J_2}$$

Le spectre des excitations, en fonction de l'énergie ω et du moment Q , à 1.5K est illustré à la Figure 51a. Il présente un maximum vers 4 meV, à la position en Q des pics de Bragg magnétique $(1\ 0\ q)$ et $(1\ 1\ 1-q)$. Deux branches clairement dispersives sont observées qui s'étendent jusqu'à 15 meV. Dans la limite de résolution expérimentale, il ne semble pas qu'il y ait de gap –s'il existe il est inférieur à 0.5 meV–, un faible signal magnétique étant observé vers $1.2\ \text{\AA}^{-1}$ (Figure 51b) jusqu'à 0.5 meV. Pour interpréter ce spectre nous avons dans un premier temps emprunté une approche classique, similaire à celle utilisée dans le cas de CuCrO_2 , en considérant les excitations basse température dans $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ comme des magnons. Du fait de la complexité de la structure magnétique, et de notre incapacité à traduire les échanges responsables de la chiralité, nous avons d'abord simplifié le problème en ne considérant qu'une seule échelle zig-zag isolée, décrite par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j + \sum_i D (S_i \cdot n)^2$$

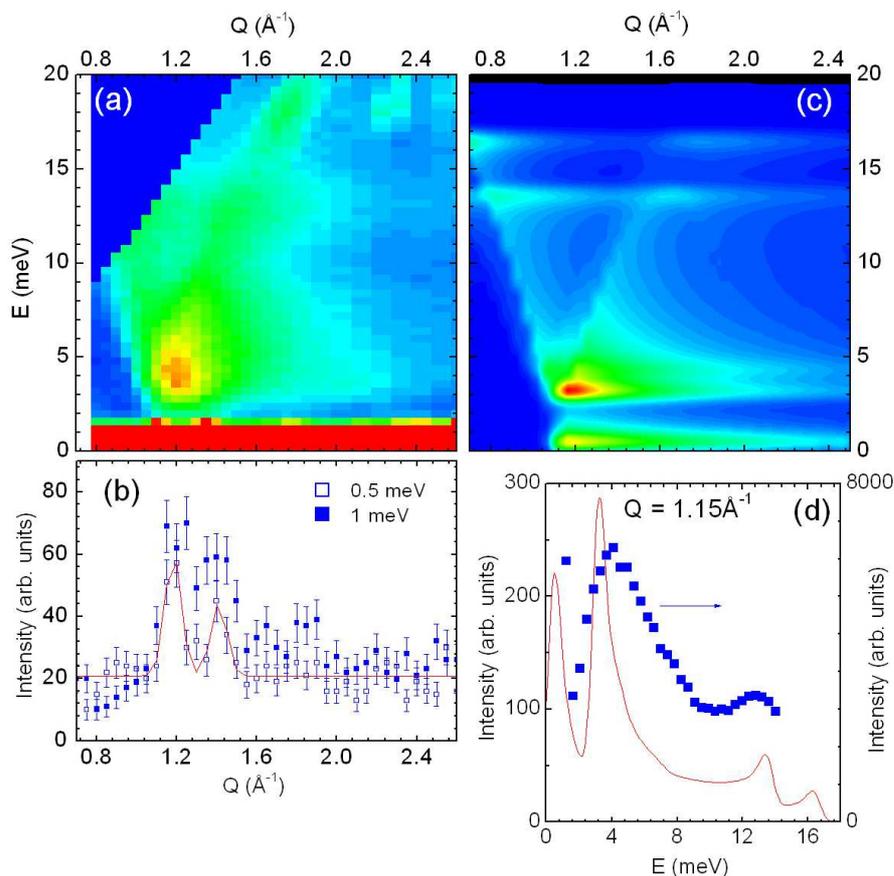


Figure 51 : (a) Spectre de diffusion inélastique (moyenne poudre) à 1.5K ($k_f = 2.662\ \text{\AA}^{-1}$). (b) Scans en Q à $\omega = 0.5$ et $1\ \text{meV}$ à 1.5K ($k_f = 1.550\ \text{\AA}^{-1}$). (c) Calcul d'onde de spins classique pour une seule échelle triangulaire ($J_2 = 5\ \text{meV}$, $J_1 = 1.5\ \text{meV}$ et $D = 0.2\ \text{meV}$). (d) Comparaison entre l'expérimental (carrés bleus) et le calcul (c) (ligne rouge) à $Q = 1.15\ \text{\AA}^{-1}$.

Cet Hamiltonien prend donc en compte l'échange J_1 entre atomes premiers voisins suivant c , et l'échange J_2 entre atomes deuxième voisins. D est un terme d'anisotropie planaire dans le plan ac , comme observé expérimentalement. Pour reproduire convenablement la position en

Q du Bragg magnétique, qui dépend du vecteur de propagation \mathbf{k} et donc du rapport des interactions d'échanges, le calcul d'onde de spin a été effectué par SPINWAVE [77] sur une maille magnétique 21 fois la maille cristalline suivant c , soit 42 atomes. Seuls deux paramètres interviennent dans le modèle, J_2 et D , car la valeur de J_1 est imposée par la valeur expérimentale de q . Bien que simple, ce modèle permet de reproduire grossièrement les caractéristiques principales du spectre d'excitations, c'est à dire le haut de la bande à 15 meV et la position du maximum à 4 meV, comme on peut le voir à la Figure 51c, pour $J_2 = 5.0$ meV et $D = 0.20$ meV. Le fait d'introduire un terme d'anisotropie planaire permet en particulier d'obtenir une excitation à énergie nulle au niveau du pic de Bragg magnétique, compatible avec l'absence de gap observé expérimentalement. Cependant cette approche en termes de magnons ne permet pas de reproduire correctement le continuum d'excitation visible entre 4 et 15 meV (Figure 51d) ; quelques essais complémentaires sur un modèle plus complexe construit sur un réseau de huit échelles couplées, ne permet pas d'améliorer les résultats.

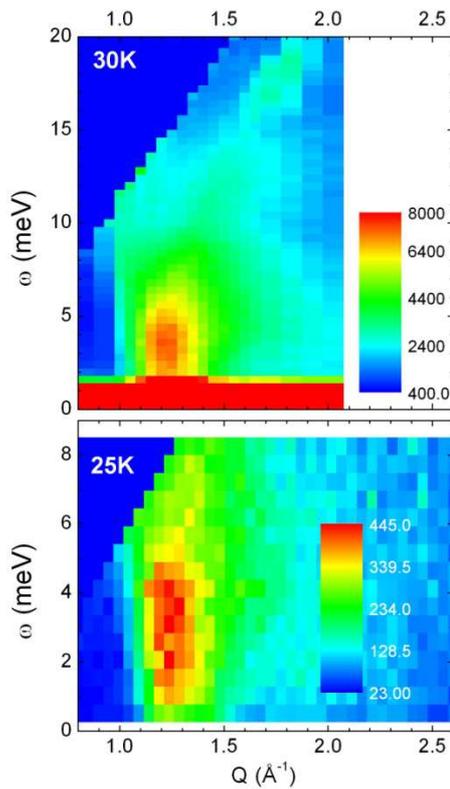


Figure 52 : Spectres de diffusion inélastique (moyenne poudre) à 30K ($k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$) et 25K ($k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$) de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ (LLB).

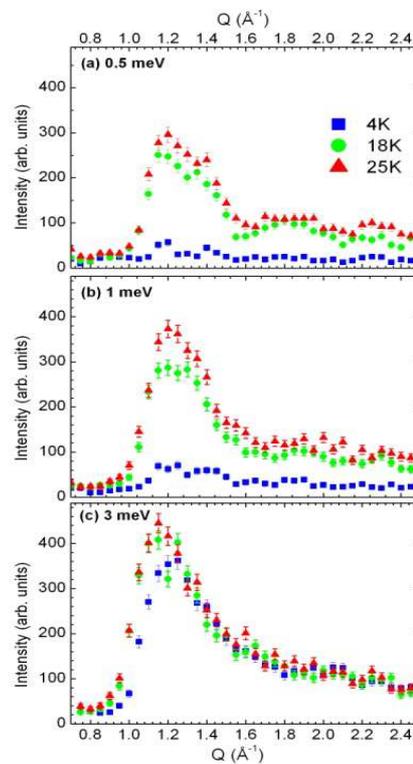


Figure 53 : Evolution en température des profils en Q à $\omega = 0.5$ meV (a), 1 meV (b) et 3 meV (c) de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ($k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$).

L'évolution en température de la dynamique des spins met en évidence d'autres anomalies. Le spectre des excitations à 30K, au dessus de T_N , est illustré à la Figure 52 : il montre comme à 5K des excitations jusqu'à 15 meV, ainsi qu'un maximum vers 4 meV à $Q \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Sans qu'il y ait de gap bien défini à cette valeur de Q , comme on le voit nettement sur la

carte à $k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$, l'absence de signal quasi-élastique au dessus de T_N est surprenante. Dans le cas d'un système antiferromagnétique classique, au dessus de T_N , les corrélations entre spins diminuent de manière exponentielle avec le temps, conduisant à une forme Lorentzienne de l'intensité magnétique en fonction de ω , qui diverge quand $\omega \rightarrow 0$ (Figure 24b). Ce comportement conduit à la disparition du gap d'anisotropie, et à un maximum d'intensité aux basses énergies, comme c'est le cas par exemple dans CuCrO_2 , à la Figure 24a. La présence ici d'un maximum au dessus de T_N , avec un pseudo-gap de spin, pour $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, est un résultat inattendu et que l'on a cherché à mieux comprendre en étudiant précisément l'évolution en température, tous les 1K entre 12K et 30K, et tous les 10K de 30K à 180K, de scans en énergie à $Q = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$, c'est à dire, au niveau du maximum des excitations. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 54. Si l'on se concentre dans un premier temps sur l'intervalle 30K-180K (Figure 54b), avec la diminution de la température, jusqu'à 100K l'intensité magnétique reste faible entre 0 et 7 meV. A partir de 60K, un maximum bien défini à 4 meV apparaît (indiqué par une flèche sur la Figure 54c). Ce maximum est observé ensuite jusqu'à 12K, sa position en énergie ne change pas avec la température même au passage de la transition d'ordre magnétique à T_N , mais son intensité augmente avec la diminution de T (Figure 54a). Dans l'intervalle 21K-14K, en dessous de T_N , il semble que de nouvelles excitations apparaissent à basse énergie, en dessous du pseudo-gap de 4 meV (Figure 54a et d).

L'approche classique apparaît donc insuffisante pour comprendre ces résultats, et il semble intéressant de se tourner vers une approche quantique du système. Les systèmes quantiques unidimensionnels font l'objet d'une vaste littérature, mais le plus étudié reste la chaîne antiferromagnétique (J_1) de spin Heisenberg $S = 1/2$. Dans ce système, les fluctuations quantiques empêchent l'ordre magnétique à longue distance [6], et l'état fondamental est celui d'un liquide de spins, avec des corrélations antiferromagnétiques en loi de puissance. Le facteur de structure magnétique dynamique tel qu'il peut être étudié en diffusion inélastique de neutrons n'a pas d'excitations cohérentes, on observe dans ces systèmes un spectre incohérent appelé continuum à deux spinons, et dont il existe des preuves expérimentales dans les systèmes 1D quantiques tels CuPzN [115] ou CuCl [116], mais aussi dans des échelles de spins [117] ou des réseaux triangulaires bidimensionnels comme Cs_2CuCl_4 [118].

Dans les échelles frustrées (J_1, J_2) qui se rapprocheraient le plus de notre cas, on s'attend également à ce genre de phénomène. Le diagramme de phase en fonction du paramètre $j = J_2/J_1$ et de l'anisotropie magnétique Δ ($1 = \text{heisenberg}$ ou $0 = \text{spin XY}$) étudié en particulier par Haldane [119], White et Affleck [120], et plus récemment par Hikihara et al. [121] montre que la frustration conduit à une phase de type dimère, dans laquelle le continuum de spinons existe toujours mais présente un gap [122]. Ce diagramme est illustré à la Figure 55 pour un spin $S = 3/2$. Dans le cas $j \gg 1$ et $\Delta \neq 1$, une troisième phase est prédite, qui correspond à

un liquide de spin chiral, convergeant pour $S \rightarrow \infty$ vers une phase hélicoïdale incommensurable.

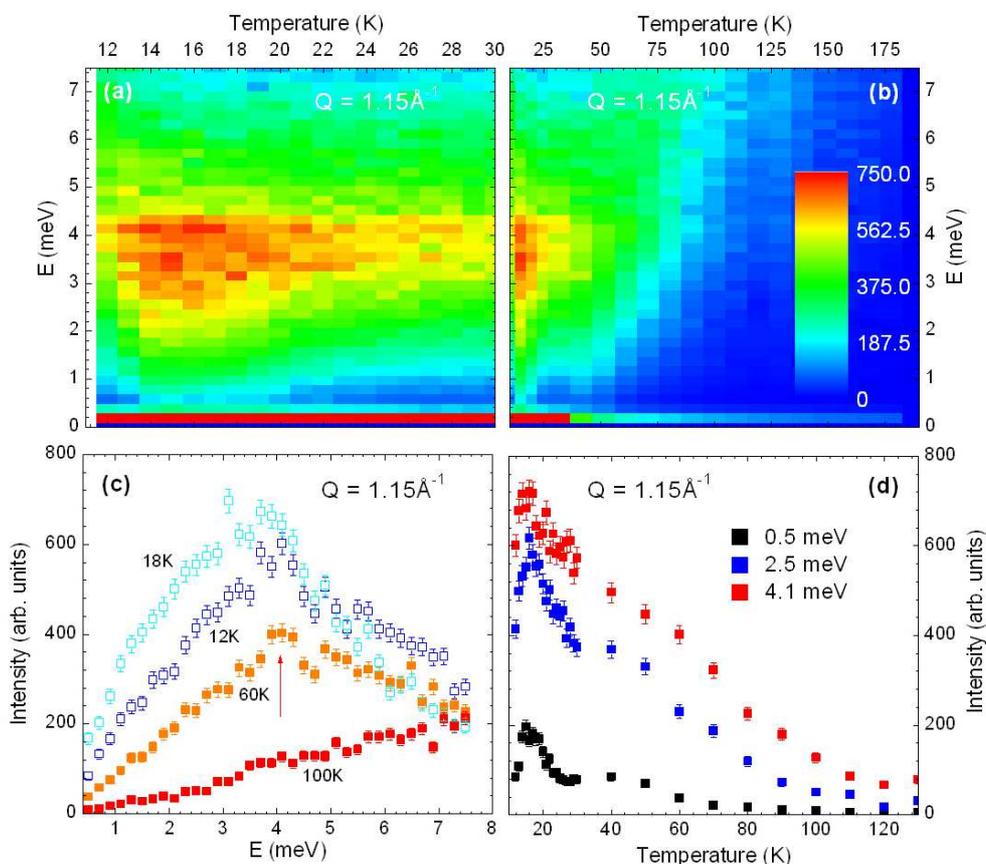


Figure 54 : Evolution entre 12K et 30K (a) et entre 12K et 190K (b) des scans en énergie à Q constant ($Q = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$) ($k_f = 1.550 \text{ \AA}^{-1}$) de β -CaCr₂O₄. (c) Profils en énergie correspondants à $T = 12\text{K}$, 18K , 60K et 100K . (d) Evolution avec la température de l'intensité magnétique à $Q = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ et $\omega = 0.5, 2.5$ and 4.1 meV . Les données sont corrigées du bruit de fond et du facteur de Bose.

Si la topologie magnétique utilisée pour décrire β -CaCr₂O₄ est correcte, il semble donc légitime d'associer le continuum d'excitations observé dans notre composé à un continuum à deux spinons, présentant un gap de spin induit par la frustration introduite par le couplage J_1 . Cette hypothèse permettrait de comprendre d'une part, l'origine du gap observé, et d'autre part, son évolution en température inhabituelle. En dessous de T_N , la diffraction de neutrons a montré qu'une partie du système était ordonnée à longue distance, ce qui justifie l'apparition de magnons, et donc des nouvelles excitations observées dans l'intervalle 14K-21K. Si notre hypothèse est confirmée, elle fait de β -CaCr₂O₄ la première réalisation expérimentale d'une chaîne frustrée de spin $3/2$ dans le cas $j \gg 1$. En l'absence de monocristaux, une série de composés dilués au Sc³⁺ a été préparée, dans laquelle on espère déstabiliser la phase ordonnée au profit de la phase dimère.

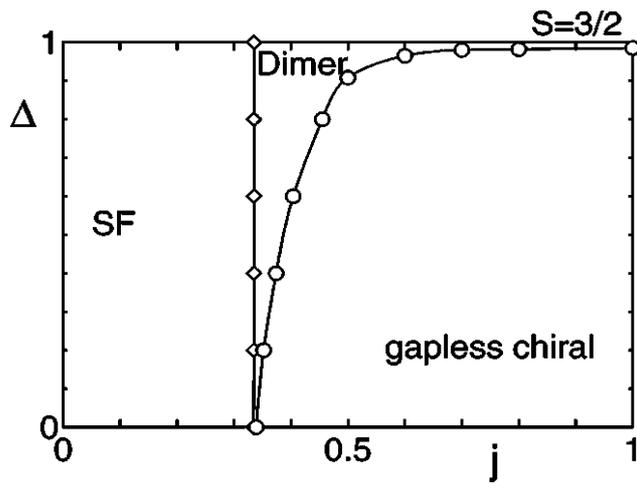


Figure 55 : Diagramme de l'état magnétique fondamental d'une chaîne de spin $3/2$ en fonction du rapport $j = J_2/J_1$ (voir texte) et de l'anisotropie D , (d'après [121]). « SF » indique la phase de type liquide de spin, sans gap, aux corrélations en loi de puissance ; « dimer » représente la phase dimère gappée, les corrélations suivent une loi exponentielle décroissante, et « gapless chiral » correspond à la phase chirale (en termes de corrélations) non gappée.

Conclusion

Les quelques composés multiferroïques qui ont été étudiés, CuCrO_2 , AgCrS_2 , CuMnO_2 et $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, sont tous construits à partir d'une même topologie magnétique triangulaire, et la variété des comportements structuraux et des propriétés physiques observée est de ce fait étonnante.

Dans CuCrO_2 , l'apparition d'une polarisation macroscopique en dessous de T_N est liée à l'établissement d'un ordre magnétique hélicoïdal chiral, proche de la structure à 120° prédite théoriquement pour le réseau triangulaire équilatéral. L'incommensurabilité de cette structure peut résulter selon les calculs de champ moyen soit d'un faible couplage entre plans magnétiques, soit de la présence d'une légère anisotropie au niveau des interactions magnétiques premiers voisins. La question reste à trancher, car le couplage inter-plans ne peut être qu'estimé au vu des résultats de diffusion inélastique des neutrons, et l'éventuelle distorsion structurale qui pourrait conduire à une anisotropie des échanges premiers voisins dans le plan triangulaire à basse température n'est pas mise en évidence en diffraction, même avec la très haute résolution du rayonnement synchrotron. S'il semble y avoir un faible couplage spin-réseau dans ce composé (comme le suggère la relaxation de la compression de l'octaèdre CrO_6 à T_N), il se traduit donc uniquement par des mouvements atomiques qui préservent la symétrie du réseau. L'existence d'un mode hybride magnon/phonon tel que celui rencontré dans le multiferroïque YMnO_3 est en cours d'étude. Au niveau de la multiferroïcité proprement dite, le couplage microscopique entre polarisation et aimantation dans CuCrO_2 est expliqué de la même façon que dans le cas de CuFeO_2 substitué : il serait lié à la variation de l'hybridation des orbitales entre l'ion métal et son ligand, variation due au couplage spin-orbite. Cartographier la variation de densité magnétique dans le plan triangulaire à l'aide de la diffraction de neutrons polarisés sur monocristal pourrait être un moyen de comprendre plus en détail ce phénomène.

Toujours dans l'idée d'étudier l'impact de la nature du ligand sur la structure magnétique et les propriétés multiferroïques, la chimie du solide offre d'autres perspectives : de nombreux composés à structure apparentée à celle de la delafossite, mais à base de soufre ou de sélénium sont rapportés dans la littérature. Le premier composé étudié dans cette optique, AgCrS_2 (CuCrO_2 et AgCrO_2 ont des structures magnétiques très voisines) a révélé un comportement fondamentalement différent de celui des oxydes de structure apparentée, bien qu'il soit lui aussi ferroélectrique en dessous de sa température d'ordre antiferromagnétique.

La transition antiferromagnétique dans AgCrS_2 s'accompagne d'une distorsion structurale du premier ordre, qui lève la frustration d'une partie des chemins d'échange magnétique, et souligne la force du couplage magnéto-élastique dans ce composé, par opposition à ce qui est observé dans CuCrO_2 . La structure antiferromagnétique déduite de la diffraction de neutrons est une structure colinéaire à 4 sous-réseaux rappelant celle de CuFeO_2 , et qui ne

permet pas d'expliquer la ferroélectricité de AgCrS_2 en termes de « spin current ». La structure cristalline de AgCrS_2 au dessus de T_N est polaire, avec en théorie un vecteur polarisation perpendiculaire au plans triangulaires ; aucune polarisation macroscopique n'est en fait mesurée ou mesurable à température ambiante. En dessous de T_N , la structure monoclinique reste polaire, et il semblerait, d'après notre étude, que ce soit le mouvement de cisaillement des plans soufre qui, en ajoutant une nouvelle composante transverse au vecteur polarisation, contribue à la polarisation macroscopique mesurée à T_N . La ferroélectricité dans AgCrS_2 serait donc une conséquence indirecte d'une transition structurale complexe lors de la mise en ordre magnétique : pour reprendre la classification des multiferroïques de Cheong présentée au chapitre « Propriétés multiferroïques », AgCrS_2 appartiendrait donc à la classe des multiferroïques géométriques, comme les manganites hexagonaux, contrairement au multiferroïque magnétique CuCrO_2 . Bien que cette étude de AgCrS_2 ne fasse que débiter, elle montre déjà l'importance de l'anion en tant que médiateur des interactions magnétiques ; la modification des distances Cr-Cr a des conséquences directes sur la force, voire le signe même de l'échange dans le cas d'un échange direct, et agit également sur le couplage magnéto-élastique. Beaucoup de questions restent posées : quelles sont les interactions magnétiques qui permettent de stabiliser la structure magnétique de AgCrS_2 ? Cela permettra-t-il de mieux comprendre celle de CuFeO_2 ? Par analogie avec le comportement de ce dernier, quel serait la conséquence d'un dopage sur le site Cr dans ce composé ? AgCrS_2 serait-il aussi un bon candidat à l'observation d'un mode hybride ?

La nature de l'élément de transition est également un facteur déterminant : la différence entre CuFeO_2 et CuCrO_2 est en ce sens intéressante, car il semble que ce ne soit pas un terme d'anisotropie magnétique supplémentaire mais bien la présence d'un couplage deuxième voisin qui permette de stabiliser la structure à 4 sous-réseaux de CuFeO_2 . Cette configuration particulière disparaît rapidement en cas de dopage, au profit d'un composé à la structure magnétique et aux propriétés voisines de celles de CuCrO_2 . Dans CuMnO_2 nous avons introduit délibérément un terme d'anisotropie magnétique uniaxiale du fait de l'effet Jahn-Teller de l'ion Mn^{3+} , et les comportements observés sont cette fois encore très différents de ceux de CuFeO_2 ou CuCrO_2 . La réponse du système à la frustration magnétique est comme dans le cas de AgCrS_2 une distorsion structurale concomitante à l'ordre magnétique, qui lève complètement la dégénérescence des interactions pour conduire à un réseau triangulaire déformé de symétrie triclinique et à une structure magnétique colinéaire. CuMnO_2 n'est pas ferroélectrique en dessous de sa température d'ordre, mais ferroélastique. Dans ce composé aussi on peut s'interroger sur les interactions d'échanges prépondérantes, et la validité de l'existence d'un terme d'échange deuxième voisin pour stabiliser la configuration magnétique observée.

C'est en fait $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ qui se rapproche le plus de CuCrO_2 : la structure magnétique de ce composé basé sur l'empilement de plans triangulaires déformés est du type hélicoïdal, proche de 120° , avec une anisotropie planaire similaire à celle de CuCrO_2 . Un point intéressant est que la déformation originale du réseau triangulaire n'ait pas favorisé un autre type d'ordre, comme celui de CuMnO_2 par exemple, mais bien l'ordre à 120° théorique prévu dans le cas

d'un Hamiltonien d'échange isotrope et sans terme d'anisotropie magnétique. Cependant α - CaCr_2O_4 , contrairement à CuCrO_2 , n'est pas ferroélectrique en champ magnétique nul en dessous de sa température d'ordre magnétique : les relations de symétrie imposées par le groupe ponctuel magnétique interdisent en effet une polarisation macroscopique. Comme on pouvait s'y attendre, c'est donc la symétrie du réseau qui reste le paramètre essentiel à la ferroélectricité : substituer un élément comme le manganèse sur le site Cr pourrait être un moyen d'abaisser la symétrie du réseau et d'autoriser une polarisation.

β - CaCr_2O_4 est un cas un peu à part de notre exposé car il ne se décrit pas en termes d'empilement de plans triangulaires. Sa topologie originale à base d'échelles zig-zag méritait cependant que l'on s'y attarde, car elle est à l'origine d'un ordre magnétique non colinéaire cycloïdal dans lequel la chiralité des cycloïdes suit un schéma bien défini. Nos calculs de champs moyens n'ont pas permis de mettre en évidence le type de couplage magnétique qui pouvait être à l'origine du changement de chiralité au sein d'une échelle, et la diffusion inélastique de neutrons sur poudre n'a pas permis non plus de répondre à cette question. Les expériences réalisées ont cependant mis en évidence un comportement de basse dimensionnalité intéressant, que nous avons rapproché de celui des chaînes quantiques frustrées. Seules des études sur monocristaux nous permettront de vérifier cette hypothèse, mais dans le cas où elle se vérifierait, β - CaCr_2O_4 serait le premier exemple expérimental d'une chaîne quantique 3/2 frustrée et devrait attirer en ce sens beaucoup d'intérêt chez les théoriciens de la physique du solide. D'autres composés de même topologie sont en cours d'étude pour vérifier en particulier si la basse dimensionnalité est propre à l'ion Cr^{+3} , et si oui, pourquoi.

CuCrO_2 et CuMnO_2 ont fait partie du travail de thèse de M. Poienar au CRISMAT. En 2008 a commencé la thèse de J. Bourgeois, en co-tutelle CRISMAT-LLB, sur le thème des ferrites de terres rares à valence mixte RFe_2O_4 . Ces composés font partie des multiferroïques dits « à ordre de charges », qui font l'objet de beaucoup de recherches actuellement, et dans lesquels la ferroélectricité vient de la mise en ordre non compensée des charges Fe^{2+} et Fe^{3+} sur des bicouches triangulaires. Le couplage avec l'ordre antiferromagnétique qui apparaît vers 250K est difficile à mettre en évidence, et de ce fait encore mal connu. Le travail de J. Bourgeois s'est donc concentré sur l'étude des propriétés diélectriques, d'aimantation et de transport de LuFe_2O_4 , en parallèle avec une étude fine des structures cristallines (synchrotron, microscopie électronique) et magnétiques (diffraction de neutrons). Les effets de haute pression, sur la structure ordre des charges et magnétique, sont également étudiés.

Références

- [1] G. H. WANNIER, *Physical Review* **79**, 357 (1950).
- [2] P. W. ANDERSON, *Materials Research Bulletin* **8**, 153 (1973).
- [3] A. RAMIREZ, *Geometrical Frustration*, chapter 4, p. 423, Elsevier Science B.V., 2001.
- [4] G. TOULOUSE, *Communications On Physics* **2**, 115 (1977).
- [5] D. R. HARSHMAN, G. AEPPLI, G. P. ESPINOSA, A. S. COOPER, J. P. REMEIKA, E. J. ANSALDO, T. M. RISEMAN, D. L. WILLIAMS, D. R. NOAKES, B. ELLMAN, and T. F. ROSENBAUM, *Physical Review B* **38**, 852 (1988).
- [6] N. D. MERMIN and H. WAGNER, *Physical Review Letters* **17**, 1133 (1966).
- [7] K. HIRAKAWA, H. IKEDA, H. KADOWAKI, and K. UBUKOSHI, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **52**, 2882 (1983).
- [8] H. SERRANO-GONZALEZ, S. T. BRAMWELL, K. D. M. HARRIS, B. M. KARIUKI, L. NIXON, I. P. PARKIN, and C. RITTER, *Physical Review B* **59**, 14451 (1999).
- [9] H. SERRANO-GONZALEZ, S. T. BRAMWELL, K. D. M. HARRIS, B. M. KARIUKI, L. NIXON, I. P. PARKIN, and C. RITTER, *Journal Of Applied Physics* **83**, 6314 (1998).
- [10] K. HIRAKAWA, H. KADOWAKI, and K. UBUKOSHI, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **54**, 3526 (1985).
- [11] A. TAUBER, E. BANKS, and W. M. MOLLER, *Journal Of Solid State Chemistry* **4**, 138 (1972).
- [12] A. P. RAMIREZ, R. JAGERWALDAU, and T. SIEGRIST, *Physical Review B* **43**, 10461 (1991).
- [13] A. P. RAMIREZ, G. P. ESPINOSA, and A. S. COOPER, *Physical Review Letters* **64**, 2070 (1990).
- [14] M. F. COLLINS and O. A. PETRENKO, *Canadian Journal Of Physics* **75**, 605 (1997).
- [15] H. KAWAMURA and S. MIYASHITA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **53**, 4138 (1984).
- [16] S. W. CHEONG and M. MOSTOVOY, *Nature Materials* **6**, 13 (2007).
- [17] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR, and J. F. SCOTT, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [18] D. I. KHOMSKII, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **306**, 1 (2006).
- [19] H. SCHMID, *Ferroelectrics* **162**, 665 (1994).
- [20] N. A. SPALDIN and M. FIEBIG, *Science* **309**, 391 (2005).
- [21] R. SESHADRI and N. A. HILL, *Chemistry Of Materials* **13**, 2892 (2001).
- [22] T. KIMURA, S. KAWAMOTO, I. YAMADA, M. AZUMA, M. TAKANO, and Y. TOKURA, *Physical Review B* **67**, 180401 (2003).
- [23] H. KATSURA, N. NAGAOSA, and A. V. BALATSKY, *Physical Review Letters* **95**, 057205 (2005).
- [24] I. A. SERGIENKO and E. DAGOTTO, *Physical Review B* **73**, 094434 (2006).

- [25] T. MORIYA, *Physical Review* **120**, 91 (1960).
- [26] I. E. DZIALOSHINSKII, *Soviet Physics JETP-USSR* **19**, 960 (1964).
- [27] T. H. ARIMA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **76**, 073702 (2007).
- [28] M. SODA, K. KIMURA, T. KIMURA, M. MATSUURA, and K. HIROTA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **78**, 124703 (2009).
- [29] H. YAMAGUCHI, S. OHTOMO, S. KIMURA, M. HAGIWARA, K. KIMURA, T. KIMURA, T. OKUDA, and K. KINDO, *Phys. Rev. B* **81**, 033104 (2010).
- [30] K. KIMURA, H. NAKAMURA, S. KIMURA, M. HAGIWARA, and T. KIMURA, *Physical Review Letters* **103**, 107201 (2009).
- [31] S. FRIEDEL, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **77**, 211 (1873).
- [32] A. PABST, *American Mineralogist* **31**, 539 (1946).
- [33] J. P. DOUMERC, A. AMMAR, A. WICHAINCHAI, M. POUCHARD, and P. HAGENMULLER, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **48**, 37 (1987).
- [34] J. P. DOUMERC, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, M. ELAZHARI, A. AMMAR, and M. ELAATMANI, *Materials Research Bulletin* **27**, 39 (1992).
- [35] R. D. SHANNON, D. B. ROGERS, and C. T. PREWITT, *Inorganic Chemistry* **10**, 713 (1971).
- [36] W. C. SHEETS, E. MUGNIER, A. BARNABE, T. J. MARKS, and K. R. POEPELMEIER, *Chemistry Of Materials* **18**, 7 (2006).
- [37] J. P. DOUMERC, A. WICHAINCHAI, A. AMMAR, M. POUCHARD, and P. HAGENMULLER, *Materials Research Bulletin* **21**, 745 (1986).
- [38] D. B. ROGERS, R. D. SHANNON, C. T. PREWITT, and J. L. GILLSON, *Inorganic Chemistry* **10**, 723 (1971).
- [39] M. A. MARQUARDT, N. A. ASHMORE, and D. P. CANN, *Thin Solid Films* **496**, 146 (2006).
- [40] R. NAGARAJAN, N. DUAN, M. K. JAYARAJ, J. LI, K. A. VANAJA, A. YOKOCHI, A. DRAESEKE, J. TATE, and A. W. SLEIGHT, *International Journal Of Inorganic Materials* **3**, 265 (2001).
- [41] J. S. O. EVANS, *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions* , 3317 (1999).
- [42] M. MEKATA, N. YAGUCHI, T. TAKAGI, S. MITSUDA, and H. YOSHIZAWA, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **104**, 823 (1992).
- [43] S. MITSUDA, N. KASAHARA, T. UNO, and M. MASE, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **67**, 4026 (1998).
- [44] T. FUKUDA, H. NOJIRI, M. MOTOKAWA, T. ASANO, M. MEKATA, and Y. AJIRO, *Physica B* **246**, 569 (1998).
- [45] N. TERADA, S. MITSUDA, H. OHSUMI, and K. TAJIMA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **75**, 023602 (2006).
- [46] F. YE, Y. REN, Q. HUANG, J. A. FERNANDEZ-BACA, P. C. DAI, J. W. LYNN, and T. KIMURA, *Physical Review B* **73**, 220404 (2006).
- [47] O. A. PETRENKO, G. BALAKRISHNAN, M. R. LEES, D. M. PAUL, and A. HOSER, *Physical Review B* **62**, 8983 (2000).

- [48] T. KIMURA, S. ISHIHARA, H. SHINTANI, T. ARIMA, K. T. TAKAHASHI, K. ISHIZAKA, and Y. TOKURA, *Physical Review B* **68**, 060403 (2003).
- [49] Y. AJIRO, T. ASANO, T. TAKAGI, M. MEKATA, H. A. KATORI, and T. GOTO, *Physica B* **201**, 71 (1994).
- [50] S. MITSUDA, M. MASE, T. UNO, H. KITAZAWA, and H. A. KATORI, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **69**, 33 (2000).
- [51] T. KIMURA, J. C. LASHLEY, and A. P. RAMIREZ, *Physical Review B* **73**, 220401 (2006).
- [52] T. NAKAJIMA, S. MITSUDA, T. INAMI, N. TERADA, H. OHSUMI, K. PROKES, and A. PODLESNYAK, *Physical Review B* **78**, 024106 (2008).
- [53] N. TERADA, S. MITSUDA, K. PROKES, O. SUZUKI, H. KITAZAWA, and H. A. KATORI, *Physical Review B* **70**, 174412 (2004).
- [54] N. TERADA, S. MITSUDA, S. SUZUKI, T. KAWASAKI, M. FUKUDA, T. NAGAO, and H. A. KATORI, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **73**, 1442 (2004).
- [55] T. NAKAJIMA, S. MITSUDA, S. KANETSUKI, K. TANAKA, K. FUJII, N. TERADA, M. SODA, M. MATSUURA, and K. HIROTA, *Physical Review B* **77**, 052401 (2008).
- [56] T. NAKAJIMA, S. MITSUDA, S. KANETSUKI, K. PROKES, A. PODLESNYAK, H. KIMURA, and Y. NODA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **76**, 043709 (2007).
- [57] T. NAKAJIMA, S. MITSUDA, K. TAKAHASHI, M. YAMANO, K. MASUDA, H. YAMAZAKI, K. PROKES, K. KIEFER, S. GERISCHER, N. TERADA, H. KITAZAWA, M. MATSUDA, K. KAKURAL, H. KIMURA, Y. NODA, M. SODA, M. MATSUURA, and K. HIROTA, *Physical Review B* **79**, 214423 (2009).
- [58] S. SEKI, Y. YAMASAKI, Y. SHIOMI, S. IGUCHI, Y. ONOSE, and Y. TOKURA, *Physical Review B* **75**, 100403 (2007).
- [59] N. TERADA, S. MITSUDA, T. FUJII, and D. PETITGRAND, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **19**, 145241 (2007).
- [60] F. YE, J. A. FERNANDEZ-BACA, R. S. FISHMAN, Y. REN, H. J. KANG, Y. QIU, and T. KIMURA, *Physical Review Letters* **99**, 157201 (2007).
- [61] S. SEKI, N. KIDA, S. KUMAKURA, R. SHIMANO, and Y. TOKURA, *Physical Review Letters* **105**, 097207 (2010).
- [62] T. NAKAJIMA, S. MITSUDA, T. HAKU, K. SHIBATA, K. YOSHITOMI, Y. NODA, N. ASO, Y. UWATOKO, and N. TERADA, arXiv:1011.2859v1.
- [63] S. SEKI, Y. ONOSE, and Y. TOKURA, *Physical Review Letters* **101**, 067204 (2008).
- [64] H. KADOWAKI, H. KIKUCHI, and Y. AJIRO, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **2**, 4485 (1990).
- [65] Y. OOHARA, S. MITSUDA, H. YOSHIZAWA, N. YAGUCHI, H. KURIYAMA, T. ASANO, and M. MEKATA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **63**, 847 (1994).
- [66] M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, V. HARDY, A. MAIGNAN, and G. ANDRÉ, *Physical Review B* **79**, 014412 (2009).
- [67] M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, J. ROBERT, and S. PETIT, *Physical Review B* **81**, 104411 (2010).
- [68] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Physica B* **192**, 55 (1993).

- [69] J. LI, A. W. SLEIGHT, C. Y. JONES, and B. H. TOBY, *Journal Of Solid State Chemistry* **178**, 285 (2005).
- [70] K. KIMURA, T. OTANI, H. NAKAMURA, Y. WAKABAYASHI, and T. KIMURA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **78**, 113710 (2009).
- [71] O. KOVALEV, *Representations of the Crystallographic Space Groups*, Gordon and Breach Publishers, 1993.
- [72] P. G. RADAELLI and L. C. CHAPON, *Physical Review B* **76**, 054428 (2007).
- [73] A. MUNOZ, J. A. ALONSO, M. J. MARTINEZ-LOPE, M. T. CASAIS, J. L. MARTINEZ, and M. T. FERNANDEZ-DIAZ, *Physical Review B* **62**, 9498 (2000).
- [74] K. KIMURA, H. NAKAMURA, K. OHGUSHI, and T. KIMURA, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**, 140401 (2008).
- [75] J. B. GOODENOUGH, *Physical Review* **117**, 1442 (1960).
- [76] N. EL KHAYATI, R. C. EL MOURSILI, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, G. ANDRE, N. BLANCHARD, F. BOUREE, G. COLLIN, and T. ROISNEL, *European Physical Journal B* **22**, 429 (2001).
- [77] S. PETIT, *Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Etude des excitations dans la Matière Condensée*, chapter Les ondes de spin, pp. 449–463, EDP Sciences, 2008.
- [78] A. G. GERARDS, B. A. BOUKAMP, and G. A. WIEGERS, *Solid State Ionics* **9-10**, 471 (1983).
- [79] M. S. WHITTINGHAM, *Progress In Solid State Chemistry* **12**, 41 (1978).
- [80] P. F. BONGERS, C. VANBRUGG, J. KOOPSTRA, W. P. F. OMLOO, G. A. WIEGERS, and F. JELLINEK, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **29**, 977 (1968).
- [81] H. KAWAJI, T. ATAKE, and Y. SAITO, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **50**, 215 (1989).
- [82] K. SINGH, A. MAIGNAN, C. MARTIN, and C. SIMON, *Chemistry Of Materials* **21**, 5007 (2009).
- [83] P. BRÜESCH, T. HIBMA, and W. BÜHRER, *Physical Review B* **27**, 5052 (1983).
- [84] J. C. E. RASCH, M. BOEHM, C. RITTER, H. MUTKA, J. SCHEFER, L. KELLER, G. M. ABRAMOVA, A. CERVELLINO, and J. F. LOFFLER, *Physical Review B* **80**, 104431 (2009).
- [85] D. OROBENGOA, C. CAPILLAS, M. I. AROYO, and J. M. PEREZ-MATO, *Journal Of Applied Crystallography* **42**, 820 (2009).
- [86] R. W. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Krieger Publishing, New York, 1963.
- [87] E. F. BERTAUT and P. BURLET, *Solid State Communications* **5**, 279 (1967).
- [88] T. TAKAGI and M. MEKATA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* **64**, 4609 (1995).
- [89] J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, 1963.
- [90] M. ROSENBERG, A. KNÜLLE, H. SABROWSKY, and C. PLATTE, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* **43**, 87 (1982).
- [91] I. D. KONDRASHEV, *Soviet Physics. Crystallography.* **3**, 703 (1959).
- [92] J. P. DOUMERC, M. TRARI, J. TOPFER, L. FOURNES, J. C. GRENIER, M. POUCHARD, and P. HAGENMULLER, *European Journal Of Solid State And Inorganic Chemistry* **31**, 705 (1994).

- [93] F. DAMAY, M. POIENAR, C. MARTIN, A. MAIGNAN, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, G. ANDRE, and J. P. DOUMERC, *Physical Review B* **80**, 094410 (2009).
- [94] C. VECCHINI, M. POIENAR, F. DAMAY, O. ADAMOPOULOS, A. DAOUD-ALADINE, A. LAPPAS, J. M. PEREZ-MATO, L. C. CHAPON, and C. MARTIN, *Phys. Rev. B* **82**, 094404 (2010).
- [95] J. TOPFER, M. TRARI, P. GRAVEREAU, J. P. CHAMINADE, and J. P. DOUMERC, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **210**, 184 (1995).
- [96] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. T. FERNANDEZ-DIAZ, and J. L. MARTINEZ, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **3**, 3215 (1991).
- [97] M. TRARI, J. TOPFER, P. DORDOR, J. C. GRENIER, M. POUCHARD, and J. P. DOUMERC, *Journal Of Solid State Chemistry* **178**, 2751 (2005).
- [98] P. CHANDRA, P. COLEMAN, and A. I. LARKIN, *Physical Review Letters* **64**, 88 (1990).
- [99] F. BECCA and F. MILA, *Physical Review Letters* **89**, 037204 (2002).
- [100] C. WEBER, F. BECCA, and F. MILA, *Physical Review B* **72**, 024449 (2005).
- [101] R. MELZI, P. CARRETTA, A. LASCIALFARI, M. MAMBRINI, M. TROYER, P. MILLET, and F. MILA, *Physical Review Letters* **85**, 1318 (2000).
- [102] H. PAUSCH and H. MULLERBUSCHBAUM, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **405**, 113 (1974).
- [103] L. CHAPON, P. MANUEL, F. DAMAY, P. TOLEDANO, V. HARDY, and C. MARTIN, *submitted to Physical Review B* (2010).
- [104] E. CUNO and H. MULLERBUSCHBAUM, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **564**, 26 (1988).
- [105] W. FORD and W. J. REES, *Transactions of the British Ceramic Society* **48**, 291 (1949).
- [106] L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS, and W. KUNNMANN, *Physical Review* **160**, 408 (1967).
- [107] W. HORKNER and H. MULLERBUSCHBAUM, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal Of Chemical Sciences* **31**, 1710 (1976).
- [108] A. H. ARKENBOUT, T. T. M. PALSTRA, T. SIEGRIST, and T. KIMURA, *Physical Review B* **74**, 184431 (2006).
- [109] T. KIMURA, T. GOTO, H. SHINTANI, K. ISHIZAKA, T. ARIMA, and Y. TOKURA, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [110] T. MASUDA, A. ZHELUDEV, A. BUSH, M. MARKINA, and A. VASILIEV, *Physical Review Letters* **92**, 177201 (2004).
- [111] L. CAPOGNA, M. MAYR, P. HORSCH, M. RAICHLE, R. K. KREMER, M. SOFIN, A. MALJUK, M. JANSEN, and B. KEIMER, *Physical Review B* **71**, 140402 (2005).
- [112] A. A. GIPPIUS, E. N. MOROZOVA, A. S. MOSKVIN, A. V. ZALESSKY, A. A. BUSH, M. BAENITZ, H. ROSNER, and S. L. DRECHSLER, *Physical Review B* **70**, 020406 (2004).
- [113] A. A. GIPPIUS, A. S. MOSKVIN, and S. L. DRECHSLER, *Physical Review B* **77**, 180403 (2008).
- [114] J. VILLAIN, *Journal De Physique* **38**, 385 (1977).
- [115] M. B. STONE, D. H. REICH, C. BROHOLM, K. LEFMANN, C. RISCHER, C. P. LANDEE, and M. M. TURNBULL, *Physical Review Letters* **91**, 037205 (2003).

- [116] M. KENZELMANN, Y. CHEN, C. BROHOLM, D. H. REICH, and Y. QIU, *Physical Review Letters* **93**, 017204 (2004).
- [117] B. LAKE, A. M. TSVELIK, S. NOTBOHM, D. A. TENNANT, T. G. PERRING, M. REEHUIS, C. SEKAR, G. KRABBES, and B. BUCHNER, *Nature Physics* **6**, 50 (2010).
- [118] R. COLDEA, D. A. TENNANT, A. M. TSVELIK, and Z. TYLCZYNSKI, *Physical Review Letters* **86**, 1335 (2001).
- [119] F. D. M. HALDANE, *Physical Review B* **25**, 4925 (1982).
- [120] S. R. WHITE and I. AFFLECK, *Physical Review B* **54**, 9862 (1996).
- [121] T. HIKIHARA, M. KABURAGI, and H. KAWAMURA, *Physical Review B* **63**, 174430 (2001).
- [122] D. ALLEN, F. H. L. ESSLER, and A. A. NERSESYAN, *Physical Review B* **61**, 8871 (2000).