



UNIVERSITÉ DE CAEN BASSE-NORMANDIE  
U.F.R. DE SCIENCES  
ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.

THÈSE  
Présentée par  
**MELLE JULIE BOURGEOIS**  
Et soutenue le 27 Mars 2012

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN**  
Spécialité Chimie des Matériaux  
Arrêté du 07 Août 2006

*Les ferrites du type  $RFe_2O_4$   
à valence mixte*

LES LABORATOIRES D'ACCUEIL :

Laboratoire CRISMAT, CAEN  
Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, GIF-SUR-YVETTE

LES MEMBRES DU JURY :

Mr Jean-Michel KIAT	Directeur de recherche au laboratoire SPMS, Chatenay-Malabry (Rapporteur)
Mme Céline DARIE	Maître de conférence à l'université Joseph Fourier, Grenoble (Rapporteur)
Mr Bernard MALAMAN	Professeur à l'Institut Jean Lamour, Nancy
Mr Jérôme ROUQUETTE	Chargé de Recherche à l'Institut Charles Gerhardt, Montpellier
Mr Antoine MAIGNAN	Directeur de Recherche au laboratoire CRISMAT, Caen
Mme Françoise DAMAY	Chargé de Recherche au Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay
Mme Christine MARTIN	Directeur de Recherche au laboratoire CRISMAT, Caen (Directrice de thèse)



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux à Caen et au Laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay. Je remercie Mr Antoine Maignan, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueillie au sein du CRISMAT et d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, et je remercie Mr Philippe Mangin puis Mme Christiane Alba-Simionesco, directeurs successifs du LLB, pour leur accueil au LLB.

J'exprime mes remerciements à Mr Jean-Michel Kiat, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisations des Solides, et à Mme Céline Darie, Maître de Conférence à l'université Joseph Fourier de Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Merci plus particulièrement pour leur patience et pour leurs conseils pour améliorer mon manuscrit. Je remercie également Mr Bernard Malaman, Professeur à l'Institut Jean Lamour - Nancy Université et Mr Jérôme Rouquette, Chargé de recherche CNRS à l'institut Charles Gerhardt, d'avoir accepté d'être mes examinateurs. Je tiens à remercier particulièrement Mr Malaman pour les divers stages réalisés dans l'équipe Intermétalliques à Nancy avant ma thèse et pour son aide dans ma recherche de thèse.

Mesdames Christine Martin, directeur de recherche au CRISMAT et Françoise Damay, chargé de recherche au LLB ont dirigé et encadré conjointement ce travail. Je les remercie de m'avoir fait bénéficier de leurs expériences et de leurs connaissances durant ces trois années.

J'exprime toute ma reconnaissance auprès des personnes qui ont apporté leur contribution à la réalisation et à l'avancement de ce travail. Je remercie tout particulièrement Mme Maryvonne Hervieu pour tout le travail qu'elle a réalisé sur ce sujet, et sans qui

la compréhension du sujet serait beaucoup moins avancée. Merci également pour les relectures et les corrections du manuscrit. Merci à Jérôme pour son éternel optimisme, sa patience lorsqu'il répondait à mes questions. Merci également à toutes les personnes de l'Institut Charles Gerhardt qui sont impliqués dans ce sujet. Un grand merci à Erik Elkaim, pour avoir mesuré mes échantillons, ce qui a été essentiel pour l'avancement de ma thèse. Merci à Gilles, Sylvain et Julien pour les mesures de mes échantillons ainsi que les discussions sur le magnétisme. Merci à Isabelle pour sa gentillesse, ainsi que sa disponibilité pour les discussions. Merci à Olga et Nicolas pour les mesures sur G6.1. Merci à Françoise B. pour son aide concernant les structures magnétiques.

Merci à tous ceux du LLB et plus particulièrement à tous ceux de "chez Alex" que ce soient les "habitués" ou non ! Merci pour tous les chocolats testés, bons ou moins bons (là je ne remercie pas le Chef!). Merci à Florence pour sa patience, les nombreuses fois où je l'ai harcelée : "Alors, il y a du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$ ..." et pour sa réponse toujours utile : 4,12 ! Merci également pour ses looses toujours pires que les miennes qui font passer ma vie pour une vie de rêve!!! Merci à Alex pour les discussions, les diverses relectures, les cafés... Merci à Max pour avoir appris à faire semblant d'écouter ce que je lui disais en hochant la tête aux bons moments et surtout pour m'avoir changé les idées quand j'en avais marre de rédiger. J'en profite d'ailleurs pour dire merci à Karabatic et aux autres!!! Merci à Gaston pour le logement, la découverte des folles soirées à Chevry, les résolutions des problèmes informatiques et surtout le soutien moral quand il passait le soir et qu'il n'y avait plus personne au labo. Merci à Nicolas pour les discussions aussi bien sur la haute pression que sur le sport. Merci à Karl qui a repris la fonction de "serveuse" ! Merci à Julien et Monica qui ont toujours trouvé du temps pour discuter de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ou d'autres choses. Merci à Xavier de m'avoir accueillie au LLB.

Merci à tous ceux du CRISMAT. Merci à Maria pour énormément de choses ; entre autres merci pour son soutien quand je l'appelais en crise : "j'en ai marre de cette rédaction!!!", pour les manip Grands Instruments et en particulier, la manip ID09 ("no stress!"). Merci à Ulrike pour l'aide et le soutien à mon retour à Caen, et sans oublier les bières ! Merci à Elise d'avoir découvert la Normandie avec moi, d'avoir partagé mon



bureau ; merci pour les hébergements quand je revenais sur Caen, et évidemment, merci pour les mesures physiques et le MEB. Merci aux diverses personnes avec qui j'ai mangé et surtout fais les mots croisés (Cédric, Eymeric, Hélène R, Fabien, Victor). Merci à Hélène D. pour les pauses café et merci de m'avoir initiée au scrap. Merci à Julien pour les mardis Highland's et de s'être si bien occupé de tout le côté administratif. Merci à Antoine et François de m'avoir accueillie à mon arrivée au CRISMAT. Merci aux techniciens en général, mais plus particulièrement aux techniciennes du premier (Sylvie, Anne, Laurence) de m'avoir offert des chocolats quand j'étais de passage au CRISMAT. Merci à Laurence qui a toujours trouvé du temps pour m'aider à résoudre les problèmes techniques, ainsi que pour les discussions passées dans son bureau à manger des M&M's ou des nounours ! Merci à Julien pour sa patience lorsqu'il m'a initié aux mesures physiques. Merci aux informaticiens (Eric et Karim) pour leur bonne humeur et leur réactivité pour résoudre mes problèmes !

Enfin, je remercie mes parents qui ont toujours eu confiance en moi et qui m'ont permis de poursuivre de longues études. Merci également à Céline, Malvina pour leur soutien pendant ces trois années. Merci à Carina qui, malgré nos difficultés à nous joindre, m'a toujours écoutée et supportée.

*REMERCIEMENTS*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Multiferroïcité . . . . .	5
1.1.1 Généralités . . . . .	5
1.1.2 La ferroélectricité électronique . . . . .	11
1.2 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	14
1.2.1 Structure cristalline . . . . .	15
1.2.2 Ordre des charges . . . . .	20
1.2.3 Ordre magnétique . . . . .	25
1.2.4 Propriétés diélectriques et polarisation . . . . .	30
1.2.5 Effets de la non-stœchiométrie en oxygène . . . . .	31
1.2.6 Effets de la pression . . . . .	32
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>33</b>
2.1 Préparation des composés . . . . .	33
2.1.1 Synthèses de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	34
2.1.2 Recuits . . . . .	39
2.2 Caractérisations structurales . . . . .	39
2.2.1 Diffraction sur poudre . . . . .	40
2.2.2 Microscopie . . . . .	54
2.2.3 Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ . . . . .	56
2.3 Propriétés physiques . . . . .	58
2.3.1 Mesures magnétiques . . . . .	58
2.3.2 Mesures de transport . . . . .	61
2.3.3 Mesures de constante diélectrique . . . . .	61
2.4 Pression . . . . .	63
<b>3 Etude de <math>\text{LuFe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>67</b>
3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	68
3.1.1 Propriétés magnétiques . . . . .	68
3.1.2 Propriétés électriques . . . . .	76
3.1.3 Discussion . . . . .	79
3.2 Etude de la structure cristallographique . . . . .	80
3.2.1 Etude à température ambiante . . . . .	80

3.2.2	Evolution de la structure à $T > T_{amb}$ . . . . .	108
3.2.3	Evolution de la structure à $T < T_{amb}$ . . . . .	117
3.2.4	Discussion . . . . .	121
3.3	Recuits de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	123
3.3.1	Conditions expérimentales des recuits . . . . .	124
3.3.2	Diffractogramme de "type A" . . . . .	128
3.3.3	$\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . . . . .	129
3.3.4	Conclusion . . . . .	130
3.4	Etude de la structure magnétique . . . . .	131
3.4.1	Etude à 2K . . . . .	131
3.4.2	Evolution avec la température . . . . .	142
3.4.3	Discussion . . . . .	146
3.5	Conclusion . . . . .	151
<b>4</b>	<b>Etude de <math>\text{LuFe}_2\text{O}_4</math> sous pression</b> . . . . .	<b>155</b>
4.1	Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante	156
4.1.1	Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ par diffraction des rayons X de laboratoire sous haute pression . . . . .	156
4.1.2	Etude de la structure de la phase hp à pression ambiante . . . . .	159
4.1.3	Etude de la phase hp par diffraction des rayons X de laboratoire lors de la décompression . . . . .	162
4.1.4	Résistivité de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression . . . . .	163
4.1.5	Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression par diffraction des rayons X au synchrotron . . . . .	164
4.1.6	Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ par diffraction des neutrons sous pression jusqu'à 12GPa . . . . .	168
4.1.7	Discussion . . . . .	175
4.2	Evolution du magnétisme de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression et en fonction de la température . . . . .	177
4.2.1	Etude du magnétisme de la phase bp par diffraction des neutrons à basse température . . . . .	177
4.2.2	Etude du magnétisme de la phase hp . . . . .	180
4.2.3	Discussion . . . . .	183
4.3	Conclusion . . . . .	184
	<b>Conclusion générale et perspectives</b> . . . . .	<b>187</b>

# Introduction générale

Cette thèse, financée par une convention de co-tutelle CEA-Région Basse Normandie, a été réalisée entre les laboratoires CRISMAT (UMR 6508) à Caen et LLB (UMR 12) à Saclay.

Au laboratoire CRISMAT (Cristallographie et Sciences des Matériaux), j'ai intégré l'équipe "Nouveaux Matériaux", dont la mission principale consiste à synthétiser des composés pour ensuite en caractériser les structures et les propriétés physiques, de façon à établir des relations entre structures et propriétés. Ceci conduit à deux activités parallèles : la recherche de nouvelles phases, c'est-à-dire l'élaboration de nouvelles structures cristallines, et la compréhension des phénomènes régissant les propriétés physiques pour en assurer l'optimisation. Dans le cadre des oxydes fonctionnels, le CRISMAT a une forte expérience dans le domaine des supraconducteurs à haute température critique, des manganites magnétorésistives, ou des cobaltites thermoélectriques... : une partie de ces recherches concerne des oxydes de métaux de transition présentant des propriétés magnétiques, et c'est tout naturellement qu'une collaboration étroite s'est instaurée entre le CRISMAT et le Laboratoire Léon Brillouin, à Saclay, qui dispose d'une source de neutrons. Au LLB, j'ai fait partie de l'équipe "Diffraction poudres", dont les thématiques principales sont axées sur l'étude des structures cristallines et magnétiques dans les solides.

Dans le cadre des recherches sur les oxydes magnétiques de métaux de transition, une part importante de l'activité de la communauté en Sciences des Matériaux s'est orientée, cette dernière dizaine d'années, vers les composés "multiferroïques", à savoir, présentant des propriétés ferro- ou antiferro-magnétiques et ferroélectriques couplées. Ces composés présentent un intérêt en électronique de spin, en particulier, grâce au couplage magnéto-

électrique, il serait possible d'écrire l'information magnétique "électriquement", ce qui permettrait de réduire la taille des éléments de la mémoire.

C'est ainsi que j'ai été amenée à travailler sur le système  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Ce composé occupe une place particulière dans le domaine des multiferroïques, car la polarisation électrique mesurée à température ambiante semble être liée à la présence d'un ordre des charges entre des atomes de fer divalent et trivalent ; un couplage avec l'ordre magnétique qui se développe à plus basse température est également observé. Ce composé possède une structure de type bidimensionnel avec des bicouches de fer en coordinence 5 bipyramidale, séparées par des couches d'octaèdres de lutétium liés par les arêtes (type  $\text{CdI}_2$ ), à laquelle vient s'ajouter un aspect de frustration magnétique lié au réseau triangulaire des cations de fer. Ce composé apparaît donc comme un système "idéal" pour étudier les relations entre structures et propriétés électriques et magnétiques dans un multiferroïque original. Cependant, les résultats de la littérature ont très rapidement montré des problèmes de compréhension au niveau des phénomènes mis en jeu, ainsi que, de manière significative, des difficultés pour obtenir des résultats reproductibles.

Pendant ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à synthétiser des échantillons de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  et à les caractériser de manière systématique, dans un premier temps par diffraction des rayons X et magnétométrie. Deux échantillons de stœchiométrie en oxygène légèrement différente ont ensuite été caractérisés en microscopie électronique et sur Grands Instruments (synchrotron, diffraction des neutrons). L'utilisation de techniques de caractérisations complémentaires a présenté ici un intérêt particulier, vu la complexité des phénomènes observés, correspondants à plusieurs échelles de désordre, atomique et magnétique.

Le premier chapitre de ce manuscrit donnera une présentation générale des composés multiferroïques et l'état des connaissances relatives à  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  au début de ma thèse.

Le procédé de synthèse des échantillons, les méthodes de caractérisations structurales (diffraction des rayons X et des neutrons, MET et spectroscopie Mössbauer), les techniques de caractérisations des propriétés physiques macroscopiques (aimantation, susceptibilité, résistivité, propriétés diélectriques), ainsi que les dispositifs utilisés lors des expériences

réalisées sous haute pression feront l'objet du chapitre 2.

Le chapitre 3 présentera ensuite les résultats obtenus sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à pression ambiante concernant les propriétés physiques macroscopiques dans une première partie. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la structure cristalline et de son évolution en température, en combinant différentes techniques de diffraction. Des recuits réalisés afin de varier la teneur en oxygène seront présentés dans une troisième partie. L'étude expérimentale en diffusion de neutrons et la modélisation de la structure magnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  fera l'objet de la quatrième partie de ce chapitre.

Le quatrième chapitre présentera les premiers résultats d'une étude sous haute pression réalisée sur un échantillon de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  synthétisé pendant ma thèse. Il commencera par l'étude de l'évolution de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sous haute pression à température ambiante, en débutant par la description des travaux en diffraction X de laboratoire de l'équipe de J. Rouquette. La deuxième partie de ce chapitre présentera l'évolution des propriétés magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sous pression en fonction de la température.





# Chapitre 1

## Introduction bibliographique

### 1.1 Multiferroïcité

#### 1.1.1 Généralités

La multiferroïcité a été définie par Schmid [1] comme étant la propriété qu'ont certains matériaux de posséder simultanément au moins deux propriétés parmi la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité et la ferrotorroidicité [2]. Les composés multiferroïques présentant des propriétés ferroélectriques et magnétiques (ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ferrimagnétiques) sont actuellement très étudiés. D'une part, leur étude devrait permettre de comprendre les différents mécanismes qui couplent ordre de spins et ordre ferroélectrique et d'autre part, des applications potentielles en microélectronique sont envisageables. Par exemple, une application intéressante des multiferroïques serait, en spintronique, de pouvoir écrire électriquement une information magnétique ce qui permettrait de réduire les éléments de mémoire.

Un composé ferroélectrique est un composé présentant une polarisation spontanée  $P_S$  en dessous de la température de transition ferroélectrique  $T_{FE}$ . Chaque maille peut être vue comme un dipôle électrique avec un moment dipolaire  $\vec{p}$ , la somme sur ces mailles résulte en une polarisation au niveau macroscopique. Un matériau ferroélectrique est caractérisé par un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (fig. 1.1) en dessous  $T_{FE}$ .

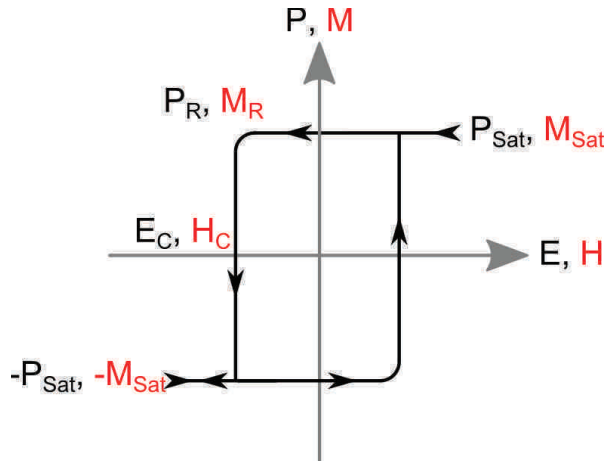


FIGURE 1.1 – Courbe d’hystérésis de la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué d’un composé ferroélectrique ou de l’aimantation en fonction du champ magnétique d’un composé ferromagnétique  $T < T_C$

Un matériau ferromagnétique est un composé présentant une polarisation spontanée en dessous de la température de Curie  $T_C$ . Tous les moments magnétiques portés par les atomes magnétiques sont alignés parallèlement 1.2(a)), la somme des moments moments résulte en une aimantation au niveau macroscopique. Un matériau ferromagnétique est caractérisé par un cycle d’hystérésis de l’aimantation en fonction du champ magnétique (cycle d’hystérésis, fig. 1.1) en dessous de  $T_C$  [3].

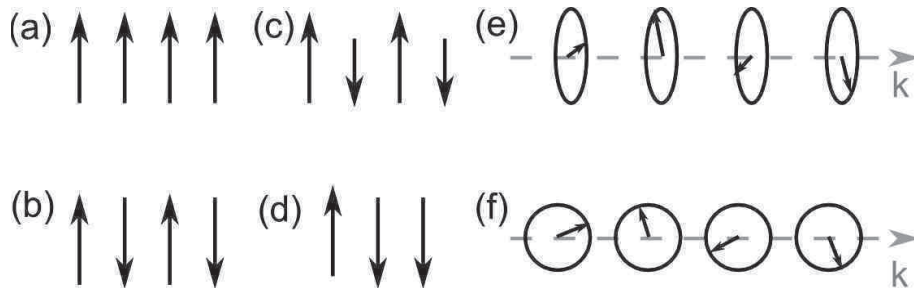


FIGURE 1.2 – Illustrations schématiques de structures : (a) ferromagnétique, (b) antiferromagnétique, (c) et (d) ferrimagnétiques, (e) hélicoïdale et (f) cycloïdale, avec  $k$  le vecteur de propagation magnétique

Dans un composé antiferromagnétique classique, en dessous de la température de Néel ( $T_N$ ), les spins sont ordonnés de façon antiparallèle, avec une aimantation résultante nulle (fig. 1.2(b)). Cependant certaines topologies particulières des échanges antiferromagnétiques peuvent conduire à des structures antiferromagnétiques, par exemple complexes de type hélicoïdal ou cycloïdal (fig. 1.2(e,f)). L’aimantation d’un composé antiferromagnétique (classique ou complexe) varie linéairement avec le champ. Un matériau dans lequel

## 1.1 Multiferroïcité

il y a deux sous-réseaux de moments magnétiques orientés antiparallèlement d'amplitudes différentes conduisant à une aimantation résultante non nulle, est appelé ferrimagnétique (fig. 1.2(c)). De ce fait, le comportement magnétique de ce type de composé est entre celui d'un composé ferromagnétique (hystérésis de l'aimantation en fonction du champ, mais pas tant que tous les spins n'ont pas été retournés, l'aimantation ne sature pas avec le champ) [3].

Les matériaux multiferroïques par ferroélectricité sont, de par leur nature, rares [4]. En effet, les oxydes de métaux de transition ferroélectriques contiennent souvent un ion de métal de transition avec une couche  $d$  vide. Dans ces composés, la polarisation est due au déplacement hors du centre du polyèdre de coordination du métal de transition. Cet ion déplacé, s'il possède des orbitales  $d$  vides, peut alors former une liaison covalente avec les oxygènes. Or ce sont les électrons  $d$  non appariés qui sont nécessaires à l'apparition du magnétisme dans une structure. Pour contourner cette limitation dite  $d^0-d^n$ , une des possibilités est d'introduire dans la structure deux ions de métal de transition : un ion très polarisable et un ion magnétique. L'exemple le plus connu est  $\text{BiFeO}_3$ .

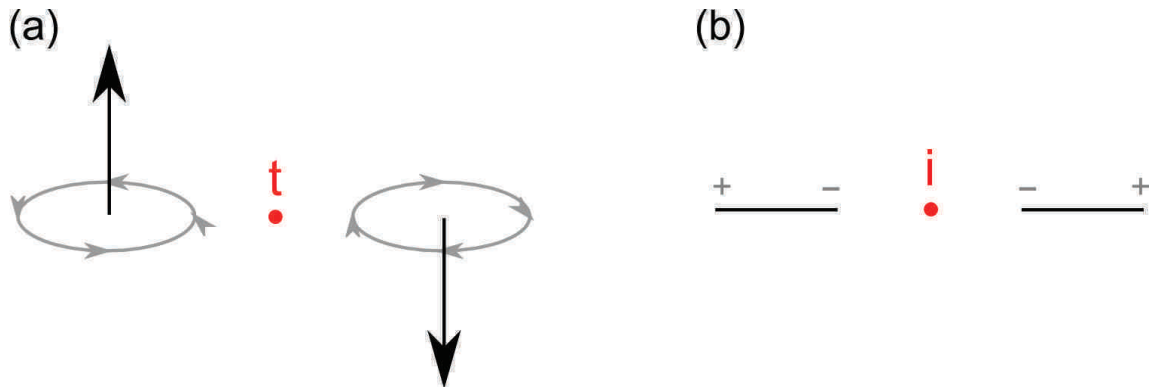


FIGURE 1.3 – (a) Renversement d'un spin par inversion du temps (b) inversion d'un dipôle électrique par inversion de l'espace

La coexistence de ferroélectricité et de magnétisme impose d'autres conditions d'un point de vue des symétries : un dipôle magnétique peut être schématisé par une boucle de courant, le renversement du temps inverse le sens de la boucle et donc la direction de l'aimantation (fig. 1.3). Un composé ferromagnétique ne peut donc pas posséder de centre d'inversion par inversion du temps. La polarisation quant à elle n'est pas affectée par l'inversion du temps mais par l'inversion de l'espace qui inverse l'orientation du dipôle

électrique ; un composé ferroélectrique est donc non centrosymétrique. Par conséquent, un matériau multiferroïque à la fois ferroélectrique et ferromagnétique doit briser ces deux types de symétrie, temporelle et spatiale et est donc rare (fig. 1.4). C'est pourquoi la définition de multiferroïcité de Schmidt a été étendue dans le contexte actuel aux composés antiferroélectriques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

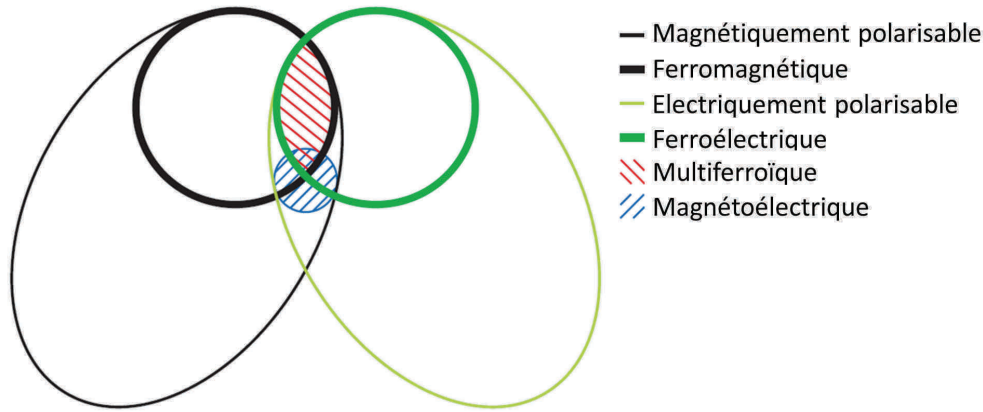


FIGURE 1.4 – Classification des systèmes en fonction de leurs propriétés physiques [5]

Van den Brick et Khomskii proposent une classification des composés ferroélectriques magnétiques suivant l'origine de la ferroélectricité [6]. Plusieurs types de multiferroïques sont présentés dans la suite avec quelques exemples permettant de les expliquer.

**LES MULTIFERROÏQUES DE TYPE I (MF-I)** : Les ions à l'origine de la ferroélectricité et du magnétisme étant différents, les températures d'ordre ferroélectriques et magnétiques sont différentes. Dans ce type de multiferroïque, la température de transition ferroélectrique est élevée et la polarisation spontanée est importante, de l'ordre de  $10^4 \mu\text{C}/\text{m}^2$  (tab. 1.1). La ferroélectricité peut avoir plusieurs origines :

- La polarisation du doublet non liant  $6s^2$  des ions  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  :

**$\text{BiFeO}_3$**  [7, 8] : La ferroélectricité qui apparaît en dessous de  $T_{FE} \cong 1100\text{K}$  est due au doublet non liant de  $\text{Bi}^{3+}$  : deux électrons libres  $6s^2$  ne participent à aucune liaison et possèdent une grande polarisabilité ce qui engendre un déplacement des ions  $\text{Bi}^{3+}$  hors de leur position centrosymétrique dans l'octaèdre d'oxygènes (fig. 1.5).

En dessous de  $T_N = 643\text{K}$ , les spins de  $\text{Fe}^{3+}$  s'ordonnent en cycloïde [9–11]. Un faible couplage magnétoélectrique a été observé par diffraction des neutrons sur monocristal [11] : l'application d'un champ électrique modifie la direction de la polarisation et bascule

## 1.1 Multiferroïcité

le plan de la cycloïde.

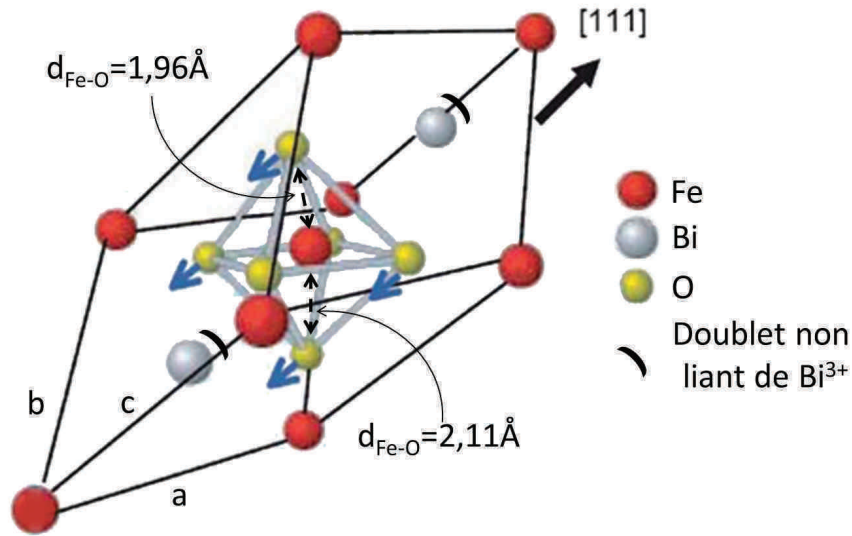


FIGURE 1.5 – Structure rhomboédrique de  $\text{BiFeO}_3$  dans le domaine ferroélectrique, d’après [12]; les ions  $\text{Bi}^{3+}$  sont déplacés suivant la direction  $[111]$  et les octaèdres  $\text{FeO}_6$  sont déformés suivant la même direction; la polarisation est dans la direction  $[111]$  [12]

- La formation d’une liaison covalente entre un métal de transition  $3d^0$  et un oxygène (ex.  $\text{Pb}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3$  avec  $\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{B}'=\text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$ ), comme détaillé précédemment.
- Un réarrangement atomique dans une structure cristalline polaire; cette ferroélectricité est appelée géométrique :

**$\text{YMnO}_3$  à structure hexagonale** [13] : Dans le domaine paraélectrique, les manganèses sont dans des bipyramides à base triangulaire d’oxygènes et les oxygènes planaires sont dans le même plan que celui des manganèses. En dessous de la température de transition ferroélectrique, les bipyramides sont légèrement inclinées, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  ne sont plus dans le même plan que les oxygènes et les  $\text{Y}^{3+}$  se déplacent légèrement le long de  $\vec{c}$  (fig. 1.6). En dessous de  $T_N$ , les spins portés par les  $\text{Mn}^{3+}$ , qui forment un réseau triangulaire, s’ordonnent dans une structure à  $120^\circ$  dans le plan. Même si aucun couplage magnéto-électrique n’a été directement montré, les mesures de constante diélectrique présentent un maximum à la température de mise en ordre magnétique [14]. A la  $T_N$ , une transition isostructurale due à des déplacements ioniques a été observée [15]. Il est envisagé que ces déplacements proviennent de la magnétostriction qui couple le spin d’un ion avec sa position atomique.

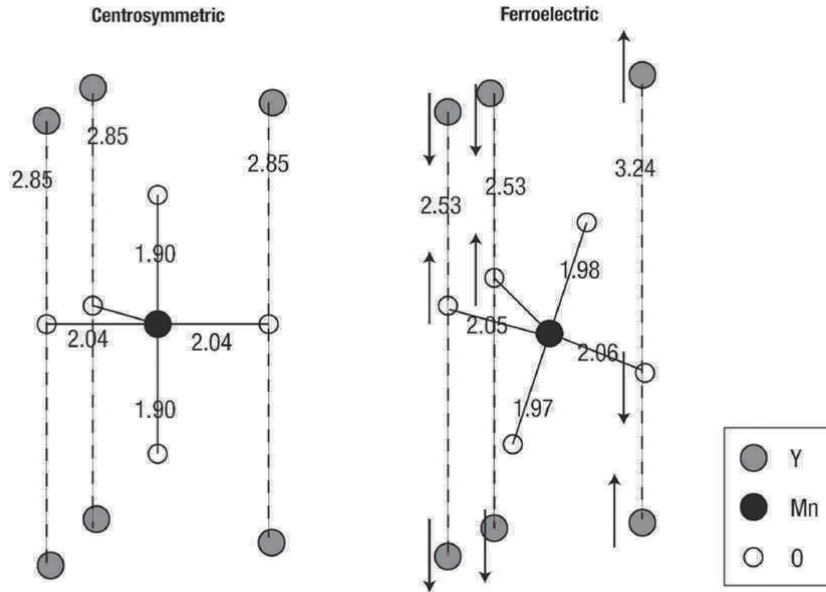


FIGURE 1.6 – Transition structurale associée à la transition ferroélectrique dans  $\text{YMnO}_3$  [16]

LES MULTIFERROÏQUES DE TYPE II (MF-II) : L'ion à l'origine de la ferroélectricité et du magnétisme est identique ; la ferroélectricité et l'ordre magnétique apparaissent simultanément. La température d'ordre est basse et la polarisation spontanée est plus faible que dans le cas des MF-I (de l'ordre du  $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) (tab. 1.1). La structure magnétique peut être de type colinéaire (ex.  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  [16]) ou de type cycloïdal (ex.  $\text{o-TbMnO}_3$  [17–19]).

$\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  [16] : La structure peut être décrite comme un assemblage de chaînes (1D) contenant des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  alternés. Dans le domaine paramagnétique, les distances entre ces ions sont les mêmes, la chaîne possède un centre d'inversion et il n'y a pas de polarisation. A la température d'ordre magnétique, les spins s'ordonnent en deux sous-réseaux antiferromagnétiques. En raison de la striction d'échange, les distances correspondant aux liaisons entre spins orientés parallèlement et antiparallèlement sont différentes, il apparaît une polarisation (fig. 1.7).

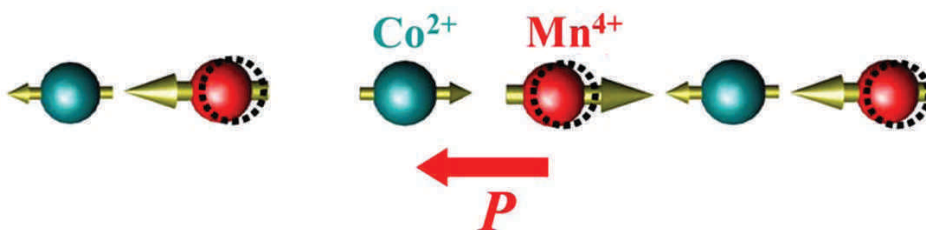


FIGURE 1.7 – Polarisation dans  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  [20]

## 1.1 Multiferroïcité

**TbMnO<sub>3</sub> orthorhombique** [17–19] : Vers 42K, une première transition se produit où les spins s'ordonnent dans une structure antiferromagnétique incommensurable sinusoïdale. A cette température, le composé est paraélectrique. En dessous de 28K, la structure magnétique est de type cycloïdal, c'est-à-dire que le plan de rotation des spins contient le vecteur de propagation magnétique. Une polarisation électrique est alors observée perpendiculairement au vecteur de propagation magnétique. Cette polarisation peut être expliquée en faisant intervenir des interactions de type Dzyaloshinskii-Moria [21].

LES MULTIFERROÏQUES ÉLECTRONIQUES (MF-CO) : la ferroélectricité est une conséquence d'une mise en ordre des charges (CO : Charge Ordering) (ex. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [22–25], LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui fait l'objet de ce travail [26–28]).

	Composé	Ion magn.	T <sub>magn</sub> (K)	Mécanisme de FE	P <sub>S</sub> (μC/m <sup>2</sup> )	T <sub>FE</sub> (K)	Réf.
MF-I	Pb(B <sub>0,5</sub> B' <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub> B=Fe,Mn,Ni,Co B'=Nb,W,Ta	B	~140	liaisons covalentes B'-O	~65.10 <sup>4</sup>	~385	[29, 30] [31, 32] [33]
	BiFeO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	~640	polarisation doublet non liant	~60.10 <sup>4</sup>	~1100	[9, 10] [34, 35]
	h-YMnO <sub>3</sub>	Mn <sup>3+</sup>	~80	géométrique	~6.10 <sup>4</sup>	~950	[36, 37] [38, 39] [13]
MF-II	Ca <sub>3</sub> CoMnO <sub>6</sub>	Mn <sup>4+</sup>	~25	magnétique	~90	~25	[16]
	TbMnO <sub>3</sub>	Mn <sup>3+</sup>	~30	magnétique	~500	~30	[17, 18] [19]
MF-CO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	~860	électronique	?	~125	[22, 23] [24, 25]
	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	~250	électronique	~26.10 <sup>4</sup>	~320	[26, 27] [28]

Tableau 1.1 – Quelques paramètres magnétiques et ferroélectriques de composés multiferroïques ; aucune valeur de polarisation n'est donnée pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comme cela est expliqué dans le paragraphe correspondant

### 1.1.2 La ferroélectricité électronique

La mise en ordre des charges sur une chaîne peut induire de la ferroélectricité. La figure 1.8A représente une chaîne contenant des ions de mêmes charges sur chaque site. La figure

1.8B montre la même chaîne avec une mise en ordre des charges dans laquelle tous les sites ne sont plus équivalents mais sans modification des distances interatomiques. Cette mise en ordre des charges ne brise pas la symétrie d'inversion spatiale ; cette structure ne peut donc pas présenter de moment dipolaire. Un autre type de mise en ordre des charges se produit, par exemple, lorsqu'un système se dimérise (fig. 1.8C). Dans ce cas, les sites restent équivalents, ce sont les distances entre les atomes qui changent. Cette structure reste également centrosymétrique donc n'est pas ferroélectrique. Lorsque l'on combine ces deux types de mise en ordre des charges (fig. 1.8D), la structure n'est plus centrosymétrique, les différents dipôles ne se compensent plus et la chaîne est ferroélectrique.

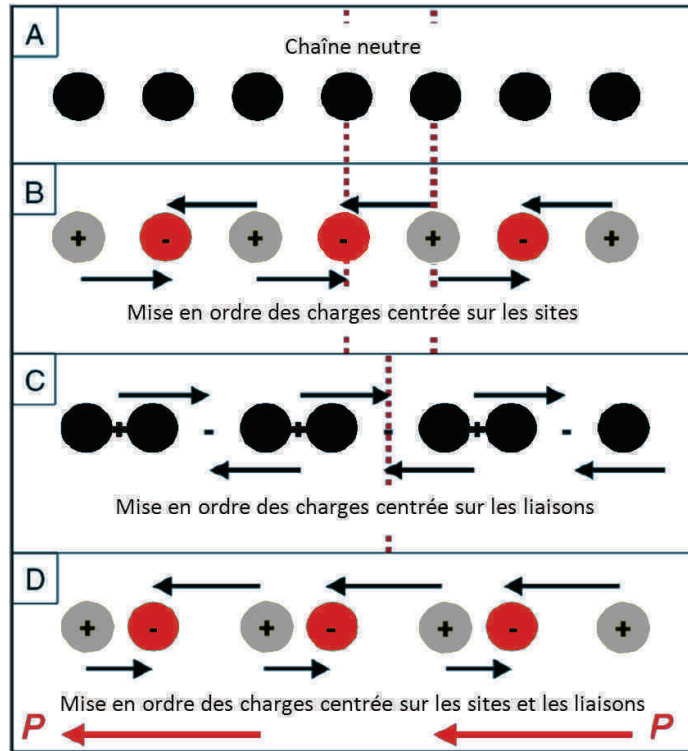


FIGURE 1.8 – A : Exemple d'une chaîne neutre, B : CO centrée sur un site, C : CO centrée sur une liaison, D : Combinaison des deux mises en ordre qui présente de la polarisation [6]

Ce principe peut être généralisé aux systèmes 2D ou 3D : il repose sur le fait que les centres de symétrie des charges positives et négatives sont différents.

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : L'oxyde de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devient ferrimagnétique en dessous de  $T_C = 858\text{K}$ , puis subit une transition métal-isolant vers 125K (transition de Verwey  $T_V$ ), qui est due à une mise en ordre des charges Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> complexe. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cristallise dans une structure spinelle inverse (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), avec deux positions distinctes du fer dans la maille ; le site A est en coor-



## 1.1 Multiferroïcité

dinence tétraédrique et le site B en coordinence octaédrique  $((\text{Fe}^{3+})_T(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_O(\text{O}^{2-})_4)$ . Le site A contient uniquement des  $\text{Fe}^{3+}$ , il est considéré comme n'ayant pas d'influence sur la mise en ordre des charges sur le second site. Le site B est occupé par autant de  $\text{Fe}^{2+}$  que de  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces atomes de fer sur le site B forment un réseau de type pyrochlore où les tétraèdres sont reliés par les sommets (fig. 1.9). La structure de mise en ordre des charges sur ce réseau n'est en fait pas connue. Un cycle de polarisation avec le champ électrique a été mesuré à 4,2K, montrant que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est ferroélectrique à basse température mais le cycle n'étant pas centré sur zéro, aucune valeur de polarisation spontanée n'est obtenue [40]. Cependant, la direction de polarisation magnétoélectrique est modifiée par le changement de polarité du champ électrique appliqué [41].

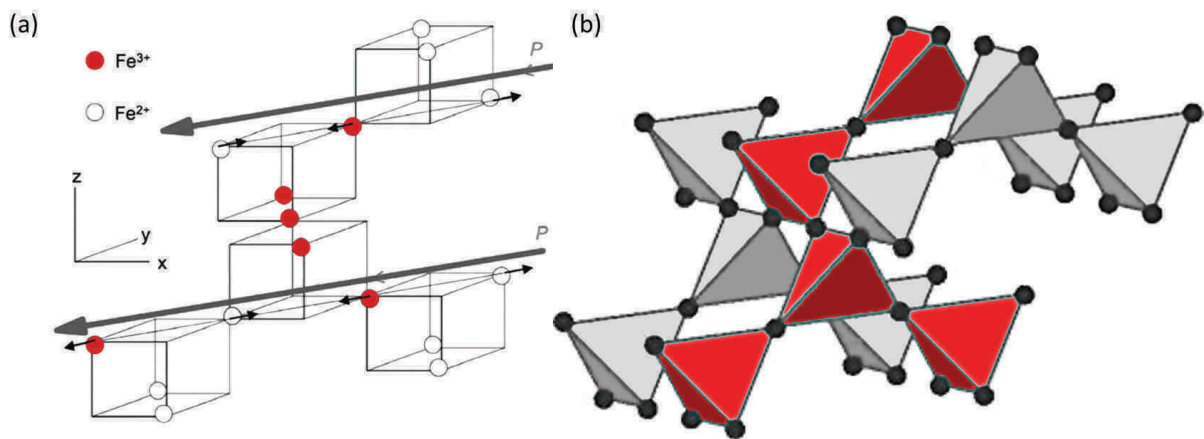


FIGURE 1.9 – (a) Modèle de mise en ordre des charges dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  générant une polarisation électrique dans le plan  $(xy)$  [12]; (b) Réseau de type pyrochlore, le réseau de tétraèdre en rouge correspond à celui représenté dans la figure (a)

**$\text{LuFe}_2\text{O}_4$**  : Dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , la valence moyenne du fer est  $\text{Fe}^{2,5+}$  et en dessous de  $T_{CO}=320\text{K}$ , le fer est présent aux deux degrés d'oxydation,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , en quantités égales. Ils s'ordonnent sur deux réseaux triangulaires superposés formant des bicouches. Le modèle de mise en ordre des charges le plus communément admis est le suivant : dans chaque bicouche, un plan contient un rapport  $1\text{Fe}^{2+} : 2\text{Fe}^{3+}$  et inversement dans le plan adjacent, le rapport est  $2\text{Fe}^{2+} : 1\text{Fe}^{3+}$  (fig. 1.10) [42]. Le déséquilibre de charges portées par ces deux plans serait à l'origine de la polarisation. Ce composé étant le sujet de cette thèse, nous allons nous y intéresser en détails dans le paragraphe qui suit.

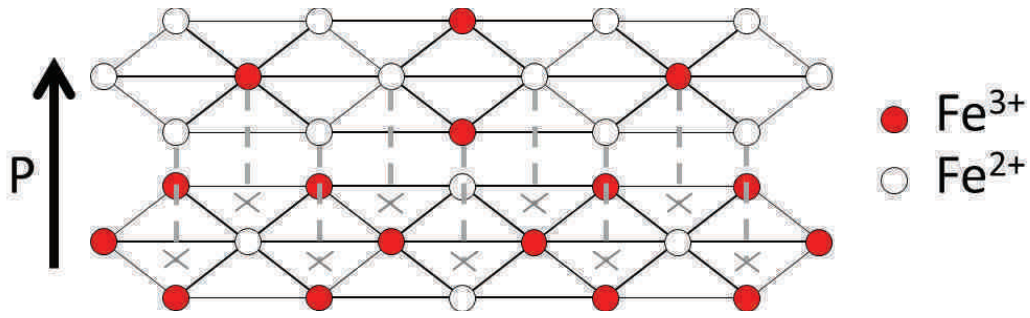


FIGURE 1.10 – Modèle proposé de mise en ordre des charges dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ; les croix et les lignes pointillées indiquent la projection des atomes du plan supérieur dans le plan inférieur pour souligner leur décalage [42]

## 1.2 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

La famille d'oxydes  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  où R est une terre rare petite (R=Y et de Dy à Lu) a été découverte simultanément en 1974 par deux équipes, celle de O. Evrard et J. Aubry [43] en France et celle de N. Kimizuka et T. Katsura au Japon [44]. Dernièrement, la mesure d'une polarisation dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [26], a renforcé l'intérêt de ce composé, en particulier dans le cadre de l'étude de composés multiferroïques.

Dans cette partie, nous allons faire un point sur la bibliographie au moment où ma thèse a été débutée. Dans un premier temps, nous allons décrire de façon approfondie la structure de ces composés. Puis nous allons insister sur les disparités observées dans la littérature qui concernent essentiellement la mise en ordre des charges et les propriétés magnétiques. Ensuite, les mesures physiques en rapport avec la ferroélectricité (constante diélectrique, polarisation) publiées dans la littérature seront rapidement présentées. Dans la partie suivante, l'effet de la non-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés physiques sera décrit pour deux composés :  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  où la non-stœchiométrie est clairement un paramètre important et  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , pour lequel la question est ouverte. Une partie de ma thèse portant sur l'effet de la pression sur les structures (cristallines et magnétiques) et les propriétés physiques, les quelques études sur le sujet parues dans la littérature seront exposées dans la dernière partie.

### 1.2.1 Structure cristalline

Après avoir proposé deux mailles différentes pour les composés de la famille RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (une monoclinique [43] et une rhomboédrique [45]), les auteurs se sont accordés sur le fait que LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristallise dans une maille rhomboédrique  $R\bar{3}m$  [46, 47] qui sera décrite ici dans la maille hexagonale correspondante (tab. 1.2).

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Lu (3a)	Fe (6c)	O <sub>1</sub> (6c)	O <sub>2</sub> (6c)
3,4406(1)	25,28(1)	259,2(1)	(0 0 0)	$z=0,21518(3)$	$z=0,1281(3)$	$z=0,2926(2)$

Tableau 1.2 – Paramètres de maille et positions atomiques de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (description hexagonale) d'après une étude par diffraction des rayons X sur monocristal réalisée par Isobe *et coll.* [48]; la position des atomes de fer et d'oxygène 6c correspond à la position (0 0  $z$ )

Il s'agit d'une structure en couches fortement anisotrope ( $a \cong 3,44$  Å,  $c \cong 25,25$  Å) dans laquelle s'empilent suivant l'axe  $\vec{c}$  couche [LuO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> et une bicouche [Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> (fig. 1.11(a)), de telle sorte qu'une maille contient 3 couches [LuO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> et 3 bicouches [Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>.

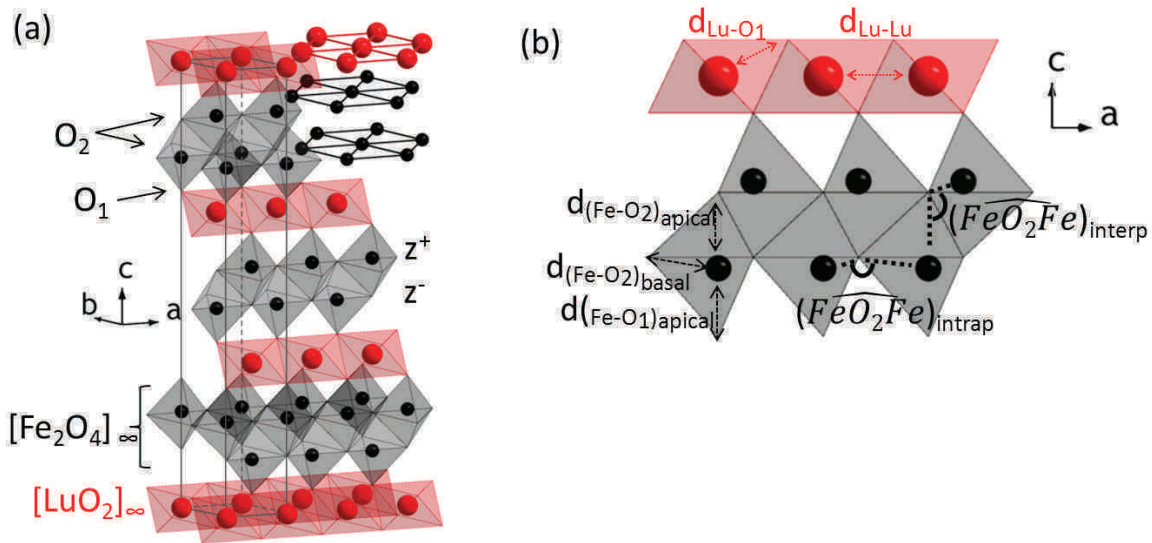


FIGURE 1.11 – Structure rhomboédrique de RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (a) Représentation 3D; (b) Projection dans le plan ( $ac$ ) d'une couche de Lu et d'une bicouche de Fe

Le lutécium forme un réseau triangulaire dans le plan ( $ab$ ) avec une distance unique  $d_{Lu-Lu} \cong 3,44$  Å ( $= a$ ) (fig. 1.11(b)). Le fer forme une bicouche composée de deux plans ( $ab$ ) de Fe en réseau triangulaire non déformé (fig. 1.12(a)). Dans cette bicouche, la distance Fe-Fe est plus grande entre deux fers d'un même plan ( $d_{(Fe-Fe)intrap} \cong 3,44$  Å)

qu'entre deux fers de deux plans différents ( $d_{(Fe-Fe)_{interp}} \cong 3,15 \text{ \AA}$ ) (fig. 1.12(b)). C'est pourquoi, le réseau de fer peut également être vu comme un réseau en nid d'abeille plissé (fig. 1.11(c,d)).

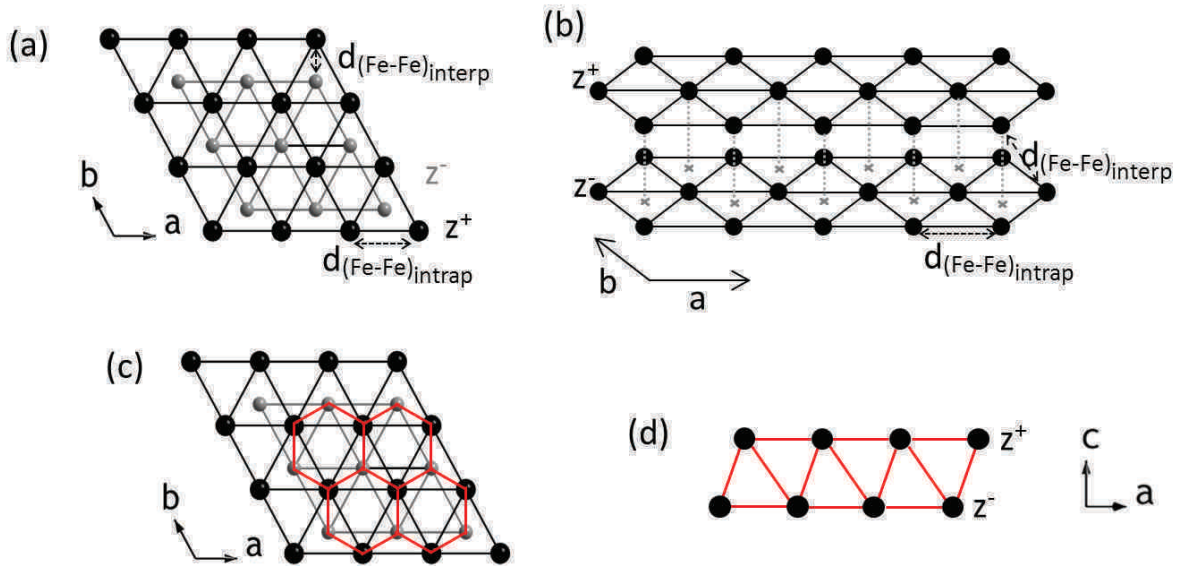


FIGURE 1.12 – Bicoche de fer : (a) Projection dans le plan (ab) ; (b) Représentation 3D ; (c) Projection dans le plan (ab) et (d) dans le plan (ac) du réseau en nid d'abeille

Les atomes de lutécium sont dans des octaèdres d'oxygène (fig. 1.13) reliés par les arêtes, formant des couches de type  $CdI_2$  (fig. 1.11(a)). Même si les six distances entre le lutécium et les oxygènes sont les mêmes ( $d_{(Lu-O_1)} \cong 2,24 \text{ \AA}$ ), l'octaèdre est aplati suivant  $\vec{c}$  avec des angles  $(\widehat{O_1LuO_1})$  différents de  $90^\circ$  ( $(\widehat{O_1LuO_1})=101^\circ$  et son complémentaire  $(\widehat{O_1LuO_{1comp}})=79^\circ$ ) (fig. 1.11(b)).

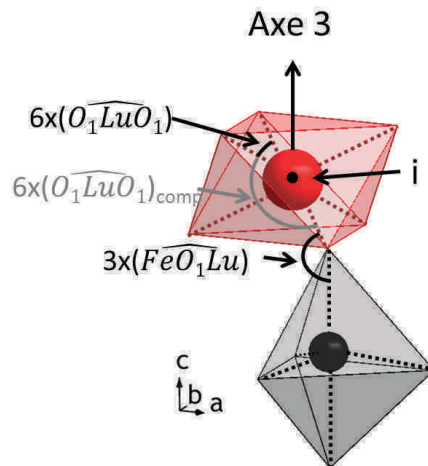


FIGURE 1.13 – Représentation des polyèdres de coordination de Fe et de Lu

## 1.2 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Quelques distances et angles interatomiques sont rappelées dans le tableau 1.3 :

$6 \times d_{Lu-Lu}$	3,44	$6 \times d_{(Fe-Fe)_{intrap}}$	3,44	$6 \times \widehat{(O_1 Lu O_1)}$	101°
$6 \times d_{Lu-O_1}$	2,24	$3 \times d_{(Fe-Fe)_{interp}}$	3,15	$3 \times \widehat{(Fe O_1 Lu)}$	117°
$1 \times d_{(Fe-O_1)_{apical}}$	1,95	$3 \times d_{(Fe-O_2)_{intrap}}$	2,00	$3 \times \widehat{(Fe O_2 Fe)}_{intrap}$	118°
		$1 \times d_{(Fe-O_2)_{interp}}$	2,20	$3 \times \widehat{(Fe O_2 Fe)}_{interp}$	97°

Tableau 1.3 – Quelques distances (en Å) et angles interatomiques dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ;  $\widehat{(O_1 Lu O_1)}_{comp}$  correspond à l'angle complémentaire de  $\widehat{(O_1 Lu O_1)}$

Le fer est en coordinence particulière, entouré de cinq oxygènes formant une bipyramide à base triangulaire (fig. 1.13) : trois O<sub>2</sub> forment la base triangulaire, un O<sub>1</sub> et un O<sub>2</sub> sont aux sommets de la bipyramide. Il existe trois distances Fe-O différentes :  $d_{(Fe-O_2)_{basal}} \cong 2,00$  Å entre le fer et les oxygènes du triangle formant la base de la bipyramide,  $d_{(Fe-O_1)_{apical}} \cong 1,95$  Å et  $d_{(Fe-O_2)_{apical}} \cong 2,2$  Å entre le fer et les oxygènes apicaux de telle sorte que  $d_{(Fe-O_1)_{apical}} \leq d_{(Fe-O_2)_{basal}} \ll d_{(Fe-O_2)_{apical}}$  (fig. 1.11(b)). Les bipyramides sont reliées par les sommets dans le plan (*ab*) et par les arêtes entre les plans (fig. 1.11). Dans une bicouche de fer, les angles  $\widehat{(Fe O_2 Fe)}$  nous intéressent particulièrement pour essayer de comprendre les échanges magnétiques (comme expliqué dans la suite). Le fer est en dehors du plan triangulaire d'oxygène (fig. 1.11(b)), c'est pourquoi l'angle  $\widehat{(Fe O_2 Fe)}_{intrap}$  entre deux fers d'un même plan *via* un oxygène de la base de la bipyramide est de 118° au lieu de 120° (fig. 1.11(c)). C'est également la raison de l'écart de l'angle  $\widehat{(Fe O_2 Fe)}_{interp}$  par rapport à 90° (97°) entre deux fers de plans différents dans une bicouche *via* un oxygène basal pour un fer et apical pour l'autre (fig. 1.11(c)). La coordinence du fer peut donc être considérée comme intermédiaire entre une bipyramide à base triangulaire et un tétraèdre.

L'article de revue de Gleitzer [49] consacré aux structures et propriétés des oxydes de fer à valence mixte montre la diversité et la complexité des phénomènes rencontrés dans ce type d'oxydes et peut, en particulier aider à comprendre la nature des interactions entre les atomes de Fe dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe est aux degrés d'oxydation +2 et +3. Des déformations Jahn-Teller sont rapportées dans les polyèdres de coordination de Fe<sup>2+</sup> (ex. FeO) dont la configura-

tion électronique est  $3d^6$  ( $S=2$ ), mais ce n'est pas le cas pour  $Fe^{3+}$  dont la configuration électronique est  $3d^5$  ( $S=\frac{5}{2}$ ) et donc sa couche  $d$  est à moitié remplie. L'état du spin des atomes de Fe est haut spin et généralement les électrons sont localisés. Cependant, dans le cas des polyèdres partageant des arêtes (si les atomes de fer sont sur des sites équivalents), les électrons peuvent avoir un caractère itinérant ou intermédiaire (ou petit polaron). Les coordinences les plus souvent rencontrées sont octaédrique, tétraédrique et bipyramidale à base triangulaire. La levée de dégénérescence des orbitales  $d$  dans le cas d'une bipyramide à base triangulaire régulière est montrée sur la figure 1.14 [50]. Cependant, la coordinence bipyramidale à base triangulaire avec deux distances apicales différentes étant assez rare, peu d'informations sont trouvées dans la littérature sur la dégénérescence de ces orbitales.

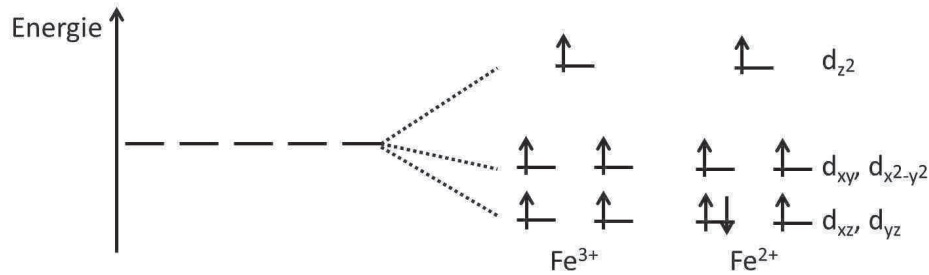


FIGURE 1.14 – Niveaux relatifs des orbitales pour la coordinence bipyramidale à base triangulaire régulière de (a)  $Fe^{3+}$  et (b)  $Fe^{2+}$  dans l'état haut spin [50]

Deux types d'interactions entre atomes métalliques sont distinguées dans les oxydes de fer : les interactions directes entre deux fer premiers voisins et les interactions dues au superéchange *via* un oxygène.

Dans le cas de  $LuFe_2O_4$ , même si la mise en ordre des charges n'est pas parfaitement connue, il faut prendre en compte les couples  $Fe^{2+}/Fe^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{3+}$ . Si l'on considère l'échange direct (possible lorsque les polyèdres de coordination de deux atomes sont reliés par des faces ou des arêtes comme dans le cas d'un réseau en nid d'abeille), les interactions Fe-Fe sont les plus fortes pour le couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  alors que si l'on considère l'échange indirect (possible lorsque les polyèdres de coordination de deux atomes sont reliés par des sommets comme dans les plans de fer dans  $LuFe_2O_4$ ), les interactions sont les plus fortes pour le couple  $Fe^{3+}/Fe^{3+}$  [49]. Pour du superéchange, d'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [51–53], si l'angle  $Fe - \widehat{O} - Fe$  est de  $180^\circ$ , l'échange



## 1.2 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

est antiferromagnétique alors que s'il est de  $90^\circ$ , l'échange est ferromagnétique et faible. En ce qui concerne l'échange direct, le signe des interactions est relativement bien connu lorsque le cation est en environnement octaédrique d'oxygènes [54] ; en revanche dans le cas des bipyramides à base triangulaire, qui plus est lorsqu'elles sont déformées, il n'existe pas de référence aussi précise.

Dans le cas de l'échange direct, le signe des interactions est relativement bien connu [54]

Si l'on considère un plan de fer en réseau triangulaire parfait, un atome est entouré de six atomes équidistants ( $=3,44 \text{ \AA}$ ), il peut être sujet à de la frustration des interactions magnétiques. Comme montré dans la figure 1.15(a), dans le cas d'un spin Ising avec des interactions antiferromagnétiques, il est possible d'aligner antiparallèlement deux spins sur un triangle mais pas trois.

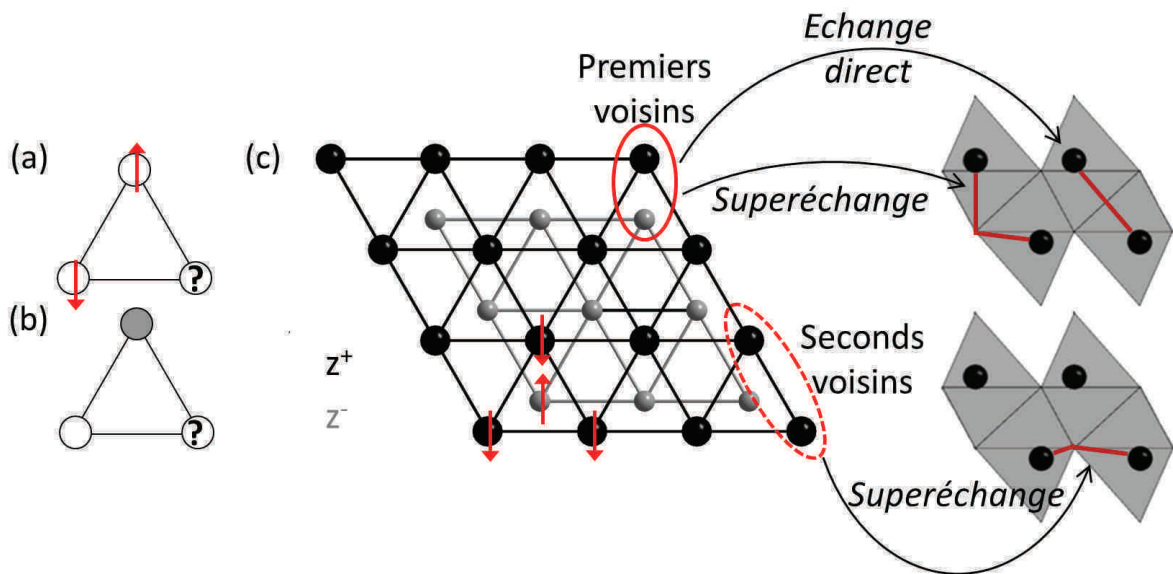


FIGURE 1.15 – (a) Frustration pour une mise en ordre antiferromagnétique dans un réseau triangulaire ; (b) Mise en ordre de deux charges sur un triangle ; (c) Levée de la frustration magnétique dans un réseau en nid d'abeille plissé et chemins d'échanges directs et indirects entre Fe premiers et second voisins

Il faut toutefois remarquer que dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , le réseau de Fe est une bicouche où la distance la plus courte n'est pas celle dans les plans triangulaires ( $d_{(\text{Fe}-\text{Fe})_{\text{intrap}}}$ ) mais celle entre les plans ( $d_{(\text{Fe}-\text{Fe})_{\text{interp}}}$ ) (fig. 1.11). Dans un réseau en nid d'abeille plissé, si l'on considère des interactions entre premiers voisins antiferromagnétiques, la frustration est levée avec une mise en ordre des spins antiferromagnétique entre les plan et ferroma-

gnétique dans les plans (fig. 1.15(c)). Par contre, si l'on considère l'interaction seconds voisins, la configuration est celle du réseau triangulaire, et donc, les interactions magnétiques peuvent être frustrées.

Dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , en ce qui concerne l'échange entre premiers voisins, il y a deux types d'interactions à prendre en compte : l'échange direct et du superéchange (fig 1.15(c)). Dans le cas de superéchange, l'angle  $(\text{Fe-O-Fe})_{interp}$  comprenant deux fers premiers voisins étant de  $97^\circ$  (fig. 1.11), d'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, l'échange serait antiferromagnétique.

L'échange entre deux fers seconds voisins est du superéchange, l'angle  $(\text{Fe-O-Fe})_{intrap}$  comprenant des Fe seconds voisins d'un même plan étant de  $118^\circ$ , il n'est pas possible de prévoir le signe de l'échange existant entre ces atomes à partir des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

Cependant cette discussion ne tient pas compte de la mise en ordre des charges. De même que pour une mise en ordre de spins, il n'est pas possible de placer deux charges différentes dans rapport 1 : 1 sur un triangle (fig. 1.15(c)). Si l'on raisonne par analogie avec la mise en ordre des spins, la façon dont peuvent s'ordonner deux charges sur un réseau en nid d'abeille n'est pas évidente. Un modèle consiste à ce que tous les Fe plus proches voisins soient au degrés différents, ainsi dans une bicouche, un plan contiendrait uniquement des  $\text{Fe}^{2+}$  et l'autre uniquement des  $\text{Fe}^{3+}$  [55]. La partie qui suit va présenter les caractérisations réalisées pour étudier la mise en ordre des charges (résistivité, Mössbauer, diffraction électronique, des rayons X) ainsi que les différents modèles de mise en ordre des charges proposés dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .

### 1.2.2 Ordre des charges

Des mesures de résistivité de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en fonction de la température montrent une transition électrique à 320K, donc associée à l'ordre des charges, signe d'un changement de régime de conduction, avec une augmentation de l'énergie d'activation (fig. 1.16(a)). Les études par spectroscopie Mössbauer ont effectivement montré qu'en dessous de  $T_{CO} \cong 320\text{K}$ , le fer est aux degrés d'oxydation  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (fig. 1.16(b)) [56, 57].



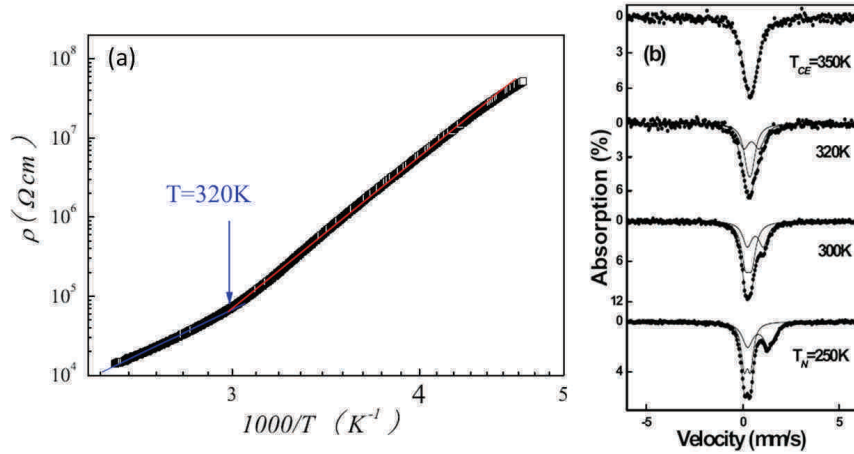


FIGURE 1.16 – (a) Résistivité en fonction de l'inverse de la température [58]; (b) Spectres Mössbauer entre 250K et 350K de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [57]

La température de mise en ordre des charges étant supérieure à la température ambiante, la mise en ordre des charges peut donc être étudiée sans modifier la température. A température ambiante, les études par diffraction électronique [59–61] et certaines études par diffraction des rayons X au synchrotron sur monocristal [62, 63] ont mis en évidence des taches supplémentaires à celles observées pour la maille  $R\bar{3}m$  qui sont l'indication d'une mise en ordre des charges. Les vecteurs de modulation observés diffèrent suivant les études :  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{2})$  [62],  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  [59, 63],  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} 2)$  [60, 61]. La figure 1.17 montre la position attendue des taches supplémentaires pour les différents vecteurs de modulation dans un cliché de diffraction dans le plan  $[\bar{1} 1 0]$  (et équivalents).

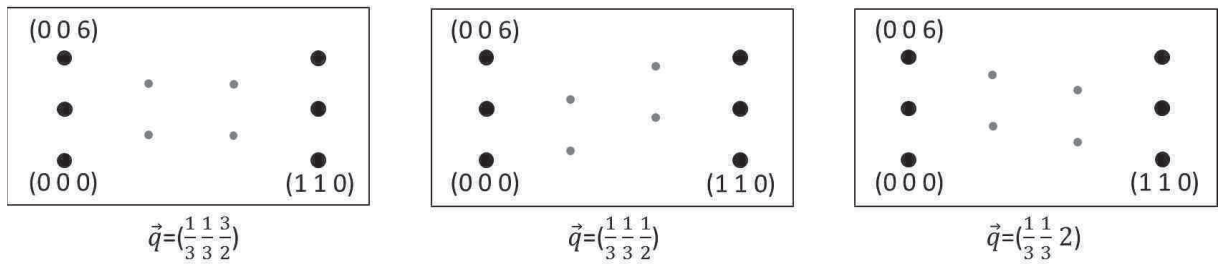


FIGURE 1.17 – Positions des taches de surstructures associées aux vecteurs de modulation  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{2})$ ,  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  et  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} 2)$  dans le plan  $[\bar{1} 1 0]$  et équivalents

En plus de ces vecteurs de propagation, de la diffusion diffuse est observée suivant  $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} l)$  [60, 62], à température ambiante, qui est interprété comme de la mise en ordre des charges avec une faible longueur de corrélation suivant  $\vec{c}$ .

Des mesures par diffraction des rayons X sur monocristal montrent qu'entre 330K et

500K, l'ordre des charges disparaît progressivement : de la diffusion diffuse est observée suivant  $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}l)$ . Il a été proposé qu'une mise en ordre des charges bidimensionnelle se maintiendrait au sein des bicouches de fer sans corrélations entre les bicouches [62, 64], mais il est également possible que ces trainées diffuses soient dues à de l'ordre à courte distance. Même si ces types d'ordre peuvent donner lieu à de la diffusion diffuse, dans le cas d'un ordre bidimensionnel, des taches seraient observées dans d'autres directions.

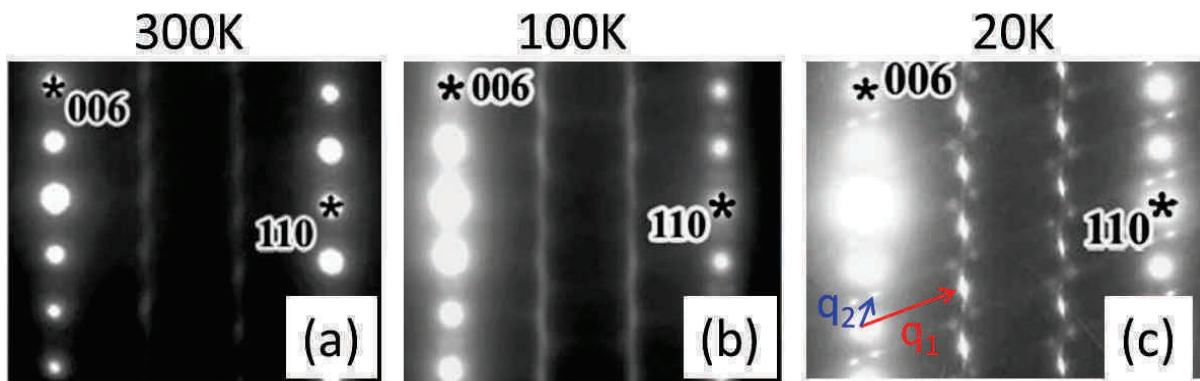


FIGURE 1.18 – Evolution des taches de surstructure associées aux vecteurs  $\vec{q}_1 = (\frac{1}{3}\frac{1}{3}2)$  et  $\vec{q}_2 = (00\frac{3}{2})$  avec la température [60, 61]

En diminuant la température, les taches de surstructure associées à la mise en ordre des charges deviennent plus intenses (fig. 1.18) [60, 61]. D'autres taches sont observées en dessous de la température de mise en ordre des charges qui peuvent être indexées avec le vecteur  $\vec{q} = (00\frac{3}{2})$  [60, 61, 64]. A basse température, ces taches se condensent en pics de Bragg et le vecteur de modulation associé devient incommensurable.

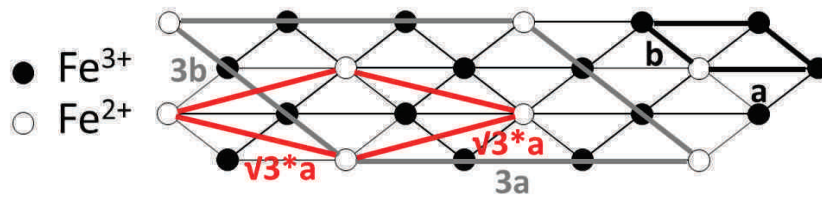


FIGURE 1.19 – Correspondance entre les mailles rhomboédrique et  $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$  dans un plan triangulaire

Les vecteurs de modulation dus à la mise en ordre des charges les plus couramment observés ont les mêmes composantes  $(\frac{1}{3})$  suivant les axes  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  mais diffèrent dans la direction  $\vec{c}^*$ . Dans un réseau triangulaire, le vecteur  $\vec{q} = \frac{1}{3}\vec{a}^* + \frac{1}{3}\vec{b}^*$  correspond à un triplement de la maille suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  et à un arrangement de type A-B-B (lorsqu'il y

## 1.2 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

a deux espèces différentes) suivant ces deux directions. Cet arrangement peut être décrit dans une maille  $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}b$  (fig. 1.19).

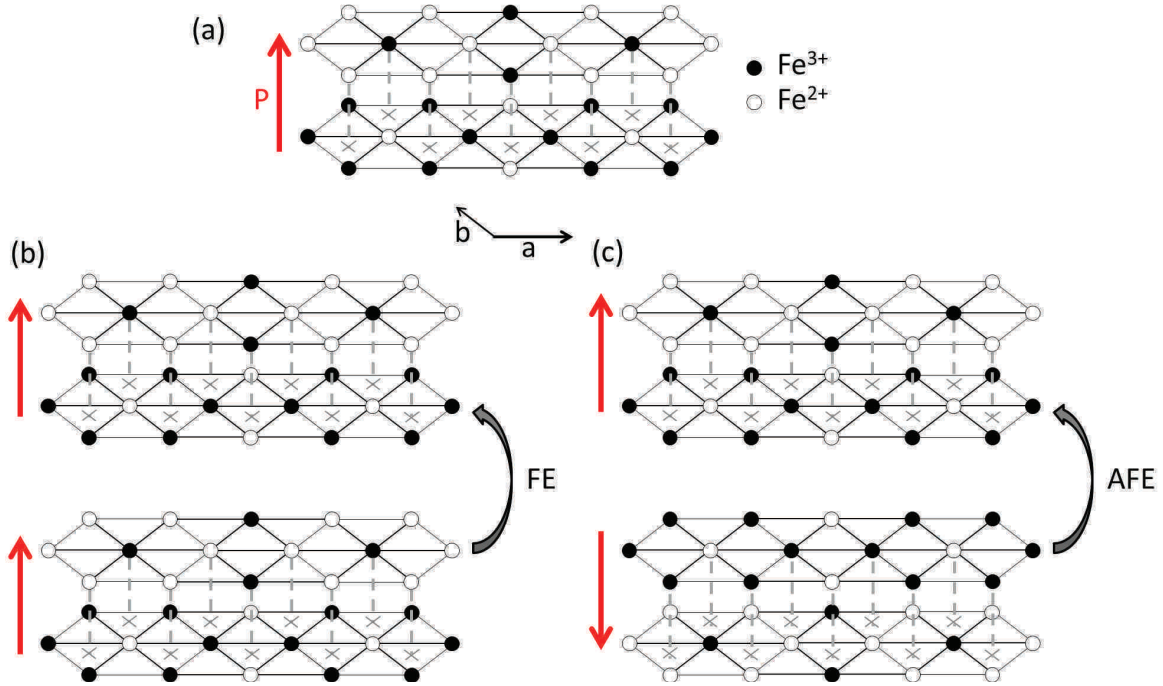


FIGURE 1.20 – (a) Modèle de mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  proposé par Ikeda *et coll.*; (b) Mise en ordre ferroélectrique (FE) et (c) antiferroélectrique (AFE)

Au sein d'une bicouche, si l'arrangement dans un plan est de type  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ , l'arrangement dans l'autre plan de la bicouche est de type  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$  afin de respecter le rapport  $1\text{Fe}^{2+}$  pour  $1\text{Fe}^{3+}$ . Dans ce modèle, un plan de la bicouche contient donc majoritairement des  $\text{Fe}^{2+}$  et l'autre majoritairement des  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui induit une polarisation dans la bicouche. Un modèle de mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les bicouches compatible avec les vecteurs de modulation ayant pour composantes  $\frac{1}{3}$  suivant les directions  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  a été proposé (fig. 1.20(a)) [42]. Si deux bicouches identiques sont empilées suivant  $\vec{c}$ , le composé est ferroélectrique et le vecteur de propagation associé est  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$ ; si la deuxième bicouche est inversée, le composé est antiferroélectrique et le vecteur de propagation associé est  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{2})$  (fig. 1.20(b,c)). Le vecteur  $\vec{q} = (\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  pourrait correspondre à une mise en ordre antiferroélectrique sur six bicouches [63]. Les différents vecteurs de modulation rapportés seraient donc dus à différents empilements des bicouches.

Un autre modèle de mise en ordre des charges est développé dans la littérature à partir

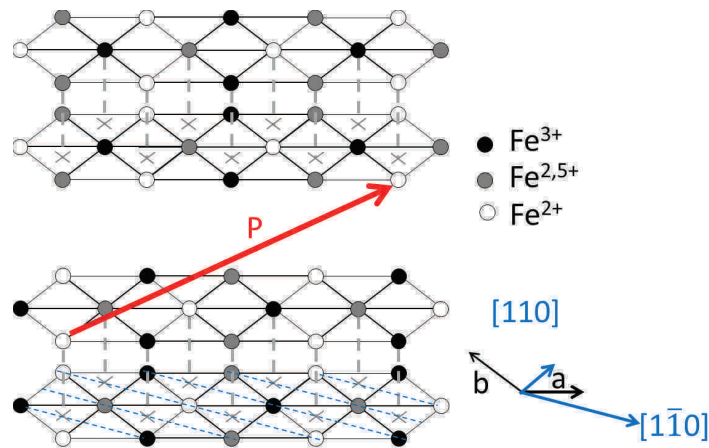


FIGURE 1.21 – Modèle proposé de mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2,5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  [61]

de la diffraction électronique, également en accord avec les vecteurs de modulation définis précédemment et donc avec la maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Une mise en ordre des charges avec trois degrés d'oxydation du fer est proposée :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2,5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (fig. 1.21) [60,61]. Cette mise en ordre des charges correspond à des chaînes de Fe aux différents degrés d'oxydation alignés suivant la direction  $[1\bar{1}0]$  et alternées suivant la direction  $[110]$ . Dans ce cas, la polarisation n'est pas perpendiculaire aux plans triangulaires (fig. 1.21).

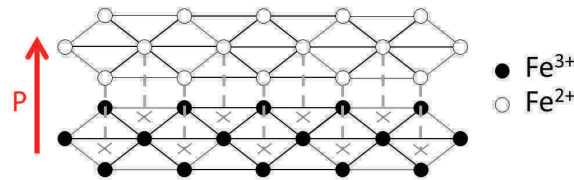


FIGURE 1.22 – Modèle de mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  proposé par Subramanian *et coll.* [55]

Un autre type de CO est proposé afin d'expliquer la polarisation observée dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Si une bicouche est composée d'un plan  $\text{Fe}^{2+}$  et d'un plan  $\text{Fe}^{3+}$ , les paires Fe-Fe avec les distances les plus courtes (les distances interplan  $d_{(\text{Fe}-\text{Fe})_{\text{interp}}}$ , fig. 1.11) correspondent alors à des paires  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  comme expliqué p. 20 ; dans ce modèle, la mise en ordre des charges lève la frustration magnétique [55]. Les rayons ioniques de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  étant différents, ce type de CO donnera lieu à un désaccord entre les plans ce qui peut avoir pour effet des pics de surstructures incommensurables [55]. Cependant il ne permet pas d'expliquer les vecteurs de modulation observés en diffraction électronique.

### 1.2.3 Ordre magnétique

Les propriétés magnétiques des membres de la famille  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  ne sont actuellement pas encore bien comprises en raison de la variété des comportements rapportés dans la littérature, aussi bien en ce qui concerne les différentes températures de transition que la nature de l'ordre magnétique. Ces études s'accordent cependant sur le fait que  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  présente une transition magnétique à  $T_N=250\text{K}$  et qu'il existe une forte anisotropie magnétique avec un axe de facile aimantation suivant  $\vec{c}$ , comme cela a été montré par des mesures d'aimantation en fonction de la température sur monocristal (fig. 1.23) [65].

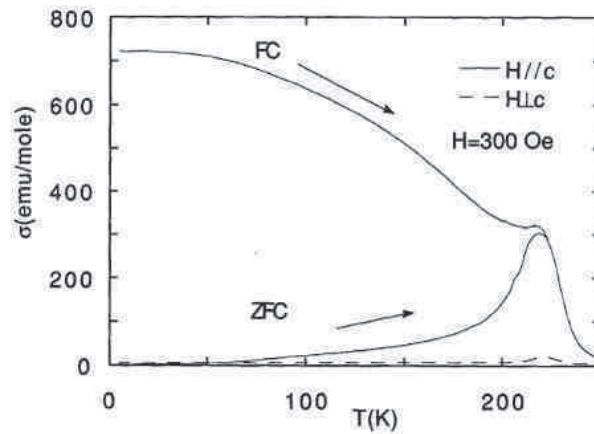


FIGURE 1.23 – Aimantation en fonction de la température d'un monocristal de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  pour un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  [65]

De plus, en dessous de  $T_N=250\text{K}$ , l'aimantation en fonction de la température présente toujours une différence entre les mesures effectuées en chauffant après avoir refroidi sans champ (zfc) et après avoir refroidi sous champ magnétique (fc) (fig. 1.23). Cette différence est expliquée comme étant due à un possible désordre magnétique [66]. Dans la mesure zfc, on observe que l'aimantation spontanée est nulle à basse température, ce qui est caractéristique d'une mise en ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N$  [65,67,68]. Les comportements magnétiques variant suivant les échantillons, nous allons présenter ici trois études représentatives des différents comportements rapportés dans la littérature.

Wu *et coll.* observent sur un échantillon polycristallin deux transitions :  $T_N$  et  $T_F \cong 80\text{K}$  (F : Freezing) (fig. 1.24(a,b)) [69]. Ces auteurs associent  $T_N$  à une mise en ordre ferrimagnétique quasi-bidimensionnelle et  $T_F$  à une transition de type verre de spin. A

basse température, la diffraction des neutrons sur poudre montre un pic magnétique bi-dimensionnel de type Warren [70] interprété avec des oscillations dues à des corrélations des spins entre les bicouches sur environ 6 bicouches ( $\sim 150\text{\AA}$ ). Ces auteurs proposent que le comportement de type verre de spin soit dû à des nanodomains magnétiques, avec de faibles longueurs de corrélations suivant  $\vec{c}$  ( $\sim 300\text{\AA}$ ) et plus grandes dans le plan ( $ab$ ) ( $\sim 1000\text{\AA}$ ), présentant une forte anisotropie magnétique (fig. 1.24(c)).  $T_F$  correspond à la température de gel de ces nanodomains qui serait à l'origine d'une forte augmentation de la coercivité lorsque la température décroît (fig. 1.24(d)).

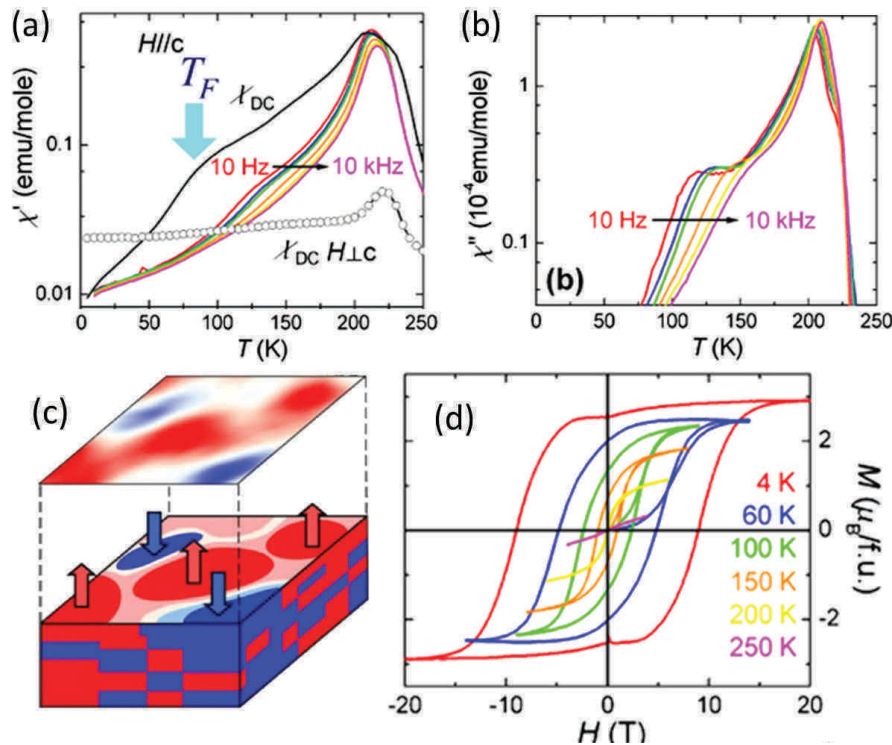


FIGURE 1.24 – (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la susceptibilité alternative ; (c) Schéma de nanodomains magnétiques de forte anisotropie magnétique, (d) Aimantation en fonction du champ à différentes températures [69].

Christianson *et coll.* ont quant à eux observé deux transitions magnétiques par diffraction des neutrons sur un monocristal :  $T_N$  et  $T_L = 175\text{K}$  (L : Low temperature) (fig. 1.25) [28].  $T_N$  correspond à une mise en ordre ferrimagnétique. A  $T_L$ , une transition vers une structure tridimensionnelle se produit, qui pourrait être accompagnée d'une transition structurale.

Yoshii *et coll.* ont observé trois transitions sur un échantillon polycristallin à partir



## 1.2 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

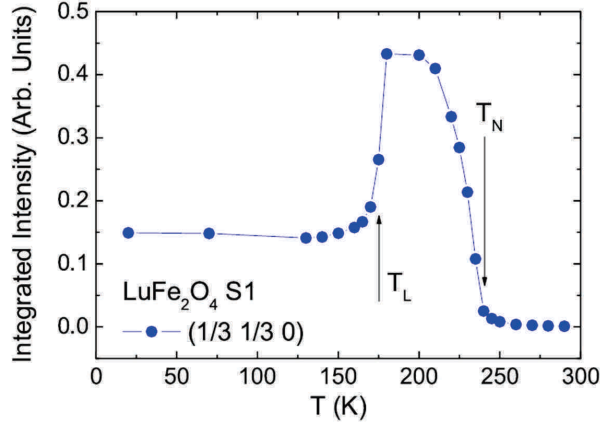


FIGURE 1.25 – Intensité intégrée du pic magnétique  $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$  [28]

de mesures d'aimantation (fig. 1.26) et de susceptibilité alternative en fonction de la température : une à  $T_N$  qu'ils attribuent à un assemblage de clusters ferrimagnétiques, une à  $T_L \cong 180\text{-}200\text{K}$  et une à  $T_F=130\text{K}$  qui seraient dues à des processus successifs de gel de clusters [68].

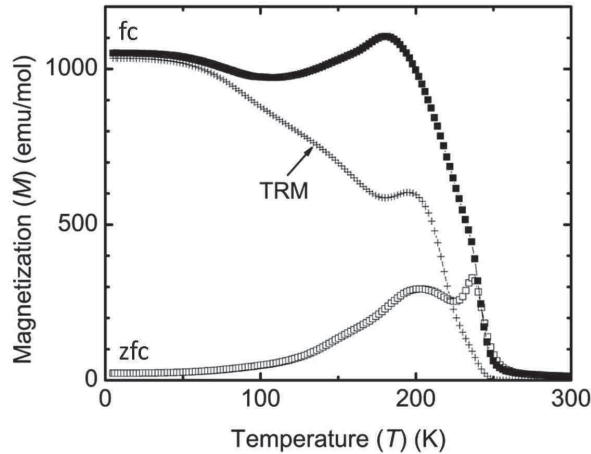


FIGURE 1.26 – Aimantation en fonction de la température sous 1000 Oe. TRM signifie aimantation thermorémanente [68]

La figure 1.27 résume les différents comportements magnétiques et de mise en ordre des charges relevés associés à chaque échantillon. Plusieurs températures de transition sont observées, l'interprétation sur leurs origines varient.

Les résultats publiés, à partir de la diffraction des neutrons, sont disparates : dans certains échantillons de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , les spins s'ordonnent de façon bidimensionnelle dans le plan  $(ab)$  sans corrélation suivant l'axe  $\vec{c}$  [65] alors qu'une autre étude a mis en évidence une mise en ordre 3D à longue distance, avec deux vecteurs de propagation :  $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$  [28],

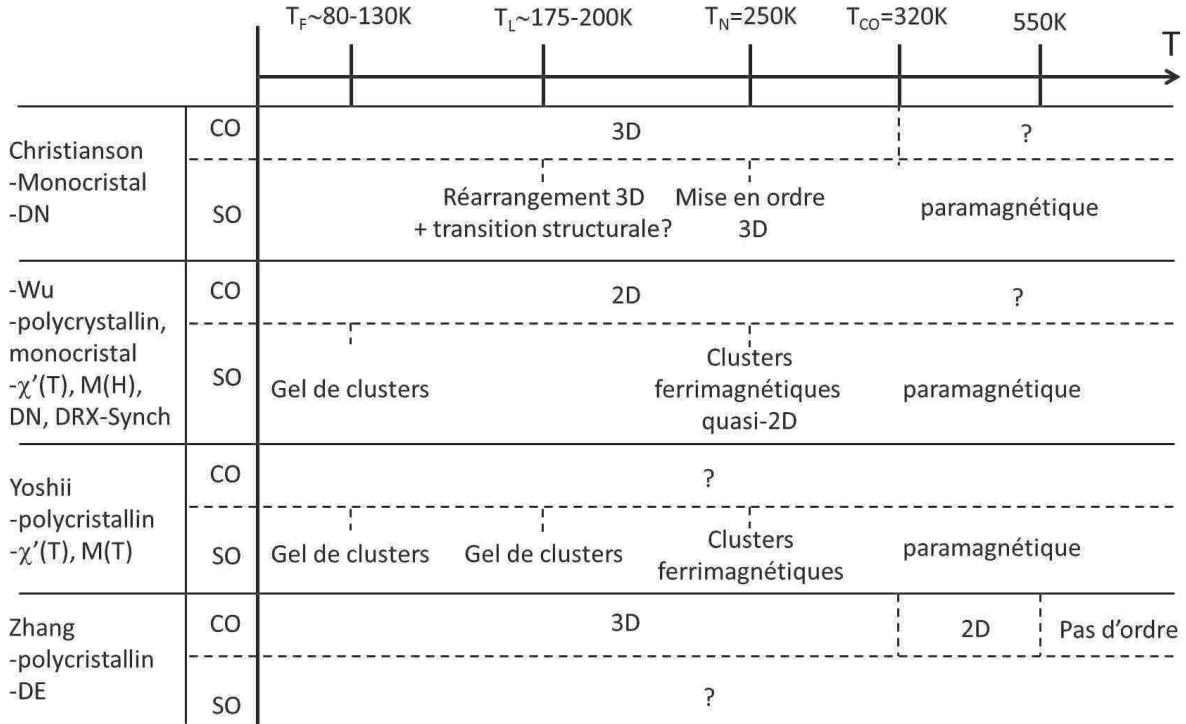


FIGURE 1.27 – Tableau synthétisant les principales informations magnétiques (SO : Spin Ordering) et mises en ordre des charges (CO) extraites des quatre publications suivantes : Christianson et *coll.* [28], Wu et *coll.* [69], Yoshii et *coll.* [68] et Zhang et *coll.* [60, 61]; DN : Diffraction des neutrons ; DE : Diffraction électronique

$\left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}\right)$  [28]. En raison de ces vecteurs de propagation, dans chaque plan triangulaire, l'arrangement des spins peut être soit  $\uparrow\downarrow$  soit  $\downarrow\uparrow\uparrow$  suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  avec une modulation de la valeur du moment magnétique (fig. 1.28(a)). Lorsque l'arrangement entre deux plans de fer dans une bicouche est identique ( $\uparrow\downarrow / \uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow\uparrow / \downarrow\uparrow\uparrow$ ), la configuration est dite ferromagnétique (fig. 1.28(a)) et lorsqu'il est différent ( $\uparrow\downarrow / \downarrow\uparrow\uparrow$  ou  $\downarrow\uparrow\uparrow / \uparrow\downarrow$ ), la configuration est dite antiferromagnétique (fig. 1.28(b)). Le vecteur  $\left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0\right)$  correspond à un empilement de bicouches identiques et le vecteur  $\left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}\right)$  à un empilement de bicouches inversées sur six bicouches.

Christianson *et coll.* ont proposé que les pics de Bragg indexés par le vecteur  $\left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0\right)$  serait dû à une structure magnétique avec un couplage ferromagnétique dans et entre les bicouches et dans le modèle utilisé, la valeur de moment magnétique est identique sur tous les atomes (fig. 1.29). Les pics indexés par le vecteur  $\vec{k}_2$  proviendraient, selon les auteurs, uniquement d'une modulation de la valeur du moment magnétique due à la mise en ordre des charges avec un doublement de maille suivant l'axe  $\vec{c}$  ce qui induirait un doublement



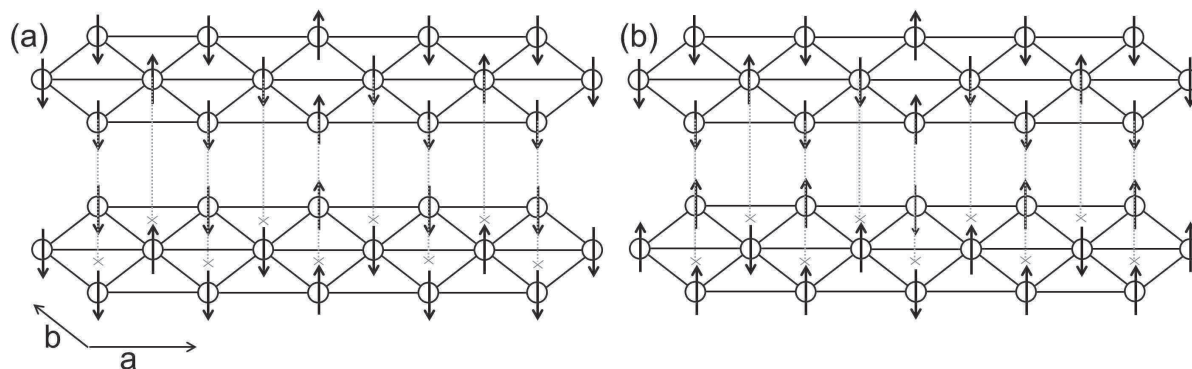


FIGURE 1.28 – Bicouches de Fe avec une configuration (a) ferromagnétique et (b) anti-ferromagnétique

de la maille magnétique suivant  $\vec{c}$ .

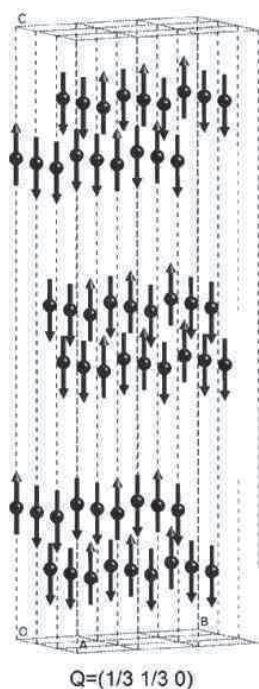


FIGURE 1.29 – Modèle proposé de structure magnétique [28]

Par ailleurs, il a été proposé à partir des spectres Mössbauer à 2K que les spins s'arrangent dans des sous-réseaux ferrimagnétiques avec les spins des ions  $\text{Fe}^{2+} \uparrow$ ,  $\frac{1}{3}$  des  $\text{Fe}^{3+} \uparrow$  et  $\frac{2}{3}$  des  $\text{Fe}^{3+} \downarrow$  [71]. Dans cette structure, il n'y a pas la même quantité de spins  $\uparrow$  que de spins  $\downarrow$  ce qui correspond donc à une structure ferrimagnétique.

Une des difficultés dans la compréhension des propriétés de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  vient du fait que de nombreux paramètres vont intervenir : réseau triangulaire, réseau 3D/2D, mises en ordre des charges/spins, échanges magnétiques directs/indirects, échanges premiers

voisins/seconde voisins, et il va falloir en tenir compte dans les interprétations. Même s'il est difficile de savoir lequel de ces paramètres va régir le comportement, on observe un certain nombre de points communs entre la mise en ordre des charges et des spins tels qu'un aspect bidimensionnel dans certains composés, du désordre, des vecteurs de modulation avec la même composante ( $\frac{1}{3}$ ) suivant  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$ . Ces points communs peuvent s'expliquer par le fait que ces deux mises en ordre apparaissent sur le même atome ce qui peut être à l'origine d'un couplage entre les propriétés électriques et magnétiques.

### 1.2.4 Propriétés diélectriques et polarisation

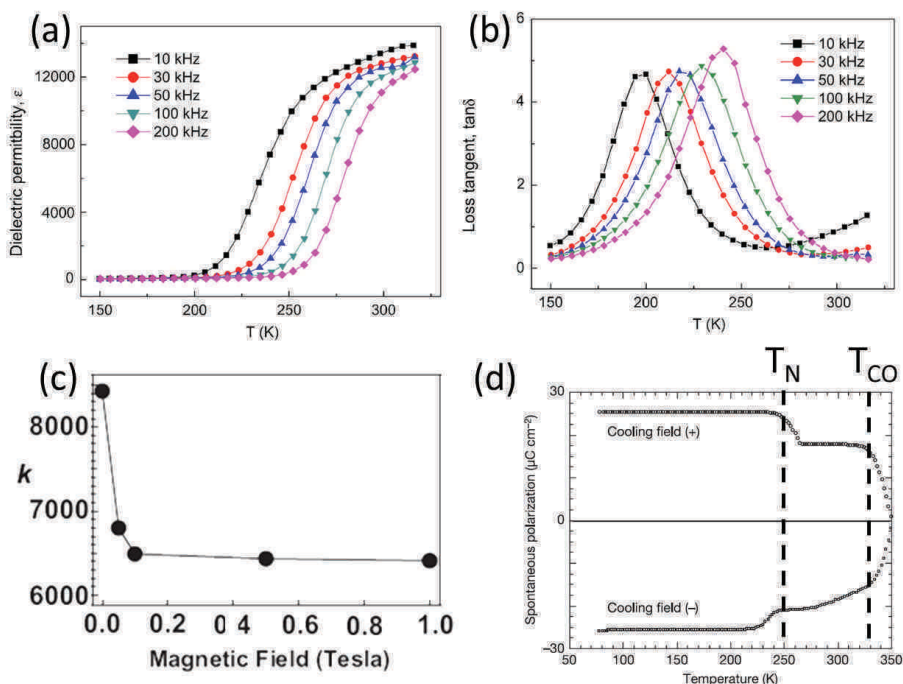


FIGURE 1.30 – (a) Partie réelle de la constante diélectrique et (b) Pertes diélectriques [72], (c) Effet du champ magnétique sur la constante diélectrique [55]; (d) Mesure de polarisation en fonction de la température [26]

Les mesures de constante diélectrique en fonction de la température présentent un accident à la température de mise en ordre des spins ( $T_N=250\text{K}$ ), dont la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ appliqué (fig. 1.30(a,b)) [68, 72]. La valeur élevée de la constante diélectrique ( $>10000$  à température ambiante) indique une forte polarisabilité de l'échantillon. De plus, il a été montré que l'application d'un champ magnétique diminue la valeur de la constante diélectrique. LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente donc un effet

## 1.2 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

magnétodiélectrique [55, 73] (fig. 1.30(c)). Actuellement, seule l'équipe de Ikeda *et coll.* a réussi à mesurer une polarisation spontanée dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; la mesure de la polarisation a été réalisée sur monocristal à partir de mesures de courant pyroélectrique en appliquant le champ électrique suivant  $\vec{c}$ . La valeur de la polarisation obtenue est élevée ( $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) (fig. 1.30(d)) [26], et cette mesure présente un saut de polarisation à  $T_N$  ce qui suggère un couplage magnétoélectrique.

### 1.2.5 Effets de la non-stœchiométrie en oxygène

Dans le cas de YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'effet de la non-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés a clairement été mis en évidence. En particulier, il a été montré que lorsque la teneur en oxygène diminue,  $T_N$  diminue légèrement et la valeur de l'aimantation chute [74]. Dans les mesures d'aimantation en fonction du champ, un composé stœchiométrique présente un champ coercitif plus faible que pour un échantillon non stœchiométrique [75]. De plus, des études par diffraction des neutrons montrent que la mise en ordre des spins est bidimensionnelle dans les composés non-stœchiométriques alors qu'elle est tridimensionnelle dans les composés stœchiométriques [75]. En ce qui concerne la mise en ordre des charges, dans les composés non-stœchiométriques elle est 2D alors qu'elle est 3D dans les composés stœchiométriques [76].

Dans le cas de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sekine *et coll.* ont montré qu'une non-stœchiométrie en oxygène modifiait les paramètres de maille : le volume de la maille diminue lorsque la teneur en oxygène augmente [77]. Cependant l'effet de la non-stœchiométrie sur les propriétés physiques n'a pas été directement montré. Certaines études se basent sur la valeur de  $T_N$  pour déterminer si l'échantillon est stœchiométrique en partant du principe que  $T_N = 250\text{K}$  pour un échantillon stœchiométrique et diminue pour un échantillon non-stœchiométrique (fig. 1.31) [42, 65]. Au contraire une autre étude a montré que la stœchiométrie en oxygène n'avait pas d'effet sur les propriétés magnétiques de composés LuFe<sub>2</sub>O<sub>4- $\delta$</sub>  avec  $0 < \delta < 0,065$  [78].

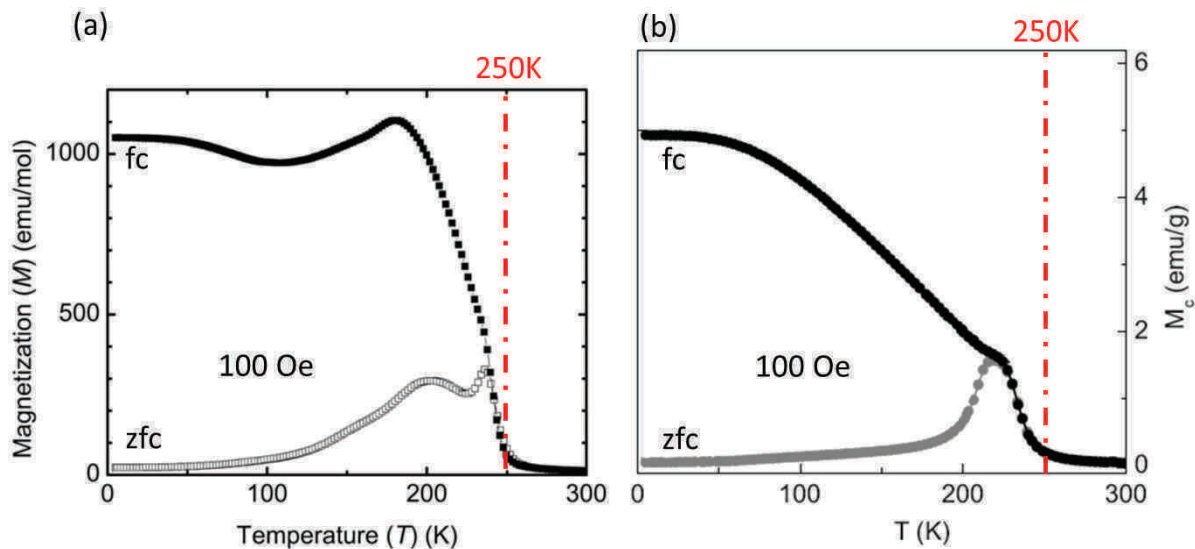


FIGURE 1.31 – Aimantation en fonction de la température de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant (a) Yoshii *et coll.* [68] et (b) Li *et coll.* [79]

### 1.2.6 Effets de la pression

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente une structure anisotrope comme cela a été montré précédemment aussi bien pour la structure magnétique que pour la structure cristallographique et la mise en ordre des charges. De plus, en fonction de la terre rare, les propriétés électriques et magnétiques varient [68, 80, 81]. Par exemple, plus le rayon ionique de la terre rare augmente, plus la température de Néel diminue LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :  $T_N = 250\text{K}$ , YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :  $T_N = 256\text{K}$  [68]. Des effets de pression interne peuvent être à l'origine de ces différences. Une autre possibilité pour modifier les distances interatomiques et donc les échanges magnétiques est d'appliquer une pression externe. Seule une étude concernant les effets de la pression sur LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été publiée [80]. Un échantillon polycristallin de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été étudié par diffraction des rayons X sous pression jusqu'à 9GPa à température ambiante dans une cellule enclume diamant avec un mélange méthanol-éthanol comme milieu transmetteur de pression [80]. Aucune transition structurale n'a été observée dans cette gamme de pression. La compressibilité linéaire  $\vec{a}$  ( $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$ ) est plus grande que suivant  $\vec{c}$  ( $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$ ) même si la différence est faible.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### 2.1 Préparation des composés

Dans la littérature, les échantillons  $RFe_2O_4$  ( $R=Y, Dy-Lu$ ) polycristallins sont synthétisés de différentes manières :

- à partir des précurseurs  $R_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  broyés, mélangés et synthétisés sous atmosphère contrôlée ( $CO_2/H_2$ ,  $H_2/H_2O$ ) à une température supérieure à  $900^\circ C$  [43, 82],

- à partir des précurseurs  $R_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  broyés, mélangés et synthétisés à  $1200^\circ C$  pendant 72h à l'air puis broyés, mélangés et chauffés à  $1200^\circ C$  à nouveau pendant 72h et chauffés une nouvelle fois à  $1200^\circ C$  sous une pression partielle d'oxygène de  $10^{-14}$  atm [83],

- à partir des précurseurs  $R_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Fe$  broyés mélangés et synthétisés à une température supérieure à  $900^\circ C$  dans des tubes en silice scellés sous vide [43, 72, 84].

La première technique est la plus utilisée car elle permet de contrôler de façon précise la quantité d'oxygène de l'atmosphère pendant la synthèse. Cette technique semble donc la plus adaptée pour obtenir des échantillons stœchiométriques, ce qui peut être important car la stœchiométrie en oxygène peut influencer les propriétés physiques (voir partie 1.2.5). Au laboratoire, nous n'avons pas l'équipement nécessaire pour réaliser les deux premiers types de synthèses. Nos échantillons ont été réalisés en tubes scellés sous vide primaire et des essais ont également été réalisés par SPS (Spark Plasma Sintering). Notre but était d'obtenir des échantillons purs et de les caractériser de façon approfondie. Des recuits sous différentes atmosphères ont ensuite été réalisés pour varier la teneur en oxygène et

ainsi étudier son influence sur les propriétés physiques et la structure du composé.

### 2.1.1 Synthèses de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

La synthèse des composés  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  est délicate car il est difficile d'obtenir ces composés purs. Nos échantillons ont été préparés par voie solide à haute température en tubes scellés sous vide primaire. Les propriétés physiques rapportées dans le littérature étant assez disparates (voir partie 1.2), nous voulions synthétiser des échantillons de quantité suffisante ( $\sim 10\text{g}$ ) pour réaliser toutes les caractérisations sur le même échantillon. Cependant, compte-tenu du prix de l'oxyde de lutécium ( $\sim 500\text{€}$  pour 5g de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  pur à 99,99%,  $\sim 400\text{€}$  pour 5g de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  pur à 99,9%), nous avons dans un premier temps réalisé des synthèses de 1 ou 2g pour déterminer les conditions de synthèse. Ces synthèses ont été réalisées à partir de mélanges de précurseurs de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de Fe ou de FeO. Vu que FeO est un oxyde non-stœchiométrique et qu'en plus il se détériore avec le temps, la quantité d'oxygène présente dans cet oxyde est un paramètre difficilement contrôlable. L'oxyde de fer FeO que nous avons utilisé a été stocké en boîte à gant pour que sa stœchiométrie soit identique pour toutes les synthèses que nous avons réalisé. Les différents précurseurs sont pesés dans des quantités proches de la stœchiométrie  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  puis les poudres sont broyées finement dans un mortier en agate puis pressées en pastilles de diamètre de 6mm dans une presse uniaxiale. Les pastilles sont mises dans un creuset en alumine et le tout est introduit dans un tube en silice ( $\varnothing_{ext} = 15\text{mm}$ ,  $\varnothing_{int} = 12\text{mm}$ ) qui est alors scellé sous vide primaire à une longueur de  $\sim 8\text{cm}$  environ. Il a été nécessaire de varier les précurseurs et leurs rapports, les traitements thermiques, voire même de partir de mélanges non-stœchiométriques pour déterminer un mode opératoire fiable permettant des résultats reproductibles. Cependant, compte-tenu du prix de l'oxyde de lutécium, nous avons dû nous limiter dans le nombre d'essais réalisés. Nous avons tout particulièrement essayé d'éviter les impuretés magnétiques.

Les premières synthèses ont été réalisées par G. Saidani qui effectuait un stage au laboratoire CRISMAT en 2008, à partir des précurseurs  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et soit du fer métallique soit de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Différents mélanges ont été effectués dans la composition no-

## 2.1 Préparation des composés

minale  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4-x}$  ( $0 < x < 0,3$ ). La rampe utilisée était une montée en température en 6h, un palier à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 6h, une descente à  $400^\circ\text{C}$  en 4h30 puis une trempe (fig. 2.1(a)). Ces essais ont montré qu'un léger écart à la stoechiométrie en oxygène permet d'obtenir des échantillons contenant moins d'impuretés : pour la composition nominale  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  apparaît en impureté, et lorsque la composition nominale est  $\text{LuFe}_2\text{O}_{3,7}$ , les phases obtenues sont  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la phase  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ne se forme pas. De plus ces essais semblaient montrer que les échantillons synthétisés contiennent moins d'impuretés si l'on part de fer métallique plutôt que d'oxyde de fer  $\text{FeO}$ .

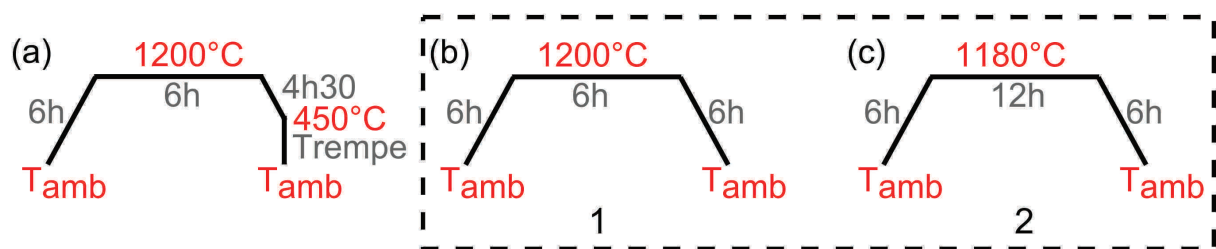


FIGURE 2.1 – Traitements thermiques utilisés pour les synthèses de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en tubes scellés (a) avant le début de ma thèse, (b) pour 1-2g de produit sous forme de pastilles et (c) pour 10g de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sous forme cylindrique

Parallèlement aux synthèses de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , au cours de ma thèse, nous avons réalisé des synthèses de  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  dont quelques observations sont identiques dans les deux cas :

- la granulométrie de la poudre de fer était un paramètre important ; à partir de la synthèse de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  numéro 8 (tab. 2.1), nous avons donc utilisé une poudre de Fe avec une granulométrie inférieure à  $10\mu\text{m}$ .
- des synthèses ont été réalisées en effectuant une trempe à partir de  $450^\circ\text{C}$  (fig. 2.1(a)) et sans trempe (fig. 2.1(b)) ; aucune différence n'a été observée. Les synthèses de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , ont donc été réalisées sans trempe.

Nous avons réalisé des synthèses de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , à partir des précurseurs  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et Fe pesés dans rapport *ad hoc* avec une composition nominale en  $\text{O}_{3,9}$  (tab. 2.1). La rampe thermique utilisée lors des premières synthèses était une montée en 6h, un palier de 6h à  $1200^\circ\text{C}$  et une descente à température ambiante en 6h (fig. 2.1(b)). Dès les premières synthèses, nous avons remarqué que les synthèses étaient difficilement reproductibles (synthèses 1 à 3 dans le tableau 2.1), il a semblé que la qualité du vide était un paramètre



	Composition nominale	masse (g)	Traitement thermique	Impuretés
1	LuFe <sub>2</sub> O <sub>3,9</sub>	2	1	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2		1	1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3		1	1	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	Lu <sub>0,95</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3,9</sub>	1	1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5		1	1	-
6	Lu <sub>0,97</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3,9</sub>	1	1	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	Lu <sub>0,97</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3,9</sub>	10	1 puis	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe
			1	h : - ; b : Lu <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
8		10	2	-
9		10	2	h : ? ; b : -
10		10	2	-
11	Lu <sub>0,95</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3,9</sub>	10	2	h, b : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Tableau 2.1 – Récapitulatif des synthèses de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> réalisées en tubes scellés sous vide primaire à partir des précurseurs Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe ; les traitements thermiques appelés 1 et 2 sont ceux indiqués sur la figure 2.1(b) et (c) ; h (haut) et b (bas) correspondent aux deux extrémités de l'échantillon cylindrique de 10g (fig. 2.2) ; les synthèses 8 et 10 correspondent aux échantillons LuFe<sub>2</sub>O<sub>4+ $\delta$ 1</sub> et LuFe<sub>2</sub>O<sub>4+ $\delta$ 2</sub> ; les impuretés sont celles détectées par diffraction des rayons X

essentiel, c'est pourquoi pour les expériences suivantes, nous avons fait particulièrement attention à ce que la qualité du vide et la longueur du tube soient identiques lors des différentes synthèses. En partant de la composition LuFe<sub>2</sub>O<sub>3,9</sub>, il restait toujours un peu de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons donc modifié légèrement le rapport 1Lu : 2Fe. Cependant pour les synthèses avec la composition nominale Lu<sub>0,95</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3,9</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a tendance à se former. Comme cette impureté est magnétique, nous avons préféré réaliser les synthèses suivantes avec la composition Lu<sub>0,97</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3,9</sub> en dépit de la présence de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (synthèse 6 dans le tableau 2.1). L'étude par microscopie électronique à balayage a cependant révélé, d'après la forme des cristallites (fig. 2.2(a)), que la température de fusion de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> était proche ; les synthèses suivantes ont donc été réalisées à 1180°C.

Une fois les conditions de synthèses ainsi déterminées, nous avons synthétisé des échantillons de 10g pour les études par diffraction des neutrons (qui nécessitent une quantité plus importante d'échantillon en raison de la faible interaction neutron-matière : de l'ordre de quelques grammes). Ceci nous a également permis d'effectuer toutes les caractérisations sur un même échantillon. Ces échantillons sont pressés isostatiquement de façon à obtenir un cylindre de ~6mm de diamètre (fig. 2.2(b)), placés dans un creuset en alumine



## 2.1 Préparation des composés

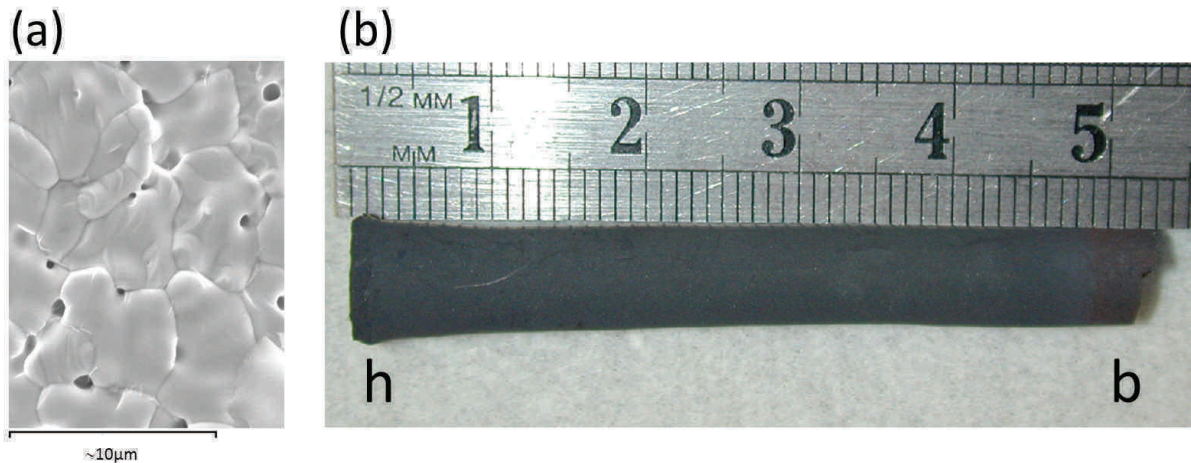


FIGURE 2.2 – (a) Image MEB d'un échantillon synthétisé à 1200°C; (b) Echantillon de 10g; h (haut) et b (bas) correspondent aux deux côtés de l'échantillon

et le tout est introduit dans un tube en silice ( $\varnothing_{ext} = 15\text{mm}$ ,  $\varnothing_{int} = 14\text{mm}$ ) qui est alors scellé à  $\sim 10\text{cm}$  sous vide primaire. Concernant le traitement thermique, un palier de 6h à 1180°C n'était plus suffisant pour cette masse d'échantillon comme le montre la synthèse numéro 7 (tab. 2.1), la durée du palier a été augmentée à 12h (fig. 2.1(c)).

Pour pouvoir étudier ces échantillons par différentes techniques (résistivité, aimantation...), des pastilles de 1 à 2 mm d'épaisseur sont découpées sur chaque côté des échantillons cylindriques à l'aide d'une scie à fil. La qualité et l'homogénéité des échantillons sont vérifiées systématiquement par diffraction des rayons X sur poudre (enregistrement de 15mn). Ces synthèses ont confirmé qu'il est délicat d'obtenir des conditions de synthèse reproductibles (synthèses 8 à 10, tab. 2.1). De plus certains échantillons sont inhomogènes (échantillons 7 et 9). Les échantillons qui semblent purs sont ensuite étudiés par diffraction des rayons X sur poudre avec un enregistrement plus long (2-3h). Si leur qualité est confirmée, ils sont étudiés par des mesures d'aimantation en fonction de la température. L'étude a été poursuivie sur quelques échantillons par des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures et de résistivité en fonction de la température. Deux échantillons ont été caractérisés de manière plus approfondie par diffraction de rayons X au synchrotron, des neutrons et des électrons; ces résultats font l'objet du Chapitre 3.

Par ailleurs, nous avons également réalisé quelques essais de synthèse par SPS (Spark Plasma Sintering). Cette technique de synthèse consiste à chauffer l'échantillon ( $\sim 5\text{g}$ )

sous vide secondaire en appliquant un courant (l'échantillon est entouré d'une feuille de carbone qui joue le rôle d'électrodes) et en même temps une pression est appliquée (16kN dans nos synthèses). Cette technique permet d'obtenir des échantillons plus denses que lors des synthèses en tubes scellés. De plus les synthèses sont plus rapides, cependant en raison de temps de palier court, il est plus délicat de contrôler le traitement thermique. Par ailleurs, au cours de la synthèse, les électrodes en carbone réagissent avec la surface de notre échantillon. La phase formée étant de couleur différente de notre échantillon, il est possible de l'enlever par abrasion mais il y a une perte de masse importante : sur les 5g initiaux, il y a environ 1g de perte. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de composition nominale  $\text{Lu}_{0,97}\text{Fe}_2\text{O}_{3,9}$  qui est la composition qui a été principalement utilisée lors des synthèses en tubes scellés pour des échantillons de 10g. La rampe thermique utilisée est présentée sur la figure 2.3.

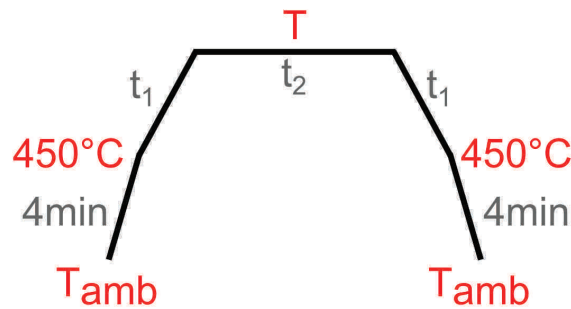


FIGURE 2.3 – Traitements thermiques utilisés pour les synthèses de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  par SPS

Même si la phase  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  se forme, nous n'avons pas réussi à la synthétiser pure (impuretés  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  et des impuretés non identifiées, tab. 2.2). La synthèse contenant le moins d'impuretés correspond à l'échantillon d à  $1075^\circ\text{C}$  (tab. 2.2). Etant donné qu'aucun échantillon pur n'a été synthétisé, nous n'avons pas poursuivi avec cette technique.

	T ( $^\circ\text{C}$ )	$t_1$ (min)	$t_2$ (min)	$\text{LuFe}_2\text{O}_4$	Impuretés
a	1150	7	15	Oui	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$
	1150	7	30	Non	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$
b	1050	6	15	Oui	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ , ...
c	1100	6	15	Oui	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ , ...
d	1075	6	15	Oui	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ , ...

Tableau 2.2 – Récapitulatif des synthèses de 5g de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  réalisées par SPS sous 16kN à partir de la composition  $\text{Lu}_{0,97}\text{Fe}_2\text{O}_{3,9}$  ; la rampe thermique avec T,  $t_1$ , et  $t_2$  est montrée sur la figure 2.3

### 2.1.2 Recuits

Des recuits à basse température ont été effectués afin de varier la teneur en oxygène des échantillons. Les essais ont d'abord été faits dans un four classique : des recuits ont été réalisés dans un four tubulaire sur de petites quantités d'échantillon ( $\sim 50$ mg de poudre ou de morceaux de pastilles) sous différentes atmosphères (Ar, Ar purifié, Ar/H<sub>2</sub> à 5 et 10%, O<sub>2</sub> et air) et en variant les températures et les durées de recuit. Les échantillons recuits ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X. A partir de ces premières données qui ont permis de déterminer la gamme de température à respecter et l'atmosphère à utiliser, l'analyse a été continuée en couplant deux techniques : la diffraction des rayons X en température *in situ* et l'analyse thermogravimétrique, toutes les deux sous vide primaire. Le diffractomètre utilisé est un D8 Advance Vario1 Bruker équipé d'une chambre en température Anton Paar en réflexion. L'échantillon broyé est déposé dans un support en alumine. Les recuits ont été effectués entre la température ambiante et 500°C par paliers successifs (tous les 50°C) avec des comptages de quelques heures pour obtenir des diffractogrammes de bonne qualité. Cette technique permet de suivre l'évolution de la structure cristalline au fur et à mesure du recuit. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans un appareil TAG 92 (SETARAM) sur des petites quantités de poudre ( $\sim 50$ mg) et permettent de suivre l'évolution de la masse avec la température. Des essais ont préalablement été réalisés à différentes températures (100°C, 200°C, 300°C...) et en vérifiant la structure par diffraction des rayons X. Les résultats de ces recuits seront détaillés dans le chapitre 3.

## 2.2 Caractérisations structurales

Après avoir fait quelques rappels sur la diffraction, je détaillerai quelques points particuliers correspondant aux affinements réalisés pendant ce travail. Je terminerai ensuite avec un descriptif sommaire des équipements utilisés.

## 2.2.1 Diffraction sur poudre

### 2.2.1.1 Généralités

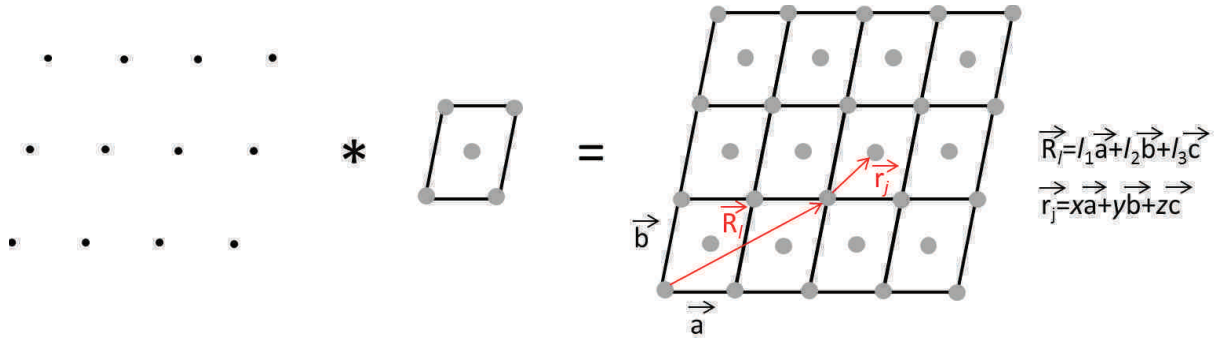


FIGURE 2.4 – Convolution d'un réseau périodique par un motif cristallin

Un cristal peut être décrit comme la convolution d'un réseau périodique ( $R_l$ ) par un motif cristallin composé d'un ensemble de diffuseurs (M) (fig. 2.4) :

$$R_l(\vec{r}) * M(\vec{r}) = C(\vec{r}) \quad (2.1)$$

avec  $\vec{r}$  un vecteur du réseau direct. L'amplitude diffusée par le cristal s'exprime :

$$C(\vec{H}) = TF[R_l(\vec{r}) * M(\vec{r})] = R_l(\vec{H}) \times F(\vec{H}) \quad (2.2)$$

où TF est la transformée de Fourier,  $R_l(\vec{H})$  décrit le réseau réciproque et  $F(\vec{H})$  le facteur de structure. Cette expression est non nulle pour les noeuds du réseau, c'est-à-dire lorsque le vecteur d'onde  $\vec{H}$  est un vecteur du réseau réciproque. Le facteur de structure  $F(\vec{H})$  dépend des positions atomiques dans la maille et s'exprime :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_{j,H} e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.3)$$

avec  $f_{j,H}$  le facteur de diffusion et  $\vec{r}_j$  la position de l'atome dans le motif. Il faut également prendre en compte l'agitation thermique qui fait osciller les atomes autour de leur position d'équilibre en ajoutant dans l'expression du facteur de structure un terme correctif. En

## 2.2 Caractérisations structurales

considérant une agitation thermique isotrope, le facteur de structure s'exprime :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_{j,H} e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{-B_j \left|\frac{H}{2\lambda}\right|^2} \quad (2.4)$$

$B_j = 8\pi^2 \langle U_j^2 \rangle$  (en  $\text{\AA}^2$ ) traduit l'affaiblissement de l'intensité diffractée dû au déplacement atomique isotrope  $U_j$  de l'atome  $j$ . Si les déplacements atomiques sont anisotropes, on utilisera une matrice ( $3 \times 3$ ) de facteurs d'agitation thermique anisotropes  $u_{ij}$ , à la place de  $\langle U_j^2 \rangle$ .

Un diagramme de diffraction sur poudre se présente sous la forme d'un graphique montrant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ . L'intensité intégrée diffractée est proportionnelle au facteur de structure.

$$I(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2 \quad (2.5)$$

Pour modéliser le diagramme obtenu, l'intensité calculée à chaque point du diagramme est composée d'un bruit de fond ( $y_{b,i}$ ) et de l'intensité calculée pour un pic de Bragg ( $I_k$ ) en ajoutant une fonction de profil ( $\Omega_{i,k}$ ) pour rendre compte de l'élargissement de ce pic :

$$y_{c,i} = y_{b,i} + \sum_k \Omega_{i,k} I_k \quad (2.6)$$

La position en  $2\theta$  des pics observés dépend des paramètres de maille du réseau. D'après la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (2.7)$$

Les règles d'extinction sont imposées par les symétries, c'est-à-dire le groupe d'espace de la structure. L'intensité des pics dépend du facteur de structure, donc de la position des atomes [85].

Des diffractogrammes peuvent présenter des pics supplémentaires indexés par un vecteur de modulation  $\vec{q} = q_1 \vec{a}^* + q_2 \vec{b}^* + q_3 \vec{c}^*$  caractérisant une périodicité cristalline supplémentaire, commensurable ou incommensurable. Cet état cristallographique est décrit dans un espace de dimension supérieure à trois (dimension 4 lorsqu'il y a un seul

vecteur de modulation). L'ensemble des réflexions est décrit par  $\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}$ . Des groupes d'espace d'ordre supérieur à 3 sont utilisés. Les dimensions supérieures à 3 correspondent à des dimensions non physiques. La structure du supercristal est périodique dans cet espace de dimension quatre avec la coordonnée interne  $\bar{x}_4$  qui correspond à la phase des fonctions périodiques représentant les déplacements ( $u_j$ ) par rapport aux positions moyennes (modulation displacive) et/ou les variations de la probabilité d'occupation des sites par rapport au taux d'occupation moyen (modulation d'occupation). Le facteur de structure pour une structure modulée est la généralisation de l'expression classique du facteur de structure 3D [86] :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_{j,H} e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{-B_j \left| \frac{\sin\theta}{\lambda} \right|^2} \int_0^1 d\bar{x}_4 \cdot e^{2i\pi(\vec{H}\cdot\vec{u}_j(\bar{x}_4) + m\bar{x}_4)} \quad (2.8)$$

### 2.2.1.2 Diffraction des rayons X et des neutrons

#### DIFFRACTION DES RAYONS X

Les techniques de diffraction des rayons X ont été découvertes par W.H. Bragg et par W.L. Bragg puis développées parallèlement par Debye et Scherrer et par Hull entre 1914 et 1919. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques et interagissent donc avec le nuage électronique de l'atome. C'est pourquoi, le facteur de forme  $f_{j,H}$  peut s'exprimer comme la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Le nuage électronique étant étendu dans le réseau direct, le facteur de forme décroît rapidement avec l'angle de diffusion en raison d'effets d'interférences destructives entre les ondes diffusées. Par ailleurs à un angle de diffusion nul, le facteur de forme d'un atome est égal à son numéro atomique  $Z$ . La diffraction des rayons X permet donc d'obtenir avec précision les positions des atomes lourds ( $Z$  important) dans une structure.

La diffraction des rayons X étant une technique relativement simple à mettre en oeuvre en laboratoire, elle permet une étude préliminaire de la structure cristalline, de la pureté et de l'homogénéité d'un échantillon. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'atteindre des résolutions avec des largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg très faibles (de l'ordre de  $0,001^\circ$ ). Ceci permet d'avoir une très bonne précision sur les positions

## 2.2 Caractérisations structurales

des pics et donc sur les valeurs des paramètres de maille. En raison de la faible largeur des pics de Bragg, il est également possible d'observer des éclatements de raies dus à des déformations structurales avec un abaissement de la symétrie. De plus le profil des raies étant la convolution entre un profil intrinsèque à l'échantillon et un profil de raies instrumental, lorsque la largeur due au profil est faible, les élargissements intrinsèques à l'échantillon, donc dus à la microstructure sont plus visibles, et donc il est possible d'étudier des effets microstructuraux. Par ailleurs le flux de rayons X très élevé d'un synchrotron permet de mettre en évidence des pics de très faible intensité comme ceux liés à des surstructures et de focaliser le faisceau sur des tailles de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  ce qui permet l'étude de petits échantillons.

### DIFFRACTION DES NEUTRONS

Les neutrons possédants un spin, la diffraction des neutrons permet d'obtenir des informations sur les structures cristalline et magnétique que je vais traiter séparément en détail ci-dessous.

- Diffraction nucléaire :

Contrairement aux rayons X, les neutrons sont électriquement neutres et n'interagissent pas avec le nuage électronique de l'atome sondé et peuvent donc interagir avec le noyau atomique. Le facteur de forme  $f_j$  peut être réduit à la longueur de Fermi (ou longueur de diffusion)  $b_j$  qui traduit l'interaction neutron-noyau. Les longueurs de diffusion des atomes Lu, Fe et O sont données dans le tableau 2.3.

atome	$b_j$ (fm)
O	5,805
Fe	9,45
Lu	7,21

Tableau 2.3 – Longueurs de Fermi de O, Fe et Lu

La longueur d'onde des neutrons thermiques étant grande par rapport à la dimension des noyaux, les phénomènes d'interférence destructive à l'origine de la diminution de  $f_j$  avec  $\vec{H}$  observés dans le cas des rayons X sont très faibles en diffusion des neutrons. La longueur de diffusion  $b_j$  est donc constante avec l'angle de diffusion. Ceci permet d'obtenir des diffractogrammes avec de l'intensité importante jusqu'à des angles de diffusion grands

et donc plus de raies sont utilisables que par diffraction des rayons X ce qui est particulièrement adapté pour l'étude de la structure. La longueur de diffusion  $b_j$ , ne dépend pas non plus de la masse atomique (fig. 2.5). La diffraction des neutrons est donc une technique particulièrement utile lorsque l'on s'intéresse aux positions des atomes légers, comme l'oxygène ou le deutérium, dans une structure.

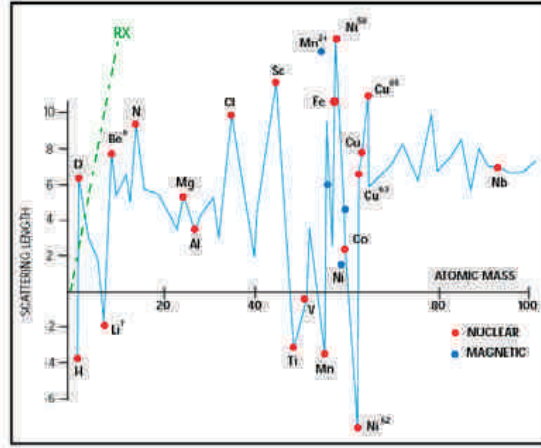


FIGURE 2.5 – Evolution de la longueur de Fermi avec la masse atomique

- Diffraction magnétique :

Les neutrons portent un spin  $S=1/2$ , ils interagissent donc avec les électrons non appariés de l'atome diffuseur. Ceci permet l'étude des structures (par diffraction des neutrons) et des excitations magnétiques (par diffusion inélastique des neutrons) des solides. Le facteur de structure pour une maille s'exprime :

$$F_m(\vec{H} + \vec{k}) = p \sum_j m_j \cdot f_{jm} e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad \text{avec} \quad m_j = \sum_k \vec{S}_{kj} e^{-2i\pi \vec{k} \cdot \vec{R}_l} \quad (2.9)$$

où  $p$  est le pouvoir de diffusion magnétique,  $f_{jm}$  le facteur de forme magnétique,  $\vec{r}_j$  la position de l'atome,  $\vec{R}_l$  le vecteur de translation de réseau,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation magnétique et  $\vec{S}_{kj}$  la composante de Fourier définie par l'orientation du moment  $\vec{m}_j$  porté par l'atome  $j$ . Seule la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{H} + \vec{k}$  du moment porté par l'atome magnétique ( $m_j$ ) contribue à la diffusion magnétique. En raison de l'interaction du spin des neutrons avec le nuage électronique de l'atome sondé, le facteur de diffusion magnétique diminue fortement avec le vecteur de diffusion  $\vec{H}$ , les pics de Bragg magnétiques sont donc plus intenses à bas angles.



### 2.2.1.3 Profil des raies

Dans le cas hypothétique d'un cristal parfait et infini et de conditions de diffraction parfaites (pas d'aberrations instrumentales), le diagramme de diffraction se présenterait comme une série de pics de Dirac (largeur des pics nulle).

En pratique, ce n'est pas le cas ce qui conduit à un élargissement des raies. Les principales origines de l'élargissement sont :

- des aberrations instrumentales, comme un rayonnement avec une certaine distribution de longueur d'onde
- des dimensions de cristallites très faibles (inférieurs à la centaine de nanomètre) ou anisotropes (aiguilles, plaquettes...)
- des défauts structuraux, comme les contraintes internes, les défauts d'empilement, les phénomènes d'intercroissance...

L'analyse des profils de raies permet donc d'accéder à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon comme la taille des cristallites et les microcontraintes.

#### MICROSTRUCTURE

- Taille des cristallites :

Lorsque les cristallites sont petits, le réseau ne pouvant plus être supposé infini, les raies de diffraction s'élargissent. Cet élargissement s'exprime à partir de la formule de Scherrer qui lie la largeur intégrale du pic de diffraction  $\beta$  à la taille  $D$  des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion  $\vec{H}$ .

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.10)$$

$\beta$  correspond à la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur ( $h$ ) et la même surface ( $S$ ) que le pic (fig. 2.6). Si l'élargissement est uniquement dû à un effet de taille des cristallites, l'effet est isotrope ; mais si la forme des cristallites intervient également, l'élargissement devient anisotrope et dépend des indexations  $hkl$  des pics. Nous avons utilisé ce type d'élargissement pour obtenir la longueur de corrélation de l'ordre magnétique dans la partie 3.4.3.

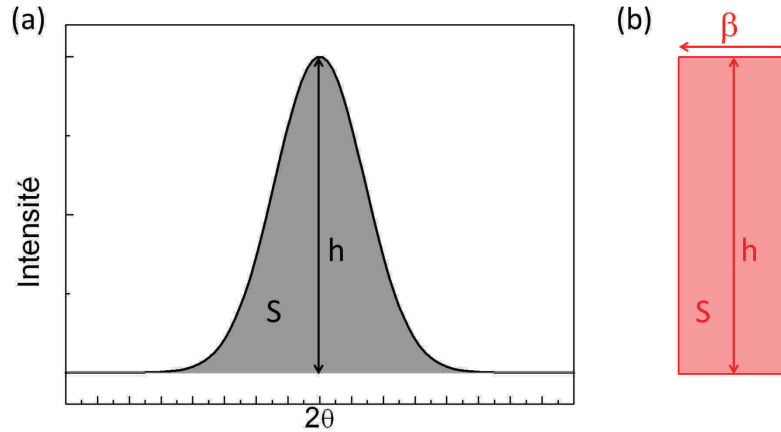


FIGURE 2.6 – (a) Pic de forme gaussienne de surface  $S$  et de hauteur maximale  $h$  (b) Rectangle de même surface  $S$  et de même hauteur  $h$  que le pic et de largeur  $\beta$  qui correspond à la largeur intégrale

- Microcontraintes :

La variation des paramètres de maille crée des microdéformations qui sont à l'origine d'une dispersion  $\Delta d$  des distances interréticulaires autour d'une valeur moyenne [87], [88], [89]. Les taches du réseau réciproque vont subir un élargissement qui va augmenter avec la distance entre la tache et l'origine du réseau réciproque. La microdéformation est caractérisée par :  $\eta = \beta_D \cotan\theta$  où  $\beta_D$  [90] est la largeur intégrale due à la microdéformation. Ce type d'élargissement ( $\propto \tan\theta$ ) n'a pas la même dépendance avec l'angle de diffusion que l'élargissement dû à des effets de taille ( $\propto \frac{1}{\cos\theta}$ ), ce qui permet de les différencier. Dans le cas de microcontraintes isotropes, la microdéformation est caractérisée par :

$$\bar{\epsilon} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\eta}{4} = \frac{1}{2}\beta_D d \quad (2.11)$$

Cette formule décrit l'élargissement dû à des microcontraintes isotropes, mais de même que pour l'élargissement dû à des effet des tailles, l'élargissement peut être dépendant des familles de raies de Bragg d'indices  $(hkl)$ .

Nous avons utilisé ce type d'élargissement pour essayer de modéliser les formes des pics de Bragg obtenus par diffraction au synchrotron (voir partie 3.2.1.4).

#### FONCTIONS DE PROFIL

Le profil des raies de diffraction obtenues expérimentalement étant le produit de convo-

## 2.2 Caractérisations structurales

lution du profil intrinsèque au matériau avec le profil de raie instrumental. Dans les cas des mesures réalisées sur Grands Instruments, un composé standard a été mesuré pour connaître les élargissements dus aux paramètres instrumentaux. Il est donc possible de déterminer l'élargissement intrinsèque à l'échantillon et donc d'étudier la microstructure de l'échantillon.

Nous avons utilisé deux fonctions de profil ( $\Omega$ ) différentes qui sont des combinaisons de fonctions gaussiennes et lorentziennes (fig. 2.7) qui sont décrites ci-dessous. Les pics de diffraction obtenus par diffraction des rayons X en laboratoire ont été décrits par une fonction pseudo-Voigt et ceux obtenus sur Grands Instruments par une fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings.

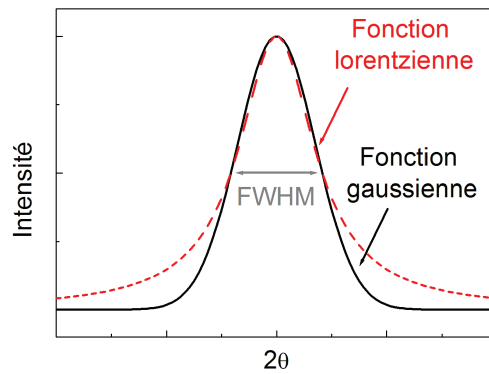


FIGURE 2.7 – Comparaison de profils gaussiens et lorentziens ayant la même largeur à mi-hauteur (FWHM)

- La fonction pseudo-Voigt [91], [92], [93] :

Dans cette fonction, les largeurs à mi-hauteur ( $H$ ) de la fonction lorentzienne ( $L'$ ) et de la fonction gaussienne ( $G'$ ) sont contraintes d'être identiques :

$$\Omega = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \quad H^2 = (U + D_{ST}^2)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta} \quad (2.12)$$

$U, V, W$  sont les paramètres de largeur à mi-hauteur et sont normalement caractéristiques de l'instrument.  $D_{ST}$  et  $I_G$  correspondent à des élargissements de forme gaussienne dus, respectivement à des microcontraintes anisotropes et des effets de taille isotrope (tab. 2.4). Il est possible de faire varier le rapport ( $\eta$ ) entre les composantes lorentzienne et

gaussienne avec l'angle  $2\theta$  suivant la formule  $\eta = \eta_0 + X.2\theta$ , avec  $\eta_0$  un élargissement constant avec l'angle de diffusion et X un élargissement de forme lorentzienne dû à des contraintes isotropes.

paramètre	Origine	profil
$I_G$	taille isotrope	gaussien
Y	taille isotrope	lorentzien
$F(S_z)$	taille anisotrope	anisotrope
X	microcontraintes isotropes	lorentzien
$D_{ST}$	microcontraintes anisotropes	gaussien

Tableau 2.4 – Origine des paramètres utilisés dans les fonctions de type pseudo-Voigt et pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings pour décrire les élargissements des pics de Bragg dus à des effets microstructuraux

- La fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings [94], [95] :

Cette fonction permet de différencier les largeurs à mi-hauteur lorentzienne et gaussienne et de les relier directement à des paramètres physiques (microstructuraux...) :

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2)\tan^2\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta} \quad H_L = X\tan\theta + \frac{Y + F(S_z)}{\cos\theta} \quad (2.13)$$

Comme précédemment, X est un élargissement de forme lorentzienne dû à des contraintes isotropes. Y et  $S_z$  sont des élargissements de forme lorentzienne dus, respectivement à des effets de taille isotrope et anisotropes.

#### 2.2.1.4 Affinement d'une structure par la méthode Rietveld et détermination d'une structure magnétique

##### AFFINEMENT RIETVELD

Un affinement Rietveld [96, 97] est une procédure d'affinement de structure à partir de données de diffraction sur poudre lorsque la structure est approximativement connue. Cette procédure consiste à affiner les paramètres ( $\alpha = \alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_p$ ) d'une structure en minimisant la différence entre les diagrammes observé ( $y_i, i=1, \dots, n$ ) et calculé ( $y_{c,i}, i=1, \dots, n$ ) par la méthode des moindres carrées :

$$\chi^2 = \sum_i^n w_i (y_i - y_{c,i}(\alpha))^2 \quad (2.14)$$

## 2.2 Caractérisations structurales

où  $w_i=1/\sigma^2$  est une pondération affectée aux intensités calculées et observées avec  $\sigma$  l'écart-type.

Comme décrit précédemment,

$$y_{c,i} = y_{b,i} + \sum_k \Omega_{i,k} I_k \quad (2.15)$$

L'intensité diffractée  $I_k$  par l'échantillon n'est pas seulement liée au facteur de structure, un certain nombre de corrections doivent être prise en compte :

$$I_k = S m_k L p_k A |F s_k|^2 O_k \quad (2.16)$$

où S est un facteur d'échelle d'origine expérimentale permettant de normaliser le diagramme calculé par rapport à l'expérimental,  $m_k$  la multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion,  $L p_k$  le facteur de Lorentz-polarisation (pour corriger des erreurs dues à la géométrie du diffractomètre et au faisceau), A le facteur d'absorption de l'échantillon et  $O_k$  un facteur permettant de prendre en compte l'orientation préférentielle. L'intensité discrète calculée en tout point i et pour toutes les phases  $\phi$  s'écrit alors :

$$y_{c,i} = y_{b,i} + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_k m_{\phi,k} L p_{\phi,k} O_{\phi,k} A \Omega_{i,\phi,k} |F_{\phi,k}|^2 \quad (2.17)$$

Afin d'évaluer la qualité des affinements, le critère de convergence  $\chi^2$  n'est pas suffisant. Des facteurs d'accord sont calculés pour apprécier la qualité de l'affinement de profil ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$ ) et de l'affinement structural ( $R_B$  et  $R_F$ ) :

$$\text{Facteur de Profil : } R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_i y_i}$$

$$\text{Facteur de profil pondéré : } R_{wp} = 100 \times \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Facteur de profil pondéré attendu : } R_{exp} = 100 \times \left[ \frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Facteur de Bragg : } R_B = 100 \times \frac{\sum_k |I_{obs,k} - I_{calc,k}|}{\sum_k |I_{obs,k}|}$$

$$\text{Facteur } R_F \text{ cristallographique : } R_F = 100 \times \frac{\sum_k |F_{obs,k} - F_{calc,k}|}{\sum_k |F_{obs,k}|}$$

où N correspond au nombre de points contribuant à une raie de Bragg et P au nombre de paramètres affinés.

Il est important de remarquer que les intensités observées contribuent au dénominateur de  $R_p$  et  $R_{wp}$ . Lorsque le bruit de fond est élevé, ces valeurs vont avoir tendance à diminuer, sans que l'affinement soit meilleur. Si l'affinement est bon, le facteur  $R_{wp}$  doit approcher le facteur d'accord attendu  $R_{exp}$  qui est un terme indicatif de la qualité des données en terme de comptage.

Les facteurs  $R_B$  et  $R_F$  permettent d'apprécier la qualité du modèle structural. Contrairement aux facteurs de profil, ces facteurs ne tiennent pas compte du bruit de fond. Ils vont donc être adaptés pour comparer des affinements à partir de données provenant de diffractomètres différents.

Lors d'un affinement, il convient de se souvenir que ces facteurs d'accord ne sont que des aides. Pour assurer la qualité de l'affinement, nous avons pris soin d'ajuster le nombre d'observations et le nombre de paramètres observés. Pour être sûre de la qualité des affinements Rietveld réalisés, nous avons contrôlé la courbe présentant la différence entre le diagramme calculé et le diagramme observé. Pour juger de la qualité d'un affinement Rietveld, la courbe représentant la différence entre le diagramme calculé et le diagramme observé, bien que qualitative, est un bon indicateur. De plus il est important de toujours vérifier la cohérence du modèle structural, en particulier au niveau des distances interatomiques.

Tous les affinements ont été réalisés à l'aide du logiciel Fullprof [98, 99], exceptés les affinements concernant les modulations atomiques qui ont été réalisées à l'aide du logiciel Jana [100].

Lors des affinements des paramètres structuraux, des erreurs sont calculés sur les paramètres affinés par les logiciels d'affinement. Cependant il faut avoir à l'esprit que ces erreurs sont sous-estimées pour deux raisons [101] :

- On considère que le nombre de pics indépendants est grand par rapport au nombre de

## 2.2 Caractérisations structurales

paramètres affinés, ce qui n'est pas toujours le cas.

- Dans le cadre de cette thèse, plusieurs études ont été réalisées pour étudier une évolution de la structure en fonction de la température ou de la pression. Ces évolutions sont réalisées sur le même diffractomètre, les erreurs systématiques sont donc identiques pour tous les diagrammes d'une étude ce qui permet de s'affranchir de ces erreurs systématiques. Cependant lorsque l'on veut comparer des paramètres obtenus sur des diagrammes ayant été réalisés sur des diffractomètres différents, la déviation standard d'un paramètre est estimée à partir des écarts quadratiques moyens donnés dans l'équation 2.14. Elle ne prend pas en compte toutes les erreurs systématiques qui peuvent avoir plusieurs origines :

- la préparation de l'échantillon (ex. en réflexion : erreur sur la hauteur, rugosité de l'échantillon...)
- le diffractomètre (ex. mauvais alignement du diffractomètre, faisceau inhomogène, asymétrie...)

De plus certaines erreurs comme celle sur la longueur d'onde ou sur la position des détecteurs ne sont pas prises en compte dans le calcul de la déviation standard d'un paramètre.

A titre d'exemple, Berar *et coll.* ont estimé qu'un facteur de l'ordre de trois permet de rendre compte de l'erreur calculée sur les paramètres de maille [101].

### DÉTERMINATION DE STRUCTURES MAGNÉTIQUES

Pour déterminer une structure magnétique, il faut d'abord déterminer le vecteur de propagation magnétique  $\vec{k}$  qui permet d'indexer les pics magnétiques. Il est facilement identifiable s'il est une combinaison linéaire simple des vecteurs de base du réseau réciproque. S'il est incommensurable, un logiciel (tel que k-search de la suite de programmes Fullprof\_Suite) peut être utilisé pour le déterminer. Ensuite il faut déterminer les orientations des différents moments magnétiques. Il est possible de s'aider d'une analyse de symétrie en déterminant les éléments de symétrie du groupe  $G_k$  qui laissent invariant les positions atomiques et le vecteur de propagation  $\vec{k}$ . Le groupe  $G_k$  est un sous-groupe du groupe d'espace  $G$  de la maille cristalline. D'après la théorie de Landau des transitions de phase, la configuration des moments magnétiques peut être décrite en termes de fonctions de base des représentations irréductibles de  $G_k$ . Le programme BasIreps permet d'obte-

nir ces fonctions de base. La représentation réductible du groupe  $G_k$ ,  $\Gamma_{magn} = \Gamma_p \otimes \Gamma_{ax}$ , est construite par application des éléments de symétrie du groupe  $G_k$  aux positions des atomes magnétiques. Elle est composée de la représentation permutationnelle  $\Gamma_p$ , qui indique pour un atome  $j$  ses positions atomiques équivalentes par application des opérations de symétrie de  $G_k$  et de la représentation vectorielle  $\Gamma_{ax}$  qui indique les orientations relatives des moments portés par les atomes  $j$  et leurs positions équivalentes. La représentation réductible  $\Gamma_{magn}$  est ensuite réduite en représentations irréductibles du groupe  $G_k$ . Les coefficients de Fourier  $S_{kj}$  des différentes représentations irréductibles sont calculés par la méthode de projection. Les différents coefficients de Fourier  $C_1, C_2, \dots, C_{n\lambda}'$  ainsi calculés par BasIreps correspondent à différentes structures magnétiques qui sont ensuite testées une par une, et éventuellement des affinements sont réalisés.

### 2.2.1.5 Diffractomètres poudres

Lors de la diffraction des rayons X sur poudre, il est possible de travailler soit en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) soit en réflexion (le faisceau incident est réfléchi par l'échantillon) suivant les appareils (fig. 2.8).

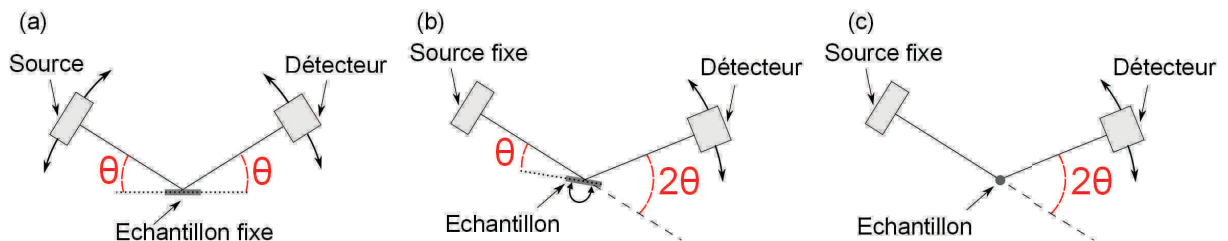


FIGURE 2.8 – Configurations en réflexion (a)  $\theta-\theta$  et (b)  $\theta-2\theta$  et (c) en transmission  $\theta-2\theta$

Lorsque l'on travaille en réflexion, il existe deux configurations principales : en configuration  $\theta-\theta$  l'échantillon est fixe, la source et le détecteur sont mobiles, en configuration  $\theta-2\theta$  la source est fixe, l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Le faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon avec un angle  $\theta$  par rapport au plan de l'échantillon. Le faisceau est diffracté avec un angle  $\theta$  par rapport au plan de l'échantillon et donc  $2\theta$  par rapport au faisceau incident.

Lorsque l'on travaille en transmission (en capillaire en diffraction des rayons X ou dans un support cylindrique en diffraction des neutrons), la source et l'échantillon sont fixes,



## 2.2 Caractérisations structurales

le détecteur est mobile. Le faisceau est diffracté avec un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Une poudre peut être vue comme une infinité de cristallites orientés aléatoirement où chaque cristallite peut être associé à un monocristal, toutes les orientations cristallographiques sont donc représentées. Cependant, lorsque l'on travaille en capillaire, du fait de la faible quantité de matière sondée par le faisceau, il est préférable de faire tourner l'échantillon sur lui-même pour garder une statistique de poudre.

Les diffractomètres de rayons X, X'PERT Pro MPD PANalytical et D8 Advance Vario1 Bruker, utilisés au laboratoire CRISMAT [102], ont été utilisés en réflexion avec une anticathode au cuivre. Le premier est en configuration  $\theta - \theta$  et n'est pas équipé d'un monochromateur arrière ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,544406 \text{ \AA}$ ). Il a servi à faire des enregistrements rapides (15min) pour vérifier de façon systématique la pureté des échantillons ainsi que quelques enregistrements plus longs (quelques heures) pour des études approfondies de certains échantillons. Le second appareil est en configuration  $\theta - 2\theta$  et est muni d'un monochromateur ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Il a été utilisé pour l'étude en fonction de la température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  sous vide primaire.

Quelques expériences de diffraction sur poudre ont été réalisées au synchrotron SOLEIL ( $\lambda=0,620625\text{\AA}$  et  $0,563565\text{\AA}$ ) sur la ligne CRISTAL [103] sur des capillaires (en transmission) pour une analyse fine de la structure à température ambiante et à basse température. Suite à des problèmes techniques, une partie des à basse température s'est révélée inexploitable.

Des mesures par diffraction des neutrons en transmission ont été réalisées au LLB sur le diffractomètre haute résolution 3T2 ( $\lambda=1,2251\text{\AA}$ , domaine angulaire  $\sim 120^\circ$ ) à 10K, 300K et 350K pour étudier la structure et sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda=2,428\text{\AA}$ , domaine angulaire  $\sim 80^\circ$ ) entre 2K et 350K pour étudier le magnétisme et son évolution avec la température [104]. Bien entendu les diagrammes obtenus sur 3T2 et G4.1 sont affinés en parallèle puisqu'on caractérise le même échantillon mais dans le premier jeu de données, nous avons plus d'informations sur la structure et dans le second, sur le magnétisme.

## 2.2.2 Microscopie

### 2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

Quelques images obtenues par microscopie électronique à balayage, faites par Dr Elise Pachoud, sont présentées dans ce manuscrit. En microscopie électronique à balayage (MEB) un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon. Les électrons vont interagir avec la matière ; suivant l'énergie des électrons, de multiples phénomènes peuvent se produire (fig. 2.9).

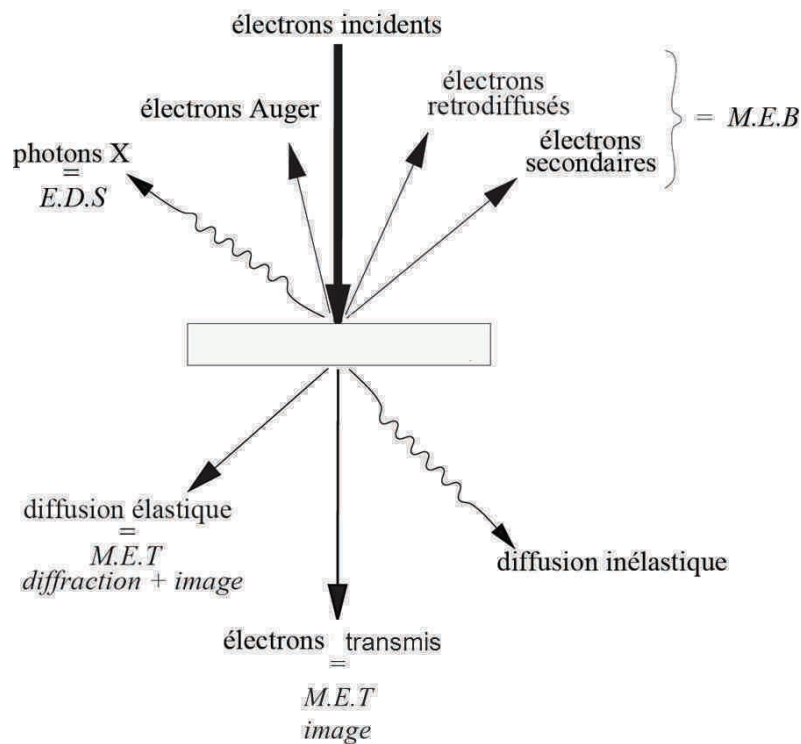


FIGURE 2.9 – Principaux phénomènes résultant de l'interaction électrons/matière

L'analyse des photons X résultants de la désexcitation des atomes (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) permet une analyse semi-quantitative de l'échantillon. En fonction de l'intensité des raies de diffusion, il est possible de déterminer la proportion relative de chaque élément. Cette technique s'appuyant sur la diffusion des rayons X, il n'est pas possible de quantifier la proportion d'éléments légers comme l'oxygène, c'est pourquoi cette technique est qualifiée de semi-quantitative. L'analyse des électrons rétrodiffusés qui ont une énergie proche des électrons incidents et des électrons secondaires d'énergie beaucoup plus faible permet de faire de l'imagerie et de voir respectivement la topographie et le

## 2.2 Caractérisations structurales

contraste atomique de l'échantillon. Le MEB Zeiss supra 55 est muni d'une sonde EDS, d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Il a été utilisé pour faire des images de la topographie.

### 2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont préparés en les broyant dans de l'éthanol dans un mortier en agate et quelques gouttes d'alcool avec des cristallites en suspension sont déposées sur une membrane de carbone trouée.

Les études par microscopie électronique en transmission à température ambiante ont été réalisées par Pr Maryvonne Hervieu au laboratoire CRISMAT. Les observations par diffraction électronique (DE) ont été réalisées en utilisant le microscope JEOL 200 CX équipé d'un porte-échantillon avec tilt-rotation ( $60^\circ$ ) et la microscopie électronique haute-résolution (MEHR) a été faite sur un microscope TOPCON (à 200kV avec une constante d'aberration  $C_s=0,4\text{mm}$ ). Les clichés de diffraction électronique entre 300K et 880K ont été réalisés par le Docteur Artem Abakumov au laboratoire EMAT à l'université d'Anvers (Belgique). L'étude a été réalisée avec un microscope électronique Tecnai G2 à 200kV et équipé d'un porte-objet chauffant Gatan.

**DE** : Les électrons diffractés avec un même angle sont focalisés en un même point dans le plan focal de la lentille objective (fig. 2.10), ce qui permet d'obtenir (si l'on ne tient pas compte des phénomènes dynamiques) une coupe non déformée du réseau réciproque : le cliché de diffraction électronique. Par rotation autour d'un axe fixe, il est possible d'observer différents plans du réseau réciproque dont l'espacement angulaire relatif est connu et donc de reconstruire le réseau réciproque. L'étude de ces clichés permet d'évaluer les paramètres de maille et de déterminer les conditions de réflexion ainsi que les groupes d'espace compatibles.

**MEHR** : Un diaphragme qui se situe dans le plan focal de la lentille objective sélectionne une partie des faisceaux diffractés et des faisceaux incidents. Leurs interférences permettent d'obtenir une image du réseau réel dans le plan image de la lentille objective (fig. 2.10). Ces images permettent d'étudier la structure localement au niveau atomique,

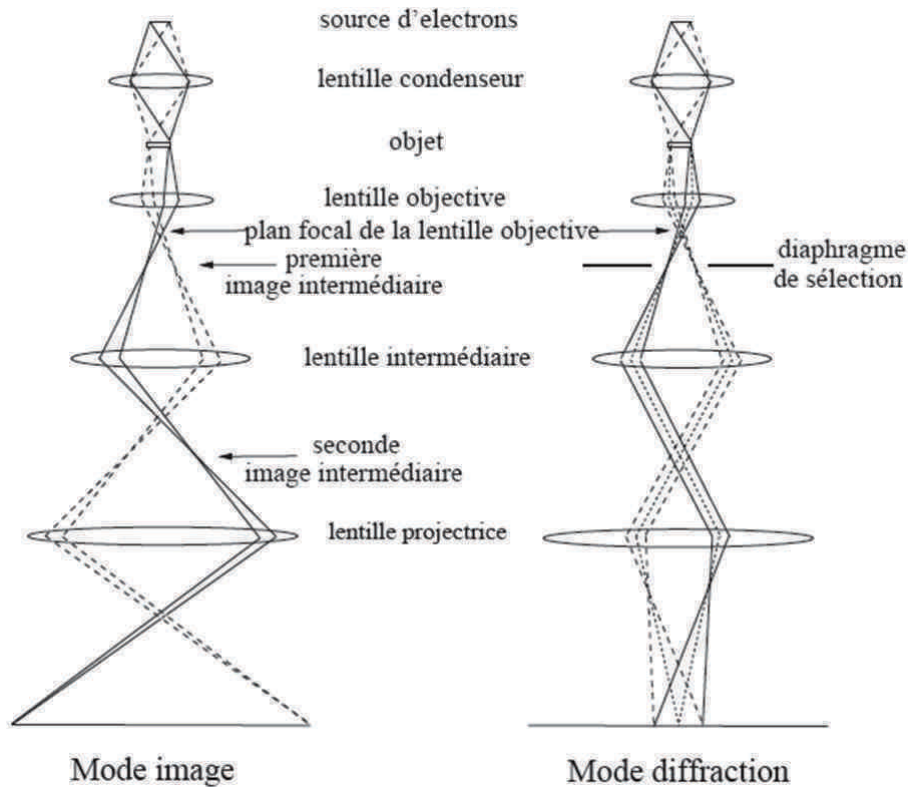


FIGURE 2.10 – Parcours des électrons diffractés dans un microscope électronique à transmission

et donc sont utiles pour étudier les défauts microstructuraux.

### 2.2.3 Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

Dans cette thèse sont rapportés quelques résultats de spectroscopie Mössbauer ; ce sont des mesures réalisées sur nos échantillons par Dr Sougrati de l'Institut Charles Gerhardt (ICG) à Montpellier.

La spectroscopie Mössbauer est une technique de spectroscopie d'absorption qui sert à sonder les niveaux d'énergie nucléaire d'un atome. Son principe repose sur l'absorption des rayons  $\gamma$  émis par le noyau d'un élément source par le même élément dans un échantillon. Trois types d'interaction du noyau avec son environnement sont observables sur des spectres d'absorption Mössbauer :

L'INTERACTION MONOPOLAIRE ÉLECTRIQUE (ou effet de taille) est due au fait que le noyau et la densité de charges des électrons de la couche s ne sont pas ponctuels mais occupent un volume fini. Cette interaction translate les niveaux d'énergie d'une constante

## 2.2 Caractérisations structurales

$\delta$  (déplacement isomérique) (fig. 2.11(a)). Le déplacement caractérise l'état d'oxydation du fer ( $\delta_{Fe^{2+}} = 0,75-1,55$  mm/s,  $\delta_{Fe^{3+}} = 0,15-0,65$  mm/s [105]).

L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE ÉLECTRIQUE (ou effet de forme). Le moment quadripolaire électrique (qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau) interagit avec le gradient de champ électrique (asymétrie de la distribution des charges électroniques qui entourent le noyau). Les couches pleines ( $I=\frac{1}{2}$ ) sont sphériques et ne sont pas affectées. Par contre il y a une levée de dégénérescence pour l'état excité  $I=\frac{3}{2}$  (fig. 2.11(b)). Le déplacement quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ) donne des informations sur l'environnement de l'atome de Fe.

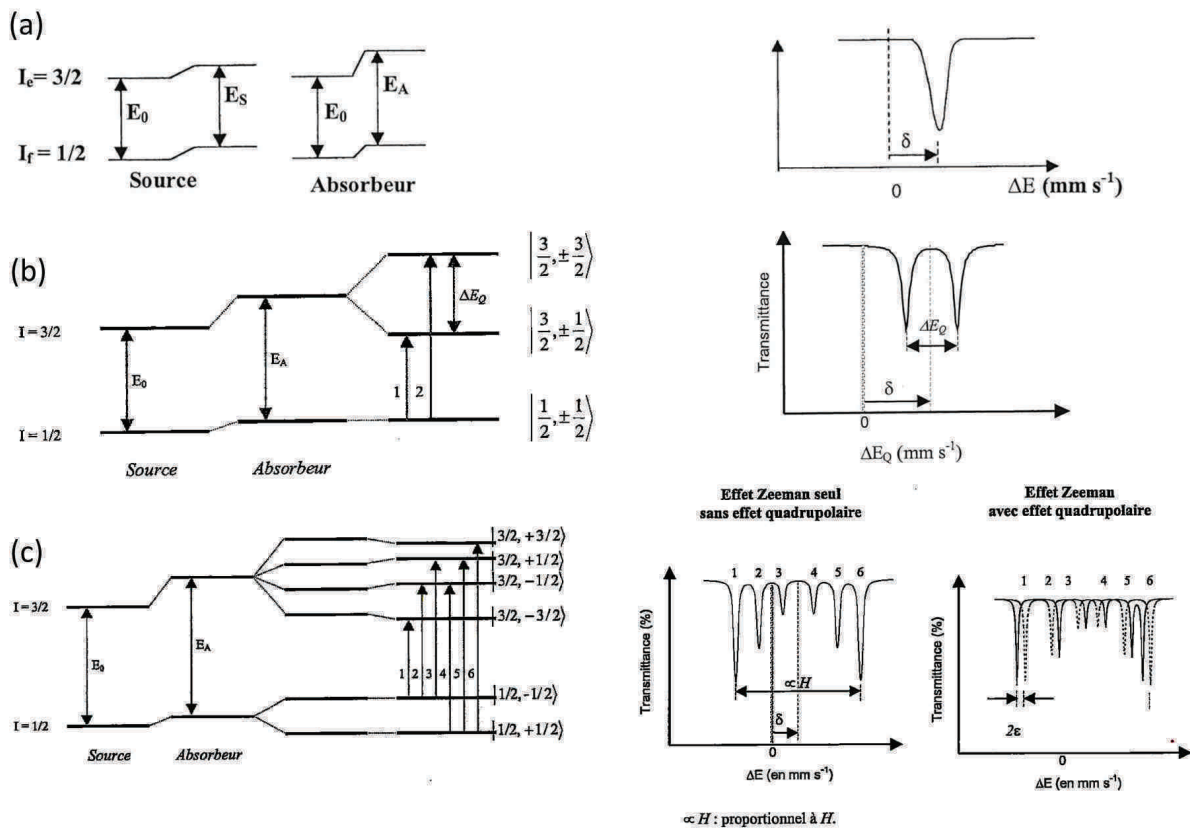


FIGURE 2.11 – (a) Effet du déplacement isomérique ; (b) de l'éclatement quadripolaire et (c) de l'interaction hyperfine magnétique en spectroscopie Mössbauer

L'INTERACTION HYPERFINE MAGNÉTIQUE (EFFET ZEEMAN) résulte du couplage du moment du spin nucléaire avec le champ magnétique  $\vec{H}$  (provenant soit d'un champ extérieur appliqué soit du champ interne dû au magnétisme intrinsèque du matériau). Cette interaction donne lieu à une levée de dégénérescence des états  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$  (fig. 2.11(c)). Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , les transitions entre l'état excité ( $I=\frac{3}{2}$ ) et l'état fondamental ( $I=\frac{1}{2}$ )

forment un groupe de six raies d'absorption (appelé sextuplet).

La spectroscopie Mössbauer qui est une sonde locale donne donc des informations sur les degrés d'oxydation, l'environnement et l'état magnétique du fer dans notre cas.

## 2.3 Propriétés physiques

Les échantillons sélectionnés après l'étude préliminaire par diffraction des rayons X sont caractérisés par des mesures d'aimantation en fonction de la température au SQUID puis quelques échantillons ont été étudiés par des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique au SQUID, de susceptibilité, de résistivité et de constante diélectrique en fonction de la température sur un PPMS.

### 2.3.1 Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques ont été caractérisées au CRISMAT à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device de Quantum Design) ou d'un PPMS (Physical Properties Measurement System de Quantum Design) muni dans notre cas de l'option ACMS (AC Measurement System). Les mesures sous champ DC (SQUIQ) donnent des informations sur la valeur à l'équilibre de l'aimantation de l'échantillon alors que les mesures sous champ AC (PPMS) donnent accès à des informations sur sa dynamique.

L'échantillon (d'une masse de l'ordre de 60mg) est placé dans une paille; dans la plupart des mesures, il s'agissait d'un morceau de céramique mais quelques mesures ont été réalisées sur de la poudre mise dans une gélule. L'échantillon est centré dans les bobines de détection sous un champ magnétique (H) faible (100Oe).

La procédure d'enregistrement des mesures d'aimantation en fonction de la température ( $M(T)$ ) que l'on a utilisé est de refroidir l'échantillon à 5K, puis d'appliquer le champ magnétique et de mesurer en chauffant jusqu'à 400K (température supérieure à la mise en ordre des charges dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ). Cette procédure est notée "zfc" pour zero field cooled. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 5K dans le champ magnétique et on mesure

### 2.3 Propriétés physiques

à nouveau en chauffant (noté "fc" : field cooled). Quelques mesures ont également été faites (notées "zfcw-fcc-fcw" (zero field cooled warming-field cooled cooling -field cooled warming)) : entre les deux mesures précédemment décrites, on mesure en refroidissant de 400 à 5K dans le champ appliqué. Les mesures ont été réalisées sous un champ magnétique de 100Oe.

Les mesures isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été réalisées en faisant varier le champ magnétique (B) de 0T à 5T puis de 5T à -5T et de -5T à 5T. Ces cycles sont faits à différentes températures ; typiquement à basse température, autour des températures de transition magnétique et dans le domaine paramagnétique.

La susceptibilité sous champ magnétique alternatif, en fonction de la température, a été d'abord mesurée en refroidissant dans un champ de mesure alternatif de faible (10Oe) à une fréquence de 10 000Hz (sans champ magnétique continu appliqué) puis, en chauffant, à quatre fréquences différentes (10Hz, 100Hz, 1 000Hz et 10 000Hz) à chaque température (avec le même champ d'excitation) et sans champ continu.

La susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) correspond à la dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique. Lorsque le champ magnétique est faible, on peut faire l'approximation :

$$\chi = \frac{dM}{dH}, \quad \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0} = \frac{M}{H} \quad (2.18)$$

Pour une substance antiferromagnétique, la courbe de susceptibilité magnétique présente un maximum à une température dite de Néel ( $T_N$ ), qui correspond à la mise en ordre des spins (fig. 2.12(a)). Pour un composé ferromagnétique, l'aimantation spontanée augmente en dessous de la température de Curie ( $T_C$ ) (fig. 2.12(c)) en accord avec la mise en ordre des spins parallèlement au champ appliqué

Dans le domaine paramagnétique (au dessus de la température de mise en ordre des spins),  $\frac{1}{\chi}$  varie linéairement avec la température et la susceptibilité évolue suivant la loi dite de Curie-Weiss (fig. 2.12) :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.19)$$

La valeur de la température de Curie-Weiss ( $\theta_p$ ) donne des informations sur le signe

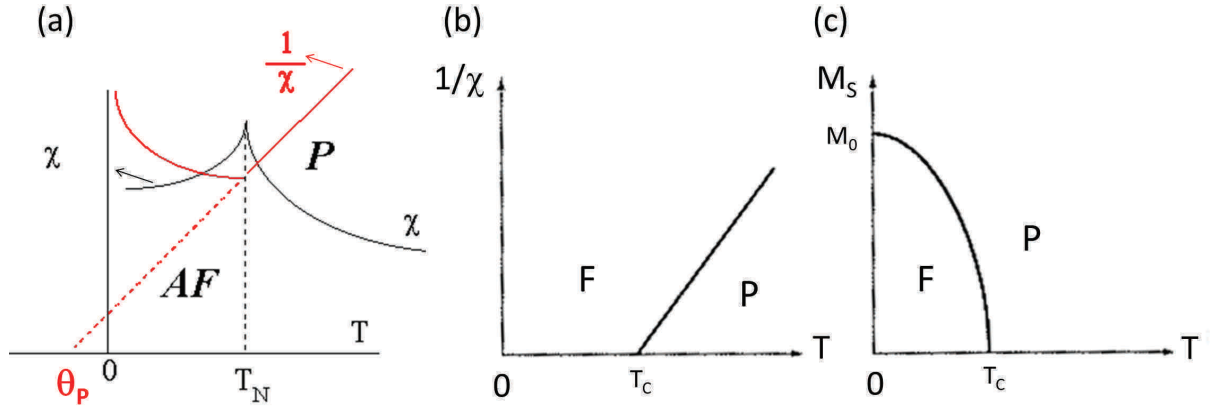


FIGURE 2.12 – (a) Susceptibilité ( $\chi$ ) et son inverse en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique ; (b) Inverse de la susceptibilité et (b) évolution de l'aimantation spontanée ( $M_s$ ) en fonction de la température pour un composé ferromagnétique ; AF : Antiferromagnétique, F : Ferromagnétique, P : Paramagnétique [106, 107]

des interactions magnétiques : ferromagnétiques si  $\theta_p$  est positive et antiferromagnétiques quand  $\theta_p$  est négative. La constante de Curie (C) est directement reliée à la valeur du moment magnétique effectif ( $\mu_{eff}$ ) de l'échantillon :

$$C = \frac{N_A \mu_0 \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad \Rightarrow \quad \mu_{eff} \approx \sqrt{8 \times C} \quad (2.20)$$

où C est la constante de Curie en uem.K.g<sup>-1</sup>,  $N_A$  le nombre d'Avogadro = 6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\mu_0$  la perméabilité du vide = 1uem,  $\mu_B = 9,27.10^{-21}$ erg.G<sup>-1</sup> et  $k_B$  la constante de Boltzmann = 1,38.10<sup>-16</sup>erg.K<sup>-1</sup>. La valeur du moment effectif obtenu expérimentalement est à comparer à la valeur du moment effectif calculé en considérant les atomes magnétiques comme des ions isolés :

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad avec \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.21)$$

où  $g_J$  est le facteur de Landé, J le moment cinétique total, L le moment cinétique orbitaire et S le moment cinétique de spin avec  $J=L+S$ . Le moment magnétique effectif qui s'exprime en magnéton de Bohr est :  $m_{eff} = \mu_{eff} \times \mu_B$ . Dans le cas des métaux de transition, il faut considérer que le moment orbitaire est nul ; dans ce cas,  $g_J \cong 2$  et le moment s'exprime  $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ .



## 2.3 Propriétés physiques

### 2.3.2 Mesures de transport

La méthode de mesure de la résistivité est la méthode quatre pointes qui consiste à appliquer un courant  $I$  entre les contacts extérieurs de l'échantillon et à mesurer la différence de potentiel  $\Delta V$  entre les deux contacts intérieurs (fig. 2.13). La résistivité est calculée à partir de la résistance de la manière suivante :

$$\rho = R \frac{S}{d} \left( = \frac{\Delta V S}{I d} \right) \quad (2.22)$$

où  $R$  est la résistance mesurée,  $S$  la surface du barreau et  $d$  la distance entre les deux contacts intérieurs.

Les échantillons sont découpés en barreaux rectangulaires de dimensions  $\sim 6 \times 1,5 \times 1,5 \text{mm}^3$  à l'aide d'une scie à fil. Les quatre contacts sont réalisés sur une face de l'échantillon à la laque d'argent. Afin d'isoler électriquement l'échantillon du support, le barreau est collé avec du vernis GE. Les mesures de résistivité ont été effectuées dans un PPMS entre 180K et 360K, dans la plupart des cas en refroidissant ; à basse température ( $T < 180\text{K}$ ), les échantillons de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sont trop isolants pour être mesurés avec cet équipement.

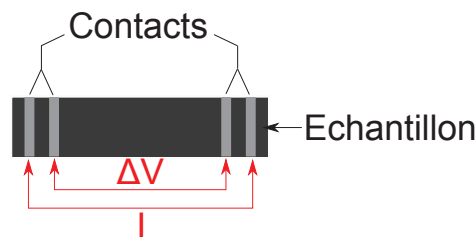


FIGURE 2.13 – Principe de la méthode quatre pointes pour les mesures de résistivité

### 2.3.3 Mesures de constante diélectrique

Lorsque l'on applique un champ électrique sur un échantillon isolant, les charges à la surface se réorganisent en créant un champ dépolarisant qui s'oppose au champ appliqué afin de conserver le champ interne. Dans le cas d'un échantillon fin, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à la surface, la distribution de charge peut être schématisée par un condensateur plan (fig. 2.14). Pour un condensateur plan, la valeur de la capacité

permet d'obtenir la valeur de la constante diélectrique par la formule :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \quad (2.23)$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{F/m}^2$ ),  $\epsilon$  la constante diélectrique de l'échantillon,  $S$  la surface des électrodes et  $d$  la distance entre les faces planes. Les mesures de constante diélectrique sous champ électrique alternatif permettent d'obtenir les parties réelles ( $\epsilon'$ ) et imaginaires ( $\epsilon''$ ) de la constante diélectrique. Les pertes diélectriques sont définies par :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.24)$$

Les mesures sont faites en fonction de la température à plusieurs fréquences sous 100mV entre 500Hz et 50kHz par Dr Elise Pachoud au laboratoire CRISMAT. L'échantillon est découpé à la scie à fil en parallélépipède L'échantillon est abrasé manuellement afin de réduire au maximum son épaisseur, les dimensions finales sont de l'ordre de  $\sim 2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0,8\text{mm}^3$ . De la laque d'argent est déposée sur les faces parallèles pour créer des électrodes. Les mesure sont effectuées grace à un PPMS et un impédancemètre Agilent 4248A

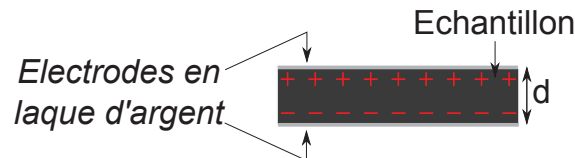


FIGURE 2.14 – Condensateur

On peut distinguer deux types de ferroélectriques dont les courbes de polarisation et de constante diélectrique sont différentes :

- les ferroélectriques classiques : la polarisation vient de domaines ferroélectriques de taille macroscopique. Ce type de composé présente une transition fine sans dispersion en fréquence. Au-dessus de la température de transition ferroélectrique ( $T_{FE}$ ), il n'y a plus de domaines polaires et la partie réelle de la constante diélectrique suit une loi de type Curie-Weiss
- les ferroélectriques relaxeurs : la polarisation vient de domaines polaires de taille nanoscopique qui persistent au dessus de la température d'ordre ferroélectrique.

## 2.4 Pression

La partie réelle de la constante diélectrique présente un pic large à la température d'ordre qui dépend de la fréquence.

## 2.4 Pression

L'effet de la pression sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  a été étudié et est présenté dans le chapitre 4. La majorité des cellules de pression utilisées sont des cellules de type enclumes opposées ; l'échantillon est confiné dans un joint comprimé entre ces deux enclumes. En rapprochant les deux enclumes, le volume diminue et la pression sur l'échantillon augmente. La pression étant le rapport d'une force sur une surface, plus la surface des enclumes est grande, plus la force appliquée doit être importante pour atteindre une pression équivalente.

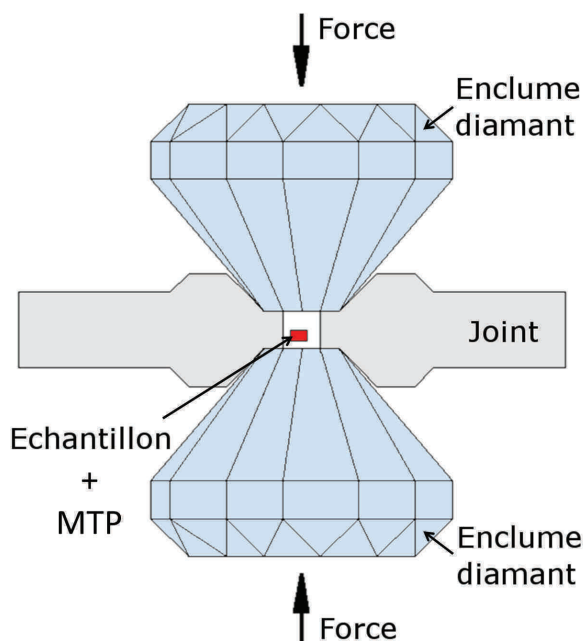


FIGURE 2.15 – Cellule à enclumes diamant

Les cellules utilisées pour la diffraction des rayons X et quelques mesures de résistivité en fonction de la température sont des cellules à enclumes de diamant (CED) qui permettent d'atteindre des pressions élevées sur un petit volume échantillon ( $\sim \mu\text{m}^3$ ) (fig. 2.15). Dans le cas de la diffraction des neutrons, les cellules utilisées sont des cellules dites "gros volume" qui permettent d'atteindre des pressions moins élevées mais sur un plus gros volume ( $\sim \text{mm}^3$ ). Une presse multi-enclumes a été utilisée étudier l'évolution de la résistivité sous pression à différentes températures.

Par ailleurs un milieu transmetteur de pression (MTP) est nécessaire pour assurer une compression hydrostatique. La pression est mesurée soit par la fluorescence des rubis en déposant quelques grains dans la chambre de compression, soit à partir de l'évolution des paramètres de maille d'un matériau dont l'équation d'état en fonction de la pression est connue, tel que NaCl, qui est mélangé à l'échantillon.

#### DIFFRACTION DES RAYONS X

- La première étude a été réalisée par diffraction des rayons X à température ambiante jusqu'à 14 PGa avec une source au molybdène ( $\lambda_1=0,7093 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=0,71359 \text{ \AA}$ ) par Dr Jérôme Rouquette à l'Institut Charles Gerhardt (ICG) à Montpellier. La pression est appliquée *in situ* à l'aide d'un système de levier (fig. 2.16) sur un échantillon de diamètre de  $150 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $70 \mu\text{m}$  dans un joint en tungstène. Le MTP est un mélange méthanol : éthanol : eau (21 : 4 : 1). La pression est calculée à partir des paramètres de maille de NaCl mélangé à l'échantillon.

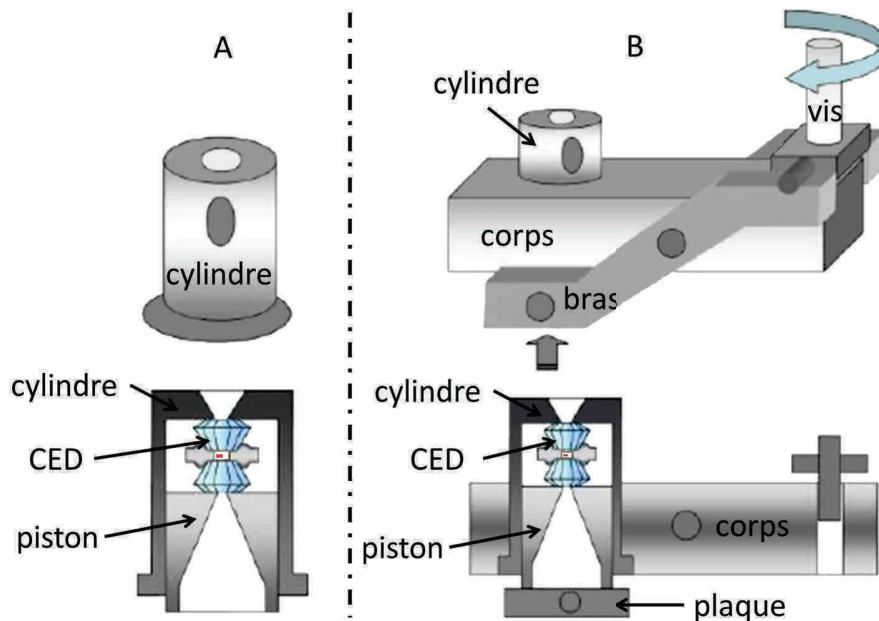


FIGURE 2.16 – Système de type levier utilisé lors des mesures de diffraction des rayons X de laboratoire; A : cylindre contenant la cellule en enclumes de diamant et le piston; B : la vis permet de monter le bras qui vient appuyer sur la plaque et donc le piston comprime l'enclume du bas; en haut : vues en 3D et en bas : vue en coupe; CED : Cellule à enclumes diamant

- Une mesure synchrotron a été faite sur la ligne ID09 ( $\lambda=0,415811 \text{ \AA}$ ) à l'ESRF entre 50K et 470K jusqu'à 22GPa. Deux types de cellules ont été utilisés suivant la gamme de

## 2.4 Pression

température : une cellule à membrane, qui est un type de CED, entre 50K et 270K et une cellule à vis pour les mesures entre  $T_{amb}$  et 550K (fig. 2.17). Entre 50K et  $T_{amb}$ , le MTP est de l'hélium alors qu'au dessus de  $T_{amb}$ , le MTP est du néon. La pression est mesurée par l'intermédiaire de la fluorescence des rubis qui sont déposés sur l'échantillon pendant le montage de la cellule.



FIGURE 2.17 – à gauche : Presse à vis et à droite : presse à membranes utilisées lors de l'expérience sur ID09

### DIFFRACTION DES NEUTRONS

- Une mesure par diffraction des neutrons a été réalisée sur G6.1 ( $\lambda=4,74\text{\AA}$ ) au LLB entre 50K et 300K jusqu'à 3GPa. La cellule de type Kourchatov-LLB à enclumes de saphir [108] est présentée fig. 2.18. Le joint utilisé est en aluminium, le volume d'échantillon correspond à un rayon de 1mm sur 0,5 mm d'épaisseur. La pression est transmise manuellement à l'aide de vis ; l'application de la pression se fait en dehors du diffractomètre donc pour chaque pression étudiée, une nouvelle cellule est préparée. Du NaCl mélangé à l'échantillon est utilisé comme calibrant et comme MTP. En parallèle, la pression est mesurée par la fluorescence des rubis.

- Une étude par diffraction des neutrons a été réalisée à température ambiante jusqu'à 12,6 GPa sur la ligne D20 ( $\lambda= 1,36 \text{\AA}$  et  $1,87\text{\AA}$ ) à l'ILL. La pression est appliquée *in situ* à l'aide d'une presse Paris-Edinburgh à enclumes en nitrure de bore cubique (c-NB) [109] (fig. 2.19). Le joint est en alliage Ti-Zr et le MTP est un mélange méthanol : éthanol deutéré (4 : 1). Une pression approximative est estimée à partir de la pression hydraulique appliquée sur les enclumes. La pression est calculée à partir des paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  déterminés lors les expériences précédentes.

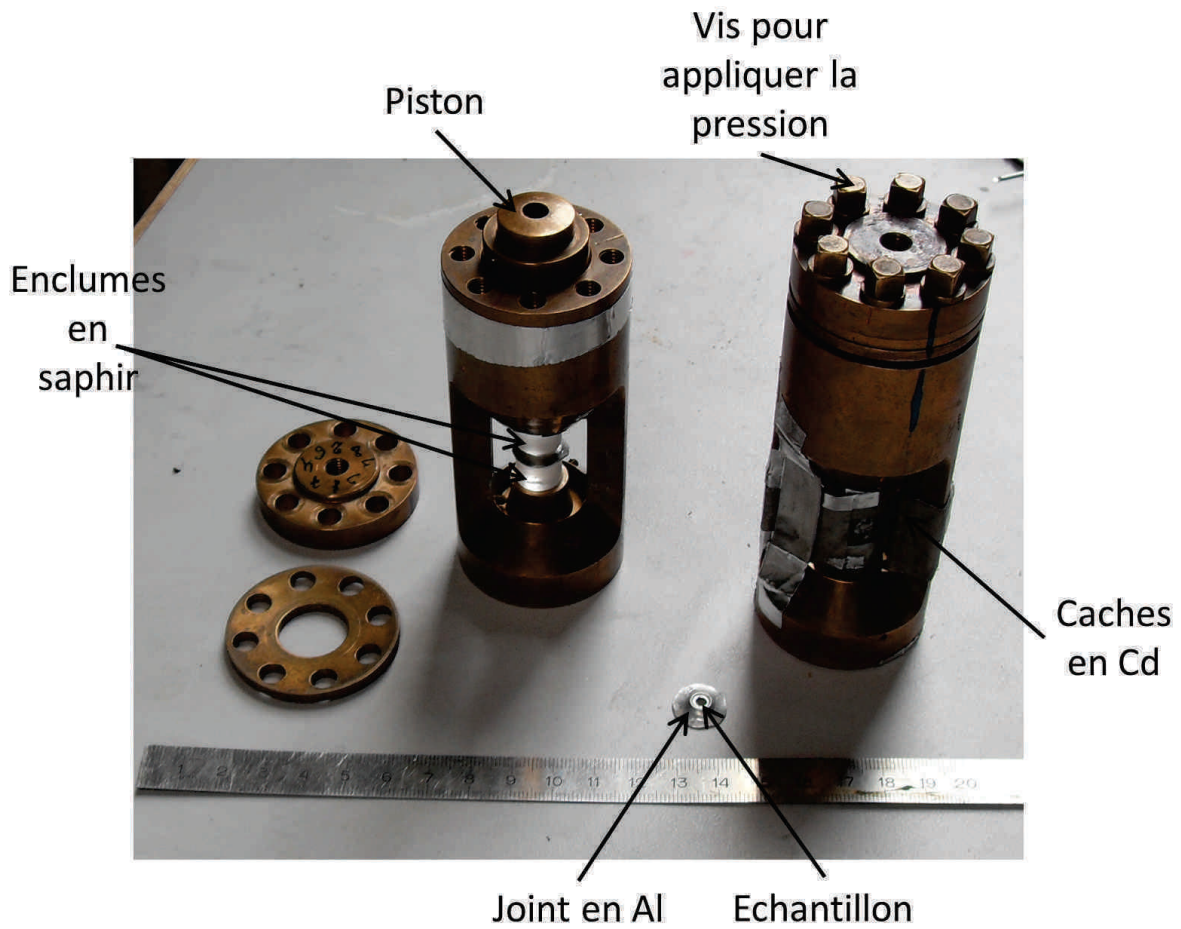


FIGURE 2.18 – Cellule pression Kourchatov utilisée lors de l'expérience sur G6.1



FIGURE 2.19 – Presse Paris Edimbourg utilisée lors de l'expérience sur D20; (1) joint Ti-Zr; (2) Enclumes (c-BN) avec protections en cadmium; (3) Presse Paris Edimbourg

# Chapitre 3

## Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

Comme présenté dans le premier chapitre, de nombreux articles ont été publiés sur les ferrites  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ , tant d'un point de vue structural que de celui des propriétés physiques, montrant l'influence importante des conditions expérimentales. Au cours de ce travail, nous avons modifié les conditions de synthèse du composé au lutécium (voir partie 2.1), chacun de ces échantillons étant caractérisé, au minimum, par diffraction des rayons X et des électrons. Ils ont ensuite été caractérisés de manière plus approfondie à l'aide des différentes techniques présentées dans le chapitre 2.

La combinaison de différentes techniques a montré l'existence d'une structure modulée incommensurable dans certains échantillons, qui n'avait jamais été rapportée dans la littérature auparavant. Outre l'intérêt de ce nouveau mécanisme, cette modulation nous a interpellé car elle est, en fait, présente ou non dans des échantillons dont les conditions de synthèse étaient très proches. Les études comparées de ces deux types de matériaux nous ont amené à émettre une hypothèse sur l'origine de ces différences [110], puis à aller plus en détails sur ces synthèses par des recuits. Ces matériaux diffèrent par une non-stœchiométrie en oxygène, et il s'agit de sur-stœchiométrie, impliquant une insertion d'oxygène en excès dans la matrice. Cette hypothèse a alors été confirmée (en particulier par des analyses thermo-gravimétriques).

Pour présenter ces résultats, nous considérerons dans ce chapitre deux échantillons : l'un,  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  présente cette modulation et est supposé être sur-stœchiométrique en oxygène, l'autre  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ne la présente pas. Ce chapitre présente les études effectuées



en quatre parties comme expliqué ci-dessous.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés de ces deux échantillons afin, d'un côté, de les caractériser soigneusement et, de l'autre, de les replacer dans le contexte des résultats de la littérature. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude de la structure cristalline, à température ambiante, puis à plus haute température afin d'étudier une éventuelle modification de la structure à la température de mise en ordre des charges, et enfin à basse température. La structure de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a été étudiée plus en détails que celle de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> : de nombreux cristallites ont été étudiés par diffraction électronique, des mesures par diffraction des rayons X sur synchrotron ont été réalisées à température ambiante avec un temps de comptage plus long et à basse température (alors que le second échantillon a été étudié uniquement à température ambiante) et seul cet échantillon a été étudié par spectroscopie Mössbauer. La troisième partie présente des recuits réalisés sur un échantillon de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> afin de varier la stœchiométrie en oxygène. La quatrième partie du chapitre traite de l'étude de la structure magnétique, qui a été résolue sur LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> à 2K, car les pics magnétiques observés par diffraction des neutrons sont mieux définis, puis il a été vérifié que le modèle trouvé était compatible avec les données de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub>. L'évolution de la structure magnétique avec la température a également été étudiée.

## 3.1 Propriétés physiques de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 3.1.1 Propriétés magnétiques

#### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> :

Les mesures d'aimantation en fonction de la température effectuées en chauffant, dans un champ de 100 Oe, après avoir refroidi sans champ (zfc) et sous 100 Oe (fc) présentent trois transitions (fig. 3.1(a)). La plus marquée à  $T_N \cong 250\text{K}$  correspond à la transition paramagnétique-antiferromagnétique observée dans toutes les études des propriétés magnétiques [65, 67, 68]. Deux autres transitions sont observées vers  $T_L \cong 200\text{K}$  et  $T_F \cong 125\text{K}$  qui sont aussi rapportées dans la littérature (voir partie 1.2.3). Selon la littéra-



### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

ture,  $T_F$  est une transition de type verre de spin [111, 112] ou de cluster [68, 69] alors que l'origine de  $T_L$  est controversée : certains auteurs l'attribuent à une transition de type verre de cluster [68, 112], alors que d'autres auteurs, il s'agit d'une transition magnétique vers un ordre tridimensionnel qui pourrait être accompagné d'une transition structurale [28].

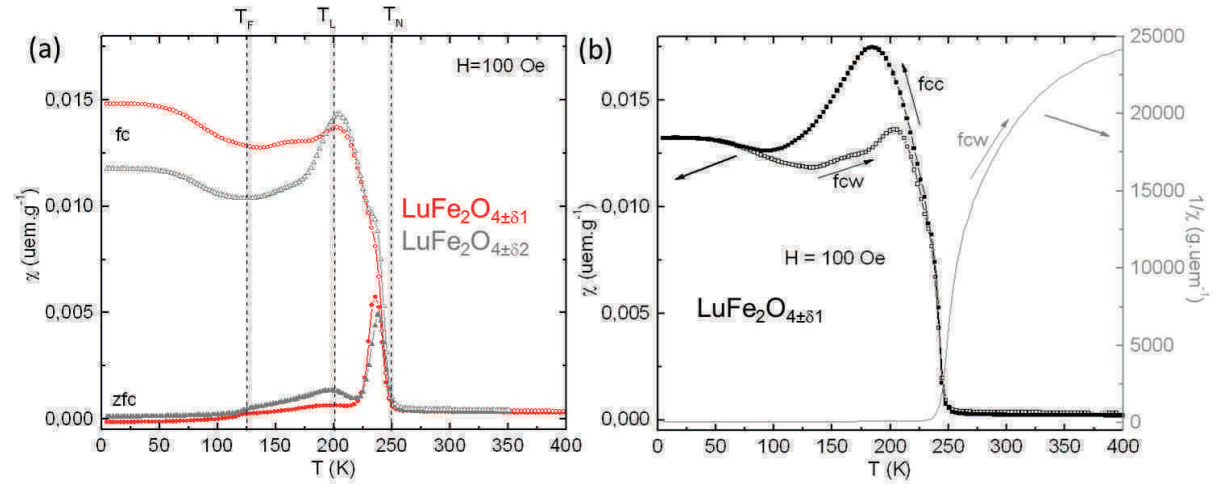


FIGURE 3.1 – Aimantation en fonction de la température à 100 Oe (a) zfc et fc de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ , (b) fcc et fcw de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  et l'inverse de la susceptibilité de la courbe fcw

Pour des raisons techniques, il n'est pas possible d'effectuer des mesures d'aimantation à des températures supérieures à 400K ; la gamme de température dans le domaine paramagnétique est donc trop petite pour obtenir de façon fiable une température de Curie-Weiss (fig. 3.1(b)). On observe une différence importante entre les courbes d'aimantation zfc et fc, signe d'un comportement magnétique complexe qui n'est ni typique d'un composé ferromagnétique, ni d'un composé antiferromagnétique. Cette différence a déjà été rapportée dans la littérature et est interprétée comme étant due à un désordre magnétique de type verre de spin ou de cluster [66]. La différence observée entre les courbes mesurées sous champ en refroidissant (fcc) puis en chauffant (fcw) entre 100K et 250K (fig. 3.1(b)) est le signe d'un hystérésis thermique ; il est rapporté qu'elle serait due à une transition structurale entre 130K et 200K [67]. Etant donné que ces auteurs n'observent pas de transition structurale pas diffraction des rayons X, ils proposent qu'elle soit liée à une modification de la mise en ordre des charges. Par ailleurs aucun accident n'est observé sur les courbes d'aimantation à la température de mise en ordre des charges ( $T_{CO}$

= 330K) en accord avec la littérature.

Afin de mieux comprendre le comportement magnétique complexe, des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures ont été effectuées et sont présentées sur la figure 3.2.

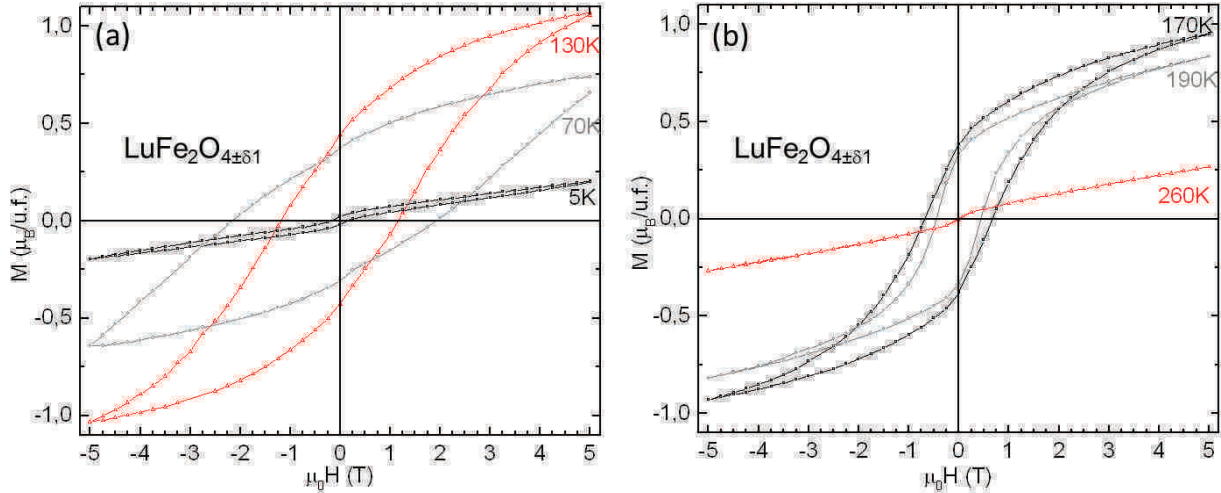


FIGURE 3.2 – Aimantation en fonction du champ de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  (a) entre 5K et 130K et (b) entre 170K et 260K

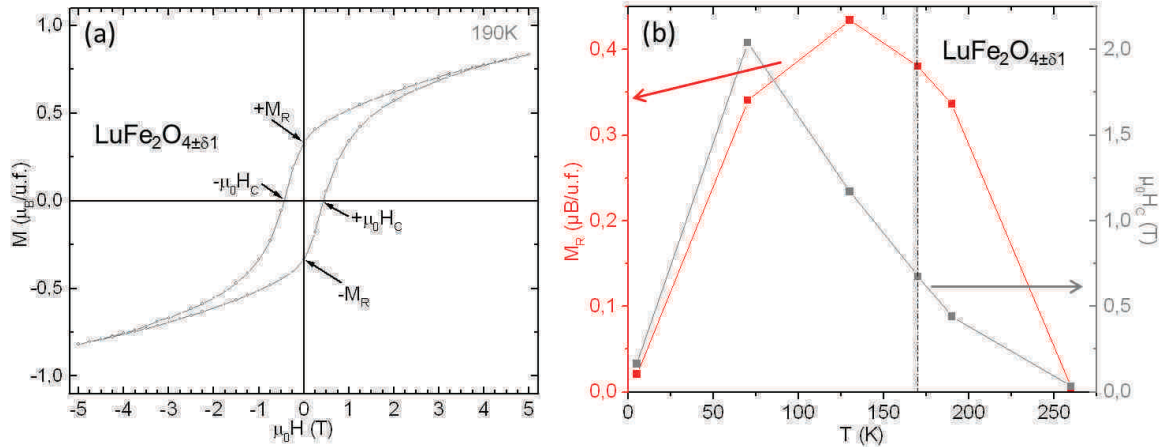


FIGURE 3.3 – (a) Aimantation rémanente ( $M_R$ ), champ coercitif ( $\mu_0 H_C$ ) et saturation technique montrés sur le courbe d'aimantation en fonction du champ de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  à 190K; (b) évolutions de l'aimantation rémanente et du champ coercitif de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  en fonction du champ

Les propriétés magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  étant sensibles à l'histoire thermique de l'échantillon [67], des mesures ont été réalisées en réchauffant l'échantillon au-dessus de  $T_N$  (domaine paramagnétique) entre chaque mesure d'aimantation ou sans réchauffer; aucune différence sur les courbes n'ayant été observée, les courbes présentées correspondent à

### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

celles où l'échantillon n'a pas été réchauffé. En dessous de la température de Néel, toutes les courbes présentent une ouverture de cycle mais aucun cycle n'est saturé dans le champ maximal appliqué de 5T. A 5K, l'aimantation varie presque linéairement avec le champ appliqué (fig. 3.2(a)), ce qui, couplé à la courbe d'aimantation en fonction de la température indique que le comportement n'est pas paramagnétique, confirme un comportement antiferromagnétique; un très faible hystérésis est toutefois observé. De plus, un accident est observé à bas champ et sera discuté p.75. A 70K et 130K, on observe une ouverture de cycle typique pour un ordre ferro- ou ferrimagnétique, et l'aimantation maximale (à 5T) est atteinte à 130K ( $\sim 1,1\mu_B/\text{u.f.}$ ) (fig. 3.2(a)). A 170K et 190K, les cycles ne sont également pas saturés bien que les cycles soient fermés à  $\sim 5\text{T}$  et  $\sim 4\text{T}$  respectivement (fig. 3.2(b)). A 260K (au-dessus de  $T_N=250\text{K}$ ), l'aimantation varie presque linéairement avec le champ et l'ouverture de cycle a totalement disparu confirmant le caractère paramagnétique. Un léger saut dans l'aimantation est toutefois observé autour de 0T, comme pour la courbe à 5K.

L'aimantation rémanente et le champ coercitif sont indiqués sur la courbe d'aimantation en fonction du champ à 190K (fig. 3.3(a)). Pour chaque grandeur, une valeur positive et une négative sont obtenues, les moyennes entre ces deux valeurs sont présentées sur la figure 3.3(b). L'aimantation rémanente mesurée est maximale à 130K ( $M_R=0,4345\mu_B/\text{u.f.}$ ) et le champ coercitif est maximal à 70K ( $\mu_0 H_C=2,04\text{T}$ ).

Afin de compléter l'étude des propriétés magnétiques au niveau macroscopique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , des mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température ont été réalisées (fig. 3.4). Un pic est observé à  $T_N$  aussi bien dans la partie réelle que dans la partie imaginaire. Sa position ne varie pas avec la fréquence ce qui est caractéristique d'une transition antiferromagnétique idéale. Il faut cependant remarquer que l'intensité de ce pic varie légèrement avec la fréquence. Dans l'intervalle de température  $T_F-T_L$ , la partie réelle de la susceptibilité ne montre pas de dépendance en fréquence, alors que la partie imaginaire présente clairement un effet de relaxation des spins suivant la fréquence du champ alternatif ce qui pourrait indiquer un comportement de type verre de spin/cluster. Aucun pic dépendant en fréquence n'est observé vers 235K contrairement à ce qui a été

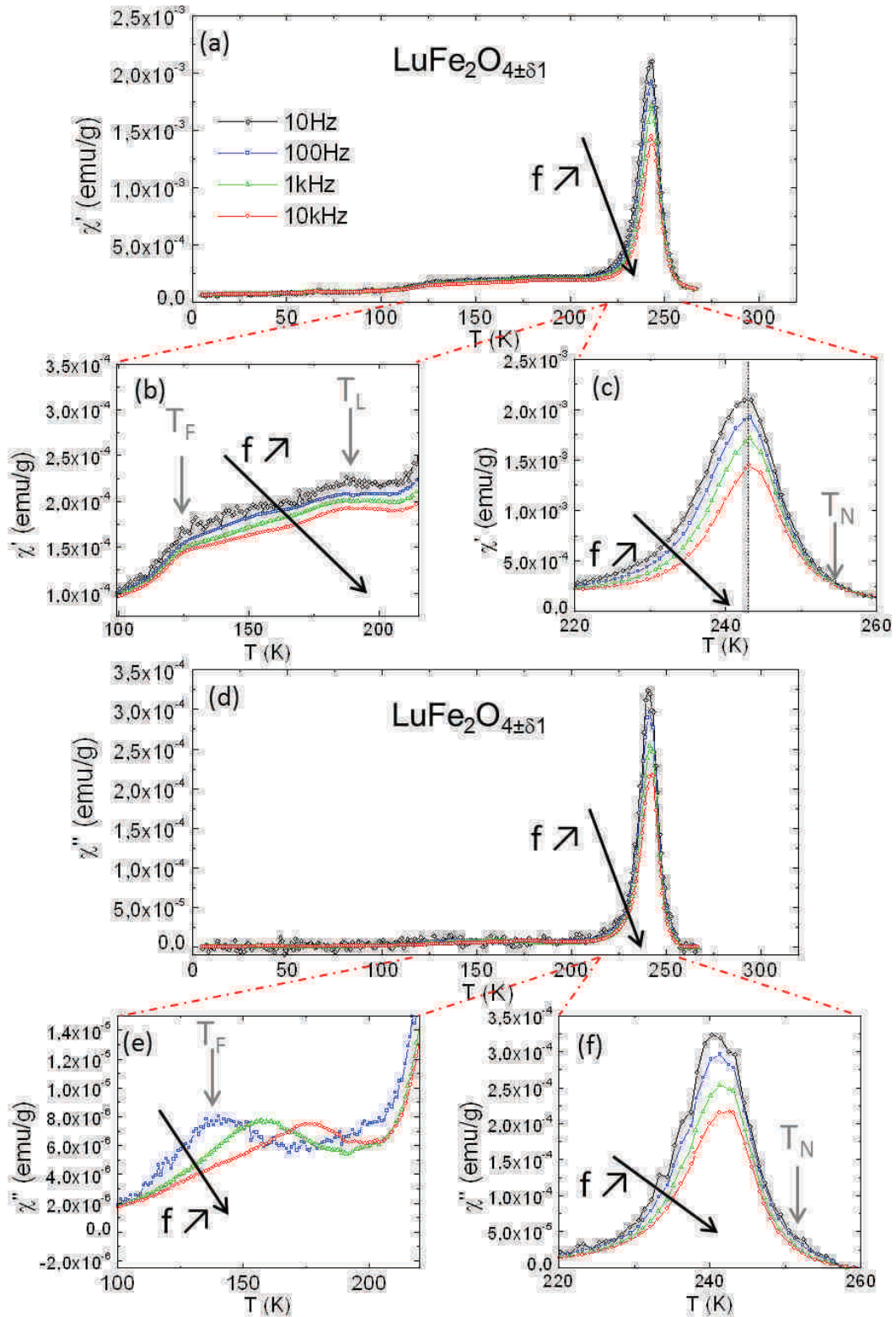


FIGURE 3.4 – Susceptibilité alternative de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$  en fonction de la température entre 10 Hz et 10 000 Hz (a) Partie Réelle, (b) agrandissement autour de  $T_L$  et (c) autour de  $T_N$ ; (d) Partie imaginaire, (e) agrandissement autour de  $T_L$  et (f) de  $T_N$

### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

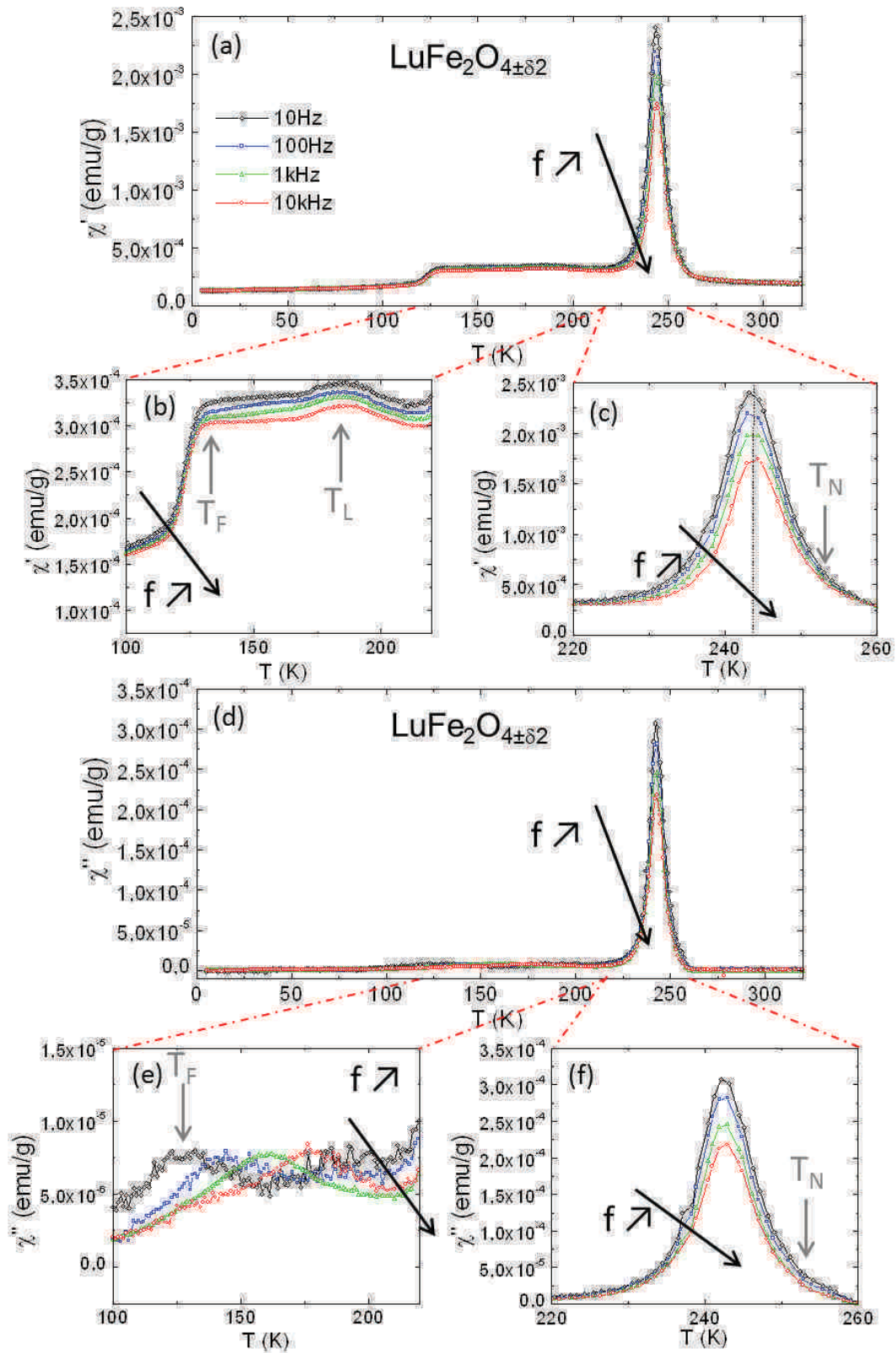


FIGURE 3.5 – Susceptibilité alternative de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  en fonction de la température entre 10 Hz et 10 000 Hz (a) Partie Réelle, (b) agrandissement autour de  $T_L$  et (c) autour de  $T_N$ ; (d) Partie imaginaire, (e) agrandissement autour de  $T_L$  et (f) de  $T_N$



observé par d'autres auteurs [111, 112].

### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ :

Les propriétés magnétiques de cet échantillon sont très proches de celles de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ . Les mesures d'aimantation (fig. 3.1) et de susceptibilité alternative en fonction de la température (fig. 3.5) montrent la même transition à  $T_N$  pour les deux échantillons mais les transitions à  $T_F$  et  $T_L$  sont plus marquées dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . La différence entre les courbes d'aimantation zfc et fc est légèrement plus faible pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . Cette différence étant attribuée à du désordre dans la littérature [66], ceci pourrait indiquer un désordre magnétique moins important dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ .

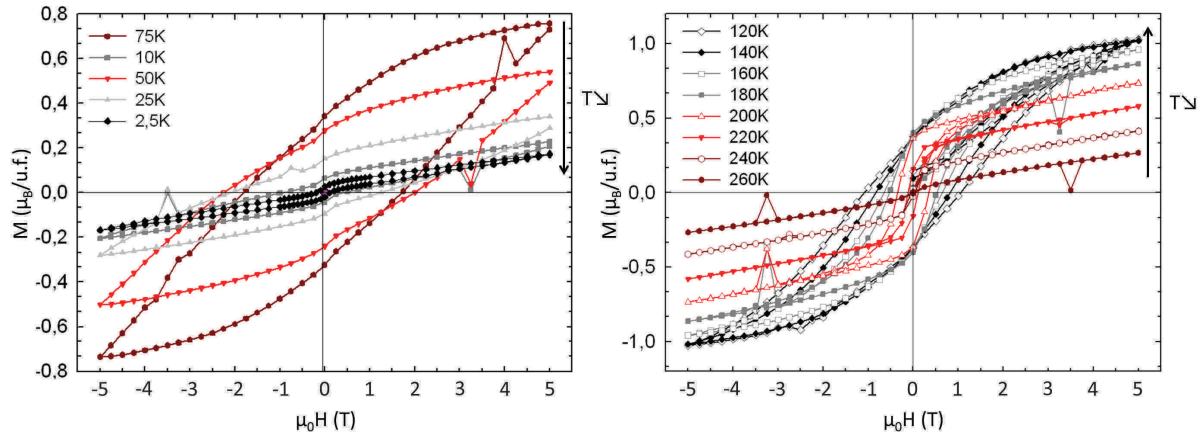


FIGURE 3.6 – Aimantation de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  en fonction du champ à différentes températures

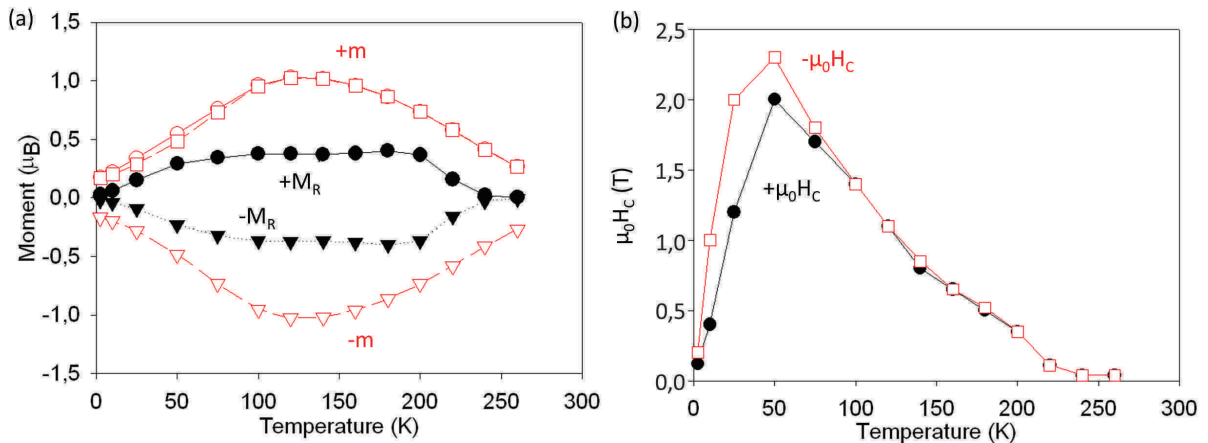


FIGURE 3.7 – (a) aimantation maximale atteinte à 5T et aimantation rémanente et (b) champ coercitif de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  en fonction de la température

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (fig. 3.6) ont été étudiées à plus de températures que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  ; les caractéristiques sont les mêmes pour les deux composés : A 2,5K (en dessous de  $T_N$  observée dans les courbes  $M(T)$ ), la courbe est

### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

proche d'un comportement antiferromagnétique mais un faible hystérésis est observé. Puis en augmentant la température, on observe une ouverture de cycle avec une aimantation maximale à 5T à 120-140K ( $\sim 1\mu_B/\text{u.f.}$ , fig. 3.6(a)). Au dessus de cette température, on observe une fermeture du cycle accompagné d'une diminution de l'aimantation à 5T (fig. 3.6(b)). Cependant aucun cycle n'est saturé à 5T. A 260K, l'hysteresis n'est plus observé même si un faible accident est observé autour de 0T. L'aimantation rémanente augmente entre 2,5T et 75K, est constante entre 75K et 220K puis diminue au dessus de cette température (fig. 3.7(a)). Le champ magnétique coercitif présente un maximum vers 50K (fig. 3.7(b)). Les valeurs d'aimantation rémanente, de champ coercitif et d'aimantation maximale atteinte à 5T sont comparables pour les deux composés.

#### $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

Sur les courbes d'aimantation et de susceptibilité de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ , un pic est observé vers 125K.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est une impureté que nous avons obtenue dans d'autres échantillons (voir la partie 2.1) et qui présente une transition dite de Verwey ( $T_V$ ) vers 120-125K [22]. Cette impureté étant ferrimagnétique, il est important de savoir si elle est présente dans nos échantillons pour comprendre les mesures magnétiques. Nous nous sommes donc demandés si la transition que nous observions à cette température était bien intrinsèque à  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ou si elle était due à la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cette impureté n'est pas observée sur les diffractogrammes rayons X mais nous avons tout de même mesuré la susceptibilité magnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  entre 500K et 850K (qui correspond à la température limite mesurable sur cet appareil) sur une balance de Faraday. La température de Curie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est de 850K [113] et un accident semble effectivement se produire à cette température (fig. 3.8) ce qui suggèrerait l'existence d'une très faible quantité de cet oxyde en impureté ( $\sim 0,1\%$ , voir la partie 3.2.1.4). La présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pourrait expliquer l'accident autour de 0T observée sur les courbes d'aimantation en fonction du champ dans le domaine paramagnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (260K). Cependant nous n'observons pas de pic dépendant en fréquence dans la partie imaginaire de la susceptibilité alternative à 50K comme rapporté par Skumryev *et coll.* [114]. Pour résumer, il semble que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est présent dans de très faibles quantités dans les deux composés ce qui sera discuté à partir

des mesures de diffraction des neutrons (voir partie 3.2.2.1). Cependant, le caractère intrinsèque de la transition observée à  $T_F=125\text{K}$ , sera montré dans l'étude de la structure magnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à partir de diffraction des neutrons (voir partie 3.4.2).

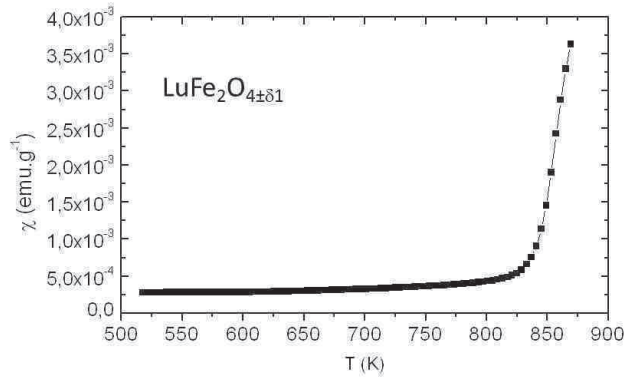


FIGURE 3.8 – Susceptibilité en fonction de la température entre 500K et 850K pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$

### 3.1.2 Propriétés électriques

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ :

La résistivité de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  en fonction de la température a été mesurée en refroidissant de 350K à 200K (fig. 3.9(a)). En dessous de 200K, l'équipement utilisé ne permet pas de mesurer la résistivité de l'échantillon car il est trop isolant. Une transition électrique est observée vers  $T_{CO}$  qui est associée à la mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La température de transition, obtenue par l'intermédiaire de la dérivée de  $\ln(\rho)$  avec la température, est de 313K.

Des mesures de constante diélectrique ont été réalisées en chauffant entre 10K et 320K à différentes fréquences (fig. 3.10). Un accident est observé vers  $T_N$  dans la partie réelle de la constante diélectrique ce qui indique un lien entre les propriétés magnétiques et électriques (fig. 3.10(a)). La dérivée de la partie réelle avec la température montre une dépendance en fréquence importante de ce pic (fig. 3.10(c)). Dans la même gamme de température, un pic est observé dans les pertes diélectriques avec une dépendance en fréquence (fig. 3.10(d)). Cet accident vers  $T_N$  dépendant en fréquence dans les mesures diélectriques a



### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

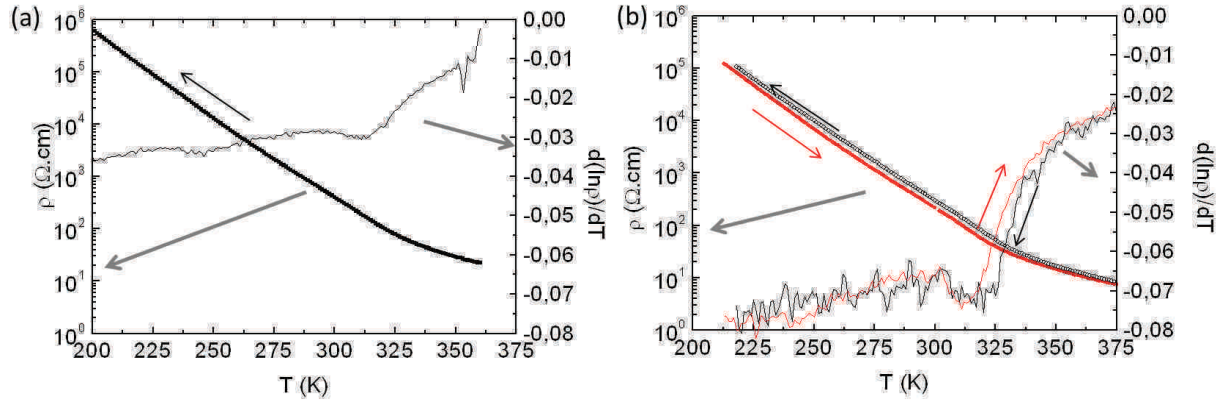


FIGURE 3.9 – Résistivité en fonction de la température en échelle logarithmique et dérivée de  $\ln(\rho)$  par rapport à  $T$  de (a) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  en refroidissant et (b) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$  en refroidissant puis en chauffant

été déjà été reporté dans la littérature [72]. De plus, la valeur importante de la partie réelle de la constante diélectrique semble indiquer une grande polarisabilité. Au-dessus de 250K, en accord avec la diminution de la résistivité, les pertes diélectriques deviennent très importantes, la partie réelle de la constante diélectrique n'est pas significative de la polarisabilité du composé ; il n'est donc pas possible d'étudier l'impact de la mise en ordre des charges sur la constante diélectrique.

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$ :

La transition observée sur la courbe de résistivité en fonction de la température (fig. 3.9(b)), qui est due à la mise en ordre des charges, présente un léger hystérésis ; les températures de transition obtenues à partir de la dérivée en température de  $\ln(\rho)$  sont  $T_{CO} = 325\text{K}$  en chauffant et  $T_{CO} = 317\text{K}$  en refroidissant.

De même que pour les propriétés magnétiques, les propriétés électriques des deux échantillons sont très proches même si la transition observée à  $T_{CO}$  semble plus marquée pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$  que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  (fig. 3.9) et la valeur est légèrement plus élevée. Par ailleurs la résistivité de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$  est légèrement inférieure à celle de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  (à 300K, en mesurant en refroidissant :  $\rho(\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}) = 403,4 \Omega.\text{cm}$  et  $\rho(\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}) = 217,8 \Omega.\text{cm}$ ) ce qui est en accord avec les pertes diélectriques légèrement plus importantes pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$  que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  (fig. 3.11). La partie réelle de la constante diélectrique des deux échantillons présente un comportement identique.

Des essais de polarisation ont également été tentés à température ambiante et à basse

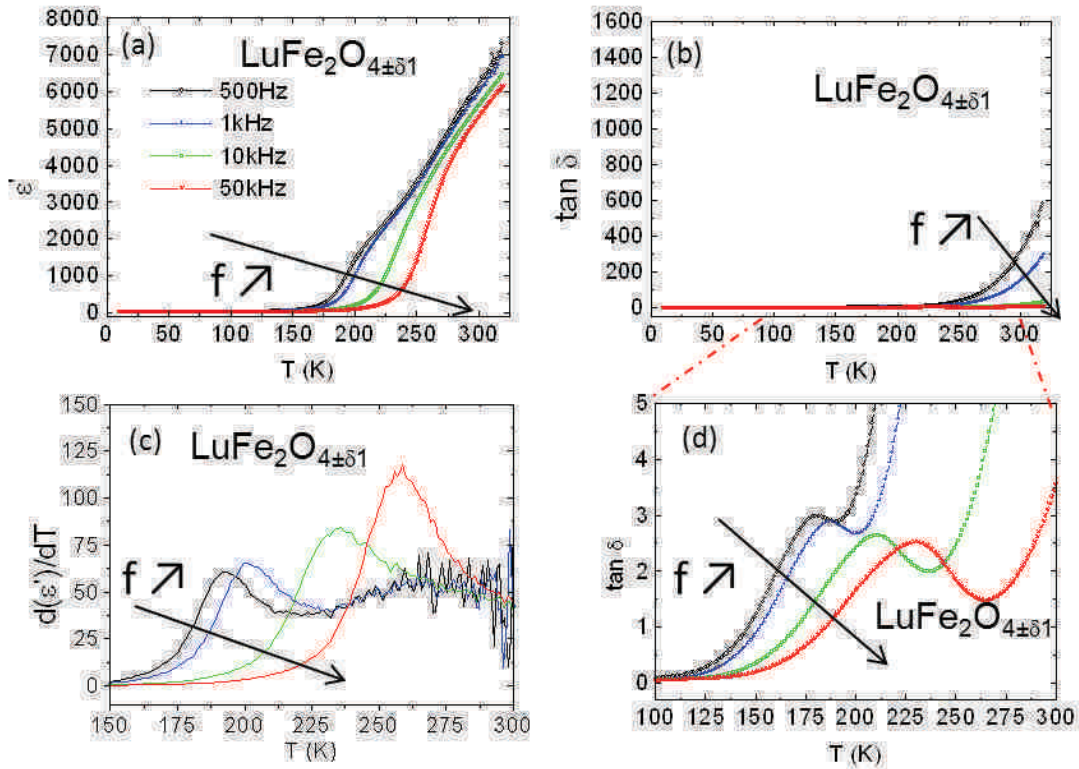


FIGURE 3.10 – Constante diélectrique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ ; (a) partie réelle et (b) pertes diélectriques entre 10 et 320K; (c) dérivée de la partie réelle (d) agrandissement sur les pertes diélectriques autour de  $T_L$

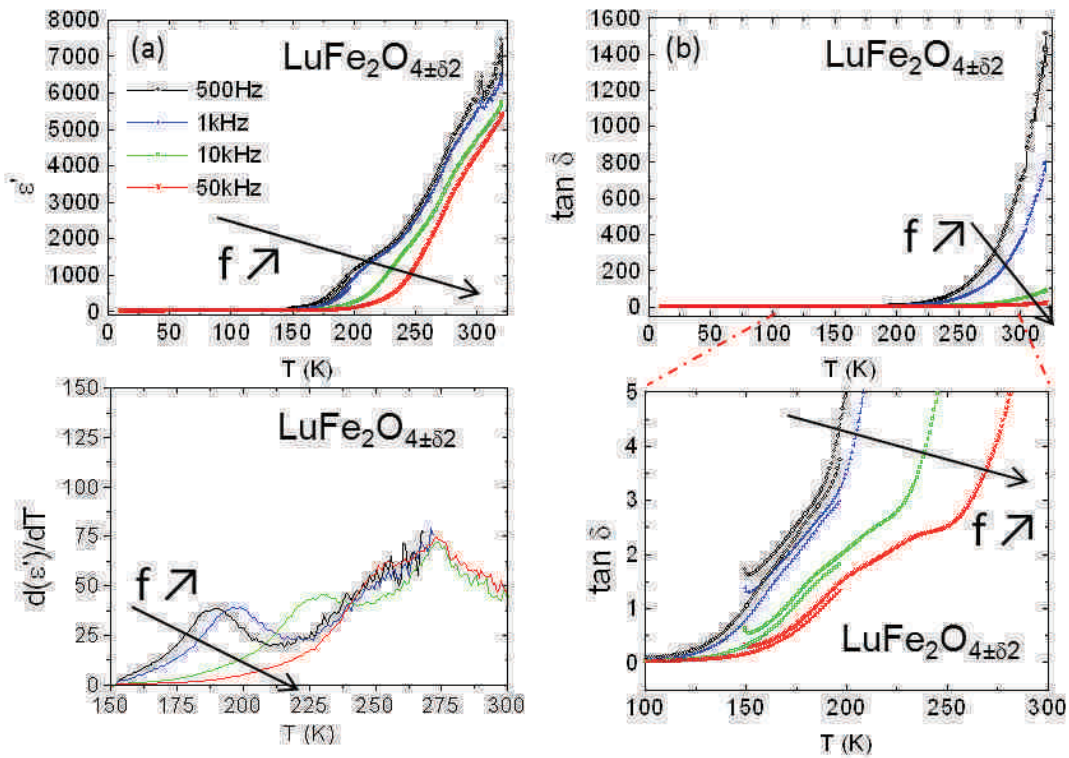


FIGURE 3.11 – Constante diélectrique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ ; (a) partie réelle et (b) pertes diélectriques entre 10 et 320K; (c) dérivée de la partie réelle (d) agrandissement sur les pertes diélectriques autour de  $T_L$

### 3.1 Propriétés physiques de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

température sur cet échantillon. A température ambiante, aucune polarisation n'a été mesurée probablement en raison d'un échantillon pas suffisamment isolant à cette température. A 15K, les cycles obtenus ne correspondent pas à de la polarisation et sont dus à des courants de fuite qui sont importants dans les composés où l'ion magnétique possède deux valences ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) [115].

#### 3.1.3 Discussion

Les propriétés physiques macroscopiques des deux échantillons sont très proches. Les mesures d'aimantation ont montré que les deux échantillons présentent trois transitions magnétiques :  $T_N = 250\text{K}$ ,  $T_L = 175\text{K}$  et  $T_F = 125\text{K}$ . La transition la plus marquée à  $T_N$  indique une transition antiferromagnétique, en accord avec les études précédemment rapportées [65,67,68]. La température de transition  $T_L$  observée dans la partie réelle de la susceptibilité ne varie pas avec la fréquence, contrairement à ce qui a été rapporté [69,112], ce qui semble être en désaccord avec une transition de type verre de spin ou de cluster. Par contre, on remarque une dépendance marquée de  $T_F$  en fréquence dans la partie imaginaire de la susceptibilité alternative, qui semble confirmer une transition de type verre de spin/cluster ce qui peut être dû à de la frustration géométrique. Par ailleurs les mesures de résistivité ont montré une transition électrique dans les deux échantillons autour de 320K, qui coïncide avec la température de mise en ordre des charges rapportée dans la littérature.

Cependant, conformément à la littérature, quelques détails varient dans les propriétés physiques. La transition due à la mise en ordre des charges et les transitions magnétiques semblent plus marquées dans la cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . La température de mise en ordre des charges de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  est légèrement plus élevée que celle de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ . La résistivité et les pertes diélectriques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  sont légèrement plus faibles que celles de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ .

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$  est rapporté comme étant multiferroïque [26] mais nous n'avons pas réussi à mesurer de polarisation ; cependant la mesure de constante diélectrique présente une anomalie vers la température de Néel.

## 3.2 Etude de la structure cristallographique

### 3.2.1 Etude à température ambiante

Afin de mieux comprendre les légères différences observées par des mesures physiques sur les deux composés étudiés, leurs structures ont été étudiées de façon approfondie par diffraction des rayons X en synchrotron, diffraction des neutrons et diffraction électronique à température ambiante. Pour faciliter la compréhension de cette partie, les figures présentant la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  dans la partie 1.2.1 ainsi que le tableau de quelques distance et angles sont recopiés dans cette partie (fig. 3.12 et tab. 3.1). Comme cela a été expliqué dans la partie 2.2.1.4, toutes les erreurs sur les paramètres affinés par la méthode Rietveld sont celles calculées par les logiciels d'affinement (Fullprof, Jana) et sont donc sous-estimées par rapport à l'erreur réelle.

#### 3.2.1.1 Diffraction des rayons X et des neutrons

##### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ :

Dans un premier temps, la structure a été affinée par la méthode Rietveld dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  [48] avec des facteurs d'agitation thermique isotropes pour les quatre atomes à partir des données de diffraction des neutrons (diffractomètre 3T2,  $\lambda=1,2251\text{\AA}$ ) (fig. 3.13). Les paramètres de maille affinés ( $a=3,44122(2)\text{\AA}$ ,  $c=25,2419(2)\text{\AA}$ ; tab. 3.2) sont en accord avec ceux attendus ( $a=3,4406(1)\text{\AA}$ ,  $c=25,28(1)\text{\AA}$  [48]). La diffraction des neutrons permet un affinement fiable des paramètres de déplacements atomiques isotropes ( $B_{iso}$ ) ou anisotropes ( $u_{ij}$ ). La valeur de déplacement thermique isotrope de Lu est particulièrement grande ( $B_{iso}=1,09(3)\text{\AA}^2$ , tab. 3.2), et logiquement, la valeur de déplacement thermique isotrope de  $\text{O}_1$ , oxygène entourant le lutécium, est proche de celle de Lu ( $B_{iso}=0,97(2)\text{\AA}^2$ ). La valeur du déplacement isotrope de  $\text{O}_2$  est également grande ( $B_{iso}=2,01(3)\text{\AA}^2$ ).

Pour essayer de comprendre pourquoi ces valeurs sont importantes, un affinement a été réalisé avec des facteurs de déplacements atomiques anisotropes (tab. 3.2); les facteurs d'accord ( $R_{Bragg}=3,68$ ,  $R_{wp}=3,73$  et  $\chi^2=5,6$ ) sont meilleurs qu'avec des déplacements

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

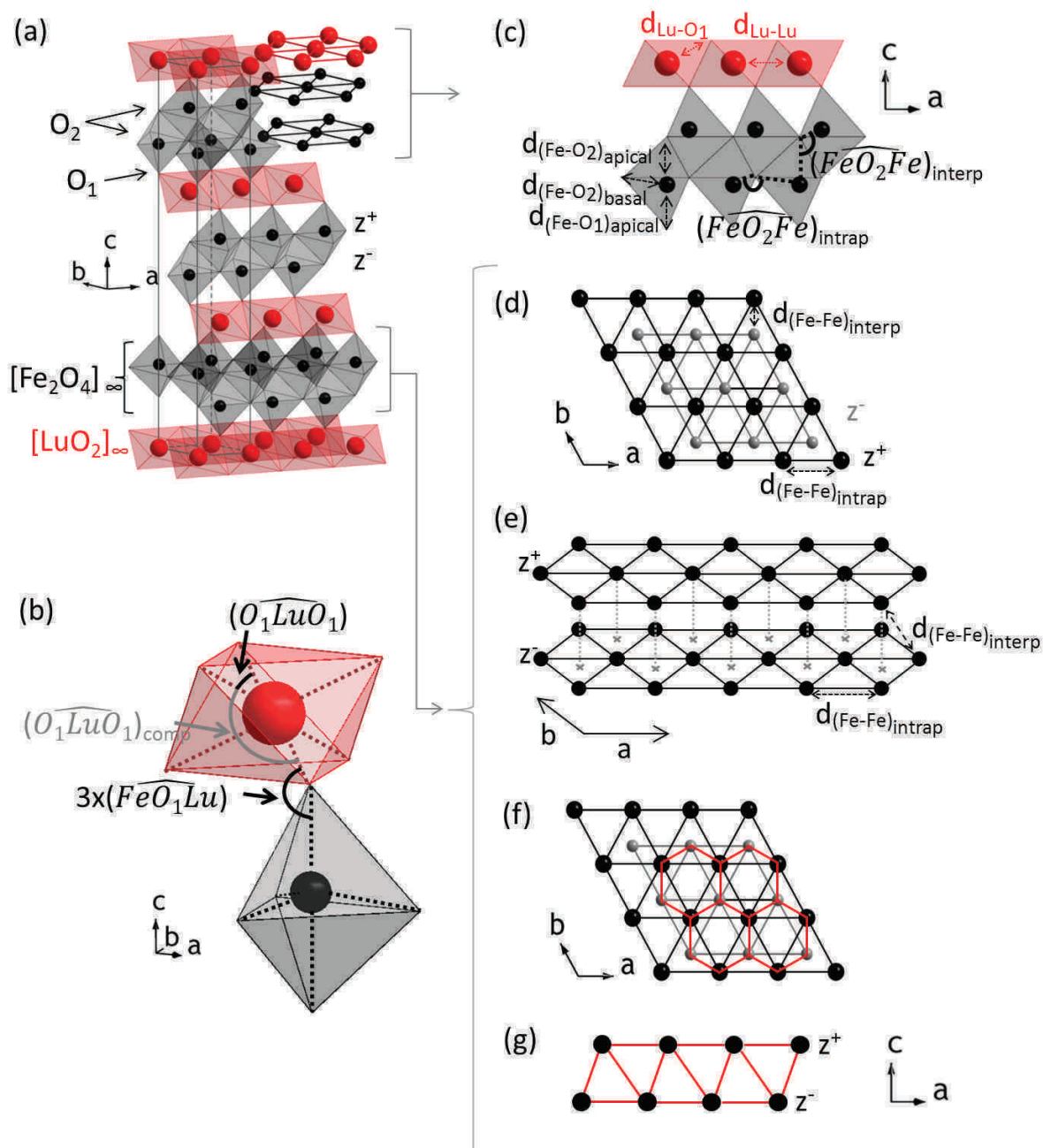


FIGURE 3.12 – Structure rhomboédrique de  $RFe_2O_4$ ; (a) Représentation 3D; (b) Représentation des polyèdres de coordination de Fe et de Lu avec quelques angles,  $i$  : centre d'inversion, Axe 3 : axe de rotation d'ordre 3; (c) Projection dans le plan  $(ac)$  d'une couche de Lu et d'une bicouche de Fe; (d)-(g) Bicouche de fer : (d) Projection dans le plan  $(ab)$ ; (e) Représentation 3D; (f) Projection dans le plan  $(ab)$  et (g) dans le plan  $(ac)$  du réseau en nid d'abeille

$6 \times d_{Lu-Lu}$	3,44	$6 \times d_{(Fe-Fe)intrap}$	3,44	$6 \times \widehat{(O_1LuO_1)} / 6 \times \widehat{(O_1LuO_1)_{comp}}$	$101^\circ/79^\circ$
$6 \times d_{Lu-O_1}$	2,24	$3 \times d_{(Fe-Fe)interp}$	3,15	$3 \times \widehat{(FeO_1Lu)}$	$117^\circ$
$1 \times d_{Fe-O_1}$	1,95	$3 \times d_{(Fe-O_2)basal}$	2,00	$3 \times \widehat{(FeO_2Fe)intrap}$	$118^\circ$
		$1 \times d_{(Fe-O_2)apical}$	2,20	$3 \times \widehat{(FeO_2Fe)interp}$	$97^\circ$

Tableau 3.1 – Quelques distances (en Å) et angles interatomiques dans  $LuFe_2O_4$ ;  $\widehat{(O_1LuO_1)_{comp}}$  correspond à l'angle complémentaire de  $\widehat{(O_1LuO_1)}$



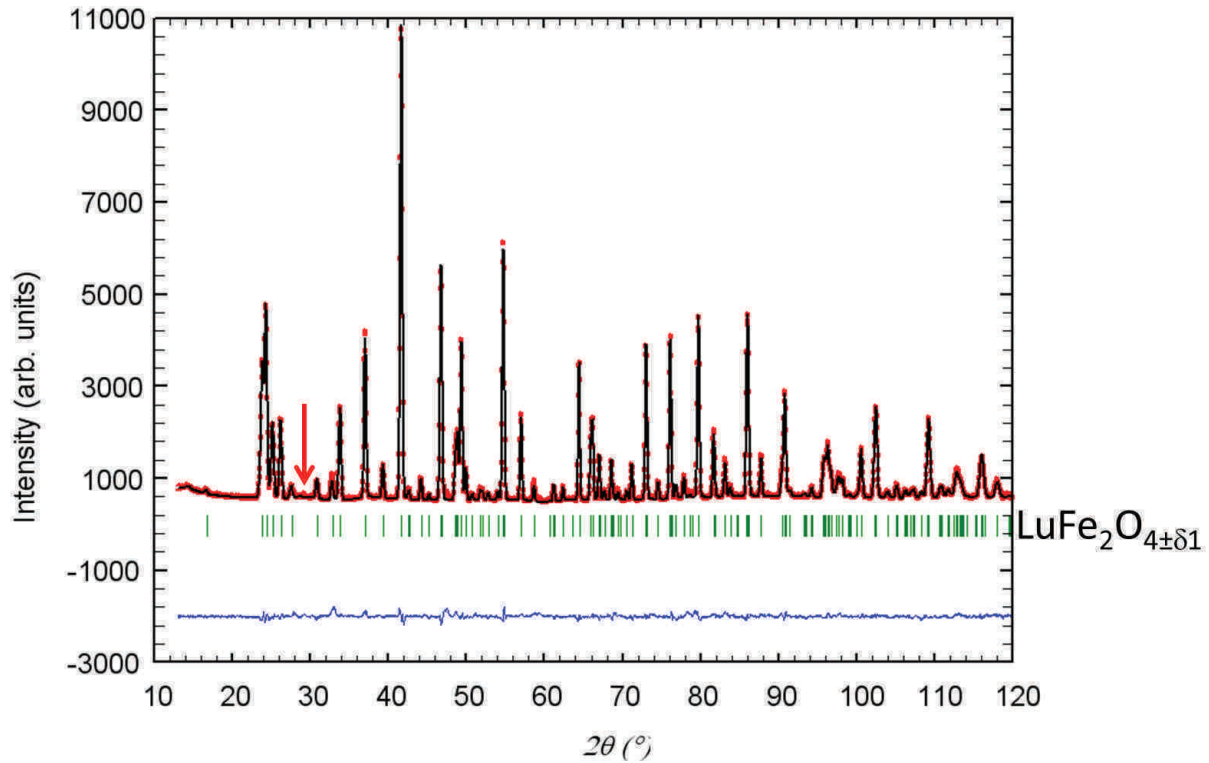


FIGURE 3.13 – Affinement de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 1}$  à partir du diffractogramme neutrons ( $3T2$ ,  $\lambda=1,2251\text{\AA}$ ) à température ambiante ; la flèche indique un pic non indexé qui sera discuté dans la partie 3.2.2.1 (données expérimentales : cercles rouge ; profil calculé : ligne continue noire ; pics de Bragg : marques verticales ; différence entre les profils calculés et les profils expérimentaux : ligne bleue continue)

isotropes ( $R_{Bragg}=6,77$ ,  $R_{wp}=5,21$  et  $\chi^2=10,9$ ). Le déplacement de  $\text{O}_2$  est relativement isotrope avec la valeur de déplacement dans le plan ( $ab$ ),  $u_{11}=0,0186(5)\text{\AA}$ , proche de celle suivant l'axe  $\vec{c}$ ,  $u_{33}=0,0368(9)\text{\AA}$ . Au contraire le déplacement du lutécium est fortement allongé suivant l'axe  $\vec{c}$  avec  $u_{33} = 0,0393(9)\text{\AA}^2$  environ dix fois plus important que la composante dans le plan  $u_{11} = 0,0021(5)\text{\AA}^2$ .

En accord avec ce dernier point, un affinement a été réalisé en changeant la position du lutécium de la position  $3a$  ( $0\ 0\ 0$ ) vers la position  $6c$  ( $0\ 0\ z=0,00701(7)$ ). Les facteurs d'accord sont meilleurs avec Lu en position ( $0\ 0\ z$ ) ( $R_{Bragg}=6,77$ ,  $R_{wp}=5,21$  et  $\chi^2=10,9$  pour  $z_{Lu}=0$ ;  $R_{Bragg}=4,41$ ,  $R_{wp}=4,03$  et  $\chi^2=6,54$  pour  $z_{Lu}=0,00701(7)$ ). Le facteur d'agitation thermique isotrope de Lu a diminué ( $B_{iso} = 0,19(3)\text{\AA}^2$ ) et reste à peu près identique pour les autres atomes. Par contre l'affinement avec Lu en position ( $0\ 0\ z$ ) et les déplacements atomiques des quatre atomes anisotropes est équivalent à l'affinement avec Lu en position ( $0\ 0\ 0$ ) et des déplacements atomiques anisotropes (tab. 3.2).

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

	$B_{iso}$ , Lu (000)	$B_{aniso}$ , Lu (000)	$B_{iso}$ , Lu (00z)	$B_{aniso}$ , Lu (00z)	
a (Å)	3,44122(2)	3,44112(1)	3,44114(2)	3,44113(2)	
c (Å)	25,2419(2)	25,2431(1)	25,2428(2)	25,2431(2)	
V (Å <sup>3</sup> )	258,868(3)	258,864(2)	258,866(3)	258,866(3)	
$z_{Lu}$	0	0	0,00701(7)	0,0061(4)	
$z_{Fe}$	0,21538(4)	0,21532(3)	0,21546(3)	0,21532(3)	
$z_{O_1}$	0,29242(5)	0,29253(4)	0,29235(4)	0,29255(4)	
$z_{O_2}$	0,12862(6)	0,12829(5)	0,12829(5)	0,12827(5)	
Lu (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=1,09(3)$	$B_{eq}=1,15$	$B_{iso}=0,19(3)$	$B_{eq}=0,42$
	$u_{11}$		0,0021(5)		0,0024(5)
	$u_{33}$		0,0393(9)		0,0110(4)
Fe (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=0,58(3)$	$B_{eq}=0,65$	$B_{iso}=0,65(1)$	$B_{eq}=0,65$
	$u_{11}$		0,0084(3)		0,0084(3)
	$u_{33}$		0,0080(3)		0,0081(3)
O <sub>1</sub> (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=0,97(2)$	$B_{eq}=0,82$	$B_{iso}=0,86(2)$	$B_{eq}=0,81$
	$u_{11}$		0,0121(5)		0,0120(5)
	$u_{33}$		0,0069(5)		0,0068(5)
O <sub>2</sub> (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=2,01(3)$	$B_{eq}=1,94$	$B_{iso}=1,76(2)$	$B_{eq}=1,93$
	$u_{11}$		0,0186(5)		0,0185(5)
	$u_{33}$		0,0368(9)		0,0365(9)
$R_{Bragg}$	6,77	3,68	4,41	3,55	
$R_{wp}$	5,21	3,73	4,03	3,71	
$\chi^2$	10,9	5,6	6,54	5,55	

Tableau 3.2 – Comparaison de différents affinements des diffractogrammes 3T2 ( $\lambda=1,2251\text{Å}$ ) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  dans la maille  $R\bar{3}m$ ;  $B_{eq}$  est un facteur d'agitation thermique équivalent au facteur isotrope calculé à partir des facteurs anisotropes

Pour confirmer la modification de la position du lutécium, des affinements ont été réalisés en fixant la position et en affinant les autres paramètres et en particulier le facteur d'agitation isotrope de Lu. Des affinements ont été réalisés pour différentes valeurs de positions atomiques. L'évolution du facteur d'accord  $R_{wp}$  présente un minimum vers  $z=0,007$  alors que la valeur de l'agitation thermique isotrope diminue ce qui confirme que le lutécium est en position  $(0\ 0\ z\cong 0,007)$  (fig. 3.14).

Affiner les taux d'occupation des différents sites atomiques n'améliore pas les facteurs d'accord ; aucun écart à la stœchiométrie n'a donc été mis en évidence par cette technique. Un pic non indexé est observé vers  $2\theta=29,24^\circ$  et sera discuté dans la partie 3.2.2.1 (fig. 3.13).

Le désordre observé sur le site de Lu, a priori surprenant dans des couches aussi compactes que celles de  $[\text{LuO}_2]_\infty$  a déjà été observée par différentes techniques. Isobe *et*

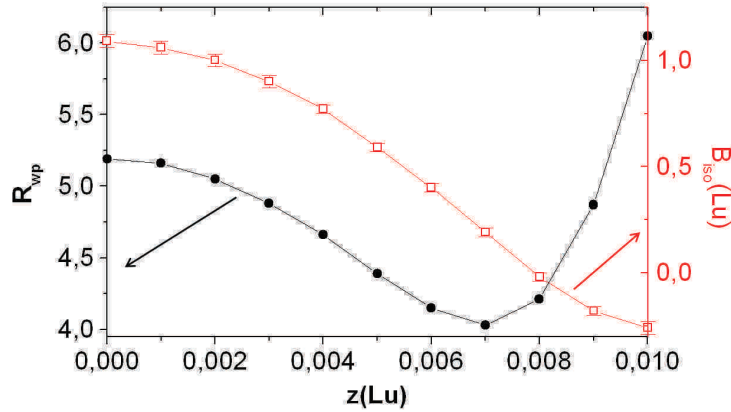


FIGURE 3.14 – Evolutions du facteur d'accord  $R_{wp}$  et de l'agitation thermique isotrope de Lu en fonction de la position atomique de Lu (0 0 z) à partir des affinements des diagrammes neutrons

*coll.* ont observé une forte anisotropie des facteurs d'agitation thermique de Lu suivant  $\vec{c}$  par diffraction des rayons X sur monocristaux [48]. Une étude en infrarouge a révélé un éclatement du mode correspondant à la couche  $[\text{LuO}_2]_\infty$  que les auteurs ont attribué à une mise en ordre antipolaire dans les bicouches  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  [116]. L'effet du désordre dans ces couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  a également été étudié par la substitution partielle du Lu par Y ou Er et révèle une forte influence sur la déformation des polyèdres  $\text{FeO}_5$  [117], qui affecte probablement les propriétés ferroélectriques. Dans le cas de  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ , Horibe *et coll.* proposent que la déformation structurale des couches  $[\text{YO}_2]_\infty$ , observée par diffraction électronique, joue un rôle crucial dans la stabilisation de surstructures à longue période [118].

La structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  à température ambiante a ensuite été étudiée par diffraction des rayons X sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL ( $\lambda=0,56356\text{\AA}$ ) (fig. 3.15). Les paramètres de maille calculés ( $a=3,43741(1)\text{\AA}$  et  $c=25,23490(8)\text{\AA}$ , tab. 3.3) sont en accord avec ceux obtenus en diffraction des neutrons ( $a=3,44122(2)\text{\AA}$  et  $c=25,2419(2)\text{\AA}$ , tab. 3.2), compte tenu du fait que deux diffractomètres différents ont été utilisés. Dans tous les affinements réalisés sur ce diagramme, les facteurs d'agitation des oxygènes ont été fixés à  $B_{iso}=1\text{\AA}^2$ . De même que par diffraction des neutrons, la valeur du facteur d'agitation isotrope de Lu est élevée ( $B_{iso}=1,13(1)\text{\AA}^2$ ). L'affinement des facteurs d'agitation anisotrope confirme que le déplacement de Lu est plus important suivant l'axe  $\vec{c}$  ( $u_{33}=0,0379(4)\text{\AA}^2$ ) que dans le plan ( $ab$ ) ( $u_{11}=0,0043(2)\text{\AA}^2$ ) alors que ce déplacement est



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

isotrope pour Fe ( $u_{11}=0,0062(5)$  Å<sup>2</sup> et  $u_{33}=0,0070(7)$  Å<sup>2</sup>). L'utilisation des paramètres de déplacements atomiques anisotropes des cations permet d'améliorer la qualité de l'affinement ( $\chi^2 = 2,01$ ,  $R_{Bragg} = 12$  avec des facteurs d'agitation isotropes ;  $\chi^2 = 1,68$ ,  $R_{Bragg} = 6,93$  avec des facteurs d'agitation anisotropes). La valeur du facteur d'accord  $R_{wp}$  est cependant élevée ( $R_{wp}=15,5$ ).

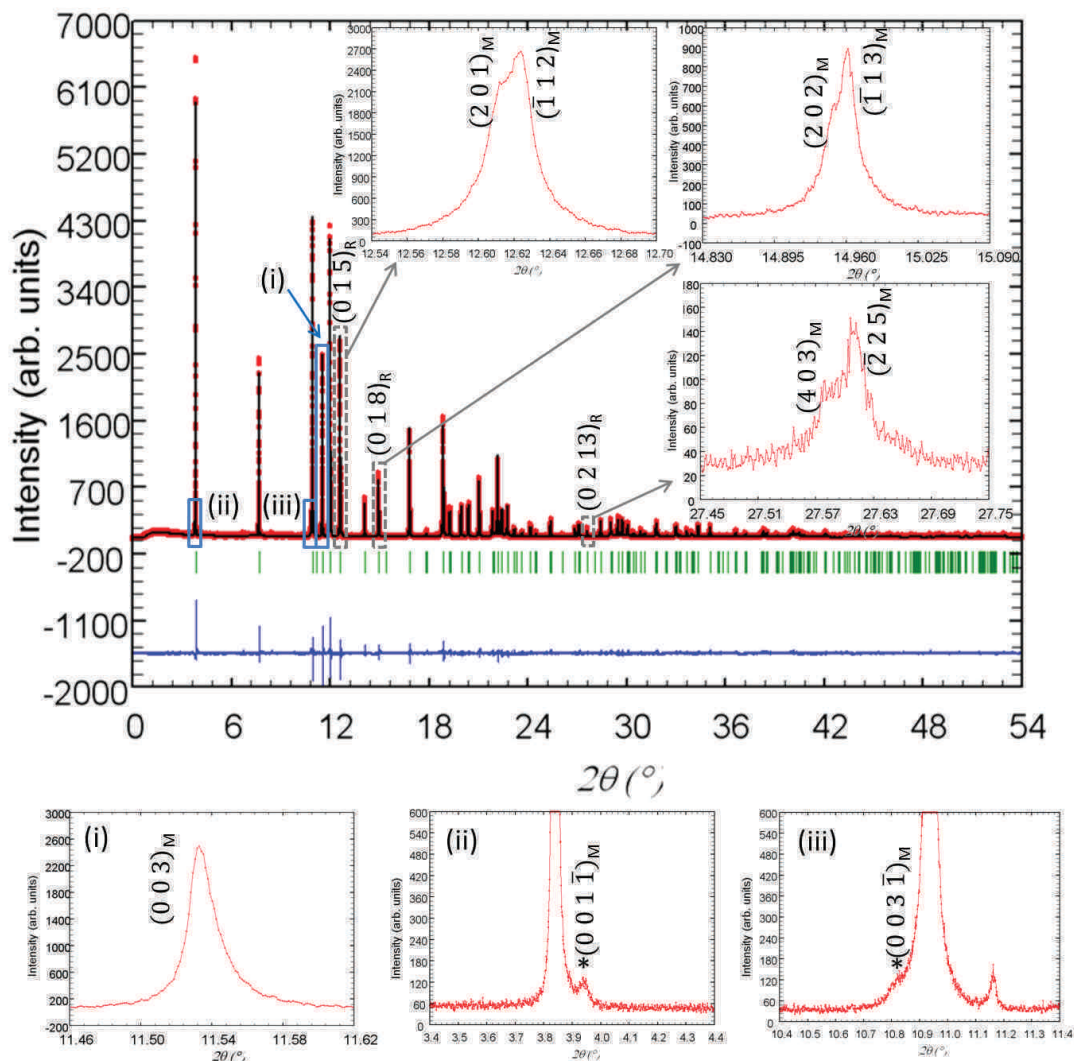


FIGURE 3.15 – Affinement de la structure de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> à partir du diffractogramme synchrotron ( $\lambda=0,56356$ Å) à température ambiante; les agrandissements des raies  $(0\ 1\ 5)_R$ ,  $(0\ 1\ 8)_R$  et  $(0\ 2\ 13)_R$  montrent les éclatements des raies  $(0\ k\ l)$  dus à la déformation monoclinique; l'agrandissement (i) montre l'asymétrie sur la raie  $(0\ 0\ 3)_M$ ; les agrandissements (ii) et (iii) montrent les pics indexés par  $\vec{q}_1$

Une inspection minutieuse du diffractogramme synchrotron montre un éclatement très faible de quelques pics de Bragg (fig. 3.15) indiquant un abaissement de la symétrie rhomboédrique. Les éclatements sont les plus évidents pour la famille de raies  $(0kl)$  (fig.

	$R\bar{3}m$			$C2/m$		
	$B_{iso}$		$B_{aniso}$	$B_{iso}$		$B_{aniso}$
a (Å)	3,43741(1)		3,43741(1)	5,95532(5)		5,95548(4)
b (Å)	3,43741(1)		3,43741(1)	3,43656(3)		3,43645(1)
c (Å)	25,23490(8)		25,23466(8)	8,64175(4)		8,64181(3)
$\beta$ (°)	90		90	103,2493(9)		103,2505(8)
V (Å <sup>3</sup> )	258,223(1)		258,220(1)	172,153(2)		172,153(2)
$x_{Lu}$	(3a)	0	0	(2a)	0	0
$z_{Lu}$		0	0		0	0
$x_{Fe}$	(6c)	0	0	(4i)	0,214(1)	0,2145(9)
$z_{Fe}$		0,21557(3)	0,21559(3)		0,6467(1)	0,6467(1)
$x_{O_1}$	(6c)	0	0	(4i)	0,321(2)	0,301(4)
$z_{O_1}$		0,2947(2)	0,2959(1)		0,8842(5)	0,8877(5)
$x_{O_2}$	(6c)	0	0	(4i)	0,103(2)	0,109(2)
$z_{O_2}$		0,1283(2)	0,1275(1)		0,3849(5)	0,3825(4)
Lu (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=1,13(1)$		$B_{iso}=1,13(1)$	$B_{eq}=1,22$	
	$u_{11}$	0,0043(2)			0,005(1)	
	$u_{22}$	0,0043(2)			0,006(1)	
	$u_{33}$	0,0379(4)			0,0377(4)	
Fe (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}$	$B_{iso}=0,39(2)$		$B_{iso}=0,41(2)$	$B_{eq}=0,56$	
	$u_{11}$	0,0062(5)			0,001(2)	
	$u_{22}$	0,0062(5)			0,014(3)	
	$u_{33}$	0,0070(7)			0,0069(7)	
$R_{Bragg}$	12		6,93	12		6,91
$R_{wp}$	17,2		15,5	17,1		15,5
$\chi^2$	2,01		1,68	2		1,67

Tableau 3.3 – Paramètres structuraux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à 300K à partir des données de diffraction synchrotron

3.15). Pour prendre en compte ces éclatements, la structure a été affinée dans une maille monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ , un sous-groupe de  $R\bar{3}m$  [119], dérivée de la maille rhomboédrique par la relation :  $\vec{a}_M = \vec{a}_R - \vec{b}_R$ ,  $\vec{b}_M = \vec{a}_R + \vec{b}_R$  et  $\vec{c}_M = \frac{\vec{c}_R - \vec{a}_R + \vec{b}_R}{3}$  (fig. 3.16), ce qui conduit aux valeurs affinées  $a_M = 5,95548(4)$  Å,  $b_M = 3,43645(1)$  Å et  $c_M = 8,64181(3)$  Å avec  $\beta_M = 103,2505(8)^\circ$ . Les éclatements étant faibles, l'affinement dans cette maille est délicat ; il permet néanmoins de prendre en compte les éclatements de raies. Cependant les facteurs d'accord des affinements réalisés dans cette maille sont identiques à ceux réalisés dans la maille  $R\bar{3}m$ . Une étude par diffraction électronique présentée dans la partie 3.2.1.4 a confirmé cette déformation, c'est pourquoi la maille monoclinique est utilisée dans la suite. Les indices "M" et "R" seront utilisés pour indiquer

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

les mailles monocliniques et rhomboédriques respectivement.

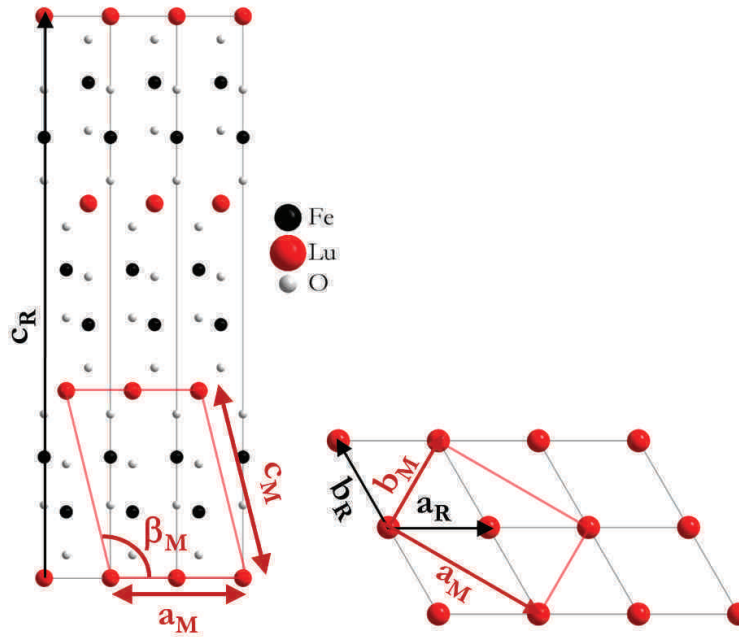


FIGURE 3.16 – Correspondance entre la maille rhomboédrique  $R\bar{3}m$  et la maille monoclinique  $C2/m$

Cependant, dans les affinements précédents, les profils des raies ne sont pas correctement modélisés, nous avons donc essayé d'introduire des modèles microstructuraux dans nos affinements. Différents modèles prenant en compte des effets de tailles anisotropes (cristallites en forme de plaquettes, des élargissements de seulement certaines familles de raies), de contraintes anisotropes et de microcontraintes avec des déplacements de certaines raies et de l'asymétrie ont été testés. Cependant aucun de ces modèles ne permet de modéliser les formes des pics. Contrairement à ce qui est souvent observé dans les composés en couches, l'élargissement des pics du diffractogramme synchrotron est relativement homogène, sans différences marquées entre les différentes familles de plans  $hkl$ . Cependant la forme de certains pics, en particulier les  $(00l)$ , est clairement asymétrique (fig. 3.15(i)). Ce sont probablement des fautes d'empilement qui sont à l'origine de ce type de profil, qu'il n'est pour l'instant pas possible de modéliser avec FullProf. Une étude des défauts présents dans cet échantillon a été réalisée par microscopie électronique à transmission et sera présentée dans la partie 3.2.1.4. Le modèle utilisé pour affiner la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  semble globalement correct bien que les facteurs d'accord des affinements

sont élevés ( $R_{\text{Bragg}}=6,91$  et  $R_{\text{wp}}=15,5$ ) ; la microstructure de l'échantillon pourrait expliquer la forme des pics difficile à modéliser et donc expliquer ces facteurs d'accord élevés.

Quelques distances interatomiques obtenues depuis les affinements dans la maille  $C2/m$  avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour Lu et Fe sont présentées dans le tableau 3.4. Le numéro atomique de l'oxygène étant faible par rapport à celui de Lu et de Fe ; les positions atomiques des oxygènes déterminées sur CRISTAL sont à prendre avec précaution et donc il est délicat de discuter les distances interatomiques (tab. 3.4). Cependant les distances extraites des affinements dans la maille  $C2/m$  (données synchrotron) et dans la maille  $R\bar{3}m$  (données neutrons) sont comparables (tab. 3.4).

	$R\bar{3}m$ (3T2)	$C2/m$ (CRISTAL)
$d_{\text{Lu-Lu}}$	3,44112(1) $\times 6$	3,43645(1) $\times 2$ 3,43791(2) $\times 4$
$d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{intrap}}}$	3,44112(1) $\times 6$	3,43645(1) $\times 2$ 3,438(7) $\times 4$
$d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{interp}}}$	3,1592(8) $\times 3$	3,161(5) $\times 1$ 3,171(3) $\times 2$
$d_{\text{Lu-O}_1}$	2,2379(5) $\times 6$	2,23(2) $\times 2$ 2,18(1) $\times 4$
$d_{\text{Fe-O}_1}$	1,949(1) $\times 1$	2,027(4) $\times 1$
$d_{(\text{Fe-O}_2)_{\text{basal}}}$	2,0036(2) $\times 3$	1,88(1) $\times 1$ 2,061(7) $\times 2$
$d_{(\text{Fe-O}_2)_{\text{apical}}}$	2,197(1) $\times 1$	2,225(4) $\times 1$

Tableau 3.4 – Quelques distances interatomiques choisies (en Å) et leurs multiplicités obtenues d'après les affinements synchrotron dans les mailles  $R\bar{3}m$  et  $C2/m$

La déformation monoclinique de la maille rhomboédrique (fig. 3.16) introduit une anisotropie très faible dans le plan triangulaire en différenciant les distances Fe-Fe (tab. 3.4) : ces distances sont les mêmes à l'erreur expérimentale près ( $d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{intrap}}} = 3,43645(1)$  Å  $\times 2$  et  $3,438(7)$  Å  $\times 4$ , fig 3.17). Si l'on considère la bicouche de Fe (aussi appelée couche-W dans ce type de composé [63]), l'anisotropie des distances entre Fe appartenant à des plans différents est également très faible ( $d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{interp}}} = 3,161(5)$  et  $3,171(3)$  Å) (fig. 3.17).

Un agrandissement à bas angles du diffractogramme synchrotron montre deux petits

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

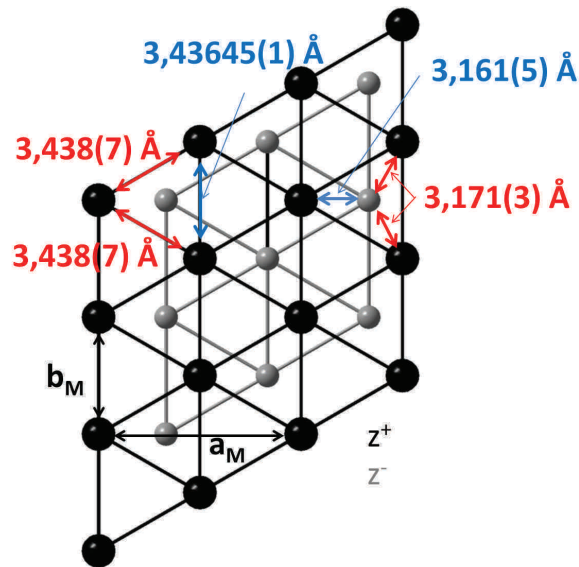


FIGURE 3.17 – Réseau de Fe à 300K à partir de l’affinement du diagramme synchrotron

pics (fig. 3.15(ii) et (iii)) qui peuvent être indexés par le vecteur de modulation  $\vec{q}_1 = 0,532\vec{a}_M^* + 0,124\vec{c}_M^*$  déterminé en diffraction électronique (voir partie 3.2.1.4). En utilisant l’indexation à quatre dimensions ( $h k l m$ ), les indexations de ces pics sont  $(0 0 1 \bar{1})$  et  $(0 0 3 \bar{1})$ . Cette modulation ne correspond pas à celle attendue pour la mise en ordre des charges si l’on se réfère aux précédentes études [27, 55, 61, 64]. Afin de tester différents modèles de surstructure, des modulations sur les paramètres atomiques ont été introduites, en utilisant le supergroupe d’espace  $C2/m(\alpha 0 \gamma)00$ , à l’aide du logiciel Jana [100]. Moduler les taux d’occupation des différents atomes (Fe, Lu, O) séparément ne permet pas de générer les deux pics simultanément alors que moduler leurs positions, perpendiculairement au plan ( $ab$ ) transfère de l’intensité à ces pics. Trois types d’onde peuvent être utilisés pour moduler la position d’un atome : sinusoïde, dent de scie ou zigzag. L’onde sinusoïdale ne reproduit pas les intensités des pics correctement ; étant donné qu’il y a seulement deux pics de faible intensité disponibles pour l’affinement, il n’a pas été possible de choisir entre les deux possibilités restantes et la fonction en dent de scie a été utilisée dans la suite. Pour la même raison, l’étude a été réalisée dans un premier temps en testant les différents modèles sans affiner les paramètres de modulation jusqu’à ce que des intensités correctes soient obtenues. L’amplitude de la modulation obtenue est trop grande pour être réaliste d’un point de vue structural pour les atomes d’oxygène ( $\delta z \cong 0,2$ ), c’est également le cas

pour Fe, dans une moindre mesure ( $\delta z \cong 0,05$ ). Le modèle le plus probable correspond à une modulation de la position du lutécium. Les paramètres de modulation de Lu sont donc affinés suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  simultanément et les valeurs affinées ( $\delta x \cong 0,0076(7)$  et  $\delta z \cong 0,0201(2)$ ) correspondent au déplacement obtenu dans un modèle avec splitting du lutécium d'une position 000 à une position  $x0z$ . Affiner les trois polarisations de l'onde de modulation ( $\delta x$ ,  $\delta y$  et  $\delta z$ ) de Lu n'améliore pas l'affinement.

Bien qu'aucun éclatement de raie ne soit observé sur le diagramme enregistré sur 3T2, nous avons essayé des affinements dans la maille  $C2/m$  (tab. 3.5). Les paramètres de maille obtenus ( $a=5,9608(2)$  Å,  $b=3,4408(1)$  Å et  $c=8,6455(1)$  Å avec  $\beta=103,278(3)^\circ$ ) sont en accord avec ceux obtenus à partir du diagramme synchrotron ( $a=5,95548(4)$  Å,  $b=3,43645(1)$  Å et  $c=8,64181(3)$  Å avec  $\beta=103,2505(8)^\circ$ ). De même que dans la maille  $R\bar{3}m$ , affiner les facteurs d'agitation thermique anisotropes améliore les facteurs d'accord ( $R_{Bragg}=6,7$ ,  $R_{wp}=5,11$ ,  $\chi^2=10,6$  pour  $B_{iso}$  et  $R_{Bragg}=3,47$ ,  $R_{wp}=3,7$ ,  $\chi^2=5,56$  pour  $B_{aniso}$ ). Il faut toutefois remarquer que les affinements dans cette maille  $C2/m$  sont moins stables que dans la maille  $R\bar{3}m$  et convergent plus difficilement. L'éclatement de raies n'étant pas visible, l'affinement de l'angle  $\beta$  est délicat et ne converge pas vers la même valeur dans les différents affinements ( $\beta=103,247(3)^\circ$  avec des facteurs d'agitation isotropes et  $\beta=103,278(3)^\circ$  avec des facteurs d'agitation anisotropes). De plus, l'affinement n'est pas stable avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les quatre atomes ; les affinements précédents n'ayant pas révélé d'anisotropie forte pour  $O_1$ , le facteur d'agitation de cet atome a été laissé isotrope. Le déplacement de Lu étant allongé suivant  $\vec{c}$ , la position de Lu a été modifiée du site  $2a$  (0 0 0) au site  $4i$  ( $x$  0  $z$ ). L'affinement de ces coordonnées est en accord avec celles obtenues dans la maille  $R\bar{3}m$  et améliore l'affinement par rapport à la position (0 0 0) (tab. 3.5). L'affinement des facteurs d'agitation thermique est délicat, celui de Lu a dû être laissé isotrope pour que l'affinement converge. Cet affinement n'améliore pas les facteurs d'accord par rapport à l'affinement avec Lu en position (0 0 0) avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les facteurs d'accord de ces différents affinements sont identiques à ceux réalisés dans la maille  $R\bar{3}m$  (tab. 3.2).

L'étude de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  par diffraction des neutrons et en synchrotron

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

	$B_{iso}$ , Lu (000)	$B_{aniso}$ , Lu (000)	$B_{iso}$ , Lu (x0z)	$B_{aniso}$ , Lu (x0z)
a (Å)	5,9613(2)	5,9608(2)	5,9616(2)	5,9616(2)
b (Å)	3,4407(1)	3,4408(1)	3,4404(1)	3,44050(9)
c (Å)	8,6441(1)	8,6455(1)	8,6449(1)	8,6450(1)
$\beta$ (°)	103,247(3)	103,278(3)	103,264(4)	103,264(3)
V (Å <sup>3</sup> )	172,58(1)	172,582(7)	172,58(1)	172,587(8)
$x_{Lu}$	0	0	0,010(3)	0,009(3)
$z_{Lu}$	0	0	0,0210(2)	0,0206(2)
$x_{Fe}$	0,2162(6)	0,2167(7)	0,2146(8)	0,2164(6)
$z_{Fe}$	0,6461(1)	0,6459(1)	0,6464(1)	0,6459(1)
$x_{O_1}$	0,281(1)	0,289(1)	0,285(1)	0,295(1)
$z_{O_1}$	0,8774(1)	0,8775(1)	0,8770(1)	0,8775(1)
$x_{O_2}$	0,129(2)	0,140(2)	0,129(2)	0,137(1)
$z_{O_2}$	0,3859(2)	0,3850(2)	0,3848(2)	0,3849(2)
Lu (Å <sup>2</sup> ) $B_{iso}$	$B_{iso}=1,10(3)$	$B_{eq}=1,24$	$B_{iso}=0,20(3)$	$B_{iso}=0,21(3)$
$u_{11}$		0,011(3)		
$u_{22}$		0,005(2)		
$u_{33}$		0,041(1)		
Fe (Å <sup>2</sup> ) $B_{iso}$	$B_{iso}=0,61(1)$	$B_{eq}=0,70$	$B_{iso}=0,66(1)$	$B_{eq}=0,70$
$u_{11}$		0,007(1)		0,017(2)
$u_{22}$		0,012(2)		0,001(1)
$u_{33}$		0,0076(3)		0,0077(3)
O <sub>1</sub> (Å <sup>2</sup> ) $B_{iso}$	$B_{iso}=0,81(4)$	$B_{iso}=0,82(2)$	$B_{iso}=0,79(3)$	$B_{iso}=0,83(2)$
O <sub>2</sub> (Å <sup>2</sup> ) $B_{iso}$	$B_{iso}=2,00(3)$	$B_{eq}=1,84$	$B_{iso}=1,77(3)$	$B_{eq}=1,89$
$u_{11}$		0,026(3)		0,023(3)
$u_{22}$		0,008(2)		0,017(2)
$u_{33}$		0,0360(9)		0,0356(9)
$R_{Bragg}$	6,7	3,47	4,44	3,61
$R_{wp}$	5,11	3,70	4,01	3,70
$\chi^2$	10,6	5,56	6,50	5,56

Tableau 3.5 – Comparaison de différents affinements des diffractogrammes 3T2 ( $\lambda=1,2251\text{Å}$ ) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  dans la maille  $C2/m$

a mis en évidence plusieurs points :

- la structure est proche de celle attendue bien qu'une légère déformation monoclinique soit observée sur les diagrammes synchrotron.

- du désordre est observé sur le site du lutécium dont le déplacement thermique est fortement allongé suivant  $\vec{c}$

- ce désordre du lutécium semble lié à la modulation I observée par diffraction en synchrotron (et des électrons, voir partie 3.2.1.4) qui n'est pas rapportée dans la littérature

La structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  a ensuite été étudiée par diffraction des neutrons et en syn-



chrotron pour essayer de comparer les différences entre les structures des deux composés et donc de les relier avec les différences observées dans leurs propriétés.

**$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$**  :

Cet échantillon a été étudié par diffraction des neutrons sur le diffractomètre 3T2 ( $\lambda=1,2251\text{\AA}$ ). A partir des affinements réalisés sur ces données, très peu de différences ont été observées par rapport à  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  : la structure cristalline est identique même si les paramètres de maille semblent légèrement plus grands que ceux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  (tab. 3.6). Ceci serait en accord avec notre hypothèse d'un échantillon légèrement moins oxydé pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  [77]. De même que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ , affiner les taux d'occupation des différentes atomes n'améliore pas les affinements.

		$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$		$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$	
		$B_{iso}$	$B_{aniso}$	$B_{iso}$	$B_{aniso}$
a	( $\text{\AA}$ )	3,44122(2)	3,44112(1)	3,44253(3)	3,44246(2)
c	( $\text{\AA}$ )	25,2419(2)	25,2431(1)	25,2600(2)	25,2611(2)
V	( $\text{\AA}^3$ )	258,868(3)	258,864(2)	259,251(4)	259,252(3)
$z_{Lu}$		0	0	0	0
$z_{Fe}$		0,21538(4)	0,21532(3)	0,21529(3)	0,21523(3)
$z_{O_1}$		0,29242(5)	0,29253(4)	0,29255(5)	0,29268(4)
$z_{O_2}$		0,12862(6)	0,12829(5)	0,12870(6)	0,12842(5)
Lu ( $\text{\AA}^2$ )	$B_{iso}$	$B_{iso}=1,09(3)$	$B_{eq}=1,15$	$B_{iso}=1,10(3)$	$B_{eq}=1,1434$
	$u_{11}$		0,0021(5)		0,0043(6)
	$u_{33}$		0,0393(9)		0,0349(9)
Fe ( $\text{\AA}^2$ )	$B_{iso}$	$B_{iso}=0,58(3)$	$B_{eq}=0,65$	$B_{iso}=0,67(1)$	$B_{eq}=0,7102$
	$u_{11}$		0,0084(3)		0,0096(3)
	$u_{33}$		0,0080(3)		0,0078(3)
O <sub>1</sub> ( $\text{\AA}^2$ )	$B_{iso}$	$B_{iso}=0,97(2)$	$B_{eq}=0,82$	$B_{iso}=0,98(2)$	$B_{eq}=0,8675$
	$u_{11}$		0,0121(5)		0,0123(5)
	$u_{33}$		0,0069(5)		0,0084(6)
O <sub>2</sub> ( $\text{\AA}^2$ )	$B_{iso}$	$B_{iso}=2,01(3)$	$B_{eq}=1,94$	$B_{iso}=2,01(3)$	$B_{eq}=1,9723$
	$u_{11}$		0,0186(5)		0,0194(6)
	$u_{33}$		0,0368(9)		0,036(1)
$R_{Bragg}$		6,77	3,68	5,30	3,99
$R_{wp}$		5,21	3,73	5,66	4,61
$\chi^2$		10,9	5,6	18,0	11,9

Tableau 3.6 – Comparaison des affinements de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  à partir des diffractogrammes 3T2 ( $\lambda=1,2251\text{\AA}$ ) dans la maille  $R\bar{3}m$

Quelques distances et angles interatomiques extraits des affinements des données neutrons dans la maille  $R\bar{3}m$  sont indiqués dans le tableau 3.7. Le paramètre a semble lé-



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

		LuFe <sub>2</sub> O <sub>4±δ1</sub>	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4±δ2</sub>
$d_{Lu-Lu}$	×6	3,44112(1)	3,44246(2)
$d_{(Fe-Fe)_{intrap}}$	×6	3,44112(1)	3,44246(2)
$d_{(Fe-Fe)_{interp}}$	×3	3,158(1)	3,158(1)
$d_{Lu-Fe}$	×6	3,5813(8)	3,5846(8)
$d_{Lu-O_1}$	×6	2,2369(7)	2,2377(6)
$d_{(Fe-O_2)_{basal}}$	×3	2,0036(3)	2,0043(3)
$d_{(Fe-O_2)_{apical}}$	×1	2,195(2)	2,195(2)
$d_{Fe-O_1}$	×1	1,952(2)	1,952(2)
$\widehat{FeO_1Lu}$	×3	117,36(7)	117,35(6)
$\widehat{(FeO_2Fe)_{intrap}}$	×3	118,35(1)	118,36(1)
$\widehat{(FeO_2Fe)_{interp}}$	×3	97,45(7)	97,41(7)

Tableau 3.7 – Quelques distances (en Å) et angles interatomiques (en °) choisis et leurs multiplicités obtenus d’après les affinements neutrons (3T2,  $\lambda=1,2251\text{Å}$ ) à 300K dans la maille  $R\bar{3}m$  pour LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> et LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub>

gèrement plus grand dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> que dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> ( $a_{LuFe_2O_{4\pm\delta 2}}=3,44245(2)\text{Å}$  >  $a_{LuFe_2O_{4\pm\delta 1}}=3,44110(1)\text{Å}$ ), sans que cela influe de manière significative sur les distances caractéristiques des environnements de Fe ou de Lu, qui restent comparables dans les deux échantillons. Le paramètre c semble également plus grand dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> ( $c_{LuFe_2O_{4\pm\delta 2}}=25,2601(3)\text{Å}$  >  $c_{LuFe_2O_{4\pm\delta 1}}=25,2412(3)\text{Å}$ ); la distance entre les couches de Fe étant identiques ( $d_{(Fe-Fe)_{interp}}=3,158(1)\text{Å}$  et  $d_{(Fe-O_2)_{apical}}=2,195(2)\text{Å}$ ), l’augmentation du paramètre c semble donc être due à l’augmentation de la distance entre les plans de Lu et de Fe. Le groupe d’espace utilisé étant  $R\bar{3}m$  et non  $C2/m$  et les différences entre les distances étant très faibles, il est toutefois difficile de conclure à partir de ces données.

Un enregistrement rapide de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> a ensuite été réalisé au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL ( $\lambda=0,42528\text{Å}$ , fig. 3.18). L’observation principale de cette mesure est que les pics de surstructure, indexés par le vecteur de modulation  $\vec{q}_1$  qui étaient présents dans le diagramme synchrotron de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub>, ne sont pas observés dans celui de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> (fig. 3.18(i,ii)).

L’éclatement de quelques raies observées dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> est également présent dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub>, ce qui indique que la déformation monoclinique est également observée dans cet échantillon. En accord avec les affinements des diagrammes neutrons, les paramètres de maille de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> sont très faiblement mais systématiquement plus grands que ceux

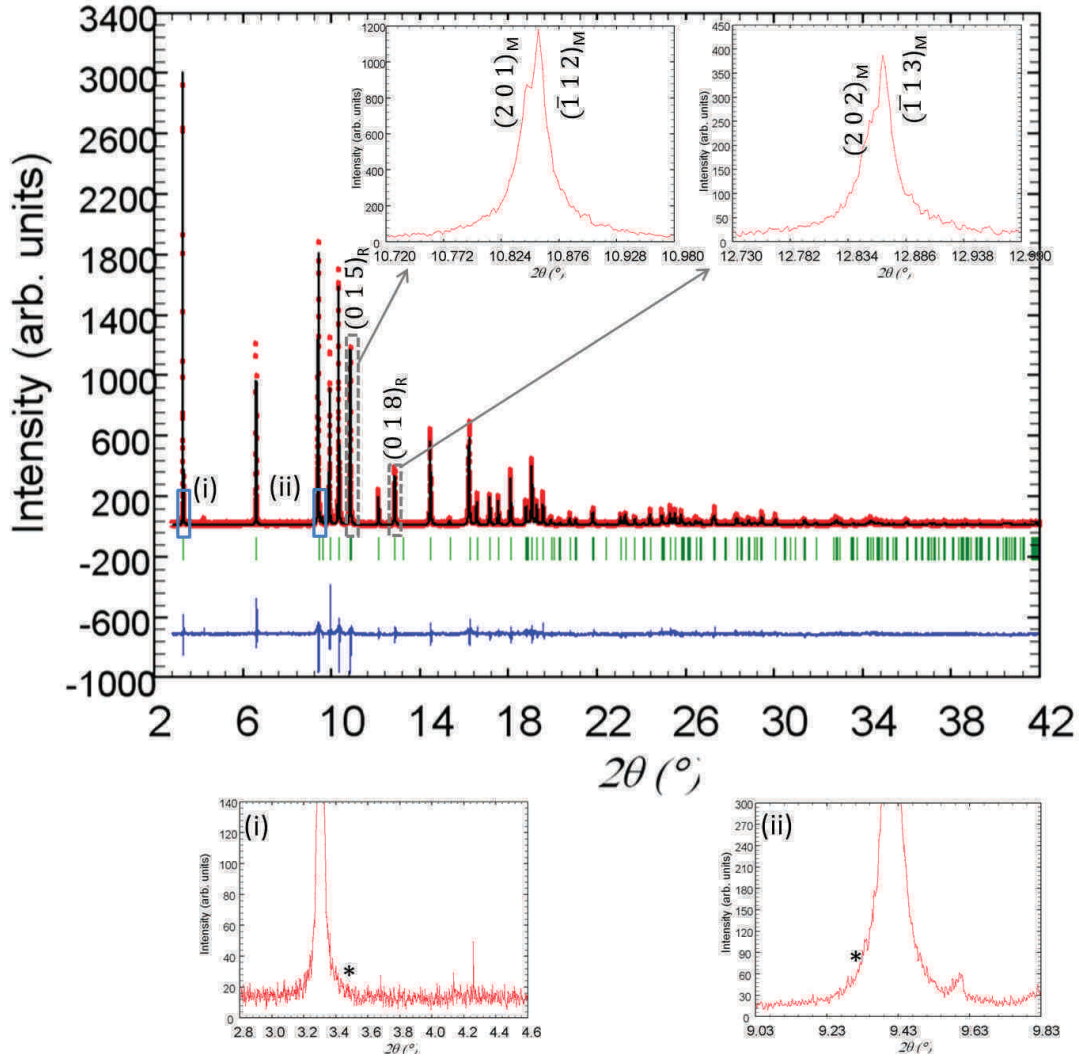


FIGURE 3.18 – Affinement de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à partir du diffractogramme synchrotron ( $\lambda=0,42528\text{\AA}$ ) à température ambiante ; les agrandissements des raies  $(0\ 1\ 5)_R$  et  $(0\ 1\ 8)_R$  montrent les éclatements des raies  $(0\ k\ l)$  dus à la déformation monoclinique ; les agrandissements (i) et (ii) montrent que les pics indexés par  $\vec{q}_1^*$  (\*) ne sont pas présents

de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  (tab. 3.8). La déformation dans le plan  $(ab)$  n'est pas significativement plus prononcée pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ( $\frac{a_M}{b_M}=1,7331$ ) que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  ( $\frac{a_M}{b_M}=1,7329$ ) ; ce rapport serait égal à  $\sqrt{3}=1,7320$  dans le cas d'un réseau triangulaire non déformé. Le temps de comptage de ce diagramme étant court, il est difficile de pousser plus loin l'analyse de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à partir de ces données.

A partir de ces mesures, les structures de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  sont très proches. Dans ces deux échantillons, une déformation monoclinique est observée même si les paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  semblent légèrement plus grands que ceux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ . Un désordre sur le site de Lu est observé dans les deux échantillons. La principale dif-

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4±δ1</sub>	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4±δ2</sub>	
a (Å)	5,95532(5)	5,9584(1)	
b (Å)	3,43656(3)	3,43783(6)	
c (Å)	8,64175(4)	8,64868(7)	
β (°)	103,2493(9)	103,234(2)	
V (Å <sup>3</sup> )	172,153(2)	172,455(5)	
x <sub>Lu</sub>	0	0	
z <sub>Lu</sub>	0	0	
x <sub>Fe</sub>	0,214(1)	0,212(2)	
z <sub>Fe</sub>	0,6467(1)	0,6464(2)	
x <sub>O1</sub>	0,321(2)	0,324(3)	
z <sub>O1</sub>	0,842(5)	0,8844(9)	
x <sub>O2</sub>	0,103(2)	0,096(3)	
z <sub>O2</sub>	0,3849(5)	0,3859(9)	
B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Lu	1,13(1)	0,98(2)
	Fe	0,41(2)	0,71(4)
	O <sub>1</sub>	1	1
	O <sub>2</sub>	1	1
R <sub>Bragg</sub>	12	11,4	
R <sub>wp</sub>	17,1	21,5	
χ <sup>2</sup>	2	1,68	

Tableau 3.8 – Comparaison des affinements de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> et de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> à partir des diagrammes synchrotron (λ=0,48528Å) dans la maille C2/m

férence entre ces deux échantillons réside dans l'absence des pics associés au vecteur de modulation  $\vec{q}_1$ .

#### 3.2.1.2 Spectroscopie Mössbauer

##### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> :

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a été étudié par spectroscopie Mössbauer. Le résultat le plus important de cette étude est la mise en évidence de la co-existence des ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> à température ambiante, avec le rapport attendu Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=1 (à 2% près). Cette technique n'a pas permis de mettre en évidence d'écart à la stœchiométrie. Ce résultat est également en accord avec une étude par diffraction des rayons X résonnante au seuil K du fer montrant une séparation totale des charges en ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> [120]. Le spectre obtenu à 300K (fig. 3.19) a été analysé en utilisant un modèle de Blume-Tjon [121] pour la relaxation des atomes Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, similaire à celui utilisé par Tanaka et *coll.* [56]. Les paramètres hyperfins, présentés dans le tableau 3.9, sont en accord avec ceux rapportés par Xu et

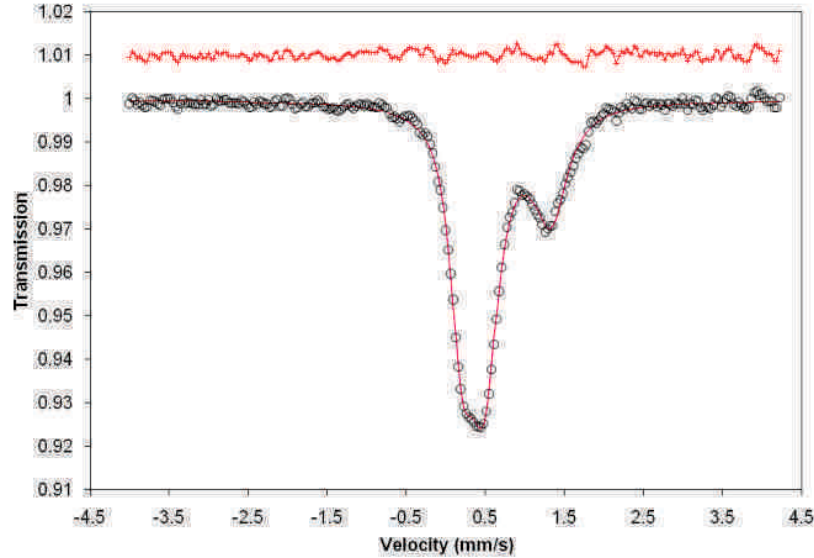


FIGURE 3.19 – Spectre Mössbauer de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à 300K analysé en utilisant un modèle de relaxation pour la contribution de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

*coll.* sur des monocristaux broyés de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [122]. De plus l'utilisation de ce modèle de relaxation montre que la fréquence de saut  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est de 1,4 MHz, ce qui invalide la présence de  $\text{Fe}^{2,5+}$  (caractérisé par une fréquence de saut de 1 GHz) en dessous de  $T_{CO}$  (=320K) comme suggéré dans [61]. Cette expérience confirme également que le composé ne présente pas d'ordre magnétique à température ambiante. Cependant en raison de l'environnement exotique bipyramidal du fer, il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse des données, et en particulier de déterminer une différence d'environnement entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

	Largeur du pic (mm/s)	Déplacement isomérique $\delta$ (mm/s)	Eclatement quadripolaire $\Delta$ (mm/s)	Fréquence de saut (MHz)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$
$\text{Fe}^{3+}$	0,26(3)	0,33(1)	0,33(2)	1,4(5)	0,51(2)
$\text{Fe}^{2+}$	0,40(5)	0,90(2)	0,90(2)		

Tableau 3.9 – Paramètre hyperfins pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  affinés d'après le spectre Mössbauer fig. 3.19.

### 3.2.1.3 Microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  :

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

L'observation de différentes pastilles par MEB a montré que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  est bien dense et n'a révélé la présence d'aucune impureté. Il apparaît clairement sur les images de MEB que les grains n'ont pas de faciès tabulaire (avec des dimensions beaucoup plus larges dans un plan) souvent rencontré dans les structures en couches. Les grains, d'un diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres, présentent une forme pseudo-sphérique. L'agrandissement des images (fig. 3.20(a)) met en évidence la formation de "marches" qui peuvent être associées à un mécanisme de croissance en couches comme cela a déjà été rapporté [60]. Ce type de mécanisme est en accord avec les images de microscopie électronique en transmission (fig. 3.20(b)). Ces images ont été obtenues à partir de petits cristaux écrasés pour l'étude de ce matériau par diffraction des électrons (voir paragraphe 3.2.1.4) ; ils présentent systématiquement des bords en dents-de-scie, dont la hauteur est de l'ordre de 15nm. Le cliché de diffraction des électrons associé ( $[100]_M$ , présenté en encart fig. 3.20(b)) montre que la surface des marches est parallèle au plan des couches, plan "hexagonal" (001) de la structure  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Il est possible de voir sur l'image MEB, la forme pseudo-hexagonale des couches supérieures de croissance (fig. 3.20(a)), confirmant un mécanisme de croissance en couches des cristaux que l'on retrouve à l'échelle des grains.

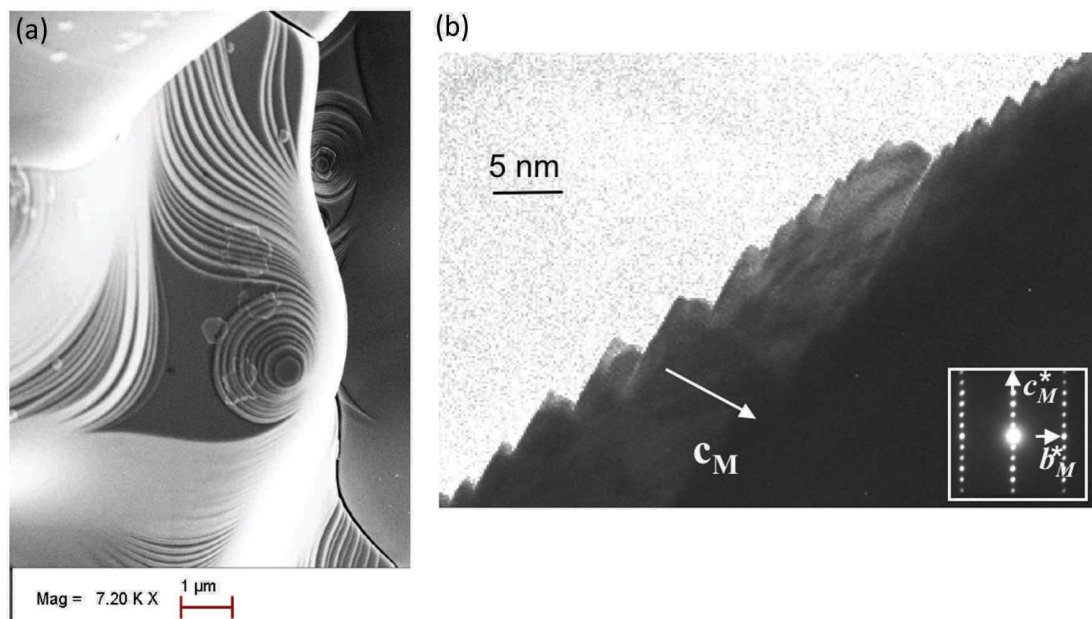


FIGURE 3.20 – Image de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  prise par (a) microscopie électronique à balayage et (b) par microscopie électronique à transmission, le cliché de diffraction associé suivant  $[100]_M$  est présenté en encart

**$\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 2}$**  :

Aucune différence n'a été observée entre les deux échantillons par cette technique.

**3.2.1.4 Diffraction électronique en transmission** **$\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 1}$**  :

Dans la littérature, les études par microscopie électronique en transmission sur le composé  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ont uniquement concerné les phénomènes liés au mécanisme de mise en ordre des charges, c'est-à-dire observés dans le plan  $[1\bar{1}0]_R$  de la maille  $R\bar{3}m$  [60, 61, 75, 76, 123–127].

Dans le cadre de ma thèse, l'étude par microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence deux caractéristiques importantes de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  : l'existence d'un nouveau type d'ordre qui semble liée à un excès d'oxygène, ainsi que des états nano- et macro-structuraux (défauts structuraux à l'échelle nano- et macroscopiques) complexes qui n'ont pas été rapportés dans les études précédentes [128]. Dans le contexte de cette thèse, seules seront présentées les informations en relation directe avec les résultats de diffraction des rayons X et des neutrons ainsi qu'avec la spectroscopie Mössbauer, et qui nous permettront de mieux appréhender le comportement de ce matériau.

Cette étude a confirmé la bonne cristallinité des grains et aucune impureté n'a été identifiée. La reconstruction du réseau réciproque a été faite sur environ 70 cristallites, par rotation autour des axes cristallographiques principaux, en considérant les mailles  $R\bar{3}m$  et  $C2/m$ . Les clichés de diffraction électronique (DE) ont mis en évidence, pour tous les grains caractérisés, la présence de plusieurs types de réflexions : des taches intenses associées à la sous-maille et des taches moins intenses dues à la présence de structures modulées.

**LA SOUS-MAILLE**

Le système de réflexions intenses est caractérisé par un arrangement pseudo-hexagonal (selon  $[001]_R$  dans le plan parallèle aux couches) avec des relations métriques et des conditions de réflexion  $[hkl]_R$  qui sont très proches de ce qui est attendu pour une maille  $R\bar{3}m$ . Ceci est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des neutrons.



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

Afin de confirmer la déformation monoclinique observée par diffraction au synchrotron, des images ont été calculées selon  $[010]_M$  pour la maille monoclinique et selon  $[1\bar{1}0]_R$  pour la maille rhomboédrique aux différentes séries focales théoriques en utilisant les positions atomiques affinées à partir des données synchrotron (tab. 3.3 dans la partie 3.2.1.1). Les images correspondant aux deux groupes d'espace sont très proches, de faibles différences sont seulement observées au niveau des couches de Lu pour quelques valeurs de séries focales théoriques. Des images haute résolution (HREM), associées à des clichés de diffraction ne présentant aucun pic satellite, selon  $[010]_M$  (ou directions équivalentes) ont été prises. Ces images expérimentales ont été comparées aux images théoriques. Bien que les images expérimentales soient très proches des images calculées avec les positions atomiques de la maille  $C2/m$ , les différences observées entre les images calculées pour les deux groupes d'espace sont difficilement détectables sur les images expérimentales. Un exemple d'image HREM  $[010]_M$  présentée et comparée à l'image simulée (calculée pour une valeur focale proche de  $-600 \text{ \AA}$  et une épaisseur du cristal de  $30 \text{ \AA}$ ), illustre cet accord (fig. 3.21). Sur cette image, les positions des cations apparaissent en clair : les taches les plus claires sont associées aux atomes de fer dans les bicouches (flèches rouges) et les moins claires aux positions des cations  $\text{Lu}^{3+}$  (flèche verte).

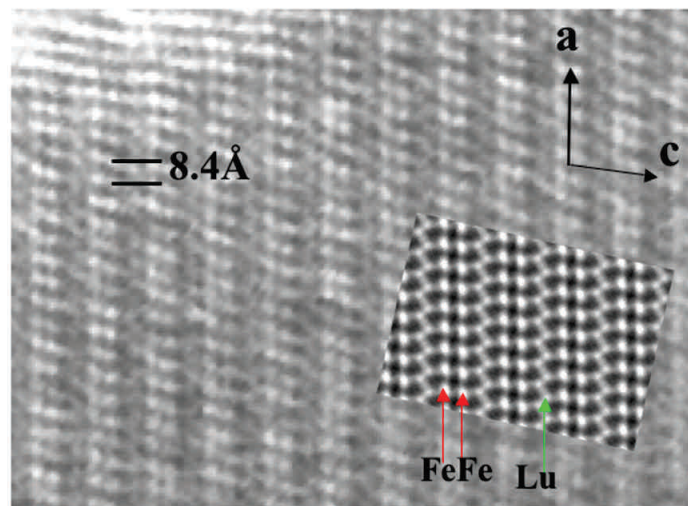


FIGURE 3.21 – Images  $[010]_M$  de microscopie électronique en haute résolution expérimentale et calculée (en encart) d'une zone non modulée

Une attention particulière a été prêtée à tout signe qui permettrait de comprendre l'origine de la déformation monoclinique observée par diffraction des rayons X au syn-



$R\bar{3}m$	$[100]_R$	$[110]_R$	$[\bar{1}11]_R$	$[\bar{1}10]_R$
$C2/m$	$[103]_M$	$[010]_M$	$[010]_M$	$[100]_M$

Tableau 3.10 – Equivalence des axes de zone entre les mailles  $R\bar{3}m$  et  $C2/m$ ; les directions équivalentes de la maille  $R\bar{3}m$  ne sont pas reportées

chrotron. La diffraction des électrons permet en effet de mettre en évidence aisément l'existence des systèmes de réflexions satellites faibles et de diffusion diffuse quelquefois difficiles à résoudre par les autres techniques.

La caractérisation de ces très faibles déformations par rapport au système  $R\bar{3}m$  a été menée en effectuant des rotations autour des directions  $[100]_R^*$ ,  $[010]_R^*$  et  $\vec{c}_R^*$ . Pour la majorité des cristallites, la déformation (paramètres  $a_R$ ,  $b_R$  et angle  $\gamma_R$ ) est métriquement quasi-indétectable sur les clichés; la réponse à ce problème vient en fait de la présence de satellites qui impliquent la violation de la symétrie rhomboédrique comme expliqué ci-dessous. En conséquence, la maille monoclinique  $C2/m$  décrite précédemment est utilisée dans la suite des explications.

Pour mémoire, le tableau 3.10 présente les équivalences des axes de zone entre les mailles  $C2/m$  et  $R\bar{3}m$ .

#### LES SATELLITES

*Les modulations vues perpendiculairement au plan des couches : les clichés  $[hk0]_M$*

Dans les clichés de DE, des taches supplémentaires sont observées dans la majorité des cristallites, elles sont associées à des structures modulées et caractérisées par un vecteur  $\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}$ . Trois principaux types de structures modulées, notées I, II et III dans ce chapitre, ont été caractérisés par les vecteurs  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_2$  et  $\vec{q}_3$ , respectivement. Il est important de souligner que ces modulations coexistent dans la plupart des cristallites, mais dans quelques cristallites, elles se présentent sous la forme de modulations uniques. Des clichés de DE  $[hk0]_M$  sélectionnés pour un cristallite présentant les trois modulations lors de la reconstitution du réseau réciproque en tournant autour de l'axe perpendiculaire au plan des couches sont présentés sur la figure 3.22.

Seules les réflexions intenses de la sous-maille monoclinique sont indexées; les lignes représentent les angles de rotation relatifs (de  $0^\circ$  pour le diagramme  $[010]_M$  à  $90^\circ$  pour

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

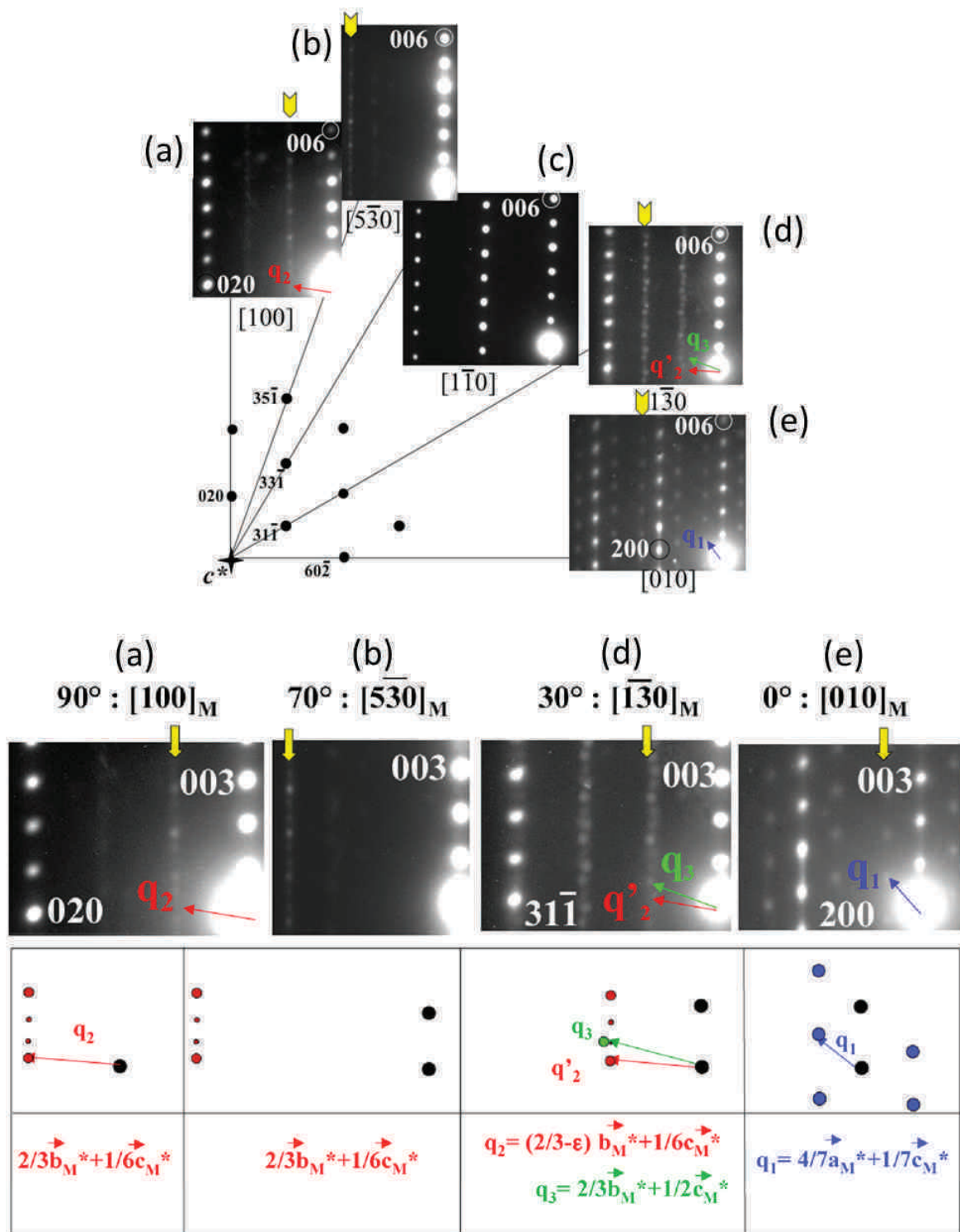


FIGURE 3.22 – (haut) Trois types de modulation observées pendant la reconstruction du réseau réciproque de la sous-maille en tournant autour de l'axe  $\vec{c}_M^*$ . Les lignes représentent les angles de rotation relatifs (de  $0^\circ$  pour le diagramme  $[010]_M$  à  $90^\circ$  pour le diagramme  $[100]_M$ ) et les flèches jaunes les lignes des satellites suivant  $\vec{c}_M^*$ . (bas) agrandissement de quatre de ces clichés avec une représentation schématique des positions des satellites

le diagramme  $[100]_M$ ) et les flèches jaunes les lignes des satellites suivant  $\vec{c}_M^*$ . Quatre de ces clichés, qui permettent de caractériser les différentes modulations, sont agrandis sur la fig. 3.22(en bas) avec une représentation schématique des positions des satellites par rapport aux taches de la sous-maille.

-Modulation I  $\vec{q}_1$  (fig. 3.22(e)) :

Ce système de satellites est le plus fréquemment observé et est décrit avec un vecteur de modulation  $\vec{q}_1 = \alpha_1 \vec{a}^* + \gamma_1 \vec{c}^*$ . Un cliché de DE  $[010]_M$  est agrandi et indexé fig. 3.23 (les indices  $hklm$  avec  $m \neq 0$  sont associés aux satellites). Trois directions sont représentées en pointillés :  $[401]_M^*$ ,  $[20\bar{3}]_M^*$  et  $[60\bar{2}]_M^*$  (équivalente à  $[100]_R^*$ ). Les quatre satellites entourant la tache 2000 de la sous-maille monoclinique sont indexés sur la figure 3.23(b). Les satellites sont alignés suivant deux directions de la sous-maille monoclinique,  $[401]_M^*$  et  $[20\bar{3}]_M^*$  mais sont également alignés parallèlement à la direction  $[60\bar{2}]_M^*$  (comme les satellites  $\bar{2}0\bar{1}1$  et  $40\bar{1}\bar{1}$  entourés par des cercles), aux positions  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  et 1 selon  $\vec{c}_M^*$ . Un tel arrangement des satellites au regard des réflexions de base suggère une structure modulée commensurable avec  $\alpha_1 = 4/7 (\cong 0,57)$  et  $\gamma_1 = 1/7 (\cong 0,14)$ . Cependant de petits écarts à cette commensurabilité sont observés avec une valeur moyenne des composantes mesurées  $\alpha_1 = 0,55 \pm 0,02$  et  $\gamma_1 = 0,14 \pm 0,01$ .

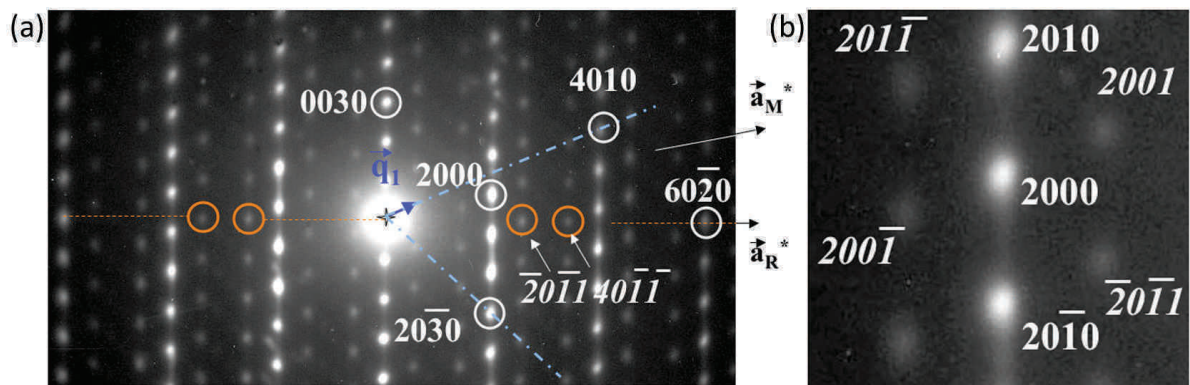


FIGURE 3.23 – Cliché de diffraction électronique (DE)  $[010]_M$  typique (a) indexation des satellites (en italique) en utilisant quatre indices. Les nombres en bleu sont associés à la direction de modulation et les cercles jaunes soulignent l'alignement des satellites, dans la direction  $[60\bar{2}]_M^*$ . (b) indexation des quatre satellites autour de la réflexion 2000

Dans la reconstruction du réseau réciproque (fig. 3.22), les clichés de DE  $[010]_M$  (à  $0^\circ$ ) et  $[1\bar{1}0]_M$  (à  $60^\circ$ ) ne sont pas équivalents : des satellites sont clairement visibles dans

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

la première direction (fig. 3.22(e)) et pratiquement inexistantes dans la seconde direction (fig. 3.22(c)). Dans un réseau rhomboédrique, ces deux orientations sont équivalentes et des clichés similaires devraient être observés. Cette observation est une des signatures de la perte de la symétrie rhomboédrique.

Une étude statistique a montré que ce système de modulation I est majoritaire mais les intensités relatives des satellites dans les clichés de DE  $[010]_M$  peuvent varier (même au-delà de considérations de double diffraction); ce phénomène est lié à l'existence de domaines maclés (par abaissement de la symétrie) qui implique la superposition de domaines qui seraient équivalents dans un système rhomboédrique, à savoir  $[010]_M$ ,  $[110]_M$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]_M$ . Deux autres mécanismes entrent en jeu : le fait que l'intensité des satellites augmente, voire qu'ils apparaissent, sur certaines zones par inclinaison de quelques degrés, d'une part, et la présence de lignes de diffusion diffuse selon l'axe  $\vec{c}_M^*$  (visibles sur l'agrandissement de la fig. 3.22(e)) d'autre part. Il est important de souligner que la modulation I peut être reliée à l'existence des petits pics larges observés au synchrotron à température ambiante qui peuvent être indexés par le vecteur de modulation  $\vec{q}_1$  dont les valeurs des composantes affinées sont  $\vec{q}_1 = (0,53 \ 0 \ 0,124)$ .

L'image de réseau  $[010]_M$  (fig. 3.24) montre que les variations de contraste associées à cette modulation I sont intenses; elle s'établissent sur des larges zones, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Il est intéressant de remarquer, sur ces images, l'existence de défauts parallèles aux couches. Ils affectent souvent une seule maille (une flèche blanche) ou alors deux mailles adjacentes entraînant alors une périodicité locale  $2 \times c_M = 16,8 \text{ \AA}$ . Ces défauts, ne sont pas détaillés dans ce travail car en cours d'étude, mais ils sont étroitement liés aux mécanismes de la modulation I.

A notre connaissance, ce type de surstructure incommensurable observée selon la direction  $[010]_M$  n'a pas été rapportée dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .

-Modulation II ( $\vec{q}_2$ ) et III ( $\vec{q}_3$ ) :

Le deuxième type de modulation est observé dans le cliché de DE  $[100]_M$  (fig. 3.22(a)) où tous les satellites sont indexés avec un vecteur  $\vec{q}_2 = \beta_2 \vec{b}_M^* + \gamma_2 \vec{c}_M^*$ , avec  $\beta_2 = \frac{2}{3}$  et  $\gamma_2 = \frac{1}{6}$ ; il est nécessaire de considérer également  $\gamma_2 = \frac{5}{6}$  à cause de l'existence de plans de macle

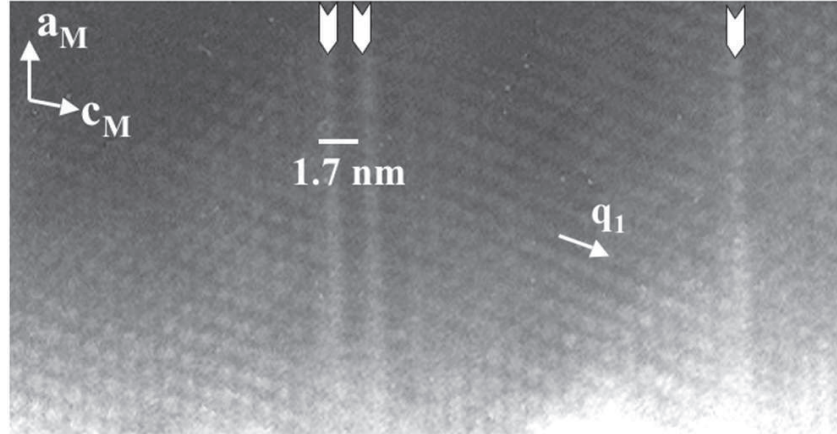


FIGURE 3.24 – Image du réseau d'une zone modulée I. Les défauts sont indiqués par des flèches blanches.

perpendiculaires à  $\vec{c}_M^*$ . Cette structure modulée II est commensurable, mais ici encore, des écarts à la valeur particulière  $\beta_2 = \frac{2}{3}$  sont observés sur quelques cristallites, comme montré sur l'image  $[\bar{1}30]$  (fig. 3.22(d)) enregistrée après une inclinaison de  $60^\circ$  (c'est-à-dire selon la direction qui serait équivalente à la fig. 3.22(a) dans la maille  $R\bar{3}m$ ). Les positions des satellites sont légèrement déplacées induisant une modulation incommensurable avec  $\vec{q}_2' = \beta_2' \vec{b}_M^* + \gamma_2 \vec{c}_M^*$  et  $\beta_2' = \frac{2}{3} - \varepsilon$  et  $\gamma_2 = \frac{1}{6}$ . Les phénomènes de maclage ( $\gamma_2 = \frac{1}{6}$  et  $\frac{5}{6}$ ) conduisent dans ce cas à la formation de lignes de satellites en zig-zag et de la diffusion diffuse suivant  $\vec{c}_M^*$ .

Un autre type de satellites, plus intenses, coexiste avec  $\vec{q}_2'$  dans ce cliché  $[\bar{1}30]_M$ ; il est associé à la modulation notée III avec un vecteur  $\vec{q}_3 = \beta_3 \vec{b}_M^* + \gamma_3 \vec{c}_M^*$  où  $\beta_3 = \frac{2}{3}$  et  $\gamma_3 = \frac{1}{2}$ . Dans ce cliché de DE (fig. 3.22(d)), la coexistence des systèmes  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$  renforce l'effet de zig-zag déjà mentionné.

Il est important de souligner que, contrairement à la modulation  $\vec{q}_1$ , qui s'établit sur des larges zones de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres (fig. 3.24), les modulations II et III n'existent qu'en zones diffuses et à l'échelle de quelques nanomètres, voire quelques dizaines de nanomètres maximum, séparées par des parois de macle généralement non cohérentes. De nombreux systèmes de maclage, résultant de la symétrie  $3\bar{3}m$  et, bien sûr,  $C2/m$ , ont déjà été rapportés dans la littérature, montrant en particulier l'influence de l'anisotropie axiale avec la formation de domaines de type "pancake" à 92K [125].

Une technique efficace pour obtenir une image de ces domaines consiste à associer des



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

images en "champs clairs" (bright field, BF) et en "champs sombres" (dark field, DF). Les premières sont obtenues en sélectionnant la tache centrale (000) avec un diaphragme en y associant éventuellement une (ou plusieurs) réflexion(s) hkl, tandis que les images DF sont obtenues en sélectionnant seulement un (ou plusieurs) faisceau(x) diffracté(s).

Un exemple d'image  $[100]_M$  en champ sombre est présentée sur les figures 3.25(a) et (b), obtenue en sélectionnant seulement quelques satellites faibles et les traînées diffuses selon  $\vec{c}_M^*$  associées à la modulation II (cercle jaune dans le cliché de la fig. 3.25(c)). Sur la figure 3.25(b), les domaines maclés ( $\gamma_2 = 1/6$  et  $5/6$ ) ont quelques nanomètres d'épaisseur et plusieurs dizaines de nanomètres de long (forme "pancake"), séparés par des parois de macles qui sont relativement bien établies. Ces zones sont associées aux réflexions très faibles mais ponctuelles du cliché de DE montré dans la figure 3.25(c). Au contraire, dans une autre partie du même cristal, les phénomènes de macles ne produisent plus qu'un contraste zébré et diffus (fig. 3.25(a)), caractéristique d'effets de contraintes; ce contraste est associé à la diffusion diffuse du cliché montré sur la figure 3.25(c).

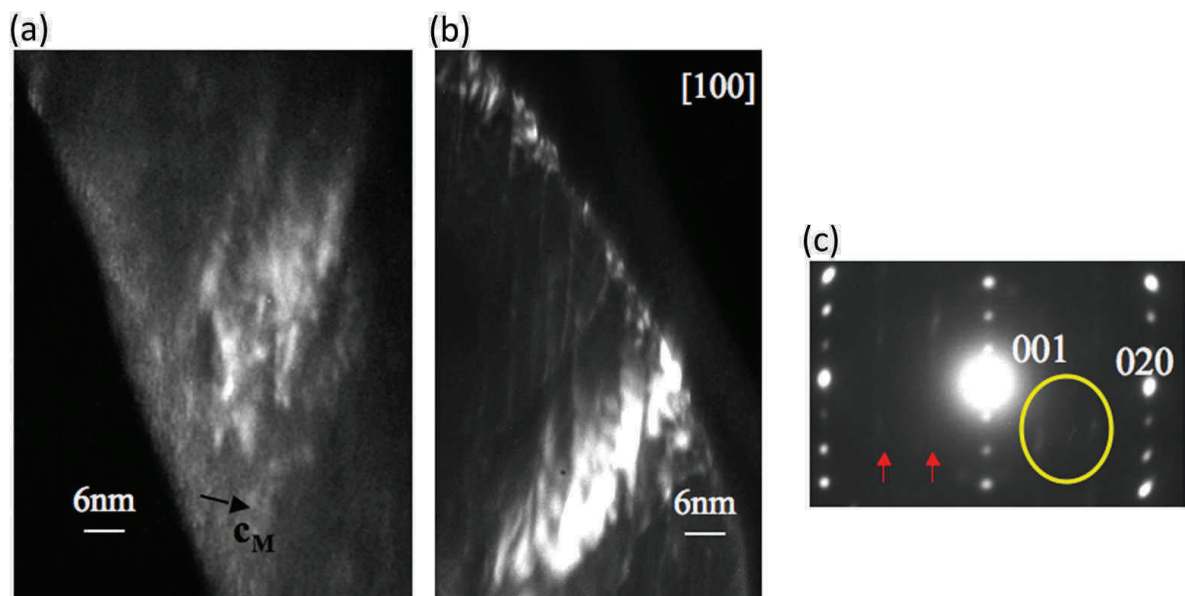


FIGURE 3.25 – Image  $[100]_M$  en champ sombre (DF) associée à la modulation  $\vec{q}_2$

Les images du réseau  $[100]_M$  (et directions équivalentes) en MET montrent que le contraste des zones modulées associées à la modulation III se présente sous la forme de courtes lignes sombres entrecroisées associées à des parois non-cohérentes entre les domaines correspondants. Un exemple est donné sur la figure 3.26 enregistré pour un cliché

de DE  $[1\bar{3}0]_M$  (fig. 3.22) ; les domaines maclés ont une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres et sont orientés parallèlement aux directions  $[042]_M$  et  $[0\bar{4}2]_M$ , en accord avec les réflexions les plus intenses associées à la modulation III. Ces résultats montrent que la mise en ordre des charges est principalement établie sur des courtes distances, avec des petites dimensions sans parois cohérentes, suggérant un état métastable à température ambiante qui est proche de la température de mise en ordre des charges. De plus, la présence simultanée de trois modulations  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$  dans un même cristallite peut être liée à la faible dimension de leur domaine de stabilité.

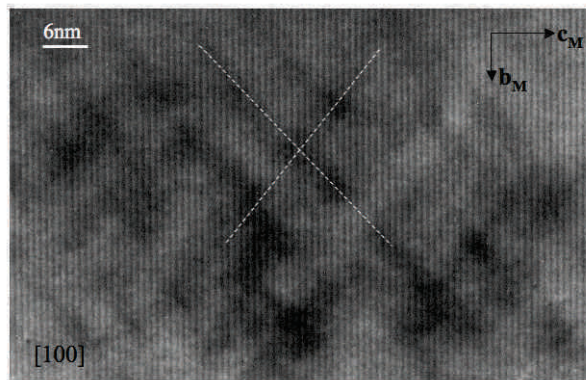


FIGURE 3.26 – Image du réseau  $[100]_M$  associée à la modulation  $\vec{q}_3$

*Les modulations dans le plan des couches : les clichés  $[103]_M$*

Un aperçu complémentaire de la coexistence des différents systèmes de satellites  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$ , et des mécanismes de maclage, précédemment décrits pendant la reconstitution du réseau réciproque lors de la rotation autour de l'axe d'empilement des couches, est donné par le cliché de DE complexe  $[103]_M$  (fig. 3.27), c'est-à-dire dans le plan des couches.

La déformation par rapport à l'arrangement parfait des réflexions de base dans une symétrie rhomboédrique résulte en de très petites variations des distances interréticulaires  $d_{\bar{6}02}$ ,  $d_{33\bar{1}}$  et  $d_{\bar{3}31}$ , alors que les angles entre ces trois vecteurs demeurent très proches de  $60^\circ$ . La déformation est visible dans un agrandissement du cliché (en encart) qui montre que la réflexion  $60\bar{2}$  est dédoublée. Des taches faibles supplémentaires sont également visibles, dans ces trois directions, en formant des "couronnes" autour des positions des taches de la sous-maille. Cet arrangement résulte de la formation de domaines maclés, dus à l'abaissement de la symétrie par rapport à une maille rhomboédrique. Les satellites indiqués



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

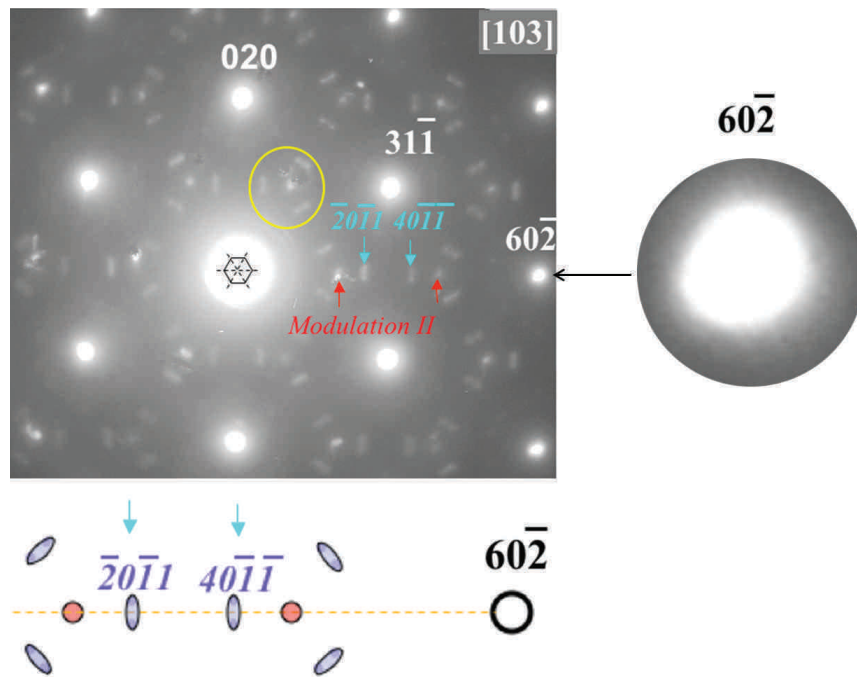


FIGURE 3.27 – Satellites et phénomènes de maclage dans le diagramme  $[103]_M$  (équivalent au  $[001]_R$ ). Les taches indiquées par des flèches bleues sont la signature de la modulation I et celles indiquées par les flèches rouges celles de la modulation II. La réflexion  $60\bar{2}$  est agrandie

par des flèches bleues sont associées à la modulation I et indexés  $20\bar{1}1$  et  $40\bar{1}1$ , comme le montre la représentation schématique agrandie des satellites selon la direction  $[\bar{6}02]^*$ . Il est important de noter que ces satellites sont allongés perpendiculairement à la direction  $[\bar{6}02]^*$  (représentée par la ligne en pointillés), suggérant que ce vecteur de modulation peut représenter une composante selon  $\vec{b}_M^*$ . Dans cet exemple, deux maxima sont formés dans l'élongation de ces réflexions, impliquant un vecteur  $\vec{q}_1 = \alpha_1 \vec{a}_M^* + \beta_1 \vec{b}_M^* + \gamma_1 \vec{c}_M^*$  avec  $\alpha_1 = \frac{4}{7}$ ,  $\beta_1 \cong 0,05$  et  $\gamma_1 = \frac{1}{7}$ . La faible translation de ces satellites selon  $\vec{b}_M^*$  explique pourquoi il est nécessaire d'effectuer une légère inclinaison du cristal pour faire apparaître les satellites de la modulation I, qui est devenue 3D. Cependant, il est important de souligner que ces cas sont très minoritaires, en accord avec les essais d'affinement des données synchrotron dans lesquels l'affinement du paramètre de modulation suivant  $\vec{b}$  n'améliorait pas les facteurs d'accord.

Les modulations  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$  ont été rapportées précédemment dans des études par microscopie électronique à transmission [60, 61, 76, 125–127], où elles sont présentées dans les clichés de DE  $[1\bar{1}0]_R$  et équivalents dans la maille rhomboédrique. Ces références dans

la maille rhomboédrique sont en désaccord avec nos observations qui montrent clairement que les directions à 60° ne sont pas équivalentes. Le possible écart de la composante du vecteur de modulation par rapport à la valeur commensurable  $\beta_2 = \frac{2}{3}$  a été précédemment rapporté par diffraction électronique [61, 76, 125], et des rayons X et des neutrons [64], ainsi que dans le système contenant de l'ytterbium [129]. Il est également rapporté en fonction de la température [60, 61], sous champ magnétique ou électrique [125, 126] ou en fonction de la quantité d'oxygène dans les composés à l'yttrium [76, 118, 127]. Tous les auteurs de ces références attribuent les modulations  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$  à la mise en ordre des charges dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cette étude permet de comprendre les origines de la forme asymétrique des pics (0 0 *l*) dans le diffractogramme synchrotron. En effet, il est apparu que les défauts entraînant de la diffusion diffuse selon  $\vec{c}^*$  sont de deux ordres :

- des défauts d'empilement qui n'affectent pas l'alternance d'une couche [LuO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> avec une couche [Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>, ni la périodicité (l'épaisseur d'une couche [LuO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> et une couche [Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> reste proche de  $\frac{c_R}{3}$ ) mais qui consistent en des nano-macles et des glissements des couches dans le plan (*ab*)
- des phénomènes de désordre associés au mécanisme de mise en ordre des charges

#### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> :

Une étude par DE a également été réalisée sur LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> ; les vecteurs de modulation  $\vec{q}_2$  et  $\vec{q}_3$  sont observés confirmant la mise en ordre des charges Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, alors que la modulation de type I n'est pas observée en accord avec l'étude par diffraction des rayons X (voir partie 3.2.1.1).

## 3.2.2 Evolution de la structure à T > T<sub>amb</sub>

### 3.2.2.1 Diffraction des neutrons

#### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> :

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a été caractérisé par diffraction des neutrons (3T2, λ = 1,2253 Å) à 300K (T < T<sub>CO</sub>) puis à 350K (T > T<sub>CO</sub>), pour s'affranchir des problèmes liés à la mise en ordre des charges (fig. 3.28). Comme la résolution instrumentale ne permet pas de

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

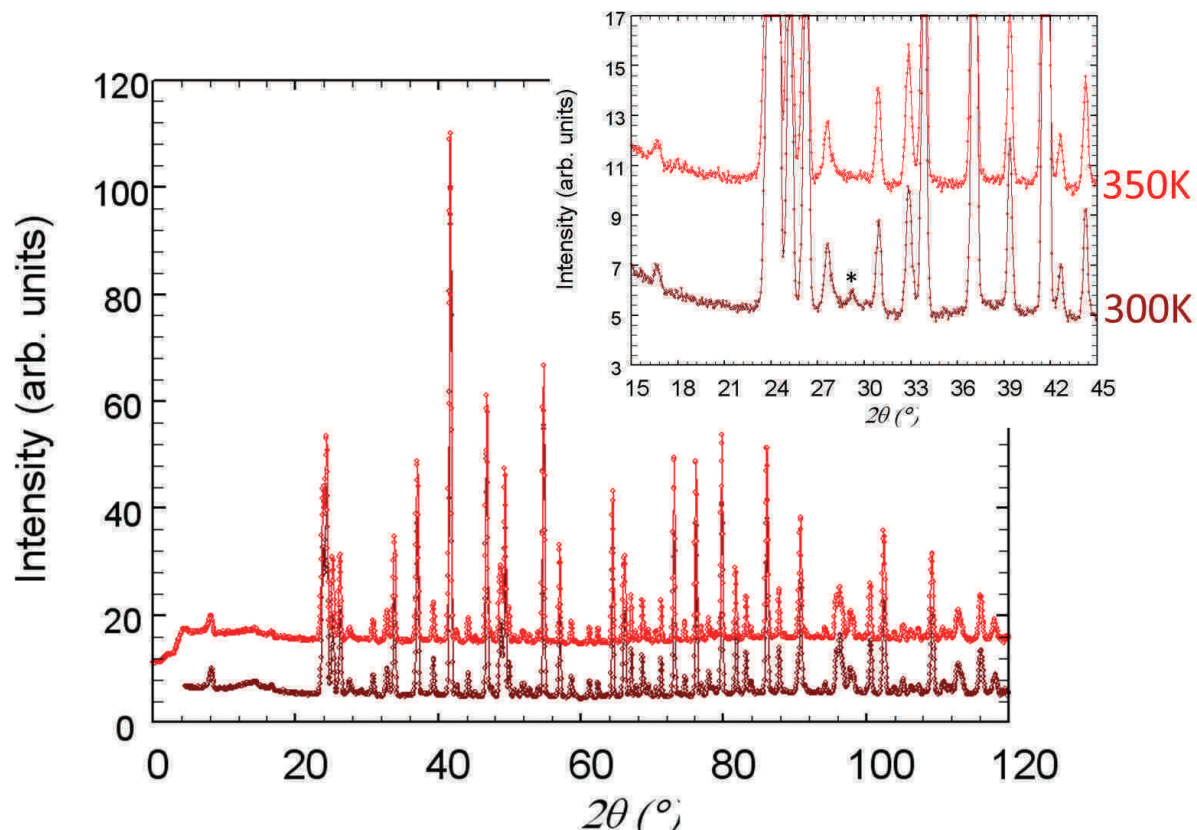


FIGURE 3.28 – Diffractogrammes 3T2 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  à 300K et 350K ; en encart : agrandissement d'un pic non indexé (indiqué par \*) probablement dû à la mise en ordre des charges

détecter la déformation monoclinique, l'affinement de la structure est réalisé dans la maille rhomboédrique. Lorsque la température augmente, le volume de la maille augmente ( $V_R(300\text{K})=258,854(4) \text{ \AA}^3$ ,  $V_R(350\text{K})=259,011(2) \text{ \AA}^3$ ) avec une expansion dans le plan ( $ab$ ) ( $a_R(300\text{K})=3,44118(3) \text{ \AA}$ ,  $a_R(350\text{K})=3,44284(1) \text{ \AA}$ ) et une contraction suivant  $\vec{c}$  ( $c_R(300\text{K})=25,2412(3) \text{ \AA}$ ,  $c_R(350\text{K})=25,23210(2) \text{ \AA}$ ; tab. 3.11). Ce comportement d'expansion thermique négative est souvent observé dans les composés en couches, comme par exemple dans ceux de type delafossite [130].

En accord avec l'augmentation du paramètre  $a$  entre 300K et 350K, les distances dans le plan ( $ab$ ) augmentent (tab. 3.12). Entre 300K et 350K, la valeur du paramètre  $c$  diminue ; la distance entre les plans de Fe étant la même à ces deux températures, il semblerait que cette diminution soit due au rapprochement des plans de Fe et de Lu. La diminution de la distance  $d_{\text{Fe}-\text{O}_1}$  en augmentant la température semble en accord avec cette hypothèse. Cependant les évolutions de ces distances sont dans l'erreur expérimentale. Il faut

	300K	350K
$a_R$ (Å)	3,44118(3)	3,44284(1)
$c_R$ (Å)	25,2412(3)	25,23210(2)
$V_R$ (Å <sup>3</sup> )	258,854(4)	259,011(2)
$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )		
Lu	1,13(3)	1,18(3)
Fe	0,63(2)	0,78(1)
O <sub>1</sub>	1,01(3)	1,03(2)
O <sub>2</sub>	2,10(4)	1,95(4)

Tableau 3.11 – Paramètres structuraux dans la maille  $R\bar{3}m$  de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  à 300K et 350K d’après les données de diffraction des neutrons (3T2,  $\lambda=1,2251\text{Å}$ )

être d’autant plus prudent que les affinements sont réalisés dans la maille  $R\bar{3}m$  et non dans la maille  $C2/m$ .

		300K	350K
$d_{Lu-Lu}$	×6	3,44110(1)	3,442837(8)
$d_{(Fe-Fe)_{intrap}}$	×6	3,44110(1)	3,442837(8)
$d_{(Fe-Fe)_{interp}}$	×3	3,158(1)	3,1582(8)
$d_{Lu-Fe}$	×6	3,5813(8)	3,5806(6)
$d_{Lu-O_1}$	×6	2,2369(7)	2,2376(5)
$d_{(Fe-O_2)_{basal}}$	×3	2,0036(3)	2,0037(2)
$d_{(Fe-O_2)_{apical}}$	×1	2,195(2)	2,202(2)
$d_{Fe-O_1}$	×1	1,952(2)	1,951(1)
$\widehat{FeO_1Lu}$	×3	117,36(7)	117,34(5)
$\widehat{FeO_2Fe}_{intrap}$	×3	118,35(1)	118,439(8)
$\widehat{FeO_2Fe}_{interp}$	×3	97,45(7)	97,23(5)

Tableau 3.12 – Quelques distances (en Å) et angles interatomiques (°) choisis et leurs multiplicités obtenus d’après les affinements neutrons (3T2) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  à 300K et 350K dans la maille  $R\bar{3}m$

Le facteur d’agitation thermique de Lu est plus élevé à 350K qu’à 300K (tab. 3.11) et comme à 300K, l’affinement des facteurs d’agitation thermiques anisotropes améliore les facteurs d’accord et le déplacement de Lu est toujours fortement anisotrope suivant  $\vec{c}$ . Cet effet est donc indépendant de la mise en ordre des charges. De plus, les facteurs d’agitation thermique isotropes de Lu, Fe et O<sub>1</sub> augmentent avec la température comme attendu alors que celui de O<sub>2</sub> diminue, ce qui peut être le signe que dans le terme d’agitation thermique de O<sub>2</sub> que nous avons affiné à 300K, nous corrigeons en fait un autre phénomène.

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

	300K	350K
$a_R$ (Å)	3,44255(3)	3,44444(2)
$c_R$ (Å)	25,2601(3)	25,2529(2)
$V_R$ (Å <sup>3</sup> )	259,253(4)	259,455(3)
$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )		
Lu	1,12(3)	1,16(3)
Fe	0,66(2)	0,68(2)
O <sub>1</sub>	0,97(3)	1,06(3)
O <sub>2</sub>	2,09(4)	1,97(3)

Tableau 3.13 – Paramètres structuraux dans la maille  $R\bar{3}m$  de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à 300K et 350K d’après les données de diffraction des neutrons (3T2,  $\lambda=1,2251\text{Å}$ )

De plus, le pic non indexé observé à 300K (voir partie 3.2.1.1) disparaît entre 300K et 350K (fig. 3.28) ce qui pourrait indiquer un lien avec le phénomène de mise en ordre des charges. L’étude de ce pic sera présentée plus en détail dans la partie suivante à partir des données de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  obtenues sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda=2,428\text{Å}$ ) dont la résolution instrumentale est meilleure que celle de 3T2 dans le domaine angulaire souhaité.

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ :

$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  a été étudié par diffraction des neutrons (3T2,  $\lambda = 1,2253 \text{Å}$ ) à 300K et 350K (tab. 3.13). De même qu’à température ambiante, les paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ( $a_R=3,44444(2)$ ,  $c_R=25,2529(2)$  et  $V_R=259,455(3)$ ) sont légèrement plus grands que ceux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  ( $a_R=3,44284(1)$ ,  $c_R=25,23210(2)$  et  $V_R=259,011(2)$ ) à 350K.

Par ailleurs comme pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , le volume de la maille augmente avec la température avec une expansion dans le plan ( $ab$ ) et une contraction suivant  $\vec{c}$ . Les évolutions des distances sont proches de celles observées pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  : la distance entre les plans de Fe est la même ce qui semble indiquer une diminution de la distance entre le plan de Fe et le plan de Lu. Cependant les évolutions des distances sont dans l’erreur (tab 3.14). La diminution de  $B_{iso}$  de O<sub>2</sub> et la disparition du pic entre 300K et 350K sont également observées.

Une étude a été réalisée par diffraction des neutrons sur G4.1 ( $\lambda = 2,428 \text{Å}$ ) dans un four de 298K à 348K puis en refroidissant à 297K. La variation des paramètres de maille extraite des affinements des diffractogrammes aux différentes températures dans la maille

		300K	350K
$d_{\text{Lu-Lu}}$	$\times 6$	3,44245(2)	3,44432(1)
$d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{intrap}}}$	$\times 6$	3,44245(2)	3,44432(1)
$d_{(\text{Fe-Fe})_{\text{interp}}}$	$\times 3$	3,158(1)	3,161(1)
$d_{\text{Lu-Fe}}$	$\times 6$	3,5846(8)	3,5825(8)
$d_{\text{Lu-O}_1}$	$\times 6$	2,2377(6)	2,2384(6)
$d_{(\text{Fe-O}_2)_{\text{basal}}}$	$\times 3$	2,0043(3)	2,0051(2)
$d_{(\text{Fe-O}_2)_{\text{apical}}}$	$\times 1$	2,195(2)	2,201(2)
$d_{\text{Fe-O}_1}$	$\times 1$	1,955(2)	1,952(2)
$\widehat{\text{FeO}_1\text{Lu}}$	$\times 3$	117,35(6)	117,33(6)
$\widehat{\text{FeO}_2\text{Fe}}_{\text{intrap}}$	$\times 3$	118,36(1)	118,39(9)
$\widehat{\text{FeO}_2\text{Fe}}_{\text{interp}}$	$\times 3$	97,41(7)	97,36(7)

Tableau 3.14 – Quelques distances (en Å) et angles interatomiques ( $^\circ$ ) choisis et leurs multiplicités obtenus d’après les affinements neutrons (3T2) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à 300K et 350K dans la maille  $R\bar{3}m$

rhomboédrique (fig. 3.29) est présentée sous la forme d’une variation relative :

$$\frac{a - a_{298K}}{a_{298K}} \times 100 \quad (3.1)$$

On observe une rupture dans l’évolution des paramètres cristallins vers 315K qui peut donc être attribuée à l’ordre des charges ; avec l’augmentation de la température, le volume et le paramètre  $a$  augmentent, alors que le paramètre  $c$  diminue, en accord avec les résultats précédents. Il est difficile de pousser plus loin l’analyse car nous ne disposons pas de suffisamment de diffractogrammes à différentes températures.

La figure 3.30 présente un agrandissement de la partie de faible intensité des diffractogrammes à 298K, à 347K et à 297K. Plusieurs pics (indiqués par \*) sont observés à 298K, leurs intensités ont diminué à 348K, mais pas complètement disparu puis leurs intensités ré-augmentent en diminuant la température. Le pic situé à  $2\theta=59,94^\circ$  (entouré sur la figure 3.30(a)) correspond à celui observé sur les diagrammes 3T2 (indiqué par \* sur l’agrandissement dans la figure 3.28). Ces pics peuvent être indexés par les vecteurs de propagation  $\vec{q}_2$  ou  $\vec{q}_3$ , il semble cependant que le vecteur  $\vec{q}_2$  indexe un pic qui n’est pas indexé par  $\vec{q}_3$  (indiqué par une \* dans la figure 3.28(c)). Ces pics sont donc liés à la mise en ordre des charges. Le bruit de fond particulier entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$  sera discuté dans

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

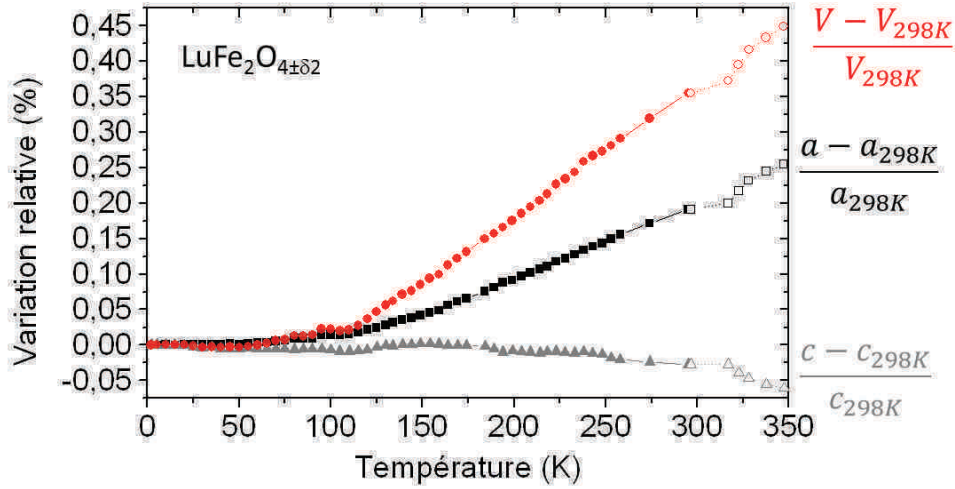


FIGURE 3.29 – Evolution des paramètres de maille dans le maille  $R\bar{3}m$  de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$  en fonction de la température (données G4.1,  $\lambda=2428\text{\AA}$ ) ; les symboles pleins correspondent à la mesure réalisée dans le cryostat et les symboles vides à celle réalisée dans le four

la partie 3.4.3.

#### $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

Un pic (indiqué par une flèche dans la figure 3.30(a)) n'est indexé ni par  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ni par les vecteurs de modulation  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_2$  et  $\vec{q}_3$ . Ce pic peut être indexé comme le pic de plus grande intensité de la phase magnétique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Même s'il est mieux résolu sur les diagrammes G4.1 en raison de la plus grande longueur d'onde, il est également observé sur les diagrammes 3T2 des échantillons  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$ . Des affinements des diagrammes 3T2 à 350K (le bruit de fond étant plus faible dans le domaine angulaire où est situé le pic de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qu'à 300K) des deux échantillons ont été réalisés en incluant cette phase ; les pourcentages massiques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont pu être estimés à 0,12(3)% dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$  et 0,17(2)% dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_2}$ . L'origine magnétique de ce pic expliquerait pourquoi il n'est pas observé sur les diagrammes synchrotron. Des traces de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont donc observées dans les deux échantillons malgré les précautions prises pour obtenir un échantillon pur et homogène.

#### 3.2.2.2 Diffraction électronique

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta_1}$ :



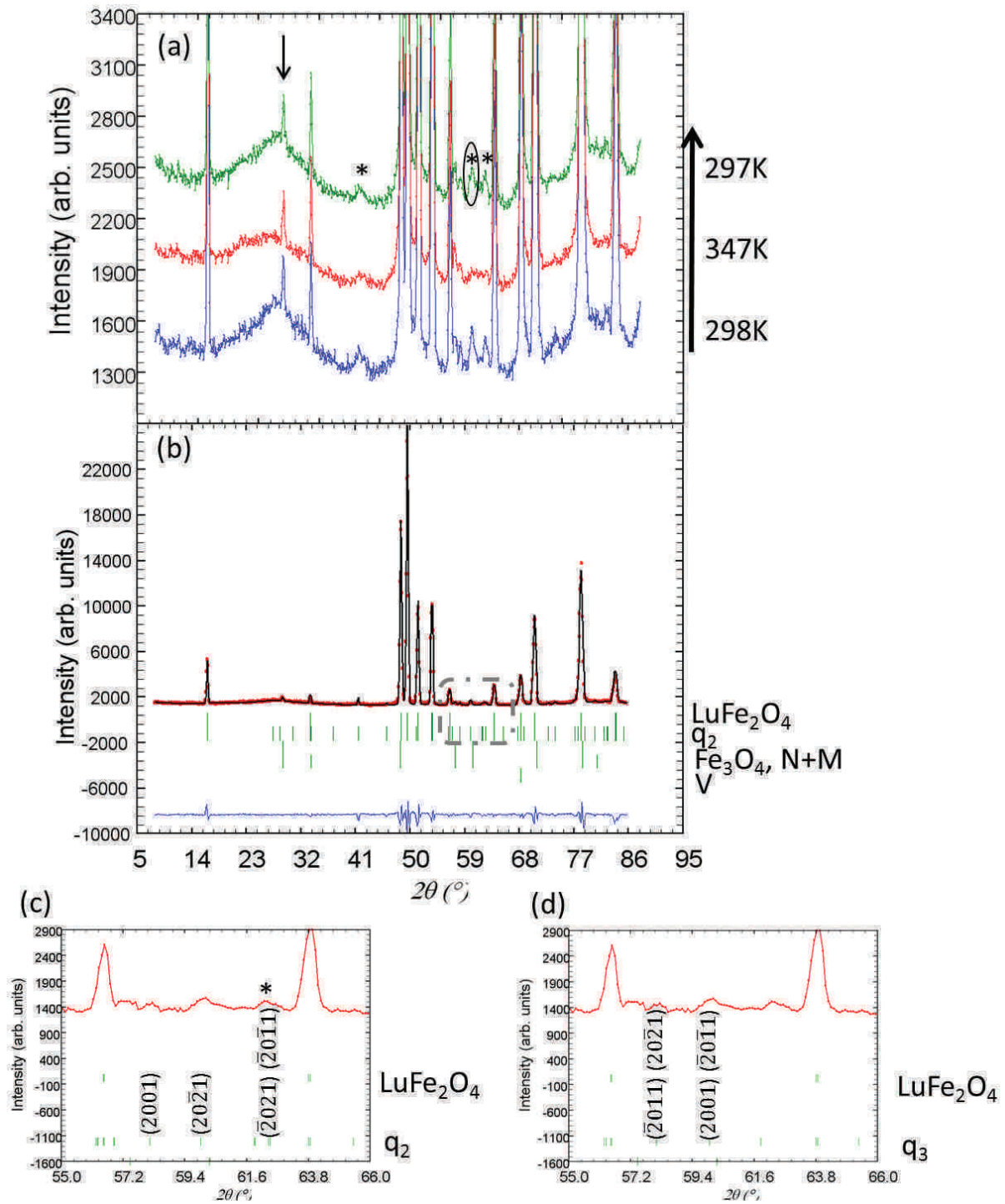


FIGURE 3.30 – (a) Agrandissement sur les diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  enregistrés à 298K, 347K et 297K, avec les pics liés à la mise en ordre des charges indiqués par \* et le pic magnétique principal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  indiqué par  $\downarrow$ ; (b) Indexation des pics liés à la mise en ordre des charges avec le vecteur de modulation  $\vec{q}_2$ ; N : nucléaire, M : Magnétique, V : porte-échantillon; (c) agrandissement des pics indexés par  $\vec{q}_2$  avec indiqué par \* le pic qui est mieux indexé par  $\vec{q}_2$  que par  $\vec{q}_3$ ; (d) agrandissement des pics indexés par  $\vec{q}_3$

### 3.2 Etude de la structure cristallographique

Deux axes de zone ont été choisis pour effectuer l'étude par diffraction électronique en fonction de la température :  $[010]_M$  et  $[100]_M$  (et équivalents en  $R\bar{3}m$ ) caractérisés par  $\vec{q}_1$  et  $\vec{q}_2$  respectivement. Les cristallites sont chauffés à 340K (*i.e.*  $> T_{CO}$ ), refroidis à  $T_{amb}$  et à nouveau chauffés progressivement jusqu'à 770K et finalement refroidis à  $T_{amb}$ . Les clichés de DE correspondants sont présentés fig. 3.31.

-zone  $[100]_M$  : modulation  $\vec{q}_2$  (fig. 3.31(b))

Lorsque les cristallites sont chauffés *in situ* à 340K (fig. 3.31(b)-2), les satellites et les lignes diffuses en  $0\frac{2}{3}\frac{1}{6}$  (fig. 3.31(b)-1) disparaissent ; cette valeur est en accord avec la température de mise en ordre des charges  $T_{CO}$ . Le prolongement du chauffage jusqu'à 770K n'induit pas de nouveau changement. Après refroidissement à  $T_{amb}$ , des lignes de diffusion diffuse réapparaissent aux positions initiales selon  $[010]_M^*$  mais plus diffuses selon  $[001]_M^*$  (fig. 3.31(b)-3). Cette observation montre que la transition est lente et complexe, et dépend de l'histoire thermique du matériau. De plus, la modification des taches vers  $T_{CO}$  confirme le lien entre cette modulation II et la mise en ordre des charges. La température exacte de disparition des satellites n'a pas pu être déterminée avec précision par cette technique compte-tenu des pas en température trop grands. De plus, les mesures de résistivité en fonction de la température ont montré un faible hystérésis thermique, la valeur de  $T_{CO}$  n'est pas exactement la même en mesurant en chauffant ou en refroidissant.

Ces résultats sont en accord avec un phénomène de mise en ordre des charges, où la transition est réversible, mais la mise en ordre des charges est complexe et reliée à l'histoire de l'échantillon. En effet, plusieurs vecteurs de modulation associés à la mise en ordre des charges sont observés ( $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$ ). En plus de ces vecteurs dus à une mise en ordre des charges établie sur des distances de l'ordre du nanomètre, de la diffusion diffuse est observée indiquant de l'ordre à plus courte distance. Par ailleurs, l'intensité de ces lignes diffuses, donc l'ordre à courte distance, varie avec l'histoire thermique de l'échantillon.

-zone  $[010]_M$  : modulation  $\vec{q}_1$  (fig. 3.31(a))

A température ambiante, le cristallite pris en exemple présente des satellites correspondants à  $\vec{q}_1 = 0,53\vec{a}_M^* + 0,12\vec{c}_M^*$  avec de faibles lignes diffuses le long de  $[20\bar{3}]_M^*$  (fig. 3.31(a)-1). En chauffant *in situ*, les réflexions satellites dans la zone  $[010]_M$  ne disparaissent

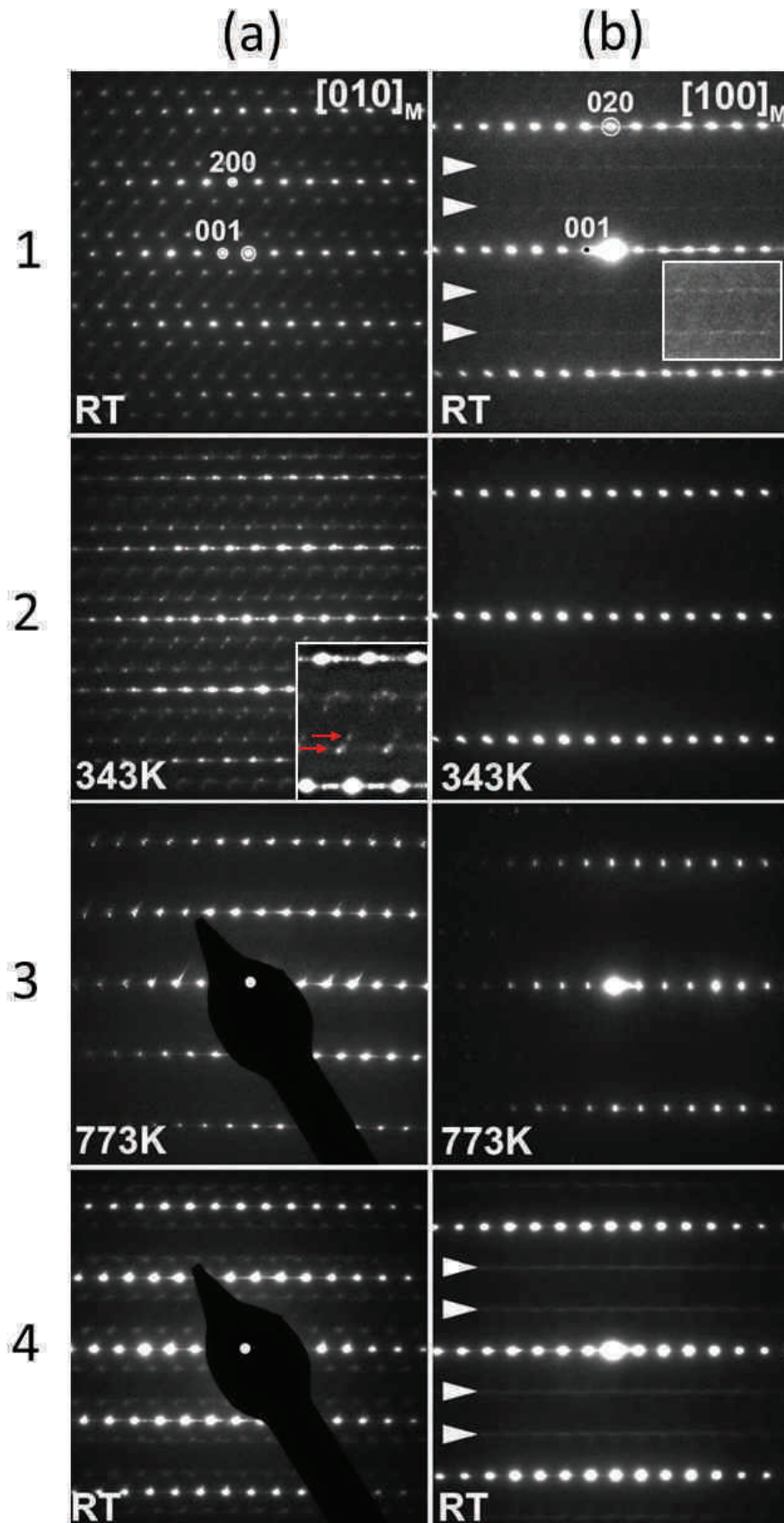


FIGURE 3.31 – Diagrammes de DE de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à  $T_{amb}$  (1), 400K (2), 770K (3) et après refroidissement à  $T_{amb}$  (4) suivant (a)  $[010]_M$  (b)  $[100]_M$

## 3.2 Etude de la structure cristallographique

pas mais leurs positions changent progressivement (fig. 3.31(a)-2). A 340K (température de disparition des modulations II et III), deux types de satellites sont observés, correspondant aux vecteurs de modulation  $0,57\vec{a}_M^* + 0,12\vec{c}_M^*$  et  $0,75\vec{a}_M^* + 0,10\vec{c}_M^*$ . De plus, comme montré dans l'agrandissement, les lignes diffuses le long de  $[20\bar{3}]_M^*$  deviennent plus intenses, signature d'une augmentation du désordre dans cette direction. Parallèlement, des lignes de diffusion diffuse sont également visibles le long de  $\vec{c}_M^*$ , qui peuvent être corrélées à la formation de défauts planaires associés à ces variations locales des vecteurs de modulation. Ces réflexions de surstructure disparaissent à 770K en conservant le réseau des réflexions de base (fig. 3.31(a)-3). Après refroidissement à température ambiante, un seul système de satellites réapparaît, très proche de celui observé au début de l'expérience mais sans les lignes diffuses (fig. 3.31(4)) et de faible intensité.

Ces résultats confirment que la modulation I n'est pas due à la mise en ordre des charges puisqu'elle est toujours présente au-dessus de  $T_{CO}(=320\text{K})$ . De plus, les lignes diffuses ainsi que les taches de surstructure associées à cette modulation sont modifiées par l'histoire thermique de l'échantillon, comme c'était déjà le cas pour les modulations associées à la mise en ordre des charges.

### 3.2.3 Evolution de la structure à $T < T_{amb}$

#### 3.2.3.1 Diffraction des rayons X et des neutrons

##### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> :

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a été étudié par diffraction des neutrons à 10K (3T2,  $\lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ), aucune transition structurale n'a été mise en évidence et l'affinement a été réalisé dans la maille  $R\bar{3}m$  (tab. 3.15). De la basse température à 300K, le paramètre  $a_R$  et le volume augmentent alors que le paramètre  $c_R$  diminue ; la tendance observée entre 300K et 350K est donc confirmée. Comme à température ambiante, les facteurs d'agitation thermique isotropes de Lu et de O<sub>2</sub> sont importants, et la diminution inhabituelle de l'agitation thermique isotrope de O<sub>1</sub> en augmentant la température est observée entre 10K et 300K (tab. 3.15).

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a ensuite été étudié par diffraction des rayons X sur la ligne CRISTAL ( $\lambda$

	10K	300K	350K
$a_R$ (Å)	3,43377(3)	3,44118(3)	3,44284(1)
$c_R$ (Å)	25,2513(3)	25,2412(3)	25,23210(2)
$V_R$ (Å <sup>3</sup> )	257,844(5)	258,854(4)	259,011(2)
$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )			
Lu	0,89(4)	1,13(3)	1,18(3)
Fe	0,31(2)	0,63(2)	0,78(1)
O <sub>1</sub>	0,83(4)	1,01(3)	1,03(2)
O <sub>2</sub>	2,28(6)	2,10(4)	1,95(4)

Tableau 3.15 – Paramètres structuraux dans la maille  $R\bar{3}m$  de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  à 10K, 300K et 350K d'après les données de diffraction des neutrons (3T2,  $\lambda=1,2251\text{Å}$ )

$= 0,62062 \text{ Å}$ ) à 10K. Expérimentalement il n'était pas possible à cette température de faire tourner le capillaire sur lui-même, les intensités du diffractogramme obtenu ne suivent pas une statistique de poudre. Elles ne sont donc pas utilisables pour un affinement, mais les positions des pics de Bragg permettent tout de même d'obtenir les paramètres de maille. La déformation monoclinique observée à température ambiante est également observée à basse température, les paramètres de maille affinés dans la maille monoclinique sont donnés dans le tableau 3.16. Les paramètres de maille à température ambiante, sont ceux obtenus par un affinement Rietveld ; lorsque l'on affine les paramètres de maille en profil de Le Bail, les éclatements de raies ne sont plus pris en compte, probablement en raison de la faible déformation monoclinique et des profils de raies difficiles à modéliser. Les évolutions des paramètres observées à partir des affinements des diagrammes neutron dans la maille rhomboédrique sont confirmées : en augmentant la température, les paramètres  $a_M$ ,  $b_M$  et le volume augmentent alors que le paramètre  $c_M$  diminue.

T	10K	300K
$a$ (Å)	5,95130(3)	5,95532(5)
$b$ (Å)	3,42610(2)	3,43656(3)
$c$ (Å)	8,65375(5)	8,64175(4)
$\beta$ (°)	103,3190(8)	103,2493(9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	171,702(2)	172,153(2)
$\chi^2$	5,18	2

Tableau 3.16 – Paramètres structuraux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à 10K d'après l'affinement de LeBail ("profile matching") et à 300K depuis l'affinement Rietveld des données synchrotron dans la maille  $C2/m$



### 3.2 Etude de la structure cristallographique

A basse température, la déformation du réseau triangulaire (fig. 3.16) s'est amplifiée (tab. 3.16). En effet à 300K, le rapport des paramètres de maille obtenu à partir de l'affinement des données synchrotron est  $a_M/b_M = 1,73293(3)$  et à 10K, le rapport est  $a_M/b_M = 1,73705(2)$ , alors que lorsqu'il n'y a pas de déformation, le rapport  $a_M/b_M$  est égal à  $\sqrt{3} = 1,73205$ . Les triangles ne sont plus équilatéraux mais isocèles avec dans un triangle deux distances  $d_{Fe-Fe}=3,4335\text{Å}$  plus grandes que la troisième  $d_{Fe-Fe}=3,4261\text{Å}$  (fig. 3.32). Cette déformation du réseau triangulaire de Fe peut modifier les interactions magnétiques. Cependant des signes importants de frustration géométrique sont observés dans les mesures physiques (voir partie 3.1.1).

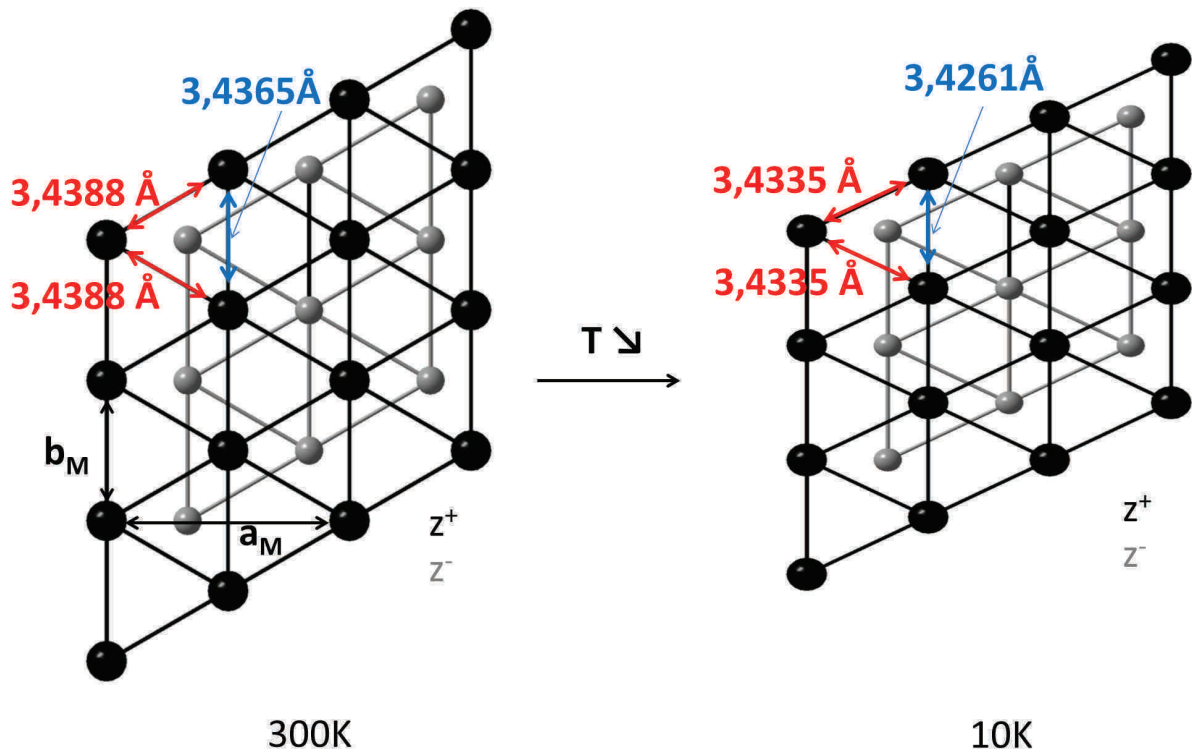


FIGURE 3.32 – Schéma présentant la déformation du réseau triangulaire de Fe à 10K à partir des affinements des diagrammes synchrotron

De plus, l'angle  $\beta_M$  a augmenté ( $\beta_M=103,3190(8)^\circ$  à 10K et  $\beta_M=103,2493(9)^\circ$  à 300K, tab. 3.16) ce qui indique un très léger glissement des plans les uns par rapport aux autres ce qui pourrait également différencier les distances Fe-Fe premiers voisins et donc lever la frustration géométrique de ce type de réseau. Cependant, comme il n'est pas possible de faire d'affinement Rietveld avec ces données et donc d'obtenir les distances entre les atomes, il n'est pas possible de confirmer cette hypothèse.

Une étude en température par diffraction des neutrons a été réalisée sur le diffractomètre G4.1 (fig. 3.33). Les affinements ont été réalisés dans la maille rhomboédrique en raison du faible domaine angulaire et de la résolution, qui ne permettent pas de voir la déformation monoclinique. Les paramètres de maille n'évoluent pas entre 2K et 50K puis le volume et le paramètre  $a_R$  augmentent de façon régulière alors que le paramètre  $c_R$  est quasiment constant dans tout l'intervalle de température, en accord avec les évolutions de paramètres observés sur 3T2.

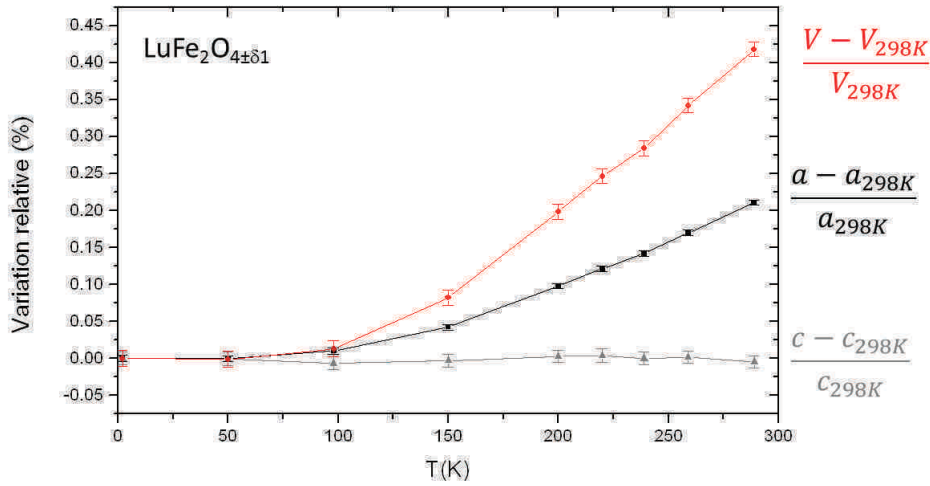


FIGURE 3.33 – Evolution des paramètres de maille  $R\bar{3}m$  de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  en fonction de la température (données G4.1)

### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ :

$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  a été étudié par diffraction des neutrons à 10K sur 3T2 ( $\lambda = 1,2253 \text{ \AA}$ ). Comme dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ ,  $V_R$  et  $a_R$  augmentent et  $c_R$  diminue en augmentant la température (tab. 3.15). L'évolution de la structure avec la température a été étudiée sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda = 2,428 \text{ \AA}$ ) entre 2K et 288K dans le cryostat (fig. 3.29 dans la partie 3.2.2.1). Comme dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ , les paramètres de maille sont constants à basse température (entre 2K et 50K), puis au dessus de  $T_F = 120\text{K}$ , le volume ainsi que le paramètre  $a$  augmentent. Cette valeur de  $T_F$  est légèrement inférieure à la valeur déterminée par des mesures thermomagnétiques qui est de  $T_F=125\text{K}$ . Comme dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ , le paramètre  $c$  est quasiment constant entre 2K et 300K.



### 3.2.4 Discussion

L'étude par diffraction des rayons X au synchrotron a permis de mettre en évidence une très légère déformation monoclinique dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . Même si cette déformation est difficile à détecter métriquement par diffraction électronique, elle a été confirmée par la présence de satellites (modulation I) qui ne respectent pas la symétrie du mode de réseau R dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ . Cependant bien que cette déformation soit observée par diffraction au synchrotron dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ , la modulation I n'est pas observée alors que les modulations II et III associées à la mise en ordre des charges sont observées dans les deux composés. Même si cette déformation est probablement stabilisée par la modulation I, elle semble donc plutôt être due à la mise en ordre des charges, en accord avec Vitucci et *coll.* qui associent cette déformation monoclinique à la mise en ordre des charges, à partir d'une mesure en infrarouge [131].

Lorsque la température diminue, le volume de la maille diminue, avec une contraction dans le plan ( $ab$ ) et une augmentation du paramètre  $c$ . A basse température, la structure s'éloigne de la maille rhomboédrique avec une déformation du réseau triangulaire, accentuée par rapport à la température ambiante, accompagnée d'un léger glissement des plans les uns par rapport aux autres. Par ailleurs, du désordre au niveau de Lu a été observé par diffraction des neutrons et au synchrotron, qui a déjà été mentionné par d'autres auteurs [132, 133]. Par contre la mise en ordre des charges n'a pas été prise en compte dans nos calculs même si elle peut être reliée à un paramètre de déplacement atomique élevé de  $\text{O}_2$ . Les évolutions des distances sont donc difficilement discutables même si on observe que la diminution du paramètre  $c$  en augmentant la température semble due au rapprochement des plans de Fe et de Lu alors que la distance entre les plans de Fe ne semble pas évoluer.

En ce qui concerne l'ordre des charges dans nos échantillons de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , l'étude par spectroscopie Mössbauer a confirmé l'existence de deux degrés d'oxydation du Fe ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans un ratio 1 :1 et donc l'absence de  $\text{Fe}^{2,5+}$ .

Aucune anomalie au niveau de la position des Fe n'a été observée par diffraction, mais un certain désordre se traduit au niveau des bicouches de Fe par un facteur d'agitation

thermique élevé de l'oxygène situé dans les bicouches, qui diminue au dessus de  $T_{CO}$ . L'étude par diffraction électronique montre la présence de plusieurs vecteurs de modulation ( $q_2, q'_2$  et  $q_3$ ), qui sont compatibles avec les vecteurs de propagation proposés dans la littérature comme étant liés à la mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  [59, 62, 63]. La possible existence d'ordre de charge 2D, liée au CO, qui persisterait jusqu'à 530K [60] n'est pas mise en évidence dans nos échantillons en raison de phénomènes complexes liés à la modulation I, phénomènes qui sont observés jusqu'à 770K et qui évoluent avec la température [128].

A notre connaissance, le vecteur de propagation associé à la modulation I,  $\vec{q}_1 \cong \frac{4}{7}\vec{a}_M^* + \frac{1}{7}\vec{c}_M^*$ , n'a pas encore été rapporté dans la littérature. D'après des essais de modulation des occupations et des positions des différents atomes à partir des données synchrotron, il semblerait que la modulation I soit associée à une modulation de la position de Lu, et non à la mise en ordre des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Un désordre au niveau de Lu, également observé par diffraction des neutrons au niveau des facteurs d'agitations de Lu, a déjà été mentionné par d'autres auteurs [132, 133]. La présente étude montre que le phénomène à l'origine de la modulation I est réversible et qu'il semble disparaître / apparaître progressivement en augmentant / diminuant la température. Ceci indique que cette modulation est bien intrinsèque à l'échantillon et n'est pas due à une modification de l'échantillon au cours du chauffage. De plus l'état du matériau à une température donnée varie légèrement avec l'histoire de l'échantillon, d'abord au travers des composantes des vecteurs de modulation ( $\alpha_1$  et  $\gamma_1$ ) et ensuite par les lignes diffuses qui apparaissent suivant  $[20\bar{3}]_M^*$  et  $\vec{c}_M^*$ . Une étude en MET, actuellement en cours, montre que deux mécanismes structuraux sont principalement responsables de défauts d'empilement suivant une direction perpendiculaire à l'axe d'empilement [128]. Le premier type est la formation de défauts nano-maclés, qui apparaissent souvent sur une ou deux mailles tandis que le second type (comme le double défaut observé fig. 3.24), est généré par des mécanismes de glissement entre deux bicouches de Fe par rapport aux couches de Lu. L'oxygène étant mobile à haute température, ce deuxième mécanisme est susceptible d'évoluer avec la température.

### 3.3 Recuits de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué un recuit de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  à 470K sous vide ( $5.10^{-5}$  bars) pendant 6h. Dans les clichés de DE  $[010]_M$  et zones équivalentes, aucune trace de la modulation I n'a été détectée, supportant ainsi cette hypothèse. De plus les zones  $[100]_M$  et équivalentes présentent toujours des lignes diffuses et des taches de faible intensité dues aux modulations II et III ce qui est en accord avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  resté proche de 1. Une possible non-stœchiométrie en oxygène dans ce composé a déjà été proposée [134] et peut être reliée au désordre observé dans les couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  par Nespolo et *coll.* [132, 133, 135]. Une analyse de la distribution de charges sur des échantillons substitués de ce système  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  suggère que la répulsion entre les ions  $\text{Lu}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  due à la symétrie particulière des polyèdres  $\text{FeO}_5$  serait à l'origine du désordre de la position de la terre rare et mais également d'une sous-stœchiométrie en oxygène comme dans  $\text{YbFeMnO}_4$  [135]. La modulation I, stabilisée dans des domaines plus larges que ceux correspondant aux modulations II et III dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , est supposée agir également sur la symétrie de la maille à une température supérieure à  $T_{CO}$ .

Deux composés aux propriétés physiques très proches ne présentent logiquement que très peu de différences au niveau structural. En effet, dans les deux cas, une déformation monoclinique et une forte anisotropie au niveau de Lu sont observées. Les paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{2\pm\delta_2}$  sont cependant légèrement plus petits que ceux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , ce qui est cohérent avec un composé légèrement moins stœchiométrique en oxygène [77]. La modulation I n'étant pas observée dans cet échantillon, ceci semble confirmer le lien entre une légère surœchiométrie en oxygène et cette modulation.

### 3.3 Recuits de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

Des études précédentes ont montré qu'il était possible de synthétiser des échantillons  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  non-stœchiométriques [77] et que des recuits permettaient d'obtenir une phase plus oxydée  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [136–138]. Nous avons donc réalisé des recuits de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à différentes températures et sous différentes atmosphères pour varier la stœchiométrie en oxygène. Dans la discussion précédente, des recuits ont permis de proposer que la modulation I présente dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  semble liée à une non-stœchiométrie en oxygène.

Dans cette partie, en combinant des analyses par diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et spectroscopie Mössbauer, nous allons confirmer que des recuits de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  permettaient d'obtenir la phase  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . De plus au cours de la transformation de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,5}$ , nous obtenons un stade intermédiaire reproductible en environ  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,25}$  avec un diagramme rayons X dérivé de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  plus des pics d'intensité importante.

### 3.3.1 Conditions expérimentales des recuits

Des recuits ont été réalisés, dans un premier temps, sur des morceaux de pastilles d'environ 50mg, dans un four tubulaire, sous flux pour essayer de déterminer approximativement les températures et les atmosphères permettant de modifier la stœchiométrie en oxygène. La rampe utilisée correspond à une montée en température à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , suivie d'un palier à une température  $T$  pendant un temps  $t$  puis d'une descente en température à la température ambiante à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (fig. 3.34).

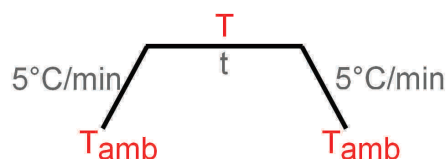


FIGURE 3.34 – Programme du traitement thermique utilisé lors des recuits de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

Ces recuits ont tous été faits à partir d'un seul échantillon et certains ont été réalisés par recuits successifs d'une même poudre (par exemple les recuits 2 : 2-1, 2-2 et 2-3, tab. 3.17). Les produits recuits ont été caractérisés par diffraction des rayons X, les résultats sont présentés dans le tableau 3.17.

Les recuits 1 à 6 ont été réalisés sous argon, dont certains (4 à 5-3) sous argon dit "purifié" : l'argon passe dans un four à  $500^\circ\text{C}$  à travers un dessicant avant de pénétrer dans le four de travail. Cependant aucune différence n'a été observée lorsque l'argon passait dans ce dessicant.

A  $150^\circ\text{C}$ , on observe sur les diagrammes rayons X, l'apparition de pics notés \* qui vont être appelés "type A" en plus de ceux du composé de départ  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (fig. 3.35). Au dessus de  $300^\circ\text{C}$ , la disparition des pics de "type A" et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  s'accompagne de l'apparition

### 3.3 Recuits de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

	Atmosphère	T (°C)	t (h)	$\text{LuFe}_2\text{O}_4$	"type A"	$\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Autres
1	Ar	150	6	×	×		
2-1	Ar	200	16	×	×		
2-2	Ar	500	12	×	×	×	
2-3	Ar	500	24	×		×	
3	Ar	250	6	×	×		
4	Ar purifié	300	6	×	×		
5-1	Ar purifié	350	6	×	×	×	
5-2	Ar purifié	400	6	×	×	×	
5-3	Ar purifié	500	12	×	×	×	
5-4	Ar	500	12	×	×	×	
5-5	Ar	500	12	$\sigma$		×	
6	Ar purifié	400	6	×	×	×	
17-1	$\text{O}_2$	150	6	×	×		
17-2	$\text{O}_2$	170	6	×	×		$\text{Lu}_2\text{O}_3+\dots$
17-3	$\text{O}_2$	200	6	×	×		$\text{Lu}_2\text{O}_3+\dots$

Tableau 3.17 – Récapitulatif des recuits réalisés sous différentes atmosphères et à différentes températures; certains produits ont été utilisés pour faire des recuits successifs, par exemple les recuits 2 appelés 2-1, 2-2 et 2-3;  $\sigma$  : intensité des pics très faible

d'autres pics. Après plusieurs recuits à 500°C, les pics de "type A" et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ont complètement disparu (recuit 5-5); les pics restants correspondent à  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (fig. 3.35). Plusieurs recuits à 500°C ont été nécessaires pour obtenir ce résultat (recuits 5 à 5-5) ce qui suggère une cinétique de réaction lente. Étonnement, il semble donc qu'un recuit sous atmosphère inerte (Ar) permet d'oxyder  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Les diagrammes de type A et de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  seront discutés dans la suite.

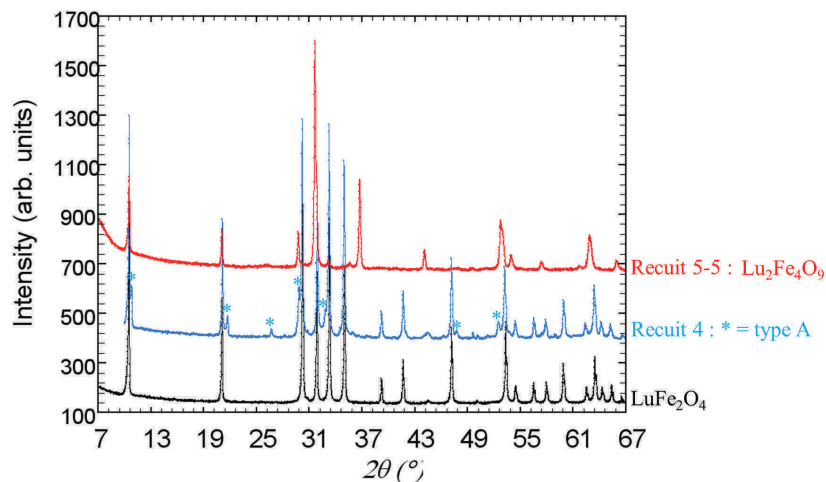


FIGURE 3.35 – Diffractogrammes rayons X ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à température ambiante, du recuit 4 montrant les principaux pics de "type A" (\*) et du recuit 5-5 montrant les pics caractéristiques de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Quelques essais ont également été réalisés sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ). A  $150^\circ\text{C}$ , les pics du "type A" commencent à apparaître mais à  $170^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  commence à se décomposer ( $\text{Lu}_2\text{O}_3 + \dots$ ). Le milieu oxydant ne permet donc pas de stabiliser  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Ces premiers tests nous ont servi de base pour l'étude par diffraction des rayons X en température, combinée à une analyse thermogravimétrique (ATG), de façon à étudier en parallèle l'évolution de la structure et de la prise de masse.

Pour des raisons techniques, l'étude par diffraction des rayons X a été réalisée sous vide primaire dynamique. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure 3.36. En accord avec les recuits précédents réalisés sous argon, on observe l'apparition des pics de "type A" vers  $150^\circ\text{C}$  et l'intensité de ces pics est maximale vers  $300^\circ\text{C}$ . Au dessus de cette température,  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  apparaît, accompagné de la disparition des pics de "type A" et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . A  $500^\circ\text{C}$ , le diffractogramme correspond à celui de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

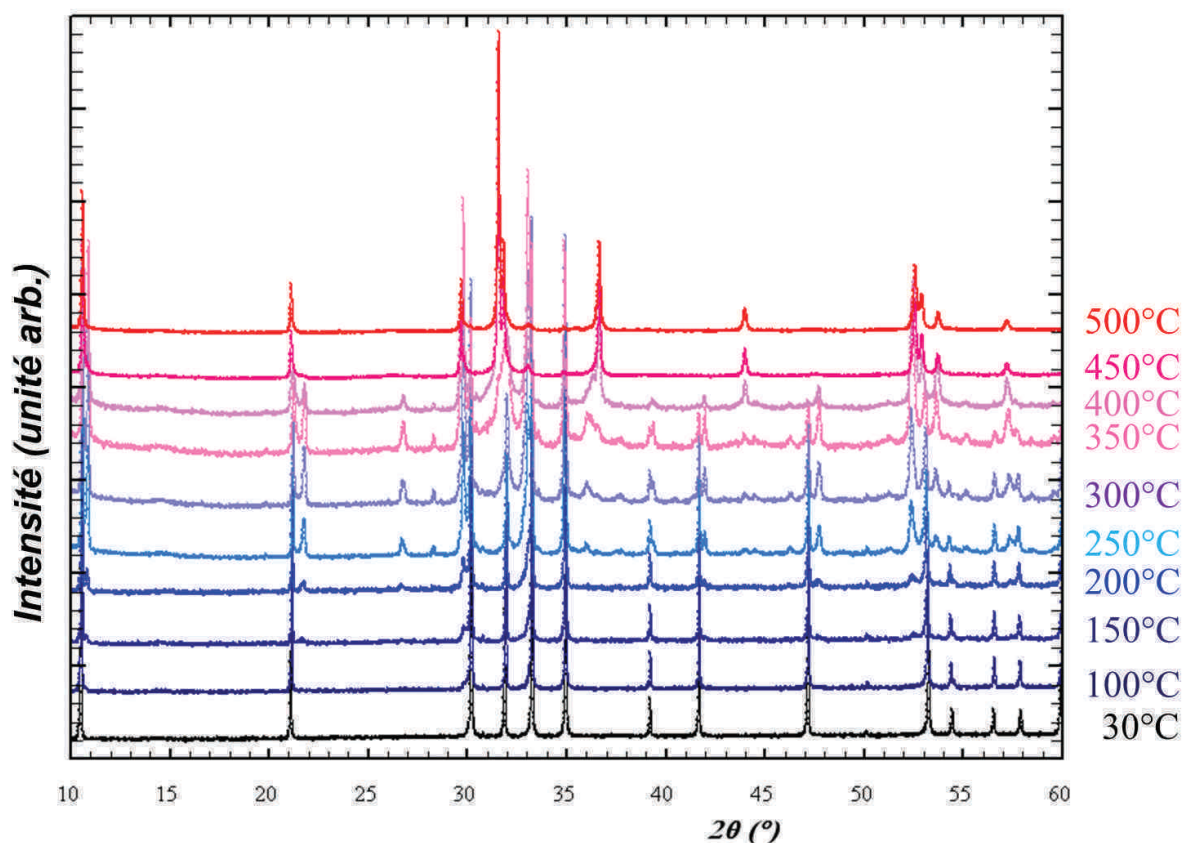


FIGURE 3.36 – Diagrammes rayons X ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en chauffant sous vide primaire dynamique

L'analyse thermogravimétrique, d'une durée totale de 24h, a été réalisée sous vide primaire dynamique en chauffant jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  en faisant des paliers tous les  $100^\circ\text{C}$  (fig.

### 3.3 Recuits de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

3.37), elle a duré au total 24h. La masse de l'échantillon augmente progressivement entre  $150^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  ce qui est en accord avec l'oxydation de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en chauffant sous vide primaire. Entre  $150^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , on observe une première prise de masse légère, suivie d'une prise de masse plus importante avec une sorte de palier vers  $300^\circ\text{C}$ . Puis au dessus de  $300^\circ\text{C}$ , la masse augmente à nouveau progressivement pour se stabiliser vers  $500^\circ\text{C}$ .

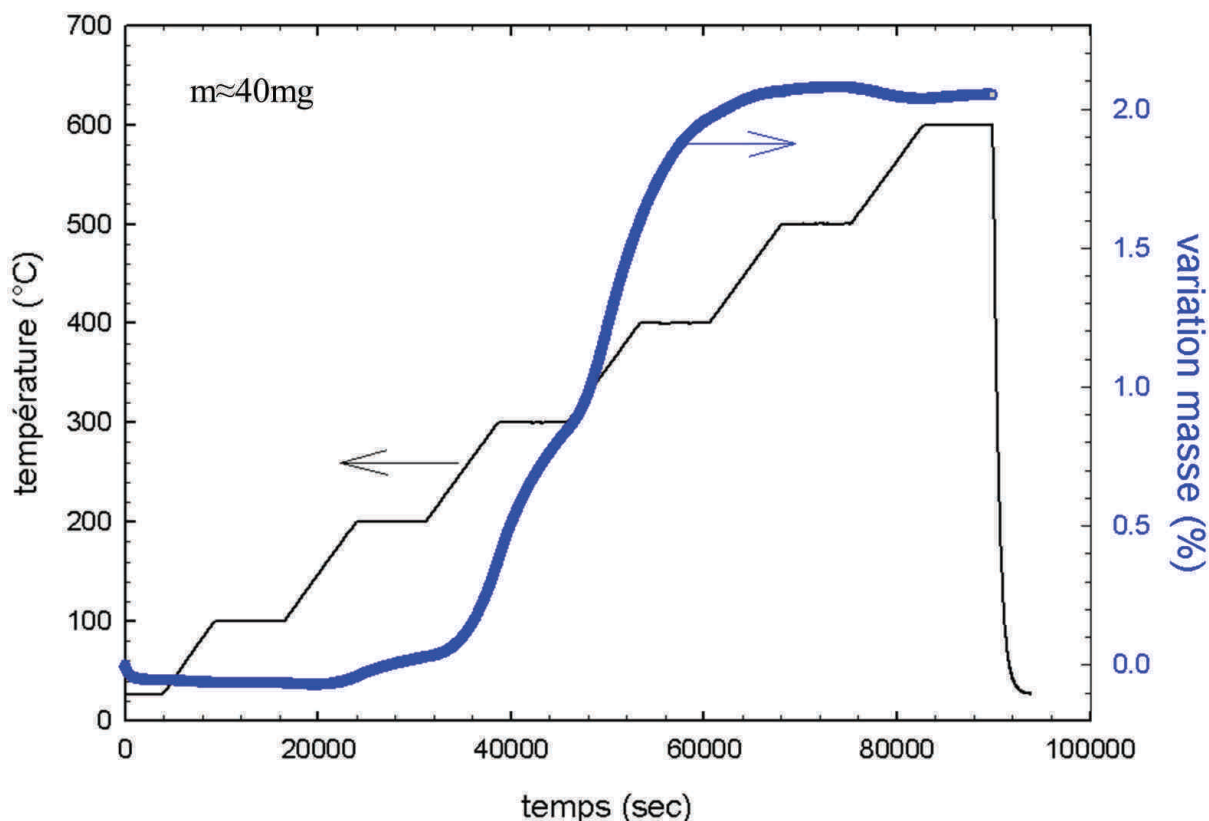


FIGURE 3.37 – Courbe d'analyse thermogravimétrique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sous vide primaire dynamique

Une série de recuits a été réalisée à l'ATG aux différentes températures de palier de la mesure à l'ATG présentée précédemment. Un diffractogramme réalisé à chaque température de palier a confirmé la concordance des résultats entre l'ATG et la diffraction des rayons X.

Les diagrammes rayons X ont montré que la phase obtenus vers  $500^\circ\text{C}$  correspond à  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ce qui semble indiquer que l'augmentation de la masse observée en ATG est une prise d'oxygène. En effet, la prise de masse à  $500^\circ\text{C}$  correspond à  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,5}$ . Une étude par spectroscopie Mössbauer a montré que tous les atomes de Fe sont au degré d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$ , en accord avec la stœchiométrie  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . L'augmentation de la masse



correspond donc à une prise d'oxygène, il est possible d'estimer que le stade intermédiaire de "type A" correspondrait à une stœchiométrie approximative  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,25}$ .

### 3.3.2 Diffractogramme de "type A"

Jusqu'à présent, la prise de masse n'a pas pu être stabilisée autour de 250-300°C. Le diffractogramme d'un échantillon recuit à 250°C où l'intensité des pics de "type A" est importante est présenté sur la figure 3.38 (indiqués par \*). Bien que l'étude de cette phase ne soit actuellement pas terminée, on remarque qu'une partie des pics de type A (indiqués par des flèches sur la figure 3.38) sont situés aux mêmes angles  $2\theta$  que les pics dus à la modulation I qui a été observée dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  (voir partie 3.2.1.1). L'augmentation de l'intensité de ces pics en oxydant  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  est en accord avec l'hypothèse de base d'une légère sur-stœchiométrie de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  (voir partie 3.2).

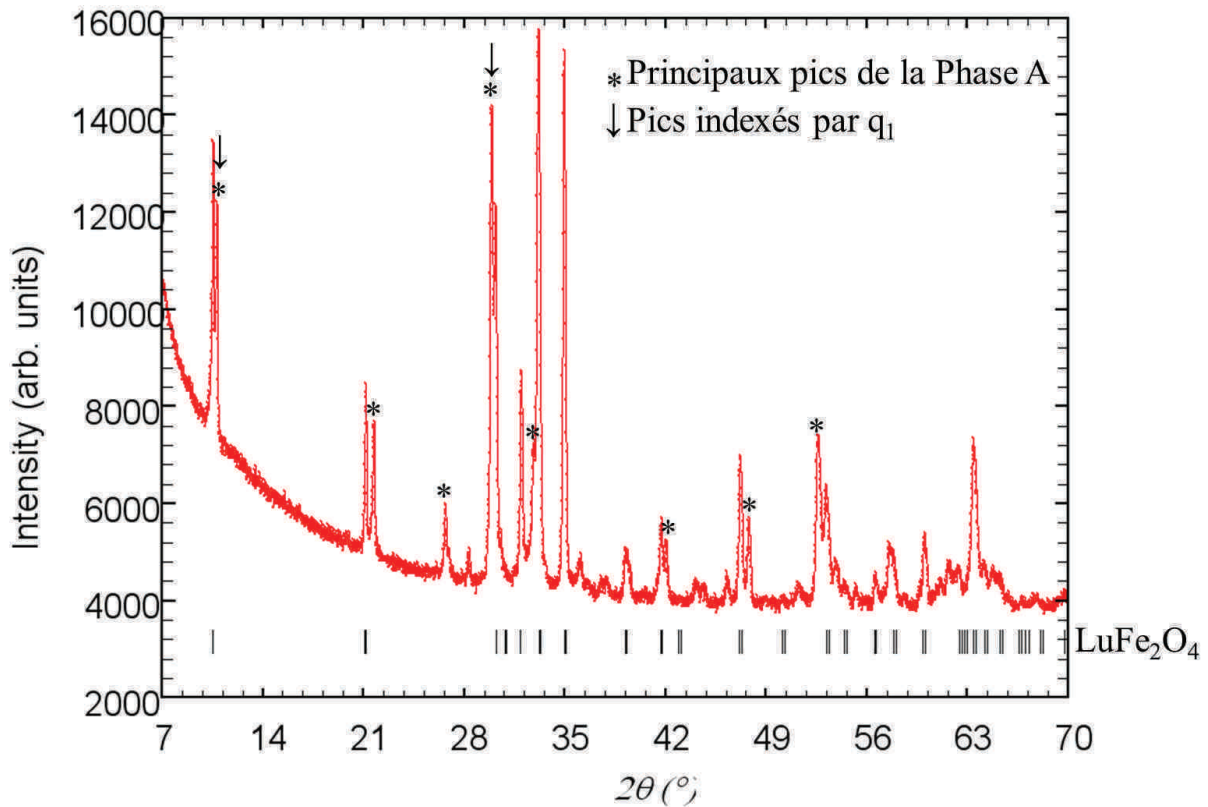


FIGURE 3.38 – Diffractogramme de type A obtenu lors d'un recuit en l'ATG à 250°C sous vide primaire dynamique ( $\lambda_1=1,54056\text{\AA}$ ,  $\lambda_2=1,544406\text{\AA}$ )

3.3.3  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 

Un recuit réalisé en ATG à  $600^\circ\text{C}$  a été étudié par diffraction des rayons X en synchrotron sur la ligne CRISTAL à SOLEIL (fig. 3.39). Bien que la structure de la phase  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ne soit pas connue, Nodari *et coll.* ont proposé que les composés de type  $\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  cristallisent dans une maille monoclinique [137,138]. Un affinement de Le Bail de notre diagramme confirme qu'un groupe d'espace  $C2/m$  permet d'indexer toutes les raies ( $R_{wp}=15,8$ ,  $\chi^2=2,3$ ) avec un volume de maille de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $V=175,984(2)\text{\AA}^3$ ) plus grand que celui de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  ( $172,153(2)^3$ )(tab. 3.18). L'étude de la structure est actuellement en cours en combinant la diffraction des électrons et des rayons X.

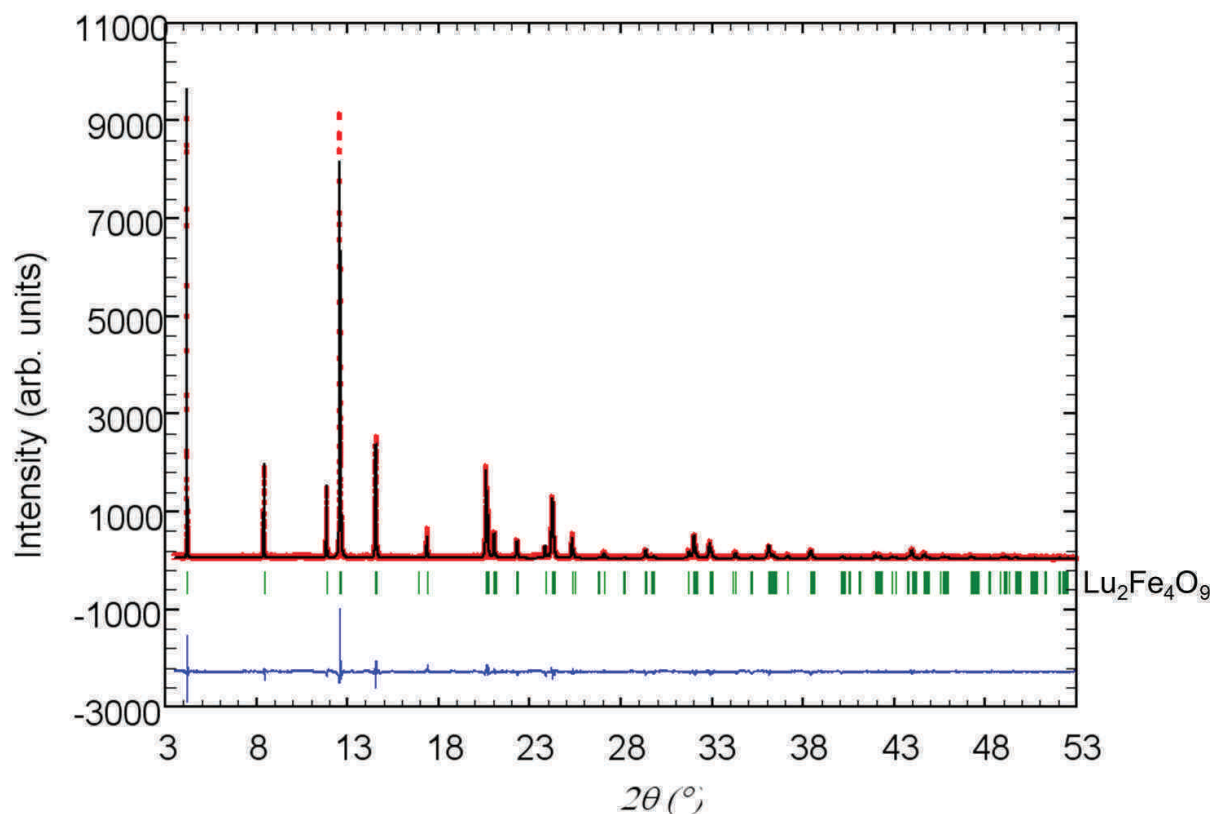


FIGURE 3.39 – Affinement de Le Bail du diffractogramme synchrotron de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (Phase B) dans un groupe d'espace monoclinique  $C2/m$  ( $\lambda_1=0,620625\text{\AA}$ )

	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	V ( $\text{\AA}^3$ )
$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$	5,95548(4)	3,43645(1)	8,64181(3)	103,2505(8)	172,153(2)
$\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	6,00612(3)	3,46813(1)	10,35441(7)	125,3195(5)	175,984(2)

Tableau 3.18 – Paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  dans les mailles monocliniques  $C2/m$  obtenus à partir des affinements de Le Bail de diagrammes synchrotron

Une mesure d'aimantation de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  en fonction de la température (zfc-fc) a été réalisée à 100 Oe (fig. 3.40). Comme attendu en raison de l'oxydation des  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , l'aimantation est différente de celle de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  présentée dans la partie 3.1.1. Par ailleurs, aucun pic n'est observé vers 250K (température de Néel de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ) confirmant qu'il n'y a plus de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Un accident est observé vers 125K dans les mesures zfc et fc. Il faut remarquer qu'une transition magnétique est observée dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à la même température ( $T_F = 125\text{K}$ ) et est rapportée dans la littérature comme étant due au gel de clusters ferrimagnétiques [69]. Il n'est actuellement pas possible d'exclure que cette transition soit due à la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dont la température de Verwey est de  $T_V=125\text{K}$ .

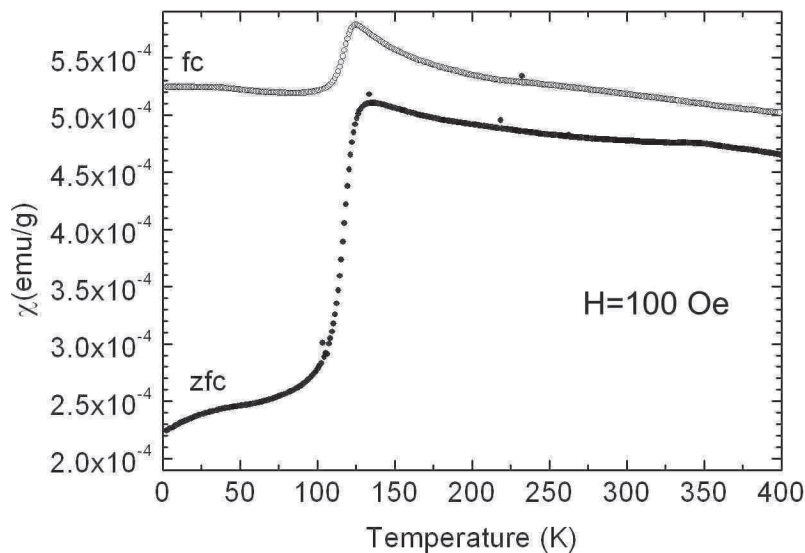


FIGURE 3.40 – Aimantation en fonction de la température de  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  à 100 Oe effectuée en refroidissant l'échantillon sans champ (zfc) et sous 100 Oe (fc)

### 3.3.4 Conclusion

Des recuits ont été réalisés sous différentes atmosphères et à différentes températures pour essayer de varier la stœchiométrie en oxygène de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Nous avons observé successivement, par diffraction des rayons X, un diagramme appelé de "type A" puis  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Des recuits ont été réalisés en ATG pour isoler  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et obtenir la ou les

### 3.4 Etude de la structure magnétique

phases associées aux pics de type A ; ces recuits sont cependant délicats, en particulier, en raison de cinétiques lentes de réactions. Les températures les plus propices à réactions sont 250-300°C pour le stade intermédiaire et 500-600°C pour  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Les essais de recuit pour l'étude approfondie du stade intermédiaire ne sont pas terminés. Les mesures en ATG ont montré que la stœchiométrie est proche de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,25}$ . Les diagrammes par diffraction X ont mis en évidence que certains pics peuvent être indexés par la modulation I qui est observée dans l'échantillon légèrement sur-stœchiométrique  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  étudié dans la partie précédente. Ceci semble confirmer le lien entre la modulation I et une sur-stœchiométrie en oxygène.

Des mesures en ATG ont confirmé que la seconde phase qui avait déjà été observée par Gerardin *et coll.* [136,137] correspond à une stœchiométrie  $\text{Lu}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . En accord avec la maille proposée, il est possible d'indexer tous les pics du diagramme rayons X par une maille monoclinique  $C2/m$  proche de celle de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  mais dont le volume est plus grand.

## 3.4 Etude de la structure magnétique

L'étude de la structure magnétique a été effectuée en parallèle sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  en considérant une maille  $C2/m$  ; cependant, les pics de Bragg magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  étant mieux définis, la résolution de la structure magnétique est présentée sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  puis le modèle est testé sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ . L'évolution de la structure avec la température est montrée pour les deux échantillons.

### 3.4.1 Etude à 2K

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ :

La structure magnétique a été étudiée par diffraction des neutrons à 2K sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda = 2,423 \text{ \AA}$ ) (fig. 3.41). Dans la littérature, le signal magnétique est souvent reporté comme un pic ayant un profil de Warren caractéristique de magnétisme 2D [139]. La figure 3.41(c) montre le profil de diffraction d'une structure magnétique 2D idéale [70] : bien que le profil magnétique du diffractogramme de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ressemble à

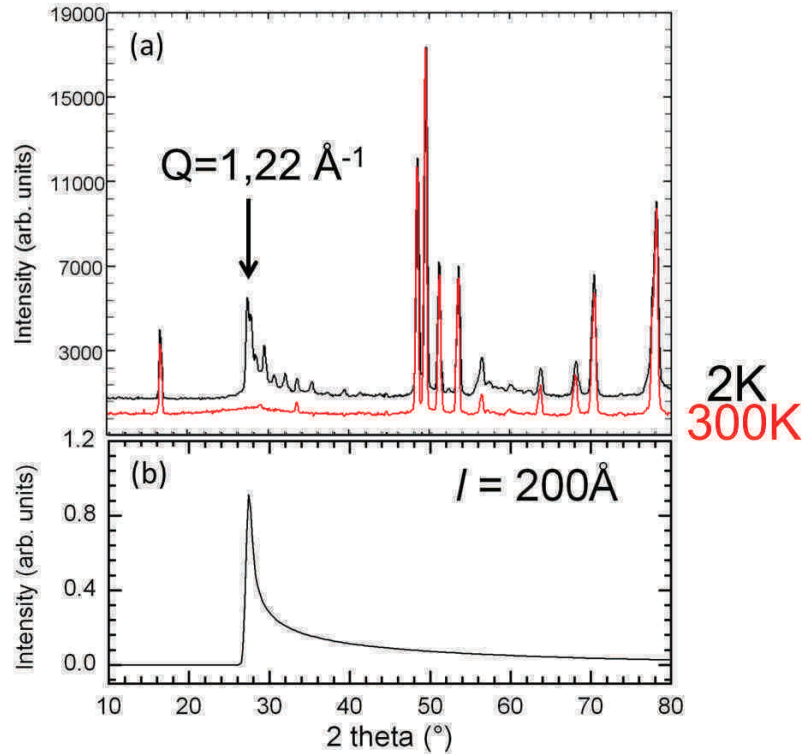


FIGURE 3.41 – (a) Diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à 2K et 300K (b) Profil de type Warren calculé pour une structure magnétique 2D idéale avec une longueur de corrélation  $l = 200 \text{ \AA}$

un profil 2D, il peut clairement être analysé en termes de superposition de pics de Bragg magnétiques 3D.

Ces pics magnétiques peuvent être indexés avec deux vecteurs de propagation,  $\vec{k}_1 = (0 \frac{2}{3} 0)$  et  $\vec{k}_2 = (0 \frac{2}{3} \frac{1}{2})$  (fig. 3.42). Ces deux vecteurs ont les mêmes composantes suivant  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  que les vecteurs associés à la mise en ordre des charges  $\vec{q}_2$  et  $\vec{q}_3$ , et  $\vec{k}_2$  est même identique à  $\vec{q}_3$ . En raison de l'élargissement des pics magnétiques, il existe une incertitude sur le deuxième vecteur de propagation qui pourrait également être  $\vec{k}_2' = (0 \frac{2}{3} \frac{1}{6})$  dont les composantes seraient les mêmes que  $\vec{q}_2$ . Ce vecteur est équivalent au vecteur  $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  dans la maille  $R\bar{3}m$  rapporté par d'autres auteurs [28].

Dans un premier temps, l'étude de la structure magnétique a été réalisée en considérant une distribution aléatoire des espèces magnétiques  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , comme cela a été fait par Christianson *et coll.* [28]. Une analyse de symétrie en considérant le groupe d'espace  $C2/m$  avec Fe sur le site  $4i$  et le vecteur de propagation  $\vec{k}_1$  mène à  $\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2$  (tab. 3.19). L'analyse de symétrie pour le vecteur  $\vec{k}_2$  mène aux mêmes représentations

### 3.4 Etude de la structure magnétique

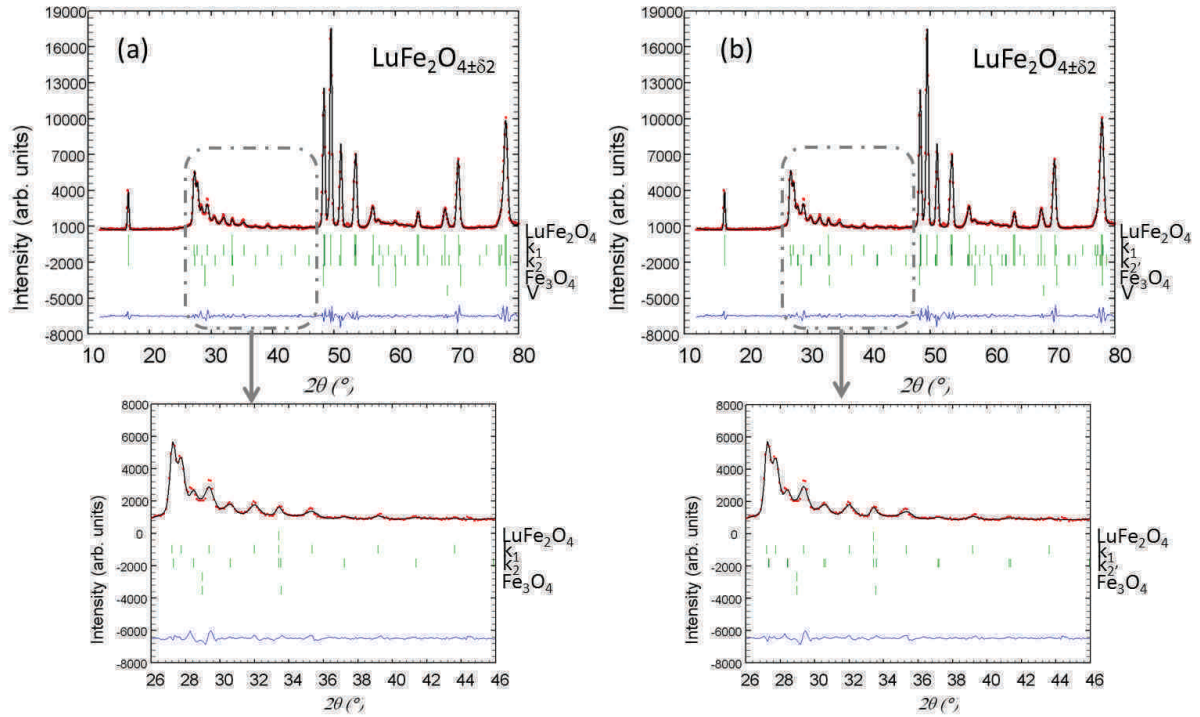


FIGURE 3.42 – Analyse de LeBail du profil du diffractogramme G4.1 à 2K avec  $\vec{k}_1 = (0\frac{2}{3}0)$  et (a)  $\vec{k}_2 = (0\frac{2}{3}\frac{1}{2})$  et (c) avec  $\vec{k}_2 = (0\frac{2}{3}\frac{1}{6})$

		Fe <sub>1</sub> ( $x0z$ )	Fe <sub>2</sub> ( $\bar{x}0\bar{z}$ )
$\Gamma_1$	$\psi_1$	1 0 0	-1 0 0
	$\psi_2$	0 1 0	0 1 0
	$\psi_3$	0 0 1	0 0 -1
$\Gamma_2$	$\psi_1$	1 0 0	1 0 0
	$\psi_2$	0 1 0	0 -1 0
	$\psi_3$	0 0 1	0 0 1

Tableau 3.19 – Représentations irréductibles pour les atomes Fe dans le groupe d'espace  $C2/m$  avec un vecteur de propagation  $\vec{k}_1$  ou  $\vec{k}_2$

irréductibles. Chaque représentation contient donc trois vecteurs de base,  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ , qui autorisent l'orientation du moment magnétique dans le plan (ab) ( $\psi_1, \psi_2$ ), et suivant l'axe  $\vec{c}$  ( $\psi_3$ ).

Comme cela a été déduit de mesures d'aimantation en fonction de la température sur monocristaux réalisées par Iida *et coll.* [65], effectuées pour différentes orientations du champ magnétique appliqué, il semble exister dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> une forte anisotropie magnétique suivant  $\vec{c}_R$ . Pour un échantillon polycristallin, la diffusion inélastique des neutrons permet elle aussi d'étudier les problèmes d'anisotropie magnétique, et en particulier de

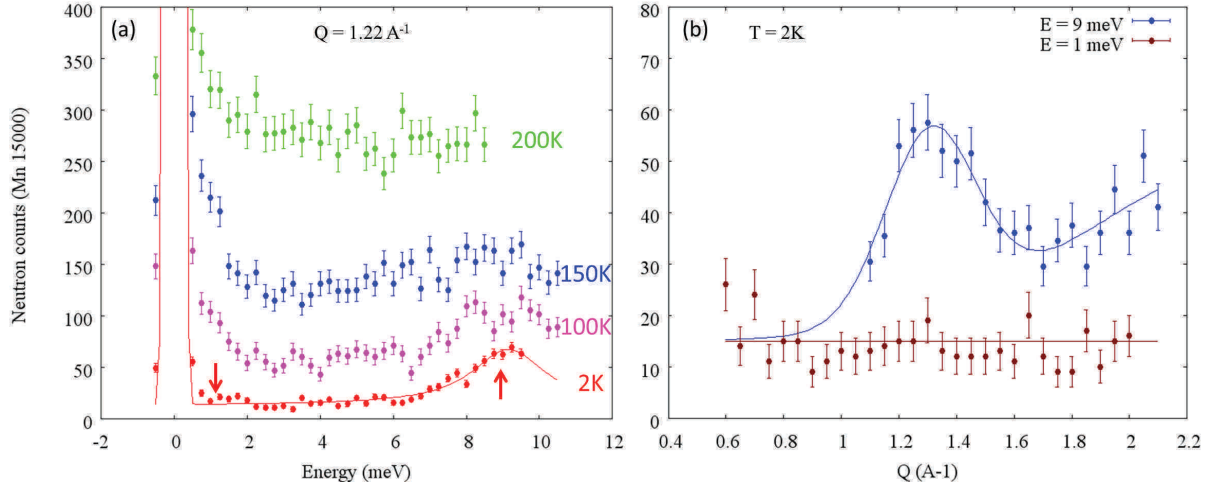


FIGURE 3.43 – Profils du spectre d’excitation magnétique à 2K, 100K, 150K et 200K ; Mesure de l’intensité diffusée (a) à  $Q = 1,22 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction de l’énergie et (b) à 1 meV et 9 meV en fonction du vecteur d’onde  $Q$ .

différencier une anisotropie magnétique uniaxiale d’une anisotropie magnétique planaire. Dans le premier cas les excitations magnétiques présenteront un gap (correspondant à des spins bloqués suivant une direction) alors que dans le second cas, on observera une branche sans gap émergeant du pic de Bragg magnétique (et correspondant à la rotation des spins dans le plan d’anisotropie, rotation qui ne coûte que très peu d’énergie). Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur le spectromètre trois-axes 4F1, en utilisant  $k_f = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$ . Le spectre à  $Q = 1,22 \text{ \AA}^{-1}$  (qui correspond à la position en  $Q$  du pic de Bragg magnétique le plus intense, voir fig. 3.41) obtenu à 3K montre un gap très large, atteignant plus de 7 meV (fig. 3.43(a)). Cette observation est confirmée par l’absence de signal magnétique dans le scan en  $Q$  à  $E = 1\text{meV}$  (dans le gap). En comparaison, un signal magnétique est clairement visible au-dessus du gap, à  $E = 9\text{meV}$  (fig. 3.43(b)). Ce résultat indique une anisotropie uniaxiale des spins Fe ; en raison de l’environnement bipyramidal à base triangulaire, la direction d’anisotropie est suivant  $\vec{c}_R$ , en accord avec les mesures d’aimantation sur monocristal réalisées par Iida *et coll.* Dans ce qui suit, la direction des spins est donc perpendiculaire aux plans triangulaires.

La description des structures magnétiques en utilisant les vecteurs de propagation a été réalisée dans le groupe d’espace  $C\bar{1}$ . Cette modélisation assez simple mène à une



### 3.4 Etude de la structure magnétique

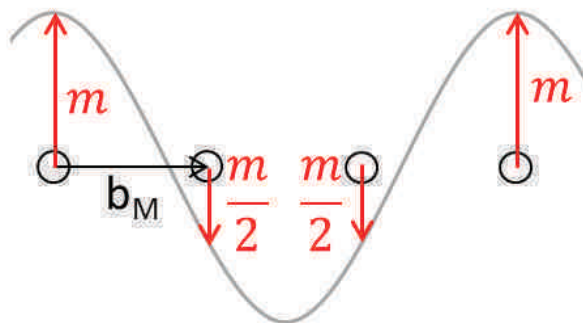


FIGURE 3.44 – Amplitude d'une onde sinusoïdale associée à un vecteur de propagation ayant une composante en  $\frac{2}{3}$  selon  $\vec{b}_M^*$

structure colinéaire  $\uparrow\downarrow$  avec une modulation en amplitude du spin du type  $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  (fig. 3.44). D'après l'analyse de symétrie, en fonction de la représentation magnétique choisie, la configuration magnétique dans les bicouches  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  peut être de deux types : soit "ferromagnétique" ( $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  comme dans le modèle choisi par Christianson *et coll.* [28]) dans les structures  $k_1\text{-}\Gamma_2$  et  $k_2\text{-}\Gamma_1$ , soit "antiferromagnétique" ( $\uparrow\downarrow \downarrow\uparrow$ ) dans les structures  $k_1\text{-}\Gamma_1$  et  $k_2\text{-}\Gamma_2$  (fig. 3.45(a)). Les bicouches sont ensuite empilées soit ferromagnétiquement ( $\vec{k}_1$ ) soit antiferromagnétiquement ( $\vec{k}_2$ ).

Cependant ce type de modélisation de la structure magnétique ne permet pas de reproduire l'intensité magnétique observée à grands angles dans le diffractogramme G4.1. Cette approche n'est en fait pas idéale, étant donné que les valeurs des moments magnétiques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'état haut spin sont respectivement de 4 et 5  $\mu_B$ , ce qui n'est clairement pas compatible avec une modulation d'un facteur 2 de l'amplitude du spin sur le site du Fe ; de plus elle ne prend pas en compte la mise en ordre des charges de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en dessous de  $T_{CO}$ . Il est en effet difficile de concevoir que les mises en ordre des charges et des spins soient complètement indépendantes, car l'interaction magnétique entre charges va dépendre de la nature des espèces : il est raisonnable de penser que les interactions  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  ne sont pas toutes de même signe, et que ce signe peut aussi dépendre du fait que le couplage considéré est inter- ou intra-bicouche.

Une autre approche de la structure magnétique tenant compte des réflexions qui n'ont pas pu être reproduites a donc été envisagée. La mise en ordre des charges antiferro-électrique proposée par Angst *et coll.* (fig. 3.45(b)) [140], qui correspond au vecteur de

modulation  $\vec{q}_3$  observé en diffraction électronique (voir partie 3.2.1.4), semble un modèle raisonnable pour notre échantillon.

Les structures magnétiques obtenues par l'analyse de symétrie peuvent être modifiées en translatant la mise en ordre des spins du plan inférieur des bicouches de façon à obtenir le même type d'arrangement que pour la mise en ordre des charges (fig. 3.45(c)). Les structures magnétiques ne peuvent plus être décrites à partir des vecteurs de propagation, des mailles multiples sont utilisées ( $\vec{a}_{k1}=\vec{a}_M$ ;  $\vec{b}_{k1}=3\times\vec{b}_M$  et  $\vec{c}_{k1}=\vec{c}_M$  pour la maille basée sur le vecteur  $\vec{k}_1$  et  $\vec{a}_{k2}=\vec{a}_M$ ;  $\vec{b}_{k2}=3\times\vec{b}_M$  et  $\vec{c}_{k2}=2\times\vec{c}_M$  pour la maille basée sur le vecteur  $\vec{k}_2$ ), le groupe d'espace utilisé est  $P\bar{1}$ . Lorsque l'on combine mises en ordre des charges et des spins (fig. 3.45-d), quatre structures sont obtenues : deux avec des interactions  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  intrabichouches ferromagnétiques ( $k_1$ -F et  $k_2$ -F ; modèle (F)) et deux avec des interactions intrabichouches antiferromagnétiques ( $k_1$ -AF et  $k_2$ -AF ; modèle(AF)). Il faut remarquer que dans les structures  $k_1$ -AF et  $k_2$ -F, les moments magnétiques se compensent, et donc ces structures sont antiferromagnétiques alors que dans les structures  $k_1$ -F et  $k_2$ -AF, les moments magnétiques ne se compensent pas, les structures sont donc ferrimagnétiques. Dans ces structures ferrimagnétiques, un troisième vecteur de propagation,  $\vec{k}_3 = (0\ 0\ 0)$  existe qui génère une aimantation spontanée qui pourrait permettre d'expliquer l'hystérèse observée dans la  $M(H)$  à basse température.

Les affinements des données de diffraction G4.1 en utilisant ces deux modèles (bichouches ferromagnétiques (F) et bichouches antiferromagnétiques (AF)) sont illustrés sur la figure 3.46(a,b). A noter que dans ces affinements, seuls les facteurs d'échelle des différentes phases ainsi que les paramètres de maille sont affinés, pour garder le modèle aussi simple que possible. Bien que les principales caractéristiques des diffractogrammes soient plus ou moins bien décrites dans les deux cas, aucun modèle n'est vraiment satisfaisant, et le meilleur résultat semblerait être obtenu en utilisant les deux simultanément (fig. 3.46(c)). Ceci signifierait qu'en plus d'avoir une structure magnétique composée d'empilements ferromagnétique et antiferromagnétique des bicouches, le couplage au sein des bicouches lui-même pourrait varier, pointant donc vers un désordre conséquent de l'ordre magnétique. On est probablement ici à la limite de ce que l'on peut déduire des affinements

### 3.4 Etude de la structure magnétique

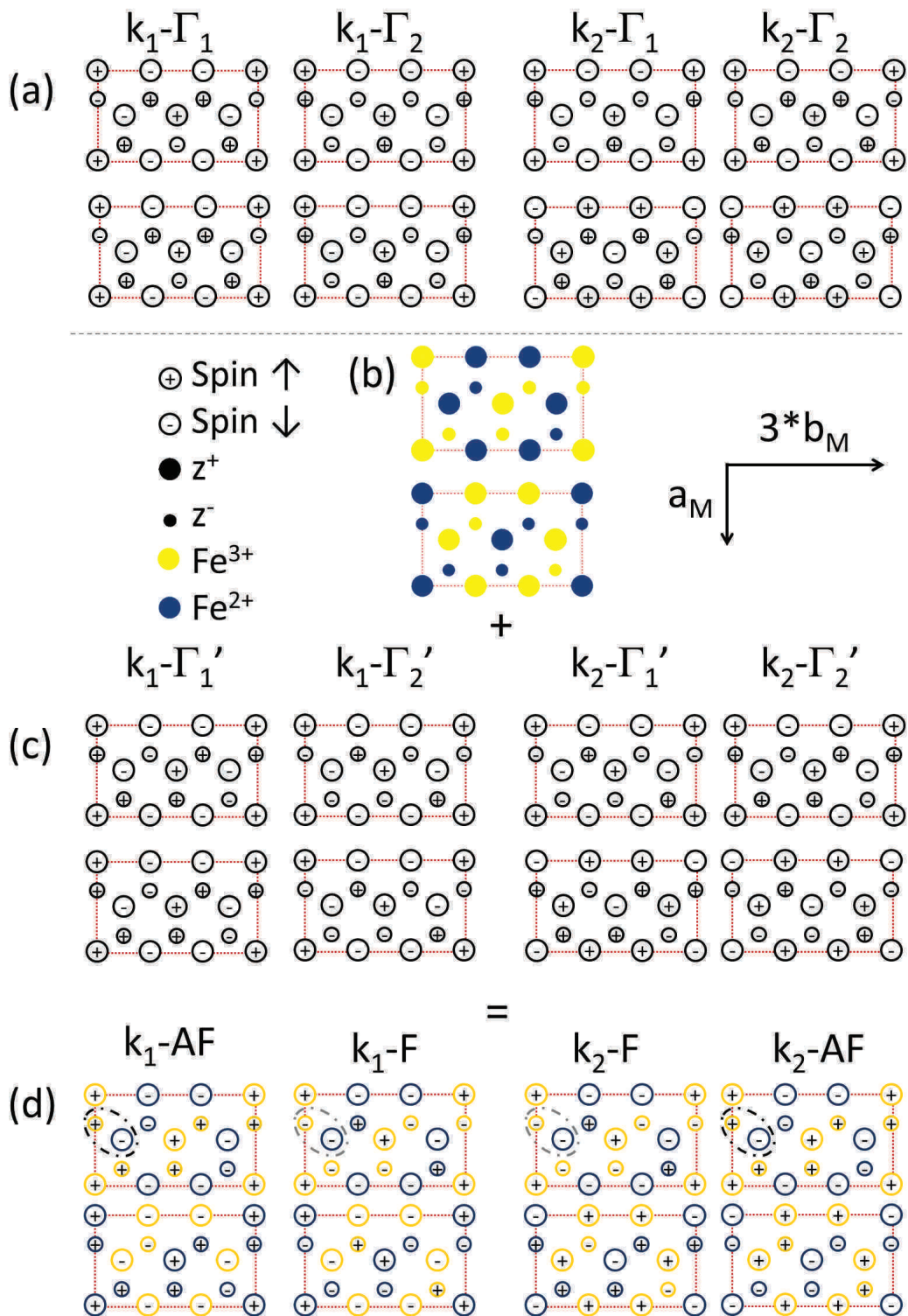


FIGURE 3.45 – (a) Mises en ordre des spins pour  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  obtenues par analyse de symétrie en considérant les spins parallèles à  $\vec{c}$  ; (b) Mise en ordre antiferroélectrique proposée par Angst *et coll.* [140] ; (c) Mise en ordre des spins modifiée par la mise en ordre des charges ; (d) Combinaison de la mise en ordre des charges et de la mise en ordre des spins, les ions entourés en noir indique une interaction  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  entre Fe premiers voisins antiferromagnétique (AF) et ceux entourés en gris, une interaction ferromagnétique (F) ;  $z^+$  : plan supérieur d'une bicouche et  $z^-$  : plan inférieur d'une bicouche

Rietveld, vu la simplification du modèle de base.

L'élargissement des pics de Bragg est modélisé dans l'affinement Rietveld par des "cristallites" magnétiques en forme de plaquettes [98,141]. Ce modèle microstructural correspond à une mise en ordre magnétique à longue distance dans les bicouches  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$ , avec une longueur de corrélation de l'ordre magnétique suivant  $\vec{c}$ , estimée d'après les affinements à  $l \sim 270 \text{ \AA}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation de mise en ordre des charges observée par microscopie électronique à transmission (voir p.104).

Par ailleurs, du signal supplémentaire est observé à bas angles qui peut être indexé par les vecteurs de modulation  $(00\frac{1}{6}-\varepsilon)$  et  $(00\frac{1}{2}-\varepsilon)$  (fig. 3.47). Il faut alors introduire une composante dans le plan  $(ab)$  pour pouvoir reproduire les intensités observées, ce qui signifie vraisemblablement que le fait d'imposer un moment perpendiculaire au plan triangulaire est là encore, une sur-simplification du modèle. Il n'est pas envisageable cependant, au vu de la qualité des données et de la complexité du problème, d'essayer de préciser l'orientation des moments dans la maille.

Le désordre magnétique dans ce composé que l'on pouvait déduire de l'élargissement des pics magnétiques est donc bien présent : la longueur de corrélation magnétique suivant  $\vec{c}$  est faible, et plusieurs vecteurs de propagation basés sur le même arrangement dans le plan  $(ab)$  sont nécessaires pour décrire même approximativement le profil magnétique. Récemment, le profil magnétique 2D d'un échantillon de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  a été attribué à des défauts avec une haute densité de joints de grains qui interrompent la mise en ordre magnétique à longue distance [69]. Dans notre cas cependant, les pics de Bragg cristallins des diffractogrammes synchrotron ne présentent pas d'élargissement particulier (voir partie 3.2.1.4). Comme cela a été montré par diffraction électronique, la mise en ordre des charges (modulation II et III) est établie sur de très faibles domaines et plusieurs vecteurs de propagation différents associés à la mise en ordre des charges sont observés. Etant donné le possible lien entre la mise en ordre des charges et des spins (implication du même atome, même types de vecteurs de modulation/propagation), le désordre au niveau des structures magnétiques et au niveau de la mise en ordre des charges sont certainement

### 3.4 Etude de la structure magnétique

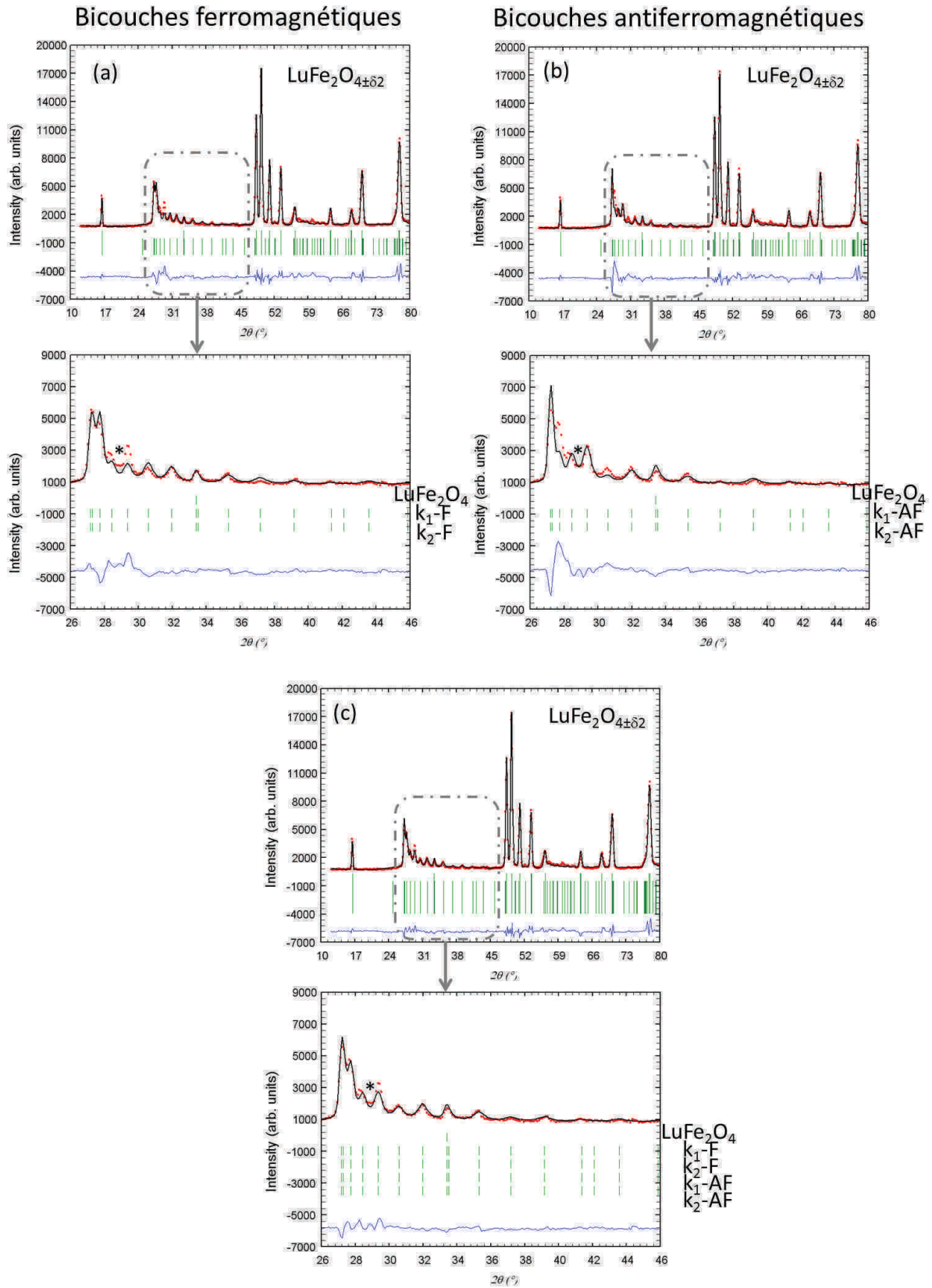


FIGURE 3.46 – Affinement du diffractogramme G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  à 2K avec (a) le modèle de bicouches ferromagnétiques (F) ( $k_1\text{-F}$  et  $k_2\text{-F}$ ) et (b) le modèle de bicouches antiferromagnétiques (AF) ( $k_1\text{-AF}$  et  $k_2\text{-AF}$ ) et (c) en utilisant les deux modèles simultanément ; \* : pic associé à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



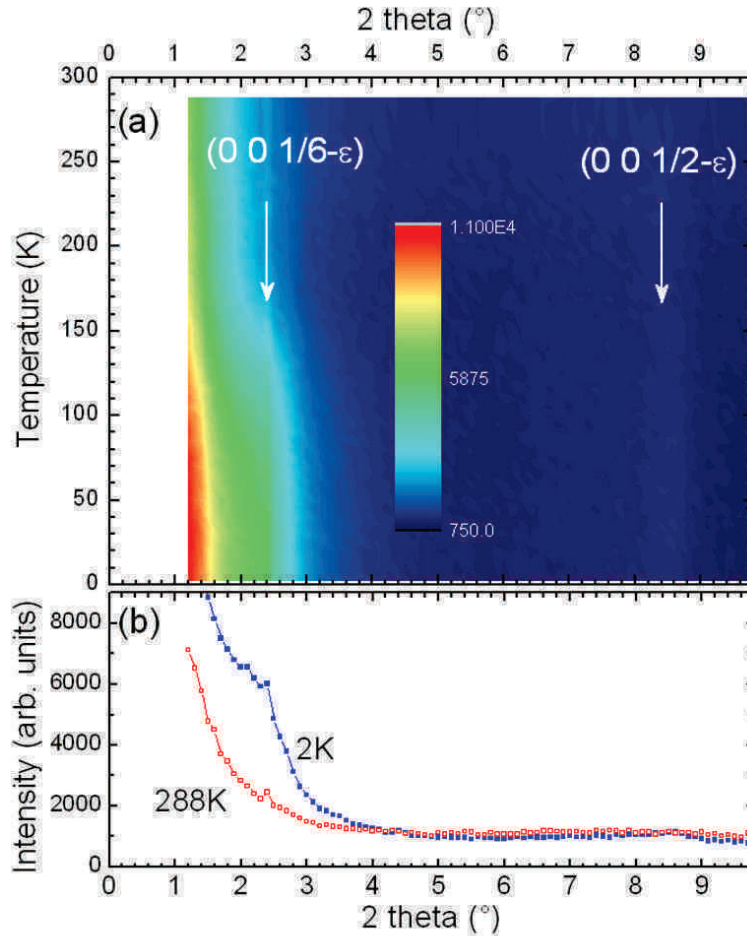


FIGURE 3.47 – (a) Evolution des diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  à bas angles entre 2K et 288K; (b) diffractogrammes correspondant à 2K et 288K

liés.

De plus si l'on considère la structure  $R\bar{3}m$ , un atome de Fe est entouré par trois atomes de Fe premiers voisins équidistants et par 6 atomes deuxièmes voisins équidistants. Dans la partie 3.2.1.4, on a vu que la déformation monoclinique induit une anisotropie dans les distances Fe-Fe (2+1 Fe premiers voisins et 4+2 Fe seconds voisins). La mise en ordre des charges différencie également les liaisons Fe-Fe, ce qui permet de lever la frustration magnétique intrinsèque à ce type de réseau (fig. 3.45(d)). D'après Gleitzer et Goodenough [49], lorsque le super-échange est l'échange prédominant, les interactions sont les plus fortes pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ . Si l'on considère les structures magnétiques avec les bicouches ferromagnétiques ( $k_1\text{-F}$  et  $k_2\text{-F}$ ), les interactions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  (et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ) premiers voisins sont ferromagnétiques (tab. 3.20). Pour l'angle  $(\text{Fe-O-Fe})_2$  qui est déterminé à  $97,5^\circ$ , les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [51–53] prédisent bien des

### 3.4 Etude de la structure magnétique

	Bicouche F	Bicouche AF
1 <sup>ers</sup> voisins		
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup> )	F	AF
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	AF	F
2 <sup>emes</sup> voisins		
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup> )	F	AF
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	AF	F

Tableau 3.20 – Interactions entre les cations Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> premiers et deuxièmes voisins pour les structures composées de bicouches ferromagnétiques (k<sub>1</sub>-F et k<sub>2</sub>-F) et de bicouches antiferromagnétiques (k<sub>1</sub>-AF et k<sub>2</sub>-AF)

échanges ferromagnétiques. Les structures magnétiques proposées qui se basent sur un couplage antiferromagnétique dans les bicouches, ne peuvent pas être expliquées par un super-échange entre les couples Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> premiers voisins. Si l'on considère les couples Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> deuxièmes voisins, l'angle (Fe-O-Fe)<sub>1</sub> étant de 118,3°, les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson ne permettent pas de conclure. Enfin, il est possible les échanges les plus importants soient des échanges directs Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> premiers voisins, dans ce cas la coexistence des deux types de bicouches (avec des couplages ferromagnétiques ou antiferromagnétiques dans les bicouches) serait due à une compétition échange direct/super-échange.

#### LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> :

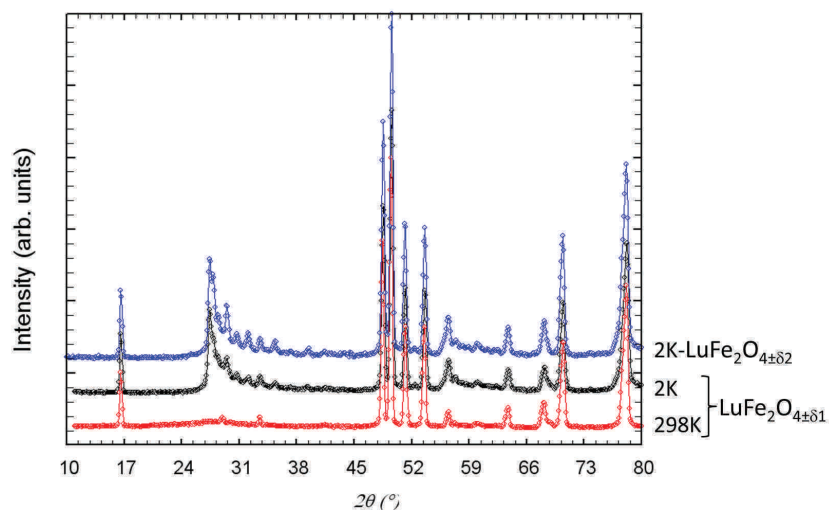


FIGURE 3.48 – Diffractogrammes neutrons de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> à 2K et à 298K, et de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ2</sub> à 2K pour comparaison ; \* : pic associé à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> a également été étudié par diffraction des neutrons à 2K sur G4.1 (fig.



3.48). Les pics de Bragg magnétiques sont plus larges que dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  mais il est possible de les indexer avec les deux vecteurs de propagation identifiés pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ( $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  ou  $\vec{k}'_2$ ). Le même modèle microstructural que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  est utilisé avec une longueur de corrélation des spins suivant  $\vec{c}$  estimée à  $l \sim 180 \text{ \AA}$ . En utilisant les deux modèles (F) et (AF), il est possible de rendre compte des intensités magnétiques observées (fig. 3.49) à 2K, là encore, seuls les facteurs d'échelle et les paramètres de maille ont été affinés.

La principale différence entre les deux échantillons réside donc dans le fait que, dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , la longueur de corrélation des structures magnétiques est plus petite que dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ . Ceci est en accord avec les mesures des propriétés magnétiques dont certaines transitions magnétiques ( $T_L$  et  $T_F$ ) semblent plus marquées pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ .

Ceci semblerait indiquer que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  est mieux ordonné d'un point de vue magnétique que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ . Les mesures de résistivité en fonction de la température ont montré que la transition due à la mise en ordre des charges est plus marquée dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  ce qui pourrait être un signe d'une mise en ordre des charges mieux établie. Ceci serait en accord avec un lien entre la mise en ordre des charges et la mise en ordre magnétique.

Par ailleurs, contrairement à  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ ,  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  présente la modulation I. Or les mises en ordre des charges et des spins semblent légèrement mieux établies dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ , il est possible que ces mises en ordre soient perturbées par la modulation I.

### 3.4.2 Evolution avec la température

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ :

L'évolution en température des structures magnétiques a été étudiée par diffraction des neutrons entre 2K et 290K, en remontant en température, sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$ ) (fig. 3.50). En accord avec la  $T_N$  déterminée par les mesures d'aimantation, les pics de Bragg sont visibles jusqu'à 250K. Pour  $T > 250\text{K}$  ( $T_N$ ), un signal magnétique diffus persiste vers  $Q=1.22\text{\AA}^{-1}$ . Les enregistrements effectués entre 298K et 347K (voir fig. 3.30 dans la partie 3.2.2.1) montrent que ce signal diffus a diminué en intensité mais

### 3.4 Etude de la structure magnétique

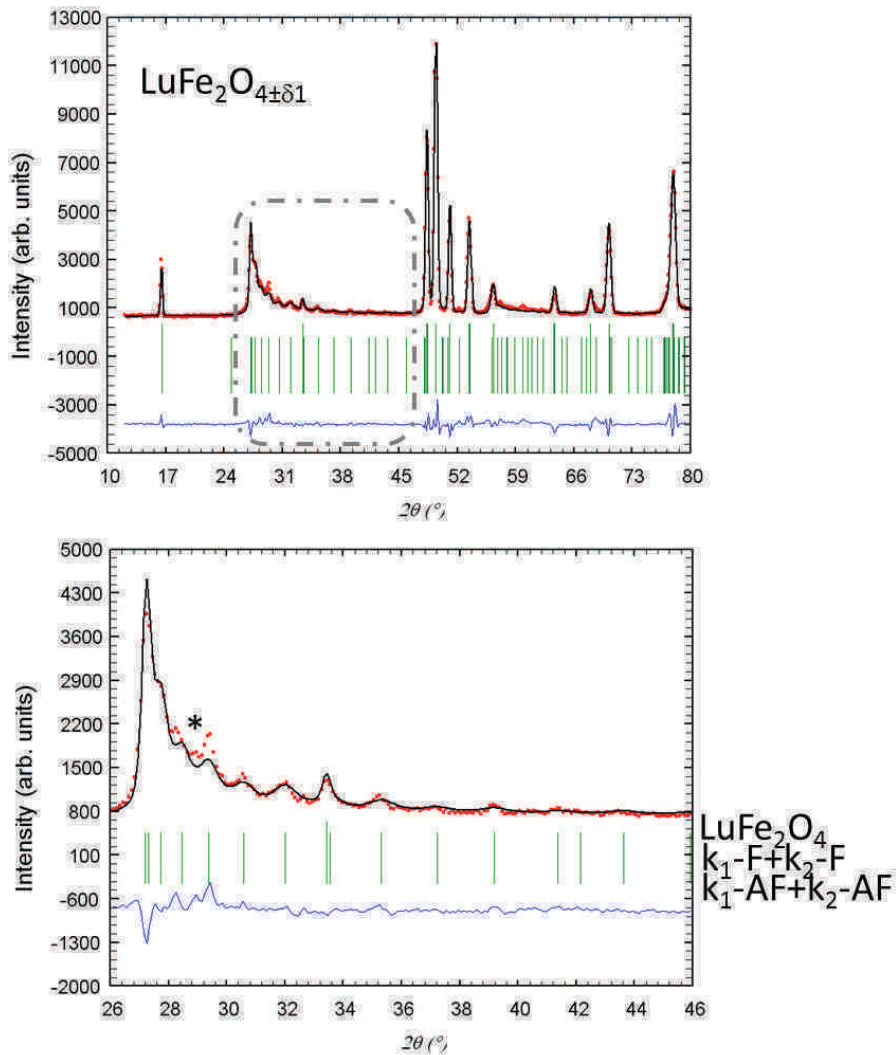


FIGURE 3.49 – Affinement du diffractogramme G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 1}$  à 2K en juxtaposant les modèles (F) et (AF)

est toujours présent à 347K donc bien au-dessus de la température de Néel. Ce signal diffus est large mais pas asymétrique comme pourrait l'être un signal avec un profil de Warren ; il ne semble donc pas dû à une mise en ordre bidimensionnelle mais plutôt à un ordre à courte distance.

L'évolution avec la température des facteurs d'échelle des quatre phases magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 1}$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 2}$  est montrée sur la figure 3.51. Dans les modèles utilisés, les valeurs des moments sont fixées et ce sont les valeurs des facteurs d'échelle qui sont affinées. Vu le recouvrement des pics magnétiques et leur élargissement substantiel à partir de 230K, il est délicat d'interpréter les rapports relatifs des différentes phases ; cependant, il semble qu'il existe deux températures de transition magnétique, vers 200K( $T_L$ ) et 250K

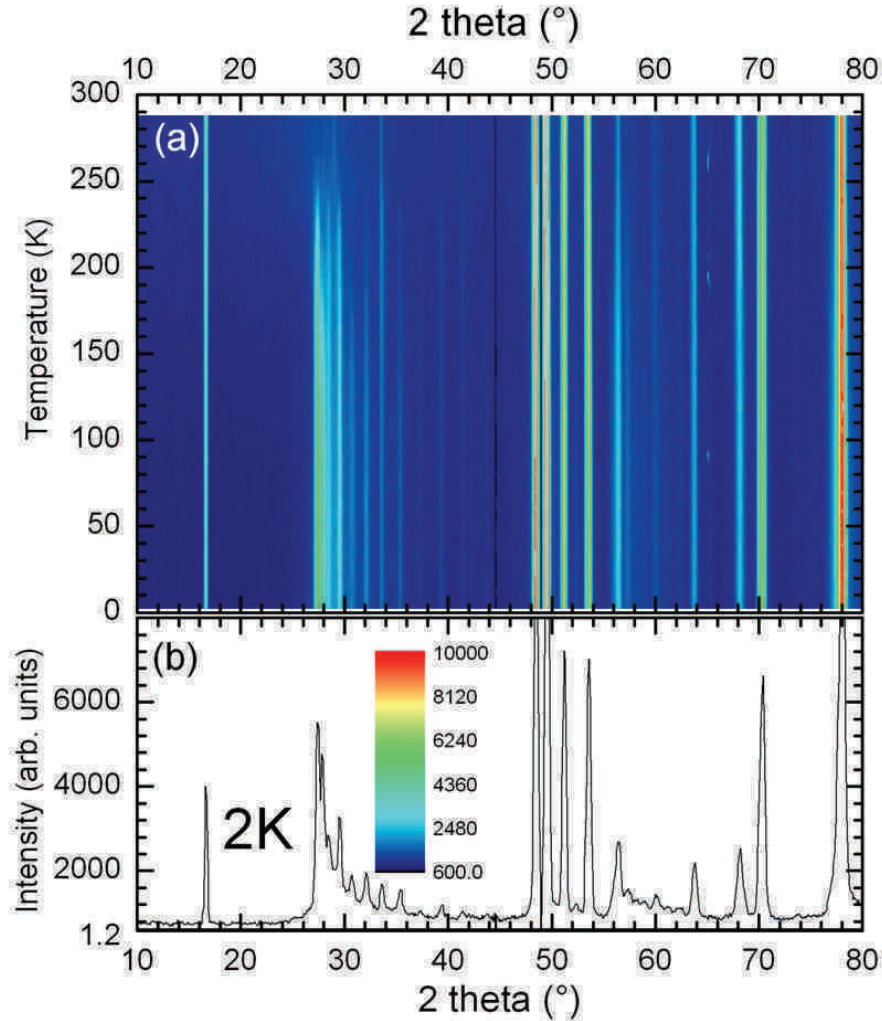


FIGURE 3.50 – (a) Evolution avec la température des diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ ; (b) Diffractogramme à 2K

( $T_N$ ), qui correspondent respectivement aux deux familles de structures magnétiques (F) et (AF).

En diminuant la température, les structures magnétiques (AF) apparaissent progressivement en dessous de  $T_N=250\text{K}$  jusqu'à  $T_L=200\text{K}$ . En dessous de  $T_L=200\text{K}$ , les structures (F) apparaissent progressivement jusqu'à  $T_F=100\text{K}$ . Puis en dessous de cette température, les pics magnétiques ne semblent plus évoluer. Les évolutions de ces structures sont résumées dans le tableau 3.21.

Par ailleurs, une inspection minutieuse du bruit de fond montre qu'en dessous de  $T_N$ , le pic large attribué à de l'ordre à courte distance diminue en intensité et semble ne plus évoluer en dessous de  $105\text{K}$  (fig 3.52), c'est-à-dire autour de  $T_F$ . Ce comportement semble donc en accord avec l'existence d'une phase magnétique désordonnée entre  $T_N$  et  $T_F$ .

### 3.4 Etude de la structure magnétique

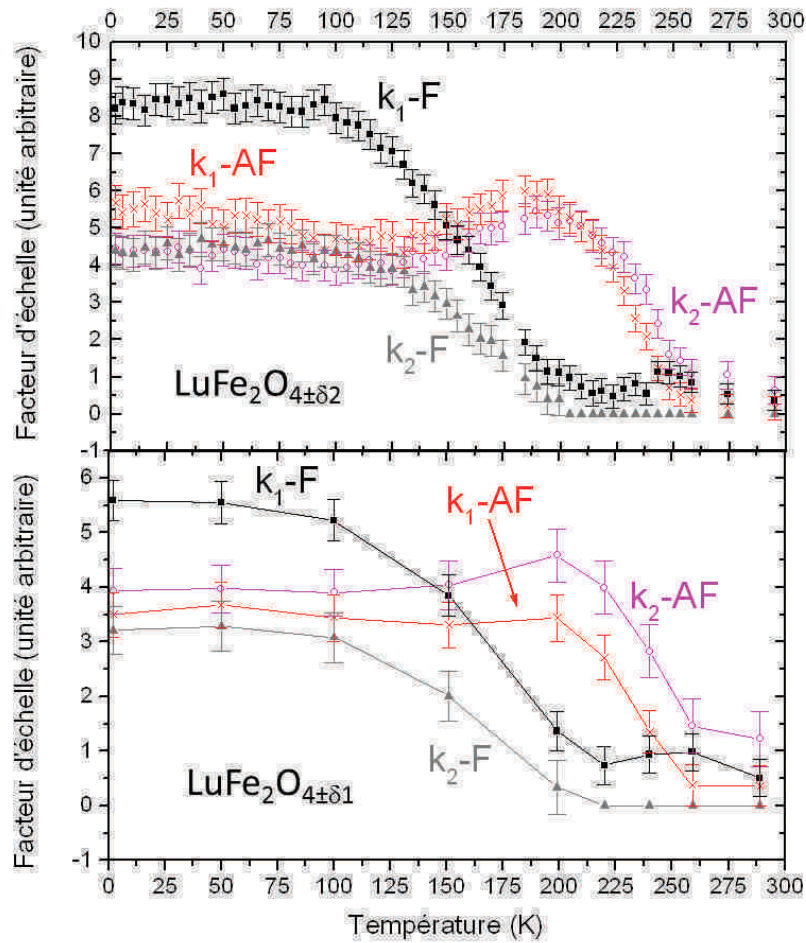


FIGURE 3.51 – Evolution des facteurs d'échelle des quatre structures magnétiques avec la température de (haut)  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  et (bas)  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$

$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  a également été étudié par diffusion inélastique des neutrons à différentes températures (voir partie 3.4.1, fig. 3.43). A 200K, le spectre à  $Q=1,22 \text{ \AA}^{-1}$  montre du signal entre 1meV et 9meV. En diminuant la température, le signal diminue progressivement pour faire apparaître un gap d'anisotropie comme cela a été remarqué à 2K (voir partie 3.4.1). En diminuant la température, l'énergie du gap reste constante.

Il est possible que le signal diffus observé en diffraction des neutrons (qui est en fait intégré en énergie) soit relié au signal observé par diffusion inélastique en température, ce qui impliquerait donc que cet ordre à courte distance soit dynamique. En-dessous de 100K, on n'observe plus de signal diffus en diffraction, l'ordre à courte distance ne semble donc pas se geler à basse température mais plutôt se transformer en ordre à plus longue distance.

	$T_F$		$T_L$	$T_N$
$k_1\text{-AF}/k_2\text{-AF}$	OUI	OUI	apparition	NON
$k_1\text{-F}/k_2\text{-F}$	OUI	apparition	NON	NON
Courte distance	NON	disparition	disparition	apparition

Tableau 3.21 – Tableau montrant les apparitions et disparitions des différentes phases magnétiques en refroidissant

Compte-tenu de l'évolution des facteurs d'échelle des différentes structures magnétiques, il est probable que l'ordre à courte distance associé au signal diffus s'ordonne dans les structures contenant des bicouches ferromagnétiques ( $k_1\text{-F}$  et  $k_2\text{-F}$ ) en dessous de 100K (tab. 3.21). Ces mesures semblent donc confirmer l'existence de corrélations magnétiques dynamiques à courtes distances dans un intervalle de température compris entre 100K et  $T_N$ , ce qui serait compatible avec les mesures de susceptibilité AC.

#### $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ :

$\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$  a été étudié par diffraction des neutrons entre 2K et 288K sur G4.1 (fig. 3.53). L'évolution des structures magnétiques a été étudiée de la même façon que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . Bien que le pas en température soit plus grand que pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ , les évolutions des facteurs d'échelle sont globalement identiques à celles de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  (fig. 3.51). Ceci est en accord avec les mesures des propriétés magnétiques qui sont proches pour les deux échantillons et en particulier les températures de transition sont identiques pour les deux échantillons. De plus, un signal magnétique diffus est également observé au-dessus de 100K (fig. 3.54), qui pourrait être dû à de l'ordre à courte distance. La dépendance en fréquence de la transition observée à  $T_F=125\text{K}$  dans les mesures de susceptibilité alternative, semble indiquer que cette transition est d'ordre dynamique comme dans le cas de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$ . Le modèle proposé pour les évolutions des structures magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4 \pm \delta 2$  semble compatible avec les données de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ .

### 3.4.3 Discussion

Des ordres magnétiques à longue distance et à courte distance semblent coexister dans nos échantillons. En dessous de  $T_N=250\text{K}$ , du magnétisme 3D apparaît. Entre  $T_N$  et  $T_L=200\text{K}$ , un mélange de deux structures magnétiques, basées sur une mise en ordre



### 3.4 Etude de la structure magnétique

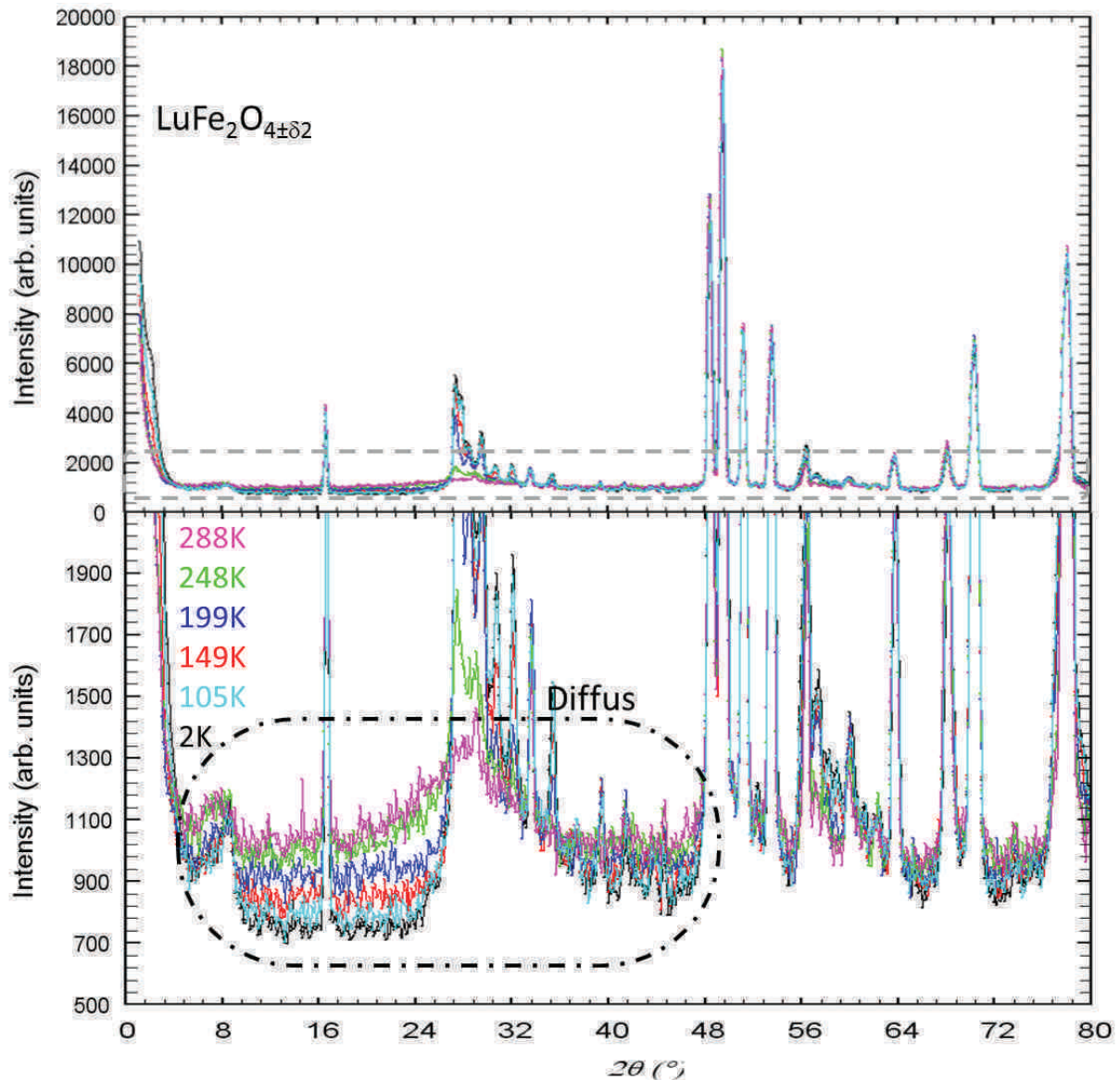


FIGURE 3.52 – (haut) Diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 2}$  entre 2K et 288K; (bas) agrandissement du bruit de fond

des charges proposée dans la littérature [140], permettent de rendre compte des intensités observées par diffraction des neutrons. Ces structures sont composées de bicouches antiferromagnétiques avec un arrangement soit ferromagnétique soit antiferromagnétique entre les bicouches. En dessous de  $T_L$ , deux nouvelles structures apparaissent, dans lesquelles le couplage magnétique dans les bicouches est ferromagnétique.

La structure correspondant à des bicouches ferromagnétiques, avec un couplage entre les bicouches également ferromagnétiques, que nous observons en dessous de  $T_L$  a été proposée dans la littérature par Christianson *et coll.* [28] mais en dessous de  $T_N$ .

A basse température, les diffractogrammes sont donc affinés à l'aide de quatre struc-

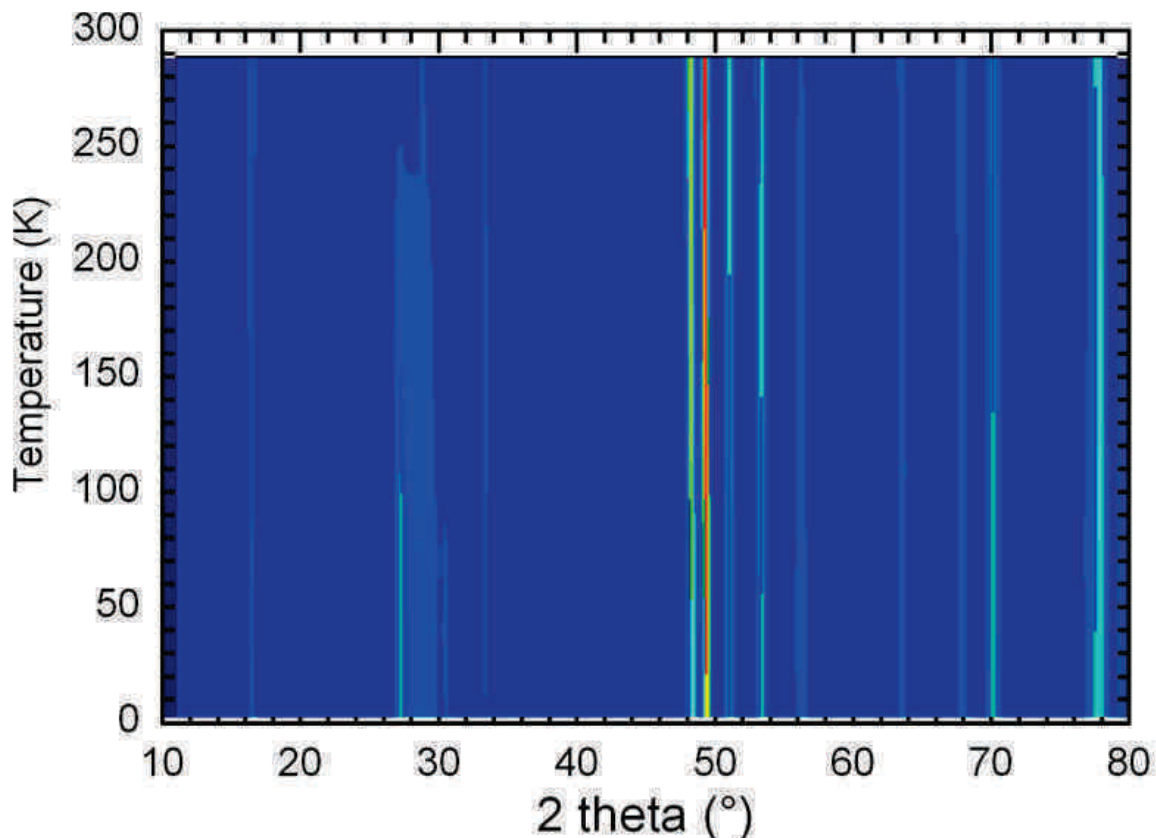


FIGURE 3.53 – Evolution avec la température des diffractogrammes G4.1 de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$

tures magnétiques ; les pics de Bragg magnétiques sont élargis, correspondant à une longueur de corrélation de l'ordre de  $200 \text{ \AA}$  perpendiculairement au plan ( $ab$ ). Par diffraction des neutrons, Noh *et coll.* ont observé un signal magnétique ressemblant à celui de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta 1}$ , et l'ont modélisé en considérant du magnétisme 2D de type Warren et en ajoutant des corrélations entre les bicouches avec des longueurs de corrélation de l'ordre des  $200 \text{ \AA}$  [117]. Cette longueur de corrélation est la même que celle rapportée pour la mise en ordre des charges d'après Wen *et coll.* [142] : il est donc probable que ce désordre des structures magnétiques 3D et la faible taille des domaines de mise en ordre des charges soient liés.

Un ferrimagnétisme  $2\uparrow : 1\downarrow$  est expliqué à partir des calculs de DFT et des simulations Monte-Carlo, comme venant de fortes interactions antiferromagnétiques  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$  dans le plan triangulaire avec des échanges importants inter-plans  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$  [143]. La nécessité d'inclure dans notre modèle quatre phases magnétiques, toutes basées sur une même configuration de spin dans le plan triangulaire, montre que l'échange



3.4 Etude de la structure magnétique

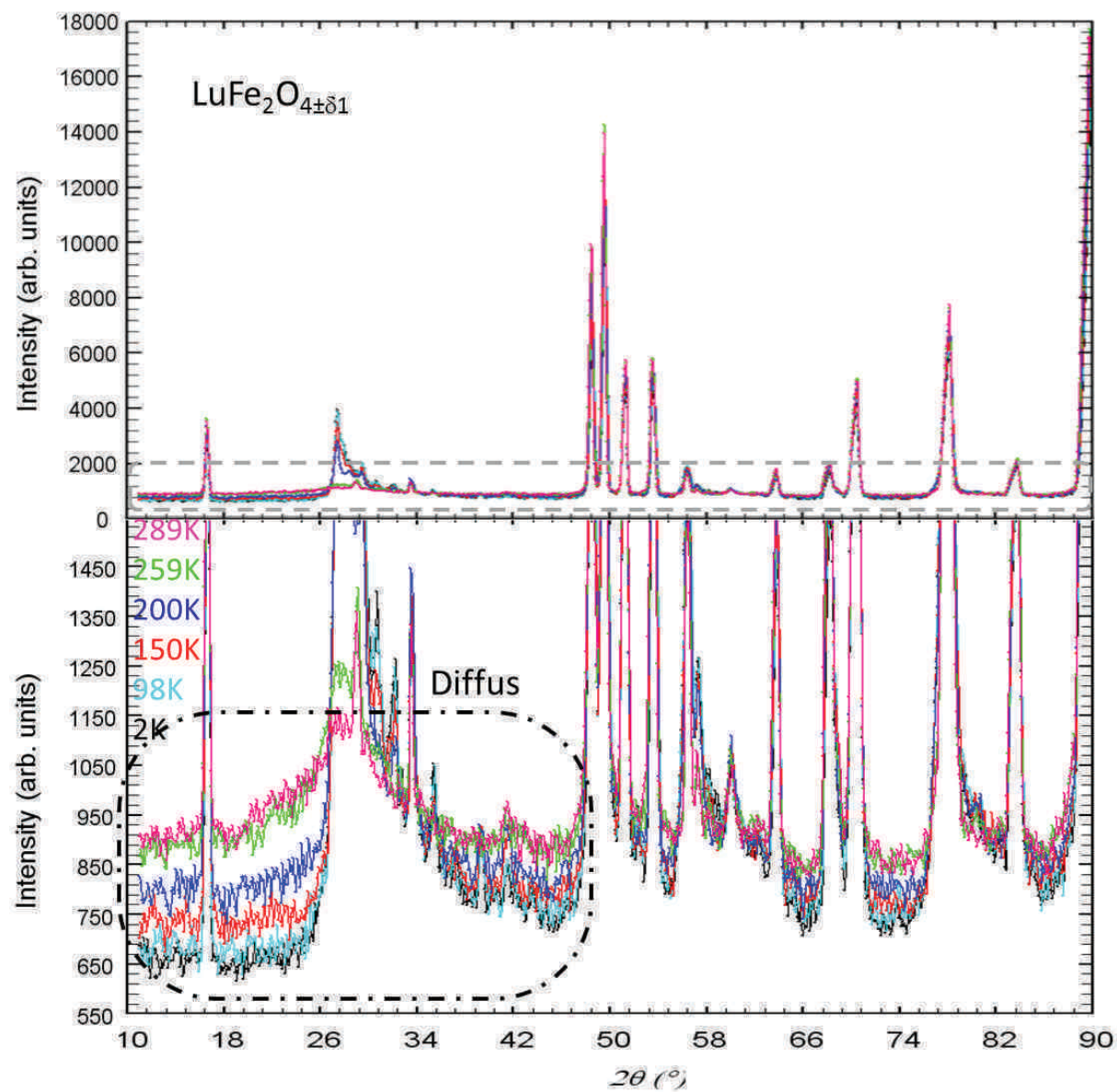


FIGURE 3.54 – (haut) Diffractogrammes G4.1 de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4±δ1</sub> entre 2K et 288K ; (bas) agrandissement du bruit de fond

magnétique suivant  $\vec{c}$ , aussi bien inter- que intra-bicouche, est le paramètre qui sera le plus sensible aux fluctuations locales de l'environnement. Une non-stœchiométrie en oxygène, par exemple, peut être un facteur, même à très petite échelle, de ce désordre.

Vu la complexité du comportement de ce matériau, les structures magnétiques basées sur la mise en ordre des charges proposée par Angst *et coll.* [140] permettent de modéliser nos données de manière raisonnable ; cependant il doit être souligné ici que ceci ne permet pas de confirmer le modèle de CO choisi, mais juste de montrer qu'il est compatible avec nos données. D'autres modèles de CO de la littérature conduisent à des modélisations du signal magnétique 3D comparables ce qui est compréhensible compte-tenu de la complexité du profil magnétique.

Par contre, le modèle utilisé explique très bien les hystérésis observés dans la partie 3.1.1 (voir tab. 3.21). Entre  $T_N$  et  $T_L$ , les courbes d'aimantation présentent un caractère plutôt ferrimagnétique simple avec une augmentation de la valeur de l'aimantation à 5T en accord avec l'apparition de la phase  $k_2$ -AK qui présente une aimantation spontanée. A partir du moment où la structure  $k_1$ -F commence à apparaître (en dessous de  $T_L$ ), la valeur du champ coercitif augmente jusqu'à ce que cette structure soit établie (vers  $T_F$ ). Cependant la question de la comparaison avec la courbe à 5K reste ouverte ; il est possible qu'elle soit liée à des interactions multiples magnétiques et peut être un cycle mineur. Ceci serait en accord avec les courbes d'aimantation en fonction du champ rapportées par Wu *et coll.* [69], qui montrent qu'un champ de 15T est nécessaire à 4K pour saturer les cycles. La forte valeur du champ coercitif semble en accord avec la forte valeur de l'anisotropie magnétique observée en diffusion inélastique des neutrons.

Parallèlement aux pics de Bragg magnétiques indiquant de l'ordre 3D, au-dessus de  $T_F \sim 100\text{K}$ , un signal magnétique diffus est observé en diffraction des neutrons, probablement centré autour de  $Q=1.22\text{\AA}^{-1}$ . La présence d'une phase désordonnée (au sens dynamique) peut permettre d'expliquer le comportement particulier de la diffusion inélastique avec la température. Ce type de désordre pourrait aussi expliquer la transition dépendante en fréquence observée en susceptibilité alternative à  $T_F$ .

Certains travaux publiés décrivent  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  comme un composé dans lequel un ordre

### 3.5 Conclusion

magnétique quasi-2D est interrompu par des défauts, avec une haute densité de parois de domaines magnétiques [69] : la courbe d'aimantation en fonction du champ sur ce type d'échantillon ne présentant ni CO ni ordre magnétique à longue distance montre une augmentation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente quand la température diminue jusque 4K, que les auteurs attribuent au gel de domaines de forte anisotropie magnétique [69]. Il faut toutefois remarquer que cet échantillon est décrit comme quasi-2D alors que la longueur de corrélation suivant  $c_R$  est évaluée à environ 300 Å donc approximativement la même longueur que dans nos échantillons.

## 3.5 Conclusion

Cette étude de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  a mis en avant une grande complexité des structures cristalline - et ce jusqu'à l'échelle nanométrique, bien que cela n'ait été que brièvement abordé dans ce manuscrit - et magnétique, complexité qui se répercute au niveau des propriétés physiques du matériau. L'étude systématique de nos échantillons par plusieurs techniques complémentaires a cependant permis de mettre plusieurs points en évidence :

- La déformation monoclinique de la structure cristalline à température ambiante, confirmée en diffraction synchrotron et MET. L'origine de cette déformation par rapport à la structure rhomboédrique de référence est peu claire : elle ne correspond pas à une déformation flagrante du réseau triangulaire.

- L'existence de plusieurs types de modulations : une modulation I, liée à une sur-stœchiométrie en oxygène, et a priori indépendante de la mise en ordre des charges, car apparaissant dans un domaine de température différent. Elle coexiste dans la plupart des grains avec une ou deux modulations II et III, pouvant être incommensurables, et reliées à la mise en ordre des atomes de fer divalents et trivalents.

- Deux types de défauts à l'origine de diffusion diffuse selon  $\vec{c}^*$  ont été observés par diffraction électronique : des phénomènes de désordre associés au mécanisme de mise en ordre des charges et des défauts d'empilement. Ce deuxième type de défauts consiste en des nano-macles et des glissements des couches dans le plan  $(ab)$  mais n'affectent pas l'alternance d'une couche  $[\text{LuO}_2]_\infty$  avec une couche  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$ , ni la périodicité du

réseau. Ces défauts permettent de comprendre la forme asymétrique des raies  $00l$  dans les diffractogrammes synchrotron.

- L'existence de plusieurs phases magnétiques, coexistant avec du désordre magnétique. Les signes de désordre magnétique dans LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont nombreux : présence de pics de Bragg magnétiques très élargis, différence zfc-fc sur les courbes d'aimantation en dessous de  $T_F$ , dépendance en fréquence de la susceptibilité et observation d'un signal diffus dynamique complexe entre 125K et  $T_N$ . L'origine de ce désordre magnétique et de sa dépendance en température reste donc à comprendre. Curieusement, à 5K, LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> semble plus se comporter comme un antiferromagnétique classique, même si la modélisation de la structure magnétique n'est pas simple : l'ordre magnétique 3D à basse température peut être pensé en première approximation comme la coexistence de quatre phases, avec deux températures d'ordre caractéristiques  $T_N = 250\text{K}$  et  $T_L = 200\text{K}$ , avec une très forte anisotropie magnétique de l'atome de fer, qui atteint presque 8 meV (  $\approx 92\text{K}$ ) à 5K et correspondant à des échanges ferromagnétiques et/ou antiferromagnétiques dans et entre les bicouches de fer. Ceci indique donc un autre type de désordre dans nos échantillons, qui pourrait être dû à une non-homogénéité par exemple de la teneur en oxygène, influant sur le signe de l'échange Fe-Fe.

- Des recuits ont confirmé qu'il est possible d'oxyder LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Un premier stade intermédiaire où les pics caractéristiques de la modulation I sont observés en diffraction des rayons, est observé vers 250°C. Vers 500°C, Lu<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> se forme en accord avec des précédentes études [136–138].

De plus, les résultats obtenus semblent suggérer :

- Un lien entre mise en ordre des charges et mise en ordre magnétique : déjà suggéré à partir des mesures diélectriques (possible effet magnéto-dielectrique autour de  $T_N$ ), ce lien semble se confirmer. Les longueurs de corrélation de ces deux mises en ordre sont du même ordre de grandeur ( $\cong 200\text{Å}$ ). De plus, les composantes suivant les directions  $\vec{a}_M^*$  et  $\vec{b}_M^*$  des vecteurs de modulation associées à la mise en ordre des charges ( $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_{2'}$  et  $\vec{q}_3$ ) sont les mêmes que celles des vecteurs de propagation magnétiques ( $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  et  $\vec{k}_{2'}$ ), ce qui est à la base du modèle magnétique utilisé pour décrire LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 5K.

### 3.5 Conclusion

- L'importance de la stœchiométrie en oxygène : il a été montré que ce composé pouvait s'écarter de la stœchiométrie en oxygène  $O_4$ . Plus particulièrement, un léger excès d'oxygène dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  est lié à l'apparition de taches de sur-structure en diffraction électronique, qui peuvent être indexées par le vecteur de modulation  $\vec{q}_1 = (\frac{4}{7} \ 0 \ \frac{1}{7})$ . Cet excès d'oxygène se traduirait également par un désordre positionnel du Lu, qui accommoderait ainsi la présence d'un atome supplémentaire dans la structure.

La comparaison de deux échantillons aux propriétés physiques macroscopiques très proches, au cours de ce travail, a été nécessaire au vu des problèmes de reproductibilité rapportés dans la littérature et a permis de confirmer l'importance de la stœchiométrie en oxygène sur les mises en ordre atomiques et magnétiques. L'étude par spectroscopie Mössbauer n'a pas révélé d'écart à la stœchiométrie pour aucun des deux composés. Cependant, les paramètres de maille de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  sont légèrement plus grands que ceux de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , et la modulation I n'est pas observée dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$ , ce qui semble indiquer que la stœchiométrie en oxygène de cet échantillon est très proche de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . La transition associée à la mise en ordre des charges de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  paraît plus marquée dans les mesures de résistivité en fonction de la température que celle de  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ , ce qui pourrait indiquer une mise en ordre des charges mieux établie. Parallèlement, la longueur de corrélation de l'ordre magnétique est plus grande dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_2}$  que  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$  : il semble donc que l'écart par rapport à la stœchiométrie en  $O_4$  favorise le désordre structural et par voie de conséquence, le désordre magnétique.

Le prochain point qui reste à développer est bien entendu la compréhension des phénomènes responsables de la ferroélectricité dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Bien qu'un maximum vers  $T_N$  ait été observé dans les mesures de constante diélectrique, nous n'avons malheureusement pas été en mesure d'effectuer de cycles de polarisation électrique dans nos échantillons, ni à température ambiante ni à basse température, au cours de ce travail. La question de la relation entre mise en ordre des charges et ferroélectricité dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , et au vu des résultats de nos travaux, de l'impact sur cette dernière du désordre structural qui semble inhérent aux échantillons, reste donc ouverte.



# Chapitre 4

## Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression

L'étude de l'effet de la pression sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  est à l'initiative du Dr J. Rouquette. Ses premières études par diffraction des rayons X en laboratoire ont mis en évidence une transition structurale, irréversible, vers 6 GPa [144], de la phase  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  " basse pression" (bp) vers une phase " haute pression" (hp). Ce travail a été complété par des mesures de résistivité, ainsi que par une étude de la phase hp par diffraction électronique et au synchrotron (ID27, ESRF). Cette étude a été poursuivie par des mesures de diffraction des neutrons (D20, ILL) et au synchrotron (ID09, ESRF) en fonction de la pression avec application de la pression *in situ*. Nous détaillerons ces résultats dans la première partie de ce chapitre. En parallèle (partie 2 de ce chapitre), nous avons réalisé une étude par diffraction des neutrons sous pression en fonction de la température sur le diffractomètre G6.1 au LLB afin d'étudier l'évolution de la structure magnétique de la phase bp en fonction de la pression. Les propriétés magnétiques de la phase hp ont été étudiées par des mesures d'aimantation et de diffraction des neutrons (D20, ILL) en fonction de la température. Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta 1}$  qui a été étudié à pression ambiante dans le chapitre 3.



## 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

### 4.1.1 Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ par diffraction des rayons X de laboratoire sous haute pression

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$  a été étudié par diffraction des rayons X de laboratoire (source au molybdène, les conditions expérimentales sont présentées dans le chapitre 2) jusqu'à 12 GPa. Même s'il a été montré dans la partie 3.2.1.4 que la structure de ce composé est monoclinique à pression ambiante, cette déformation n'est pas visible en raison d'une résolution expérimentale limitée dans le montage haute pression utilisé ; c'est pourquoi, tous les diffractogrammes correspondant à la phase bp sont traités dans la maille  $R\bar{3}m$ . En raison du dispositif expérimental utilisé, les diagrammes sont traités par la méthode de Le Bail ; les paramètres de la maille cristalline sont donc extraits de l'analyse de chaque diffractogramme.

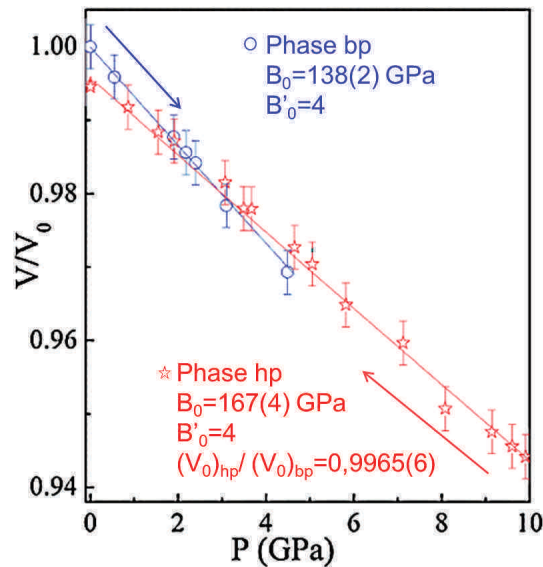


FIGURE 4.1 – Volume relatif de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en fonction de la pression. Les valeurs de  $B_0$  sont calculées à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan ( $B'_0=4$ )

L'évolution du rapport  $\frac{V}{V_0}$  en fonction de la pression est présentée sur la figure 4.1. Ces données sont utilisées pour obtenir l'équation d'état de Birch-Murnaghan [145, 146] :

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{4}{3}(B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

où  $V$  est le volume et  $V_0$  le volume à pression ambiante.  $B_0$  est le module d'incompressibilité et  $B'_0$  sa dérivée par rapport à la pression. Dans nos affinements, la valeur de  $B'_0$  est fixée à 4, une approximation cohérente pour un oxyde dur. L'équation de Birch-Murnaghan s'écrit alors :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \quad (4.2)$$

Le module d'incompressibilité affiné pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  est de 138(2) GPa. L'équation d'état ainsi obtenue permet de relier le volume de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  avec la pression entre 0 et 4,5 GPa.

A plus haute pression, nous observons une transition de phase qui débute vers 6 GPa et qui est quasiment terminée vers 8 GPa. La phase ainsi formée est appelée phase hp. La pression a ensuite été augmentée jusqu'à 12 GPa pour obtenir un matériau hp monophasé. Il faut toutefois remarquer que le milieu transmetteur de pression utilisé (mélange éthanol-méthanol) est hydrostatique uniquement jusqu'à 9-10 GPa. Lors de la décompression à pression ambiante, la phase hp reste stable : la transition structurale est donc irréversible (fig. 4.1 et 4.2).

Le diffractogramme de la phase hp est plus complexe que celui de la phase bp et délicat à interpréter, en particulier à cause de l'élargissement et du recouvrement important des pics de Bragg qui témoignent de contraintes importantes subies par le matériau lors de la transition structurale. De plus, de la phase NaCl a été ajoutée à  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  comme calibrant de pression, et les pics correspondants à ce produit rendent l'analyse des diagrammes encore plus compliquée. Il existe toutefois des similitudes entre les diffractogrammes correspondants aux phases bp et hp (fig. 4.2). Des pics fins correspondant aux réflexions  $00l$  ( $l=3n$ ) de la phase bp sont également observés dans la phase hp mais sont déplacées vers des angles  $2\theta$  plus élevés (illustré par des pointillés en rouge sur la figure 4.2). Dans le cas d'un système rhomboédrique, la distance interréticulaire de ces raies est uniquement

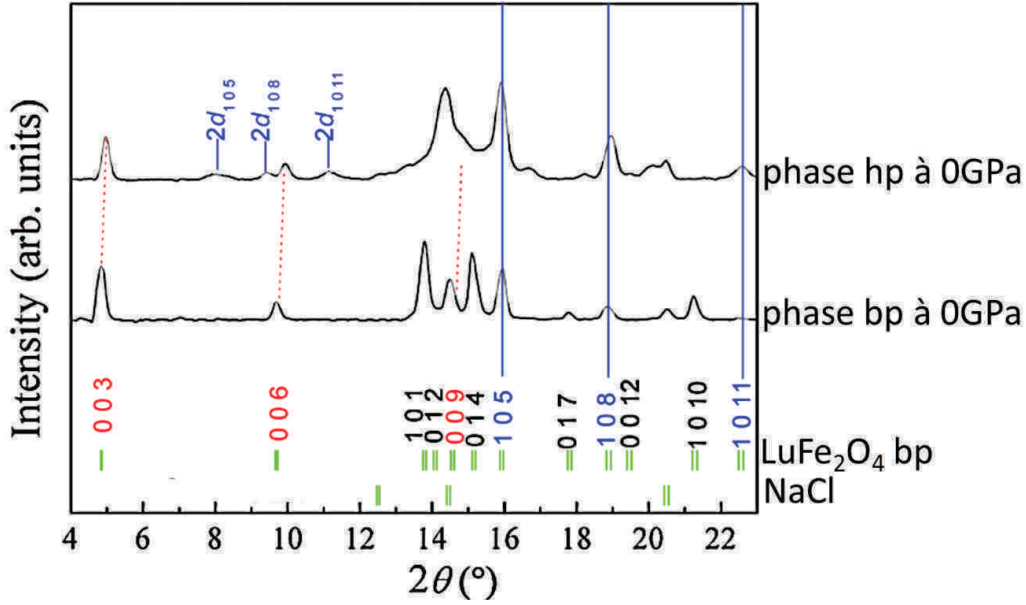


FIGURE 4.2 – Diffractogrammes rayons X de laboratoire de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à 298K avant compression (en bas) et de l'échantillon à pression ambiante après compression à 12 GPa (en haut) ; la contribution de la cellule enclume diamant a été soustraite ; pointillés en rouge : pics  $(00l)$  ( $l=3n$ ) ; traits continus en bleu : pics  $(10l)$  ( $l=5,8,11$ )

dépendante du paramètre  $c$  ( $d_{00l} = \frac{c}{l}$ ). D'après la loi de Bragg (voir l'équation 2.7 dans le chapitre 2) ; le rapport entre les paramètres  $c$  des deux phases s'exprime donc :

$$\frac{c_{bp}}{c_{hp}} = \frac{\sin(\theta_{00l})_{hp}}{\sin(\theta_{00l})_{bp}} \quad (4.3)$$

Lorsque l'on considère une maille identique pour les deux phases, il est donc possible d'évaluer l'évolution de  $c$  dans la phase hp par rapport à la phase bp. Les déplacements des raies  $(00l)$  dans la phase hp par rapport à la phase bp indiquent une diminution du paramètre  $c$  de 2,8%.

De plus, nous observons l'apparition de petits pics larges et de faibles intensités vers les bas angles (indiqués par  $2d(h0l)$  en bleu sur la figure 4.2). Ces pics indiquent un abaissement de la symétrie de la maille hp par rapport à la maille bp. Ces nouveaux pics correspondent approximativement à des distances interréticulaires  $(2\ 0\ 2l)$ , doubles de la série de réflexion  $(10l)$  ( $l=5, 8, 11$ ) de la phase bp. Les pics correspondant aux réflexions  $(1\ 0\ l)$  de la phase bp sont également présents dans la phase hp à des angles  $2\theta$  quasiment inchangés (indiqués par des traits bleus sur la Figure 4.2).

### 4.1.2 Etude de la structure de la phase hp à pression ambiante

#### ETUDE DE LA PHASE HP PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

Afin de poursuivre la détermination de la structure, la phase hp a été étudiée par diffraction électronique (fig. 4.3). Les cristallites présentent une morphologie de type mica, avec des lamelles perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}_R$ . La cristallinité et l'homogénéité ont été étudiées en couplant les analyses par diffraction électronique et par EDS. Certains grains ne sont pas utilisables pour l'étude du réseau réciproque en raison de la désorientation des lamelles autour de l'axe  $\vec{c}_R$ . La reconstruction du réseau réciproque a été réalisée en effectuant des rotations autour des axes  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  sur des grains bien cristallisés.

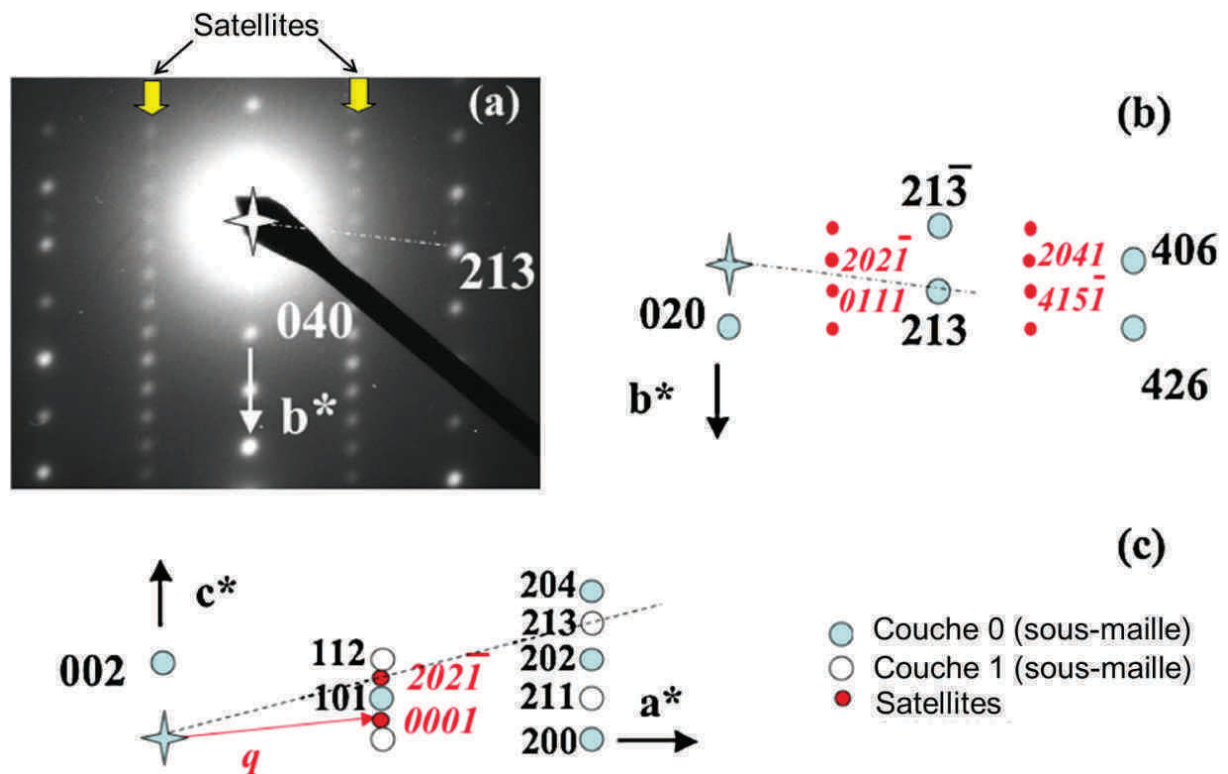


FIGURE 4.3 – (a) cliché de DE  $[30\bar{2}]$  de la phase hp. Seules les réflexions de la sous-maille sont indexées (en blanc) ; tous les satellites sont alignés et indiqués par les flèches jaunes ; (b) Indexation des satellites (en rouge en italique), en utilisant les quatre indices  $hklm$ . (c) Reconstitution du cliché  $[010]$ , qui met en évidence le vecteur de modulation  $\vec{q} = \vec{a}^* + \frac{1}{2}\vec{c}^*$

Deux systèmes de réflexions ont été observés : des taches intenses associées à une sous-maille et des taches plus faibles dues à des réflexions satellites (fig. 4.3). Les paramètres de la sous-maille sont :  $a_{hp} \cong 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b_{hp} \cong 17,6 \text{ \AA}$  et  $c_{hp} \cong 32 \text{ \AA}$  avec  $\alpha, \beta, \gamma \cong 90^\circ$ . Les conditions de réflexions,  $h+k+l=2n$ , correspondraient à un mode de réseau  $I$ . Cependant

l'existence de satellites indexés par le vecteur de modulation  $\vec{q} = \vec{a}^* + \frac{1}{2}\vec{c}^*$ , indiqués par des flèches jaunes sur le cliché de DE  $[30\bar{2}]$  (fig. 4.3(a)) ne respecte pas ces conditions. En raison de la commensurabilité du vecteur de modulation, la phase hp peut alors être décrite dans une surstructure de paramètres  $a_{sur} \cong 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b_{sur} \cong 17,6 \text{ \AA}$  et  $c_{sur} \cong 64 \text{ \AA}$  et  $\alpha, \beta, \gamma \cong 90^\circ$ .

ETUDE DE LA PHASE HP À PRESSION AMBIANTE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X AU SYNCHROTRON

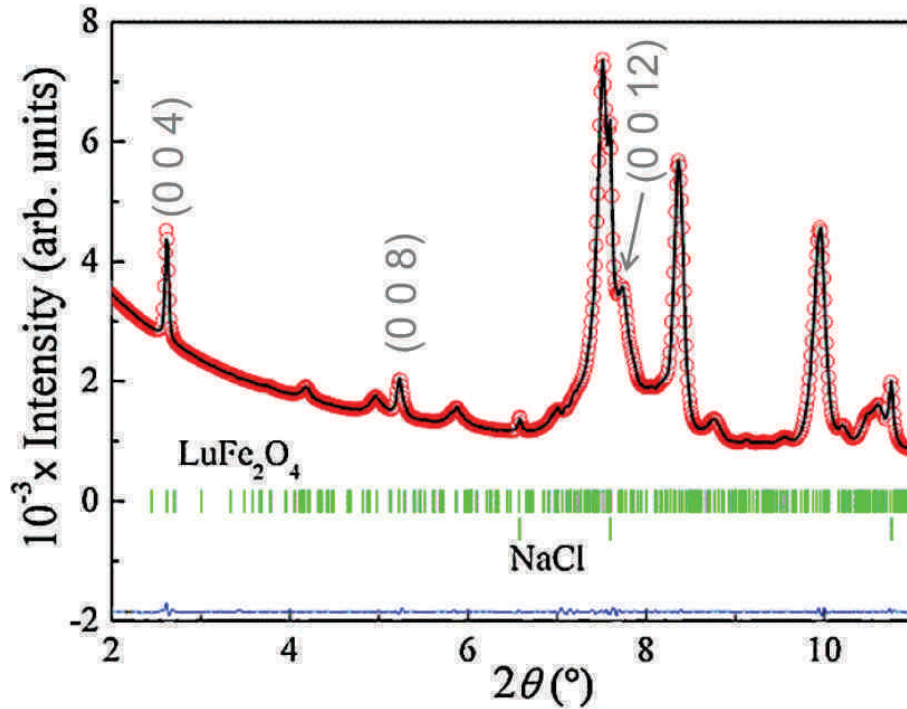


FIGURE 4.4 – Profil de Le Bail d'un diagramme synchrotron (ID27,  $\lambda=0,3738 \text{ \AA}$ ) de la phase hp à pression ambiante après compression à 12 GPa. Les paramètres de maille sont ceux déterminés par DE ( $a_{hp} \cong 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b_{hp} \cong 17,6 \text{ \AA}$  et  $c_{hp} \cong 32 \text{ \AA}$  et  $\alpha, \beta, \gamma \cong 90^\circ$ ) avec le vecteur de modulation  $\vec{q} = \vec{a}^* + \frac{1}{2}\vec{c}^*$

La phase hp a également été étudiée par diffraction des rayons X à pression et température ambiante sur la ligne ID27 à l'ESRF. Le diffractogramme (fig. 4.4) a été indexé avec les paramètres de la sous-maille et le vecteur de modulation  $\vec{q} = \vec{a}^* + \frac{1}{2}\vec{c}^*$  caractérisés par diffraction des électrons et en utilisant un groupe d'espace arbitraire orthorhombique. Le profil de Le Bail a été réalisé de manière à faire coïncider les indexations  $00l$  ( $l=4n$ ) avec les pics les plus fins, les paramètres de maille obtenus sont :  $a_{hp}=5,4060(5) \text{ \AA}$ ,  $b_{hp}=17,457(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hp}=32,806(3) \text{ \AA}$ .

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

Les relations entre les paramètres des phases bp et hp peuvent s'exprimer assez simplement :  $a_{hp}=a_R \times \sqrt{3}$ ,  $b_{hp}=5 \times b_R$  et  $c_{hp}=\frac{4c_R}{3}$  où  $a_R$ ,  $b_R$  et  $c_R$  sont les paramètres de maille de la phase bp dans la maille rhomboédrique (fig. 4.5).

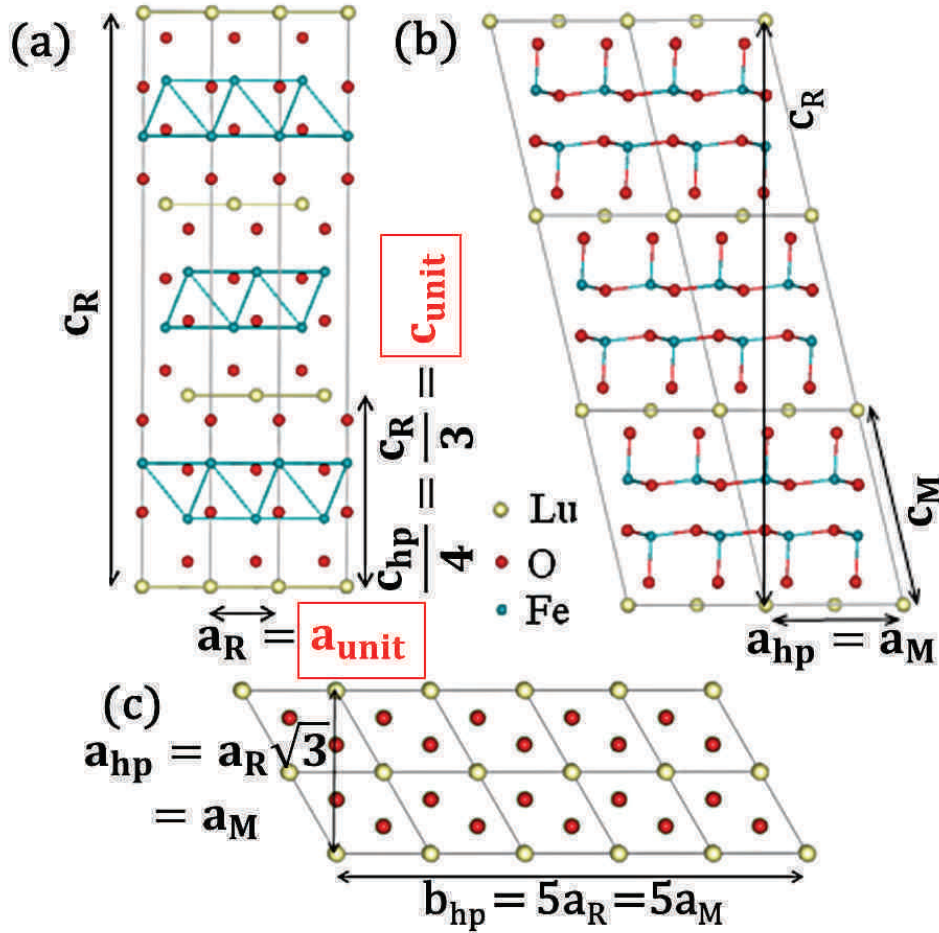


FIGURE 4.5 – Structure de la phase bp décrite dans les mailles (a) rhomboédrique et (b) monoclinique ; (c) surstructure de la phase hp dans le plan (ab)

Si l'on considère la maille monoclinique de la phase bp décrite dans le chapitre 3,  $a_M=5,95 \text{ \AA}(=a_R \times \sqrt{3})$ ,  $b_M=3,44 \text{ \AA}(=a_R)$  et  $c_M=8,641 \text{ \AA}(=\frac{c_R}{3\sin\beta_M})$  avec  $\beta=103,2^\circ$ , il est possible d'exprimer les paramètres de la phase hp en termes de surstructure de la phase monoclinique :  $a_{hp}=a_M$ ,  $b_{hp}=5b_M$  et  $c_{hp}=4c_M\sin\beta_M$  (fig. 4.5(c), tab. 4.1). Le rapport entre les paramètres de maille dans le plan (ab) montre que le réseau triangulaire est fortement déformé dans la phase hp :  $\frac{5a_{hp}}{b_{hp}} \cong 1,55$  au lieu de  $\sqrt{3}$  ( $=1,7321$ ).



Phase bp						
$R\bar{3}m$	$a_R \cong 3,44$	$b_R \cong 3,44$	$c_R \cong 25,24$	$\alpha_R=90$	$\beta_R=90$	$\gamma_R=120$
$C2/m$	$a_M \cong 5,95$	$b_R \cong 3,44$	$c_R \cong 8,64$	$\alpha_R=90$	$\beta_R \cong 103,2$	$\gamma_R=90$
Phase hp						
Sous-maille	$a_{hp} \cong 5,41$	$b_{hp} \cong 17,46$	$c_{hp} \cong 32,81$	$\alpha_{hp} \cong 90$	$\beta_{hp} \cong 90$	$\gamma_{hp} \cong 90$
Surstructure	$a_{sur} \cong 5,41$	$b_{sur} \cong 17,46$	$c_{sur} \cong 65,61$	$\alpha_{sur} \cong 90$	$\beta_{sur} \cong 90$	$\gamma_{sur} \cong 90$
Maille unitaire						
	$a_{unit} \cong 3,44$	$b_{unit} \cong 3,44$	$c_{unit}=8,41$	$\alpha_{unit} \cong 90$	$\beta_{unit} \cong 90$	$\gamma_{unit} \cong 90$

Tableau 4.1 – Paramètres de maille des différentes mailles utilisées dans ce chapitre ; les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont exprimés en Å et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  en degrés

### 4.1.3 Etude de la phase hp par diffraction des rayons X de laboratoire lors de la décompression

Les diffractogrammes des rayons X de laboratoire lors de la décompression de la phase hp ont été affinés dans la sous-maille décrite précédemment (voir tab. 4.1) en utilisant la méthode de Le Bail. Pour comparer plus facilement les phases hp et bp, nous avons utilisé un volume unitaire tel que :  $a_{unit}=b_{unit}=a_R$  et  $c_{unit}=\frac{c_R}{3}$  (encadrés sur la figure 4.5(a)). L'évolution du volume relatif unitaire de la phase hp a été tracée en fonction de la pression (fig. 4.1). Comme pour la phase bp, l'équation d'état de Birch-Murnaghan de la phase hp est obtenue en fixant  $B'_0=4$ . Les paramètres  $B_0$  et  $V_0$  de la phase hp qui conduisent au meilleur accord avec l'expérience sont :  $B_0=167(4)$  GPa et  $\frac{(V_0)_{hp}}{(V_0)_{bp}}=0,9965(6)$ .

Le volume relatif de la phase hp est seulement 0,5% plus faible que celui de la phase bp à pression ambiante, ce qui semble indiquer que les couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  restent globalement inchangées. En effet, l'empilement compact  $[\text{LuO}_2]_\infty$  est similaire à celui de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), qui est connue pour être stable à haute pression [147]. En ce qui concerne la couche  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$ , si une modification de la coordinance du fer était induite par la pression, un changement de volume de plus de 5% aurait vraisemblablement été observé. En accord avec les résultats de diffraction des électrons qui montrent que les taches intenses des clichés [001] conservent un arrangement pseudo hexagonal bien que déformé, le réseau des atomes de fer demeure donc probablement proche d'un réseau triangulaire, et leur environnement approximativement une bipyramide à base triangulaire. Il semble donc que la diminution du volume de la maille unitaire soit due à des réarrangements atomiques,



#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

tels des glissements des plans les uns par rapport aux autres, comme le suggèrent la perte de la symétrie rhomboédrique et la périodicité selon  $\vec{c}$ . Par conséquent, il est probable que la mise en ordre des charges dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  soit affectée, et une nouvelle structure de mise en ordre des charges est envisageable dans la phase hp.

##### 4.1.4 Résistivité de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression

Pour confirmer ces hypothèses, une mesure de résistance en fonction de la pression jusqu'à 14 GPa a été réalisée dans une presse multi-enclume (fig. 4.6). Cette mesure met en évidence une inversion de la pente vers 12 GPa qui indique une transition de phase électrique. Cette transition est probablement liée à une modification de l'ordre de charge comme suggéré dans la partie précédente.

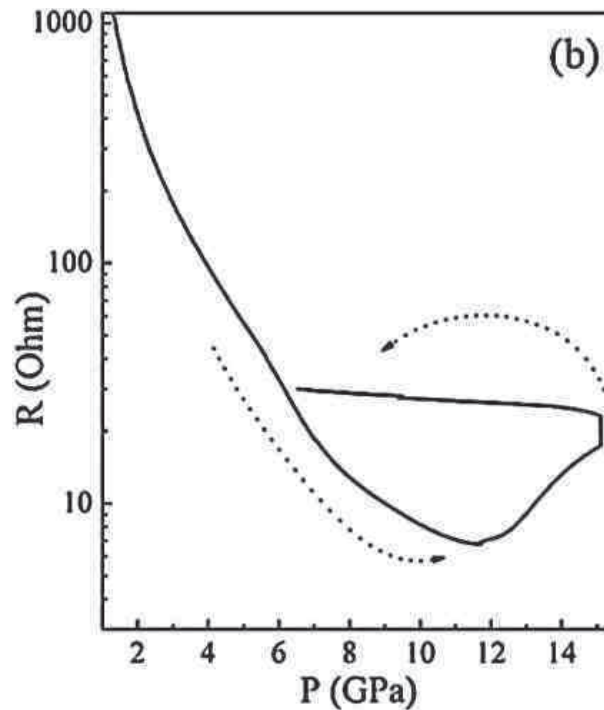


FIGURE 4.6 – Résistance électrique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en fonction de la pression à 298K

Etant donné la différence entre les rayons ioniques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les bipyramides à base triangulaire [148], les longueurs de liaison associées à ces deux ions sont différentes, ce qui est à l'origine de compressibilités locales différentes. Il est donc possible d'observer une nouvelle structure de mise en ordre des charges induite par la pression qui resterait stable à pression ambiante. Par analogie avec le travail de Angst et coll. [140], la

phase hp orthorhombique pourrait avoir une mise en ordre des charges antiferroélectrique qui serait à l'origine de la surstructure de vecteur de modulation  $\vec{q} = a^* + \frac{1}{2}c^*$ .

#### 4.1.5 Etude de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression par diffraction des rayons X au synchrotron

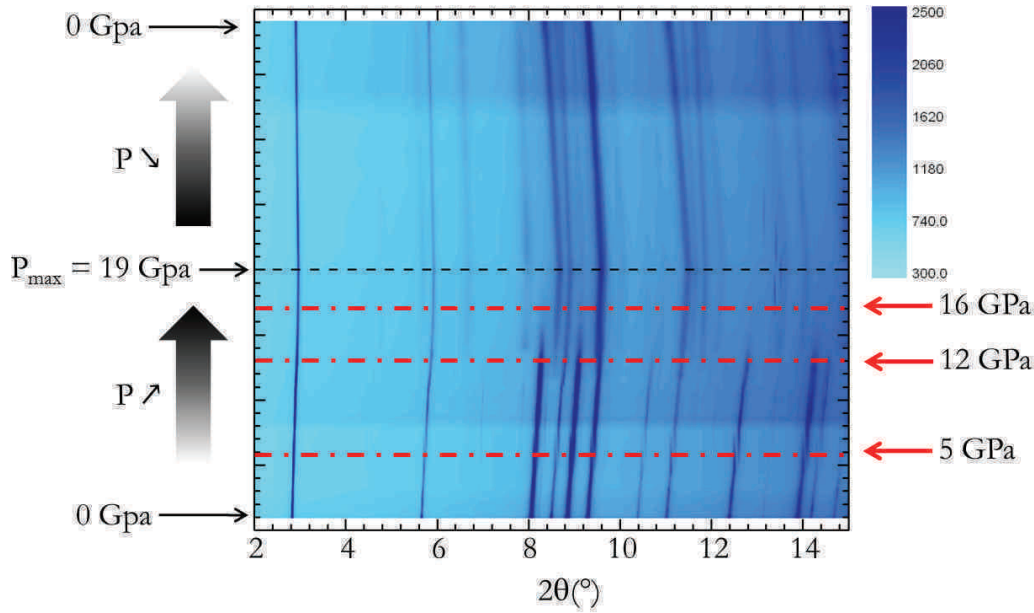


FIGURE 4.7 – Diffractogrammes synchrotron (ID09,  $\lambda=0,41581 \text{ \AA}$ ) à température ambiante lors de la compression jusqu'à 19 GPa, puis lors de la décompression de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

Afin de mieux comprendre l'évolution de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  sous pression, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur la ligne ID09 à l'ESRF ( $\lambda=0,41581 \text{ \AA}$ ) à température ambiante sur une nouvelle pastille broyée de l'échantillon  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta_1}$ . Des diagrammes ont été enregistrés jusqu'à 19 GPa; le milieu transmetteur de pression utilisé (He) étant hydrostatique dans tout le domaine étudié. Cette mesure a confirmé la transition vers la phase hp mais à une pression plus élevée que lors de l'expérience réalisée par diffraction des rayons X (voir partie 4.1.1). Le traitement des données concernant la structure de la phase hp étant en cours, cet aspect de notre étude ne sera pas discuté ici.

Lors de la compression, les caractéristiques des pics de Bragg (intensité, largeur à mi-hauteur) évoluent peu (fig. 4.7). L'évolution des paramètres de la sous-maille extraite de l'analyse de Le Bail (en  $R\bar{3}m$ ) des diffractogrammes synchrotron est présentée sur la figure

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

4.8(a). Le paramètre  $a$  semble diminuer de façon continue avec la pression jusqu'à 12 GPa alors que le paramètre  $c$  présente un accident vers 10 GPa. A 12,6 GPa, le paramètre  $a$  a diminué de 2,6% et le paramètre  $c$  a diminué de 3,7% ce qui indique que la structure est plus compressible suivant  $\vec{c}$  que dans le plan  $(ab)$ . Dans le domaine où il y a uniquement la phase bp, la diminution du volume est comparable à celle observée par diffraction des rayons X en laboratoire (ex. le volume a diminué de 2% à 3GPa).

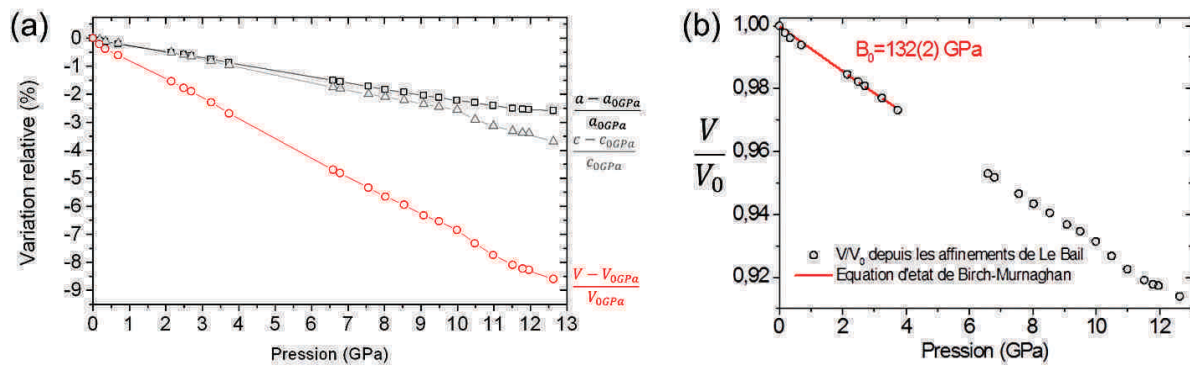


FIGURE 4.8 – (a) Evolutions relatives des paramètres de maille de la phase bp et (b) évolution du rapport  $\frac{V}{V_0}$ , avec la pression d'après une analyse de Le Bail des diffractogrammes ID09

L'évolution du rapport  $\frac{V}{V_0}$  en fonction de la pression est présentée sur la figure 4.8(b). Ces données ont été utilisées pour essayer d'obtenir l'équation d'état de Birch-Murnaghan (voir éq. 4.2) de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Cependant, l'équation obtenue n'est pas en bon accord avec les données ce qui pourrait être le signe d'une ou plusieurs transitions structurales.

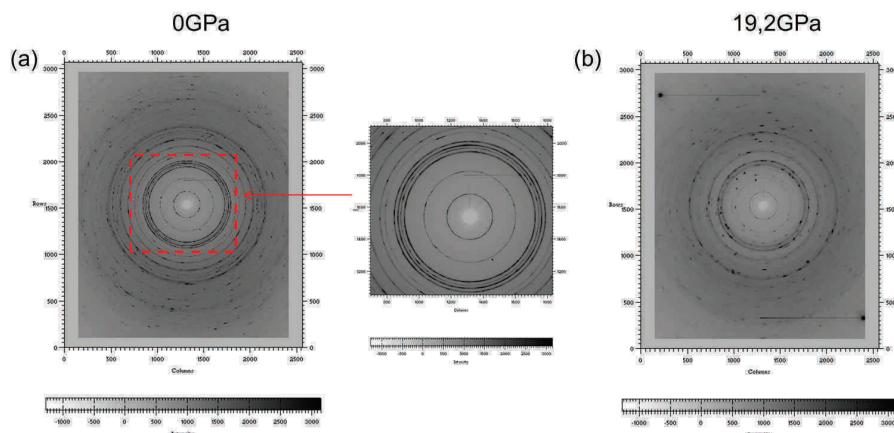


FIGURE 4.9 – Images bidimensionnelles obtenues par diffraction au synchrotron (a) à 0 GPa avec un agrandissement montrant les anneaux de Scherrer et (b) à 19,2 GPa montrant que les anneaux de Scherrer se transforment en taches sous l'effet de la pression

Lors de cette expérience, un détecteur bidimensionnel a été utilisé. A basse pression, les anneaux de Debye-Scherrer caractéristiques d'une poudre sont observés (fig. 4.9(b)). Pour obtenir, le diagramme de diffraction sous la forme de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ , les images obtenues doivent être traitées (appliquer un masque pour enlever le signal extrinsèque à l'échantillon puis intégrer l'intensité mesurée sur toutes les directions). Lorsque la pression augmente, les anneaux de Scherrer se transforment en taches (fig. 4.9(b)). Cet effet lié à une orientation préférentielle des grains rend l'analyse et le traitement des données compliqués.

Les données semblent montrer l'éclatement de certaines raies (fig. 4.10), à partir de 6,6 GPa, qui pourrait indiquer une augmentation de la déformation monoclinique (existante mais faible à pression ambiante).

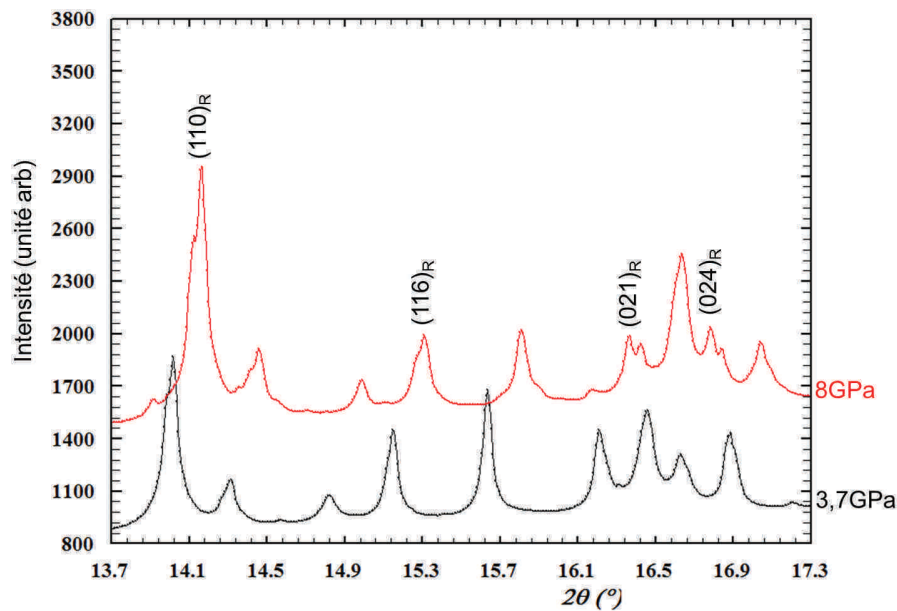


FIGURE 4.10 – Diffractogrammes synchrotron de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (ID09,  $\lambda=0,41581 \text{ \AA}$ ) à température ambiante à 3,7 et 8 GPa; les pics éclatés sont indiqués par leur indexation unique dans la maille  $R\bar{3}m$

De plus à la même pression, des pics de faible intensité apparaissent (indiqués par des flèches sur la figure 4.11(b)) qui pourraient être des pics de surstructure. Ils sont observés à des angles  $2\theta$  différents de ceux observés par diffraction sur synchrotron à température et pression ambiante sur le même échantillon (voir chapitre 3, modulation I). Cependant quelques pics de faible intensité sont déjà présents à pression ambiante (marqués par \* dans la figure 4.11(b)) et nous supposons qu'ils sont probablement dus

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

à une impureté qui serait apparue au cours de la préparation de l'échantillon pour cette expérience (broyage, tamisage...) car elle n'a pas été observée lors des autres expériences effectuées sur cet échantillon (voir chapitre 3). En raison du peu de matériau utilisé, nous n'avons pas réussi à l'identifier et nous ne connaissons donc pas son évolution avec la pression. Il est donc délicat de savoir si les pics de faible intensité qui apparaissent avec la pression (indiqués par des flèches) sont bien intrinsèques à notre composé. Les travaux d'analyse des données doivent donc être poursuivis avant de confirmer ces deux résultats (transition structurale et apparition de pics de surstructure à 6 GPa).

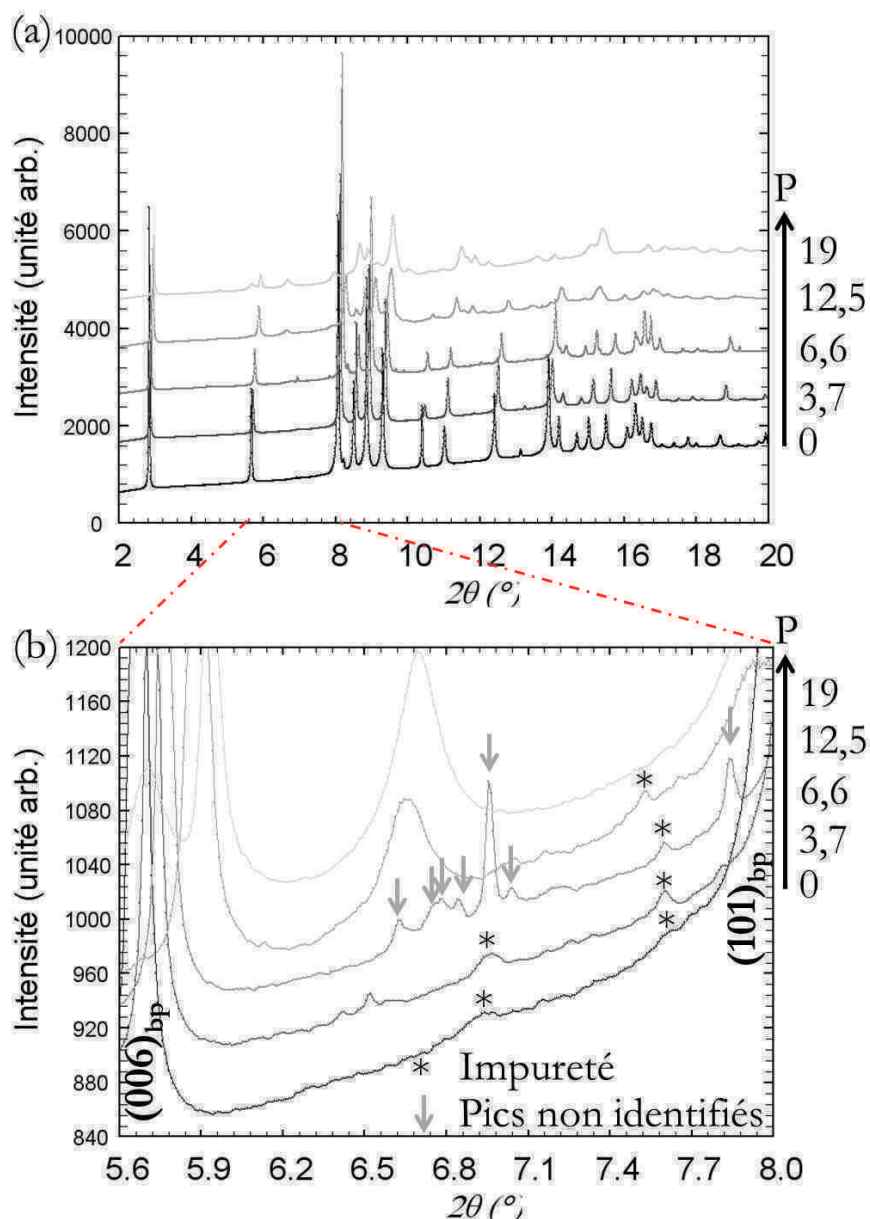


FIGURE 4.11 – (a) Diffractogrammes synchrotron de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (ID09,  $\lambda=0,41581$  Å) à température ambiante entre 0 GPa et 19 GPa, (b) agrandissement des diffractogrammes

En accord avec l'étude par diffraction des rayons X réalisée en laboratoire, lorsque la pression augmente, on observe la transition vers la phase hp ; cependant elle se produit à une pression plus élevée (début de la transition vers 12 GPa et fin de la transition vers 16 GPa) que lors de l'expérience précédente (début de la transition vers 4,5 GPa et fin de la transition vers 8 GPa), cette différence peut être due soit au fait que les conditions d'application de la pression sont différentes soit à une cinétique lente de la transition.

Si l'on regarde les raies (1 0 *l*), qui ont été discutées dans la partie 4.1.1, lorsqu'il y a la coexistence des phases bp et hp, nous observons bien deux pics indiquant la présence des deux phases bp et hp. Par contre, les raies (00*l*) ne sont uniques et aucun élargissement de raies pouvant indiquer la présence des raies (00*l*) des deux phases bp et hp simultanément n'est observé. Il semblerait donc qu'en augmentant la pression, le paramètre *c* des deux phases soit très proche. Après décompression, en accord avec l'expérience par diffraction des rayons X en laboratoire, il y a uniquement la phase hp ; son paramètre *c* est plus petit que celui de la phase bp avant compression.

#### 4.1.6 Etude de LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par diffraction des neutrons sous pression jusqu'à 12GPa

En plus des informations complémentaires qu'apporte la diffraction des neutrons par rapport à la diffraction des rayons X, cette technique présente plusieurs avantages :

- les conditions expérimentales différentes de celles des techniques de diffraction X, comme une quantité de poudre plus importante, sont plus favorables à l'affinement de la structure par la méthode Rietveld

- il y a suffisamment de matériau pour pouvoir poursuivre plus facilement l'étude de l'échantillon après compression (phase hp) par d'autres mesures (diffraction des neutrons en température, aimantation...) comme montré dans la partie suivante de ce chapitre

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a donc été étudié par diffraction des neutrons sur le diffractomètre D20 à l'ILL ( $\lambda=1,36 \text{ \AA}$ ) jusqu'à 12 GPa avec application de la pression *in situ*. Les diffractogrammes sont montrés sur la figure 4.12. Dans ces mesures, la transition structurale vers la phase hp débute vers 7,5 GPa et finit vers 10GPa.



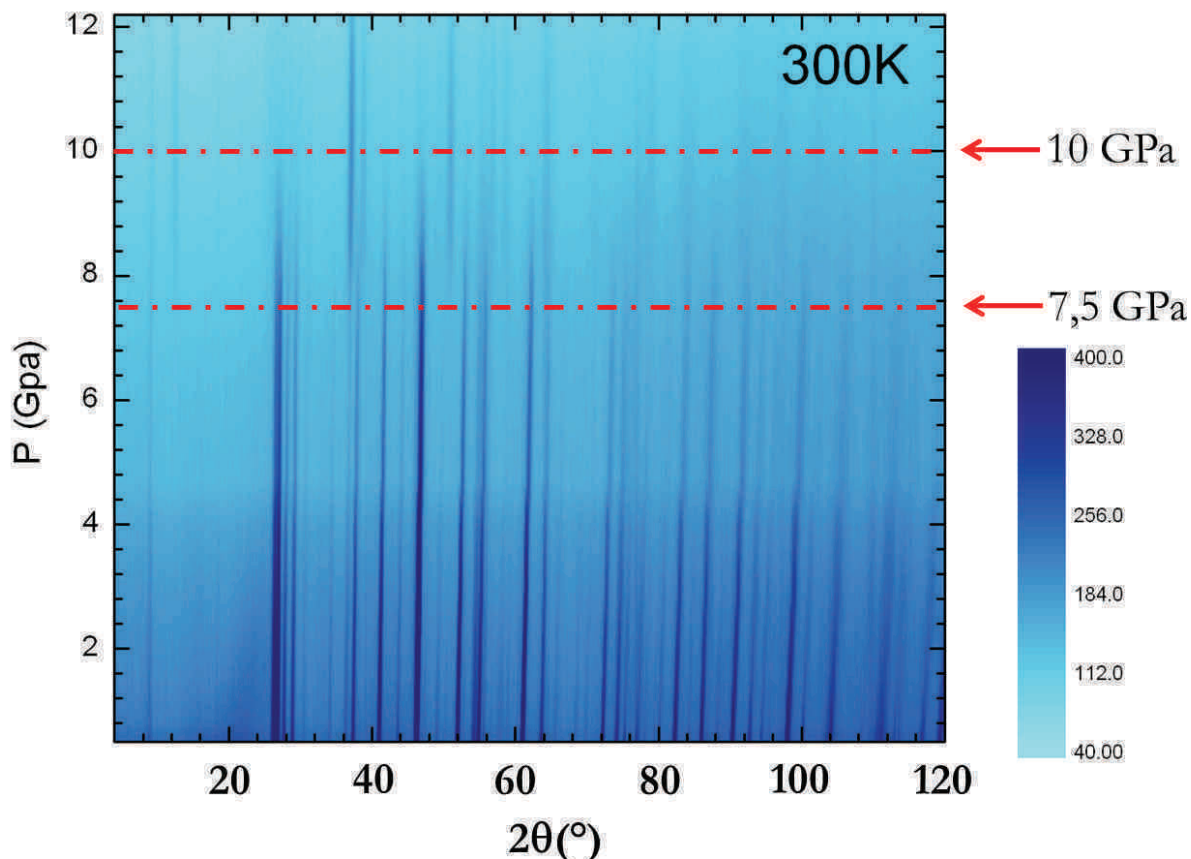


FIGURE 4.12 – Diffractogrammes neutrons de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (D20, 1,36 Å) en fonction de la pression jusqu'à 12 GPa à température ambiante

Deux diagrammes typiques de l'échantillon dans la cellule pression, sont montrés sur la figure 4.13, à  $P=0$  et 4,5 GPa. A pression ambiante, l'intensité du bruit de fond est élevée et nous observons une bosse diffuse vers  $25^\circ$ , qui n'existe pas dans les spectres du même échantillon hors cellule pression (fig. 3.13, partie 3.2.1.1). Cette bosse diffuse est due au milieu transmetteur de pression (mélange méthanol-éthanol deutéré) et indique donc que le milieu est hydrostatique. En raison du dispositif instrumental, l'ensemble du signal diminue sous pression, ce qui sera pris en compte dans les affinements Rietveld en affinant le facteur d'échelle.

En comparant les diffractogrammes à 0 et 4,5GPa (fig. 4.13(b)), nous constatons que l'allure des diagrammes est modifiée sous pression : les pics de Bragg à grands angles s'élargissent et la hauteur relative de ces pics, par rapport aux pics à petits angles diminue. Plusieurs effets peuvent être "a priori" impliqués :

- une augmentation de la largeur instrumentale, si la pression n'est pas rigoureuse-



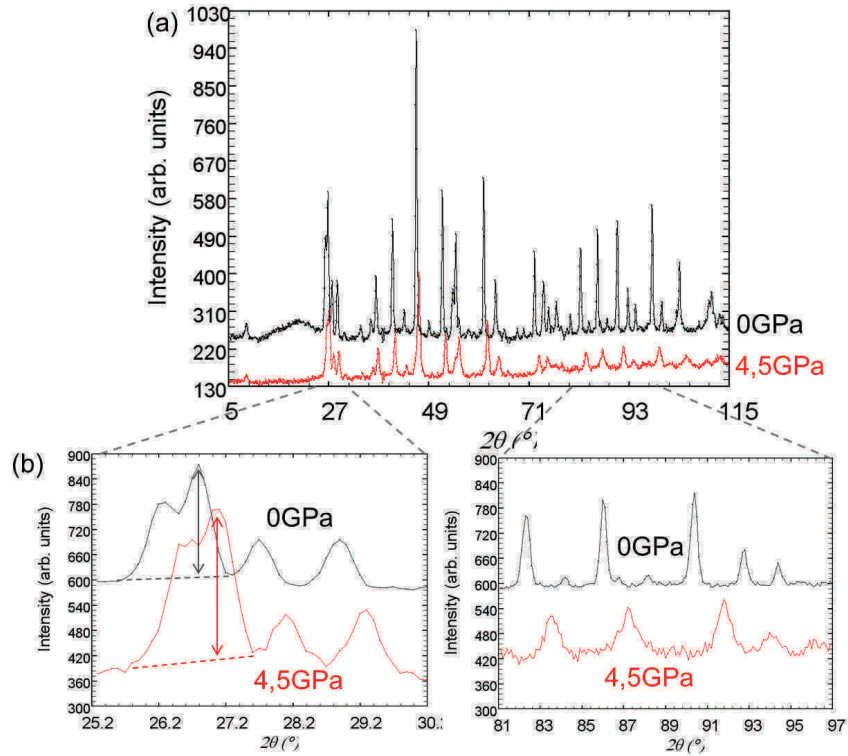


FIGURE 4.13 – (a) Diagrammes de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à 0 et 4,5 GPa obtenus par diffraction des neutrons ; (b) Agrandissements à bas et grands angles de diagrammes normalisés l'un par rapport à l'autre sur l'intensité maximale

ment hydrostatique ; cependant le milieu transmetteur de pression utilisé (méthanol-éthanol deutéré) étant hydrostatique jusqu'à 10GPa [149], l'élargissement observé est dû à un effet physique intrinsèque à l'échantillon.

- une augmentation des facteurs d'agitation thermique anisotrope qui pourrait être le signe d'une transition structurale
- une transition structurale elle-même

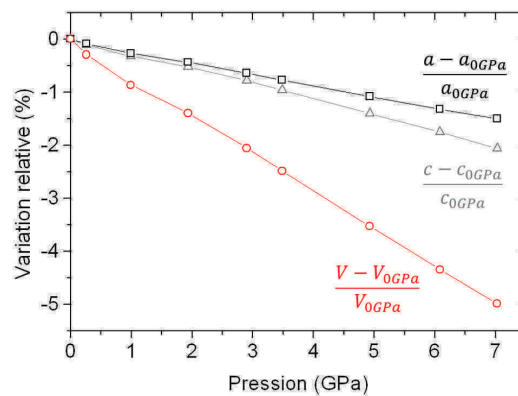


FIGURE 4.14 – Evolutions relatives des paramètres de maille de la phase bp avec la pression depuis les affinements Rietveld des diagrammes neutrons (D20,  $\lambda=1,36 \text{ \AA}$ )

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

La résolution instrumentale du diffractogramme ne permet pas d'observer la déformation monoclinique observée précédemment à pression ambiante (voir Chapitre 3), nous avons donc effectué des affinements Rietveld dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Comme expliqué dans le chapitre concernant les techniques expérimentales (voir partie 2.4), aucun calibrant de pression n'a été utilisé lors de cette expérience, l'expérience précédente réalisée au synchrotron sur la ligne ID09 permet d'obtenir la pression exacte à partir du volume de la maille de la phase bp. Les paramètres de maille de la phase bp, présentés sur la figure 4.14, varient de façon continue avec la pression jusqu'à 7GPa.

L'affinement réalisé à pression ambiante dans la cellule haute pression est présenté sur la figure 4.15(a). Cet affinement est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre 3.

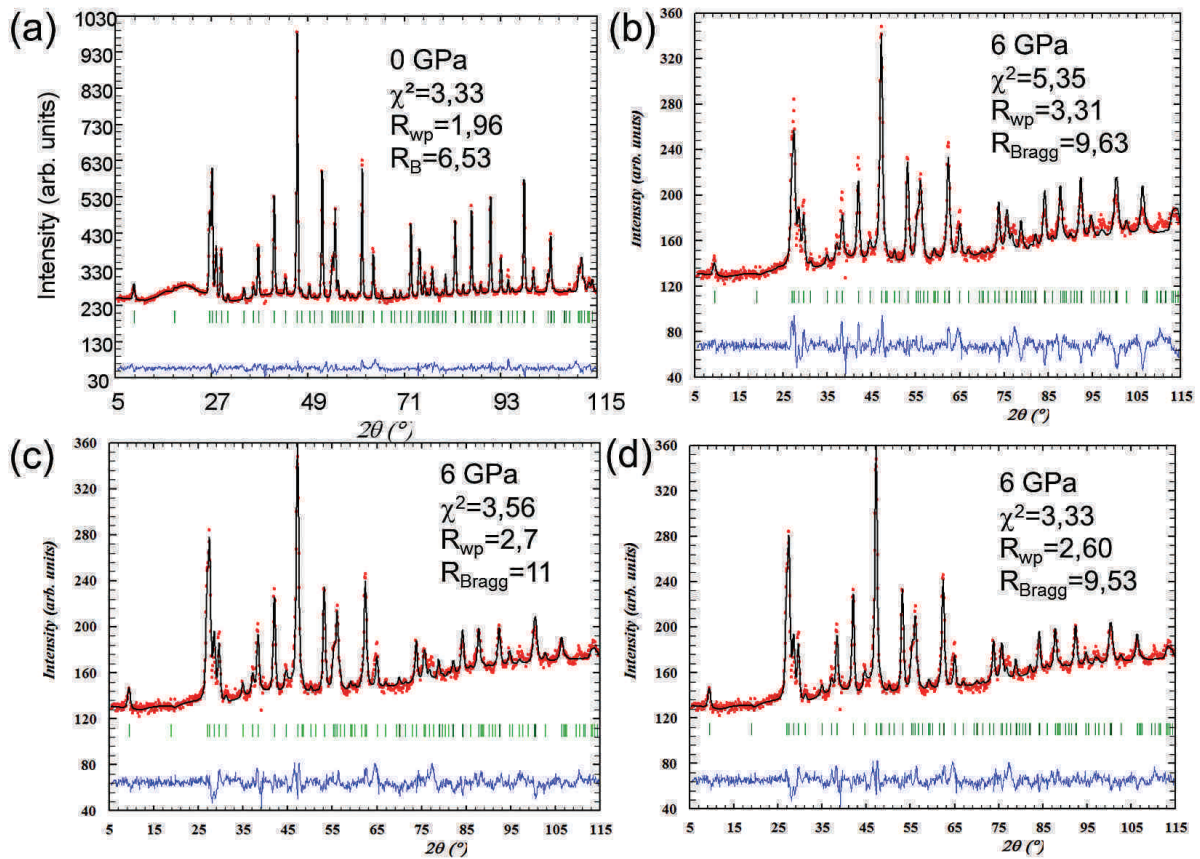


FIGURE 4.15 – Affinements Rietveld de la structure de la phase bp depuis le diffractogramme neutron (a) à 0GPa dans la cellule haute pression (D20) et (b-d) à 6GPa ; (b) avec un élargissement dû à des effets microstructuraux, (b) en affinant le facteur de déplacement isotrope identique pour tous les atomes et (d) en affinant les facteurs de déplacement isotrope des quatre atomes

En augmentant la pression, des affinements ont été réalisés dans un premier temps en introduisant un modèle de taille de domaines isotropes afin d'essayer de rendre compte de l'élargissement des pics observé. On remarque qu'à bas angles  $2\theta$ , l'intensité calculée est trop faible par rapport à celle observée et à grands angles c'est l'inverse comme montré pour l'affinement réalisé sur le diagramme à 6GPa (fig. 4.15(b)). Ces intensités mal calculées peuvent être dues à de l'agitation thermique des atomes. Des affinements ont donc été réalisés en affinant un facteur d'agitation thermique isotrope identique pour tous les atomes. Introduire un déplacement des atomes permet d'améliorer les facteurs d'accord et l'intensité calculée est plus proche de celle observée (fig. 4.15(c)). Cependant la valeur de ce déplacement est élevée ( $B=2,51(8) \text{ \AA}^2$  à 6 GPa).

Les évolutions de l'élargissement des pics de Bragg en fonction de la pression dues à des effets microstructuraux et du déplacement thermique des atomes sont présentés sur la figure 4.16. L'élargissement dû à des effets microstructuraux évolue linéairement avec la pression alors que l'agitation thermique globale des atomes présente un accident vers 3GPa.

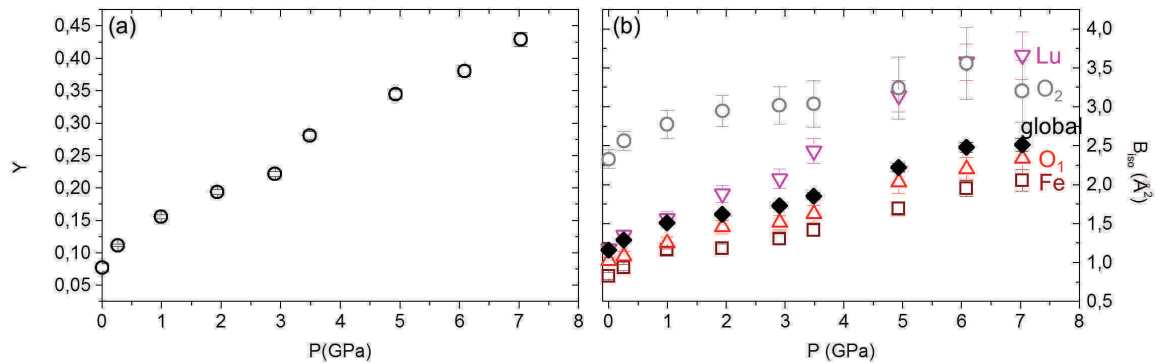


FIGURE 4.16 – Evolutions (a) de l'élargissement dû à des effets microstructuraux et (b) des facteurs d'agitation thermique isotropes obtenus à partir des affinements Rietveld

Des affinements ont ensuite été réalisés en affinant les paramètres de déplacement isotrope pour les quatre atomes, les facteurs d'accord de ces affinements ne sont que légèrement améliorés par rapport à un affinement avec un déplacement identique pour les quatre atomes (fig. 4.15(d)). Bien qu'il semble que la forte augmentation du facteur d'agitation thermique global soit principalement due à une augmentation de celui de Lu (fig. 4.16(b)),

#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

il est difficile de conclure à partir de ces données.

Les évolutions des positions des atomes montrées sur la figure 4.17(a), obtenues à partir des affinements Rietveld avec un facteur d'agitation isotrope identique pour tous les atomes, sont montrées sur la figure 4.17(b). A partir de 3GPa, les positions atomiques des atomes d'oxygène sont modifiées alors que celle de Fe reste approximativement constante.

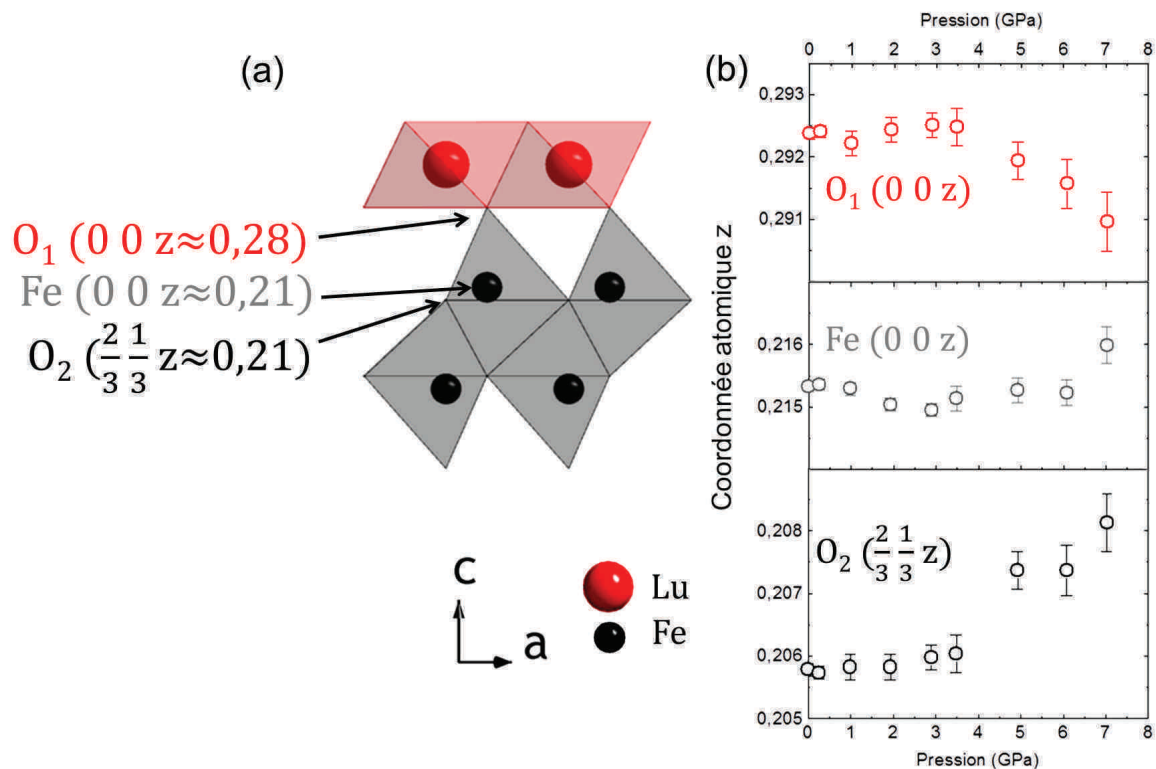


FIGURE 4.17 – Evolutions des positions atomiques avec la pression obtenues à partir des affinements Rietveld des diffractogrammes neutron réalisés sur le diffractomètre D20

Les variations avec la pression de quelques distances et angles interatomiques sont présentées sur la figure 4.18. En accord avec l'évolution des positions atomiques, un accident est observé vers 3GPa.

En accord avec la diminution des paramètres de maille sous pression, toutes les distances entre cations diminuent (fig. 4.18(a)). Il semble cependant que suivant la direction d'empilement des couches, la distance entre les plans de fer soit plus affectée que celle entre les plans de fer et de lutécium. les distances entre les cations dans le plan ( $ab$ ) diminuent (fig. 4.18(a)) et les distances entre deux plans de Fe (2,9831 Å à 0GPa et 2,9053 Å

à 7GPa) et entre un plan de Fe et un plan de Lu diminuent ( $2,4604 \text{ \AA}$  à 0GPa et  $2,4424 \text{ \AA}$  à 7GPa).

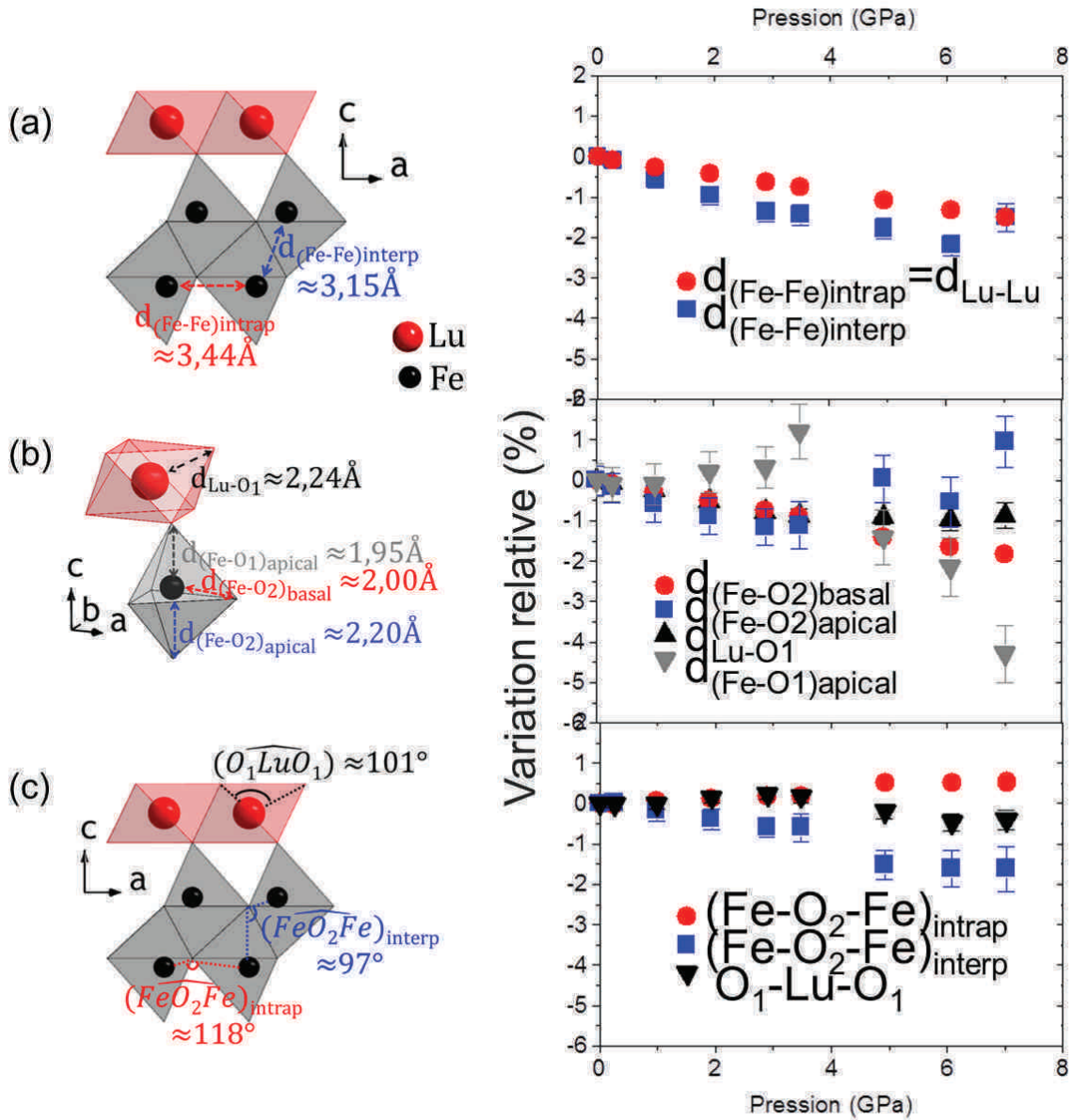


FIGURE 4.18 – Evolutions de quelques distances et angles avec la pression depuis les affinements Rietveld des diffractogrammes neutron réalisés sur le diffractomètre D20 ; les distances indiquées à gauche correspondent aux distances à pression ambiante

En ce qui concerne les environnements des cations, l'environnement octaédrique de Lu semble peu modifié sous pression comme l'indique les faibles évolutions de la distance  $d_{\text{Lu-O}_1}$  et de l'angle  $\widehat{\text{O}_1\text{-Lu-O}_1}$  avec la pression (fig. 4.18(b,c))

L'environnement du fer semble par contre plus affecté par la pression. En effet, la distance  $d_{(\text{Fe-O}_1)\text{apical}}$  diminue avec la pression alors que la distance  $d_{(\text{Fe-O}_2)\text{apical}}$  augmente



#### 4.1 Evolution de la structure de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression à température ambiante

ce qui augmente la différence entre ces deux distances déjà observée à pression ambiante.

Il reste à effectuer des affinements dans la maille monoclinique pour savoir si un autre modèle plus réaliste peut être proposé.

##### 4.1.7 Discussion

Sous l'effet de la pression, les mesures par diffraction au synchrotron et des neutrons ont mis en évidence que le volume de la maille de la phase bp de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  diminue avec une compressibilité plus importante suivant  $\vec{c}_R$  que dans le plan  $(ab)$ .

Les études par diffraction des neutrons et des rayons X au synchrotron n'ont pas révélé de cassure dans l'évolution des paramètres de maille avec la pression en dessous de 10 GPa. Cependant, l'éclatement de quelques raies au dessus de 6 GPa suggère une augmentation de la déformation monoclinique déjà observée à pression ambiante (voir chapitre 3). De plus à cette même pression, des pics de faible intensité sont apparus confirmant une possible transition structurale à cette pression. Bien qu'aucune de ces deux observations ne soient visibles par diffraction des neutrons, un affinement Rietveld de la structure jusqu'à 7 GPa a révélé une augmentation des facteurs d'agitation thermique vers 3GPa semblant s'accompagner d'une légère modification des distances du polyèdre de coordination de Fe.

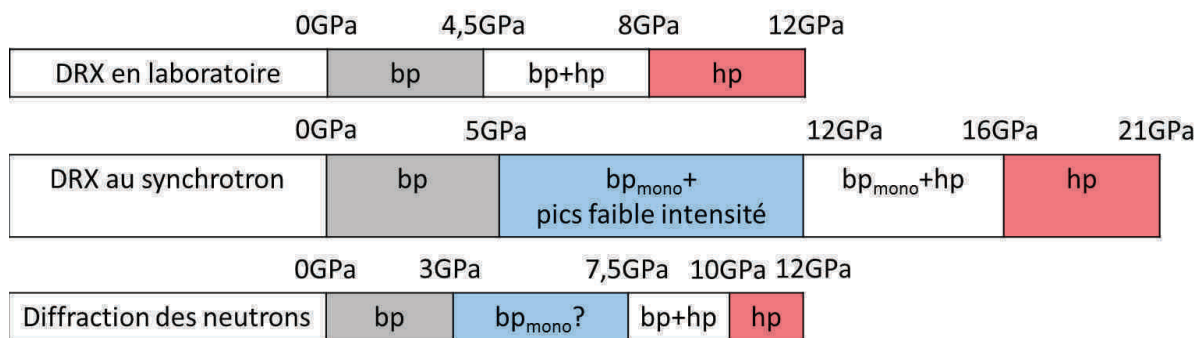


FIGURE 4.19 – Diagramme présentant les domaines d'existence des différentes phases observées lors des expériences sous pression réalisées sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

La combinaison de ces différents indices observés par diffraction des rayons X (éclatement de raies, pics de faible intensité) et par diffraction des neutrons (accidents dans les évolutions des facteurs d'agitation thermique et des distances interatomiques) suggèrent

une faible modification de la structure donc vers 3-6 GPa. La modification des distances dans le polyèdre de coordination de Fe semble indiquer que cette transition serait due à une modification de la mise en ordre des charges sous pression ce qui pourrait être à l'origine des pics de surstructure observés sur les diagrammes synchrotron. Cependant une nouvelle mise en ordre des charges ne permettrait pas d'expliquer la possible augmentation de déplacement isotrope de Lu. Cette augmentation semble quant à elle indiquer une modification de la modulation I, liée à une sur-stœchiométrie (voir chapitre 3) en oxygène, sous pression.

En augmentant la pression, on observe une transition structurale vers la phase hp, cependant la pression de transition varie suivant les expériences (fig. 4.19). Les différences entre les pressions de transition observées au cours des différentes expériences peut être due à des conditions expérimentales différentes mais pourrait également être le signe d'une cinétique lente de la transition. En effet, lors des mesures effectuées par diffraction des rayons X de laboratoire, le temps de comptage est d'environ deux jours, lors des expériences effectuées sur D20, il est de une à deux heures alors que lors des expériences effectuées sur ID09, il est de l'ordre de la milliseconde. Le temps entre l'application de la pression et la mesure n'est donc pas suffisant pour stabiliser la structure.

La structure de la phase hp n'est pas résolue cependant une maille avec des paramètres  $a_{hp} \cong 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b_{hp} \cong 17,6 \text{ \AA}$ ,  $c_{hp} \cong 32 \text{ \AA}$  avec  $\alpha_{hp}, \beta_{hp}, \gamma_{hp} \cong 90^\circ$ , déterminés par DE permet d'indexer les pics du diagramme synchrotron de la phase hp. Cette maille ne possède plus la symétrie rhomboédrique qui multiplie par 3 la maille unitaire suivant  $c_{unit}$ , mais la maille de la phase hp est multipliée par 4 (si l'on considère la sous-maille) ou par 8 si l'on considère la surstructure. De plus, le volume relatif de la phase hp étant seulement 0,5% plus faible que celui de la phase bp combiné à la diffraction électronique suggère que l'arrangement des couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  reste globalement identique, même si une forte déformation du réseau triangulaire est observée. Les pics de surstructure observés dans la phase hp pourraient indiquer une nouvelle mise en ordre des charges avec un arrangement antiferroélectrique.



## 4.2 Evolution du magnétisme de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression et en fonction de la température

### 4.2.1 Etude du magnétisme de la phase bp par diffraction des neutrons à basse température

Une étude par diffraction des neutrons sous pression (G6.1,  $\lambda=4,74 \text{ \AA}$ ) a été réalisée sur  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à basse température afin d'étudier l'impact de la pression sur la structure magnétique. Les diffractogrammes ont été enregistrés jusqu'à 3 GPa en chauffant.

#### 0,5 GPa

Les diffractogrammes mesurés à 0,5 GPa à différentes températures sont présentés sur la figure 4.20(a). Les pics magnétiques ont le même type de profil qu'à pression ambiante sur le diffractomètre G4.1 ( $\lambda=2,428 \text{ \AA}$ , voir chapitre 3) mais sont élargis avec un recouvrement de pics plus important malgré la longueur d'onde plus grande. Comme à pression ambiante, les pics magnétiques sont quasiment identiques à 50K et à 90K puis l'intensité du signal magnétique diminue à 200K pour disparaître vers 250K en accord avec les résultats à pression ambiante (voir chap. 3).

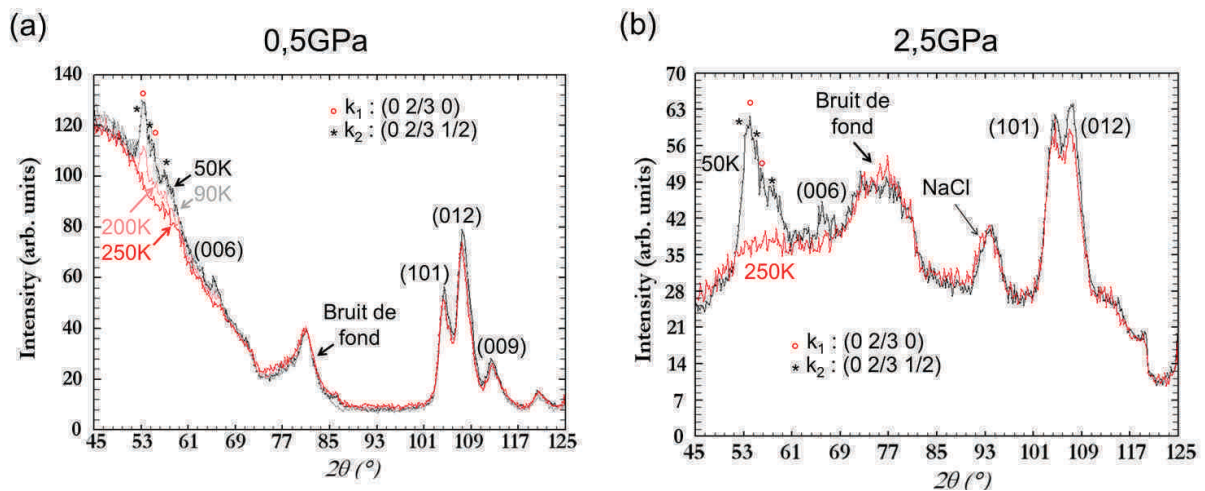


FIGURE 4.20 – Diagrammes neutrons à (a) 0,5 GPa et (b) 2,5GPa entre 50K et 250K ; les pics cristallins sont signalés par leurs indexations ; les principaux pics magnétiques correspondant aux vecteurs  $\vec{k}_1=(0, \frac{2}{3}, 0)$  et  $\vec{k}_2=(0, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$  sont indiqués par les symboles \* et  $\circ$ .

#### 2,5 GPa

A 2,5 GPa, les diffractogrammes ont été enregistrés à deux températures : 50K et 250K (fig. 4.20(b)). Les pics magnétiques sont présents à 50K et ont disparu à 250K.

### 3 GPa

A basse température (50K et 100K), les pics magnétiques sont toujours présents (fig. 4.21(a)). A 200K, nous observons une augmentation de la valeur du bruit de fond, accompagnée d'une augmentation de l'intensité des pics cristallins. A 250K et à 300K, les pics magnétiques ont disparu.

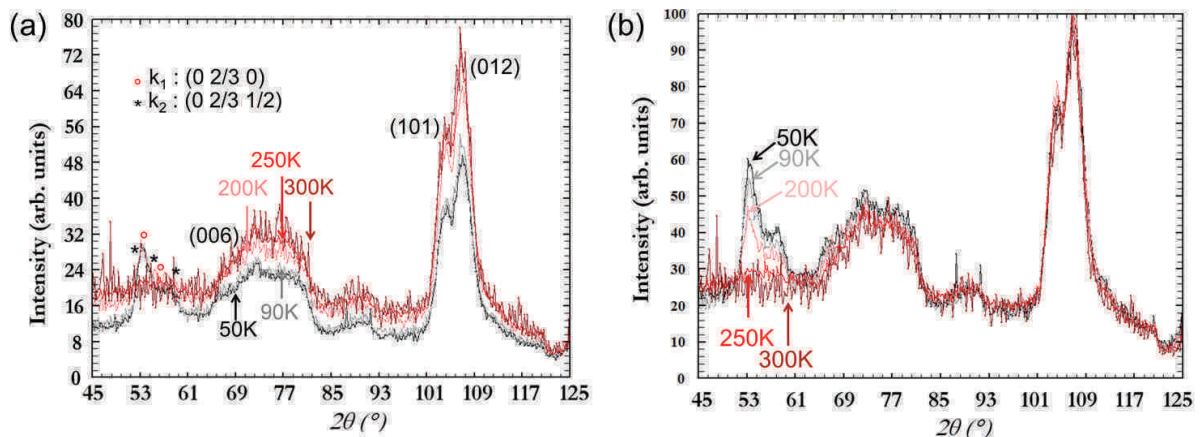


FIGURE 4.21 – (a) Diagrammes neutrons à 3 GPa entre 50K et 250K et (b) diagrammes normalisés sur l'intensité maximale des pics cristallins

Lorsque l'on normalise les diagrammes sur l'intensité maximale des pics cristallins, les bruits de fond des diagrammes aux différentes températures coïncident (fig. 4.21(b)) ; la modification du bruit de fond et de l'intensité des pics nucléaires semble donc due à un problème expérimental (par exemple : modification de la position de l'échantillon dans le faisceau au cours de l'expérience).

### Evolution des pics magnétiques en fonction de la pression à 50K

Afin de comparer l'évolution du signal magnétique à 50K avec la pression, les diagrammes ont été normalisés sur l'intensité des pics de Bragg nucléaires, les courbes présentant la différence entre les diagrammes à 50K et à 250K pour chaque pression sont présentées sur la figure 4.22(a). La forme globale du signal magnétique n'évolue pas avec la pression ce qui indique qu'aucune des structures magnétiques n'est favorisée par rapport aux autres par la pression. L'intensité intégrée du signal magnétique est présentée sur la figure 4.22(b). Nous observons une diminution de cette intensité à 3GPa ce qui

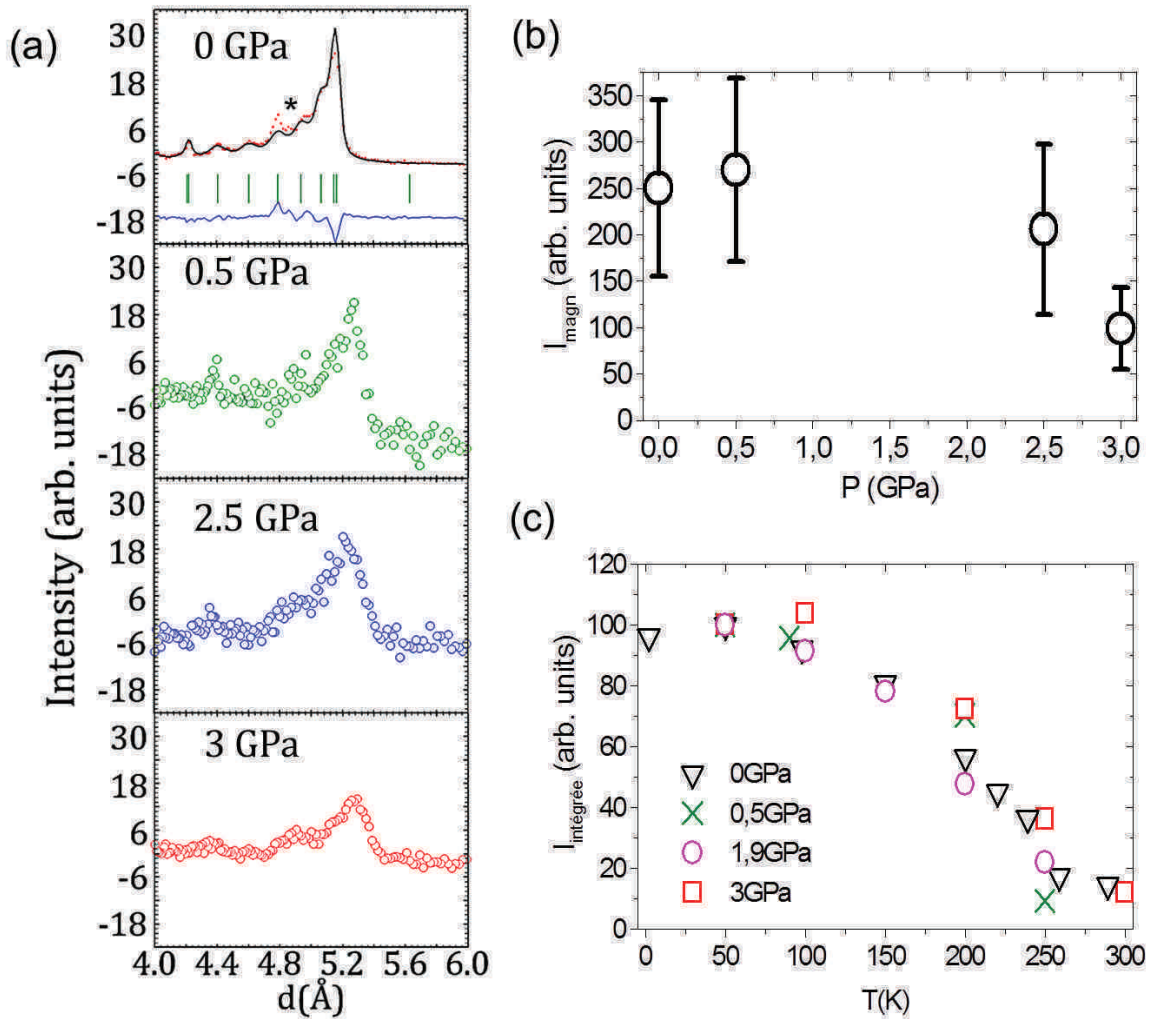


FIGURE 4.22 – (a) Diagrammes montrant le signal magnétique aux différentes pressions obtenus en faisant la différence entre les diagrammes à 250K et 50K et normalisés sur l’intensité nucléaire intégrée et (b) intensités intégrées du signal magnétique aux différentes pressions à partir de ces diagrammes; (c) Intensités intégrées du signal magnétique aux différentes pressions et températures

indique une modification de l’ordre magnétique à longue distance.

#### Evolution de $T_N$ avec la pression

Les diffractogrammes enregistrés ont différentes pressions ne présentent plus de pics magnétiques à 250K. De plus l’intensité intégrée du signal magnétique a été calculée en fonction de la température pour chaque pression et est présentée sur la figure 4.22(c). Pour toutes les pressions, nous observons, comme attendu, que le signal magnétique a disparu vers  $T_N \cong 250\text{K}$ . Dans la précision de la mesure, aucune évolution de cette température de transition n’est observée avec la pression.

## 4.2.2 Etude du magnétisme de la phase hp

### MESURE THERMOMAGNÉTIQUE DE LA PHASE HP À PRESSION AMBIANTE

Par ailleurs, nous avons caractérisé les propriétés magnétiques de la phase hp : une mesure d'aimantation en fonction de la température à 100Oe (fig. 4.23) a été réalisée sur l'échantillon recueilli après l'expérience en diffraction des neutrons sur D20 après compression à environ 12 GPa à température ambiante (partie 4.1.6).

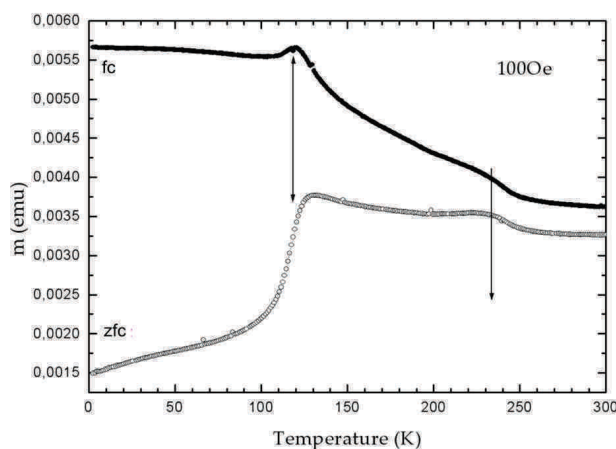


FIGURE 4.23 – Aimantation en fonction de la température (zfc-fc) à 100Oe de la phase hp obtenue lors de l'expérience par diffraction des neutrons sur le diffractomètre D20

A 300K, la différence entre les courbes zfc et fc semble indiquer qu'à cette température, l'échantillon n'est pas dans un état paramagnétique. Deux transitions sont observées sur les courbes zfc et fc, vers 250K et vers 125K. La transition principale de la phase bp de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  se produisant vers  $T_N=250\text{K}$ , la transition à 250K est probablement due à la présence d'une partie de la phase bp non transformée, ce qui est confirmé par des pics de faible intensité caractéristiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  observé en diffraction des neutrons sur cet échantillon. La transition observée vers 125K pourrait quant à elle être due à la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en impureté dans l'échantillon.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est ferrimagnétique en dessous de  $T_C=850\text{K}$  ; il est donc possible que la différence entre les courbes zfc et fc observée au-dessus de 250K soit aussi due à la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### ETUDE DE LA PHASE HP À PRESSION AMBIANTE PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

## 4.2 Evolution du magnétisme de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression et en fonction de la température

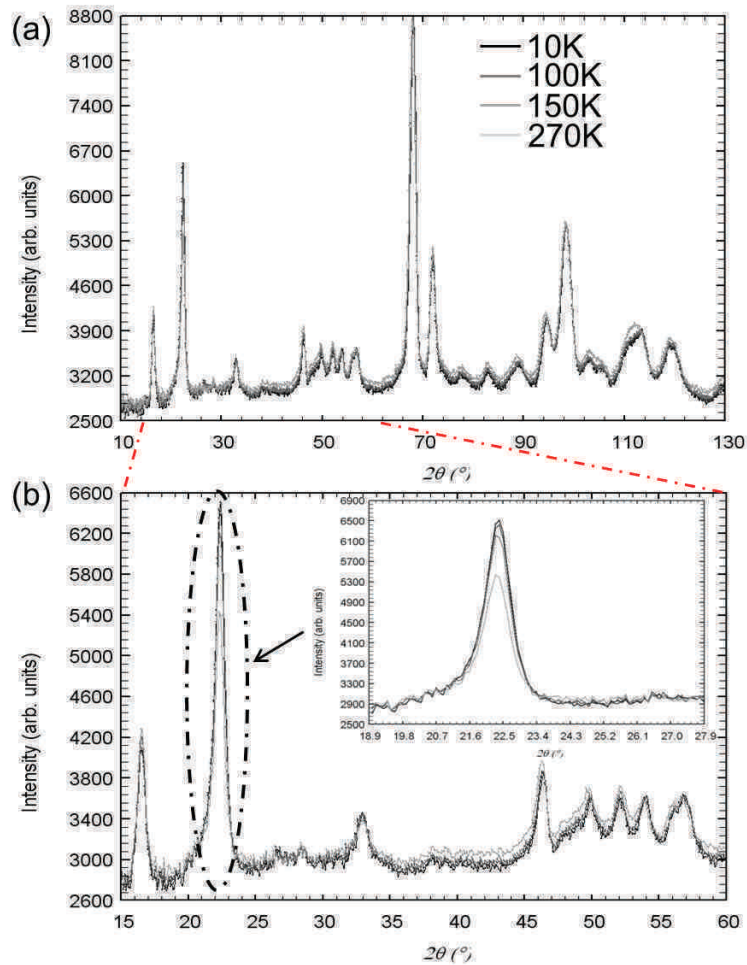


FIGURE 4.24 – (a) Diffractogrammes neutrons (D20,  $\lambda=2,4 \text{ \AA}$ ) de la phase hp entre 10K et 270K; (b) agrandissement montrant la diminution de l’intensité du pic à  $2\theta=22^\circ$  avec l’augmentation de la température

La mesure d’aimantation en fonction de la température étant peu concluante, une étude de la phase hp a été réalisée par diffraction des neutrons (D20,  $\lambda=2,4 \text{ \AA}$ ) en fonction de la température. Bien que la structure cristalline de la phase hp n’ait pas été déterminée, nous pouvons nous attendre, dans le cas où cette phase serait magnétique, à observer une diminution de l’intensité sur certains pics, principalement à bas angles, avec l’augmentation de la température.

Une première série d’enregistrements en chauffant entre 10K et 270K a mis en évidence la diminution de l’intensité sur un pic de Bragg vers  $2\theta=22^\circ$ , qui n’est pas indexé par les structure nucléaires et magnétiques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , (fig. 4.24(b)). Ce pic étant situé à bas angles, il peut être d’origine magnétique.

L’étude a été poursuivie entre 335K et 405K (fig. 4.25) et confirme la diminution de



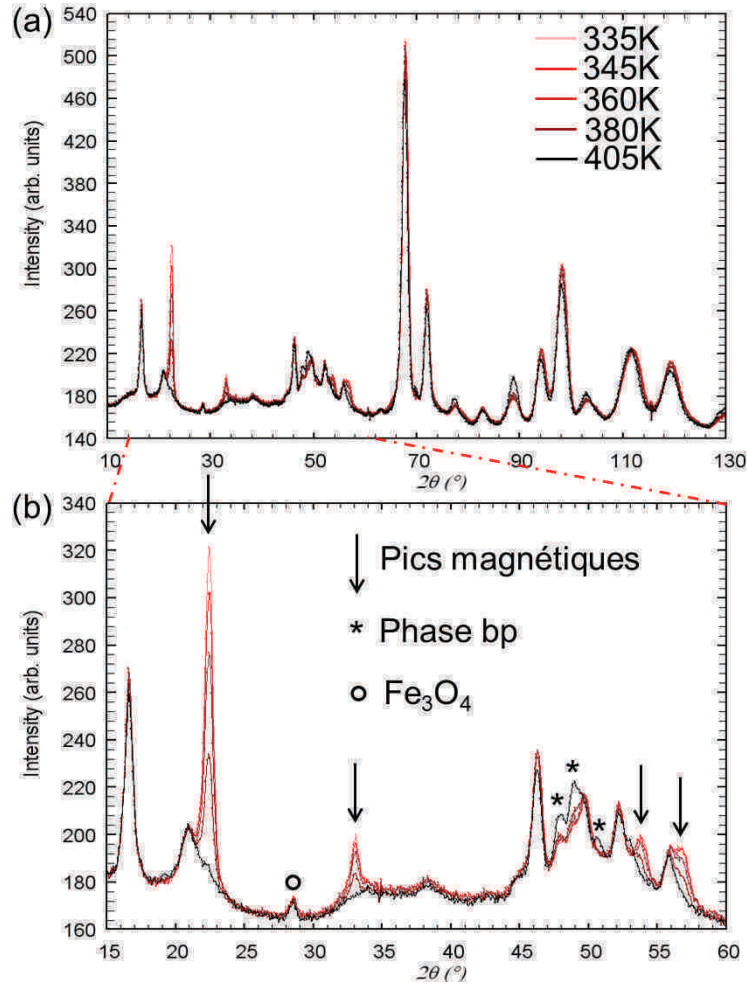


FIGURE 4.25 – Diffractogrammes neutrons (D20,  $\lambda=2,4 \text{ \AA}$ ) de la phase hp entre 335K et 405K; (b) agrandissement aux bas angles correspondants

l'intensité du pic de Bragg à  $2\theta=22^\circ$ , qui disparaît, en même temps que d'autres pics, entre 380K et 405K. La disparition de ces pics n'est pas accompagnée de modification évidente des intensités des pics de Bragg cristallins, ces pics semblent donc correspondre à une mise en ordre magnétique vers 405K; cependant, sans connaître la structure cristalline il est difficile de poursuivre, et en particulier de savoir s'ils témoignent d'une structure antiferromagnétique. Cet ordre magnétique pourrait expliquer l'écart entre les courbes zfc et fc à température ambiante

Par ailleurs, les intensités des pics de Bragg ne sont pas modifiées vers 125K, ce qui pourrait indiquer que l'accident observé dans la mesure thermomagnétique est bien dû à la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ceci semble être confirmé par la présence d'un pic de faible intensité (indiqué par ° dans la figure 4.25(b)) qui est situé à la position attendue pour

## 4.2 Evolution du magnétisme de $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ sous pression et en fonction de la température

le pic magnétique principal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La transition observée à 125K ne semble donc pas intrinsèque à la phase hp.

Un autre résultat intéressant est qu'en chauffant sous vide secondaire, la phase hp se retransforme en phase bp. La transition commence vers 375K et la phase hp a complètement disparu vers 585K.

### 4.2.3 Discussion

Les mesures par diffraction des neutrons sous pression ont révélé la diminution du signal magnétique de la phase bp vers 3GPa à 50K. Ceci est en accord avec la disparition de l'ordre magnétique sous pression observée par des mesures de susceptibilité alternative par Shen *et coll.* [150] bien que cette transition se produise à une pression plus basse ( $\sim 2$  GPa). Cette diminution du signal magnétique peut être due à une transition magnétique vers un état paramagnétique mais peut également être due à la destruction de l'ordre magnétique à longue distance vers un ordre à courte distance de type verre de spin ou verre de cluster, ce type d'ordre étant déjà observé dans  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à pression ambiante (voir Chapitre 3).

Il est également possible que cette diminution du signal magnétique soit liée à une modification de la structure. Il est peu probable qu'elle soit directement liée à la transition vers la phase hp qui se produit à plus haute pression plus élevée (8-16 GPa) à température ambiante. Il est par contre possible qu'elle soit liée à la modification structurale, observée par diffraction des neutrons et au synchrotron à température ambiante vers 3-5 GPa à température ambiante qui pourrait être un effet précurseur de la transition vers la phase hp. A cette pression, la déformation monoclinique déjà présente à pression ambiante, aurait tendance à augmenter. Cette modification de la structure modifierait les interactions magnétiques et donc pourrait être à l'origine de la modification de signal magnétique sous pression.

Nous n'avons pas observé de modification de la température de transition magnétique  $T_N$ , contrairement à Shen *et coll.* qui avaient observé une diminution de 8K à 2GPa.

Bien que les mesures thermomagnétiques de la phase hp présentent deux transitions



(à 125K et 250K), ces deux transitions pourraient être dues à des phases parasites présentes dans l'échantillon (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivement). Cependant les mesures par diffraction des neutrons en température présentent des pics à bas angles qui disparaissent en augmentant la température (à 405K) qui pourraient indiquer un ordre magnétique à longue distance.

Lorsque l'on chauffe la phase hp, elle commence à se transformer en phase bp vers 375K et a complètement disparue vers 585K. La température de transition est peu élevée ce qui confirme les relations structurales fortes entre les deux phases comme cela a été proposé dans la partie 4.1.

### 4.3 Conclusion

L'analyse des résultats présentés ici est loin d'être achevée, mais quelques points importants ont déjà pu être mis en évidence :

- Plusieurs expériences ont été réalisées dans des conditions expérimentales légèrement différentes mais les résultats sont similaires ce qui indique que ces expériences sont reproductibles
- Un accident dans l'évolution des pics, observé par diffraction au synchrotron et des neutrons vers 3-5 GPa semble indiquer une faible modification structurale liée à une augmentation de la déformation monoclinique observée à pression ambiante et une modification des distances dans le polyèdre de coordination de Fe. De plus, l'apparition de pics de faible intensité entre 3,5 et 6 GPa à température ambiante en diffraction sur synchrotron pourraient être dus à une surstructure et peuvent être le signe d'une modification de la structure
- Dans la phase bp, l'intensité du signal magnétique diminue sous pression, sans modification visible de la température de transition magnétique  $T_N$ . Cependant nous ne savons pas si cela est un signe d'une transition sous pression vers un ordre à courte distance ou un effet précurseur de la transition vers la phase hp.
- Une transition structurale irréversible vers une phase dite hp est observée par diffraction des rayons X (8 GPa), des neutrons (12 GPa) et au synchrotron (16 GPa)

### 4.3 Conclusion

- Même si la structure de la phase haute pression n'est pas déterminée, la diffraction électronique a permis de déterminer une maille de paramètres  $a=3,4060(5)$  Å,  $b=17,457(1)$  Å,  $c=32,806(3)$  Å et  $\alpha, \beta, \gamma \cong 90^\circ$  dans laquelle l'intensité des taches observées en diffraction électronique suggère que le réseau triangulaire de fer quasiment régulier de la phase basse pression est toujours présent dans la phase hp mais fortement déformé. De plus il semble que les couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  restent globalement les mêmes. Ceci indique des relations structurales fortes entre les phases bp et hp
- Des taches de surstructure dans la phase haute pression observés par diffraction électronique pourraient être le signe d'une nouvelle mise en ordre des charges comme cela semble être confirmé par des mesures de résistivité. La composante en  $\frac{1}{2}$  suivant  $\vec{c}^*$  pourrait indiquer un ordre antiferroélectrique
- La phase hp présente vraisemblablement des pics caractéristiques d'un ordre magnétique en dessous d'environ 405K
- En chauffant la phase hp à pression ambiante, la phase bp commence à réapparaître vers 375K et la phase hp a disparu vers 585K. La basse température de transition confirme les relations proches entre les structures des phases bp et hp



# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier les relations entre la structure et les propriétés électriques et magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Le choix de ce composé, comme sujet de thèse, reposait sur la publication de ses propriétés multiferroïques et en particulier sur le fait que la ferroélectricité était liée à la mise en ordre des atomes de fer divalents et trivalents. Les propriétés structurales et physiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  se sont rapidement révélées complexes, ce dont rend compte la disparité des résultats de la littérature au moment où cette thèse a débuté. C'est pourquoi il nous a semblé indispensable de baser notre travail sur différentes techniques expérimentales complémentaires, visant à une caractérisation rigoureuse de quelques échantillons.

Les études cristallographiques ont permis une meilleure compréhension du système, et en particulier une description précise de la structure à température ambiante, basée sur l'analyse des données de diffraction de rayons X, de neutrons et d'électrons. Celle-ci peut être décrite comme l'empilement de deux types de couches dans une alternance 1 : 1 : des couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  de type  $\text{CdI}_2$  et des couches doubles  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  très particulières. En effet, le fer est réparti en réseau triangulaire sur deux plans successifs (pour former les bi-couches), ces deux réseaux étant décalés l'un par rapport à l'autre, expliquant la notation "W" régulièrement utilisée pour décrire ce feuillet. Le fer est dans une coordinence assez peu fréquente : en bipyramide à base triangulaire avec une distance Fe-O nettement plus longue que les quatre autres, le fer n'est donc pas dans le plan des oxygènes de la base triangulaire. L'étude en microscopie électronique a montré que, contrairement à ce qu'on pouvait attendre pour un composé en couches, l'empilement (de type rhomboédrique)

est extrêmement régulier, sans aucun défaut d'intercroissance. Une déformation monoclinique de faible amplitude a été mise en évidence (affinement de la structure dans le groupe d'espace  $C2/m$  à la place de  $R\bar{3}m$ ) et discutée en regard du phénomène d'ordre des charges. Les modulations dues à cet ordre des charges ( $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_2'$  et  $\vec{q}_3$ ) caractérisées par diffraction des électrons et neutrons sont comparables à celles reportées dans la littérature et n'ont donc pas fait l'objet d'une étude particulièrement détaillée pendant cette thèse. Par contre, l'influence de la stoechiométrie en oxygène a été discutée à partir de la possible existence d'un vecteur de modulation  $\vec{q}_1 \approx \frac{4}{7}\vec{a}_M^* + \frac{1}{7}\vec{c}_M^*$ . En effet, cette modulation n'est pas systématique et, dans ce travail, nous avons montré qu'elle est associée à la stoechiométrie en oxygène et qu'elle entraîne un déplacement modulé des positions des atomes de lutécium. Dans ce cadre, une étude fine de l'impact de recuits (dans des conditions expérimentales parfaitement maîtrisées) est nécessaire pour pouvoir tirer des conclusions définitives : bien que préliminaire, notre travail a confirmé l'hypothèse déjà rapportée selon laquelle il est possible d'oxyder  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.5}$ . On peut également ajouter que cette oxydation se produit de façon progressive.

En parallèle, une importante partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés magnétiques de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . A basse température, la modélisation de la structure magnétique, à partir des données neutroniques, est complexe et fait ressortir le caractère inhomogène de ce composé. La coexistence de plusieurs phases magnétiques est en effet observée, qui correspondent à des structures ferrimagnétiques et antiferromagnétiques, avec des moments magnétiques alignés perpendiculairement aux couches  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$ , en accord avec une forte anisotropie magnétique du fer mise en évidence par diffusion inélastique des neutrons.

Ces structures sont construites à partir d'une seule configuration magnétique des plans triangulaires couplés ferro- ou antiferromagnétiquement à l'intérieur de chaque bicouche et entre les bicouches. Aux bicouches antiferromagnétiques est associée une température d'ordre  $T_N=250\text{K}$ ; les bicouches ferromagnétiques s'ordonnant à plus basse température  $T_L=200\text{K}$ ; la température de mise en ordre magnétique semble donc dépendre unique-

ment du couplage dans les bicouches (et non de l'empilement des bicouches). Ces deux températures d'ordre magnétique sont en parfait accord avec les températures caractéristiques déterminées à partir des courbes d'aimantation magnétique. La coexistence de phases ferrimagnétiques et antiferromagnétiques permet d'expliquer l'évolution de courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique sur une grande gamme de température.

L'état magnétique est en réalité encore plus complexe : l'ordre tridimensionnel décrit ci-dessus correspond à une longueur de corrélation plutôt faible (de l'ordre de 100Å suivant la direction d'empilement) qui conduit à des pics magnétiques qui s'élargissent quand l'angle de diffusion augmente. On ne peut pas non plus exclure un éventuel ordre à courte distance, qui donnerait un signal magnétique faiblement corrélé en Q, difficile à apprécier en diffraction à basse température.

Après l'utilisation de la température et du champ magnétique comme paramètres extérieurs influençant les comportements de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , l'effet de la pression a été le dernier volet de notre thèse. A température ambiante, le résultat principal de cette étude est l'existence d'une transition structurale irréversible, vers une phase dite "haute pression" ("hp") dans un domaine de pression compris entre 8 et 16 GPa suivant la technique expérimentale utilisée, signe probable d'une cinétique de transition lente. Structuralement, il semble que les phases basse pression ("bp") et "hp" soient assez voisines, la faible variation de volume observée entre la phase "bp" et "hp" suggérant que l'agencement atomique des couches  $[\text{LuO}_2]_\infty$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  est peu affecté par la pression. La diffraction des électrons a montré deux points importants : la perte du mode d'empilement des couches de type rhomboédrique, impliquant un glissement des couches, et des taches de surstructure compatibles avec une nouvelle mise en ordre des charges, en accord avec l'augmentation de la résistivité sous pression. Les premiers résultats d'une étude par diffraction de neutrons de cette phase "hp" suggère que cette dernière serait antiferromagnétique, avec une température de Néel de l'ordre de 400K.

A température ambiante, l'évolution des diffractogrammes synchrotron dans une gamme de pression inférieure à 8Gpa est plus complexe qu'une simple contraction des paramètres

de maille avec l'augmentation de la pression. En particulier, une discontinuité dans la variation avec la pression du volume de la maille, et l'apparition de pics supplémentaires pourraient être les signes de modifications de la surstructure d'ordre des charges. L'analyse des données doit être poursuivie pour confirmer cette hypothèse.

A basse température, l'évolution des pics de Bragg magnétiques avec la pression est également intéressante : à 50K, l'intensité du signal magnétique diminue de manière significative vers 3GPa, un résultat en accord avec la diminution du moment magnétique observé par des mesures d'aimantation sous pression rapportées par d'autres auteurs. A ce stade, l'explication de ce phénomène reste toujours hypothétique : sous l'effet de la pression, une modification des échanges magnétiques est possible, qui pourraient conduire à une autre structure magnétique ou à la destruction de l'ordre magnétique à longue distance. Afin de compléter cette étude, des mesures par dichroïsme circulaire magnétique des rayons X sous pression sont actuellement en cours, qui permettront de confirmer (ou non) la disparition de l'ordre magnétique sous pression.

De nombreux travaux sont donc encore poursuivis actuellement pour préciser et compléter nos résultats. Mais c'est certainement par l'intermédiaire de la synthèse de monocristaux que l'on pourra accéder à des informations nouvelles sur la validité du modèle magnétique et de l'ordre des charges, ainsi que sur le couplage magnéto-électrique supposé, dans le cas où il serait possible de mesurer une polarisation. L'anisotropie de la structure de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  en fait également un candidat intéressant pour une étude sous pression uniaxiale, dans ou perpendiculairement au plan des bicouches de fer : on peut s'attendre en effet à des modifications des distances inter-atomiques et des échanges magnétiques qui devraient conduire à une phénoménologie très riche.

De ce travail, il ressort que la compréhension des mécanismes qui régissent les propriétés de cette structure, alliant les caractères de bidimensionnalité (liée à l'empilement de deux types de couches) et de frustration (due au réseau triangulaire du fer), est un véritable challenge, comme en témoigne d'ailleurs le nombre de publications consacrées



à ce composé actuellement. L'ordre des charges, la configuration particulière en "W" de la couche de fer, ainsi de la coordinence 4+1 du fer sont autant de paramètres qui interviennent de façon simultanée dans les échanges magnétiques, et dont on ne connaît pas parfaitement les impacts individuels. L'effet de la stœchiométrie en oxygène est également un facteur important à prendre en compte pour expliquer le comportement de cet oxyde. L'étude par microscopie électronique (non présentée en détail dans ce manuscrit) a montré l'état micro- et nano structural très complexe de ces matériaux, avec des domaines maclés de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et des mécanismes de glissements de plans ; autant de phénomènes qu'il est indispensable de prendre en compte pour l'interprétation de toutes les caractérisations (électriques et magnétiques). De plus, nos différentes études ont montré à la fois la très grande stabilité de l'unité structurale  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  et la très grande flexibilité de la charpente. Les évolutions observées en fonction de la température, de la teneur en oxygène ou de la pression présentent de plus des analogies fortes dans leurs mécanismes structuraux. L'analyse complète de cet ensemble cohérent d'observations devrait permettre la mise en évidence de paramètres pertinents pour la compréhension du comportement électrique et magnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .

## *CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES*

# Bibliographie

- [1] H. SCHMID. *Ferroelectrics*, 162 (1994), 317
- [2] A. LOIDL, H. VON LOEHNESEN, G. M. KALVIUS. *J. Phys.-Condens. Matter*, 20 (2008), 430301
- [3] H. STÖCKER, F. JUNDT, G. G. *Toute la physique* (2001)
- [4] D. KHOMSKII. *Physics*, 2 (2009), 20
- [5] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR, J. F. SCOTT. *Nature*, 442 (2006), 759
- [6] J. VAN DEN BRINK, D. KHOMSKII. *J. Phys.-Condens. Matter*, 20 (2008), 434217
- [7] J. B. NEATON, C. EDERER, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN, K. M. RABE. *Phys. Rev. B*, 71 (2005), 014113
- [8] P. RAVINDRAN, R. VIDYA, A. KJEKSHUS, H. FJELLVÅG, O. ERIKSSON. *Phys. Rev. B*, 74 (2006), 224412
- [9] I. SOSNOWSKA, T. PETERLIN-NEUMAIER, S. E. *J. Phys. C : Solid State*, 15 (1982), 4835
- [10] J. BUCCI, B. ROBERTSON, W. JAMES. *J. Appl. Crystallogr.*, 5 (1972), 187
- [11] D. LEBEUGLE. *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,45}\text{Dy}_{0,55}\text{FeO}_3$* . Ph.D. thesis (2007)
- [12] K. WANG, J.-M. LIU, Z. REN. *Advances in Physics*, 58 (2009), 321
- [13] B. B. VAN AKEN, T. T. PALSTRA, A. FILIPETTI, N. SPALDIN. *Nat. Mater.*, 3 (2004), 164
- [14] B. LORENZ, Y. WANG, S. Y.Y., C. CHU. *Phys. Rev. B*, 40 (2004)
- [15] S. LEE, A. PIROGOV, M. KANG, J. K.H., Y. M., K. T., S. CHEONG, F. GOZZO, N. SHIN, H. KIMURA, Y. NODA, J. PARK. *Nature*, 451 (2008), 805
- [16] Y. CHOI, H. YI, S. LEE, Q. HUANG, V. KIRYUKHIN, S.-W. CHEONG. *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008), 047601
- [17] T. KIMURA, *coll. Nature*, 426 (2003), 55
- [18] N. HUR, *coll. Nature*, 429 (2004), 392
- [19] M. KENZELMANN, *coll. Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005), 087206
- [20] S.-W. CHEONG, M. MOSTOVOY. *Nat. Mater.*, 6 (2007), 13
- [21] I. SERGIENKO, E. DAGOTTO. *Phys. Rev. B*, 73 (2006), 094434
- [22] E. VERWEY, P. HAAYMAN. *Physica*, 8 (1941), 979
- [23] C. RADO, J. FERRARI. *Phys. Rev. B*, 15 (1977), 290
- [24] *The Verwey Transition Special Issue, Phil. Mag.*, 42 (1980), 835
- [25] J. WRIGHT, J. ATTFIELD, P. RADAELLI. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 266401

- [26] N. IKEDA, H. OHSUMI, K. OHWADA, K. ISHII, T. INAMI, K. KAKURAI, Y. MURAKAMI, K. YOSHII, S. MORI, Y. HORIBE, H. KITO. *Nature*, 436 (2005), 1136
- [27] H. J. XIANG, M.-H. WHANGBO. *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007), 246403
- [28] A. D. CHRISTIANSON, M. D. LUMSDEN, M. ANGST, Z. YAMANI, W. TIAN, R. JIN, E. A. PAYZANT, S. E. NAGLER, B. C. SALES, D. MANDRUS. *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008), 107601
- [29] Y. VENEVTSEV, V. GAGULIN. *Ferroelectrics*, 162 (1994), 23
- [30] G. SMOLENSKII. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 28 (1958), 2152
- [31] V. VOKOV. *Sov. Phys. JETP*, 15 (1962), 447
- [32] L. YAN, J. LI, D. VIEHLAND. *J. Appl. Phys.*, 101 (2007), 104107
- [33] Y. YANG, J.-M. LIU, H. HUANG, W. ZOU, P. BAO, Z. LIU. *Phys. Rev. B*, 70 (2004), 132101
- [34] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET, V. M. *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007), 022907
- [35] V. SHVARTSMAN, W. KLEEMANN, R. HAUMONT, J. KREISEL. *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007), 172115
- [36] E. BERTAUT, R. PAUTHENET, M. M. *Phys. Lett.*, 7 (1963), 110
- [37] T. KATSUFUJI, S. MERI, M. MASAKI, Y. MORITOMO, N. YAMAMOTO, H. TAKAGI. *Phys. Rev. B*, 64 (2001), 104419
- [38] A. FILIPETTI, N. A. HILL. *J. Magn. Magn. Mater.*, 236 (2001), 176
- [39] Z. HUANG, Y. CAO, Y. SUN, Y. XUE, C. CHU. *Phys. Rev. B*, 56 (1997), 2623
- [40] K. KATO, S. IIDA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51 (1982), 1335
- [41] Y. MIYAMOTO, S. ISHIHARA, T. HIRANO, M. TAKADA, N. SUZUKI. *Solid State Communications*, 89 (1994), 51
- [42] N. IKEDA, M. TANAKA, H. KITÔ, S. SASAKI, Y. YAMADA. *Ferroelectrics*, 222 (1999), 227
- [43] N. TANNIÈRES. Ph.D. thesis, Nancy (1974)
- [44] N. KIMIZUKA, A. TAKENAKA, Y. SASADA, T. KATSURA. *Solid State Commun.*, 15 (1974), 1321
- [45] N. KIMIZUKA, A. TAKENAKA, Y. SASADA, T. KATSURA. *Solid State Commun.*, 15 (1974), 1199
- [46] B. MALAMAN, O. EVRARD, N. TANNIÈRES, J. AUBRY, A. COURTOIS, J. PROTAS. *Acta Crystallogr. B*, 31 (1975), 1310
- [47] K. KATO, I. KAWADA, N. KIMIZUKA, T. KATSURA. *Z. Kristallogr.*, 141 (1975), 314
- [48] M. ISOBE, N. KIMIZUKA, J. IIDA, S. TAKEKAWA. *Acta Crystallogr. C*, 46 (1990), 1917
- [49] C. GLEITZER, J. GOODENOUGH. *Cation Ordering and Electron Transfer*, vol. 61 of *Structure & Bonding*, 1–76 (Springer Berlin / Heidelberg, 1985)
- [50] B. B. CHASTAIN, E. A. RICK, R. L. PRUETT, H. B. GRAY. *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 3994
- [51] J. GOODENOUGH. *Phys. Rev.*, 100 (1955), 564

## BIBLIOGRAPHIE

- [52] J. KANAMORI. *J. Phys. Chem. Solids*, 10 (1959), 87
- [53] J. GOODENOUGH. *Magnetism and the Chemical Bond* (1976)
- [54] J. B. GOODENOUGH. *Phys. Rev.*, 117 (1960), 1142
- [55] M. SUBRAMANIAN, T. HE, J. CHEN, N. ROGADO, T. CALVARESE, A. SLEIGHT. *Adv. Mater.*, 18 (2006), 1737
- [56] M. TANAKA, K. SIRATORI, N. KIMIZUKA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53 (1984), 760
- [57] B. K. BANG, S. B. KIM, S.-W. CHEONG, C. S. KIM. *Phys. Status Solidi B*, 244 (2007), 4566
- [58] S. LI, S. LUO, R. FU, B. JIN, K. WANG, J.-M. LIU, J. DING, X. LI. *Appl. Phys. A-Mater.*, 96 (2009), 893
- [59] Y. MATSUO, Y. HORIBE, S. MORI, K. YOSHII, N. IKEDA. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007), e349
- [60] Y. ZHANG, H. X. YANG, Y. Q. GUO, C. MA, H. F. TIAN, J. L. LUO, J. Q. LI. *Phys. Rev. B*, 76 (2007), 184105
- [61] Y. ZHANG, H. X. YANG, C. MA, H. F. TIAN, J. Q. LI. *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007), 247602
- [62] Y. YAMADA, K. KITSUDA, S. NOHDO, N. IKEDA. *Phys. Rev. B*, 62 (2000), 12167
- [63] N. IKEDA, S. MORI, K. KOHN. *Ferroelectrics*, 314 (2005), 41
- [64] Y. YAMADA, S. NOHDO, N. IKEDA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66 (1997), 3733
- [65] J. IIDA, M. TANAKA, Y. NAKAGAWA, S. FUNAHASHI, N. KIMIZUKA, S. TAKEKAWA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62 (1993), 1723
- [66] P. JOY, P. ANIL KUMAR, S. DATE. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10 (1998), 11049
- [67] J. IIDA, Y. NAKAGAWA, N. KIMIZUKA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55 (1986), 1434
- [68] K. YOSHII, N. IKEDA, Y. MATSUO, Y. HORIBE, S. MORI. *Phys. Rev. B*, 76 (2007), 024423
- [69] W. WU, V. KIRYUKHIN, H.-J. NOH, K.-T. KO, J.-H. PARK, W. RATCLIFF, P. A. SHARMA, N. HARRISON, Y. J. CHOI, Y. HORIBE, S. LEE, S. PARK, H. T. YI, C. L. ZHANG, S.-W. CHEONG. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2008), 137203
- [70] B. E. WARREN. *Phys. Rev.*, 59 (1941), 693
- [71] S. NAKAMURA, H. KITÔ, M. TANAKA. *J. Alloy. Compd.*, 275-277 (1998), 574
- [72] C.-H. LI, X.-Q. ZHANG, Z.-H. CHENG, Y. SUN. *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008), 182903
- [73] C. R. SERRAO, J. R. SAHU, K. RAMESHA, C. N. R. RAO. *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 016102
- [74] M. INAZUMI, Y. NAKAGAWA, M. TANAKA, N. KIMIZUKA, K. SIRATORI. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50 (1981), 438
- [75] S. FUNAHASHI, J. AKIMITSU, K. SIRATORI, N. KIMIZUKA, M. TANAKA, H. FUJISHITA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53 (1984), 2688
- [76] S. MORI, S. SHINOHARA, Y. MATSUO, Y. HORIBE, K. YOSHII, N. IKEDA. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008), 7595
- [77] T. SEKINE, T. KATSURA. *J. Solid State Chem.*, 17 (1976), 49

- [78] Y. NAKAGAWA, M. KISHI, H. HIROYOSHI, N. KIMIZUKA, K. SIRATORI. *FER-RITES : Proceedings of the Third International Conference, Kyoto*, (1980), 115
- [79] C.-H. LI, F. WANG, Y. LIU, X.-Q. ZHANG, Z.-H. CHENG, Y. SUN. *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 79 (2009), 172412
- [80] K. SIRATORI, N. MORI, H. TAKAHASHI, G. OOMI, J. IIDA, M. TANAKA, M. KISHI, Y. NAKAGAWA, N. KIMIZUKA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59 (1990), 631
- [81] K. YOSHII, Y. YONEDA, D. MAEDA, Y. YOKOTA, T. MICHUUCHI, T. KOMATSU, N. IKEDA, Y. MATSUO, S. MORI. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008), 7599
- [82] T. SUGIHARA, M. ABE, T. KATSURA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 40 (1976), 1211
- [83] N. KIMIZUKA, T. KATSURA. *J. Solid State Chem.*, 13 (1975), 176
- [84] Y. LIU, C.-H. LI, X.-Q. ZHANG, Z.-H. CHENG, Y. SUN. *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 104112
- [85] P. BORDET. *Collection SFN*, 9 (2008), 1
- [86] M. GIOT. *Etudes structurales et magnétiques de manganites  $Bi_xCa_{1-x}MnO_3$  présentant des mises en ordre complexes*. Ph.D. thesis, Université de Caen / Basse Normandie (2006)
- [87] M. LATROCHE, J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, A. PERCHERON-GUÉGAN, F. BOURÉE-VIGNERON. *J. Alloy. Compd.*, 218 (1995), 64
- [88] P. W. STEPHENS. *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999), 281
- [89] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. FERNANDEZ-DIAZ, J. MARTINEZ. *J. Phys.-Condens. Matter*, 3 (1991), 3215
- [90] A. R. STOKES, A. WILSON. *P. Phys. Soc.*, 56 (1944), 174
- [91] B. T. D.E. COX, M. EDDY. *Aust. J. Phys.*, 41 (1988), 117
- [92] R. A. YOUNG, D. B. WILES. *J. Appl. Crystallogr.*, 15 (1982), 430
- [93] J. B. HASTINGS, W. THOMLINSON, D. E. COX. *J. Appl. Crystallogr.*, 17 (1984), 85
- [94] A. BROWN, J. EDMONDS. *Adv. X-Ray Anal.*, 23 (1980), 361
- [95] S. HOWARD, R. SNYDER. *Adv. X-Ray Anal.*, 26 (1983), 7381
- [96] H. RIETVELD. *Acta Crystallogr.*, 22 (1967), 151
- [97] H. M. RIETVELD. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969), 65
- [98] J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL. *Physica B*, 192 (1993), 55
- [99] [WWW.ILL.EU/SITES/FULLPROF](http://WWW.ILL.EU/SITES/FULLPROF)
- [100] V. PETRICEK, M. DUSEK, L. PALATINUS. *Jana2006. The crystallographic computing system* (2006)
- [101] J. BERAR, P. LELANN. *J. Appl. Cryst.*, 24 (1991), 1
- [102] [HTTP://WWW.CRISMAT.ENSICAEN.FR/SPIP.PHP?ARTICLE807](http://WWW.CRISMAT.ENSICAEN.FR/SPIP.PHP?ARTICLE807)
- [103] [HTTP://WWW.SYNCHROTRON.SOLEIL.FR/RECHERCHE/LIGNESLUMIERE](http://WWW.SYNCHROTRON.SOLEIL.FR/RECHERCHE/LIGNESLUMIERE)
- [104] [HTTP://WWW-LLB.CEA.FR/FR\\_EN/SPECTROS\\_P.PHP](http://WWW-LLB.CEA.FR/FR_EN/SPECTROS_P.PHP)
- [105] F. MENIL. *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985), 763
- [106] [HTTP://WWW.IRM.UMN.EDU/HG2M/HG2M\\_B/HG2M\\_B.HTML](http://WWW.IRM.UMN.EDU/HG2M/HG2M_B/HG2M_B.HTML)
- [107] E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE. *Magnétisme*, vol. I - Fondements (2000)

## BIBLIOGRAPHIE

- [108] I. GONCHARENKO. *High Pressure Res.*, 24 (2004), 193
- [109] S. KLOTZ, T. STRÄSSLE, G. ROUSSE, G. HAMEL, V. POMJAKUSHIN. *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005), 031917
- [110] J. BOURGEOIS, M. HERVIEU, M. POIENAR, A. ABAKUMOV, E. ELKAÏM, M. SOUGRATI, F. PORCHER, F. DAMAY, J. ROUQUETTE, G. V. TENDELOO, A. MAIGNAN, J. HAINES, C. MARTIN. *Phys. Rev. B*, 85 (2012), 064102
- [111] M. H. PHAN, N. A. FREY, H. SRIKANTH, M. ANGST, B. C. SALES, D. MANDRUS. *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 07E308
- [112] M. PHAN, N. FREY, M. ANGST, J. DE GROOT, B. SALES, D. MANDRUS, H. SRIKANTH. *Solid State Commun.*, 150 (2010), 341
- [113] J. WRIGHT, A. BELL, J. ATTFIELD. *Solid State Sciences*, 2 (2000), 747
- [114] V. SKUMRYEV, H. BLYTHE, J. CULLEN. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197 (1999), 515
- [115] J. SCOTT. *J. Phys.-Condens. Matter*, 20 (2008), 021001
- [116] X. S. XU, J. DE GROOT, Q.-C. SUN, B. C. SALES, D. MANDRUS, M. ANGST, A. P. LITVINCHUK, J. L. MUSFELDT. *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 014304
- [117] H.-J. NOH, H. SUNG, J. JEONG, J. JEONG, S. B. KIM, J.-Y. KIM, J. Y. KIM, B. K. CHO. *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 024423
- [118] Y. HORIBE, N. IKEDA, K. YOSHII, S. MORI. *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 184119
- [119] M. I. AROYO, J. M. PEREZ-MATO, C. CAPILLAS, E. KROUMOVA, S. IVANTCHEV, G. MADARIAGA, A. KIROV, H. WONDRAATSCHEK. *Z. Kristallogr.*, 221 (2006), 15
- [120] A. M. MULDER, S. M. LAWRENCE, U. STAUB, M. GARCIA-FERNANDEZ, V. SCAGNOLI, C. MAZZOLI, E. POMJAKUSHINA, K. CONDER, Y. WANG. *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2009), 077602
- [121] J. A. TJON, M. BLUME. *Phys. Rev.*, 165 (1968), 456
- [122] X. S. XU, M. ANGST, T. V. BRINZARI, R. P. HERMANN, J. L. MUSFELDT, A. D. CHRISTIANSON, D. MANDRUS, B. C. SALES, S. MCGILL, J.-W. KIM, Z. ISLAM. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2008), 227602
- [123] N. IKEDA, R. MORI, S. MORI, K. KOHN. *Ferroelectrics*, 286 (2003), 175
- [124] M. NAKA, A. NAGANO, S. ISHIHARA. *Phys. Rev. B*, 77 (2008), 224441
- [125] S. PARK, Y. HORIBE, Y. J. CHOI, C. L. ZHANG, S.-W. CHEONG, W. WU. *Phys. Rev. B*, 79 (2009), 180401
- [126] S. CAO, J. LI, H. F. TIAN, Y. B. QIN, L. J. ZENG, H. X. YANG, J. Q. LI. *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011), 102102
- [127] H. YANG, H. TIAN, Y. ZHANG, Y. QIN, L. ZENG, C. MA, H. SHI, J. LU. *Solid State Commun.*, 150 (2010), 1467
- [128] J. BOURGEOIS, A. ABAKUMOV, F. DAMAY, C. MARTIN, M. HERVIEU
- [129] A. J. HEARMON, D. PRABHAKARAN, H. NOWELL, F. FABRIZI, M. J. GUTMANN, P. RADAELLI. *ArXiv e-prints*, (2011)
- [130] J. LI, A. SLEIGHT, C. JONES, B. TOBY. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005), 285
- [131] F. M. VITUCCI, A. NUCARA, D. NICOLETTI, Y. SUN, C. H. LI, J. C. SORET, U. SCHADE, P. CALVANI. *Phys. Rev. B*, 81 (2010), 195121



- [132] M. NESPOLO, M. NAKAMURA, H. OHASHI. *J. Solid State Chem.*, 150 (2000), 96
- [133] M. NESPOLO, M. ISOBE, J. IIDA, N. KIMIZUKA. *J. Alloy. Compd.*, 313 (2000), 59
- [134] S. PATANKAR, S. K. PANDEY, V. R. REDDY, A. GUPTA, A. BANERJEE, P. CHADDAH. *Europhys. Lett.*, 90 (2010), 57007
- [135] M. NESPOLO, M. ISOBE, J. IIDA, N. KIMIZUKA. *Acta Crystallogr. B*, 56 (2000), 805
- [136] R. GERARDIN, I. NODARI, H. AQACHMAR, O. EVRARD. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 295 (1982), 863
- [137] I. NODARI. *La coordinence V du fer : Structures et propriétés de ferrites de calcium, scandium indium et lanthanoïdes*. Ph.D. thesis, Université de Nancy I (1985)
- [138] I. NODARI, A. ALEBOUYEH, J. BRICE, R. GÉRARDIN, O. EVRARD. *Materials Research Bulletin*, 23 (1988), 1039
- [139] J. IIDA, Y. NAKAGAWA, S. FUNAHASHI, S. TAKEKAWA, N. KIMIZUKA. *J. Phys-Paris*, 49 (1988), 1497
- [140] M. ANGST, R. P. HERMANN, A. D. CHRISTIANSON, M. D. LUMSDEN, C. LEE, M.-H. WHANGBO, J.-W. KIM, P. J. RYAN, S. E. NAGLER, W. TIAN, R. JIN, B. C. SALES, D. MANDRUS. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2008), 227601
- [141] M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, V. HARDY, A. MAIGNAN, G. ANDRÉ. *Phys. Rev. B*, 79 (2009), 014412
- [142] J. WEN, G. XU, G. GU, S. M. SHAPIRO. *Phys. Rev. B*, 80 (2009), 020403
- [143] H. J. XIANG, E. J. KAN, S.-H. WEI, M.-H. WHANGBO, J. YANG. *Phys. Rev. B*, 80 (2009), 132408
- [144] J. ROUQUETTE, J. HAINES, A. AL-ZEIN, P. PAPET, F. DAMAY, J. BOURGEOIS, T. HAMMOUDA, F. DORÉ, A. MAIGNAN, M. HERVIEU, C. MARTIN. *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010), 237203
- [145] F. MURNAGHAN. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 30 (1944), 244
- [146] F. BIRCH. *Phys. Rev.*, 71 (1947), 809
- [147] A. JEPHCOAT, R. HEMLEY, H. MAO. *Physica*, 150B (1988), 115
- [148] R. SHANNON. *Acta Crystallogr. A*, 32 (1976), 751
- [149] S. KLOTZ, J.-C. CHERVIN, P. MUNSCH, G. LE MARCHAND. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42 (2009), 075413
- [150] X. SHEN, C. H. XU, C. H. LI, Y. ZHANG, Q. ZHAO, H. X. YANG, Y. SUN, J. Q. LI, C. Q. JIN, R. C. YU. *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010), 102909

## *BIBLIOGRAPHIE*

## Les ferrites du type $\text{RFe}_2\text{O}_4$ à valence mixte

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$  appartient à la famille des ferrites  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{R}=\text{Dy-Lu,Y}$ ) dont la structure peut être décrite comme un empilement selon  $\vec{c}$  de couches compactes de  $[\text{LuO}_2]_\infty$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$ . Ce composé fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques années du fait de ses propriétés multiferroïques liées à de l'antiferromagnétisme en dessous de  $T_N = 250\text{K}$  et de la ferroélectricité en dessous de  $320\text{K}$  qui serait due à une mise en ordre polaire des charges  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sur un réseau triangulaire.

Lors de cette thèse, deux échantillons ont été tout particulièrement caractérisés en combinant la diffraction des rayons X au synchrotron, des neutrons et des électrons, avec des mesures des propriétés magnétiques, de transport et de constante diélectrique, et de la spectroscopie Mössbauer. L'étude de la structure à température ambiante a mis en évidence deux points importants : une légère déformation monoclinique de la maille qui est alors indexée en  $C2/m$  et un nouveau vecteur de modulation pour un seul des échantillons et qui a été attribué à une non-stœchiométrie en oxygène. Le comportement magnétique de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  s'est révélé particulièrement complexe, avec la coexistence de quatre phases magnétiques ordonnées, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques.

Des mesures par diffraction des rayons X et des neutrons sous pression ont permis de mettre en évidence, de façon reproductible, une transition structurale irréversible à température ambiante, qui pourrait présenter une nouvelle mise en ordre des charges. En dessous de  $T_N$ , l'amplitude du signal magnétique diminue avec la pression, dans la limite des  $3\text{GPa}$  expérimentaux.

## The $\text{RFe}_2\text{O}_4$ -type ferrites with mixed valence

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$  belongs to the rare-earth ferrite family  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{R}=\text{Dy to Lu, Y}$ ), whose structure can be described as a stacking along  $\vec{c}$  of  $[\text{LuO}_2]_\infty$  and  $[\text{Fe}_2\text{O}_4]_\infty$  compact layers. This compound is attracting a lot of attention nowadays because of its multiferroic properties, linked to an antiferromagnetic spin ordering below  $T_N=250\text{K}$  and a ferroelectric state, based on a polar charge ordering of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  species on a triangular lattice.

In this work, two samples have been thoroughly investigated, combining synchrotron X-ray, neutron and electron diffraction techniques with magnetization, transport and dielectric constant measurements, as well as Mössbauer spectroscopy. Two main points have been evidenced : a slight monoclinic distortion of the room temperature crystal structure (SG  $C2/m$ ), and a new structural modulation, dependent of the oxygen stoichiometry. The magnetic ground state of  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  at low temperature is particularly complex, with several ferrimagnetic and antiferromagnetic magnetic phases co-existing.

High pressure X-ray and neutron diffraction experiments have shown that  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  undergoes an irreversible phase transition above  $8\text{GPa}$  at room temperature, which could be linked with a new type of charge ordering. Below  $T_N$ , increasing pressure up to the experimental limit of  $3\text{GPa}$  leads to a decrease of the intensity of the magnetic scattering signal.

MOTS-CLÉS : Oxydes de fer, Structure cristalline (solides), Structure magnétique, Matière-Propriétés, Matériaux-Effets des hautes pressions, Synthèse en phase solide, Stœchiométrie

DISCIPLINE : Chimie des matériaux

LABORATOIRES D'ACCUEIL :

-Laboratoire CRISMAT, UMR6508, ENSICAEN, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4

-Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12, Bât 563, CEA-Saclay, 91191 GIF-SUR-YVETTE Cedex