



**Etudes structurales et magnétiques de  
manganites  $BixCa_{1-x}MnO_3$  présentant des mises en  
ordre complexes.**

Maud Giot

► **To cite this version:**

Maud Giot. Etudes structurales et magnétiques de manganites  $BixCa_{1-x}MnO_3$  présentant des mises en ordre complexes.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2006. Français. <tel-00235883>

**HAL Id: tel-00235883**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00235883>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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



UNIVERSITÉ de CAEN / BASSE-NORMANDIE

U.F.R. SCIENCES

ÉCOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.



THÈSE

présentée par

**Maud GIOT**

et soutenue le 20 novembre 2006

en vue de l'obtention du



**Doctorat de l'université de Caen**

spécialité **chimie des matériaux**

(Arrêté du 7 août 2006)

**Etudes structurales et magnétiques de manganites  
 $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  présentant des mises en ordre complexes.**



Laboratoires d'accueil :

Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, 6, bd Maréchal Juin, 14050 Caen cedex

Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex



Membres du Jury :

Mme Maryvonne HERVIEU,

Professeur à l'ENSICAEN, à l'Université de Caen Basse Normandie, Caen, France. **(Directeur de thèse)**

M Juan RODRIGUEZ CARVAJAL,

Diffraction Group Leader, ILL, Grenoble, France.

**(Directeur de thèse)**

M Pierre BORDET,

Directeur de Recherche au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, France. **(Rapporteur)**

M Juan Manuel PEREZ MATO,

Professeur à l'Université de Bilbao, Espagne.

**(Rapporteur)**

M David SEDMIDUBSKY,

Professeur à l'Université technologie de Prague, République Tchèque. **(Examineur)**

M Bernard RAVEAU,

Professeur à l'Université de Caen Basse/Normandie, France. **(Examineur)**





## ***Remerciements***

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Bernard RAVEAU, professeur à l'Université de Caen Basse-Normandie pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire CRISMAT dont il a été le directeur jusqu'en 2003. J'ai pu ainsi effectuer un stage en 2001 puis mon stage de DEA et enfin ma thèse dans ce laboratoire. Merci à lui pour le cours qu'il enseigne en DEA et qui m'a donné envie de poursuivre dans la chimie des matériaux. Merci d'avoir accepté d'être examinateur lors de ma soutenance de thèse. Merci à monsieur Antoine MAIGNAN, directeur de recherche au CNRS, qui lui a succédé à la direction du laboratoire CRISMAT. Merci à lui pour sa cordialité.

Je souhaite également remercier monsieur Pierre MONCEAU, directeur de recherche au CNRS (CRTBT, Grenoble), pour m'avoir accueillie en 2003 au sein du laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay) dont il a été le directeur jusqu'en 2004. Merci à monsieur Philippe MANGIN, professeur à l'École des Mines de Nancy, qui lui a succédé à cette fonction. Merci à lui pour sa gentillesse à mon égard et sa disponibilité.

Je souhaite témoigner ma gratitude à madame Maryvonne HERVIEU, professeur à l'Université de Caen/Basse-Normandie, de m'avoir proposé cette thèse co-financée CEA-Région entre le laboratoire Léon Brillouin et le laboratoire CRISMAT et pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse. Merci à elle pour m'avoir donné envie de faire de la chimie des matériaux et de la microscopie électronique en transmission à travers les enseignements qu'elle a dispensés en licence, maîtrise et DEA à l'Université de Caen. Je lui suis gré de tout ce qu'elle m'a enseigné au cours de mon cursus universitaire et au cours de ma thèse. Merci à elle pour son soutien.

Merci à monsieur Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL, chef du groupe diffraction à l'Institut Laue Langevin, pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Merci pour son enthousiasme communicatif, sa gentillesse, son expérience, pour tout le temps qu'il a pu me consacrer (même s'il a toujours mille choses à faire). Merci pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises, les livres qu'il m'a prêtés. Merci pour toute la communauté hispanique qui l'entoure et qui m'a accueillie très chaleureusement (Adrian CARRETERO-GENEVRIER, Montserrat CASAS-CABANAS, Maria Teresa FERNANDEZ-DIAZ, ...).

Merci à monsieur Juan Manuel PEREZ-MATO, professeur à l'université de Bilbao, et à monsieur Pierre BORDET, directeur de recherche au laboratoire de cristallographie de

Grenoble, d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci à eux pour leurs remarques très constructives et l'attention avec laquelle ils ont relu le manuscrit de ma thèse.

Merci à David SEBMIDUBSKY d'avoir accepté d'être examinateur lors de ma soutenance de thèse. Merci à lui d'être venu de si loin et pour la discussion que nous avons eu à l'issue de ma soutenance.

La nomination de Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL au poste de chef de groupe à l'Institut Laue Langevin et les différentes expériences que j'ai réalisées à l'ILL m'ont conduite à travailler non seulement au sein du laboratoire Léon Brillouin et du laboratoire CRISMAT mais également au sein de l'ILL. Je souhaite remercier monsieur Christian VETIER, directeur de l'ILL de m'avoir donné les moyens de travailler à l'ILL avec mon directeur de thèse. La collaboration qui existe entre le laboratoire CRISMAT, l'institut de physique de Prague et l'Institut de technologie et de chimie de Prague m'a donné l'occasion, dans le cadre du projet SCOOTMO, de travailler à Prague. J'ai donc interagi avec de nombreuses personnes dans ces cinq laboratoires. Je souhaite remercier ici toutes ces personnes pour le temps qu'elles m'ont accordé et pour leur gentillesse.

Un grand merci au personnel du laboratoire Léon Brillouin. Je souhaite particulièrement remercier Gilles ANDRE pour sa disponibilité, sa gentillesse et l'aide qu'il m'a apportée au cours de ces trois années. Merci à Françoise DAMAY-ROWE qui a partagé son bureau avec moi tout ce temps. Merci pour l'aide qu'elle m'a accordée : les envois de carte, publications et autres objets quand j'étais sur Caen ou Grenoble et qu'il me manquait quelque chose, merci pour sa patience lorsque je l'interrompais pour lui demander la traduction d'une expression en anglais, merci pour nos discussions. Merci à Bernard RIEU pour toute l'aide qu'il m'a apportée, sa disponibilité, ses explications. Merci à Françoise BOURÉE pour sa gentillesse à mon égard et nos discussions. Merci à Arsène GOUKASOV et Jean-Louis MEURIOT pour tout le temps passé sur 6T2, leur disponibilité. Merci à Alain COUSSON, Jean Michel KIAT et Antoine GOUJON pour tout le temps qu'ils ont passé avec moi, leurs explications, leurs conseils. Merci à Alain et Antoine d'être venu à ma rescousse même le week-end. Merci à Béatrice GILLON, Isabelle MIREBEAU, Fernande MOUSSA pour leur présence et leur gentillesse. Merci à Loreynne PINSARD-GAUDART pour les enregistrements express de diffraction des RX. Merci à Rémy LAUTIÉ, Christophe PERSON, Patrick ALLUCHON d'avoir toujours pris le temps de m'aider lorsque j'avais un problème informatique. Un grand merci à Chantal MARAIS pour m'avoir toujours aidé avec le sourire.

Merci à Claude ROUSSE d'avoir fait le nécessaire pour rendre mes différentes missions faciles. Merci à Chantal POMEAU, Anne MOUSTEFAOUI et Bernard MAILLERET pour leur gentillesse. Merci à Annie BRULET et Grégory CHABAUSSANT de m'avoir fait confiance. Merci à Michel ALBA de s'être soucié constamment que je ne manque de rien et que je puisse travailler dans de bonnes conditions, merci à lui pour sa gentillesse. Merci à Suzana GOTA-GOLDMANN qui lui a succédé. Merci à Hakima MENDIL, Saâd JAKANI, Anka APERTEI, et tous les doctorants et postdocs du LLB pour nos déjeuners et cafés. Merci à Adrian CARRETERO pour sa bonne humeur et nos soirées. Enfin je tiens particulièrement à remercier Montse CASAS pour son amitié, les vacances à Barcelone, les soirées passées ensemble, son sourire et son soutien.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire CRISMAT de Caen. Merci à Christine MARTIN pour avoir partagé son bureau avec moi. Merci à elle pour son aide et pour tout ce qu'elle m'a appris. Merci à Olivier PEREZ pour m'avoir enseigné les structures modulées, comme à tant d'autres étudiants en thèse. Merci pour son soutien au quotidien, pour les cours de natation et les bons petits plats. Merci pour les soirées et week-end sacrifiés à la correction de ma thèse. Merci à lui pour son amitié, ses conseils et pour le travail que nous avons accompli ensemble. Merci à Alain PAUTRAT pour avoir passé de nombreuses heures à m'expliquer les caractéristiques des verres de spins et des composés magnétiques désordonnés. Merci à lui pour les cafés passés ensemble, nos discussions, le travail qu'il a réalisé en mesures physiques pour cette thèse et pour être resté tard le soir à corriger mon manuscrit de thèse... Merci à Charles SIMON pour nos discussions fructueuses et sa gentillesse. Merci à Dominique GREBILLE pour son amitié. Merci à Daniel CHATEIGNER pour ses conseils et nos discussions. Merci à toute l'équipe de techniciens et d'ingénieurs du laboratoire. Je pense particulièrement à Laurence HERVE qui m'a appris beaucoup et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Merci à elle pour toute l'aide qu'elle m'a apporté dès que j'en avais besoin. Merci à Marie LOZIER, Corine RENOUF, Guillaume RENOUF, Jérôme LECOURT, Xavier LAROSE et Frédéric FERREIRA pour la bonne ambiance dans les salles de manip. Merci pour leur aide et leur disponibilité. Merci à Hélène ROUSSELIERE pour les analyses EDS au MEB, les enregistrements de données de diffraction des RX sur monocristal, sa disponibilité. Merci pour les soirées et les cafés. Merci à François-Xavier LEFEVRE pour les soirées et cafés passés ensemble. Merci à tous les microscopistes pour leur aide et pour tout ce qu'ils m'ont appris. Merci à Denis PELLOQUIN pour m'avoir initié à la microscopie électronique en transmission et pour avoir dirigé mon

travail de DEA. Merci à Sylvie MALO pour les moments passés à courir ensemble et les déjeuner Tupperware. Merci à Richard RETOUX pour le temps passé au microscope et ses conseils. Merci à Philippe MAHEUT pour son aide au quotidien et pour sa gentillesse. Merci à Philippe BOULLAY pour sa disponibilité et sa gentillesse. Merci à Muriel STREBEL pour les acquisitions de photos, les développements et pour sa bonne humeur communicative. Merci à Éric LECOURT et Karim OUARI pour les dépannages informatique. Merci à Eric pour sa patience et sa disponibilité (enfin un peu de tranquillité depuis que la blonde est de l'autre coté de la Manche...). Merci à Sylvie HEBERT pour m'avoir initié au maniement du SQUID et du PPMS. Merci à elle pour son aide au début de ma thèse et sa patience quand nous passions des heures avec Alain à discuter dans leur bureau. Merci à Anne-Claire DHAUSSY pour son sourire et nos discussions. Merci à Ninh NGUYEN pour les mesures de spectroscopie Mössbauer. Merci à Raymond FRESARD pour son cours sur la supraconductivité, nos discussions autour d'un café ou à la bibliothèque. Merci à Bernard MERCEY pour son humour pince sans rire. Merci à André LECLAIRE pour avoir pris le temps de discuter avec moi quand je le dérangeais pour chercher son collègue de bureau pour le café. Merci à Anne GUESDON pour son humour, nos conversations parfois psychédéliques et sa gentillesse. Merci à Henry LELIGNY pour son cours de cristallographie en DEA et nos discussions. Merci à Vincent CAIGNAERT pour ce qu'il m'a enseigné au cours de mon stage de DEA. Merci à Sophie SUREAUD, Christiane COMPAIN, Maud DESBOULETZ, Hélène BEFFY, Marie-France HAMELIN, et Benoît HERVIEU pour leur disponibilité. Un grand merci à Alain LEFORTIER pour sa présence, ses bonsoirs, son sourire. Enfin merci à tout ceux que j'ai pu oublier et qui m'ont aidé depuis que j'ai effectué mon premier stage au CRISMAT en 2002 sous la direction de Denis PELLOQUIN.

Merci à tous les doctorants, stagiaires, postdocs et DEA que j'ai côtoyés au cours de ces trois dernières années. Merci à Yohann BRÉARD et Mathieu ALLIX pour m'avoir encadré au cours de leur thèse lors de mon premier stage. Je garde un très bon souvenir des heures passées à travailler en boîte à gants avec eux. Merci à Nicolas GUIBLIN et Premek BERAN pour leur aide au début de ma thèse et pour la bonne ambiance qui régnait dans notre bureau. Merci à Premek et Olga pour m'avoir fait découvrir la république Tchèque, la cuisine Tchèque, (la police Tchèque aussi... mais peut être que le prix de nos deux ordinateurs portables était un peu cher pour visiter le commissariat...). Merci à eux pour ce dîner typiquement tchèque à Barcelone. J'en garde un très bon souvenir. Merci à François ROULAND pour les bons moments passés ensemble. Merci à Hank HENG pour son humour. Merci à Nicolas CRÉON pour tout le temps que nous avons passé, les déjeuners à la plage, le

théâtre, ce fabuleux concert de musique classique, son soutien, son amitié. Merci à Marinela MICLAU pour avoir partagé mon bureau, pour nos discussions autant scientifiques que personnelles, sa gentillesse, les coucous de « petit Nicolas » (j'espère venir bientôt en Roumanie). Merci à Ales STREJC pour avoir partagé mon bureau, pour nos soirées, son amitié.

Merci à Julien LESAGE pour son soutien de tous les jours, nos jours de l'an à Paris, nos vacances à Barcelone chez Montse, celles à Stuttgart chez Meike. Merci pour toutes nos soirées, pour tout le temps passé à travailler l'un à coté de l'autre, pour les quatre-quarts/compote à la rhubarbe... Merci de m'avoir accueillie chez toi quand je n'avais pas de logement sur Caen. Ce n'était qu'un juste retour des choses quand tu as emménagé chez moi. Merci d'être toujours là pour moi. Merci à Natalia BELLIDO pour nos thés indien, nos soirées multiculturelles, nos déjeuners en ville avec Clara, nos déjeuners à la plage, nos interminables discussions sur les plats français et espagnols que nous préparions ensemble (merci pour la poule au pot à la Catalane... Je garde ta recette), merci pour tout ce que nous n'avons pas eu le temps de faire ensemble et que nous devons absolument faire. Merci à Ester LAFUENTE pour son sourire andalou, pour les tapas camembert / chorizo, la recette de la Sangria qui nous a permis de venir à bout du très mauvais vin d'Arnaud et Damien. Merci à Arnaud FOUCHET pour l'ambiance qu'il sait instaurer autour de lui, pour avoir été mon voisin pendant un an à Bacot, pour nos soirées fromage / vin, pour nos vacances en Allemagne. Merci à Damien SAUREL pour son amitié, les vacances à Barcelone, toutes nos soirées, nos discussions interminables autant scientifiques que personnelles (même si je me suis jurée de ne plus jamais parler politique avec toi), le séminaire à Murol, nos fous rires, tout ce que nous allons encore faire ensemble. Merci à François LÉON pour son accueil à Grenoble, sa gentillesse, son héroïsme face à la monstrueuse chauve-souris qui m'avait agressée à 5h du matin. J'espère que je ne trouverai plus de mauvaises excuses comme la rédaction d'un manuscrit de thèse ou la préparation d'une présentation de thèse pour ne pas sortir le soir la prochaine fois que je viendrais te voir. Si tu veux visiter Oxfordshire tu es le bienvenu chez moi. Merci à Christophe LEPOITTEVIN pour nos midis à la piscine, le volley, les soirées passées ensembles. Merci à Sylvana MERCONE pour son dynamisme. Dès que je reviens à Paris nous devons aller boire un café italien et nous balader pour admirer quelques chefs d'oeuvres de l'architecture. Merci à Joseph SCOLA pour les soirées, le Jazz... Merci à Kishore MANPELLI pour ses sourires du matin et du soir. Merci à Clara GYRIEL, Sophie D'ASTORG, Antoine DEMONT, Alain GELLE, Laure ADAM, Hervé MUGUERA, Jean-

François COLIN, Gaetan MARTINET, Olivier VALET pour le peu de temps que nous avons eu l'occasion de passer ensemble. J'espère que nous nous reverrons.

Merci à Noëlle CHEVALIER pour m'avoir donné l'occasion d'enseigner à l'IUT mesures physique de l'université de Caen, à Gilbert GARNIER pour avoir partagé ses heures d'enseignement avec moi. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous. Merci à Jérôme LEDAUPHIN pour m'avoir encadré au cours de sa thèse en 2000 pour un stage au L.P.C.B. et pour avoir partagé ses enseignements à l'IUT avec moi. Merci à Philippe LABBE pour m'avoir donné l'occasion d'enseigner à l'ITII et à Nadège PETIT avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Merci à tout ceux que j'ai rencontré et avec qui j'ai travaillé à l'Institut Laue Langevin. Je souhaite en particulier remercier Maria-Teresa FERNANDEZ-DIAZ pour le temps que nous avons passé ensemble. Merci à Garry McINTYRE pour l'expérience réalisée sur D19. Merci à Jacques SCHWEITZER pour toute l'aide qu'il m'a apporté, pour nos discussions sur les représentations irréductibles et le magnétisme en général. Merci à lui pour sa gentillesse. Merci à Sax MASON, Bachir OULADDIAF et Didier RICHARD pour leur aide. Merci à François FAUTH pour le temps passé sur ID31. Merci au personnel de l'Institut de Physique de Prague avec lequel j'ai passé un mois. Je suis en particulier très reconnaissante à Zdenek JIRAK pour notre collaboration. Merci à Jiri HEJMANECK pour ses explications sur les mesures de  $C_p$  et de pouvoir thermoélectrique. Merci à Karel KNIZECK et Miroslav VEREKA d'avoir partagé avec moi leur bureau. Merci à Vaclav PETRICEK pour ses explications concernant les structures modulées incommensurable et commensurables, pour sa gentillesse, pour la visite guidée, le dîner... Merci à l'équipe de Milos NEVRIVA de l'Institute of technical Chemistry Prague et en particulier à Milos NEVRIVA pour notre collaboration et pour avoir fourni des cristaux de très bonne qualité qui m'ont permis de réaliser ce travail de thèse.

Merci à tous mes amis pour leur soutien et le bon temps passé ensemble au cour de ces trois année. Merci à Meike SCHLUETER pour tout ce que nous avons partagé au cours de notre année de DEA et pour nos échanges de mail ces trois dernières années. Merci pour les vacances chez tes parents et nos week-ends à Paris. Merci à Nicolas MALICKI pour les cafés passés ensemble. J'espère que nous trouverons enfin le temps pour un dîner/cinéma. Merci à Tiphaine JERNOT pour tout le temps que nous avons partagé au cours de nos études et pour

son amitié inébranlable. Merci d'être toujours là. Merci à Thibault VUAGNOUX pour son humour, pour sa capacité à me faire rire dans les pires moments, pour la solidité de notre amitié. Merci à eux deux de m'avoir accueillie si souvent chez eux. Merci à François FREMONT pour nos déjeuners à la plage, pour ses conseils, notre amitié. Merci à Jocelyne LEVILAIN pour nos discussions chimie/cuisine. Merci à eux deux pour leur accueil, pour nos soirées fléchettes/barbecue. Merci à Xavier HUSSON pour son soutien et l'amitié qu'il m'a offerte. Merci à Agnès CHEVALIER pour nos fous rires, pour les corrections orthographiques, pour les soirées parisiennes, notre anniversaire à St Aubin sur mer. Merci à Béatrice CAYEZ de m'avoir transmis son amour des livres, sa curiosité, sa passion des jolies pierres. Merci à Jean GIOT de m'avoir donné envie de travailler et de m'avoir transmis son amour de toucher à tout. Merci à Denise et Louis GIOT de m'avoir accueillie chez eux. J'ai apprécié de pouvoir passer un peu de temps avec vous pour mieux vous connaître. Merci à Michelle et Pierre PINEAU de m'avoir accueillie dans leur famille. Enfin merci à François PINEAU de partager ma vie.



# Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. : Les manganites à structure perovskite $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ et le système $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ : Etat de l'art	5
1 Les manganites à structure perovskite et le système $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$	5
1.1 Structure cristalline	5
1.1.1 Structure haute température	5
1.1.2 Modèles structuraux de la localisation des charges dans les manganites	11
1.2 Propriétés remarquables des manganites	13
1.2.1 Découverte de la magnéto-résistance	13
1.2.2 Diagrammes de phase : deux origines à la magnéto-résistance	14
1.2.3 Théories classiques expliquant les propriétés des manganites	16
1.2.4 La magnéto-résistance à la limite du domaine de stabilité d'une phase AFMI	20
2 $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ système modèle pour l'étude de la localisation des charges.	21
3 Particularités du bismuth	22
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales, outils.	29
1 Méthodes expérimentales	29
1.1 Synthèse des échantillons	29
1.1.1 Synthèse d'échantillons polycristallins.	29
1.1.2 Synthèse de monocristaux.	31
1.1.3 Diffraction	32
1.1.4 La microscopie électronique en transmission	40
1.1.5 Propriétés macroscopiques	43
2 Outils d'études	45
2.1 méthode Rietveld d'affinement de profils	45
2.2 Formalisme 4D.	50
2.2.1 Formalisme de super espace	52
2.2.2 Symétrie 4D	54
2.2.3 Expression du facteur de structure 4D	55
2.2.4 Du super cristal au cristal réel	55
2.2.5 Cas des surstructures	56
2.3 Détermination de structures magnétiques	56
Chapitre 3 : Structure des manganites riches en bismuth $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ )	61
1 Étude de la localisation des charges dans le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	63
1.1 Synthèse	63
1.2 Évolution des paramètres de maille en fonction de la température.	63
1.3 Symétrie et analyse microstructurale	64
1.3.1 Diffraction Electronique	64
1.3.2 Affinement de la structure haute température.	66

1.3.3 Affinement de la structure basse température à localisation de charges.....	69
2 Localisation des charges dans les composés $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $x = 0,55 ; 0,60 ; 0,64$ ).....	73
2.1 Synthèse des monocristaux.....	73
2.2 Caractérisation de la transition.....	74
2.2.1 Evolution des paramètres de maille du composé $\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ .....	74
2.2.2 Etude de l'évolution du vecteur de modulation.....	75
2.3 Structure à haute température : état de référence.....	77
2.4 Structure basse température (100K-150K).....	80
2.4.1 Protocole d'étude.....	80
2.4.2 Les résultats.....	84
2.4.3 Analyse fine de la symétrie de la structure à localisation des charges :.....	91
2.4.4 Discussions sur la structure à localisation de charge.....	94
2.5 Etude par microscopie électronique haute résolution de l'état OO.....	96
2.5.1 Structure à une température proche de la transition (293K).....	96
2.5.2 Analyse des contrastes observés en imagerie haute résolution : modèle « doubles bandes » de la localisation des charges.....	99
2.5.3 Comparaison des composés $\text{Bi}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ , $\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ et $\text{Bi}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{MnO}_3$ .....	102
2.6 Conclusion.....	102
3 Mise en ordre dans les composés $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ riches en bismuth ( $x=0,67 ; 0,71$ ).....	102
3.1 Disparition de la localisation des charges dans le composé $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ .....	102
3.1.1 Synthèse.....	102
3.1.2 Diffraction électronique.....	103
3.1.3 Diffraction des neutrons sur poudre.....	104
3.1.4 A la frontière de la localisation des charges.....	106
3.2 Mise en ordre dans le composé $\text{Bi}_{0,71}\text{Ca}_{0,24}\text{MnO}_3$ .....	106
3.2.1 Structure à température ambiante.....	107
3.2.2 Structure à basse température.....	112

## Chapitre 4 : Magnétisme des manganites $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0,5 \leq x \leq 0,7$ ) : évolution vers une structure magnétique frustrée..... 119

1 Etude du magnétisme des manganites $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ de composition proche de $x = 0,5$ .....	124
1.1 Evolution des propriétés magnétiques pour $0,5 \leq x \leq 0,64$ .....	124
1.1.1 Etude de la susceptibilité à haute température : le domaine paramagnétique.....	126
1.1.2 Comportement à basse température.....	130
1.2 Structures magnétiques des composés $x = 0,5 ; 0,6$ .....	132
1.2.1 Analyse de symétrie de la transition vers l'ordre magnétique.....	133
1.2.2 Etude des modèles magnétiques autorisés par la symétrie $Pm$ pour le composé $\text{Bi}_{0,5}(p)$ .....	153
1.2.3 Modèle classique de type CE :.....	156
1.2.4 Structure non colinéaire pour le composé $\text{Bi}_{0,5}(p)$ .....	159
1.2.5 Modèles de structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0,5}(p)$ autorisés par la symétrie $P2_1nm$ .....	162
1.2.6 Conclusion.....	162
2 Etude du magnétisme des composés riches en bismuth ( $x = 0,67 ; 0,70$ ).....	163
2.1 $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ : un composé charnière.....	163
2.1.1 Comportement à haute température du composé $\text{Bi}_{0,67}(p)$ .....	163

2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques pour $x = 0.67$ : un verre de spins à basse température ? .....	164
2.1.3 Structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .....	166
2.1.4 Caractérisation de la dynamique de la phase basse température pour $x = 0.67$ : mise en évidence d'une phase verre de spins.....	175
2.1.5 Origine de l'état verre de spin : mécanisme de dilution.....	184
2.1.6 Propriétés du verre de spins.....	185
2.2 Composition la plus riche en bismuth : $x=0.7$ .....	186
2.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques à haute température.....	186
2.2.2 Propriétés magnétiques macroscopiques à basse température pour $x = 0.7$ .....	187
2.2.3 Caractérisation de la dynamique de la phase basse température pour $x = 0.7$ : mise en évidence d'un verre de spins .....	188
2.2.4 Propriétés du verre de spins.....	192
2.2.5 Deux états verre de spins d'origine différente.....	193
 Conclusion.....	 197
 Annexe A.....	 203



# Introduction.

## **Etudes structurales et magnétiques des manganites riches en bismuth $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ ) présentant des mises en ordres complexes.**

L'étude des phénomènes de mises en ordre complexes dans les manganites  $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  de type perovskite s'est fortement intensifiée au cours de ces dernières années depuis la découverte des propriétés de magnétorésistance géante (GMR) puis colossale (CMR). En effet, ces propriétés ne sont pas seulement observées autour de la température de transition paramagnétique isolant / ferromagnétique métallique ; elles sont aussi observées dans des domaines de compositions pour lesquelles elles sont associées à la déstabilisation des mises en ordre structurales, comme c'est le cas pour l'oxyde  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  [1-5]. Il est très vite apparu essentiel de comprendre quels étaient les facteurs qui régissaient les mécanismes de mises en ordre structurales et magnétiques et, par conséquent, quels étaient ceux qui pourraient les déstabiliser. La stabilité de l'ordre antiferromagnétique (AF) et celle de la mise en ordre «structurale» semblent étroitement liées. Ainsi, par exemple, dans les systèmes  $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , les structures modulées sont observées à basse température sur un large domaine de stabilité ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ) ; celles-ci sont attribuées à une mise en ordre des ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (CO) et des orbitales  $t_{2g}$  des Mn (OO) [6,8]. Leur disparition a une grande influence sur l'apparition des propriétés de magnétorésistance.

La complexité des relations structure/propriétés a conduit la communauté des chimistes et des physiciens à mener des études très approfondies de ces manganites, mettant en oeuvre de nombreuses techniques d'investigation de la matière. Cependant, les mécanismes ne sont pas encore parfaitement compris et plusieurs théories sont avancées pour relier les différentes données. Une étude récente propose d'expliquer cette mise en ordre par l'établissement de polarons Mn-O-Mn (ZO) s'ordonnant et formant des chaînes en zigzag couplées AFM entre elles de  $\text{Mn}^{3,5}$  couplés ferromagnétiquement (FM) par un mécanisme de double échange [9]. Ces études montrent que la compréhension des phénomènes présents dans les manganites nécessite une très bonne connaissance de l'ordre structural observé à une température inférieure à la température de transition (notée  $T_{\text{CO}}$ ,  $T_{\text{OO}}$  ou  $T_{\text{CO/OO}}$ ) et, par conséquent, de toutes les positions atomiques, cations et anions, ainsi que la détermination des structures magnétiques. Pour apporter de nouveaux

éléments permettant de confronter ou d'affiner les modèles il est nécessaire de coupler différentes techniques. La qualité des échantillons est également un point critique pour pouvoir avoir une précision expérimentale suffisante pour être discriminant. Le système Bi-Ca-Mn-O<sup>[10-12]</sup> est apparu un bon candidat. Il était en effet possible de synthétiser des monocristaux dans ce système qui, de plus, présente une mise en ordre particulièrement stable. Dans ces manganites, la  $T_{CO}$  est en effet supérieure à la température ambiante. La présence à température ambiante de l'état ordonné dans ces manganites permet d'ajouter aux techniques classiques de diffraction des rayons X, neutrons et électrons, la microscopie électronique en transmission haute résolution. Dans ces composés où structures et magnétisme sont intimement liés, il est clair que l'utilisation couplée des techniques de diffraction, ajoutées aux mesures magnétiques macroscopiques, est indispensable à la compréhension. D'un autre côté cela impose aussi beaucoup de contraintes pour interpréter de façon cohérente la globalité des résultats.

Ainsi, nous avons réalisé une caractérisation structurale poussée des manganites dans le domaine ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ ), tant à température ambiante qu'à basse température. Les résolutions des structures magnétiques ont été réalisées, ainsi que les mesures de quelques propriétés macroscopiques.

Dans le premier chapitre, il nous a semblé important de présenter un état de l'art sur ces matériaux complexes. Nous avons tenté de présenter un résumé des différents points qui font l'objet des nombreux travaux dans le monde entier. Pour ce faire, nous avons choisi de décrire les structures des manganites à ordre des charges, la stabilité de l'ordre des charges, les modèles actuels de « l'ordre des charges » (CO) et de l'ordre des « polarons de Zener » (ZPO) et de relier structures nucléaires et magnétiques et propriétés physiques.

Dans le second chapitre, les techniques expérimentales « classiques » utilisées au cours de ce travail (synthèses d'échantillons poly-cristallins et des monocristaux, différentes techniques de diffraction, microscopie électronique en transmission et propriétés macroscopiques de magnéto-transport) seront décrites. Il nous a paru également important de présenter les outils d'études qui ont été absolument nécessaires à la description de nos matériaux (la méthode Rietveld, le formalisme 4D, et la détermination des structures magnétiques).

Le troisième chapitre se divisera en deux sous parties : la première sera consacrée à la description des structures nucléaires des composés  $Bi_{0,55}Ca_{0,45}MnO_3$ ,  $Bi_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$  et  $Bi_{0,64}Ca_{0,36}MnO_3$ . Nous présenterons les phénomènes de mise en ordre des orbitales et de localisation des charges qui ont lieu dans ces composés. Nous étudierons l'évolution de ces caractéristiques en fonction de  $x$  et de la température. Dans la seconde partie de ce chapitre seront présentés les composés plus riches en bismuth,  $x = 0,67$  et  $x = 0,7$ , qui apparaissent comme un

domaine réellement critique dans le diagramme : le premier est associé à la disparition de la mise en ordre des orbitales et le second présente une mise en ordre originale.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la structure et des propriétés magnétiques des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Nous étudierons, tout d'abord, l'ordre magnétique associé à l'ordre orbitaire (OO) qui s'établit dans le domaine de composition  $0.5 \leq x \leq 0.64$ . La suite du chapitre sera consacrée à l'étude de l'état magnétique basse température des composés riches en bismuth ( $x = 0.67$  et  $x = 0.7$ ) et à leur rôle charnière dans le système  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . La différence de structure nucléaire basse température entre ces deux composés nous a conduit à étudier en détail les points communs et les différences de comportement magnétique de ces deux compositions.

## Références

---

- [1] Y. Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater., 200 (1999) 1-23.
- [2] D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, S-W. Cheong, Phys. Rev. B, 57 (6) (1998) 3305.
- [3] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura, Phys. Rev. B, 53 (4) (1996) R1689.
- [4] I.G. Deac, J.F. Mitchell, P. Schiffer, Phys. Rev. B, 63 (1) (2001) 172408.
- [5] P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Castala, K.H. Anderson, S-W. Cheong, J.F. Michell, Phys. Rev. B, 63 (1) (2001) 172419.
- [6] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955).
- [7] J. Kanamori, J Chem Phys Solids 10, 87 (1959).
- [8] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio and S. W. Cheong, Phys. Rev. B, 55 (5) (1997) 3015.
- [9] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudard, M. T. Fernández-Díaz, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. 89, (2002), 097205.
- [10] V. A. Bokov, N. A. Grogoryan and M. F. Bryzhina, Phys. Status Solidi 20 (1967) 745.
- [11] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen and B. Raveau, Chem. Mater. 13 (2001) 1356.
- [12] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, C. Ritter, L. Mañosa, X.G. Capdevila and A. Calleja, Solid State Commun., 125 (2003) 277-280.



# Chapitre 1.

## Les manganites à structure perovskite $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ et le système $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ : Etat de l'art

### 1 Les manganites à structure perovskite et le système $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$

#### 1.1 Structure cristalline

##### 1.1.1 Structure haute température

Ces oxydes de formule  $\text{ABO}_3$  cristallisent dans une structure de type perovskite (Fig. 1). La perovskite, dans sa forme idéale cubique, adopte une symétrie  $Pm\bar{3}m$ . Par sa capacité à se déformer, la structure perovskite accommode une grande variété d'atomes à des valences variées. Elle permet donc une grande variété de compositions. Le site A peut être occupé par un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba ou le Pb et/ou un élément trivalent comme un lanthanide ou le bismuth. Le site B quant à lui, accueille un élément de transition comme le manganèse. Le métal de transition se trouve en coordination 6 octaédrique et la sphère de coordination de l'atome A peut varier de IV à XII [1].

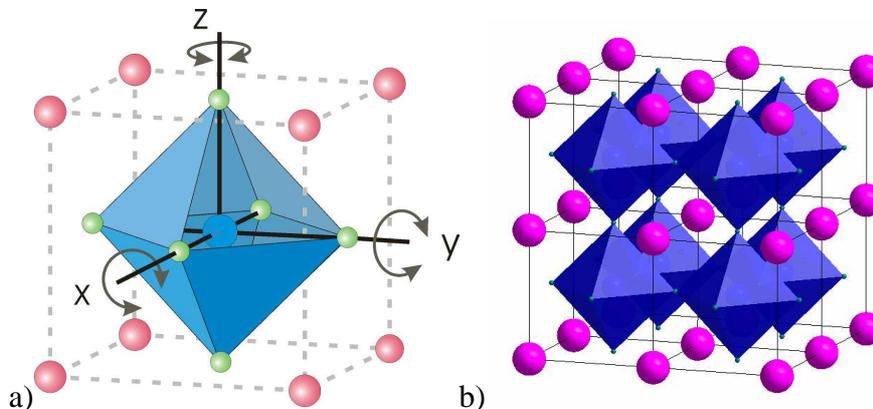


Fig. 1: Les axes de basculement des octaèdres sont représentés dans la partie a) et l'enchaînement des octaèdres en b) de la structure perovskite cubique  $\text{ABO}_3$  ( $a_p \sim 3.9\text{\AA}$ ).

Les déformations observées de la structure perovskite sont de deux natures différentes : le basculement (tilt) collectif des octaèdres  $BO_6$  lié à la taille du cation A, qui définit la coordinence du site A, et leur déformation liée à la valence et à la structure électronique du métal de transition.

La taille du cation A influe beaucoup sur la symétrie du système. Le facteur de tolérance de Goldschmidt [2], dont le calcul est basé sur le rayon atomique extrait des tables de Shannon [3-4], permet d'évaluer l'importance de la distorsion de la structure due à la taille du cation en site A. Pour un empilement parfait de sphères correspondant à la perovskite cubique, avec  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  les rayons ioniques respectifs des ions A, B et O, ce facteur peut être défini par :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1$$

Si l'on s'écarte de la valeur idéale  $t = 1$ , la structure se déforme. Une inclinaison et une rotation des octaèdres  $BO_6$  permettent de réduire au mieux l'espace libre de la cage perovskite et de réduire les distances A–O [5, 1]. Les rotations des octaèdres génèrent alors différents types de structures. Ainsi, une rotation autour de l'axe [110] cubique conduit à la structure orthorhombique observée pour  $GdFeO_3$  (Fig. 2) [6], une rotation autour de l'axe [111] donne une structure rhomboédrique  $R\bar{3}c$  identique à celle de  $LaAlO_3$ , et une rotation autour de l'axe [001] donne la structure quadratique basse température de  $SrTiO_3$ . Ces basculements d'octaèdres sont identifiés, dans la littérature, via les notations de Glazer [7-8]. Ces différentes rotations modifient l'angle B–O–B, en le faisant passer de  $180^\circ$  à  $180^\circ - \varepsilon$  avec  $\varepsilon$  qui augmente quand la taille du cation en site A décroît [9]. La charpente perovskite est conservée pour  $0,78 < t < 1,05$ . Les travaux d'Howard [10] et Thomas [11] ont montré que le groupe d'espace  $Pbnm$  est prépondérant dans les perovskites, en particulier quand le site A est occupé par un ion calcium.

Les structures présentées dans ce manuscrit présentent toutes une structure haute température isotype de celle du composé  $GdFeO_3$  [6] avec un groupe d'espace  $Pbnm$ . Le tilt des octaèdres autour de l'axe [110] cubique implique un changement de maille, dont les nouveaux paramètres de mailles sont les suivants :  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$  (Fig. 2).

L'abaissement de symétrie induit par le tilt des octaèdres suivant la direction [110] conduit au passage d'un système cubique vers un système orthorhombique. Le caractère pseudo cubique de la perovskite implique généralement la formation de macles lors de la croissance des cristaux.

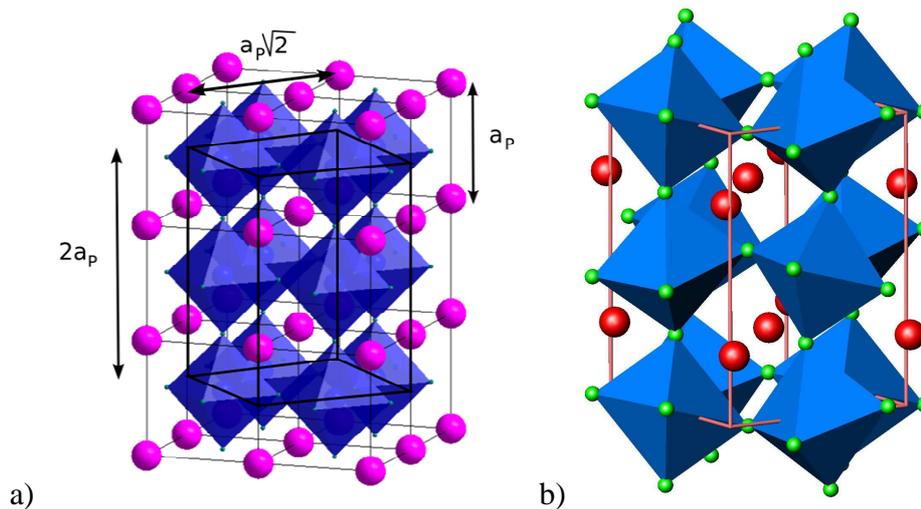


Fig. 2: a) Relation entre la maille perovskite cubique et la maille orthorhombique de la structure type  $GdFeO_3$  de groupe d'espace  $Pbnm$ , paramètres de maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$  [6].

Les macles sont plus ou moins fréquentes en fonction du désaccord qui existe entre les paramètres de la maille orthorhombique. La présence potentielle de macles implique, au cours des affinements sur monocristaux, de calculer la contribution de chaque macle aux intensités intégrées. Pour la diffraction des neutrons sur monocristal, le problème est moindre en raison de la faible absorption par rapport au fort pouvoir pénétrant des neutrons dans la matière. Les relations de symétrie entre les macles sont introduites dans le programme d'affinement sous forme de matrice de macle. Le calcul des matrices de macles est donné dans l'annexe.

La présence d'atomes divalents (alcalino-terreux, Pb...) et trivalents (lanthanides, Bi...) dans les systèmes  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  induit une valence mixte du manganèse comprise entre 3 et 4. Cette valence mixte est à l'origine de la seconde déformation de la structure perovskite. La couche de valence 3d du manganèse est occupée par trois électrons dans le cas du  $Mn^{4+}$  et par quatre électrons dans le cas du  $Mn^{3+}$ . Le niveau 3d est cinq fois dégénéré. Sous l'influence du champ cristallin octaédrique dû aux six oxygènes qui environnent un atome de manganèse, une levée de la dégénérescence des 5 orbitales 3d est observée (Fig. 3). Dans un environnement octaédrique, le niveau 3d du manganèse est divisé en deux sous-niveaux énergétiques composés par trois orbitales  $t_{2g}$  de basse énergie dégénérées ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et deux orbitales  $e_g$  de haute énergie dégénérées ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ). Lorsque le niveau  $e_g$  est occupé par un seul électron, l'état du système est instable. L'effet Jahn Teller [12-13] lève la dégénérescence du niveau  $e_g$  par une distorsion de l'octaèdre  $MnO_6$  permettant ainsi de stabiliser le système. L'état d'équilibre du système est obtenu par une distorsion de l'octaèdre  $MnO_6$  stabilisée par les modes de vibration  $Q_2$  et  $Q_3$  des liaisons Mn-O [14].

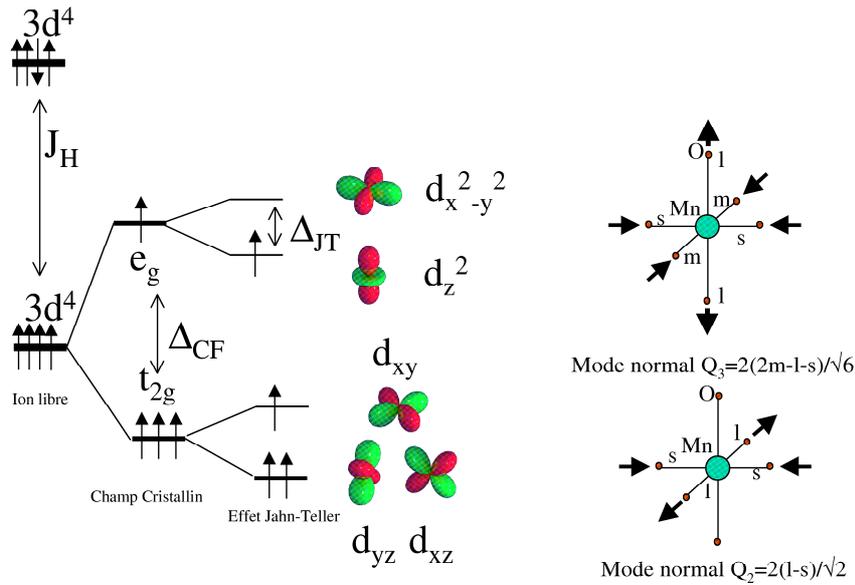


Fig. 3: à gauche : Effet du champ cristallin et effet Jahn – Teller, à droite : modes de vibration des liaisons Mn-O  $Q_2$  et  $Q_3$  n’entraînant pas de modification du volume de l’octaèdre  $MnO_6$  et stabilisant les distorsions du réseau.

Dans la perovskite, le manganèse est dans un état haut spin. Ainsi le  $Mn^{4+}$  ne sera affecté que par l’effet du champ cristallin et présentera un octaèdre peu ou pas distordu, tandis que le  $Mn^{3+}$  sera affecté par l’effet Jahn – Teller et présentera un octaèdre fortement distordu (Fig. 3 et 4).

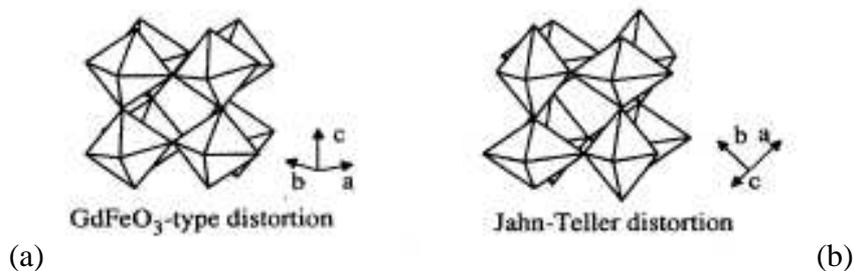


Fig. 4: Distorsions de la maille perovskite cubique idéale liées (a) au basculement des octaèdres provoqué par la taille du cation en site A (type  $GdFeO_3$ ) et (b) à la distorsion des octaèdres  $MnO_6$  due à l’effet Jahn-Teller [15].

La présence d’octaèdres  $Mn^{3+}O_6$  distordus conduit à une réorganisation de la matière cristalline, par un phénomène de mise en ordre collectif des orbitales  $d_{z^2}$  (OO de l’anglais Orbital Ordering) afin de minimiser les distorsions élastiques [16]. Cette organisation collective des octaèdres a permis, entre autres, d’expliquer la structure cristalline du composé  $LaMnO_3$  [17-19] (Fig. 4).

Certains manganites à valence mixte, en particulier à base de calcium, présentent la particularité de montrer une transition structurale associée à une anomalie sur leurs courbes de

résistivité et sur leur courbe d'aimantation. Cette transition est expliquée par une localisation des charges en dessous d'une certaine température. Cette localisation des charges induit en effet une augmentation de la résistivité et une chute brutale de l'aimantation à la température de transition.

La transition structurale associée à la localisation des charges est généralement interprétée comme une mise en ordre des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ , dite mise en ordre des charges (CO de l'anglais Charge Ordering), associée à un phénomène de mise en ordre collective des octaèdres distordu par effet Jahn-Teller. Cette mise en ordre d'octaèdres faiblement distordus ( $Mn^{4+}$ ) et fortement distordus ( $Mn^{3+}$ ), associée à une mise en ordre des orbitales  $d_{z^2}$  des  $Mn^{3+}$ , implique une modulation de la structure « haute température » pouvant être commensurable ou incommensurable. A la température de localisation des charges une modification importante des paramètres de maille est observée. Des réflexions supplémentaires apparaissent sur les diagrammes de diffraction (RX, neutrons et électrons) traduisant la mise en place d'un ordre supplémentaire associé à la localisation des charges. Ce phénomène de CO/OO a été observé par Z. Jirak *et al* [20] par diffraction des neutrons dans les composés  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  dès 1985. Il est observé dans une large gamme de compositions pour de nombreux composés  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  (A un lanthanide ou un élément trivalent comme le Bi et A' un alcalino-terreux ou un élément divalent comme le Pb). Ainsi, les composés  $A_{1-x}Ca_xMnO_3$  présentent une transition OO/CO pour  $0.5 \leq x \leq 0.85$  et  $A = La$ , pour  $0.35 \leq x \leq 0.85$  et  $A = Sm$  et pour  $0.35 \leq x \leq 0.85$  et  $A = Pr$  [21]. Des études récentes [22], menées par diffraction électronique, ont permis de caractériser l'évolution de la modulation structurale induite par la localisation des charges en fonction du taux de  $Mn^{3+}$ . Il apparaît que pour  $0.5 \leq x \leq 0.85$ , et quelque soit la nature du cation A, dans la partie riche en  $Mn^{4+}$  du diagramme de phase, la modulation structurale semble suivre l'évolution du taux de  $Mn^{3+}$  en passant par des valeurs commensurables pour  $x = \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$  et incommensurables pour les autres valeurs de x. Le vecteur de modulation prend les valeurs  $\vec{q} = (1-x)\vec{b}^*$ . La maille se trouve doublée suivant le paramètre  $\vec{b}$  par rapport à la maille orthorhombique de type  $GdFeO_3$  pour  $x = \frac{1}{2}$  ( $\vec{q} = 0.5\vec{b}^*$ ); elle est triplée suivant  $\vec{b}$  pour  $x = \frac{2}{3}$  ( $\vec{q} = 0.33\vec{b}^*$ ) et quadruplée suivant  $\vec{b}$  pour  $x = \frac{3}{4}$  ( $\vec{q} = 0.25\vec{b}^*$ ) [21].

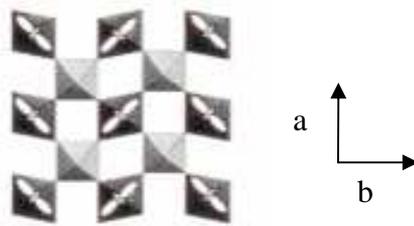


Fig. 5 : Modèle de mise en ordre des charges  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  et des orbitales  $d_{z^2}$  pour  $x = 1/2$

Pour ces valeurs commensurables il est possible d'imaginer une alternance de manganèses  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  respectant la valence moyenne du manganèse et expliquant la surstructure observée. La Fig. 5 présente un des modèles d'arrangement des ions  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  pour  $x = 1/2$ . Les octaèdres noirs allongés dans la direction de l'orbitale  $d_{z^2}$  (en blanc) sont occupés par les  $Mn^{3+}$  et les octaèdres gris réguliers par les  $Mn^{4+}$ . Cette périodicité supplémentaire en dessous de la température de transition OO/CO a pu être mise en évidence en microscopie électronique en transmission à basse température (92K). L'exemple de composés  $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$  est donné dans la référence 22 pour illustrer cette évolution de la modulation structurale associée à la transition OO/CO.

Pour  $0.35 \leq x \leq 0.5$ , la modulation reste commensurable avec  $\vec{q} = 1/2\vec{b}^*$  suggérant une répartition aléatoire des ions  $Mn^{3+}$  en excès par rapport à l'alternance régulière d'une bande simple d'ions  $Mn^{3+}$  avec un bande simple d'ions  $Mn^{4+}$  observée pour les composés  $L^{III}_{0.5}A^{II}_{0.5}Mn^{3.5}O_3$ .

Cette image de mise en ordre des charges, proposée dans les années cinquante par J. B. Goodenough [16], a été récemment remise en question par différentes études. En 2000, D. J. García mettait en évidence, par calcul, la possibilité d'une formation de polarons magnétiques [23]. Dans ce cas, la charge ne serait plus localisée sur le site  $Mn^{3+}$  mais délocalisée entre deux sites Mn voisins via l'orbitale 2p de l'oxygène. Chaque manganèse possède alors une valence de 3,5. En 2002, une étude structurale menée par diffraction des neutrons sur monocristal a démontré que la mise en ordre de polarons, dits polarons de Zener, modélise mieux la structure du composé  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  que le modèle de mise en ordre des charges  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  [24]. Dans ce modèle structural affiné, tous les manganèses occupent des octaèdres  $MnO_6$  avec une distorsion Jahn-Teller intermédiaire entre  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ . Pour les composés  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  et  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , l'existence de deux sites Mn de configuration  $e_g$  différente mais présentant la même densité de charge a été proposée [25-26]. En 1999, une variante est proposée [27], pour laquelle la symétrie des orbitale  $e_g$  est différente mais toujours avec une densité de charge identique pour les différents sites Mn. Des calculs *ab initio* récemment réalisés par la méthode UHF (de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock)

[28-29], pour déterminer la structure cristalline la plus favorable pour le composé  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ont conclu que le modèle de mise en ordre des charges  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  est aussi favorable que celui d'une mise en ordre de polarons de Zener (ZPO) pour des valeurs de  $x$  autour de 0.5. Un calcul de la structure cristalline la plus favorable hybridant les méthodes de Hartree-Fock et la théorie des fonctions de densité (DFT) a montré que pour les composés  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  et  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  les modèles de mise en ordre des charges et de mise en ordre des polarons de Zener peuvent convenir suivant la façon de calculer [30].

Le modèle de mise en ordre des polarons de Zener a également été calculé par la méthode de Cluster Configuration Interaction (CI) [31], et par des modèles Hamiltoniens [26]. Différentes études effectuées par absorption des rayons X (XANES) [32-34], par diffusion des rayons X et par diffusion inélastique des rayons X [33, 35-36], conduisent également à la conclusion qu'aucune démixtion des charges entre les sites Mn, ou alors de très faible amplitude, n'est observée. Ces études suggèrent qu'il n'existe pas de véritable mise en ordre des charges de type  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  mais, cependant, un autre travail mené par S. Grenier [36] par RXD conclut qu'une faible démixtion de charge entre les sites peut exister.

La définition de la localisation des charges dans les manganites, et plus particulièrement dans les manganites demi dopés reste donc ouverte à ce jour.

## 1.1.2 Modèles structuraux de la localisation des charges dans les manganites

### 1.1.2.1 Modèle de mise en ordre des charges $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

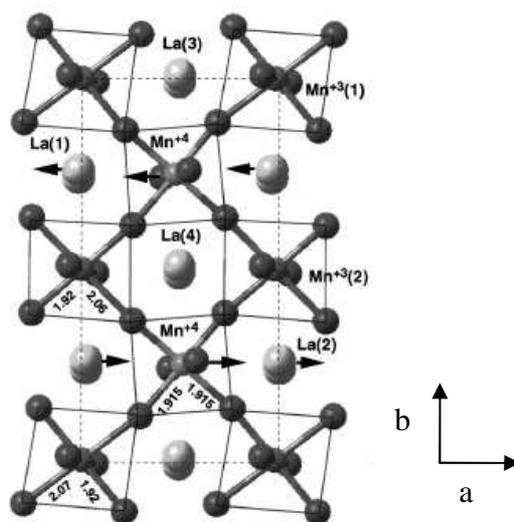


Fig. 6: Structure basse température du composé  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  affinée à partir de données combinées de diffraction des neutrons et des rayons X sur poudre suivant le modèle de P.G. Radaelli [37].

Le modèle de mise en ordre des charges a été développé en 1955 par J. B. Goodenough [16] et E. O. Wollan et W. C. Koehler [19], puis repris par d'autres dont P. G. Radaelli *et al* [37]. A haute température les manganites  $L_{1-x}Ca_xMnO_3$  présentent une structure de type  $GdFeO_3$ . Dans l'hypothèse d'une mise en ordre des charges, le doublement du paramètre  $b$  est interprété comme une mise en ordre de simples bandes d'octaèdres  $Mn^{3+}O_6$  alternant avec de simples bandes  $Mn^{4+}O_6$ . Le groupe d'espace de la surstructure est alors le groupe  $P112_1/m$  (un abaissement de symétrie vers le groupe d'espace  $P11m$  est possible) avec une maille  $a_p\sqrt{2}\times 2a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . Les octaèdres  $Mn^{4+}O_6$  sont quasiment réguliers avec une distance Mn-O moyenne de l'ordre de  $1.9\text{\AA}$ , tandis que les octaèdres  $Mn^{3+}O_6$  sont fortement distordus par l'effet Jahn-Teller et présentent deux distances Mn-O longues ( $\sim 2\text{\AA}$ ) opposées l'une à l'autre, deux courtes ( $\sim 1.8\text{\AA}$ ) opposées l'une à l'autre et deux moyennes ( $\sim 1.9\text{\AA}$ ) opposées l'une à l'autre.

### 1.1.2.2 Modèles des polarons de Zener

Le modèle de mise en ordre des polarons de Zener, proposé par A. Daoud-Aladine [24] *et al* pour le composé  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ , explique le doublement du paramètre  $\bar{b}$  par une mise en ordre des polarons de Zener, définis comme des entités Mn-O-Mn avec un électron partagé entre les deux manganèses via l'orbitale 2p de l'oxygène (Fig. 7). La mise en ordre observée consiste en une localisation des électrons dans une orbitale hybride des orbitales  $e_g$  des deux sites manganèse et de l'orbitale 2p de l'oxygène qui les sépare et en une mise en ordre de ces orbitales hybrides.

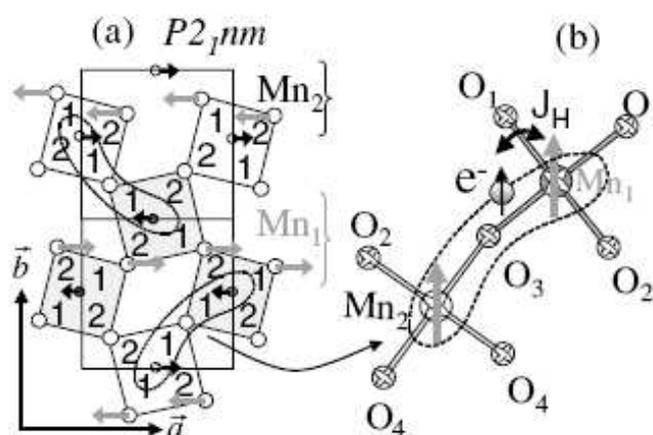


Fig. 7: Modèle de mise en ordre des polarons de Zener: a) représentation schématique du déplacement des atomes, les notations « 1 » et « 2 » permettent de repérer les distances Mn-O longues ( $\sim 2\text{\AA}$ ) et courtes ( $\sim 1.9\text{\AA}$ ), b) polaron de Zener, les flèches grises indiquent que les électrons  $t_{2g}$  des deux manganèses sont couplés FM.

Une faible élongation des octaèdres dans la direction de l'orbitale hybride est observée. Dans ce cas le groupe d'espace qui permet de générer cette mise en ordre est le groupe  $P2_1nm$  dans la maille orthorhombique de paramètres  $a_p\sqrt{2}\times 2a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . Les manganèses sont alors décrits par deux sites de Wyckoff de multiplicité 4b et forment des doubles bandes d'octaèdres  $Mn(1)O_6$  alternant avec des doubles bandes d'octaèdres  $Mn(2)O_6$ . Les octaèdres  $Mn(1)O_6$  et  $Mn(2)O_6$  présentent une faible distorsion de type Jahn-Teller mais d'amplitude similaire pour les deux sites manganèse. La valence de chaque manganèse est alors de 3,5.

## 1.2 Propriétés remarquables des manganites

### 1.2.1 Découverte de la magnéto-résistance

Les manganites à valence mixte sont étudiés depuis le début des années 50 pour la diversité et l'applicabilité de leurs propriétés magnétiques et de transport. [17-18], [38-39]. De nombreuses études prospectives ont ensuite été menées dans les différents systèmes de manganites à valence mixte  $L_{1-x}A_xMnO_3$  mettant en évidence la richesse de leurs diagrammes de phase (L un composé lanthanide ou Bi, A = Ca, Sr, Ba, Pb). La magnéto-résistance ( $MR$ ) négative, décrite pour la première fois par J. Volger pour le composé  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  [40], est la propriété de certains matériaux à changer de résistivité sous l'application d'un champ magnétique  $H$ . Elle est définie par la différence entre la résistivité à champ nulle et la résistivité sous champ, divisée par la résistivité à champ nul. Elle peut être négative ou positive. Cette propriété est bien connue pour les métaux non magnétiques purs et leurs alliages qui présentent une magnéto-résistance positive de faible amplitude (au maximum quelques pourcents) suivant une loi en  $H^2$ . Le composé  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  présente un pic en fonction de la température autour de la température de mise en ordre ferromagnétique ( $T_C$ ) proche de la température ambiante avec une magnéto-résistance de l'ordre de 10% de faible amplitude. La découverte de magnéto-résistance dite « géante » dans  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  [41] autour de sa température de mise en ordre ferromagnétique  $T_C = 170K$  ravive très nettement l'intérêt de la communauté scientifique pour les manganites à valence mixte. La magnéto-résistance négative de ce composé est encore très importante à température ambiante et atteint deux ordres de grandeur à 180K ce qui la rend applicable. Les applications de la GMR dans le domaine des capteurs de champs magnétiques pour l'électronique sont immenses et un nouveau domaine de l'électronique appelé *spintronique* (électronique à l'échelle du spin) se développe.

La magnéto-résistance de 10000% du composé poly-cristallin  $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$  à 140K sous un champ de 6T [42] est qualifiée de *colossale* (CMR). Pour définir avec des

nombre plus maniables, la magnétorésistance colossale elle est alors calculée comme la différence entre la résistance à champ nul et la résistance sous champ, divisé par la résistance sous champ :  $MR = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_H}$ . Ces découvertes sont rapidement suivies par la synthèse du composé  $\text{Pr}_{0.70}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$  qui présente une magnétorésistance colossale de plus de onze ordres de grandeur sous un champ de 5T à 30K [43]. Depuis, les manganites à valence mixte sont étudiés de façon intensive [44]. Le défi consiste à découvrir un composé présentant une magnétorésistance importante à température ambiante et sous un champ magnétique relativement faible.

### 1.2.2 Diagrammes de phase : deux origines à la magnétorésistance

La recherche de nouveaux matériaux CMR a conduit à découvrir cette étonnante propriété des manganites à la limite du domaine de stabilité de la phase à localisation des charges. Le diagramme de phase des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (Fig. 8) présente deux domaines dans lesquels le phénomène de magnétorésistance est observé [21, 45-46]. L'existence de la magnétorésistance correspond au domaine ferromagnétique métallique (FM) et aux domaines de fin de stabilité de la phase CO/OO. Une étude réalisée en 1999, au Laboratoire CRISMAT [46] a montré la dissymétrie de phase des diagrammes magnétiques des manganites autour de la valeur  $x = 0.5$  (Fig. 9). Les propriétés des manganites sont sensibles au rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  mais également à la taille du cation en site A et au désordre présent sur ce site A. Le désordre est quantifié à l'aide de la variance.

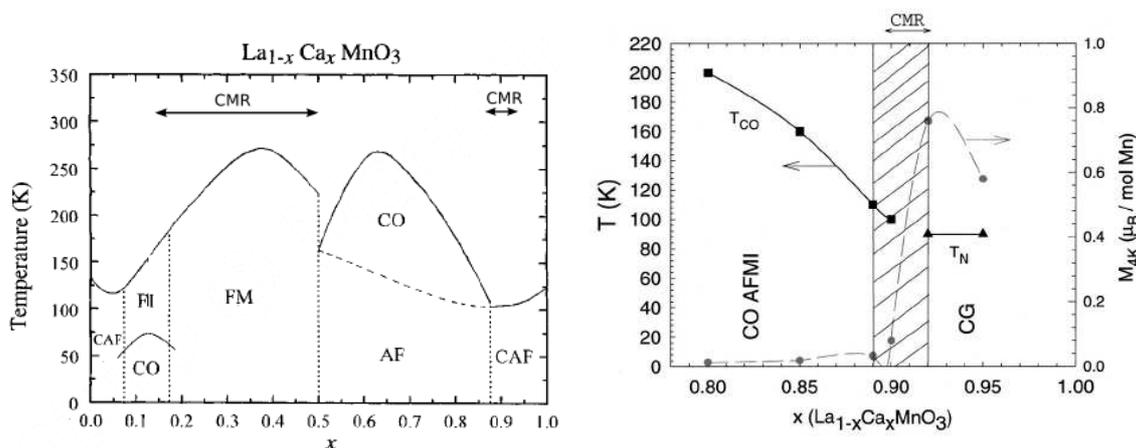


Fig. 8: diagramme de phase des composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  d'après P. Schiffer, A. J. Millis et C. Martin, CO pour ordre des charges, FM pour ferromagnétique métallique, FI pour ferromagnétique isolant, CAF pour antiferromagnétisme canté<sup>1</sup> et CMR pour magnétorésistance colossale, CG pour cluster glass.

<sup>1</sup> Le terme « canté » signifie qu'une phase non ferromagnétique possède une composante ferromagnétique

Cette étude a montré que pour une concentration en  $Mn^{3+}$  constante, dans le domaine ferromagnétique métallique, la diminution de la taille des cations en site A qui provoque une diminution de l'angle Mn-O-Mn ( $\theta = 180^\circ - \varepsilon$ ) réduit la largeur de la bande de conduction  $W$  des électrons  $e_g$  [9]. Le transfert électronique p-d-p maximal est observé pour une perovskite cubique ( $\theta = 180^\circ$ ). L'angle Mn-O-Mn de  $180^\circ$  induit un recouvrement maximal des orbitales 2p de l'oxygène et  $d_{z^2}$  des manganèses.

En revanche la localisation des charges est favorisée par une diminution du rayon  $\langle r_A \rangle$  qui correspond à une diminution du recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène et  $d_{z^2}$  des manganèses. La diminution de l'angle  $\theta$  conduit à la localisation des charges et ouvre un gap dans la bande de conduction qui induit un état isolant. L'état CO/OO et par conséquent les propriétés CMR liées à sa déstabilisation sont observés pour une occupation du site A par des atomes de petite taille.

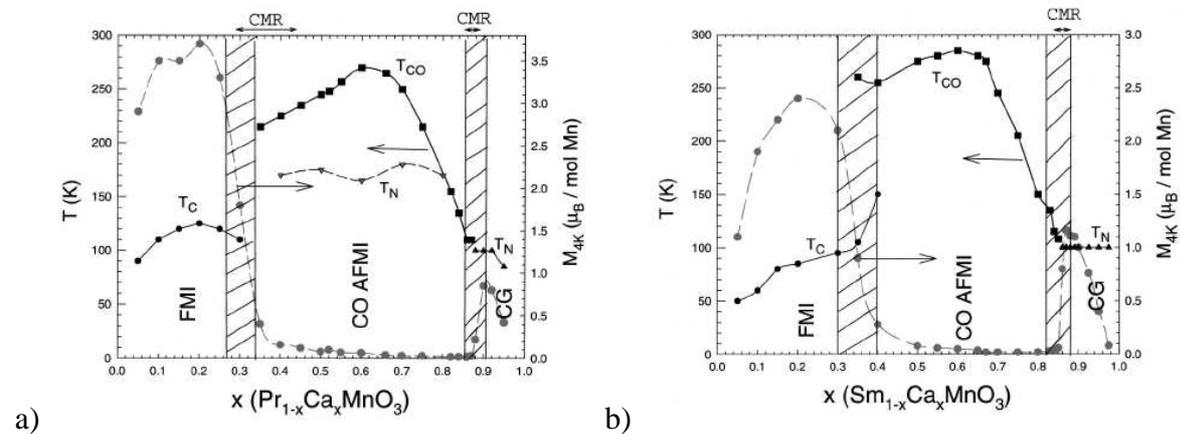


Fig. 9: Diagrammes de phases des composés a)  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , b)  $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ , d'après C. Martin et al [45]. La courbe en gris représente la valeur de l'aimantation mesurée à 4.2K et 1.45T, les cercles correspondent à  $T_C$ , les carrés à  $T_{CO/OO}$ , et les triangles à  $T_N$ .

La détermination des angles Mn-O-Mn est donc importante pour comprendre le lien entre structure, transport et magnétisme car le transport des électrons et les couplages magnétiques sont déterminés par les intégrales de transfert électronique entre les orbitales  $d_{z^2}$  des Mn via l'orbitale 2p de l'oxygène qui les sépare. La détermination structurale précise des manganites est alors primordiale pour comprendre l'état CO/OO mais également l'existence ou l'absence d'un état FMM et par conséquent la possibilité de générer des propriétés CMR dans un matériau. Or le modèle de localisation des charges reste encore en question et les distorsions Mn-O-Mn dépendent du modèle choisi. C'est pourquoi dans ce manuscrit nous cherchons à lever l'ambiguïté sur le modèle de mise en ordre des charges pour un composé modèle puis à relier ce modèle à son diagramme de phase.

## 1.2.3 Théories classiques expliquant les propriétés des manganites

### 1.2.3.1 La magnéto-résistance dans les domaines ferromagnétiques : théorie du double échange

En 1951, C. Zener [47] introduit le concept de *double échange* qui tient compte du transfert d'un électron/d'un trou entre deux manganèses via l'orbitale 2p de l'oxygène qui les relie. Il part de la constatation que l'introduction d'ions  $A^{2+}$  dans le composé parent  $L^{3+}\text{MnO}_3$ , conduit à introduire autant de trous dans la bande de valence  $d_{z^2}$ . De la même façon, en introduisant  $x$  ion  $L^{3+}$  dans le composé parent  $A^{2+}\text{MnO}_3$  on introduit autant d'électrons dans la bande  $e_g$ . Dans certains composés, ces trous ou ces électrons peuvent sauter d'un manganèse à l'autre, tendant ainsi à délocaliser les charges et à augmenter la conductivité. Ce phénomène correspond à un état ferromagnétique (FM). Le transfert d'un électron entre deux sites manganèse se faisant via l'orbitale 2p de l'oxygène, il faut alors considérer l'électron comme délocalisé sur une orbitale Mn-O-Mn. Zener a montré que dans les manganites, une interaction magnétique induit la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de ces orbitales en deux fonctions d'onde résonnantes :  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$  (Fig. 10a). Le double échange (DE) associe la délocalisation électronique d'un électron, à l'apparition d'une interaction ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés, portés par les électrons de coeur  $t_{2g}$  des atomes de Mn (Fig. 10). Cette particularité a pour origine le fort couplage magnétique de Hund ( $J_H$ ), qui existe dans ces composés. Le spin de l'électron situé sur l'orbitale  $e_g$  du manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  est couplé FM avec les spins situés dans les orbitales  $t_{2g}$ . L'électron transféré ne change pas d'orientation de spin. Pour que cet électron soit transféré sur l'orbitale  $e_g$  de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  les spins  $t_{2g}$  des deux sites manganèse doivent être parallèles, i.e. couplés ferromagnétiquement [47]. Le ferromagnétisme favorise les transferts de charges. Un transfert de charge sera d'autant plus facile que les spin  $t_{2g}$  des manganèses  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  voisins sont colinéaires (soit  $t_{ij}$  la fonction de transfert de charge entre un manganèse  $i$  et un manganèse  $j$ :  $t_{ij} = b \cos(\theta_{ij}/2)$  avec  $b$  le transfert de charge maximum pour  $\theta_{ij} = 0$  et  $\theta_{ij}$  l'angle entre les spins des atomes  $i$  et  $j$ ) (Fig. 10b). Le DE a été généralisé aux cas de spins non colinéaires [48], et au cas d'une assemblée de spins [49].

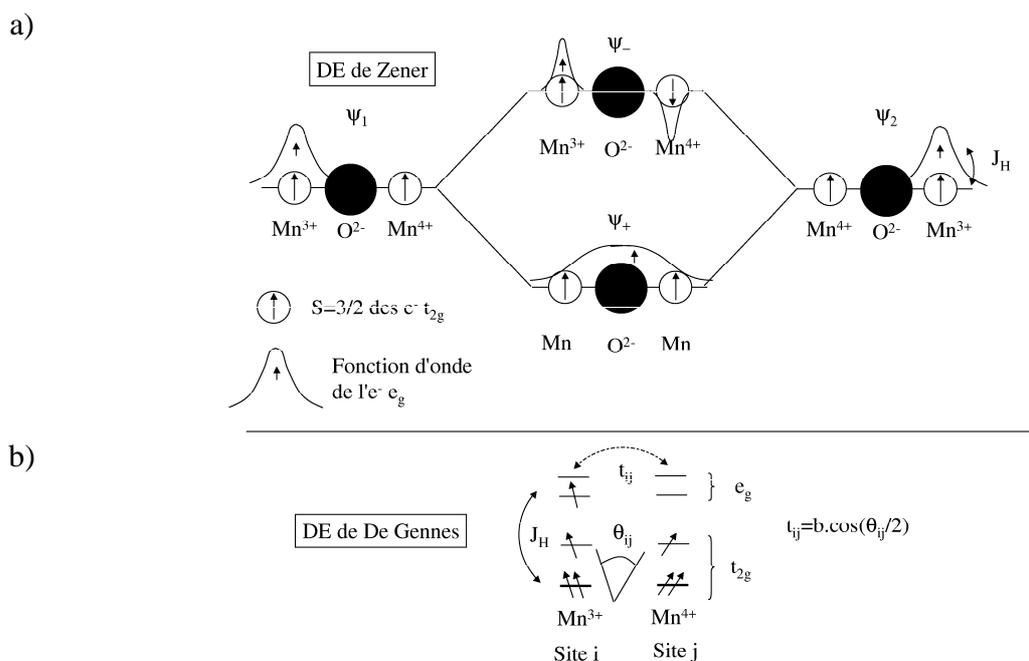


Fig. 10: Représentation du double échange (DE) a) selon C. Zener [47] et b) P.-G. De Gennes [49].

Le lien entre ferromagnétisme et transport s'explique alors par la conduction de l'électron  $e_g$  d'un  $\text{Mn}^{3+}$  vers l'orbitale  $e_g$  du  $\text{Mn}^{4+}$  voisin via les orbitales  $2p$  des oxygènes, lorsque les spins des électrons  $t_{2g}$  des manganèses voisins sont couplés ferromagnétiquement. Une bande de conduction s'ouvre lorsque en présence d'une alternance régulière de sites  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . La facilité de conduction va dépendre de l'angle Mn-O-Mn. Plus l'angle Mn-O-Mn sera proche de  $180^\circ$ , plus la conduction sera favorisée. Or l'angle Mn-O-Mn dépend essentiellement de la taille du cation A. La transition isolant/métal observée à la température de mise en ordre ferromagnétique ( $T_C$ ) (passage paramagnétique isolant/ferromagnétique métallique) ou autour de  $T_C$  par application d'un champ magnétique est expliquée par l'alignement des spins des électrons des niveau  $t_{2g}$  dans tout le matériau permettant le transport des électrons dans le niveau  $e_g$ .

Cependant ce modèle simple ne permet pas d'expliquer la CMR, ni pourquoi la température  $T_C$  la plus élevée est mesurée pour  $x = 1/3$  et non pas pour  $x = 1/2$ . En 1995, A. J. Millis *et al* ont mis en avant les limitations du modèle de double échange pour expliquer les propriétés de résistivité des manganites et ont proposé d'ajouter au modèle de double échange la contribution du fort couplage électron – phonon [50]. Ils supposent alors l'existence d'effets polaroniques [51] liés à une dynamique des distorsions des octaèdres  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  [52] dans l'état ferromagnétique métallique. Ils envisagent une distorsion dynamique et coopérative de type Jahn-Teller à courte distance lors du transfert d'un électron. La diminution de  $T_C$  quand la composition s'approche de la composition  $x = 0.5$  (un  $\text{Mn}^{3+}$  pour

un  $Mn^{4+}$ ) s'explique par une diminution de la mobilité des électrons  $e_g$  (diminution de leur énergie cinétique) provoquée par la distorsion Jahn-Teller dynamique des octaèdres dû au fort couplage électron – phonon. Ils montrent que la  $T_C$  maximum est observée pour  $x = 1/3$  si on tient compte de cet effet Jahn-Teller dynamique. La CMR est alors expliquée dans le domaine FMM à une température proche de  $T_C$  par le passage de l'état paramagnétique isolant vers un état ferromagnétique métallique induit par l'alignement des moments des orbitales  $t_{2g}$  des manganèses induite par application d'un champ magnétique.

### 1.2.3.2 Structures AFM des diagrammes de phases

La notion de couplage de *super échange* [53] prenant en compte le rôle de l'oxygène dans le couplage Mn-Mn a été ensuite développée par P. W. Anderson [54-55, 48, 58], J. Kanamori [14] et J.G. Goodenough [16]. Un couplage de super échange va s'établir pour favoriser les transferts électroniques entre deux sites manganèse (Fig. 11). Ainsi dans le cas de deux manganèses  $Mn^{3+}$  le couplage antiferromagnétique de ces deux ions permet un transfert électronique en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Cet état sera favorisé par rapport à un couplage ferromagnétique des ions  $Mn^{3+}$  qui ne permet aucun transfert électronique.

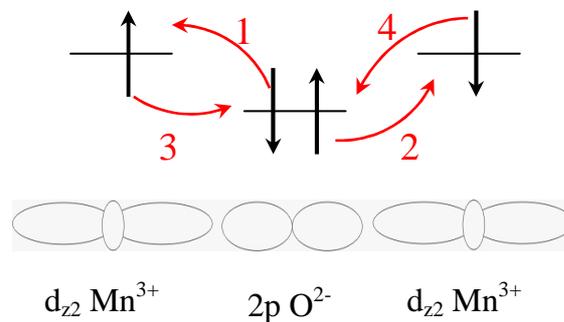


Fig. 11 : représentation du couplage antiferromagnétique fort de super échange entre deux sites  $Mn^{3+}$  adjacents

Configuration	Couplage magnétique de super échange
Cas n°1 <b>B-O-B</b>	Couplage antiferromagnétique fort
Cas n°2 // <b>B'-O-B'</b>	Couplage antiferromagnétique faible
Cas n°3 <b>B-O-B'</b>	Couplage ferromagnétique faible
Cas n°4 <b>B'-O-B'</b>	Couplage ferromagnétique
Cas n°5 ⊥ <b>B'-O-B</b>	Couplage antiferromagnétique

B: cation dont une orbitale  $e_g$  demi-remplie est orientée vers l'anion O (cas du  $Mn^{3+}$ )

B': cation dont une orbitale  $e_g$  vide est orientée vers l'anion O (cas du  $Mn^{4+}$ )

O: anion dont les orbitales  $p\sigma$  remplies sont perpendiculaires aux orbitales  $t_{2g}$ .

Les orbitales  $p\sigma$  ne sont pas prises en compte.

// : Les orbitales sont dans une configuration parallèle.

⊥ : Les orbitales sont dans une configuration orthogonale.

Tableau 1 : Règles de couplage magnétique GKA d'après Goodenough [56].

En se basant sur les principes de couplage magnétiques gouvernés par le double échange et le super échange, Goodenough propose des règles de couplage magnétique en fonction de l'occupation des orbitales  $e_g$  connues sous le nom de règles Goodenough Kanamori et Anderson (GKA) [16, 56-58]. Ces règles sont présentées de façon schématique dans le Tableau 1.

D'après GKA, un couplage antiferromagnétique fort s'établira entre deux  $Mn^{3+}$  voisins si leurs orbitales  $d_{z^2}$  pointent l'une vers l'autre (cas n°1) et un couplage faible entre deux  $Mn^{4+}$  voisins (cas n°2). Un couplage ferromagnétique faible s'établira entre un  $Mn^{3+}$  et un  $Mn^{4+}$  si l'orbitale  $d_{z^2}$  du  $Mn^{3+}$  pointe vers le  $Mn^{4+}$  (cas n°3) et antiferromagnétique si l'orbitale  $d_{z^2}$  du  $Mn^{3+}$  pointe dans la direction normale au  $Mn^{4+}$  (cas n°5). Enfin un couplage ferromagnétique s'établira entre deux  $Mn^{3+}$  dont les orbitales  $d_{z^2}$  pointent dans des directions normales. Ces règles relient le comportement magnétique des manganites à la structure via la distorsion des octaèdres induite par l'effet Jahn-Teller.

L'hypothèse d'une mise en ordre des polarons de Zener ne s'accorde pas aux règles de GKA basées sur une mise en ordre des charges. Toutefois la mise en ordre des polarons peut conduire à une structure antiferromagnétique de *type CE* (Fig. 11) (structure construite par alternance de motif C et E dans les trois directions de l'espace) dans l'hypothèse d'une structure magnétique parfaitement colinéaire.

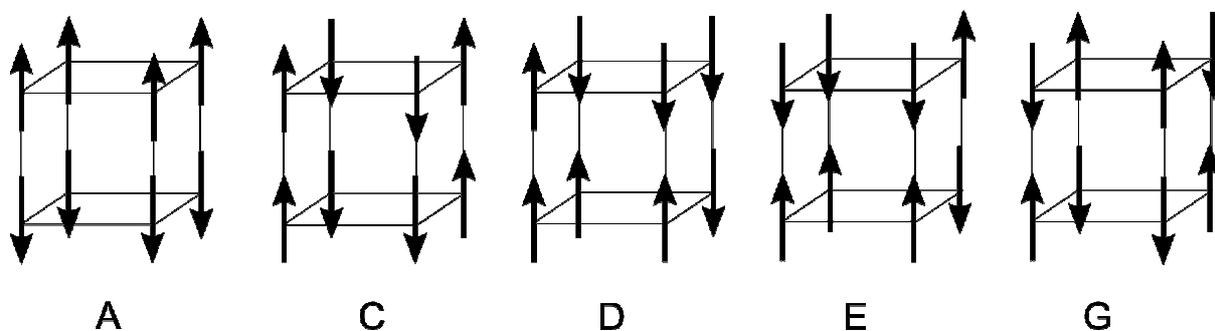


Fig.11: motifs de couplage de type, C, D, E et G d'après E. O. Wollan et W. C. Koehler

Les structures magnétiques des composés  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ont été proposées par E. O. Wollan *et al* [19] sur la base d'une mise en ordre des charges  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , et sont affinées par diffraction des neutrons sur poudre. Ils établissent une structure magnétique pour les composés demi-dopés, *CE*, qui se compose de chaînes en zig-zag de manganèses couplés FM entre eux, couplées antiferro-magnétiquement entre elles dans le plan et d'un plan à l'autre (Fig. 12).

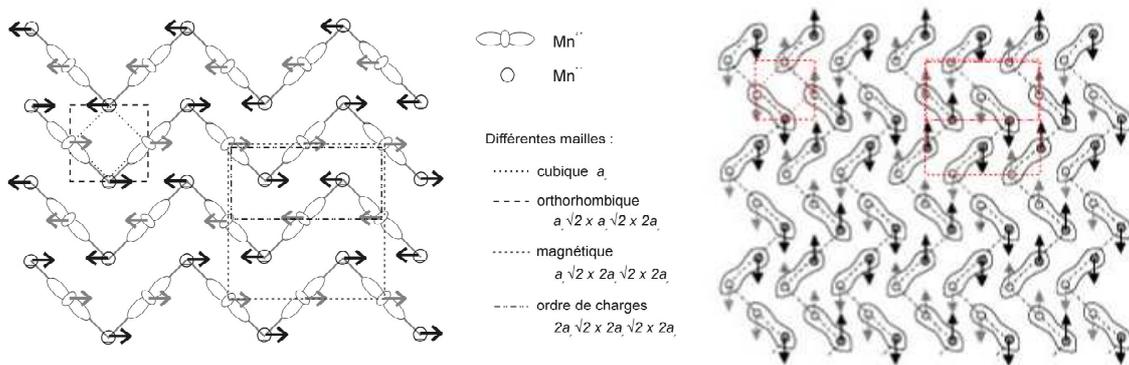


Fig. 12: composés semi dopés : 1) à gauche : modèle de couplage AFM dans le plan a,b de type CE [19], le plan est figuré et suivant l'axe c, les plans a,b sont couplés AFM 2) à droite : modèles des polarons de Zener en accord avec un arrangement des moments magnétiques de type CE, d'après J. Rodriguez-Carvajal [59].

### 1.2.4 La magnétorésistance à la limite du domaine de stabilité d'une phase AFMI

Dans les composés  $L_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0.5 \geq x \geq 0.3$ ), la phase à localisation des charges (OO) est une phase antiferromagnétique isolante (AFMI). La magnétorésistance qui apparaît à la limite de stabilité de la phase à localisation des charges (OO) n'est pas expliquée par les théories classiques. Ce type de magnétorésistance est observable à la frontière entre les domaines de stabilité de phase FMM/AFMI (et FMI ou AFM canté). La théorie aujourd'hui admise pour expliquer l'effet CMR à la limite de stabilité de la phase CO/OO, est la déstabilisation de la phase OO/AFI en faveur de l'état ferromagnétique métallique par l'application d'un champ magnétique induisant une transition isolant métal. Mais le mécanisme de cette transition est encore à l'étude aujourd'hui. La compétition entre FMM et AFI est ensuite envisagée par de nombreuses études comme une séparation de phases [60-62]. Des articles théoriques corroborent cette hypothèse [63-66]. Cette compétition entre une phase FMM et AFMI se traduirait alors par un phénomène de percolation d'une phase dans l'autre [67]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour mettre en évidence ces inhomogénéités magnétiques, notamment dans le cas du composé  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ . La diffraction neutronique met en évidence la co-existence d'une phase ferromagnétique et d'une phase antiferromagnétique [20]. La diffraction électronique permet l'observation dans le cristal de zones présentant des contrastes différents signe de la coexistence de deux phases [68-69]. Les mesures calorimétriques mettent en évidence un haut degré de désordre en dessous de  $T_{CO}$  [70]. Des mesures en RMN mettent aussi en évidence l'existence d'une phase ferromagnétique et d'une phase antiferromagnétique, avec de fines parois entre ces deux domaines [71]. Les mécanismes de la séparation de phase font encore à ce jour l'objet de nouvelles études.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes donc attachés à relier la structure nucléaire à la localisation des charges dans le domaine riche en  $Mn^{3+}$  à la structure magnétique et aux propriétés magnétiques.

## 2 $Bi_xCa_{1-x}MnO_3$ système modèle pour l'étude de la localisation des charges.

Seuls de faibles déplacements des atomes d'oxygène distinguent le modèle de mise en ordre des charges du modèle de mise en ordre des polarons de Zener. Pour déterminer la meilleure description de la localisation des charges il est donc nécessaire de travailler avec des données de grande qualité et de recouper les résultats de plusieurs techniques de diffraction avant de proposer une conclusion. L'idéal pour une telle étude est de travailler avec des monocristaux. Le caractère pseudo-cubique des manganites induit malheureusement des macles pour la majorité de ces matériaux, ce qui rend l'étape d'intégration des données brutes difficile. Le système que nous avons choisi pour étudier la localisation des charges dans les manganites est le système  $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$  car des cristaux non maclés ont pu être isolés.

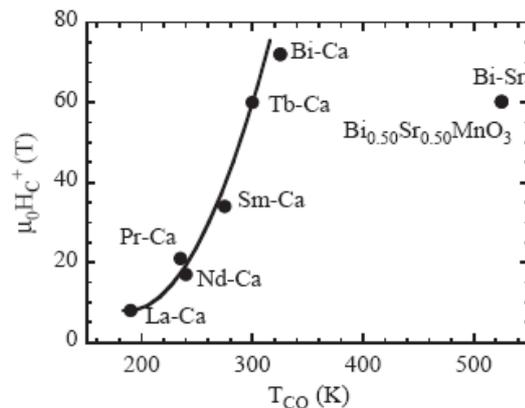


Fig. 13: Champ magnétique critique nécessaire pour détruire la localisation des charges et induire un état ferromagnétique dans les composés manganites semi dopés  $L_{1-x}A_xMnO_3$  [72].

La localisation des charges dans ces manganites a lieu autour de la température ambiante ( $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  :  $T_{OO} = 325K$  [73-75]). Les composés  $Bi_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A=Ca,Sr$ ) présentent une localisation des charges très robuste comparé aux  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $Ln$  lanthanides) autant en fonction de la température qu'en fonction du champ magnétique (Fig. 13) [76]. En imagerie haute résolution, il est alors possible d'étudier les contrastes générés par la localisation des charges à l'échelle atomique à température ambiante (nous rappelons qu'il règne dans la colonne d'un microscope électronique un champ d'environ 1.4T au niveau de l'objet).

### Transition OO autour de la température ambiante

Le domaine dopé en électrons (riche en  $Mn^{4+}$ ) du diagramme de phase magnétique de ces composés est largement étudié [77-95]. En particulier, les différentes structures magnétiques ont été déterminées [79,82].

La partie dopée en trous de ce diagramme (riche en  $Mn^{3+}$ ) a été très peu étudiée en comparaison de l'autre partie du diagramme. La robustesse de la localisation des charges dans ces composés écarte en effet une éventuelle applicabilité en spintronique de ces composés. En 2001, H. Woo et ses collaborateurs publient les résultats d'analyses par diffraction des rayons X, mesures d'aimantation, de résistivité et d'absorption des rayons X pour les composés  $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x \geq 0.4$ ) [96-97] établissant un diagramme de phase magnétique pour  $x \geq 0.4$  qui sera repris et complété en 2002 par I. O. Troyanchuk [98] (Fig. 14).

Une étude récente réalisée sur les composés  $Bi_{0.5}(Ca,Sr)_{0.5}MnO_3$  par microscopie électronique en transmission suggère une mise en ordre de doubles bandes d'octaèdres  $MnO_6$  pour ces composés. A notre connaissance aucune détermination structurale précise de l'état ordonné associé à la localisation des charges dans ces composés n'a été réalisée à ce jour. De plus l'évolution de la structure magnétique des composés  $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$   $x \leq 0.5$  n'a pas été reportée.

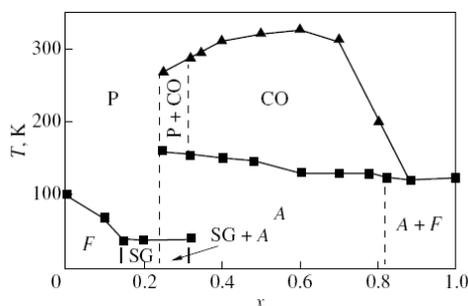


Fig. 14: Diagramme de phase magnétique des composés  $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$  établi par I. O. Troyanchuk en 2002 [98], P paramagnétique, CO localisation des charges, F ferromagnétique, A antiferromagnétique, SG verre de spin.

## 3 Particularités du bismuth

La présence d'une paire d'électrons libres dans le niveau 6s du bismuth ( $Bi^{3+}$ ) induit un environnement plus ou moins asymétrique autour de celui-ci. Cet effet est considéré comme à l'origine des propriétés ferroélectriques du  $BiMnO_3$ . [99-100]. Shannon compare des composés isotypes contenant l'ion  $Bi^{+3}$  ou l'ion  $La^{+3}$  et montre que lorsque l'ion du bismuth ( $Z=83$ ) se trouve dans un site de haute symétrie sa paire d'électrons libre est contrainte et il est alors moins volumineux que l'ion  $La^{+3}$  ( $Z=57$ ) [4]. En revanche, dans des composés tels que  $Bi_2MoO_6$  ou  $BiFeO_3$  pour lesquels l'effet du doublet non liant ( $6s$ )<sup>2</sup>

domine, l'ion bismuth apparaît plus volumineux que l'ion du lanthane et déforme de façon très importante la structure. Dans les perovskites  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  riches en bismuth, il sera donc important d'étudier l'évolution de l'effet du doublet non liant  $(6s)^2$  en fonction de  $x$ .

Les informations concernant le composé  $\text{BiMnO}_3$  étaient très peu nombreuses jusqu'en 1999 lorsque N.A. Hill [99] met en évidence le caractère multiferroïque (ferromagnétisme, ferroélectricité et ferroélasticité) du composé  $\text{BiMnO}_3$ . Il met en avant le caractère covalent de la liaison Bi-O en comparaison des liaisons La-O dans le composé  $\text{LaMnO}_3$ . Cette hybridation importante des orbitales Bi 6p et O 2p introduit de nouvelles interactions orbitales qui vont jouer dans les couplages magnétiques et les échanges électroniques perturbant les interactions orbitales Mn 3d et O 2p. Le faible nombre d'études portant sur ce composé s'explique par les conditions extrêmes nécessaires à sa synthèse sous forme massive (6GPa et 1100K) [101-102] et le caractère métastable de la phase perovskite  $\text{BiMnO}_3$  à température et pression normale. Le ferromagnétisme de  $\text{BiMnO}_3$  a été reporté [103-106] avec une température de transition  $T_C = 105\text{K}$ . En 2002, A. Moreira dos Santos *et al* confirment la transition ferromagnétique à 105K et rapportent des courbes hystérésis de la polarisation électrique en fonction du champ électrique de ce composé [107].

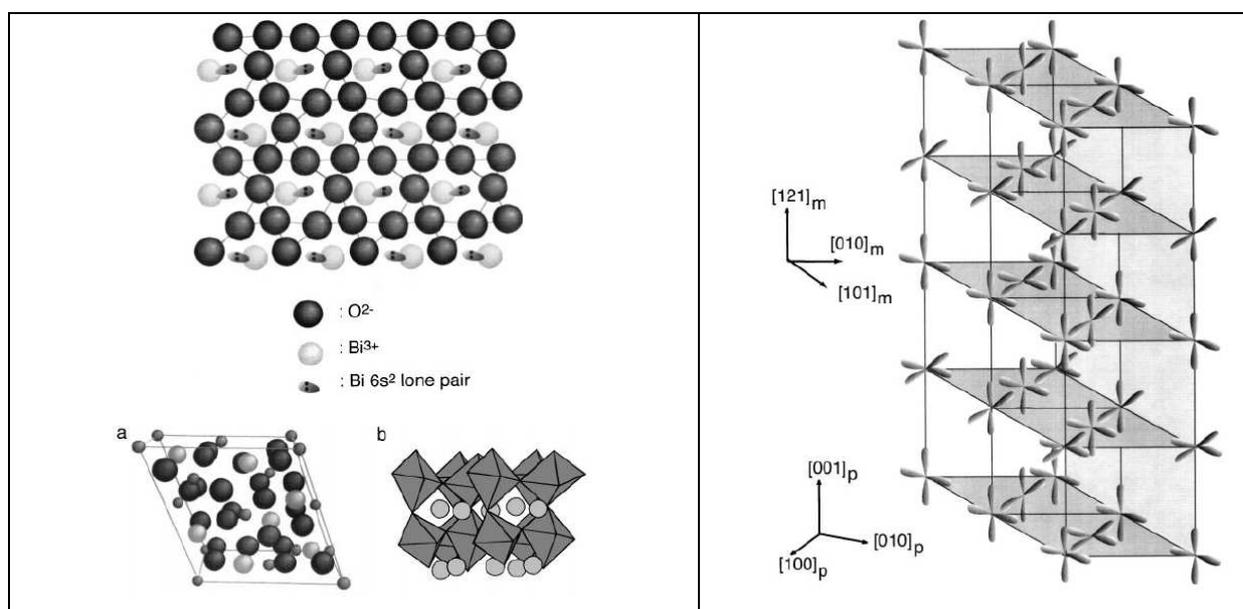


Fig. 15: Mise en ordre dans le composé  $\text{BiMnO}_3$  d'après A. Moreira dos Santos *et al* 2002 [107] En haut à gauche : les distorsions liées aux électrons  $6s^2$  sont représentées dans le plan (111) de la perovskite. En bas à gauche : schéma de la structure affinée. A droite : représentation de l'ordre des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  envisagé.

Ils montrent alors le caractère ferroélectrique de ce composé avec une transition ferroélectrique à 450K correspondant à la transition structurale de la phase orthorhombique  $Pbnm$  haute température vers la phase monoclinique  $C2$ . Les mêmes auteurs proposent d'expliquer l'ordre ferromagnétique de ce composé par une mise en ordre des orbitales  $d_{x^2-y^2}$

du manganèse [108] et présentent sa structure ferromagnétique affinée à partir de données de diffraction des neutrons sur poudre : le moment magnétique est calculé suivant la direction [010] dans la maille monoclinique de symétrie  $C2$  ( $a=9.5317(7)\text{\AA}$ ,  $b=5.6047(4)\text{\AA}$ ,  $c=9.8492(7)\text{\AA}$  et  $\beta=110.60(1)^\circ$ ) avec une norme de  $3.2\mu_B$  (Fig. 15). La ferroélectricité du composé  $\text{BiMnO}_3$  suscite encore aujourd'hui de nouvelles études qui nécessitent la stabilisation de la phase perovskite  $\text{BiMnO}_3$  sous forme de films minces [109-110] ou sous haute pression, sous forme de composés polycristallins [111] .

## Références

---

- [1] P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites : II) Structure stabilizing forces, *Acta Cryst. B* **53**, 44, (1997).
- [2] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [3] R. D. Shannon et Ch. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B* **25**, 925, (1969).
- [4] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* **32**, 751, (1976).
- [5] P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites: Geometrical considerations, *Acta Cryst. B* **53**, 32, (1997).
- [6] S. Geller et E. A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth orthoferrites and YFeO<sub>3</sub>, YCrO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* **9**, 563, (1956).
- [7] A. M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- [8] A. M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Cryst. A* **31**, 756 (1975).
- [9] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio et B. Batlogg, Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* **75** (5), 914, (1995).
- [10] C. J. Howard et H. T. Stokes, Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites, *Acta Cryst. B* **54**, 782, (1998)
- [11] N. W. Thomas, The compositionnal dependance of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites, *Acta Cryst. B* **52**, 16, (1996).
- [12] H. A. Jahn et E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, I Orbital Degeneracy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 220, (1937).
- [13] H. A. Jahn et E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, II Spin Degeneracy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A164**, 117, (1938).
- [14] J. Kanamori, Crystal distortions in magnetic compounds, *J. Appl. Phys.*, supplement, **31**, 145, (1960).
- [15] T. Mizokawa et A. Fujimori, Unrestricted Hartree – Fock study of transition – metal oxides: spin and orbital ordering in perovskite – type lattice, *Phys. Rev. B*, **51** (18), 12880-12883, (1995).
- [16] J. B. Goodenough, Theory of the role of covalence in perovskite-type manganites [La<sub>1-x</sub>M(II)]MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.* **100** (2), 564-573, (1955).
- [17] G.H. Jonker et J.H. van Santen, *Physica*, **16**, 337, (1950).
- [18] G.H. Jonker et J.H. van Santen, *Physica*, **19**, 120, (1953).
- [19] E. O. Wollan, et W. C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.*, **100**, 545, (1955).
- [20] Z. Jiráček, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá et S. Vratislav, Neutron diffraction study of Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153, (1985).
- [21] B. Raveau et M. Hervieu, Orbital and charge ordering in manganites, *New trends in the characterization of CMR-manganites and related materials*, édité par K. Bärner, 79-137, (2005).
- [22] M. Hervieu, A. Barnabé, C. Martin, A. Maignan, F. Damay et B. Raveau, Evolution of charge ordering in Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> manganites (0.15 ≤ x ≤ 0.60), *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3720 (2000).
- [23] D. J. García, K. Hallberg, C. D. Batista, M. Avignon, et B. Alascio, New type of charge and magnetic order I the ferromagnetic Kodo lattice, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3720 (2000).
- [24] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, et A. Revcolevschi, Zener polaron ordering in half – doped manganites, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (9), 097205, (2002); **89** (12), 129902, (2002).
- [25] Z. Popović et S. Satpathy, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 197201, (2002).
- [26] D. V. Efremov, J. Van der Brink, et D. I. Komsii, *Nat. Mater.*, **3**, 853, (2004).
- [27] J. van der Brink, G. Khaliullin, et D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5118, (1999).
- [28] G. Zheng et C. H. Patterson, Ferromagnetic polarons in La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.33</sub>Ca<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, **67**, 220404(R), ((2003).
- [29] V. Ferrari, M. Towler, et P. B. Littlewood, *Phy. Rev. Lett.*, **89**, 097205, (2002).
- [30] C. H. Patterson, Competing crystal structures in La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> : conventionnal charge order versus Zener polarons, *Phys. Rev B*, **72**, 085125, (2005).
- [31] C. de Graaf, C. Sousa et R. Broer, Ab initio study of the charge order and Zener polaron formation in half-doped manganites, *Phys. Rev. B*, **70**, 235104, (2004).
- [32] G. Subías, J. García, M. Proietti, et J. Blasco, Local structure at the manganese site in mixed – valence manganites, *Phys. Rev. B*, **56**, 8183, (1997).
- [33] J. García, M. C. Sánchez, G. Subías, et J. Blasco, *J. Phys. : Condens. Mater.*, **13**, 3243, (2001).
- [34] J. García, M. C. Sánchez, G. Subías, et J. Blasco, *J. Phys. : Condens. Mater.*, **13**, 3229, (2001).
- [35] S. Grenier, K.J. Thomas, Young-June Kim, J.P. Hill, Doon Gibbs, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, C. Venkataraman, Resonant X-ray scattering as a probe of the valence and magnetic ground state and excitations in Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>, *Physica B*, **345**, 6-10 (2004).

- [36] S. Grenier, J. P. Hill, D. Gibbs, K. J. Thomas, M. V. Zimmermann, C. S. Nelson V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, et C. Venkataraman, Resonant X-ray diffraction of the magnetoresistant perovskite  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **69**, 134419, (2004).
- [37] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, et S-W. Cheong, Charge, orbital, and magnetic ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **55** (5), 3015-3023, (1997).
- [38] J. H. von Santen, et G. H. Jonker, *Physica*, **16**, 599, (1950).
- [39] G. H. Jonker, *Physica*, **22**, 707, (1956).
- [40] J. Volger, *Physica*, **20**, 49, (1954).
- [41] R.M. Kuster, D.A. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy et W. Hayes, *Physica B*, **155**, 362, (1989).
- [42] S. Jin, H.M. O'Bryan, T.H. Tiefel, M. McCormack, et W.W. Rhodes, Large magnetoresistance in polycrystalline La-Y-Ca-Mn-O, *Appl. Phys. Lett.* **66** (3), 382-384, (1995).
- [43] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert et B. Raveau, Giant magnetoresistance ratios superior to  $10^{11}$  in manganese perovskites, *Solid Stat. Comm.* **96**, 623, (1995).
- [44] Colossal magnetoresistance. Charge Ordering and related properties of manganese oxides, édité par C.N.R. Rao et B. Raveau, *World Scientific Singapore – New Jersey – London – Hong Kong*, (1998).
- [45] A.J. Millis, Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites, *Nature* **382**, 147-150, (1998).
- [46] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, et B. Raveau, Magnetic phase diagrams of  $\text{L}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  manganites ( $\text{L} = \text{Pr}, \text{Sm}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), *Phys. Rev. B* **60** (17), 12191-12199, (1999).
- [47] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.* **82**, 403, (1951).
- [48] P.W. Anderson et H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* **100**, 67, (1955).
- [49] P.-G. de Gennes, Effects of double exchange in magnetic crystals, *Phys. Rev.* **118**, 141, (1960).
- [50] A. J. Millis, P.B. Littlewood, et B. I. Shraiman, Double exchange alone does not explain the resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* **74** (25), 5144-5147, (1995).
- [51] H. Röder, J. Zang et A. R. Bishop, Lattice effects in the colossal – magnetoresistance manganites, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (8), 1356-1359, (1996).
- [52] A. J. Millis, Boris I. Shraiman, and R. Mueller, Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* **77** (1), 175-178, (1996).
- [53] H. A. Kramers, L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique, *Physica*, **1**, 182, (1934).
- [54] P. W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction, *Phys. Rev.* **79**(2), 350, (1950).
- [55] P. W. Anderson, New approach to the theory of superexchange interactions, *Phys. Rev.*, **86**, 694, (1952).
- [56] J.B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, et N. Menyuk, Relationship between crystal symmetry and magnetic properties, *Phys. Rev.*, **124** (2), 564-573, (1961).
- [57] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87; (1959)
- [58] Anderson, P. W. Theory of magnetic exchange interaction: Exchange in insulators and semiconductors; In *Solid State Physics*; édité par F. Seitz et D. Turnbull aux éditions *Academic Press: New York*, **14**, 99-214, (1963).
- [59] J. Rodríguez-Carvajal, A. Daoud-Aladine, L. Pinsard-Gaudard, M. T. Fernández-Díaz et A. Revcolevschi, A new interpretation of the CO-State in half-Doped manganites: new results from neutron diffraction and synchrotron radiation experiments, *Physica B*, **320**, 1-6, (2002).
- [60] M. Uetera *nature* **399**, 560 (1999).
- [61] M. Fäth *science* **285**, 1540 (1999)
- [62] Ch. Simon, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet et G. André, Microphase separation in  $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 207202
- [63] A. Moreo, *science* **283**, 2034, (1999)
- [64] D. Khomskii, *Physica B*, **280**, 325, (2000).
- [65] A. Moreo *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568, (2000).
- [66] M. Yu Kagan, et al, *J. E. T. P.*, **93**, 415, (2001).
- [67] J. Burgy, E. Dagotto et M. Mayr, Percolative transitions with first-order characteristics in the context of colossal magnetoresistance manganites, *Phys. Rev. B*, **67**, 014410, (2003)
- [68] S. Mori, R. Shoji, N. Yamamoto, T. Asaka, Y. Matsui, A. Machida, Y. Moritomo et T. Katsufuji, Microscopic phase separation and ferromagnetic microdomains in Cr-doped  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B* **67**, 012403, (2003).
- [69] M. Hervieu, A. Barnabé, C. Martin, A. Maignan et B. Raveau, Charge disordering induced by electron irradiation in colossal magnetoresistant manganites, *Phys. Rev. B* **60** (2), R726, (1999)
- [70] C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, A. Llobet, M. Respaud, J. M. Broto, J. S. Lord et A. Planes, Phase coexistence, magnetic inhomogeneity, and disorder in the charge-ordered state of  $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B* **62** (5), 3381, (2000)
- [71] G. Allodi, R. D. Renzi, G. Guidi, F. Licci et M. W. Pieper, Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from  $^{55}\text{Mn}$  NMR, *Phys. Rev. B* **56** (10), 6036, (1997)

- [72] M. A. Kirste, M. Goiran, J. Vanacken, J.M. Broto, H. Rakoto, A.E. Carrillo, M. von Ortenberg, M. Hervieu, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, High magnetic field study of charge/polaron ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.50$ ) perovskites, *Physica B* **346–347**, 70–73, (2004).
- [73] V. A. Bokov, N. A. Grigoryan, et M. E. Bryzhina, X-ray diffraction and magnetic studies of solid solutions  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Status Solidi* **20**, 745 (1967).
- [74] H. Chiba, M. Kikushi, K. Kusaba, Y. Muraoka, et Y. Syono, Ferromagnetism and large negative magnetoresistance in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \geq 0.8$ ) perovskite, *Solid State Commun.* **99**, 499 (1996).
- [75] H. Woo, T. A. Tyson, M. Croft, S.-W. Cheong, et J. C. Woicik, Correlation between the magnetic and structural properties of Ca-doped  $\text{BiMnO}_3$ , *Phys. Rev. B* **63**, 134412 (2001).
- [76] A. Kirste, M. Goiran, M. Respaud, J. Vanaken, J. M. Broto, H. Rakoto, M. von Ortenberg, C. Frontera, et J. L. García-Muñoz, High magnetic field study of charge melting in  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Sr,Ca})_{0.5}\text{MnO}_3$  perovskites: Unconventional behavior of bismuth charge ordered compounds, *Phys. Rev. B*, **67**, 134413 (2003).
- [77] Y. Murakami, D. Shindo, H. Chiba, M. Kikuchi, et Y. Syono Observations of long-period structures associated with charge ordering in  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B* **55** (22), 15043 (1997)
- [78] W. Bao, J. D. Axe, C. H. Chen et S.-W. Cheong, Impact of Charge Ordering on Magnetic Correlations in Perovskite  $(\text{Bi,Ca})\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* **78** (3), 543-546, (1997).
- [79] W. Bao, J.D. Axe, C.H. Chen, S.-W. Cheong, P. Schiffer, M. Roy, From double exchange to superexchange in charge-ordering perovskite manganites, *Physica B* **241-243**, 418 420, (1998).
- [80] H. L. Liu, S. L. Cooper, et S.-W. Cheong, Optical study of the evolution of charge and spin ordering in the manganese perovskite  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ), *Phys. Rev. Lett.* **81** (21), 4684-4687, (1998).
- [81] Y. Murakami, D. Shindo, H. Chiba, M. Kikuchi, et Y. Syono, Charge ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \geq 0.75$ ) studied by electron-energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **59** (9), 6395-6399, (1999).
- [82] P. N. Santhosh, A. Arulraj, P. V. Vanitha, R.S. Singh, K. Sooryanarayana et C. N. R. Rao, Charge ordering in electron-doped manganites, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L27-L33, (1999).
- [83] Y. Su, C.-H. Du, P.d. Hatton, S.P. Collins, S.-W. Cheong, Charge ordering and the related structural phase transition in single-crystal  $(\text{Bi}_{0.24}\text{Ca}_{0.76})\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **59** (18), 11687-11692, (1999).
- [84] A. Llobet, C. Frontera, J.-L. García-Muñoz, et M. A. G. Aranda, Chemical heterogeneity in a single phase :  $\text{Bi}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$ , a case example of macroscopic phase segregation, *Chem. Mater.*, **12**, 3648-3657, (2000).
- [85] M. Rübhausen, S. Yoon, S. L. Cooper, K. H. Kim et S.-W. Cheong, Anisotropic optical signatures of orbital and charge ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **62** (8), R4782-R4785, (2000).
- [86] S. Yoon, M. Rübhausen, S. L. Cooper, K. H. Kim et S.-W. Cheong, Raman scattering study of anomalous spin, charge, and lattice dynamics in the charge-ordered phase of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ), *Phys. Rev. Lett.* **85** (15), 3297-3300, (2000).
- [87] P. N. Santhosh, J. Goldberger, P. M. Woodward, T. Vogt, W. P. Lee et A. J. Epstein, Phase separation over an extended compositional range: studies of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.25$ ) phase diagram, *Phys. Rev. B* **62** (22), 14928-14942 (2000).
- [88] J.-L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, A. Llobet, C. Frontera, M. J. Martínez-Lope, C. Ritter, M. Respaud et J. M. Broto, Phase segregation and orbital ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \geq 0.75$ ): a neutron and synchrotron X-ray diffraction study, *J. of Alloys and Compounds*, **323-324**, 408-411, (2001).
- [89] A. Llobet, C. Frontera, C. Ritter, M. Respaud, J. M. Broto, M. J. Martínez-Lope, M. A. G. Aranda, , J.-L. García-Muñoz, Charge modulation and orientational variants in  $\text{Bi}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , *Appl. Phys. A*, **74**, s1761-s1764, (2002).
- [90] S.B. Wilkins, P.D. Spencer, P.D. Hatton, D. Mannix, S. D. Brown, T. d'Almeida, S.-W. Cheong, Charge and orbital order in the electron doped manganite  $(\text{Bi,Ca})\text{MnO}_3$ , *Physica B*, **318**, 295-299, (2002)
- [91] G. Xu, R. Funahashi, I. Matsubara, M. Shikano, Y. Zhou, High-temperature thermoelectric properties of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  system, *J. Mater. Res.*, **17** (5), 092401, (2002).
- [92] Ch. Renner, G. Aepli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, et S.-W. Cheong, Atomic-scale images of charge ordering in a mixed-valence manganites *Nature*, **416**, 518-521, (2002).
- [93] S. Pal, A. Banerjee, P. Chatterjee, et B. K. Chaudhuri, Evidence of non-adiabatic small-polaron hopping conduction in  $\text{Bi}_{0.1}\text{A}_{0.9}\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca,Sr,Pb}$ ), *Physica Status Solidi (b)*, **237** (2), 513-522, (2003).
- [94] H. Woo, T. A. Tyson, M. Croft, et S.-W. Cheong, Evidence for spin clusters and glassy behaviour in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \approx 0.875$ ), *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16**, 2689-2705, (2004).
- [95] Ch. Renner, G. Aepli, et H. M. Ronnow, Charge ordering, stripes and phase separation in manganese perovskite oxides : an STM/STS study, *Materials Science Engineering C*, **25**, 775-778, (2005).
- [96] H. Woo, T. A. Tyson, M. Croft, S.-W. Cheong, et J. C. Woicik, Correlations between the magnetic and structural properties of Ca doped  $\text{BiMnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **63**, 134412, (2001).
- [97] Q. Qian, T.A. Tyson, C.-C. Kao, M. Croft, S.-W. Cheong, G. Popov et M. Greenblatt, Local structural distortions in manganites probed by comparative x-ray-emission and x-ray-absorption near-edge measurements, *Phys. Rev. B*, **64**, 024430, (2001).
- [98] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, et A. N. Chobot, Magnetic Phase Diagram of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Manganites, *Physics of the Solid State*, **44** (12), 2266–2270, (2002). Traduit du russe: *Fizika Tverdogo Tela*, **44** (12), 2164–2168, (2002).

- [99] N.A. Hill, K. M. Rabe, First principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite, *Phys. Rev. B*, **59**, (13), 8759-8769, (1999).
- [100] Ram Seshadri et Nicola A. Hill *Chem. Mat.*, **13**, 2892-2899 (2001),
- [101] F. Sugawara et S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1529, (1965).
- [102] T. Atou, H. Chiba, K. Ohayama, Y. Yamaguchi, et Y. Syono, Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
- [103] H. Chiba, T. Atou, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **132**, 139 (1997).
- [104] H. Faqir, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Mansori, P. Satre, and A. Sebaoun, *J. Solid State Chem.* **142**, 113 (1999).
- [105] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, and C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).
- [106] E. Ohshima, Y. Saya, M. Nantoh, and M. Kawai, *Solid State Commun.* **116**, 73 (2000).
- [107] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, et C. N. R. Rao, Evidence for likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite, BiMnO<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* **122**, 49, (2002)
- [108] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao, Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic BiMnO<sub>3</sub>, *Phys Rev. B* **66**, 064425 (2002).
- [109] A. Sharan, J. Lettieri, Y. Jia, W. Tian, X. Pan, D.G. Schlom, et V. Gopalan, Bismuth manganite : a multiferroic with a large nonlinear optical response, *Phys. Rev. B*, **69**, 214109 (2004).
- [110] A. F. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, W. Tian, X. Pan, Y. Jia, N.J. Murphy, J. Lettieri, et D. Schlom, Epitaxial growth and properties of metastable BiMnO<sub>3</sub> thin films, *Appl. Phys. Lett.* **84** (1), 91-93, (2004).
- [111] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano et Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **67**, 180401(R), (2003).

# Chapitre 2.

## Méthodes expérimentales

Synthèses d'échantillons poly-cristallins et de monocristaux, différentes techniques de diffraction, microscopie électronique en transmission et propriétés macroscopiques de magnéto-transport.

### Outils

Méthode Rietveld, formalisme 4D, et la détermination des structures magnétiques.

Dans cette partie expérimentale, les méthodes expérimentales choisies pour mener à bien cette étude seront d'abord présentées. La microstructure de ces manganites a été étudiée par microscopie électronique en transmission en mode diffraction et en mode image. Les structures nucléaires et magnétiques ont été étudiées par diffraction des rayons X et des neutrons. La caractérisation structurale a pour but de relier la structure de ces matériaux à leurs propriétés physiques remarquables. Les techniques utilisées pour mesurer leurs propriétés magnétiques sont enfin exposées dans ce chapitre.

Ensuite, nous présenterons les principaux outils utilisés au cours de ce travail. Le principe de la méthode Rietveld d'affinement des profils de raies obtenus par diffraction sur poudre est présenté. L'utilisation du formalisme des supers espaces pour étudier une famille de modèles structuraux est expliquée. Les problèmes de macles rencontrés au cours de l'étude de monocristaux sont abordés. La méthode de détermination de la symétrie magnétique utilisée est détaillée. Enfin les difficultés et les étapes de la caractérisation d'un verre de spins sont décrites.

## 1 Méthodes expérimentales

### 1.1 Synthèse des échantillons

#### 1.1.1 Synthèse d'échantillons polycristallins.

Les échantillons polycristallins ont été synthétisés par voie solide en atmosphère contrôlée, à haute température. En effet la pureté et la qualité cristalline des échantillons s'est avérée très sensible à l'atmosphère de synthèse. Une bonne qualité cristalline des échantillons

a été obtenue en atmosphère oxydante. De plus, l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , utilisé comme précurseur, présente une température de fusion ( $T_f = 820^\circ\text{C}$ ) basse. Au cours du cycle de frittage, une partie de l'oxyde de bismuth se trouve vaporisée lorsqu'on travaille à l'air. Pour contrôler la quantité de bismuth introduite dans la structure et l'atmosphère de synthèse il a donc été nécessaire de synthétiser les échantillons polycristallins dans des ampoules de quartz scellées sous vide.

Les échantillons polycristallins ont été synthétisés sous forme de barreaux parallélépipédiques. La compression des poudres, nécessaire à la mise en forme, induit une bonne diffusion des espèces lors de la croissance cristalline. Le barreau fritté est ensuite utilisé pour mesurer la résistivité électrique de l'échantillon. Pour synthétiser quatre barreaux, un gramme de précurseurs (Mn métallique,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ ) est pesé. Ces derniers sont pesés dans les proportions de la formule nominale souhaitée et mélangés par broyage dans un mortier en agate. L'étape de broyage doit être effectuée avec beaucoup de soins pour obtenir un mélange homogène. La poudre est alors placée dans un moule et pressée sous forme de barreaux de dimensions  $2 \times 2 \times 10 \text{mm}^3$  à l'aide d'une presse uni-axiale, sous une pression de  $1 \text{t/cm}^2$  afin d'assurer une bonne compacité des barreaux. Ceux-ci sont ensuite placés dans un doigt en alumine qui évite une éventuelle diffusion dans le quartz de l'ampoule susceptible de provoquer son éclatement au cours de la synthèse. Le doigt en alumine est ensuite placé dans le tube en quartz qui est scellé sous un vide de  $10^{-2}$  mbar. La pression en oxygène dans l'ampoule en quartz est générée en imposant à la composition nominale un taux d'oxygène par formule unitaire  $\text{ABO}_{3 \pm \delta}$ . Le taux d'oxygène de la formule nominale est ajusté par la proportion d'oxyde de manganèse et de manganèse métallique. Les ampoules en quartz sont ensuite placées au centre d'un four tubulaire horizontal programmable au niveau du thermocouple contrôlant le cycle en température imposé.

Après de nombreux essais consistant à faire varier la pression en oxygène dans l'ampoule, et les paramètres du cycle en température appliqué, comme la vitesse de montée et de descente en température, le temps et la température du plateau, les conditions de synthèse optimales ont été déterminées. Pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   $0.5 \leq x \leq 0.67$  le cycle de frittage optimal consiste en une montée en température rapide de 6h à une vitesse de  $3^\circ/\text{min}$  pour atteindre  $1100^\circ\text{C}$ , puis en un plateau de 24h à  $1100^\circ\text{C}$ . Le temps de descente en température est imposé à 6h mais suit l'inertie du four en dessous de  $600^\circ\text{C}$ . La pression en oxygène optimale imposée dans l'ampoule en quartz est de 0,5MPa. Cette pression en oxygène est imposée par la formule nominale définie avec une proportion de 3,2 oxygènes par formule unitaire. Pour obtenir les composés fortement substitués sur le site manganèse par du fer sans impureté le taux d'oxygène par formule unitaire a été ramené à 3 oxygènes.

Pour les expériences de diffraction des neutrons sur poudre, une quantité d'environ 5 à 6 grammes de matériau polycristallin est nécessaire. Pour augmenter l'intensité des réflexions mesurées on peut augmenter le temps d'acquisition ou la quantité de matériau diffractant. Il a donc été nécessaire de synthétiser 8 tubes scellés par composition, pour chaque expérience de diffraction des neutrons sur poudre. Bien qu'elle soit plus longue et plus coûteuse, la reproductibilité de la synthèse d'un gramme de produit en ampoules en quartz est bonne et conduit à des échantillons homogènes ; nous avons donc choisi cette méthode. La qualité des échantillons synthétisés dans chacune des huit ampoules est vérifiée individuellement. Les synthèses présentant des impuretés ou une mauvaise cristallisation sont écartées. Puis un barreau de chaque synthèse évaluée comme bonne est broyé. Le mélange des poudres de toutes les synthèses réussies est utilisé pour enregistrer un diffractogramme des rayons X sur poudre qui est affiné. Si la composition et la qualité de l'échantillon sont vérifiées par affinement RX et en accord avec les résultats de microscopie électronique en transmission (MET), tous les barreaux provenant des synthèses réussies sont alors réunis. Deux barreaux sont réservés pour les mesures des propriétés magnétiques et de transport du composé, les autres sont utilisés pour l'expérience de diffraction des neutrons.

### 1.1.2 Synthèse de monocristaux.

Les monocristaux étudiés ont été synthétisés par la méthode du fondant (Flux method) à l'institut de chimie de Prague (VŠCTP Vysoká Škola chemicko-technologická v Praze) par l'équipe de Miloš Nevřiva, en particulier par Aleš Strejč et Přemek Beran.

Le mélange initial est préparé selon un processus similaire à celui utilisé pour les échantillons céramiques. Les précurseurs utilisés sont le  $\text{CaMnO}_3$  et le  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ils sont pesés en proportions stoechiométriques et broyés finement dans un mortier en agate. La poudre obtenue est mélangée avec une grande quantité d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui sert de fondant. Le rapport de masse optimal entre le fondant et la phase est déterminé en fonction de la température eutectique ( $T_E$ ) et de liquidus ( $T_L$ ) du mélange. Le mélange doit présenter la température de liquidus, la plus élevée dans la limite de température maximale du four utilisé et la plus grande différence entre  $T_L$  et  $T_E$ .

Avant de mesurer ces températures ( $T_L$  et  $T_E$ ) le mélange du fondant et de la phase est soumis à un traitement thermique consistant à le chauffer à  $700^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. Les températures de liquidus et eutectique ont été déterminées pour chaque mélange de départ à l'aide d'un microscope optique équipé d'un four. Cet appareil a été développé au Département de chimie inorganique de ESCT de Prague. Une petite quantité de mélange est placée dans la cavité de 1mm de diamètre creusée sur le fil de platine qui peut être chauffé jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ .

En augmentant le courant dans le fil, la température augmente. La calibration a été faite en utilisant les températures de fusion des composés  $\text{PbCl}_2$  ( $501^\circ\text{C}$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $850^\circ\text{C}$ ) et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $1069^\circ\text{C}$ ). Lorsqu'on augmente progressivement la température du fil de platine une partie du mélange se met à fondre alors que des cristaux de précurseurs sont encore solides. La température eutectique  $T_E$  est déterminée lorsqu'on observe quelques cristaux de précurseur au milieu du mélange fondu générant un contraste. Avec l'augmentation de la température les cristaux fondent et la température de liquidus  $T_L$  est celle à laquelle tous les cristaux ont disparu.

Le mélange optimal de poudre et de fondant est ensuite placé dans un creuset de platine ( $25\text{ cm}^3$ ). Le traitement thermique optimal est déterminé en considérant les températures  $T_L$  et  $T_E$ . Un traitement thermique typique est donné par la Fig. 1. Ce traitement thermique consiste en une montée rapide de la température jusqu'à  $T_L + 50\text{K}$ , puis en un plateau de 12 heures à  $T_L + 50\text{K}$ . Ce plateau a pour but de permettre une bonne diffusion des espèces et donc une bonne homogénéité du mélange. La température est ensuite réduite à  $T_L + 5\text{K}$  et maintenue à cette température pendant 2 heures. La croissance cristalline est initiée au cours de ce plateau. Les cristaux vont croître lors de la lente descente en température ( $1\text{ K}$  par heure). Lorsque la température atteint une température égale à  $T_E + 50\text{K}$ , le four est arrêté et la température décroît jusqu'à la température ambiante. Les cristaux sont extraits du creuset et nettoyés en utilisant de l'acide nitrique (1:1).

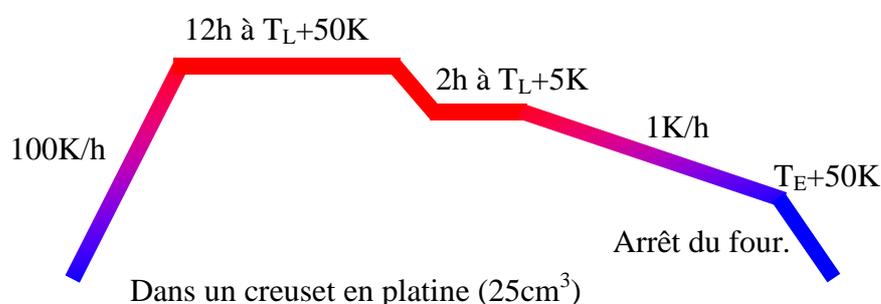


Fig. 1 : Traitement thermique appliqué pour faire croître les cristaux de composition  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ .

### 1.1.3 Diffraction

La Fig. 2 présente le schéma général d'un diffractomètre. Nous présentons uniquement un dispositif de diffraction angulaire. Ce dispositif comprend une source de radiation qui peut être une source de rayons X de laboratoire telle qu'un tube de RX à anticathode de cuivre ou de cobalt, un synchrotron ou une source continue de neutrons. Les diffractomètres utilisés au cours du travail présenté dans ce manuscrit opèrent en rayonnement monochromatique. Un monochromateur est placé après la sortie du faisceau généré par la source de radiation. Une première optique de collimation permet de focaliser le faisceau à l'entrée du monochromateur

limitant son ouverture à un angle  $\alpha_1$ . Cette optique peut se composer de fentes anti-divergence et anti-diffusion et de fentes de Soller. A la sortie du monochromateur le faisceau est focalisé par l'optique primaire située avant l'échantillon avec un angle d'ouverture  $\alpha_2$ . Le faisceau diffracté suivant la loi de Bragg :  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$  est focalisé par l'optique secondaire située à l'entrée du détecteur avec un angle d'ouverture  $\alpha_3$ . Pour obtenir une bonne résolution des pics de diffraction enregistrés par le diffractomètre il est nécessaire de bien choisir l'angle du monochromateur et d'optimiser les ouvertures  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  des fentes des collimateurs en fonction de l'échantillon mesuré.

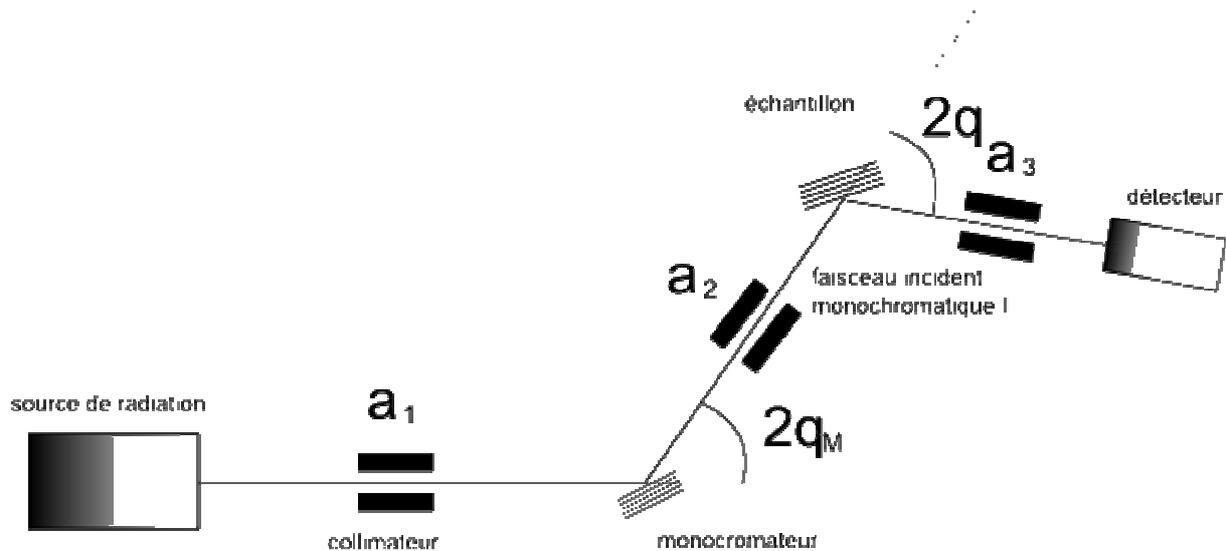


Fig. 2: Schéma général d'un diffractomètre, avec les collimateurs avant ( $\alpha_1$ ), primaire ( $\alpha_2$ ) et secondaire ( $\alpha_3$ ).

Dans ce manuscrit, nous présentons les structures nucléaires et magnétiques déterminées à partir de l'affinement de diffractogrammes de rayons X sur poudres, de neutrons sur poudre et de données de diffractions des rayons X sur monocristal.

### 1.1.3.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction sur poudre consistent en une liste d'intensité (nombre de photons X ou de neutrons comptés) collectés à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné. Ces données correspondent à une projection en deux dimensions de l'espace réciproque. L'intensité mesurée est proportionnelle au facteur de structure  $y_i(\theta) = A \times |F_{hkl}|^2$  avec  $y_i$  l'intensité de profil pour le  $i^{\text{ème}}$  pas angulaire autour de la réflexion hkl (Fig. 3).

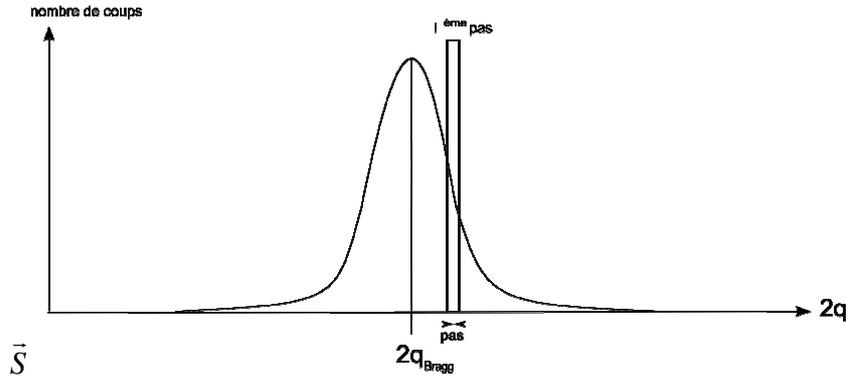


Fig. 3: Schéma représentant la valeur observée notée  $y_i$  en diffraction sur poudre.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-\frac{B_j |\vec{S}^*|^2}{4}\right) \exp(2i\pi(\vec{S}^* \cdot \vec{r}_j)) \quad F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \left|\frac{\sin \theta}{\lambda}\right|^2\right) \exp(2i\pi(\vec{S}^* \cdot \vec{r}_j))$$

$F_{hkl}$ , le facteur de structure correspond à l'amplitude complexe diffractée par le plan d'indices de Miller hkl.  $f_j$  le facteur de forme,  $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$  la position de l'atome  $j$  dans la maille unitaire et  $2i\pi(\vec{S}^* \cdot \vec{r}_j)$  la phase dans les conditions de Bragg  $\|\vec{S}^*\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ,  $\vec{S}^*$  est un

vecteur du réseau réciproque.  $\exp\left(-B_j \left|\frac{\sin \theta}{\lambda}\right|^2\right) = \exp\left(-8\pi^2 U_j \left|\frac{\sin \theta}{\lambda}\right|^2\right)$  est appelé terme de

Debye Waller et fait intervenir le facteur de température  $B_j = 8\pi^2 \langle u_j \rangle^2$  qui traduit l'affaiblissement de l'intensité diffractée dû à l'agitation thermique  $u_j$  de l'atome  $j$ . Si

l'agitation est anisotrope on définit un tenseur  $u_j = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix}$ .

Dans le cas de la diffraction des rayons X, le facteur de forme  $f_j$  est appelé facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ . Il s'écrit  $f_j = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'')$ . Le facteur  $f_j$  est fonction de l'angle de diffraction  $f_j(\theta)$ . Il diminue quand  $\theta$  augmente. Cette particularité implique une perte d'informations aux grands angles. Mais elle permet également de diminuer les effets de troncature dans les transformées de Fourier : les cartes de densités électroniques obtenues grâce à la diffraction des RX sont moins perturbées par les extrema parasites. Le terme  $f_0$  (diffusion de Thomson) est directement proportionnel au numéro atomique  $Z$  de l'atome  $j$  et indépendant de l'énergie. Les termes correctifs  $\Delta f' + i\Delta f''$  (termes anomaux) dépendent de l'énergie, *i.e.* de la longueur d'onde. Ils varient de façon brutale autour des seuils d'absorption de l'atome considéré. Cet effet peut être utilisé pour augmenter le contraste entre deux atomes de  $Z$  voisins (diffusion anormale). En choisissant l'énergie du faisceau incident, la position relative des deux atomes peut être déterminée avec précision. Notons toutefois que cette

expérience nécessitera l'utilisation d'une source permettant de travailler à différentes énergies (source synchrotron).

Deux appareils de diffraction des rayons X ont été utilisés au cours de ce travail : un diffractomètre Philips PW1830 et un diffractomètre Philips X'Pert MDP Pro.

Le diffractomètre Philips PW1830 présente une géométrie  $\theta$ - $2\theta$  avec un montage en réflexion. La source est fixe. La plaque supportant l'échantillon est placée au centre de la chambre. Elle tourne autour de l'axe du centre de la chambre. Le détecteur tourne sur un axe centré autour du centre de la chambre. Le rayonnement choisi est le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ ) généré par un tube à anticathode de cuivre. La majorité des diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante a été enregistrée par ce diffractomètre avec un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$  et  $110^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage d'environ 8s par pas.

Le diffractomètre Philips X'Pert MDP Pro présente une géométrie  $\theta$ - $\theta$  avec un montage en réflexion Bragg-Brentano dont l'avantage est la fixité de l'échantillon. Ce dernier est installé dans une chambre dont la température et l'atmosphère peuvent être contrôlées. Le rayonnement  $K\alpha$  du Cu ( $I_{K_{\alpha 2}}/I_{K_{\alpha 1}} = 0,483$ ) est utilisé de façon standard. Plusieurs configurations sont disponibles. Deux détecteurs ont été utilisés : un détecteur proportionnel à ionisation de gaz et un détecteur solide ultra-rapide X'Ceerator. L'ouverture angulaire de ce détecteur multicanaux de  $2,121^\circ$  en  $2\theta$  permet une vitesse d'acquisition 100 fois plus rapide que celle d'un détecteur proportionnel, tout en conservant une excellente résolution. Ce détecteur est destiné à l'acquisition rapide de diffractogrammes. L'optique primaire peut comprendre des fentes de Soller de  $0.04$  ou  $0.02\text{rd}$ , un atténuateur, un jeu de fentes anti-divergence de largeur comprise entre  $1/16^\circ$  et  $2^\circ$  et un jeu de fentes anti-diffusion de largeur comprise entre  $1/16^\circ$  et  $2^\circ$ . L'optique secondaire peut comprendre des fentes de Soller de  $0.04$  ou  $0.02\text{rd}$ , un filtre  $K\beta$ , un jeu de fentes anti-diffusion de largeur comprise entre  $1/16^\circ$  et  $2^\circ$  lorsqu'on utilise le détecteur proportionnel et entre  $0,1$  et  $5\text{mm}$  lorsqu'on utilise le détecteur X'Ceerator.

Avec ce diffractomètre, des enregistrements rapides d'un quart d'heure permettent de tester la qualité des échantillons, d'affiner les paramètres de maille et de rechercher la présence éventuelle d'impuretés à l'aide du programme X'Pert HighScore de PANanalytical.

Le domaine angulaire de ces enregistrements de contrôle est de  $4^\circ$  à  $90^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,017^\circ$ . Pour les compositions sélectionnées, des enregistrements de bonne résolution, destinés à un affinement de la structure par la méthode Rietveld, ont été effectués après optimisation de la configuration du diffractomètre en fonction du composé enregistré et des

informations recherchées. Des enregistrements de diffractogrammes des rayons X en fonction de la température ont été réalisés grâce à la chambre *TTK 450* d' *Anton Parr*. Cette chambre permet des enregistrements entre la température de l'azote liquide et 450°C. Les enregistrements en fonction de la température ont été enregistrés avec le détecteur X'Cellerator. Dans le choix des optiques, un flux important de rayons X a été préféré à une haute résolution dans le but d'enregistrer rapidement les diffractogrammes à de nombreuses températures. La configuration était donc la même que celle des enregistrements destinés au test des échantillons avec un pas de 0,0167° et  $5 \leq 2\theta \leq 105^\circ$

### ID31

La très bonne résolution disponible sur la ligne synchrotron ID31 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble<sup>1</sup>) a été mise à profit pour déterminer l'existence ou la non-existence d'une distorsion monoclinique.

#### 1.1.3.2 Diffraction des neutrons sur poudre

Les neutrons sont des particules élémentaires de charge nulle, possédant un spin 1/2 et un moment associé de  $1,91\mu_{BN}$ . Ils se propagent sous forme d'une onde électromagnétique. La charge nulle du neutron lui permet de pénétrer la matière sans être arrêté par une barrière coulombienne contrairement aux rayons X qui sont fortement absorbés en raison de la forte interaction électron-phonon. Ils sont produits par une source continue dans un réacteur nucléaire (laboratoire Léon Brillouin de Saclay ou à l'institut Laue Langevin de Grenoble). Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes constituant la matière. Dans le cas de la diffraction des neutrons, les intensités sont la somme de la diffraction nucléaire et magnétique [1] :  $I_{hkl} = A \cdot N_{hkl} N_{hkl}^* + B \cdot \vec{M}_{hkl\perp} \cdot \vec{M}_{hkl\perp}^*$  avec  $A$  et  $B$  des facteurs dépendant de la configuration du diffractomètre de neutrons et  $N_{hkl}$  le facteur de structure nucléaire et  $\vec{M}_{hkl\perp}$  est le vecteur d'interaction magnétique (composante perpendiculaire du facteur de structure magnétique).

En diffraction des neutrons le facteur de structure nucléaire  $N_{hkl}$  s'écrit  $F_{Nhkl}$  :

$$F_{Nhkl} = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \left|\frac{\sin \theta}{\lambda}\right|^2\right) \exp(2i\pi(\vec{S}^* \cdot \vec{r}_j)) \quad F_{Nhkl} = \sum_j b_j \exp\left(-B_j \left|\frac{\sin \theta}{\lambda}\right|^2\right) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j)$$

avec  $\vec{Q} = 2\pi\vec{S}^* = \vec{K} - \vec{K}_0$ ,  $\vec{Q}$  le vecteur de diffusion,  $\vec{K}_0$  le vecteur d'onde du faisceau incident et  $\vec{K}$  le vecteur d'onde du faisceau diffracté.

Dans le cas des neutrons le facteur de forme  $f_j$  peut être réduit à la longueur de Fermi  $b_j$  de l'atome  $j$ , en gardant en mémoire que l'interaction neutron/spin nucléaire intervient dans

<sup>1</sup> Pour plus d'information concernant cet appareil se référer au site Internet de l'ESRF : <http://www.esrf.eu>

le facteur de forme. La dimension d'un noyau est très petite face à la longueur d'onde des neutrons thermiques. Ainsi les effets d'interférence qui provoquent la diminution de l'amplitude de diffusion en fonction de  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$  pour les rayons X n'agissent pas sur la diffusion nucléaire des neutrons. En revanche ils agissent sur les facteurs de diffusions magnétiques car le spin des neutrons interagit avec les couches électroniques de valence. La longueur de Fermi  $b_j$  ne dépend donc ni du numéro atomique  $Z$  ni de l'angle de diffraction. Elle est constante en fonction de  $2\theta$ . Ainsi les neutrons vont permettre un meilleur contraste et une meilleure statistique à grands angles que les rayons X. De plus les neutrons sont sensibles aux isotopes. Dans le Tableau 1 sont présentés les numéros atomiques et les longueurs de Fermi moyennées sur les isotopes naturels des éléments présents dans les composés abordés dans ce manuscrit. La diffraction des neutrons est donc complémentaire à la diffraction des rayons X.

Atome	Z	$b$ ( $10^{-12}$ cm)
Bi	83	0.8533
Ca	20	0.490
Mn	25	-0.373
O	8	0.580

Tableau 1 : Longueurs de diffusion des neutrons des différents éléments de ce travail.

La diffusion magnétique des neutrons est due à l'interaction entre le spin du neutron et les moments portés par les électrons de la couche de valence des atomes de la structure. Seule la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion ( $\vec{Q} = \vec{K} - \vec{K}_0$  avec  $\vec{K}_0$  le vecteur d'onde du faisceau incident et  $\vec{K}$  le vecteur d'onde du faisceau diffracté) du moment porté par l'atome va contribuer à la diffusion magnétique.

$$\vec{A}_Q = p \sum_j \left( f_j(Q) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{lj}) \sum_k \vec{S}_{kj} \exp(-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_l) \right) \quad \vec{m}_{jl} = \sum_k \vec{S}_{kj} \exp(-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_l)$$

$f_j$  est le facteur de forme magnétique,  $\vec{Q} = \vec{K} - \vec{K}_0$  le vecteur de diffusion considéré,  $\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{r}_j$  la position de l'atome  $j$ ,  $\vec{R}_l$  le vecteur de translation de réseau et dans la maille  $l$ ,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation magnétique,  $\vec{R}_l$  un vecteur de translation de réseau,  $\vec{r}_j$  la position de l'atome  $j$  dans la maille nucléaire,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation magnétique,  $\vec{S}_{kj}$  le coefficient de Fourier déterminant l'orientation du moment  $\vec{m}_{jl}$  porté par l'atome  $j$ .

L'intensité diffusée par la structure magnétique va donc être fonction des facteurs de forme  $f_j$  des atomes magnétiques, de la position  $\vec{r}_j$  des atomes magnétiques dans la maille nucléaire, du ou des vecteurs de propagation magnétique  $\vec{k}$ , de l'orientation et de l'intensité

des moments  $\vec{m}_j$  portés par les atomes magnétiques de la structure. Le facteur de forme magnétique  $f_j$  est très dépendant de l'angle de diffraction. Il va très vite décroître vers les grands angles. L'information concernant la structure magnétique sera donc contenue dans les intensités diffractées aux petits angles.

Deux diffractomètres des neutrons du laboratoire Léon Brillouin (CEA/Saclay) ont été utilisés pour enregistrer les diffractogrammes des rayons X présentés dans ce manuscrit : diffractomètre poudres haute résolution, source thermique 3T2 et le diffractomètre deux axes PYRRHIAS, source froide G4.1 [2].

### **3T2**

Le diffractomètre 3T2 est un diffractomètre deux axes de géométrie  $\theta-2\theta$  avec un montage en transmission Debye-Scherrer. Il travaille avec des neutrons thermiques issus de la fission nucléaire ayant lieu dans le réacteur Orphée : la longueur d'onde utilisée pour les enregistrements est  $\lambda=1.225\text{\AA}$ . Cette longueur d'onde permet la résolution de structures de mailles inférieures à  $1000\text{\AA}^3$ . La largeur à mi-hauteur la plus faible et la meilleure résolution de cet appareil sont observées sur un large domaine angulaire centré à grand angle. Cet appareil permet donc la détermination des structures sur poudre avec une bonne précision sur les positions atomiques et sur les agitations thermiques. Il est équipé d'un cryo-four, permettant d'atteindre des températures comprises entre 1,5K et 550K, et d'une banque de 20 détecteurs à  $^3\text{He}$  espacés de  $3^\circ$  qui se déplace avec un pas minimum de  $0.02^\circ$  en  $2\theta$  et qui couvre un domaine angulaire de  $57^\circ$ . L'angle maximum accessible en  $2\theta$  est de  $125^\circ$ . L'optique de ce diffractomètre comprend un collimateur avant (Ge 335) et un colimateur d'ouverture  $\alpha_1=10'$ , et un collimateur arrière situé avant l'échantillon avec une ouverture angulaire  $\alpha_2$  choisie à  $10'$  pour bénéficier de la meilleure résolution du diffractomètre. Les diffractogrammes ont été enregistrés (temps typique d'acquisition = 20h) avec un pas de  $0,02^\circ$  sur un domaine angulaire compris entre  $6^\circ$  et  $125,7^\circ$  en  $2\theta$ .

### **G4.1**

Le diffractomètre G4.1 est un diffractomètre deux axes de géométrie  $\theta-2\theta$  avec un montage en transmission Debye-Scherrer. Il travaille avec des neutrons froids (de basse énergie) véhiculés jusqu'au diffractomètre à l'aide de guides à neutrons: la longueur d'onde utilisée pour les enregistrements est  $\lambda=2,425\text{\AA}$ . La largeur à mi-hauteur la plus faible et la meilleure résolution de cet appareil sont observées à bas angles. Ce diffractomètre est équipé d'un multi-détecteur PSD de 800 cellules couvrant un domaine angulaire de  $80^\circ$ . Sa résolution

instrumentale est maximale aux petits angles ( $2\theta < 60^\circ$ ) et sa longueur d'onde est grande, ce qui rend cet appareil particulièrement adapté pour les études de transitions de phases et de détermination des structures magnétiques. Par ailleurs, la rapidité d'acquisition du multi détecteur permet de suivre la cinétique de réaction ou de transition de phases. Le temps minimum d'acquisition est de l'ordre de la minute. Les structures magnétiques présentées dans ce manuscrit ainsi que les études des transitions structurales et magnétiques ont été réalisées sur ce diffractomètre.

### 1.1.3.3 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les études de diffraction X sur monocristal ont toutes été réalisées par diffraction des rayons X avec un diffractomètre quatre cercles Kappa CCD Brucker Nonius équipé d'un monochromateur graphite et d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. La radiation  $K_\alpha$  du molybdène ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0.70926\text{\AA}$  et  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0.71354\text{\AA}$ ) est utilisée. La diffraction sur monocristal présente l'avantage, par rapport à la diffraction sur poudre, d'offrir une résolution spatiale : les réflexions ne sont plus projetées sur un axe, il y a donc beaucoup moins de phénomène de superposition des réflexions. La méthode ne consiste plus à modéliser les réflexions et leur profil mais à extraire une intensité intégrée.

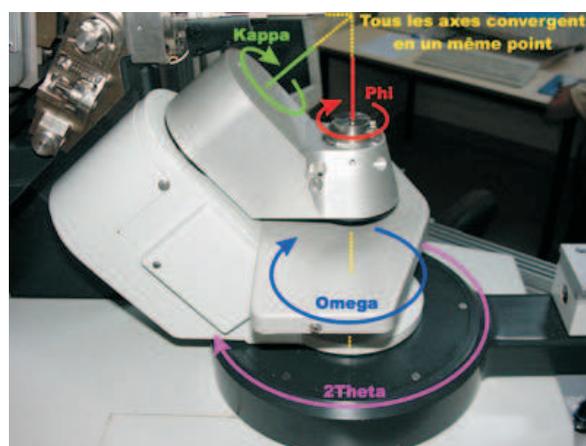


Figure 4: Photos du diffractomètre quatre cercles Kappa CCD Brucker Nonius avec une représentation des angles de rotation sur les quatres cercles du goniomètre ( $2\theta$ ,  $\Omega$ ,  $\varphi$ ,  $K$ ).

L'affinement de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme Jana2000 [3]. Le modèle initial introduit est établi par analogie avec la structure perovskite idéale.

### 1.1.4 La microscopie électronique en transmission

Conjointement aux études de la structure des manganites par diffraction des rayons X et des neutrons, une étude microstructurale de nos échantillons a été menée par microscopie électronique en transmission. Cette méthode permet de travailler à l'échelle du nanomètre et

donc de caractériser l'ordre à l'échelle de quelques centaines d'atomes. Les études « statistiques » menées sur de nombreux cristaux provenant d'un même échantillon permettent de caractériser son homogénéité structurale et de composition.

Les interactions électrons matière sont multiples et génèrent de nombreux signaux (Fig. 5). Cette technique permet par l'utilisation couplée de ces trois fonctions (diffraction électronique, imagerie haute résolution et analyse EDS) l'accès à la microstructure et à la composition des matériaux. Elle rend possible l'observation de phénomènes structuraux complexes et de défauts plus ou moins étendus. Elle permet de détecter la présence de phases secondaires, de zones mal cristallisées ou amorphes et de déceler la présence de phénomènes de diffraction plus fins (traînée de diffusion, taches satellites de faible intensité, domaines, etc...). La microscopie électronique en transmission présente donc une complémentarité essentielle avec la diffraction des rayons X et des neutrons.

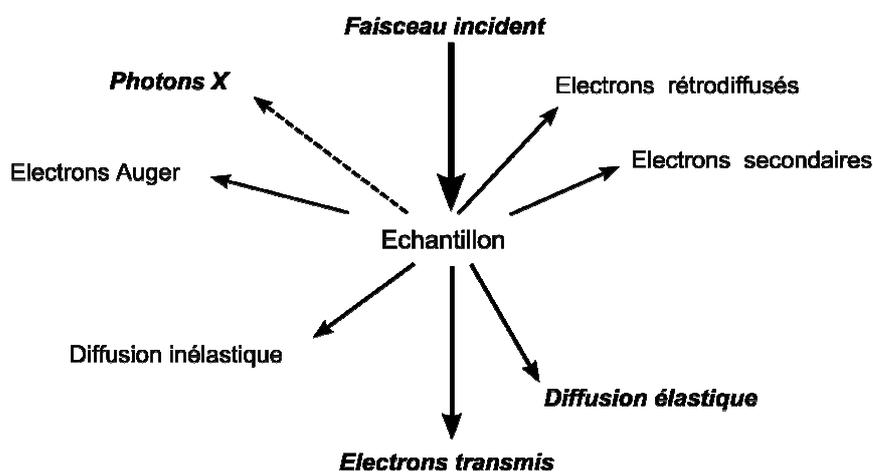


Fig. 5: rayonnements générés par l'interaction électrons matière.

#### 1.1.4.1 Conditions expérimentales

Les échantillons étudiés sont broyés dans une solution de *n*-butanol. Une goutte de solution contenant des microcristaux en suspension est déposée sur une grille en cuivre ou en nickel recouverte d'une membrane en carbone poreuse. Cette grille est ensuite placée sur la platine goniométrique du porte-objet.

Trois microscopes électroniques en transmission ont été utilisés au cours de cette thèse. Les électrons sont émis par un cristal de  $\text{LaB}_6$  avec une tension d'accélération de 200kV : JEOL 200CX, JEOL 2010 et TOPCON 002B. Tous sont équipés d'analyseur EDX.

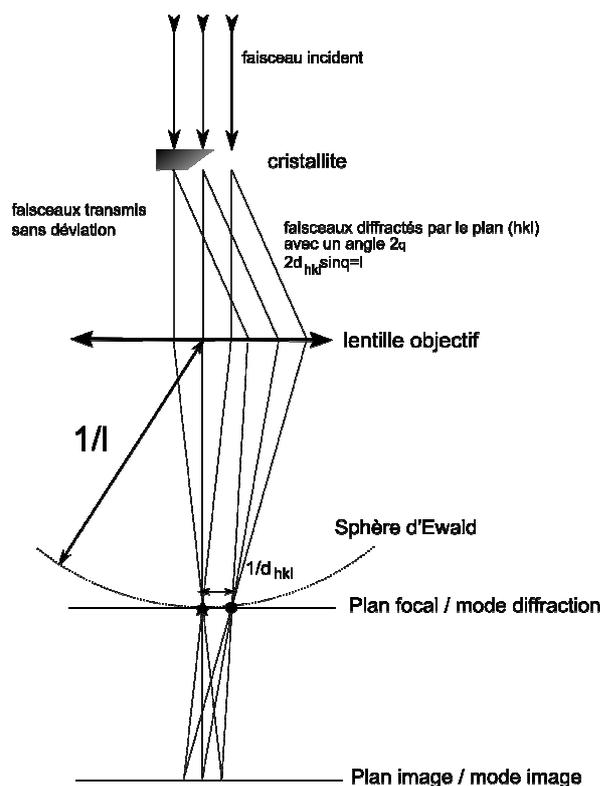


Fig. 6: Parcours des électrons diffractés dans un microscope électronique en transmission.

#### 1.1.4.2 Mode diffraction

Dans le plan focal de la lentille objectif, les électrons diffractés selon un même angle sont focalisés en un même point. La longueur d'onde très faible des électrons ( $0,027\text{\AA}$  pour  $V = 200\text{kV}$ ) implique un rayon très grand de la sphère d'Ewald ( $3,7 \cdot 10^{11} \text{m}^{-1}$ ). La sphère d'Ewald est associée à son plan tangent et tous les faisceaux diffractés vont diffracter simultanément. On observera dans le plan focal, en première approximation, une coupe non déformée du réseau réciproque : le diagramme de diffraction électronique.

La reconstitution du réseau réciproque peut être réalisée par la technique de micro-diffraction ou par rotation autour d'un axe cristallographique en enregistrant chaque plan de diffraction avec les angles correspondants sur le goniomètre. Dans le cadre de la théorie cinématique, l'étude de ces diagrammes de diffraction permet d'évaluer les paramètres de la maille cristalline, de déterminer les conditions de réflexion et par conséquent les groupes d'espace compatibles avec celles-ci. Toutefois l'analyse des clichés de diffraction nécessite de tenir compte des phénomènes dynamiques tels que l'interaction entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés, la diffusion inélastique ou la double diffraction qui peut « rallumer » des réflexions interdites par symétrie.

#### 1.1.4.3 Mode image

Les différentes techniques d'imagerie dépendent essentiellement de la sélection des faisceaux au niveau du plan focal à l'aide des diaphragmes de contraste. En contraste de

diffraction, deux techniques ont été utilisées. En sélectionnant uniquement le faisceau transmis on travaille en champ clair (*Bright Field*). En sélectionnant un faisceau diffracté on travaille en champ sombre (*Dark Field*). Par exemple, en sélectionnant un faisceau diffracté caractéristique d'un domaine maclé, toutes les zones du cristal des variantes correspondantes apparaissent en clair sur l'image. Il est alors très facile de déterminer la taille des domaines. Pour observer une périodicité dans le plan image un nombre minimum de deux faisceaux est nécessaire (*two beams*). En mode haute résolution un nombre important de faisceaux est sélectionné, choisi pour conserver le maximum d'informations tout en éliminant un trop grand nombre qui générerait du bruit de fond.

L'image observée lorsqu'on sélectionne un grand nombre de faisceaux (contraste de phase) correspond à la projection sur un plan du potentiel électronique multiplié par une fonction de transfert de contraste. Cette fonction de transfert traduit la contribution de l'optique du microscope au contraste observé. Pour caractériser un échantillon, une série de photos est prise pour plusieurs valeurs de défocalisation. L'étude des contrastes de phases d'une série focale est reliée par simulation des images à la structure du cristal.

L'analyse du contraste d'une image peut se faire par rapport à des images simulées à la fois à partir d'un modèle structural préétabli et en tenant compte des conditions expérimentales. Les simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du programme Mac Tempas [4], basé sur la méthode de simulation de multicouches (multislice). Un modèle est validé s'il permet de simuler la série focale.

#### 1.1.4.4 Analyse EDS

Un analyseur EDS (Energy Dispersive Scattering) complète l'équipement de chacun des microscopes électroniques en transmission. Les atomes excités lors de l'interaction électron - matière vont émettre des photons X dont le spectre en énergie est caractéristique de chaque élément chimique. L'analyse du spectre émis par l'échantillon étudié permet, par détermination de la somme des intensités relatives des raies des éléments présents, de retrouver la composition chimique de la zone étudiée. Cette technique est sensible pour des atomes dont le numéro atomique est supérieur à 11. En prenant soin de ne pas saturer le détecteur et moyennant une étude statistique convenable sur quelques dizaines de cristaux, cette technique permet d'accéder aux proportions relatives des éléments présents dans l'échantillon étudié avec une précision de quelques pourcents. Selon la nature de l'information que l'on veut obtenir, ces analyses sont faites avec différentes tailles de sonde.

## 1.1.5 Propriétés macroscopiques

### 1.1.5.1 Mesures de l'aimantation en régime continu (SQUID DC, Balance de Faraday)

Pour caractériser un composé magnétique, la mesure de son aimantation en régime continu (par application d'un champ magnétique constant) en fonction du champ magnétique appliqué, à basse température (1,5-10K), permet d'avoir une première idée de sa nature. Les mesures de l'aimantation en régime continu déterminent la valeur à l'équilibre de l'aimantation de l'échantillon à une température donnée. La réponse de l'échantillon, c'est-à-dire son aimantation ( $M$ ) est évaluée par mesure d'une force (balance de Faraday), d'un couple ou de l'induction dans un circuit électrique (SQUID, PPMS...). La procédure classique *field cooled* (fc) est une mesure de  $M$  en refroidissant sous champ nul, *zero field cooled* (zfc) en réchauffant après application du champ à basse  $T$ .

#### SQUID DC

Les mesures d'aimantation en régime continu dans le domaine de température  $2K \leq T \leq 400K$  ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de type Quantum Design avec une précision dans la mesure de l'aimantation pouvant atteindre  $10^{-8}$  e.m.u. (*electromagnetic units*) à bas champ. L'aimantation est mesurée par déplacement de l'échantillon magnétique dans un gradiomètre supraconducteur. Le signal extrait est amplifié par un SQUID (boucle supraconductrice contenant deux jonctions Josephson) qui converti le flux magnétique en tension. Ce type de montage permet la détection de très faibles moments magnétiques ( $\mu_0 M = 10^{-15}T$  même sous un  $B = 2T$ ). Le champ appliqué à l'échantillon pour induire une aimantation peut être choisi entre  $\pm 5T$ , le plus faible champ applicable correspond à  $\pm 10^{-3}T$ .

#### Balance de Faraday

Les mesures d'aimantation en régime continu entre 400K et 800K ont été réalisées à l'aide d'une microbalance SETARAM MTB  $10^{-8}$  en utilisant la méthode de Faraday. L'électroaimant délivre un champ magnétique constant de 0,3T. L'échantillon est suspendu à une microbalance au milieu d'une pièce polaire qui induit un gradient de champ. Suivant la valeur de l'aimantation de l'échantillon, sa position d'équilibre dans la pièce polaire sera plus ou moins haute. La force appliquée par l'échantillon en fonction de sa position d'équilibre est répercutée sur le bras de la balance. La différence de masse mesurée par la balance permet de remonter à la valeur de l'aimantation.

Ce type de montage est de  $10^3$  à  $10^4$  fois moins sensible qu'un montage SQUID. Mais il permet, au laboratoire, de mesurer l'aimantation à haute température.

L'analyse des courbes d'aimantation en régime continu en fonction du champ magnétique appliqué et de la température permet d'avoir une bonne idée du comportement du composé étudié. Elles permettent d'envisager d'éventuelles mesures magnétiques complémentaires :

- des mesures de l'aimantation en fonction de la température sous fort champ pour mesurer l'aimantation à saturation
- sous un champ de 1,45T pour pouvoir comparer avec les conditions qui règnent dans la colonne d'un microscope électronique en transmission
- des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique autour des températures de transition magnétique pour étudier la susceptibilité non linéaire
- ou encore des mesures d'aimantation en régime dynamique.

#### 1.1.5.2 Mesures d'aimantation en régime dynamique (SQUID AC)

Cette technique offre deux intérêts principaux :

- 1) elle rend possible des mesures à champs quasiment nul ( $h_0=1\text{Gauss}$ ) : les propriétés magnétiques de phases très sensibles au champ peuvent être caractérisées ; la comparaison avec des techniques comme la diffraction des neutrons sous champs nul est possible.
- 2) Elle donne accès aux informations temporelles, aux temps caractéristiques des systèmes étudiés.

Les mesures de l'aimantation en régime dynamique ont été réalisées pour certains des composés présentés dans ce manuscrit. L'application d'un champ magnétique  $h_0$  (typiquement de  $h_0=1\text{Gauss}$ ) à une fréquence  $f$  ( $h = h_0 \exp(i\omega t)$  avec  $\omega$  la pulsation,  $f$  la fréquence  $\omega = 2\pi f$ ) permet de mesurer le déphasage du signal magnétique à la sortie de l'échantillon et son amplitude. Les données obtenues sont les valeurs complexes de l'aimantation,  $m'$  et  $m''$  et la phase  $\alpha$  (Fig. 7). La susceptibilité réelle correspond à la pente  $\frac{\partial M}{\partial h}$  c'est-à-dire à  $m'$  quand la fréquence tend vers zéro.

$m = M \exp(i\alpha) = M [\cos(\alpha) + i \sin(\alpha)]$  avec  $\alpha$  la phase. La phase considérée comme nulle est la phase du signal stimulateur. Le déphasage provoqué par la dissipation dans l'échantillon correspond à  $\alpha$ .  $m' = M \cos(\alpha)$  est la partie réelle de l'aimantation. Elle correspond à l'aimantation classique  $M$ , à la dissipation près.  $m'' = M \sin(\alpha)$  est la partie imaginaire de l'aimantation et correspond à la dissipation par l'échantillon.

$$\frac{m''}{m'} = \tan(\alpha) \quad \alpha = \arctan\left(\frac{m''}{m'}\right)$$

On retrouve l'aimantation mesurée en régime continu en calculant :  $M = \frac{m'}{\cos(\alpha)}$ .

La dissipation est due à la dynamique du système étudié. Dans une phase ferromagnétique ou antiferromagnétique la dissipation est due à la dynamique de domaine. Dans un verre de spin la dissipation est liée au caractère hors équilibre de cet état.

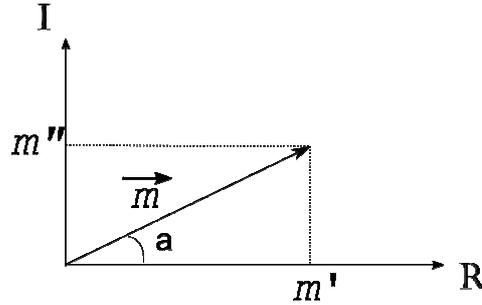


Fig. 7: représentation dans l'espace complexe de l'aimantation complexe mesurée en régime dynamique

## 2 Outils d'études

### 2.1 méthode Rietveld d'affinement de profils

La méthode employée pour affiner un modèle structural modélisant le mieux possible les données expérimentales est la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à minimiser la somme des carrés des différences entre les données calculées à partir d'un modèle et les données expérimentales. Le modèle est défini dans une maille élémentaire de symétrie donnée par des paramètres de positions atomiques et d'agitations thermiques.

La méthode Rietveld [5-6] utilise la méthode des moindres carrés[7-8]. Cette méthode a été développée pour affiner les données de diffraction sur poudre en tenant compte du profil des réflexions. Le profil de réflexions est déterminé à la fois par l'instrument et l'échantillon. Elle est modélisée par une fonction  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,hkl})$  tenant compte de ces 2 contributions.

Les données observées sont les intensités de profil  $y_{i,o}$  correspondant au  $i^{\text{ème}}$  pas en  $2\theta$ . Les intensités calculées  $y_{i,c}$  vont être la sommes des contributions des phases  $\phi$  présentes dans l'échantillon. Pour le  $i^{\text{ème}}$  pas, plusieurs réflexions  $(h,k,l)$  peuvent contribuer à l'intensité. L'expression de l'intensité de profil calculée sera la suivante :

$$y_{i,c} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{(h,k,l)} I_{\phi,(h,k,l)} \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,(h,k,l)}) + b_i$$

Avec  $y_{i,c}$  l'intensité de profil calculée,  $b_i$  le bruit de fond,  $S_\varphi$  le facteur d'échelle pour la phase  $\varphi$ ,  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\varphi,(h,k,l)})$  la fonction de profil modélisant la forme de la réflexion  $(h,k,l)$  de la phase  $\varphi$  au  $i^{\text{ème}}$  pas en  $2\theta$ .

$I_{\varphi,(h,k,l)} = L_{\varphi,(h,k,l)} A_{\varphi,(h,k,l)} P_{\varphi,(h,k,l)} C_{\varphi,(h,k,l)} \|F_{\varphi,(h,k,l)}\|^2$  est l'intensité diffractée calculée pour la réflexion  $(h,k,l)$  de la phase cristalline  $\varphi$ . L'intensité de la réflexion  $(h,k,l)$  de la phase  $\varphi$  est proportionnelle au carré du facteur de structure lui-même fonction de la nature du rayonnement et du modèle structural (groupe d'espace, positions atomiques, agitations thermiques...). Pour la modéliser il faut également tenir compte: des facteurs de Lorentz, de la polarisation et de la multiplicité de la réflexion  $(h,k,l)$  pour la phase  $\varphi$ , des corrections d'absorption contenues dans le facteur A, des corrections dues à une éventuelle orientation préférentielle et de correction spéciales telles des corrections d'efficacité, de non linéarité, d'extinctions particulières, d'absorption particulières contenues dans le facteur C.

Le choix de la fonction de profil  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\varphi,(h,k,l)})$  est important pour assurer un bon affinement du modèle structural. Cette fonction modélise la contribution du diffractomètre et de l'échantillon au profil de réflexion. Pour extraire du profil de réflexion uniquement la contribution de l'échantillon, la contribution de l'appareillage est introduite dans le fichier d'entrée du logiciel d'affinement sous forme d'une fonction de résolution. La fonction de résolution du diffractomètre utilisé est composée des paramètres de la fonction de profil  $\Omega$  déterminée après affinement d'un échantillon calibré (en général une poudre de  $\text{LaB}_6$  ou une poudre de  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ).

Dans le cas de diffractomètre de moyenne résolution, une fonction gaussienne suffit à la modélisation du profil des réflexions. En effet, la contribution de l'échantillon au profil de réflexion est alors négligeable et le profil va dépendre principalement des angles d'ouverture  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  des collimateurs du diffractomètre. Dans ce cas la résolution du diffractomètre peut être calculée par la théorie basée sur des calculs d'optique géométrique développée par G. Caglioti *et al* [9]. La largeur à mi-hauteur de la réflexion peut alors être exprimée en fonction des facteurs de Caglioti :  $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ . Les paramètres  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont affinés pour modéliser le profil des réflexions.

Dans le cas de diffractomètre plus résolutif, la contribution de l'échantillon au profil n'est plus négligeable. On dispose alors d'une série de fonctions de profil pour modéliser le profil de réflexion.

Pour les affinements présentés dans ce manuscrit nous avons choisi une fonction pseudo-Voigt [10].

La fonction Pseudo-Voigt est une approximation de la fonction de Voigt défini comme une convolution d'une gaussienne et d'une Lorentzienne :

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_{(h,k,l)}) = \eta L_{i,(h,k,l)} + (1-\eta)G_{i,(h,k,l)}$ , avec  $\eta$  le paramètre définissant la proportion de contribution des fonctions gaussienne et lorentzienne au profil.

La fonction pseudo-Voigt peut être écrite comme une fonction de  $\eta$  et  $H$  ( $H=FWHM$  largeur à mi-hauteur de la réflexion).

L'expression de la fonction Pseudo-Voigt que nous avons utilisée dans le programme Fullprof permet plus facilement de relier les paramètres affinés  $U, V, W, X, Y, I_G$  et  $S_Z$  à des paramètres physiques. Si une fonction de résolution a été introduite pour inclure la contribution du diffractomètre à la fonction de profil, les valeurs de  $U$  et  $X$  vont traduire la contribution isotrope des effets sur le profil des réflexions des contraintes dans les cristallites,  $Y$  et  $I_G$  vont traduire les effets isotropes de la taille des cristallites, et la fonction  $f(S_Z)$  va traduire les effets anisotropes sur la fonction de profil des tailles des cristallites. Cette expression de la fonction Pseudo-Voigt tient compte de l'évolution différente des largeurs à mi-hauteur des fonctions gaussienne et Lorentzienne en fonction de l'angle  $2\theta$  mise en évidence par Cox *et al* [11] :

$$H_G = \sqrt{(U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}} \quad H_L = X \tan \theta + \frac{Y + f(S_Z)}{\cos \theta}$$

$U, V, W$  sont les facteurs de Caglioti modifiés.

La valeur  $Y$  va traduire la taille caractéristique d'un cristallite de la phase considérée (pour le diffractomètre G4.1, la longueur de corrélation  $D$  d'un domaine magnétique est donné par  $D = 89/Y$  en Å).

Un poids  $w_i$  est attribué à chaque intensité de profil  $y_{i,o}$  en fonction de son incertitude (*i.e.* de sa variance) expérimentale  $\sigma_i$  :  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ . Lors de la procédure d'affinements par la

méthode des moindres carrés, la valeur minimisée est la somme pondérée des carrés des erreurs entre les intensités de profils observées et calculées :  $\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2$

Le calcul par la méthode des moindres carrés permet de calculer la meilleure estimation des paramètres affinés. Mais la qualité de la solution dépend du modèle de départ. Si celui-ci est trop éloigné de la solution la « meilleure estimation des paramètres » calculée va correspondre à « un faux minimum » ou « minimum local ». Pour juger de la qualité de l'affinement, plusieurs facteurs d'accord (*i.e.* facteurs de reliabilité) vont permettre d'accéder à différentes informations complémentaires :

Les deux premiers facteurs d'accord sont les facteurs de structure  $R_F$  et de Bragg  $R_{Bragg}$ . Le calcul de ces deux facteurs est basé sur les intensités des réflexions (h,k,l) déduite du modèle affiné. Dans ce cas les intensité « observées » sont en réalité calculées par la fonction de Rietveld à partir du modèle affiné :

$$I_{"obs", (h,k,l)} = I_{calc, (h,k,l)} \sum_i \left[ \frac{(y_{i,o} - b_i) \Omega(2\theta_i - 2\theta_{(h,k,l)})}{(y_{i,c} - b_i)} \right].$$

Ces facteurs permettent d'évaluer la

qualité du modèle affiné sans tenir compte des erreurs extérieures aux réflexions de Bragg de la phase modélisée comme les réflexions d'une phase secondaire, des réflexions satellites... Ces deux facteurs apportent seulement une information sur l'adéquation du modèle avec les réflexions qu'il modélise. Mais si une série de réflexions n'est pas prise en compte par le modèle elle n'affectera pas ces deux facteurs. Ces facteurs seront affectés par la qualité de la modélisation du bruit de fond, du profil des réflexions et de la structure de la phase considérée.

$$R_F = \frac{\sum_{(h,k,l)} \left\| F_{"obs", (h,k,l)} - F_{calc, (h,k,l)} \right\|}{\sum_{(h,k,l)} F_{"obs", (h,k,l)}} \quad \text{et} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum_{(h,k,l)} \left| I_{"obs", (h,k,l)} - I_{calc, (h,k,l)} \right|}{\sum_{(h,k,l)} \left| I_{"obs", (h,k,l)} \right|}$$

Ces deux facteurs sont ceux qui se rapprochent le plus du facteur d'accord d'un affinement par diffraction sur monocristal. Le modèle structural d'une phase est communément admis comme correct quand la valeur du facteur de Bragg associé au modèle de cette phase est inférieure à 10%.

Pour suppléer aux défauts de  $R_F$  et  $R_{Bragg}$ , les facteurs de profil ont été définis. Le facteur d'accord ayant d'un point de vue mathématique le plus de sens est le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$ . Les facteurs de profil et de profil pondéré ont l'avantage de traduire l'accord entre les intensités de profils réellement observées et les intensités de profils calculées à partir du modèle. Ces facteurs seront donc affectés par la présence de phases non prises en compte par le modèle et par la qualité du modèle. Ils permettront d'identifier la présence de phases secondaires. Toutefois, ces deux facteurs présentent l'inconvénient d'être très sensibles à des facteurs indépendants de la qualité du modèle structural comme le bruit de fond en dehors des réflexions et à la présence de phases secondaires.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum |y_{i,o} - y_{i,c}|}{\sum y_{i,o}} \text{ en } \% \quad \text{et} \quad R_{wp} = 100 \times \left( \frac{\sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sum w_i y_{i,o}^2} \right)^{1/2} \text{ en } \%$$

Le facteur d'accord ayant d'un point de vue mathématique le plus de sens est le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$ . Le facteur de préention  $R_{exp}$  permet de juger de la pertinence

du nombre  $P$  de paramètres affinés en fonction du nombre  $N$  de points pris en compte dans le diffractogramme (nombre de pas moins les points exclus)

- le facteur attendu (R-expected) :

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_{i,o}^2} \right]^{1/2} \text{ en \%} \quad \text{et} \quad \chi^2_v = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = \frac{\chi^2}{N - P}$$

Une valeur de  $\chi^2$  inférieure à 1 indique que, probablement, le nombre de paramètres affinés est trop grand pour la quantité d'informations contenues. Elle peut également indiquer que le bruit de fond est très mal modélisé. Il convient toutefois de tenir compte des autres facteurs d'accord et de juger de façon scientifique les valeurs du facteur de profil pondéré et du facteur attendu.

Il est toujours important de juger de la qualité de l'affinement de façon graphique en analysant la courbe différence entre les intensités de profils calculées et observées ( $y_{i,o} - y_{i,c}$ ). Cette analyse graphique permet, en s'appuyant sur les valeurs des facteurs d'accord, d'analyser rapidement l'origine d'un désaccord entre le modèle et le diffractogramme.

La première étape de l'affinement consiste à tester les différents groupes d'espace possibles, affiner les paramètres de maille et analyser le profil des réflexions par la méthode de Profile Matching (LeBail method). Une fois le meilleur groupe d'espace défini un premier modèle structural est bâti par analogie avec la structure de composés de formulation proche présentant le même groupe d'espace ou une symétrie proche, ou bien à l'aide d'images haute résolution prises par microscopie électronique en transmission, par identification de motifs structuraux.

Un premier modèle structural est introduit. Les paramètres des profils de réflexion liés à l'instrument (fonction de résolution instrumentale) et le décalage du zéro sont introduits. Ensuite la séquence suivante permet d'affiner la structure en partant des paramètres qui affectent le plus la différence des moindres carrés, vers ceux qui améliorent faiblement les facteurs d'accord :

- Affinement du facteur d'échelle de chaque phase
- Facteur d'échelle + décalage du zéro + premier paramètre du polynôme modélisant le bruit de fond (la valeur de départ est l'intensité moyenne du bruit de fond) Si le bruit de fond du diffractogramme est complexe une extrapolation linéaire à partir d'une série de points du bruit de fond déterminée par l'opérateur est préféré.
- + affinement des positions atomiques. Pour des données enregistrées à haute température un facteur d'agitation thermique B identique pour tous les atomes est affiné.

- + affinement des paramètres de profils de réflexion
- + affinement des taux d'occupation
- + les facteurs d'agitation thermique isotropes B sont affinés individuellement
- + tous les paramètres du bruit de fond sont affinés<sup>2</sup>

Si l'affinement d'un paramètre diverge, il est fixé à une valeur raisonnable, d'autres paramètres sont affinés avant d'essayer à nouveau d'affiner le paramètre en question. Il est très important d'être conscient de la qualité des données à disposition. Si les données sont de qualité suffisante : par exemple si on dispose de beaucoup d'informations à grand angle (comme en diffraction des neutrons) l'affinement des agitations thermiques anisotropes de chaque site cristallographique est possible. Si on dispose de profils de réflexion très bien résolus comme en diffraction du rayonnement synchrotron il est possible d'introduire des modèles anisotropes de contrainte et d'effet de taille des cristallites...

Les affinements des structures nucléaires et magnétiques réalisés à partir de données de diffraction sur poudre ont été réalisés avec la suite de programmes FullProf\_suite [12]. L'analyse graphique des diffractogrammes sur poudre a été effectuée à l'aide du programme WinPLOTR [13].

## 2.2 Formalisme 4D.

Une structure est dite cristalline au sens classique du terme lorsqu'il est possible de décrire les positions des atomes de cette structure par répétition d'un motif composé d'un ou plusieurs atomes dans les trois directions de l'espace. Elle est définie par la maille cristalline, les positions des atomes dans cette maille et les vecteurs de translation  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  qui traduisent la périodicité tridimensionnelle caractérisant l'état cristallin.

Le formalisme des supers espaces a été proposé par De Wolf [14],[15] pour décrire les cristaux aperiodiques. Ces structures cristallines présentent une perte de la périodicité tridimensionnelle, propriété caractérisant l'état cristallin. Pourtant, tout comme les structures présentant une périodicité tridimensionnelle, les cristaux aperiodiques présentent un diagramme de diffraction discret qui traduit un ordre à longue distance. L'état cristallin doit donc être redéfini comme un état d'ordre à longue distance, le formalisme des supers espaces permettant la description de cet état cristallin et permet de retrouver une périodicité dans un espace de dimension supérieur à 3.

Le diagramme de diffraction d'une phase modulée présente deux jeux de réflexions. Le premier est constitué de réflexions intenses appelées *réflexions principales* ou

---

<sup>2</sup> Dans le fichier d'entrée \*.pcr du programme FullProf, si le paramètre PpL est fixé à 2 le programme génère le bruit de fond calculé dans un fichier \*.bac qui peut être visualisé avec le programme WinPLOTR.

*fondamentales* qui peuvent s'indexer à partir de l'expression classique du vecteur de diffusion. Ces réflexions caractérisent la structure de base. Le second est constitué de réflexions généralement d'intensité plus faible nommées *satellites* : elles caractérisent la perturbation appliquée à la structure de base.

Ainsi, pour décrire l'ensemble des réflexions principales et satellites dans le réseau réciproque, on utilise la formule suivante :  $\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$ , où  $m$  est l'ordre des réflexions satellites et  $\vec{q}^*$  le vecteur dit de *modulation* relatif à la période de la perturbation ou *modulation*. Il permet d'indexer toutes les réflexions satellites.  $\vec{q}^*$  a pour expression :

$$\vec{q}^* = q_1\vec{a}^* + q_2\vec{b}^* + q_3\vec{c}^*.$$

En fonction de la nature de la perturbation affectant la structure de base, on peut distinguer trois types de modulation : la modulation displacive (variation des positions atomiques), la modulation d'occupation (variation de la probabilité d'occupation des sites) et la modulation d'agitation thermique (cette dernière étant plutôt une conséquence d'une variation d'environnement liée à la présence d'une modulation displacive par exemple).

Par ailleurs, on peut classer les phases modulées en fonction du rapport entre la périodicité de la modulation et celle de la structure de base. On appellera ainsi incommensurables les phases pour lesquelles le rapport entre les deux périodicités est irrationnel. Lorsque ce rapport est rationnel, les phases sont qualifiées de commensurables. Ces structures, appelées généralement *surstructures*, peuvent être considérées comme des phases cristallines classiques.

La Fig. 8 nous permet d'illustrer deux des notions discutées plus haut. La Fig. 8a présente le diagramme de diffraction d'une structure classique. La Fig. 8b nous montre le diagramme de diffraction d'une phase modulée : les réflexions fondamentales intenses et les satellites de plus faible intensité peuvent être distinguées.

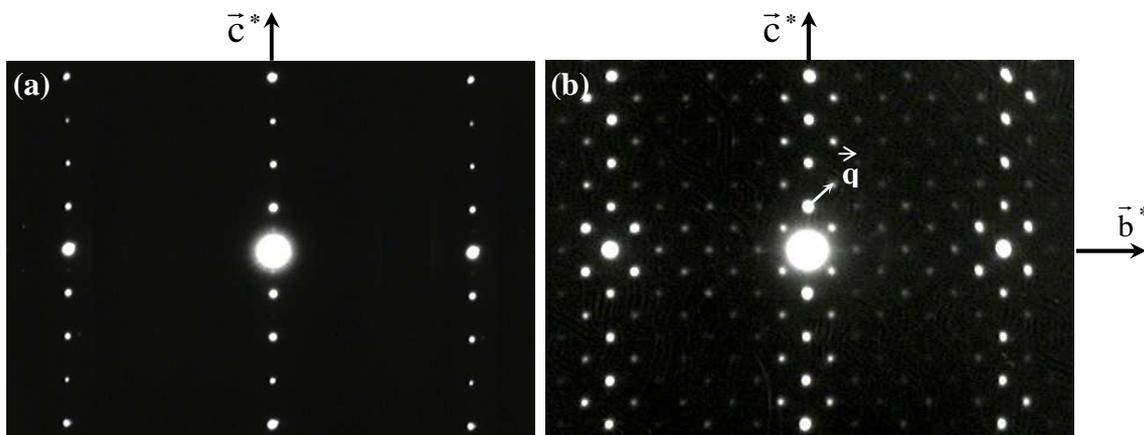


Fig. 8: Diagrammes de diffraction électronique d'une structure classique (a) et d'une structure modulée (b).

### 2.2.1 Formalisme de super espace

Les outils classiquement utilisés afin de résoudre la structure cristalline reposent sur la notion de périodicité tridimensionnelle. Ils ne peuvent donc plus s'appliquer au traitement des phases modulées. Il a alors été nécessaire de développer de nouveaux moyens.

Il fallait tout d'abord retrouver une périodicité. De Wolff eut l'idée de considérer l'espace réciproque comme la projection d'un *super espace* réciproque à 4 dimensions sur l'espace  $R^{3*}$  classique. La Fig. 9 nous permet d'expliciter cette idée. Afin de simplifier les schémas, l'espace réciproque  $R^{3*}$  est représenté sous la forme d'un axe horizontal. Chaque réflexion de  $R^{3*}$  peut être indexée à l'aide d'une combinaison linéaire, à coefficients entiers des vecteurs  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ ,  $\vec{a}_3^*$  et  $\vec{q}^*$  avec  $\vec{q}^* = \alpha_1 \vec{a}_1^* + \alpha_2 \vec{a}_2^* + \alpha_3 \vec{a}_3^*$  (Fig. 9a).

Introduisons maintenant une direction  $\vec{e}_4^*$  orthogonale à  $R^{3*}$  et traçons des droites de direction  $\vec{e}_4^* - \vec{q}^*$  passant par les réflexions principales. Projets sur ces droites l'ensemble des réflexions, les principales sont alors confondues avec leur projection (Fig. 9b).

Le nouvel "espace" réciproque ainsi défini est parfaitement périodique. Il est possible de définir une base pour ce "super espace" réciproque à partir de quatre vecteurs :

$$\vec{b}_1^* = \vec{a}_1^*, \vec{b}_2^* = \vec{a}_2^*, \vec{b}_3^* = \vec{a}_3^* \text{ et } \vec{b}_4^* = \vec{q}^* + \vec{e}_4^*.$$

Partant de cette définition de super espace réciproque à 4 dimensions et des relations liant l'espace réciproque et l'espace direct  $\vec{b}_i^* \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$  avec  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$  et  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$ , on peut construire dans un super espace direct  $R^4$  un super cristal à 4 dimensions (Fig. 10) défini par :  $\vec{b}_i = \vec{a}_i - \alpha_i \vec{e}_4$  avec  $i = 1..3$  et  $\alpha_i$  les composantes de  $\vec{q}^*$  selon  $\vec{a}_i^*$  ;  $\vec{b}_4 = \vec{e}_4$ .

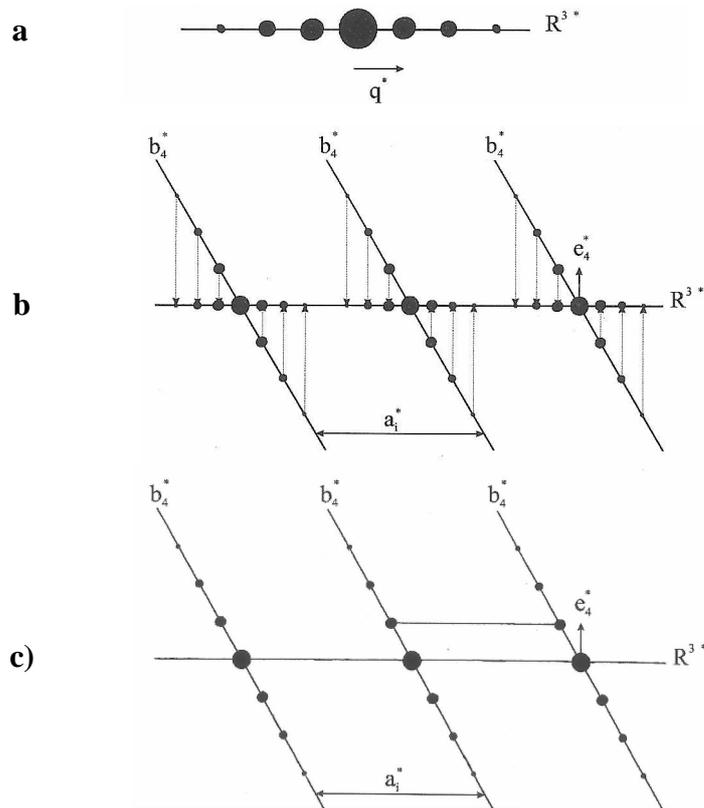


Fig. 9: construction du réseau réciproque à 4 dimensions.

Considérons une structure présentant une modulation displacive incommensurable. La position réelle  $\vec{r}$  d'un atome dans l'espace physique  $\mathbb{R}^3$  est, en raison de la période de la perturbation, différente dans chaque maille  $\{a_i\}$ . Plaçons nous dans le super espace  $\mathbb{R}^4$  (Fig. 10) et effectuons la translation  $n\vec{b}_i$  ( $i \in [1,2,3]$ ) pour ramener l'ensemble des positions atomiques réelles dans la maille  $\{b_i\}$  origine. On définit alors une corde atomique ondulée qui décrit l'atome dans le super espace. La position d'un atome dans le cristal peut être donnée à partir d'une position moyenne ( $\vec{r}_0$ ) et d'un déplacement  $\vec{u}$  par rapport à cette position :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}.$$



Prenons pour exemple une structure présentant une modulation suivant  $\vec{b}^*$ . Son mode de réseau de Bravais est  $P$  et sa classe de Laue est  $mmm$ . La classe de Bravais du cristal étudié est donc  $mmmP(0\beta 0)$ . Considérons les conditions d'existence des réflexions  $hklm$  : pas de condition,  $hk0m$  : pas de condition,  $h0l0$  :  $h+l=2n$ ,  $0klm$  :  $k+m=2n$ ,  $h000$  :  $h=2n$ ,  $0k0m$  :  $k+m=2n$ ,  $00l0$  :  $l=2n$ . La phase que nous considérons présente donc le groupe de super espace  $Pbnm(0\beta 0)_s00$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{pmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{s} \end{pmatrix}_x \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mathbf{n} \\ \bar{1} \end{pmatrix}_y \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mathbf{m} \\ 1 \end{pmatrix}_z \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \varepsilon = 1 \quad \tau = 1/2 & \varepsilon = -1 \quad \tau = 1/2 & \varepsilon = 1 \quad \tau = 0
 \end{array}$$

### 2.2.3 Expression du facteur de structure 4D

Le calcul des intensités d'une phase modulée nécessite le développement d'un calcul de facteur de structure tenant compte de la particularité de ces phases. Son expression est la suivante :

$$F(\vec{s}) = \int_0^1 d\bar{x}_4 \sum_j f_j e^{2i\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_j} = \sum_j f_j e^{2i\pi\vec{s}_0\cdot\vec{r}_{0,j}} \int_0^1 d\bar{x}_4 e^{2i\pi(\vec{s}\cdot\vec{u}_j(\bar{x}_4) + m\bar{x}_4)}$$

facteur de structure 3D classique
intégration de la corde atomique selon la 4<sup>ème</sup> dimension

Vecteur déplacement

Le facteur de structure calculé pour une phase modulée n'est qu'une généralisation de l'expression classique du facteur de structure 3D.

### 2.2.4 Du super cristal au cristal réel

La résolution d'une structure modulée à partir du formalisme des super espaces permet de déterminer les positions des atomes dans un super cristal. Afin d'obtenir la structure du cristal réel, il nous faut réaliser une intersection en un point  $t_0$  du super cristal par  $\mathbb{R}^3$  (voir Fig. 10). Dans la pratique, ayant fait ce choix d'origine  $t_0$ , on va relever les paramètres atomiques du cristal dans  $\mathbb{R}^3$  en recherchant des points définis sur les cordes atomiques par  $t = t_0 + \vec{q} \cdot \vec{R}_l$  avec  $\vec{R}_l = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ .

Pour une phase modulée incommensurable, l'ensemble des points de la corde atomique sera atteint pour  $n$  mailles considérées si  $n$  est suffisamment grand. Les différentes sections  $t_0$  possibles [16] sont donc équivalentes à un décalage d'origine près. La section  $t_0 = 0$  est généralement considérée. Le cas des phases modulées commensurables est plus délicat :  $q^*$  étant rationnel et  $t_0$  fixé, seuls certains points de la corde atomique ondulée seront atteints. Les autres n'auront pas de signification physique.

Le choix de l'origine  $t_0$  devient alors primordial car il conduira à des positions atomiques différentes et donc à une structure, une symétrie 3D différente. Une recherche et un test des différentes sections 3D possibles deviennent nécessaires. Ces sections 3D présentent des symétries différentes. Il sera nécessaire de les examiner une à une.

### 2.2.5 Cas des surstructures

Une surstructure peut être considérée comme une phase modulée commensurable. L'utilisation du formalisme de super espace n'est pas obligatoire mais présente toutefois certains avantages par rapport à un traitement classique :

- Il permet la comparaison directe entre les structures commensurables et incommensurables d'une même famille de composés dont le vecteur de modulation varie par exemple selon la composition ou la température.

- Il rend possible la construction d'un modèle progressif en commençant par un modèle moyen puis en l'améliorant par l'introduction de termes de Fourier d'ordre de plus en plus élevés pour décrire les déplacements atomiques. [17, 18, 19, 20, 21...]

- Le choix de l'origine de la section permet de tester différents modèles en parallèle pour une structure donnée.

## 2.3 Détermination de structures magnétiques

A haute température, dans le domaine paramagnétique, les moments magnétiques portés par les atomes magnétiques de la structure sont orientés aléatoirement. Seul l'ordre nucléaire, ordre lié aux positions atomiques, est observé. Aucun ordre à longue distance des moments magnétiques n'existe. Cependant, une tendance à l'ordre à courte distance des moments existe. On parle de fluctuations magnétiques. Celles-ci adoptent une symétrie compatible avec celle de la symétrie cristalline. En dessous de la température de transition magnétique, la portée des fluctuations magnétiques augmente et un ordre à longue distance des moments magnétiques est observé.

La structure magnétique d'un composé est définie par les positions atomiques des atomes magnétiques dans la maille nucléaire et par l'onde de propagation magnétique. Cette onde de propagation magnétique de vecteur de propagation  $\vec{k}$  traduit l'apparition d'un ordre magnétique.

$$\vec{k} = k_x \vec{a}^* + k_y \vec{b}^* + k_z \vec{c}^*$$

Tout comme le vecteur de modulation d'une structure nucléaire modulée traduit un ordre supplémentaire induit par une modulation de la composition d'un site ou la modulation des positions atomiques autour d'une position moyenne..., le vecteur de propagation

magnétique traduit l'ordre supplémentaire impliqué par l'orientation périodique relative des moments magnétiques de la structure. La description de l'ordre magnétique par un vecteur de propagation sera préférée à une description dans une super maille magnétique dont les dimensions peuvent être très grandes.

Le champ de vecteurs  $\vec{m}_{jl}$  qui décrit les orientations relatives des moments magnétiques portés par les atomes magnétiques décrits par le site cristallographique  $j$  dans une maille nucléaire  $l$  s'écrit suivant un développement de Fourier :

$$\vec{m}_{jl} = \sum_k \vec{S}_j^k \exp(-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_l)$$

Avec  $\vec{k}$  le ou les vecteurs d'onde de propagation magnétique et  $\vec{R}_l$  une combinaison linéaire des vecteurs de translation du réseau réciproque  $\vec{R}_l = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c}$  ( $l_1, l_2$  et  $l_3$  sont des nombres entiers ou fractionnaires).  $\vec{S}_j^k$  est un champ de vecteur qui rassemble les vecteurs (ou fonctions) de base définissant les contraintes de symétrie sur l'orientation relative des moments des positions équivalentes d'un atome  $j$ .

Les fonctions de bases sont déduites du groupe de symétrie et du site cristallographique occupé par l'atome  $j$ .

Comme le groupe d'espace de la structure nucléaire qui est constitué des éléments de symétrie laissant invariantes les positions atomiques dans la maille nucléaire, le groupe du vecteur  $\vec{k}$  ( $G_{\mathbf{k}}$ ) regroupe les éléments de symétrie qui laissent également invariantes les positions atomiques dans la maille nucléaire, mais également le ou les vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . Le groupe du vecteur  $\vec{k}$  (*little group*) est, comme le groupe d'espace de la structure nucléaire, un Groupe au sens mathématique et respecte par conséquent la théorie des groupes.

La caractérisation structurale de l'ordre magnétique consiste à identifier le ou les vecteurs d'onde de propagation magnétique  $\vec{k}$ , puis à définir le groupe  $G_{\mathbf{k}}$ . Enfin, à l'aide de la théorie des groupes, les coefficients de Fourier (combinaison linéaire des fonctions de base) qui déterminent les orientations relatives des moments portés par les atomes magnétiques en positions équivalentes sont calculés. Les coefficients de Fourier peuvent être comparés aux positions de Wyckoff qui définissent les positions équivalentes des atomes et qui sont calculées par la théorie des groupes à partir du groupe d'espace nucléaire.

En première approximation, la symétrie cristalline est conservée lors d'une transition magnétique. Partant du postulat que la symétrie cristalline est conservée (ce qui se vérifie expérimentalement), les éléments de symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont les éléments de symétrie du groupe d'espace  $G$  de la structure nucléaire du composé avant l'apparition de l'ordre magnétique qui laissent le vecteur  $\vec{k}$  invariant.

Pour affiner la structure magnétique à partir de données de diffraction des neutrons, la démarche suivante a été mise en œuvre :

(1) le vecteur de propagation magnétique est identifié facilement si le vecteur  $\vec{k}$  est une combinaison linéaire simple des vecteurs de base du réseau réciproque. Si le vecteur de propagation est incommensurable, l'aide d'un logiciel (tel que SuperCell implémenté dans la suite de programmes FullProf\_Suite) peut être requise.

(2) Les éléments de symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont identifiés parmi les éléments de symétrie du groupe  $G$

(3) Les représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont extraites des tables de Kovalev ou des tables de Bradley et Cracknell

(4) La représentation réductible du groupe  $G_{\mathbf{k}}$   $\Gamma_{Magn} = \Gamma_p \otimes \Gamma_{ax}$  est construite par application des éléments de symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  aux positions atomiques des atomes magnétiques de la structure. Elle est composée de la représentation permutationnelle  $\Gamma_p$ , qui réunit les permutations impliquées par  $G_{\mathbf{k}}$  sur les sites cristallographiques occupés par les atomes magnétiques et de la représentation vectorielle  $\Gamma_{ax}$  qui réunit les relations orientationnelles des moments, induites par  $G_{\mathbf{k}}$ .

(5) La représentation magnétique réductible  $\Gamma_{magn}$  est ensuite réduite en représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ . Cette étape consiste à diagonaliser par blocs la représentation magnétique réductible.

(6) Les coefficients de Fourier des différentes représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  composant la représentation réductible magnétique sont calculés par la méthode de projection.

(7) Les différents coefficients de Fourier ainsi calculés correspondent à différentes symétries magnétiques. Ils sont testés un à un par affinement.

Le détail des calculs de construction de la représentation réductible magnétique, de sa réduction et de calculs des coefficients de Fourier par la méthode de projection sont détaillés dans le chapitre 4.

## Références

---

- [1] Cours de l'école de printemps intitulée Diffusion des neutrons et sciences des matériaux 21-27 avril 2007 Pinsot, Alleverd les bains, organisée par l'institut Laue Langevin, disponibles sur le serveur de l'ILL : [http://www.ill.fr/Info/diff\\_neutrons/](http://www.ill.fr/Info/diff_neutrons/) ; F. Tasset (diffraction magnétique), B. Hennion (introduction générale)
- [2] Site Internet du laboratoire Léon Brillouin : <http://www-llb.cea.fr/spectros/spectros.html>
- [3] *Jana2000, the crystallographic computing system*, V. Petříček, Institute of physics, Praha, Czech Republic [http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/J2000\\_main.html](http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/J2000_main.html)
- [4] R. Kilaas, *Mac-Tempas software*, distribué par N. Schryvers, EMAT Laboratory, Université d'Anvers, Belgique, (1996).
- [5] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, **22**, 151, (1967)
- [6] H.M. Rietveld, *J. App. Cryst.*, **2**, 65, (1969)
- [7] *The Rietveld Method*, R.A. Young, International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications.
- [8] An introduction to the program FullProf 2000 (version July 2001), J. Rodriguez-Carvajal, disponible sur Internet: <http://www.ill.fr/pages/science/IGroups/diff/Soft/fp/php/tutorials.html>
- [9] G. Caglioti, A. Paoletti et F. P. Ricci, Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum. Meth.* **3**, 223-228, (1958).
- [10] Thompson, Cox et Hastings, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79 (1987)
- [11] J.B. Hastings, W. Thomlinson et D.E. Cox, Synchrotron X-Ray powder diffraction, *J. Appl. Cryst.* **17**, 85-95, (1984).
- [12] Suite de programmes FullProf\_Suite disponible sur Internet : <http://www.ill.fr/dif/Soft/fp/> , Juan Rodriguez Carvajal, *Physica B*, **192**, 55.(1993).
- [13] *WinPLOTR*, T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal (2000), A Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum*, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
- [14] P.M. De Wolff, *Acta Cryst.*, A **30**, 777, (1974).
- [15] P.M. De Wolff, *Acta Cryst.*, A **33**, 493, (1977).
- [16] B. Dam, *Acta Cryst.*, B42, **69**, (1986).
- [17] O. Gourdon, V. Petricek, M. Dusek, P. Bezdzicka, S. Durovic, D. Gyepesova et M. Evain, *Acta Crystallogr. B*, **55**, 841, (1999).
- [18] J.M. Perez-Mato, M. Zakhour-Nakhl, F. Weil, et J. Darriet, *J. Mater. Chem.* **9**, 2795 (1999).
- [19] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, et R. Withers, *Z. Kristallogr.* **215**, 727, (2000).
- [20] Ph. Boulet, G. Trolliard, D. Mercurio, J. M. Perez-Mato, et L. Elcoro, *J. Solid. State Chem.* **164**, 252, (2002).
- [21] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, J. Darriet, et A. El Abed, *Acta Cryst. B* **59**, 217, (2003).



# Chapitre 3.

## Structure des manganites riches en bismuth $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ )

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux phénomènes de mise en ordre et de la localisation des charges dans les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les composés riches en bismuth localisés dans la partie grisée du diagramme ( $0,5 \leq x \leq 0,7$ ) établi par I.O. Troyanchuk *et al* (Figure 1). La nature des différents matériaux présentés dans ce chapitre, ainsi que le type d'analyses réalisées sont reporté dans le tableau ci après.

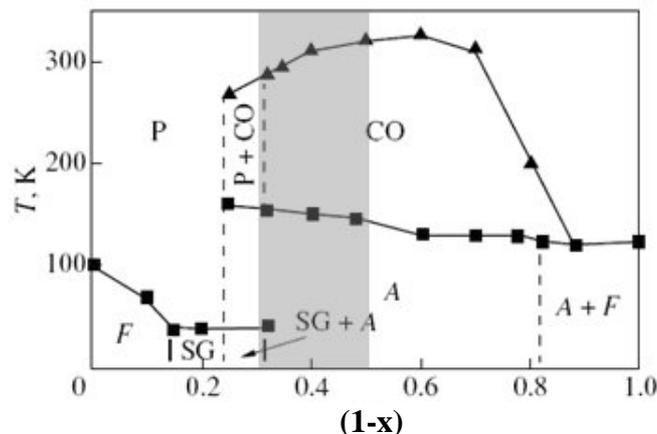


Figure 1: Diagramme de phase des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  établi par I. O. Troyanchuk en 2002 [1], P paramagnétique, CO localisation des charges, F ferromagnétique, A antiferromagnétique, SG verre de spin.

Seule la structure nucléaire sera étudiée ici, les phénomènes de mise en ordre magnétiques ainsi que les propriétés magnétiques de ces composés seront caractérisés dans le chapitre 4.

Rapport Bi/(Bi+Ca)	0,50	0,55	0,61	0,60	0,60	0,65	0,67	0,70
Forme	Polycristallin	monocristal	polycristallin	monocristal	cristal broyé	monocristal	polycristallin	monocristal
Notation dans le manuscrit	Bi <sub>0,5</sub> (p)	Bi <sub>0,55</sub> (k)	Bi <sub>0,6</sub> (p)	Bi <sub>0,6</sub> (k)	Bi <sub>0,6</sub> (kp)	Bi <sub>0,65</sub> (k)	Bi <sub>0,67</sub> (p)	Bi <sub>0,7</sub> (k)
Référence interne	cm13084a	TAV11	78343	TAV16	TAV16	TAV19k3	MG127	TAV19k2
Diffraction des rayons X sur poudre / températures	298K→423K (pas de 5K)		298K		150K→700 K		298K	
Diffraction des rayons X sur monocristal / températures		150K 100K		373K (T>T <sub>00</sub> ) 298K (T~T <sub>00</sub> ) 150K (T<T <sub>00</sub> )		100K		298K 100K
Diffraction des neutrons sur poudre haute résolution 3T2 / températures	400K 200K 10K							
Diffraction des neutrons sur poudre G4.1 / températures	1,5K→300K		1,5K→315K				1,5K→300K	
Diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre ID31 / températures					373K 298K 150K			

<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> p pour poudre, k pour cristal, kp pour cristal broyé sous forme de poudre, TAV en tchèque signifie fondant

<sup>2</sup> La description des appareils de diffraction ID31, 3T2, G4.1 et des diffractomètres rayons X sur poudre sont donnés dans le chapitre 1

# 1 Étude de la localisation des charges dans le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

L'étude du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  a été réalisée sur un échantillon polycristallin.

## 1.1 Synthèse

Six grammes de matériau ont été synthétisés par voie solide (chapitre 1) afin de pouvoir étudier le composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  par diffraction des neutrons sur poudre au LLB. Sept tubes scellés ont été nécessaires pour fabriquer cette masse de produit. La meilleure cristallinité pour cette composition a été atteinte en imposant une surpression d'oxygène dans le tube scellé correspondant à une composition en oxygène  $\text{O}_{3.25}$  lors de la pesée des précurseurs et le cycle thermique suivant : 6h pour monter à  $1100^\circ\text{C}$ , 20h à  $1100^\circ\text{C}$ , retour à la température ambiante en 6h. Nous avons ainsi obtenu des barreaux gris foncé bien frittés à la sortie du tube scellé. Cependant, au bout de quelques heures passées à température ambiante, ces derniers se délitent et se transforment en une poudre très fine. Ce point sera discuté ultérieurement. L'analyse EDS de 25 cristallites a confirmé la composition cationique  $\text{Bi}_{0.50(5)}\text{Ca}_{0.50(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$  de l'échantillon polycristallin, ainsi que sa bonne homogénéité en composition. La qualité de cet échantillon a également été vérifiée par diffraction des rayons X.

## 1.2 Évolution des paramètres de maille en fonction de la température.

La structure haute température du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  est de type  $\text{GdFeO}_3$  comme l'ont montré les affinements des diffractogrammes des rayons X réalisés à haute température (333K-433K) avec le groupe d'espace  $Pbnm$  dans une maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . La Figure 2 présente l'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  en fonction de la température, obtenue par affinement dans la maille haute température des diffractogrammes des rayons X et des neutrons sur poudre. Les points représentés par des symboles pleins ont été calculés par affinement des données de diffraction des neutrons sur poudre acquises à l'aide du diffractomètre G4.1., les symboles creux représentent les points obtenus par diffraction des rayons X sur poudre avec le diffractomètre Philips X'pert du laboratoire CRISMAT.

Sur cette figure une modification importante des paramètres de maille à 325K est observée avec une diminution nette de la valeur du paramètre  $c$  et une augmentation des

paramètres  $a$  et  $b$  impliquant également une brusque modification du volume de la maille (encart dans la Figure 2). Les paramètres de maille changent radicalement, provoquant des contraintes énormes dans les échantillons polycristallins. Ainsi, on a constaté qu'à la seule approche d'un fer à souder, les barreaux encore bien frittés sont réduits en poudre. Or la transition structurale se produit à une température proche de la température ambiante. Ceci peut expliquer pourquoi les barreaux de cette composition, bien frittés à la sortie du tube scellé, sont retrouvés sous forme de poudre au bout de quelques heures.

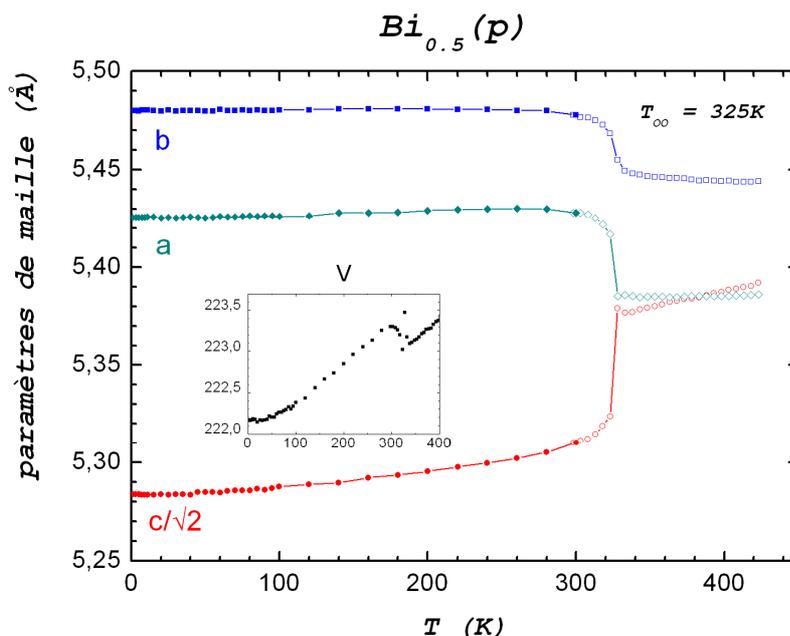


Figure 2 : Evolution des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Les paramètres sont affinés dans la maille haute température  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$

Au vu de l'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ , la transition s'étend entre 280K et 320K.

## 1.3 Symétrie et analyse microstructurale

### 1.3.1 Diffraction Electronique

Afin de suivre l'évolution de la symétrie en fonction de la température, une étude par diffraction électronique a été réalisée à température ambiante avec le microscope électronique JEOL 200CX et aux autres températures avec le microscope JEOL 2010 équipé soit d'un porte objet refroidi à l'azote liquide, soit d'un porte objet chauffant. Sur les clichés de diffraction deux types de réflexions ont pu être identifiés : des réflexions intenses dites principales s'indexant dans une maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$  et des réflexions, supplémentaires de moindre intensité, dites satellites. Les conditions d'existence des réflexions principales sont les suivantes :  $hkl$  : pas de condition,  $hk0$  : pas de condition,  $h0l$  :  $h+l=2n$ ,  $0kl$  :  $k=2n$ ,  $h00$  :

$h=2n, 0kl : k=2n, 00l : l=2n$ . Elles sont compatibles avec un groupe d'espace  $Pbnm$ . Les réflexions satellites sont observées suivant la direction  $b^*$ . Les clichés les plus significatifs de l'évolution de la structure du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  sont présentés dans la Figure 3. L'évolution de l'intensité de la position des réflexions satellites en fonction de la température peut être suivie à l'aide de cette figure. On note ainsi l'apparition des réflexions satellites dès 328K. Leur intensité se renforce à mesure que la température décroît. Leurs positions évoluent elles aussi en fonction de la température. L'évolution de la norme du vecteur de modulation  $\vec{q}$  est présentée sur la Figure 4. Cette étude a été réalisée en montée en température par pas de 5K. Chaque cliché dont est extraite la position des réflexions satellites a été pris après stabilisation de la température. Comme indiqué plus haut les réflexions satellites apparaissent dès 328K. A cette température, la norme de  $\vec{q}$  atteint sa valeur minimale mesurable sur les clichés c'est-à-dire 0.41. A mesure que la température décroît la norme de  $\vec{q}$  augmente et s'ancre dès 258K sur une valeur commensurable  $\frac{1}{2}$ . Le dédoublement des réflexions satellites au dessus de cette température est lié au caractère incommensurable de la modulation. Le vecteur de modulation extrait d'une dizaine de clichés de diffraction électronique  $[001]$  et  $[10\bar{1}]$  à température ambiante est  $\vec{q} = 0.44(1)\vec{b}^*$ .

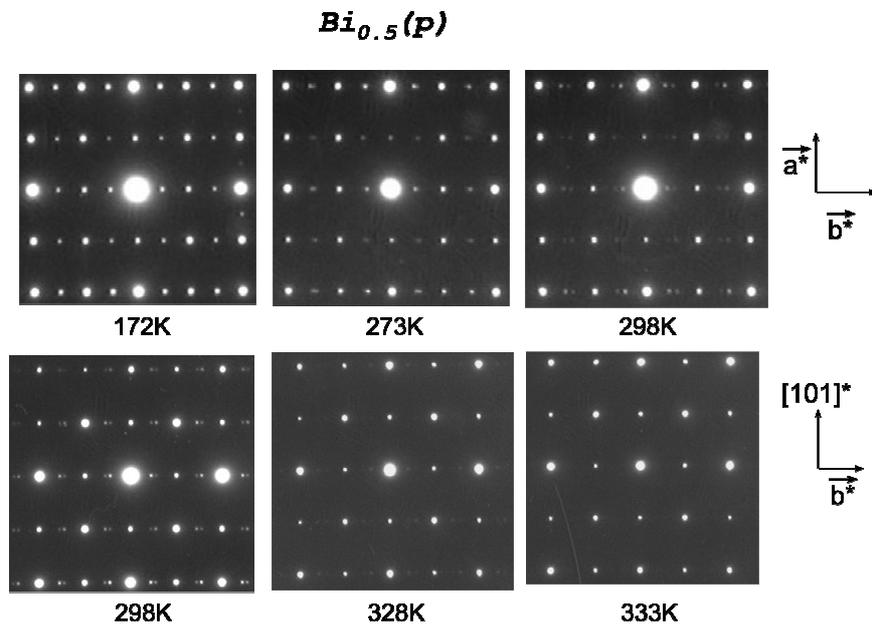


Figure 3: clichés de diffraction électronique pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  pris en fonction de la température. Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés dans la maille haute température de type  $\text{GdFeO}_3$ .

Notons que l'évolution de la norme du vecteur de modulation est comparable à celle observée pour le composé  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [2-3].

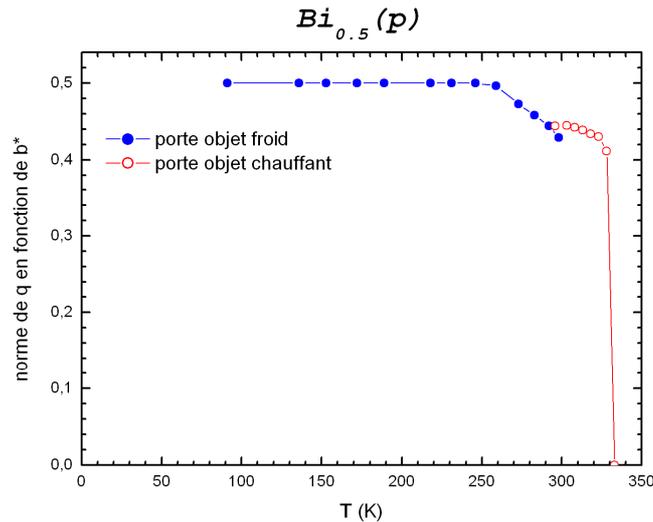


Figure 4: évolution du vecteur de modulation du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ . Le vecteur  $q$  est incommensurable entre 328K et 260K puis s'ancre à une valeur commensurable.

La transition structurale associée à la localisation des charges dans le composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  est molle ; elle s'étend entre 258K et 328K. La stabilisation de la structure à localisation des charges présentant un doublement du paramètre  $b$  par rapport à la structure haute température s'effectue via une modulation incommensurable de la structure.

### 1.3.2 Affinement de la structure haute température.

La structure haute température du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  a été déterminée par diffraction des neutrons sur poudre à 400K. A cette température, la structure haute température est bien établie. Les données ont été enregistrées en utilisant le diffractomètre 3T2 à haute résolution du LLB équipé d'un cryo-four. Cette structure haute température du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  est une structure classique de type  $\text{GdFeO}_3$  [4]. Pourtant, l'affinement de cette structure est important ; il n'a pas encore été publié à notre connaissance ; or une bonne connaissance des positions atomiques et plus particulièrement de celles des oxygènes dans la structure haute température est nécessaire pour discuter ensuite de la localisation des charges dans ce composé et des distorsions qu'elle implique.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (400K)	
Données sur l'échantillon polycristallin :	
Masse	4,6g
Formule	$\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$
masse molaire	$227,465\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Couleur	Noir mat
Forme	Poudre
Collecte des données :	
Diffractomètre	3T2 (20 détecteurs) diffractomètre haute résolution LLB
Equipement	Cryofour
Longueur d'onde	$1,2253\text{\AA}$
Température	400K
Pas	$0.05^\circ$
$2\theta_{\min}$	$6.00^\circ$
$2\theta_{\max}$	$125.70^\circ$
Nombre de réflexions	401

Tableau 1: Collecte des données pour la structure haute température ( $T > 325\text{K}$ ) de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$

Nous présentons dans le Tableau 1 les conditions d'enregistrement du diffractogramme reporté Figure 5 . Les détails de la structure du composé  $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  à 400K sont donnés dans le Tableau 2. Le calcul de valence réalisé à partir des valeurs des distances cations anions par le programme Bond\_Str est donné dans le Tableau 3 ainsi que les distances cations - oxygènes et les angles Mn-O-Mn. Les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont très symétriques à cette température. La taille du site A de la perovskite occupé par le bismuth et le calcium implique un basculement des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Les valeurs des angles Mn-O-Mn sont proches de celles des composés  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  et  $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  [5] et beaucoup plus petites que celles du composé  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ . Si on se réfère au travail de Shannon [6], l'environnement du bismuth est plus volumineux que celui du lanthane, ce qui suggère que le doublet  $6s^2$  du bismuth serait peu contraint dans ce composé.

Bi <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub> (400K – <i>P b n m</i> )						
Programme d'affinement: FullProf_Suite						
Maille	Orthorhombique					
Groupe d'espace	<i>P b n m</i>					
a = 5.3882(2)Å, b = 5.4484(2)Å, c = 7.6289(2)Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°						
R <sub>p</sub> : 4.51	R <sub>wp</sub> : 5.48	R <sub>F</sub> = 5.21	R <sub>Bragg</sub> = 5.14	χ <sup>2</sup> = 2.011		
V = 223.97(1)Å <sup>3</sup> , Z = 4						

atome	Site	x	y	z	occ	Biso
Bi/Ca	4c	0.0057(6)	0.9612(3)	0.25 <sup>†</sup>	0.47(2) 0.53(2)	/ 1.083( 34)
Mn	4b	0.5 <sup>†</sup>	0 <sup>†</sup>	0 <sup>†</sup>	0.99(1)	0.604( 54)
O1	4c	0.9284(5)	0.5185(4)	0.25 <sup>†</sup>	0.99(1)	1.079( 63)
O2	8d	0.7099(3)	0.2899(3)	0.9626(3)	1.00 <sup>‡</sup>	1.228( 37)

Tableau 2: Bi<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> à 400K (<sup>†</sup> fixé par symétrie).

Bi <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub> (400K – <i>P b n m</i> )					
angles Mn-O-Mn					
Mn-O1-Mn	156.38(2)°		Mn-O2-Mn	155.36(7)°	
Distances en Å					
Bi/Ca-O1	3.248(2)	Bi/Ca-O1	2.385(2)	Mn-O1	1.9484(5)Å
Bi/Ca-O1	2.385(2)	Bi/Ca-O1	3.248(2)	Mn-O1 <sup>x</sup>	1.9484(5)Å
Bi/Ca-O1	2.650(2)	Bi/Ca-O2	2.446(3)	Mn-O2	1.963(2)Å
Bi/Ca-O1	2.618(3)	Bi/Ca-O2	3.066(3)	Mn-O2	1.963(2)Å
Bi/Ca-O1	2.618(3)	Bi/Ca-O2	2.358(4)	Mn-O2	1.959(2)Å
Bi/Ca-O1	2.650(2)	Bi/Ca-O2	3.067(4)	Mn-O2	1.959(2)Å

Tableau 3 : Distances et angles pour le composé Bi<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> à 400K. Les distances indiquées en gras correspondent aux distances les plus longues qui ne sont pas considérées dans le polyèdre de coordination.

L'affinement conduit à un bon accord entre le modèle structural de type GdFeO<sub>3</sub> et la structure du composé Bi<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> à 400K.

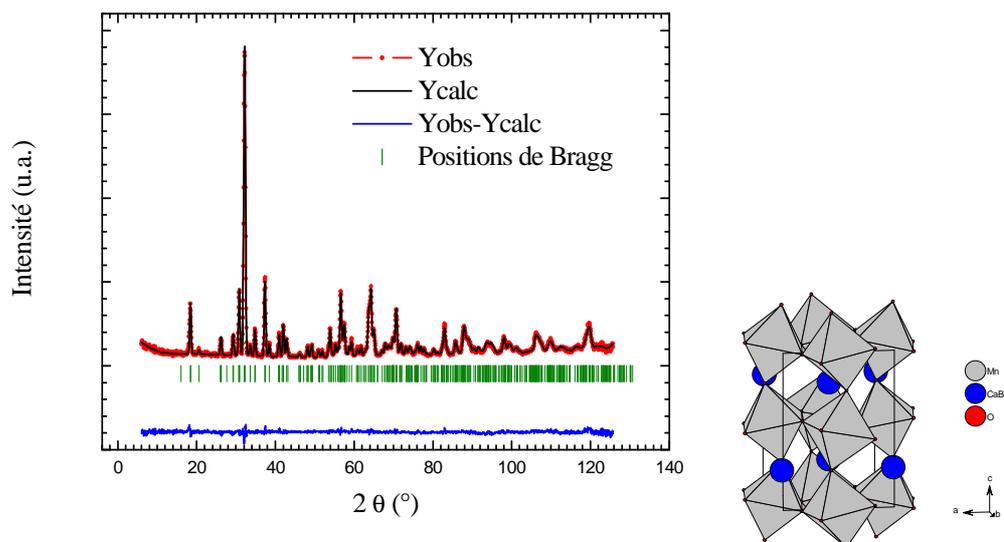


Figure 5 : Diffractogramme du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  à 400K affiné dans une maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$

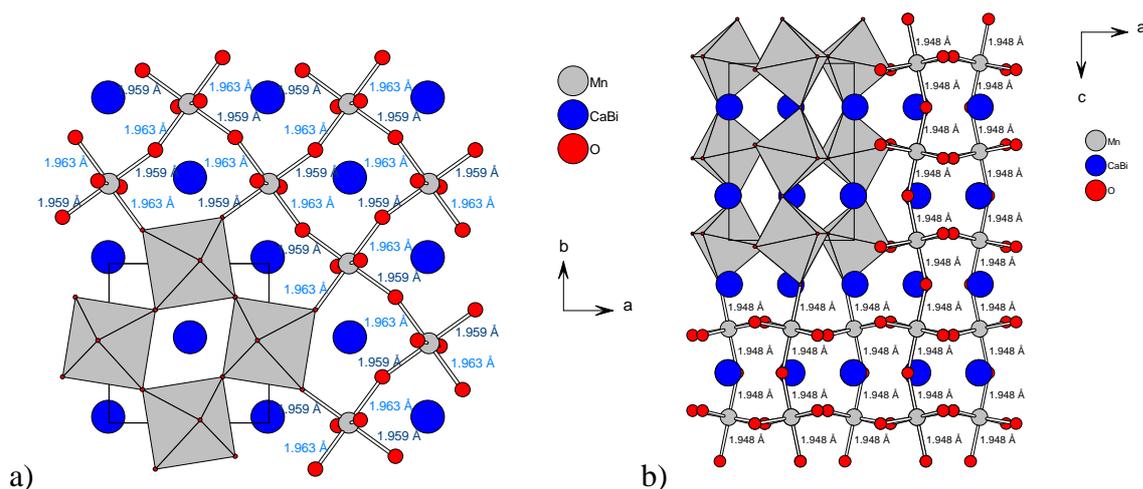


Figure 6 : représentations de la structure haute température du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

La figure 6 représente la structure affinée du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  à 400K suivant les directions [001] et [010]. L'oxygène O1 correspond à l'oxygène apical, hors du plan ab et l'oxygène O2 est l'oxygène du plan de base, se trouvant dans le plan ab.

### 1.3.3 Affinement de la structure basse température à localisation de charges.

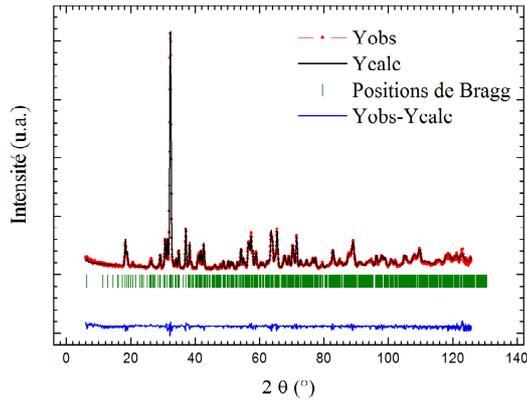
Comme nous l'avons vu dans la partie 1, en dessous de 327K les paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  subissent une modification importante. La transition structurale s'étend entre 258K et 328K (1.3.1). Un diffractogramme des neutrons a donc été enregistré à

200K pour permettre l'affinement de la structure à localisation des charges du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  dans le domaine de température où elle est bien établie.

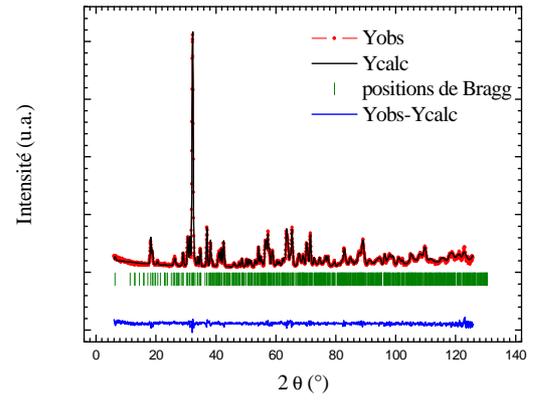
Les deux modèles structuraux proposés dans la littérature pour expliquer la localisation des charges à l'origine de cette transition structurale : celui proposé par J.B. Goodenough [7], repris par P.G. Radaelli *et al* [8] et celui proposé plus tardivement par A. Daoud-Aladine *et al* [9] ont été testés. La Figure 8 présente les relations entre la maille perovskite cubique de paramètre  $a_p \approx 3.88\text{\AA}$ , la maille de la structure haute température et la maille basse température doublée suivant le paramètre  $b$ .

En commençant l'affinement à partir des positions atomiques de la structure cristalline à haute température (400K) nous avons affiné la structure basse température (200K) avec les groupes de symétrie  $P112_1/m$  et  $P2_1nm$  correspondant respectivement au modèle de mise en ordre des  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et au modèle de mise en ordre des polarons de Zener Mn-O-Mn. Les diffractogrammes correspondant aux affinements de ces deux différents modèles sont présentés dans la figure 7. Dans le Tableau 4 sont présentées les conditions de collecte des données de diffraction des neutrons sur poudre à 200K du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

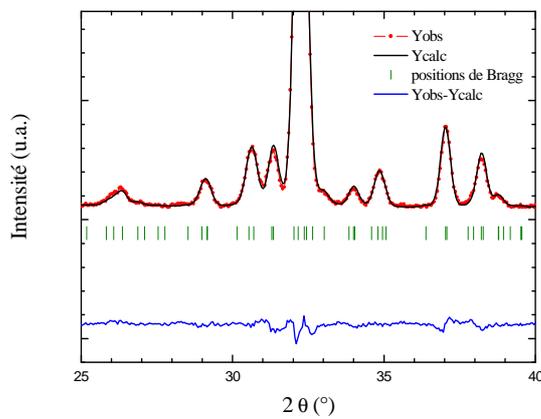
Les deux affinements conduisent aux mêmes facteurs d'accord. La diffraction des neutrons sur poudre ne nous permet pas de discriminer ces deux modèles. La contribution des pics de surstructure est trop faible pour nous permettre de sortir des minimums locaux et d'affiner la véritable structure cristalline à localisation de charge. Ce problème de pseudosymétrie est commun à toutes les perovskites de manganèse présentant une localisation de charges.



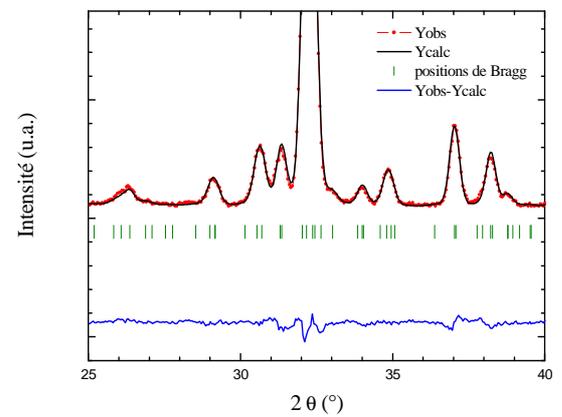
A1



B1



A2



B2

---

**P2<sub>1</sub>nm**

$$a = 5.4319(2)\text{\AA} \quad b = 10.9652(4)\text{\AA} \quad c = 7.4868(2)\text{\AA}$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ \quad V = 445.93(2)\text{\AA}^3$$

$$R_P = 5.99 \quad R_{wp} = 7.24 \quad R_{exp} = 4.01$$

$$\chi^2 = 3.26 \quad R_F = 5.96 \quad R_{Bragg} = 6.54$$

**P112<sub>1</sub>/m**

$$a = 5.4320(2) \quad b = 10.9656(4) \quad c = 7.4867(2)$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ \quad V = 445.94(2)\text{\AA}^3$$

$$R_P = 6.55 \quad R_{wp} = 7.59 \quad R_{exp} = 4.00$$

$$\chi^2 = 3.59 \quad R_F = 5.27 \quad R_{Bragg} = 7.22$$


---

figure 7 : Comparaison des affinements de la structure du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  à 200K avec le groupes de symétrie  $\text{P2}_{1nm}$  pour les images A1 et A2 et avec le groupe de symétrie  $\text{P112}_{1/m}$  pour les images B1 et B2. Les agrandissements permettent de voir que le pic de surstructure de plus grande intensité situé à  $33^\circ$  en  $2\theta$  est aussi bien modélisé par le modèle de mise en ordre des  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  que par le modèle de mise en ordre des polarons Mn-O-Mn.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (200K)	
Données sur le composé polycristallin :	
Masse	4,6g
Formule	$\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$
masse molaire	$227,465\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Couleur	Noir mat
Forme	Poudre
Collecte des données :	
Diffractomètre	3T2 (20 détecteurs) diffractomètre haute résolution LLB
Equipement	Cryofour
Longueur d'onde	$1,2253\text{\AA}$
Température	200K
Pas	$0.05^\circ$
$2\theta_{\min}$	$6.00^\circ$
$2\theta_{\max}$	$125.70^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	1627

Tableau 4: Collecte des données pour la structure basse température ( $T < 325\text{K}$ ) du composé  $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ .

La structure à localisation de charges étant impossible à résoudre par diffraction des neutrons sur poudre nous avons recherché des monocristaux non maclés. Des échantillons de bonne qualité, de composition  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , synthétisés par la méthode du fondant, nous ont permis d'entreprendre cette étude.

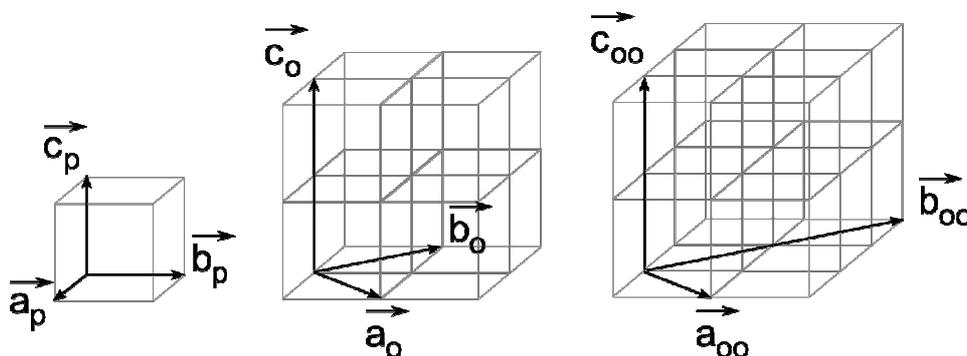


Figure 8: relation entre la maille perovskite cubique ( $a_p \times a_p \times a_p$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ) désignée par l'indice p, la maille orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$  ( $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ) désignée par l'indice o et la maille de l'ordre associé à la localisation des charges ( $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ ) désignée par l'indice oo.

## 2 Localisation des charges dans les composés $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $x = 0,55 ; 0,60 ; 0,64$ ).

### 2.1 Synthèse des monocristaux

Tous les cristaux présentés dans ce manuscrit ont été synthétisés à Prague par Přemek Beran et Aleš Strejc, membres de l'équipe de Miloš Nevřiva, à l'institut des technologies de la chimie de Prague (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze VŠCHT). La technique utilisée est la technique du fondant. Le fondant choisi est l'oxyde de bismuth. Ainsi aucun élément chimique extérieur à la composition recherché ne pollue la préparation. Cette technique permet la croissance de cristaux de grande taille. En effet le fondant favorise la diffusion des éléments et permet une croissance continue. L'inconvénient majeur de cette technique est la grande difficulté à contrôler la composition en bismuth. Dans le Tableau 5 sont présentés les détails de la synthèse des bains dont ont été extraits les cristaux  $\text{Bi}_{0,55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0,60}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0,65}(\text{k})$  étudiés dans la suite de ce chapitre.

$\text{Bi}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{MnO}_3$ $\text{Bi}_{0,55}(\text{k})$		$\text{Bi}_{0,60}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_3$ $\text{Bi}_{0,6}(\text{k})$		$\text{Bi}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ $\text{Bi}_{0,65}(\text{k})$	
Précurseurs:					
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	27.3948 g	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	27.6955 g	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	27.6670 g
$\text{CaMnO}_3$	1.6219 g	$\text{CaMnO}_3$	1.2054 g	$\text{CaMnO}_3$	0.9647 g
$\text{MnO}_2$	0.9859 g	$\text{MnO}_2$	1.0991 g	$\text{MnO}_2$	1.3683 g
Traitement thermique appliqué					

Tableau 5 : Détails de la synthèse des monocristaux  $\text{Bi}_{0,55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0,60}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0,65}(\text{k})$ .

Dans le paragraphe 1 nous avons vu qu'au moment de la transition structurale associée à la localisation des charges, les paramètres de maille changent de façon drastique. Lorsqu'ils passent la température de transition de localisation des charges, la modification des paramètres de maille conduit à des contraintes qui provoquent un éclatement des cristaux sous la forme de très petits cristaux au bout de quelques heures. Pour cette raison nous n'avons pas pu obtenir de cristaux de composition  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0,5 \leq x \leq 0,65$ ) de taille suffisante pour étudier par diffraction neutronique leurs structures nucléaires et magnétiques. Paradoxalement, la relativement grande différence entre les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c/\sqrt{2}$

apparaissant après la température de transition (§1) est peu propice à l'apparition de macles. Nous avons donc pu isoler, sans trop de difficultés, de petits monocristaux possédant une seule orientation cristalline.

Des cristaux ont été sélectionnés et une première collecte rapide des données de diffraction des rayons X est effectuée à température ambiante. De larges balayages en  $\Omega$  et en  $\chi$  permettent de tester la qualité de ces différents cristaux et de déterminer une maille cristalline. Cette première étude nous permet de sélectionner un cristal de bonne qualité cristalline. L'observation des huit images tests confirme l'absence de macle (en effet, pour des valeurs élevées du vecteur de diffusion, un dédoublement radial des réflexions serait visible si les cristaux étaient maclés) et permet d'estimer sa mosaïcité. La maille est obtenue à l'aide du logiciel DIRAX [10]. A l'issue de ces tests trois individus de bonne qualité cristalline de composition  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , appelés  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$ , ont été isolés. Les réflexions de chacun de ces trois cristaux sont très ponctuelles. Leur haute qualité cristalline a donc permis d'envisager un affinement des positions des oxygènes bien que nous travaillions en diffraction des rayons X. Malheureusement, aucun cristal de composition  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  n'a pu être isolé.

La structure à localisation des charges a été étudiée avec précision pour chacune de ces trois compositions. Une étude détaillée du cristal  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  est proposée ci-dessous. Les résultats seront présentés en parallèle avec ceux obtenus pour les cristaux  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$ . Notons que suite aux études de diffraction des rayons X sur monocristal présenté ci après, ces trois monocristaux  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$  ont été broyés puis analysés par EDS. Une cinquantaine de cristallites ont ainsi été examinés pour chacun de ces trois cristaux. Leur compositions cationiques  $\text{Bi}_{0.54(5)}\text{Ca}_{0.46(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$ ,  $\text{Bi}_{0.60(5)}\text{Ca}_{0.40(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$  et  $\text{Bi}_{0.65(5)}\text{Ca}_{0.35(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$  ont été confirmées. De plus cette étude a montré la bonne homogénéité en composition de chacun de ces trois cristaux.

## 2.2 Caractérisation de la transition.

### 2.2.1 Evolution des paramètres de maille du composé $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$

L'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre. Pour cette étude, de nombreux petits cristaux ont été rassemblés et broyés finement après que leur composition cationique  $\text{Bi}_{0.60(5)}\text{Ca}_{0.40(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$  ait été vérifiée par analyse EDS à l'aide de la sonde associée au MEB. La Figure 9 représente l'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  en fonction de la

température, entre 150K et 700K. L'étude en température a été effectuée par Karel Knizek à l'institut de physique de Prague. Les affinements ont été menés dans la maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ . A haute température la maille orthorhombique présente une distorsion de type O ( $b > c/\sqrt{2} > a$ ). Lors de la transition associée à la localisation des charges, la rupture dans l'évolution des paramètres de maille s'effectue sur un domaine de température d'une vingtaine de degrés, entre 305K et 325K. A basse température la maille orthorhombique présente une distorsion de type O' ( $b > a > c/\sqrt{2}$ ) généralement associée à une distorsion coopérative de type Jahn-Teller. L'évolution des paramètres de maille autour de la température de transition est plus abrupte que dans le cas du  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ .

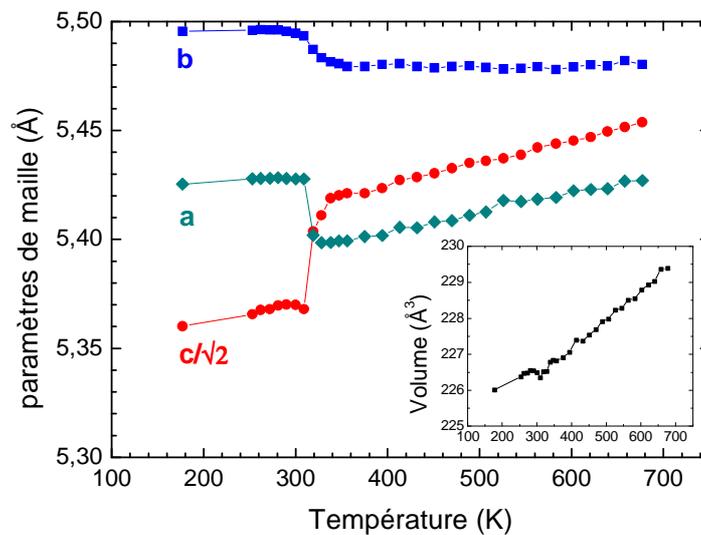


Figure 9 : Evolution des paramètres de maille pour la composition  $\text{Bi}_{0.60(5)}\text{Ca}_{0.40(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}\text{O}_3$

### 2.2.2 Etude de l'évolution du vecteur de modulation

Après broyage du cristal  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ , une étude par diffraction des électrons en fonction de la température entre 90K et 350K a été réalisée par pas d'environ 5K. A température ambiante la structure à localisation des charges est observée avec un doublement du paramètre b de la maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$  suivant la direction b (Figure 10). Contrairement à ce que nous avons observé pour la composition  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , aucune évolution de la position des réflexions satellites avec la température n'est mise en évidence. Le vecteur de modulation est toujours commensurable et reste égal à  $\vec{q} = 0.5\vec{b}^*$ . Lorsque la température atteint 323K, l'intensité des réflexions diminue. A 328K les réflexions satellites ont totalement disparu.

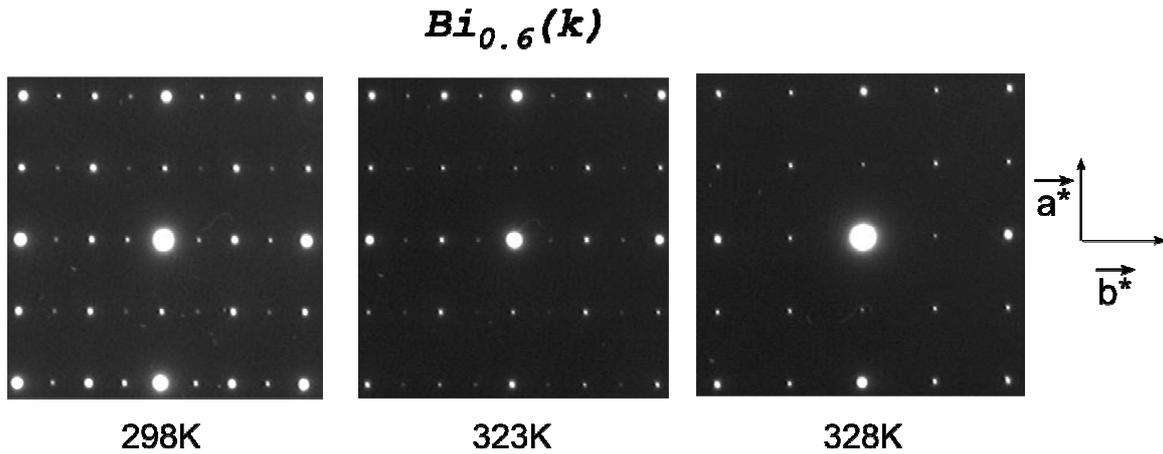


Figure 10: Etude par diffraction électronique en fonction de la température de la structure du composé  $Bi_{0.6}(k)$  réalisée à l'aide du microscope JEOL 2010 équipé d'un porte objet chauffant.

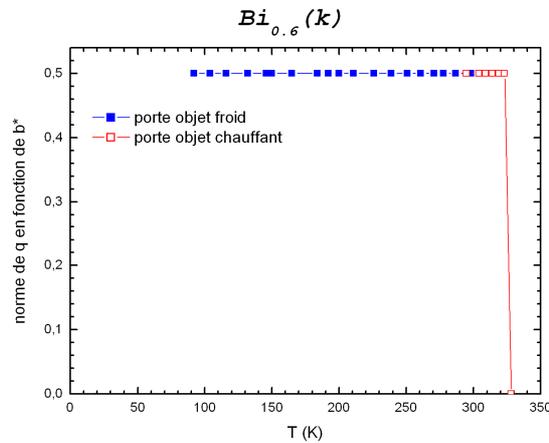


Figure 11: évolution de la modulation de la structure orthorhombique de type  $GdFeO_3$  pour le composé  $Bi_{0.6}(k)$

L'évolution du vecteur de modulation dans le composé  $Bi_{0.6}(k)$  est présentée dans la Figure 11. Cette transition structurale est beaucoup plus brutale que dans le cas du  $Bi_{0.5}(p)$ . La localisation des charges apparaît ou disparaît pour le composé  $Bi_{0.6}(k)$  en une dizaine de degrés (entre 320K et 330K) contre une cinquantaine de degrés pour  $Bi_{0.5}(p)$ . L'évolution du vecteur de modulation du composé  $Sm_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  reporté par B. Raveau *et al* [11] est elle similaire à celle du  $Bi_{0.6}(k)$ .

Les caractéristiques de la transition mises en évidence pour le cristal  $Bi_{0.6}(k)$  ont été vérifiées pour les cristaux  $Bi_{0.55}(k)$  et  $Bi_{0.65}(k)$ . Elles nous permettent de définir un protocole d'étude pour ces composés. Une analyse structurale sera d'abord réalisée à 373K, i.e. très au dessus de la température de transition, afin de définir un état de référence. Une étude de la structure à basse température (100K-150K), i.e. très au dessous de la température de transition, sera alors menée pour les trois cristaux. Finalement, une dernière analyse effectuée à une température proche de la transition sera présentée.

## 2.3 Structure à haute température : état de référence

La structure haute température du composé  $\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal à 373K. Notre diffractomètre n'étant pas, à l'époque, équipé d'une soufflette à air chaud, les données de diffraction des rayons X ont été collectées par Pascal Roussel au laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie du Solide de Lille. Les données sont enregistrées pour  $0 < \theta < 30^\circ$ . La stratégie de collecte utilisée est classique : des balayages en  $\Phi$  à  $\Omega$  constant et des balayages en  $\Omega$  à  $\Phi$  constant permettent de collecter le profil de chaque raie. Les conditions d'enregistrement sont détaillées dans le tableau 6.

$\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (373K – monocristal)	
Données sur le cristal :	
Morphologie	Parallélépipède $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$
Formule	$\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$
masse molaire	$244,356 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Couleur	Noir brillant
Collecte des données :	
Diffractomètre	diffractomètre 3 cercles Brüker AXS SMART CCD 1K
Dx	54mm
Equipement	Soufflette
Longueur d'onde	$\text{K}\alpha \text{ Mo } 0,71073 \text{ \AA}$
Température	373K
Temps d'acquisition	45s
Angle de rotation du cristal / acquisition	$0,3^\circ$ /acquisition de la CCD
h	$0 \rightarrow 7$
k	$0 \rightarrow 7$
l	$0 \rightarrow 9$
Nombre de réflexions	$210 I > 3\sigma(I) / 282$ mesurées

tableau 6: Collecte des données pour la structure haute température ( $T = 373\text{K}$ ) du cristal  $\text{Bi}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

Comme attendu à cette température, aucune réflexion satellite n'est observée. La maille est orthorhombique avec pour paramètres de maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ . Les conditions d'existence des réflexions sont les suivantes : hkl, pas de condition, hk0, pas de condition, h0l,  $h+1 = 2n$ , 0kl,  $k = 2n$ , h00,  $h = 2n$ , 0k0,  $k = 2n$ , 00l,  $l = 2n$  ; elles sont compatibles avec le

groupe d'espace *Pbnm*. Les résultats de l'affinement de la structure haute température sont reportés dans le tableau 7. Les angles Mn-O-Mn et les distances cations-oxygènes sont donnés dans le tableau 8.

Bi <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub> (373K – P b n m)						
Programme d'affinement : Jana2000						
Maille	Orthorhombique					
Groupe d'espace	P b n m					
A = 5.403(5)Å, b = 5.484(5)Å, c = 7.669(4)Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°						
R <sub>obs</sub> 3.93% R <sub>wobs</sub> 4.58% R <sub>all</sub> 4.68% R <sub>wall</sub> 4.66% 14 paramètres affinés gof <sub>all</sub> : 1.91 <sup>3</sup>						
V = 227.23(1)Å <sup>3</sup> , Z = 4						
Atome	Site	x	Y	z	Occ	Uiso(Å <sup>2</sup> )
Bi/Ca	4c	0.9945(2)			0.57(1)/0.43(1)	
		)	0.0434(2)	0.25†	)	0.0127(5)
Mn	4b	0.5†	0†	0†	1.00*	0.0067(9)
O1	4c	0.072(2)	0.482(2)	0.25†	1.00*	0.016(3)
O2	8d	0.706(2)	0.292(2)	0.040(1)	1.00*	0.016(2)

tableau 7: Structure du composé Bi<sub>0,6</sub>Ca<sub>0,4</sub>MnO<sub>3</sub> à 373K († fixé par symétrie, \* fixé au cours de l'affinement car non significatif).

Les valences calculées (tableau 8) à partir des distances interatomiques sont cohérentes avec les valeurs attendues : Bi<sub>0,6</sub><sup>3+</sup>Ca<sub>0,4</sub><sup>2+</sup>Mn<sup>3,4+</sup>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>.

La différence entre les facteurs de structure observés et calculés au carré, représentés dans la figure 12, montre la qualité de notre affinement. Pour les fortes intensités on observe que l'écart entre les valeurs observées et calculées augmente peu : les corrections d'absorption (méthode empirique SADABS) et d'extinction secondaire sont correctes.

<sup>3</sup> R<sub>obs</sub> : facteur d'accord équivalent à R<sub>Bragg</sub> associé aux réflexions pour lesquelles I < 3σ, R<sub>all</sub> toutes les réflexions sont prises en compte, w pour pondéré, gof goodness of fit equivalent à χ<sup>2</sup>

Bi <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub> (Pbnm – 373K)							
Calcul de valence à partir des distances cation - anion.							
Bi	2.91(2)	O1	1.95(2)				
Ca	2.07(2)	O2	2.05(2)				
Mn	3.40(2)						
Distances							
Bi/Ca-O2 <sup>vi</sup>	3.107(11)	Bi/Ca-O1 <sup>viii</sup>	2.381(7)	Mn-O2 <sup>vii</sup>	1.959(2)	(i)	1+x,y,z
						(ii)	3/2-x,1/2+y,z
Bi/Ca-O2 <sup>i</sup>	2.441(11)	Bi/Ca-O1 <sup>x</sup>	2.658(7)	Mn-O2 <sup>x</sup>	1.959(2)	(iii)	1/2+x,1/2-y,1/2+z
Bi/Ca-O2 <sup>vii</sup>	3.079(11)	Bi/Ca-O1 <sup>iii</sup>	2.658(7)	Mn-O1	1.974(6)	(iv)	1-x,-y,1/2+z
						(v)	2-x,-y,1/2+z
Bi/Ca-O2 <sup>viii</sup>	2.366(11)	Bi/Ca-O1 <sup>xi</sup>	2.381(7)	Mn-O1 <sup>xiii</sup>	1.974(6)	(vi)	1+x,-1+y,z
						(vii)	1/2-x,-1/2+y,z
Bi/Ca-O1	2.623(6)	Bi/Ca-O1 <sup>v</sup>	3.309(7)	Mn-O1 <sup>viii</sup>	1.980(6)	(viii)	3/2-x,-1/2+y,z
						(ix)	2-x,-y,-z
						(x)	1/2+x,1/2-y,-z
						(xi)	3/2-x,-1/2+y,1/2-z
						(xii)	x,y,1/2-z
						(xiii)	1-x,-y,-z
Bi/Ca-O1 <sup>ix</sup>	3.309(7)	Bi/Ca-O1 <sup>xii</sup>	2.623(6)	Mn-O1 <sup>xiv</sup>	1.980(6)	(xiv)	-1/2+x,1/2-y,-z
						(xv)	1/2-x,1/2+y,z
						(xvi)	-1+x,y,z
						(xvii)	1-x,1-y,-z
						(xviii)	-1/2+x,1/2-y,1/2+z
						(xix)	1/2-x,1/2+y,1/2-z
						(xx)	1-x,1-y,1/2+z

tableau 8 : Distances et calcul de valence pour le composé Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> à 373K. Les distances écrites en gras sont celles qui sont considérée comme trop longues pour que l'oxygène associé soit considéré dans le polyèdre de coordination

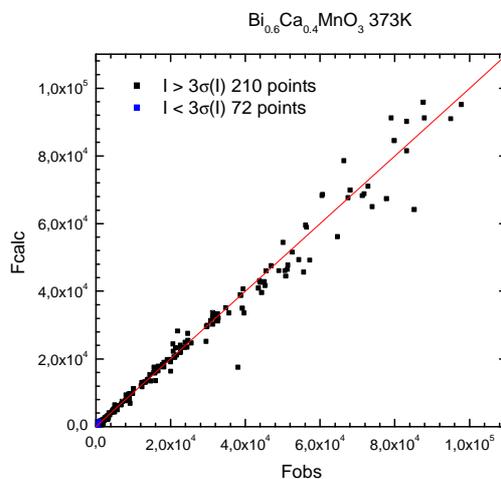


figure 12 : Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 373K : représentation de la différence entre les facteurs de structures calculés et observés.

A haute température, i.e. au dessus de la température de transition  $T_{OO}$ , un seul site manganèse permet de décrire la structure dans la maille  $a_P\sqrt{2} \times a_P\sqrt{2} \times 2a_P$  avec le groupe d'espace  $Pbnm$ . Les quatre distances équatoriales Mn–O(1) de l'octaèdre  $MnO_6$  possèdent des valeurs très proches, elles sont égales à 1.974(6)Å pour deux liaisons opposées et à 1.980(6)Å pour les deux autres; ses deux distances apicales Mn–O(2) sont égales à 1,959(2)Å. L'environnement du manganèse en oxygène à haute température consiste en un octaèdre assez régulier. L'angle Mn-O(1)-Mn égal à 154° met en évidence le tilt relativement important des octaèdres. Cette structure sert de point de référence pour étudier la distorsion des octaèdres  $MnO_6$  observée à basse température suite à la transition.

## 2.4 Structure basse température (100K-150K).

### 2.4.1 Protocole d'étude

A haute température la symétrie du cristal est  $Pbnm$  et la maille est orthorhombique avec des paramètres de maille  $a_P\sqrt{2} \times a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ . Lors de la localisation des charges, des réflexions supplémentaires dites satellites apparaissent. Contrairement à ce qui se produit pour le composé  $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , ces réflexions sont toujours en position commensurable avec le reste du réseau. Elles s'indexent à l'aide du vecteur d'onde  $\vec{q} = 1/2\vec{b}^*$ . Deux approches sont donc possibles pour étudier la structure de nos trois cristaux :

- une approche classique en considérant une super maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$

- . l'utilisation du formalisme des super espaces [12] habituellement dédié à l'étude des phases modulées incommensurables ou commensurables à grandes périodes.

Toutefois, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, différents modèles ont été proposés pour expliquer la localisation des charges dans les manganites. La symétrie de ces composés est en fait sous jacent à ce problème. Il est en effet difficile d'accéder à la symétrie réelle de ces matériaux. Le modèle d'ordre des charges nécessite le groupe d'espace  $P112_1/m$  (voir  $P11m$ ) alors que la mise en ordre des polarons de Zener requiert le groupe d'espace  $P2_1nm$  (ou  $P11m$ ). Or les trois groupes d'espace susnommés sont des sous groupes de  $Pbnm$ . L'utilisation du formalisme des super espaces et la nécessité dans le cas d'une modulation commensurable de dénombrer les différentes sections possibles du super cristal va nous permettre de tester via le même modèle 4D, l'ensemble des modèles de la littérature. Nous verrons en effet que les différentes sections possibles dans notre cas ont pour symétrie  $P2_1nm$ ,  $P112_1/m$  et  $P11m$ . Pour plus de détail se référer au chapitre 2.

L'étude de la structure basse température des cristaux  $Bi_{0.55}(k)$ ,  $Bi_{0.6}(k)$  et  $Bi_{0.65}(k)$  a donc été réalisé à l'aide du formalisme des super espaces. Les données ont été collectées à

l'aide d'un diffractomètre NONIUS KAPPA CCD équipé d'une soufflette basse température OXFORD. L'enregistrement et le traitement de ces données sont détaillés ci après. Notons que lors de l'affinement nous avons vérifié l'absence de macles par l'introduction de « domaines orientés » et l'affinement de leur volume.

Dans le formalisme des super espaces une combinaison linéaire de quatre vecteurs ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $q^*$ ) avec des coefficients entiers  $hklm$  est nécessaire pour indexer toutes les réflexions. Les réflexions principales portent les indices  $hkl0$  dans le formalisme des super espaces ou  $hkl$   $k = 2n$  dans la super maille  $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ ; les réflexions satellites portent les indices  $hklm$   $m \neq 0$  ou  $hkl$   $k = 2n+1$ . La superposition des réflexions  $hkl1$  et  $h(k-1)l\bar{1}$  traduit le caractère commensurable de la modulation.

Les images de précession pour le composé  $Bi_{0.6}(k)$  reconstruites à partir des données enregistrées à 150K sont présentées Figure 13. Des images similaires sont obtenues pour  $Bi_{0.55}(k)$  et  $Bi_{0.65}(k)$  à 100K.

Une stratégie de collecte a été élaborée pour chacun des cristaux à partir de l'analyse préliminaire détaillée dans le paragraphe 2.1. Compte tenu des paramètres de maille, et de la ponctualité des réflexions une configuration classique a été choisie avec un angle de balayage de  $0.6^\circ$  et une distance  $D_x$  de 34mm. Les données ont été enregistrées à l'aide de balayages en  $\Phi$ , à  $\Omega$  et  $K$  constants, et de balayages en  $\Omega$  à  $\Phi$  et  $K$  constants. Afin de collecter correctement les réflexions satellites de faible intensité contenant l'information de la structure à localisation des charges un temps très long de collecte est choisi. Une collecte des raies les plus intenses est effectuée avec un temps d'acquisition plus court (24s/deg) pour éviter de saturer le détecteur. Les réflexions sont collectées avec un angle maximal  $\theta = 45^\circ$ . Une redondance de 2 est choisie pour 90% des réflexions.

Le logiciel EvalCCD [13] a été utilisé pour extraire les intensités à partir d'images acquises par la caméra CCD. Les intensités ont été ensuite remises à l'échelle afin de tenir compte des différents temps d'exposition choisis. La correction d'absorption a été effectuée à partir du faciès du cristal au moyen de l'option d'analyse basée sur la morphologie du cristal du programme Jana2000 [14]. Cette étape de correction d'absorption est primordiale dans le cas des manganites à base de bismuth qui présente un coefficient d'absorption élevé (ex :  $Bi_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3 \cdot \mu (Mo K\alpha) = 54.836mm^{-1}$ ).

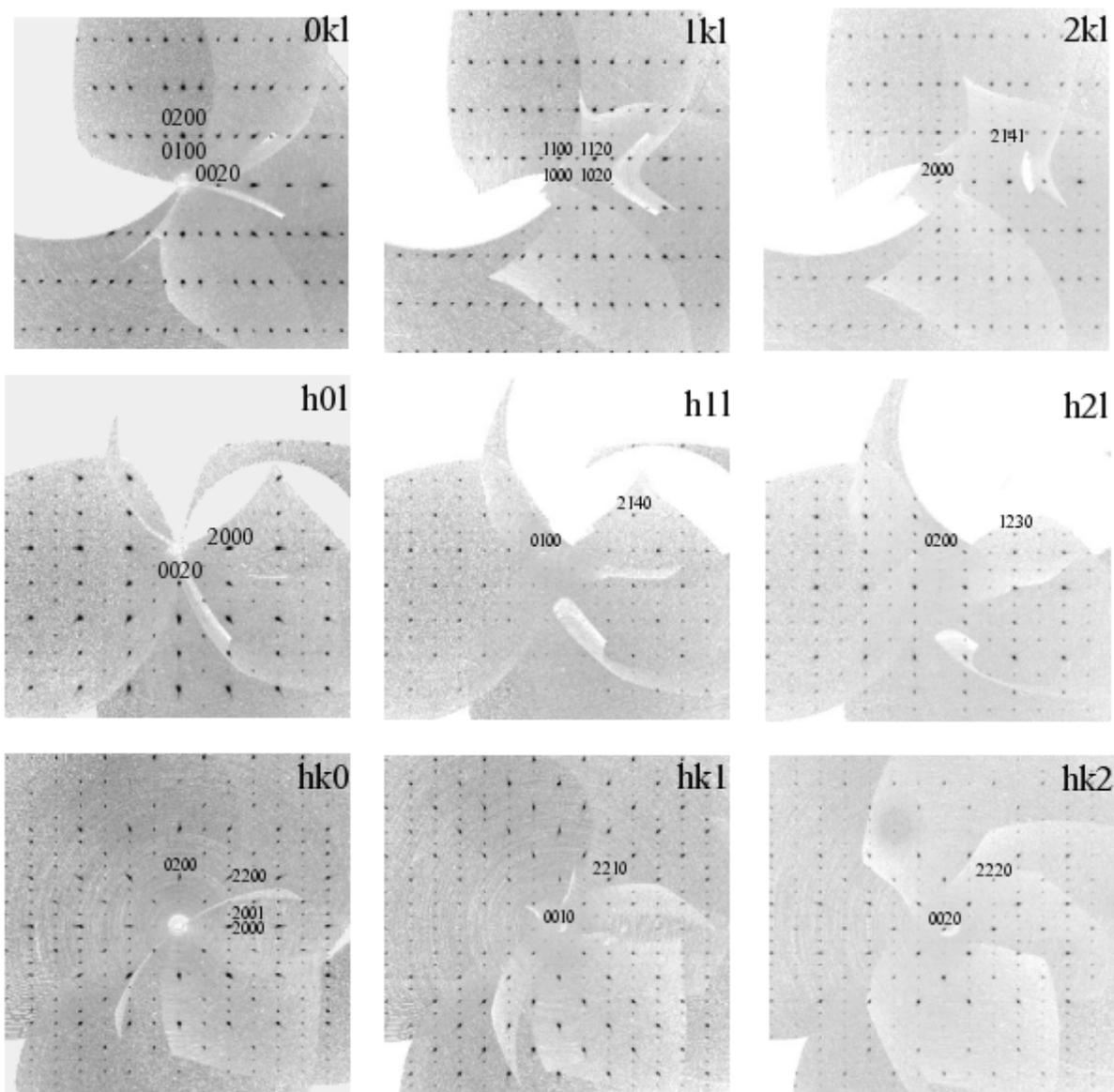


Figure 13 : Images de précession calculées à partir des acquisitions de la caméra CCD pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  à 150K. L'indexation des réflexions est faite dans la maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ ,  $q = 0.5b^*$  en utilisant le formalisme 4D.

Les conditions d'existence des réflexions pour les trois composés ( $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$ ), dans l'approche à quatre dimensions ( $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ, q = 0.5b^*$ ), sont les suivantes :  $hklm$  : pas de condition,  $hk0m$  : pas de condition,  $h0l0$  :  $h+l=2n$ ,  $0klm$  :  $k+m=2n$ ,  $h000$  :  $h=2n$ ,  $0k0m$  :  $k+m=2n$ ,  $00l0$  :  $l=2n$ , conduisant au groupe d'espace  $Pbnm(0\beta 0)s00$ . L'intensité des réflexions satellites croît avec l'indice de Miller  $h$  ; ce phénomène est clairement visible sur les images de précession des plans du réseau réciproque ( $hk0$ ), ( $0kl$ ), ( $1kl$ ), ( $2kl$ ). Cet effet résulte de la nature transverse de la modulation : le déplacement principal des atomes provoqué par la modulation se fait suivant la direction  $\bar{a}$ .

Pour retrouver un formalisme 3D classique une section du supercristal permet de construire la super maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ . Trois sections de ce supercristal sont possibles. Le choix de l'origine de la section du super cristal détermine la symétrie de la surstructure dans la maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ : la section  $t_0 = n/4$  conduit au groupe d'espace  $P112_1/m$ , la section  $t_0 = (2n+1)/8$  au groupe  $P2_1nm$ , et enfin la section  $t_0 =$  quelconque conduit au groupe d'espace moins symétrique  $P11m$  (voir chapitre 2).

La structure moyenne a été résolue en considérant uniquement les réflexions principales dans la maille orthorhombique  $a_P\sqrt{2} \times a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ ,  $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ . Ainsi les positions moyennes des atomes ont pu être déterminées. Pour prévenir l'affinement structural de toute erreur liée à la présence de macles dans le monocristal, les six domaines orientés possibles ont été introduits et leur volume affiné. Les lois de macles ont été calculées en considérant la nature pseudo cubique de ces perovskites (perte des axes 3 et 4...) (voir annexe A). Les affinements ont conduit à un domaine majoritaire représentant plus de 99% du volume du cristal. Les taux des éventuelles macles se trouvent alors dans le domaine de l'erreur et sont alors négligeables.

Une fois la structure moyenne affinée, la structure modulée est considérée. Seules les réflexions satellites sont alors exploitées pour déterminer un premier modèle dans le super espace. Ce modèle dans le super espace est construit en supposant un déplacement suivant  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de chaque atome autour de sa position moyenne (voir chapitre 2). Connaissant la nature transverse de la modulation, nous avons tout d'abord introduit pour l'atome de bismuth, atome le plus « lourd » du point de vue des rayons X, une amplitude de déplacement suivant  $X$ . La valeur de cette amplitude a été estimée grâce au paramètre  $U_{11}$  du tenseur d'agitation thermique anisotrope calculé pour le site Bi/Ca dans la structure moyenne. De la même façon nous avons introduit un déplacement pour le manganèse et les oxygènes. Le signe de ces déplacements a été testé par essai/erreur. Les harmoniques utilisées pour décrire les déplacements atomiques ont été développées à l'ordre 1 ( $n = 1$ ).

Afin de considérer un possible ordre Bi/Ca nous avons introduit une modulation de substitution sur le site Bi/Ca. Ce test n'a pas été concluant et confirme la répartition aléatoire du bismuth et du calcium sur le site avec un rapport affiné  $\text{Bi}_{0.60(1)}\text{Ca}_{0.40(1)}$  pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.55(1)}\text{Ca}_{0.55(1)}$  pour le composé  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65(1)}\text{Ca}_{0.35(1)}$  pour le composé  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$ . La structure du super cristal est ainsi déterminée. Afin d'obtenir la structure réelle dans l'espace physique 3D, les trois sections  $t = 0$ ,  $t = 1/8$  et  $t$  quelconque du super cristal ont été testées. Les deux sections particulières du super cristal  $t = n/4$  et  $t = (2n+1)/8$  correspondent

respectivement aux groupes d'espace  $P2_1nm$  et  $P112_1/m$  dans l'espace à trois dimensions; toutes les autres sections conduisent au groupe d'espace 3D  $P11m$ .

## 2.4.2 Les résultats

Nous avons appliqué le protocole précédemment énoncé au trois cristaux  $\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$ . Les conditions d'enregistrement pour ces trois échantillons sont résumées dans le Tableau 9. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés uniquement aux sections 0 et 1/8.

Structures OO des manganites $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ $0.5 \leq x \leq 0.65$			
	$\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$	$\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$	$\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$
Données sur le cristal :			
Morphologie	Parallélépipède	Parallélépipède	Parallélépipède
	$80 \times 100 \times 120 \mu\text{m}^3$	$100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$	$50 \times 100 \times 80 \mu\text{m}^3$
Formule	$\text{Bi}_{0.53}\text{Ca}_{0.47}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$
Masse molaire	$232.361 \text{g.mol}^{-1}$	$244,356 \text{g.mol}^{-1}$	$252.802 \text{g.mol}^{-1}$
Couleur	Noir brillant	Noir brillant	Noir brillant
Collecte des données :			
Diffractomètre	diffractomètre 4 cercles Brüker CCD		
Dx	54mm		
Equipement	Soufflette OXFORD		
Longueur d'onde	$\text{K}\alpha \text{ Mo } 0.71073 \text{Å}$		
Température	150K	150K	100K
Temps d'acquisition	240s pour les réflexions satellites, 24s pour les réflexions principales		
H	0→10	0→21	0→10
K	0→21	0→14	-20→20
L	0→14	-10→10	0→14
Nombre de réflexions	2510	2338	2334

Tableau 9 : Conditions d'enregistrement pour les cristaux  $\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$

Les facteurs d'accord obtenus pour les affinements des structures basse températures réalisés dans la section 1/8 et dans la section 0 sont présentés dans le Tableau 10. Pour chacune des trois compositions l'affinement réalisé dans la section 1/8 conduit à de bien meilleurs facteurs

d'accord que celui réalisé dans la section 0. Les intensités des réflexions satellites sont, en particulier, bien mieux modélisées avec la section 1/8.

composé	t = 0 ( $P112_1/m$ )			t = 1/8 ( $P2_1nm$ )		
	R	R <sub>prin</sub>	R <sub>sat</sub>	R	R <sub>prin</sub>	R <sub>sat</sub>
Bi <sub>0.55</sub> (k) 150K	10.57	7.60	19.38	6.02	5.73	6.89
Bi <sub>0.6</sub> (k) 150K	12.13	8.34	23.43	7.80	6.56	11.52
Bi <sub>0.65</sub> (k) 100K	7.63	5.23	14.49	4.51	4.12	5.60

Tableau 10: facteur d'accord obtenu pour les affinements des structures basse température des composés dans le formalisme des supers espaces pour les section 0 et 1/8 du groupe  $Pbnm(0\beta 0)s00$ .

Les graphiques représentant la différence entre les intensités observées et calculées sont donnés dans la Figure 14 pour le composé Bi<sub>0.55</sub>(k), dans la Figure 15 pour le composé Bi<sub>0.6</sub>(k) et dans la Figure 16 pour le composé Bi<sub>0.65</sub>(k). Les réflexions principales sont, dans le cas des trois composés, bien modélisées par la section 1/8 (groupe d'espace 3D  $P2_1nm$ ) comme par la section 0 (groupe d'espace 3D  $P112_1/m$ ). En revanche la comparaison des intensités observées et calculées des réflexions satellites met en évidence que les réflexions satellites sont beaucoup mieux modélisées par la section 1/8 ( $P2_1nm$ ).

On peut donc conclure que la section t = 1/8 modélise mieux les déplacements atomiques provoqués par la localisation des charges que la section 0.

Les détails de l'affinement de la structure à 150K du composé Bi<sub>0.6</sub>(k) en 4D avec la section t = 1/8 sont donnés dans le tableau 11.

Atome	Harmonique	x	y	z	U <sub>eq</sub> (Å)
Bi/Ca	moy.	0.49153(9)	-0.54609(10)	0.25†	0.00486(17)
	A <sub>1</sub>	-0.01835(15)	0.00245(18)	0†	
	B <sub>1</sub>	0.00329(13)	0‡	0†	
taux d'occupation					
	moy.	0.580(11) / 0.420(11):			
	A <sub>1</sub>	-0.029(3) / 0.029(3)			
	B <sub>1</sub>	-0.013(3)/0.013(3)			
Mn(1)	moy.	0.5†	0†	0.5†	0.0016(4)
	A <sub>1</sub>	0.0196(3)	-0.0020(4)	-0.0021(3)	
	B <sub>1</sub>	0†	0†	0†	
O(1)	moy.	0.5804(13)	0.0203(12)	0.25†	0.0061(14)
	A <sub>1</sub>	0.0201(17)	0.0061(15)	0†	
	B <sub>1</sub>	0†	0.0089(17)	0†	
O(2)	moy.	0.7087(9)	0.2876(8)	0.5416(7)	0.0065(11)
	A <sub>1</sub>	-0.0056(12)	0‡	0.0009(8)	
	B <sub>1</sub>	-0.0359(14)	-0.0030(11)	0.0016(10)	

† fixé par symétrie, ‡ fixé lors de l'affinement car non significatif.

tableau 11 : paramètres affiné dans l'approche 4D à 150K pour le composé Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> ; position moyenne (moy.), déplacements (termes A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> affinés de la série de Fourier, cf chapitre 2), paramètre d'agitation thermique isotrope (U<sub>eq</sub>). Maille orthorhombique a<sub>P</sub>√2 x a<sub>P</sub>√2 x 2a<sub>P</sub>, 90°,90°,90° groupe de super espace *Pbnm(0β0)s00* section t = 1/8.

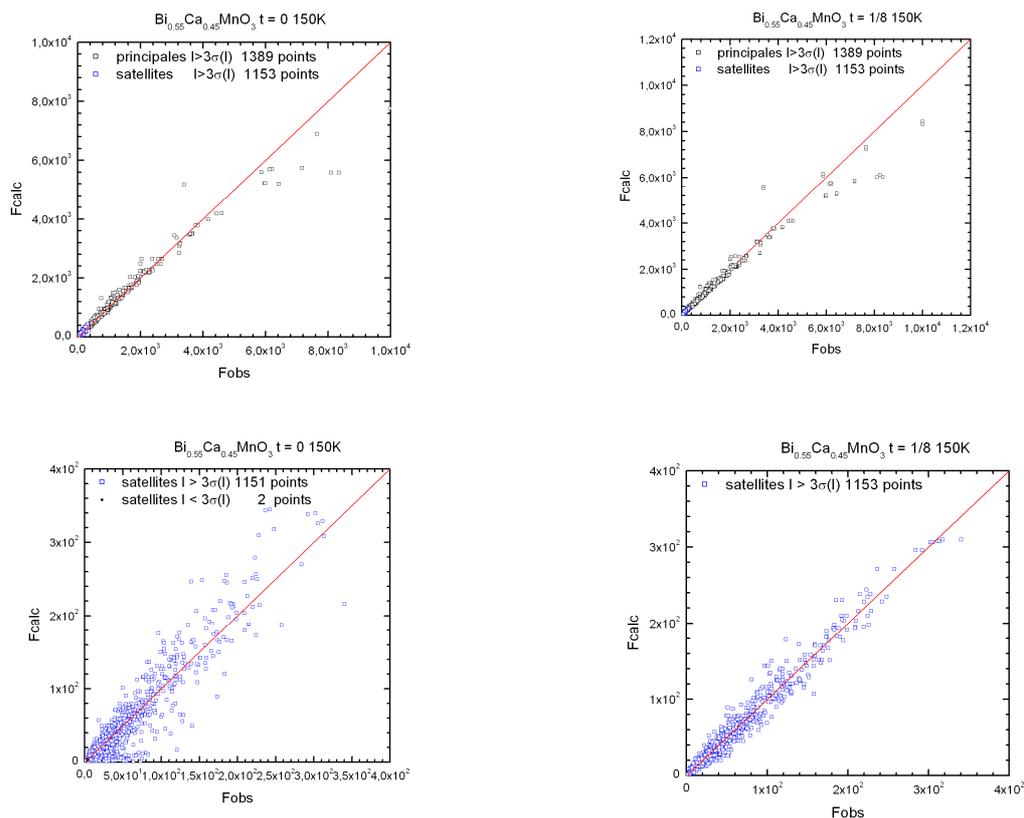


Figure 14 : Visualisation de l'accord entre le modèle affiné et les données pour le composé  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  à 150K..

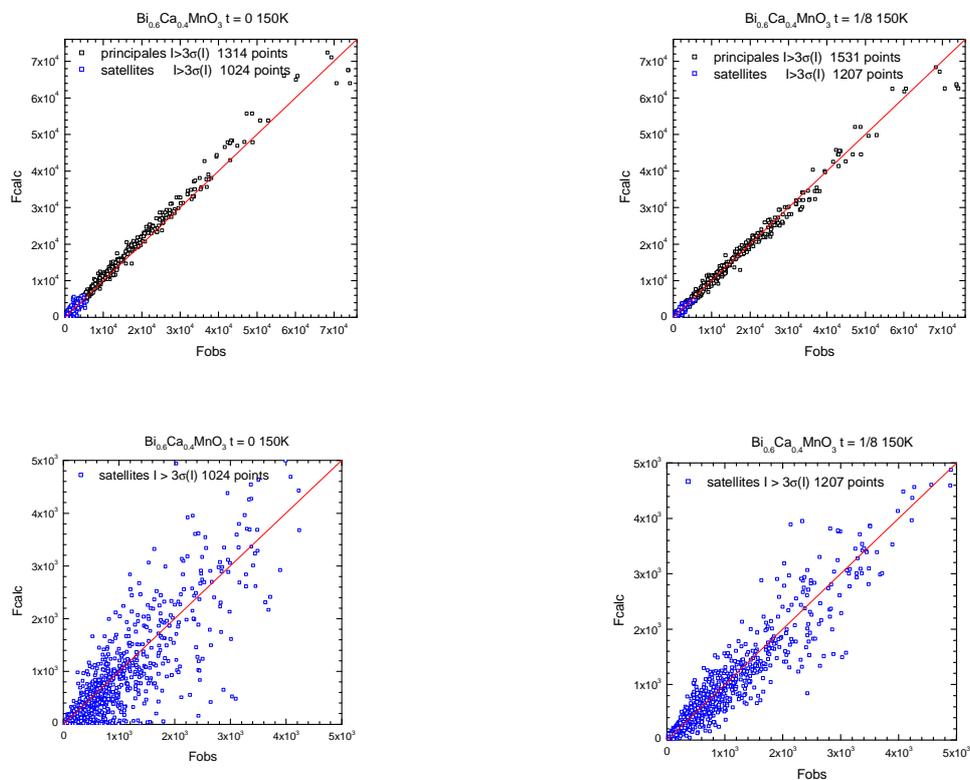


Figure 15 : Visualisation de l'accord entre le modèle affiné et les données pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ . à 150K..

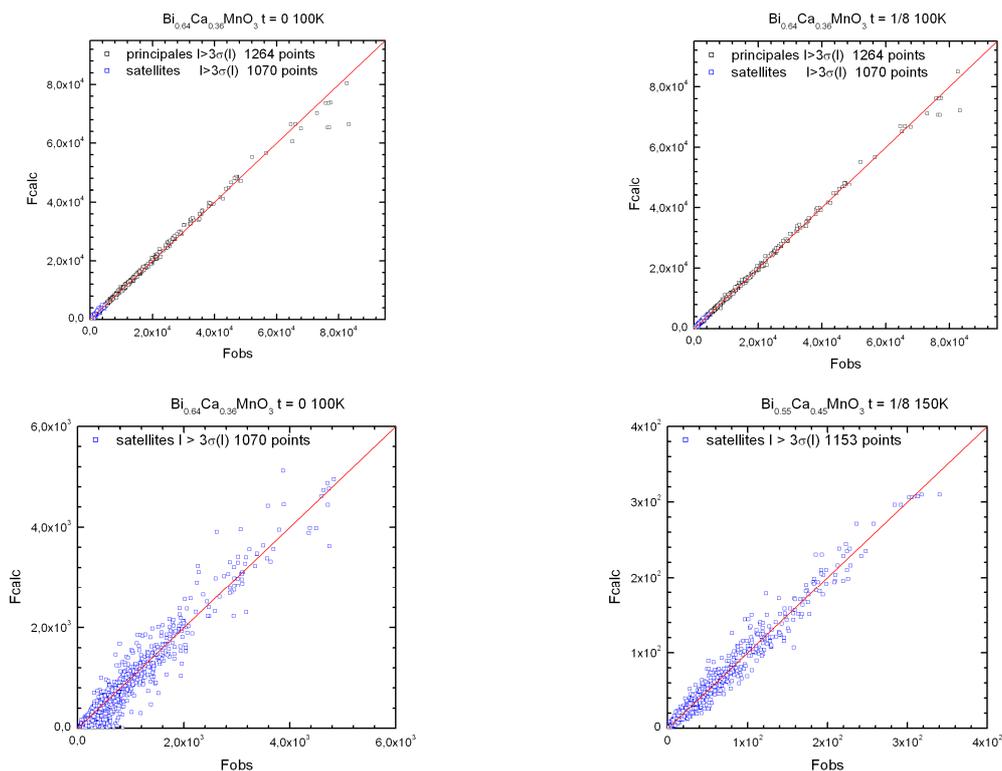


Figure 16 : Visualisation de l'accord entre le modèle affiné et les données pour le composé  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$  à 100K..

Comme cela était attendu pour une modulation transverse telle que celle que nous étudions, les principaux déplacements atomiques sont observés suivant la direction du vecteur  $\vec{a}$ . A ce stade de l'affinement les déplacements atomiques sont modélisés par une fonction harmonique (série de Fourier développée au premier ordre). Les déplacements atomiques réels sont certainement beaucoup plus complexes ; cette approche utilisant le formalisme des super espaces reste une approximation. Pour relâcher les contraintes imposées par le traitement dans l'espace à quatre dimensions, la super structure ( $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ ,  $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ ) est extraite à partir de l'affinement 4D, et la structure est affinée de façon classique dans l'espace à 3D.

Cette procédure a été appliquée pour les trois compositions à basse température (100K ou 150K) et à température ambiante pour le composé  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$ . L'affinement du modèle à trois dimensions issu de la section  $t = 1/8$  du super cristal affiné dans la structure à quatre dimensions converge très rapidement. Les positions atomiques affinées dans la super maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$  avec le groupe d'espace  $P2_1nm$  pour les composés  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  à 150K sont rapportés dans le Tableau 12. La structure affinée du composé  $\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.36}\text{MnO}_3$  est rapportée dans le Tableau 13.

(a) Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 150K

Programme d'affinement Jana2000  
 Maille Orthorhombique  
 Groupe d'espace  $P2_1nm$   
 $A = 5.425(4)\text{\AA}$ ,  $b = 11.002(2)\text{\AA}$ ,  $c = 7.588\text{\AA}$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$   
 $V =$ ,  $Z = 8$

2338 réflexions ( $I > 3\sigma(I)$ )  $N_{\text{principales}} = 1314$   $N_{\text{satellites}} = 1024$   $\sin(\theta)/\lambda \text{ max} = 0.90$   
 $R_{\text{int}} = 6.8\%$ ,  $R = 6.8\%$   $R_{\text{principales}} = 5.7\%$ ,  $R_{\text{satellites}} = 10.3\%$

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi/Ca(1)	2a	0.5	0.85084(9)	0.5 <sup>§</sup>	0.62 (2)/0.38(2)	0.0055(3)
Bi/Ca(2)	2a	0.4679(4)	0.35192(10)	0.5 <sup>§</sup>	0.58(2)/0.42(2)	0.0058(3)
Bi/Ca(3)	2a	0.4932(3)	0.39751(11)	0.0 <sup>§</sup>	0.58(2)/0.42(2)	0.0039(2)
Bi/Ca(4)	2a	0.5085(4)	0.89721(10)	0.0 <sup>§</sup>	0.60(2)/0.40(2)	0.0076(3)
Mn(1)	4b	0.5067(6)	0.12493(18)	0.7489(3)	1 <sup>*</sup>	0.0023(4)
Mn(2)	4b	0.4799(5)	0.62623(19)	0.7521(3)	1 <sup>*</sup>	0.0015(4)
O(1)	2a	0.085(3)	0.8614(14)	0.0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.007(2)
O(2)	2a	0.431(3)	0.1154(12)	0.0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.0019(17)
O(3)	2a	0.399(3)	0.6159(14)	0.0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.006(2)
O(4)	2a	0.059(4)	0.3674(16)	0.0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.011(3)
O(5)	4b	0.196(3)	0.2334(13)	0.711(2)	1 <sup>*</sup>	0.015(2)
O(6)	4b	0.3179(19)	0.9809(8)	0.7106(13)	1 <sup>*</sup>	0.0029(12)
O(7)	4b	0.2487(16)	0.4789(7)	0.7086(13)	1 <sup>*</sup>	0.0007(11)
O(8)	4b	0.1951(17)	0.7314(8)	0.7062(13)	1 <sup>*</sup>	0.0026(12)

(b) Bi<sub>0.55</sub>Ca<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> 150K

Programme d'affinement Jana2000  
 Maille Orthorhombique  
 Groupe d'espace  $P2_1nm$   
 $N_{\text{principales}} = 1389$   $N_{\text{satellites}} = 1151$   $\sin(\theta)/\lambda \text{ max} = 0.90$   
 $a = 5.439(2)\text{\AA}$ ,  $b = 10.999(2)\text{\AA}$ ,  $c = 7.525(3)\text{\AA}$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$   
 $R_{\text{int}} = 6.8\%$ ,  $R = 6.0\%$   $R_{\text{principales}} = 5.7\%$ ,  $R_{\text{satellites}} = 6.9\%$   
 $V = 452.5\text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$

Atome	Site	x	Y	z	Occupation	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Bi/Ca(1)	2a	0.5	0.85065(9)	0.5 <sup>§</sup>	0.54 (2)/0.46(2)	0.0058(2)
Bi/Ca(2)	2a	0.4695(3)	0.35272(9)	0.5 <sup>§</sup>	0.52 (2)/0.48(2)	0.0071(3)
Bi/Ca(3)	2a	0.49646(18)	0.39565(10)	0 <sup>§</sup>	0.52 (2)/0.48(2)	0.0059(2)
Bi/Ca(4)	2a	0.5120(3)	0.89685(11)	0 <sup>§</sup>	0.54 (2)/0.46(2)	0.0106(3)
Mn(1)	4b	0.5067(4)	0.12319(19)	0.7469(2)	1 <sup>*</sup>	0.0062(3)
Mn(2)	4b	0.4811(4)	0.62630(17)	0.7508(2)	1 <sup>*</sup>	0.0020(3)
O(1)	2a	0.103(3)	0.8628(12)	0 <sup>§</sup>	0.5 <sup>*</sup>	0.011(2)
O(2)	2a	0.441(2)	0.1116(10)	0 <sup>§</sup>	0.5 <sup>*</sup>	0.0029(14)
O(3)	2a	0.417(2)	0.6162(12)	0 <sup>§</sup>	0.5 <sup>*</sup>	0.0076(19)
O(4)	2a	0.074(3)	0.3717(13)	0 <sup>§</sup>	0.5 <sup>*</sup>	0.013(2)
O(5)	4b	0.207(2)	0.2335(11)	0.7099(16)	1 <sup>*</sup>	0.026(2)
O(6)	4b	0.3207(16)	0.9819(7)	0.7101(11)	1 <sup>*</sup>	0.0078(13)
O(7)	4b	0.2554(12)	0.4790(6)	0.7073(9)	1 <sup>*</sup>	0.0008(9)
O(8)	4b	0.2052(16)	0.7320(9)	0.7067(12)	1 <sup>*</sup>	0.0114(15)

<sup>§</sup> fixé par symétrie, <sup>\*</sup> fixé lors de l'affinement car non significatif.

Tableau 12: Résultats des affinements réalisés avec le groupe d'espace  $P2_1nm$  issus de la section 1/8 du super cristal pour les composés Bi<sub>0.55</sub>(k) et Bi<sub>0.6</sub>(k) (§ fixé par symétrie, \* fixés au cours de l'affinement car non significatifs)..

**Bi<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub> 100K**

Programme d'affinement	Jana2000					
Maille	Orthorhombique					
Groupe d'espace	<i>P2<sub>1</sub>nm</i>					
N <sub>reflexions</sub> = 2334 N <sub>principales</sub> = 1264 N <sub>satellites</sub> = 1070 sin( $\theta$ )/ $\theta$ max = 0.90						
a = 5.439(2)Å, b = 10.999(2)Å, c = 7.525(3)Å, 90°, 90°, 90°						
Rint = 3.3% , R = 4.51% Rprincipales = 4.12% Rsatellites = 5.60%						
V = 457.0Å <sup>3</sup> , Z = 8						
Atome	Site	x	y	z	Occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi/Ca(1)	2a	0.5	0.85540(10)	0.5 <sup>§</sup>	0.694(6)/ 0.306(6)	0.0067(3)
Bi/Ca(2)	2a	0.48341(17)	0.35793(11)	0.5 <sup>§</sup>	0.665(7)/0.333(7)	0.0116(4)
Bi/Ca(3)	2a	0.48903(12)	0.40514(10)	0 <sup>§</sup>	0.652(6)/0.348(6)	0.0071(3)
Bi/Ca(4)	2a	0.51914(16)	0.90429(8)	0 <sup>§</sup>	0.659(6)/ 0.341(6)	0.0052(3)
Mn(1)	4b	0.4836(4)	0.13192(18)	0.7513(3)	1 <sup>*</sup>	0.0032(2)
Mn(2)	4b	0.5079(4)	0.6309(3)	0.7489(5)	1 <sup>*</sup>	0.0033(2)
O(1)	2a	0.089(2)	0.8691(12)	0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.0099(14)
O(2)	2a	0.401(2)	0.1183(12)	0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.0099(14)
O(3)	2a	0.433(3)	0.6239(13)	0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.0122(18)
O(4)	2a	0.067(2)	0.3668(11)	0 <sup>§</sup>	1 <sup>*</sup>	0.0070(11)
O(5)	4b	0.1740(8)	0.2353(6)	0.7111(9)	1 <sup>*</sup>	0.0018(4)
O(6)	4b	0.2849(9)	0.9858(6)	0.7132(11)	1 <sup>*</sup>	0.0040(5)
O(7)	4b	0.2787(12)	0.4847(7)	0.7120(12)	1 <sup>*</sup>	0.0089(8)
O(8)	4b	0.2298	-0.266	-0.2909	1 <sup>*</sup>	0.0107(5)

<sup>§</sup> fixé par symétrie, <sup>\*</sup> fixé lors de l'affinement car non significatif.

Tableau 13: Resultat de l'affinement du composé Bi<sub>0.65</sub>(k).

Afin de compléter cette étude et dans le but de mettre en évidence un éventuel abaissement de symétrie, différents affinements ont été menés en considérant une section quelconque. La surstructure a ensuite été affinée dans la super maille avec le groupe d'espace *P11m*. Pour initialiser notre affinement, nous sommes partis à la fois des positions atomiques déduites des affinements réalisés avec le groupe d'espace *P2<sub>1</sub>nm* et avec le groupe d'espace *P112<sub>1</sub>/m*. Chacun de ces affinements a convergé en conduisant à des positions atomiques affinées identiques au sigma près à celles affinées avec le groupe d'espace *P2<sub>1</sub>nm*. De plus, malgré l'augmentation du nombre de paramètres affinés, les facteurs d'accord obtenus sont comparables à ceux des affinements considérant la section (2n+1)/8 (groupe d'espace *P2<sub>1</sub>nm*). Un abaissement de la symétrie conduisant au groupe d'espace *P11m* n'est pas justifié au regard des résultats obtenus par diffraction des rayons X.

### 2.4.3 Analyse fine de la symétrie de la structure à localisation des charges :

Dans la partie précédente nous avons démontré que la symétrie  $P2_1nm$  est celle qui modélise le mieux la structure à localisation des charges dans nos trois composés. Toutefois, une étude précédente, réalisée par Aziz Daoud-Aladine *et al* [15] pour le composé  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ , présentant la même valence du manganèse que celle du composé  $Bi_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ , a prouvé l'existence d'une distorsion monoclinique avec un angle  $\gamma = 90.76$ . Dans le cas du  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ , la structure à localisation des charges a aussi été modélisée par le groupe  $P2_1nm$  mais la symétrie réelle est plus basse et respecte le groupe de symétrie  $P11m$ . Notons que ce groupe d'espace permet de construire le modèle d'ordre des polarons de Zener. Une étude par diffraction des rayons X sur synchrotron a été menée pour un échantillon de même composition que  $Bi_{0.6}(k)$  pour déterminer si les manganites  $Bi_xCa_{1-x}MnO_3$  présentent également cette faible distorsion monoclinique. Cette étude a été complétée par diffraction électronique après broyage des trois cristaux  $Bi_{0.55}(k)$ ,  $Bi_{0.6}(k)$  et  $Bi_{0.65}(k)$ .

Cette expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'E.S.R.F. sur la ligne haute résolution ID31 en collaboration avec François Fauth (Grenoble, France). De nombreux cristaux provenant du même bain que le  $Bi_{0.6}(k)$ , ont été broyés après s'être assuré de leur composition par analyse EDS. La poudre obtenue par broyage de ces cristaux a été placée dans un capillaire en verre. Trente milligrammes étaient nécessaires pour fournir un volume diffractant suffisant. Les données ont été collectées à 373K, à température ambiante et à 150K avec une longueur d'onde de  $0.4\text{\AA}$ . La figure 17 a) représente un détail du diffractogramme enregistré à 150K, centré sur le pic de diffraction observé pour  $2\theta = 11.9^\circ$  ; cette raie est associée aux réflexions 240 et  $2\bar{4}0$  dans la maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$ ,  $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ . Ces deux réflexions sont équivalentes dans la symétrie orthorhombique, mais elles sont distinctes si une distorsion monoclinique existe. Ce dédoublement avait été mis en évidence dans le cas du  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  [15].

La figure 17 b) représente une simulation des réflexions 240 et  $2\bar{4}0$  calculés dans l'hypothèse d'une distorsion monoclinique en introduisant les paramètres de profil de raie du diffractomètre ID31. Plusieurs simulations ont été réalisées. Elles ont montré que même une distorsion monoclinique très faible ( $\gamma = 90^\circ + \epsilon$ ) serait clairement observée ; la résolution du diffractomètre ID31 permet de distinguer une distorsion monoclinique pour  $\epsilon \geq 0.025^\circ$ . La comparaison des parties a) et b) de la figure 17 permet de conclure à l'absence de distorsion monoclinique.

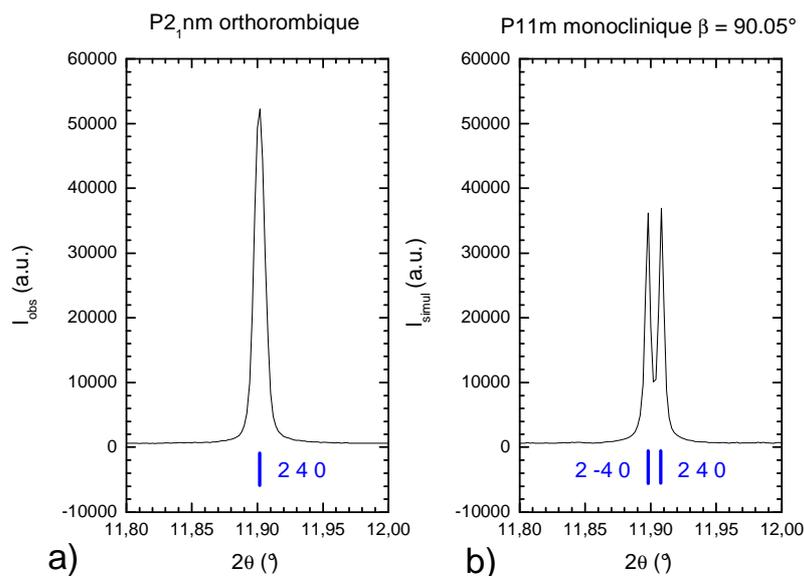


figure 17 : Comparaison entre les réflexions 2-40 et 240 observée (a) par diffraction du rayonnement synchrotron (sur la ligne ID31 à l'ESRF Grenoble) et la simulation (b) de ces réflexions 2-40 et 240 calculées dans l'hypothèse d'une distorsion monoclinique de la maille  $a_P\sqrt{2} \times 2a_P\sqrt{2} \times 2a_P$  conduisant à un groupe d'espace  $Pm$ .

Pour chacune des trois compositions, le groupe de super espace obtenu par reconstitution du réseau réciproque à partir des clichés de diffraction électronique pris à 92K est le groupe  $Pbnm(0\beta 0)_s00$  avec une maille  $a_P\sqrt{2} \times a_P\sqrt{2} \times 2a_P$  et un vecteur de modulation  $q = 0.5b^*$ . Ces résultats sont en accord avec l'analyse faite des images de précession obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.

La reconstitution du réseau réciproque pour le composé  $Bi_{0.6}(k)$ , présentée dans la Figure 18, a été réalisée à 92K en utilisant un microscope électronique JEOL 2010. La diffraction électronique a été effectuée sur de nombreuses cristallites issues du broyage du cristal étudié en diffraction des rayons X pour tester l'homogénéité structurale du cristal. Différents diaphragmes de sélection d'aire ont été utilisés afin de travailler en diffraction des électrons sur de petites zones de la cristallite ou bien sur l'intégralité de la cristallite. Les trois clichés de diffraction des électrons correspondant aux directions [100], [010] et [001] sont

respectivement données dans les parties a), b) et c) de la

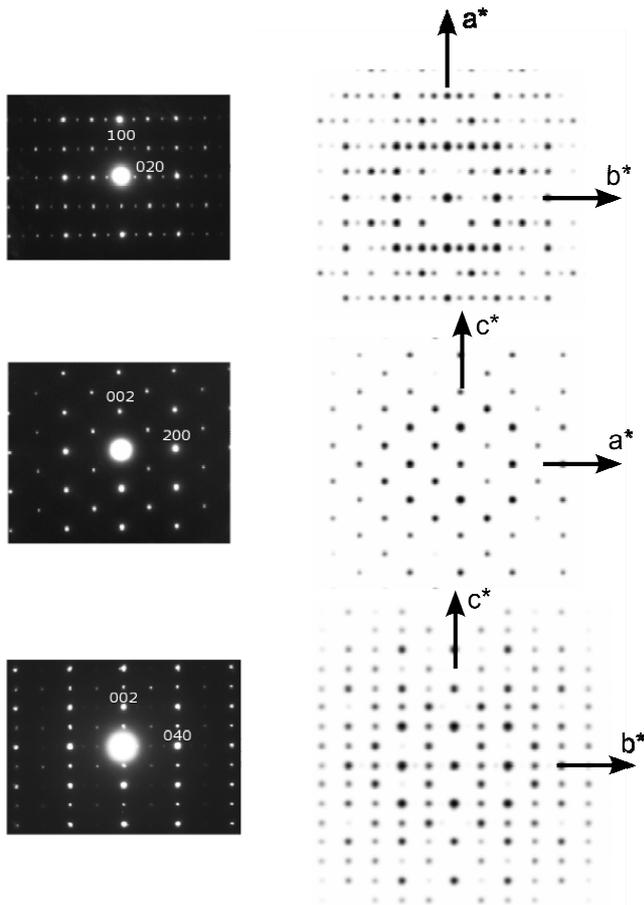


Figure 18 et comparées aux clichés calculés à l'aide du logiciel MacTempas à partir du modèle affiné à 150K et présenté Tableau 12 pour la composition  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

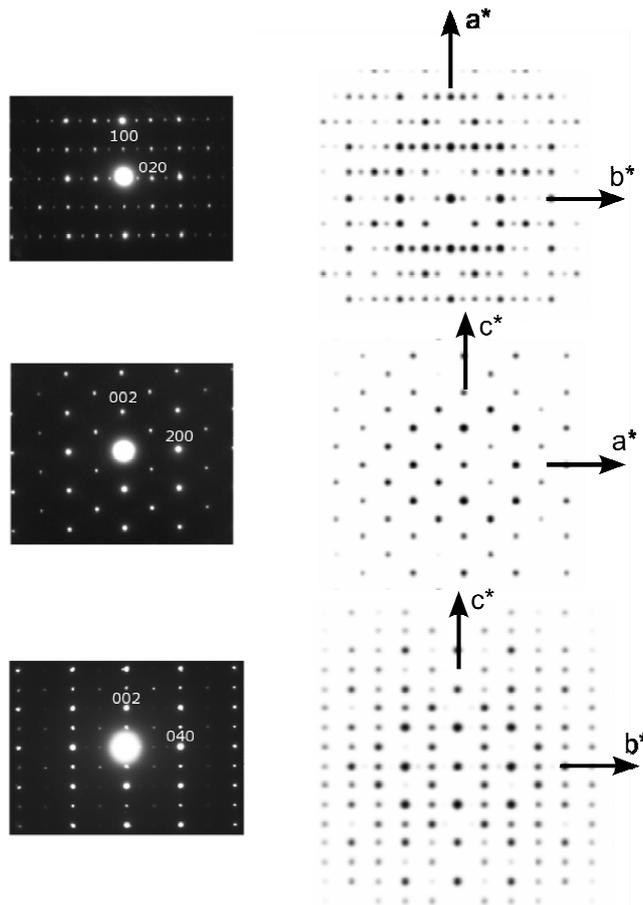


Figure 18 : Clichés de diffraction électronique pris à 92K pour le composé  $\text{Bi}_{0,6}(\text{k})$  comparés aux simulations réalisées (épaisseur du cristal 100Å) à partir des positions affinées par diffraction des rayons X sur monocristal. Ces clichés sont indexés dans la maille  $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$

La grande majorité des photos de diffraction électronique de la direction [010] prises à 92K, pour chacune des trois compositions, présentent les conditions d'existence  $h0l : k+l=2n$  confirmant la présence d'un miroir  $n$ , en accord avec le groupe d'espace  $P2_1nm$ . Toutefois, en travaillant avec les plus petits diaphragmes de sélection d'aire (SAED Small Area Electron Diffraction), des zones de petites dimensions présentant des taches de faible intensité en désaccord avec l'existence du miroir  $n$  sont mis en évidence. L'apparition de ces réflexions peut être attribuée à l'existence de distorsions locales du réseau pouvant être provoquées par de nombreux facteurs tels que la teneur locale en oxygène, la répartition des atomes de bismuth et de calcium, un effet du doublet solitaire du bismuth... Ces distorsions sont toujours très locales et l'intensité des réflexions parasites qu'elles génèrent, très faibles. Enfin l'étude en champ clair/champ sombre a confirmé l'absence de phénomène de micromaclage et aucun contraste d'une structure dite « tweed » associée à la co-existence de deux phases lors d'une transition ou d'une ségrégation [16], n'a été observé. Cette étude par diffraction des électrons est en accord avec les résultats observés par diffraction du rayonnement synchrotron.

Ces études menées par microscopie électronique en transmission et par diffraction du rayonnement synchrotron mettent en évidence la métrique orthorhombique (dans la limite de la résolution instrumentale, i.e.  $\beta = 90^\circ$  avec  $\Delta\beta < 0.02^\circ$ ). Elles valident le choix du groupe d'espace P21nm pour les composés  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

#### 2.4.4 Discussions sur la structure à localisation de charge

Les trois compositions  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  présentent des structures basses températures très comparables (Tableau 12 et Tableau 13). Leurs polyèdres de coordinations sont comparables et leurs angles Mn-O-Mn similaires. Le modèle de localisation des charges est donc présentée ici pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  et peut être généralisé à ces trois compositions.

La projection de la structure le long de l'axe  $\vec{c}$  renseignée des distances Mn-O est présentée dans la Figure 19. La structure à 150K présente deux sites Mn appelés Mn(1) et Mn(2) dont les distances Mn-O moyennes sont  $\langle \text{Mn-O}(1) \rangle = 1.98(3)$  et  $\langle \text{Mn-O}(2) \rangle = 1.96(3)$ . La différence entre les rayons des ions  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r_{\text{Mn}^{3+}\text{HS}} = 0.64\text{\AA}$ )<sup>4</sup> et  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{Mn}^{4+}\text{HS}} = 0.53\text{\AA}$ ) en site octaédrique données dans les tables de Shannon [6] est significative ; or les deux distances MnO moyennes de la structure basse température des composés  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  sont quasiment égales ; une mise en ordre des charge du type mise en ordre des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  semble exclue dans ces oxydes. Le calcul des valences des atomes Mn à partir des distances Mn-O conduit aux charges 3,42 pour le site Mn(1) et 3,55 pour le site Mn(2). Les charges des deux sites Mn sont donc très proches. Les octaèdres Mn(1)O<sub>6</sub> et Mn(2)O<sub>6</sub> présentent toutefois des distorsions mises en évidence par l'observation des distances MnO dans la projection suivant le vecteur  $\vec{c}$ .

Les octaèdres Mn(1)O<sub>6</sub> sont clairement allongés suivant une direction dans le plan de base : ils présentent deux longues distances Mn-O équatoriales opposées (2.08(2)Å et 2.07(1)Å) et deux courtes distances équatoriales opposées (1.90(1)Å et 1.91(1)Å). Leurs deux distances apicales sont de longueurs intermédiaires (1.94(1)Å et 1.95(1)Å). Cette direction d'allongement des octaèdres peut être associée à la direction des orbitales  $d_{z^2}$ . Les octaèdres Mn(1)O<sub>6</sub> semblent présenter une distorsion de type Jahn Teller de faible amplitude comparée à celle observée dans le composé  $\text{LaMnO}_3$  (2 longues distances Mn-O : 2.1780(1)Å ; 2 courtes distances Mn-O : 1.907(1)Å et 2 distances Mn-O intermédiaires : 1.9680(3)Å) présentées dans la littérature comme résultant de la mise en ordre des orbitales  $d_{z^2}$  [8] ou dans

---

<sup>4</sup> HS pour configuration haut spin



composé  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  A. Daoud-Aladine et al [15] ont associé ces paires Mn(1)OMn(2) à des polarons de Zener [20]. Dans ce modèle la localisation des charges se fait, non pas sur un site Mn, mais sur une entité MnOMn. La mise en ordre de ses paires Mn(1)/Mn(2) se fait en arrêtes de poisson. Les directions d'élongation des octaèdres associés à l'orientation des orbitales  $d_{z^2}$  sont représentées sur la Figure 19. La distribution des différents sites oxygène est donnée mettant en évidence le rôle des oxygènes O(6) et O(7) qui connectent les paires Mn(1)-O-Mn(2) entre elles. Ce point est discuté lors de l'analyse des images haute résolution présentée ci-après.

## 2.5 Etude par microscopie électronique haute résolution de l'état OO

### 2.5.1 Structure à une température proche de la transition (293K)

Avant de réaliser l'étude en microscopie électronique en transmission à haute résolution à température ambiante, nous avons caractérisé notre matériau à cette même température. En effet, à température ambiante la structure ordonnée des composés  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  n'est pas encore complètement stabilisée comme le montre l'évolution des paramètres de maille dans la Figure 2 et dans la Figure 9. A température ambiante les réflexions satellites associées à la localisation des charges sont clairement visibles sur un grand nombre de clichés de diffraction électronique. La structure du composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  à température ambiante est, comme cela a déjà été mentionné, caractérisée par le doublement du paramètre b et par la même symétrie que sa structure à basse température ; c'est-à-dire une maille orthorhombique avec les paramètres de maille  $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ ,  $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$  et le groupe d'espace  $P2_1nm$ . Toutefois tous les cristaux observés ne présentent pas ce doublement du paramètre b, bien que nous travaillions en prenant beaucoup de précautions, i.e. en utilisant un faisceau de faible intensité et en prenant rapidement les clichés de diffraction. L'état observé à température ambiante doit donc être considéré comme un état intermédiaire entre l'état haute température et l'état basse température à localisation des charges. La coexistence à température ambiante des états haute et basse température est confirmée par étude sur synchrotron mettant en évidence une phase unique à 150K ( $T < T_{OO}$ ) et à 373K ( $T > T_{OO}$ ) et la co-existence de ces deux phases à température ambiante.

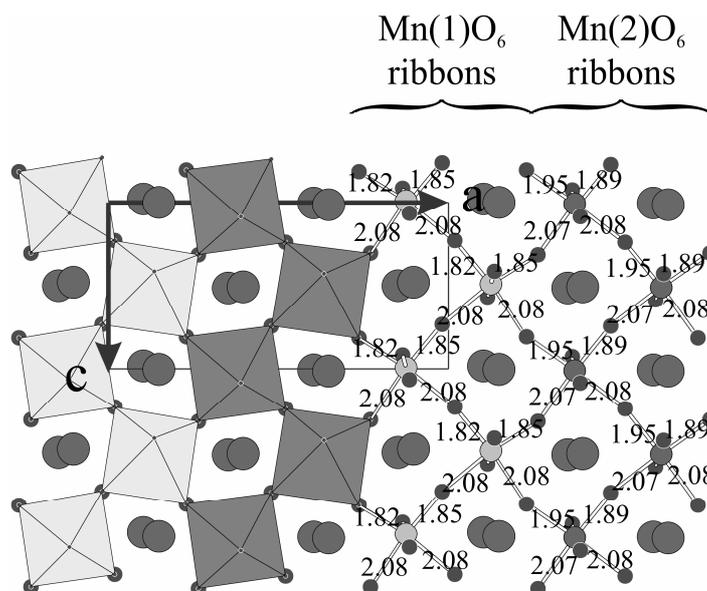


Figure 20: représentation de la structure du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  affinée à température ambiante.

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante ont été affinées pour les composés  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  (Tableau 14 et Tableau 15) en utilisant le protocole défini au paragraphe 2.4.1. Les environnements des deux sites manganèse sont alors similaires (Figure 20). Les distorsions des octaèdres sont asymétriques. Les études menées par diffraction électronique et par diffraction du rayonnement synchrotron ont toutes deux conclu à la coexistence de deux phases à température ambiante. La structure affinée à température ambiante résulte d'un effet de moyenne entre les structures des phases haute et basse température. Nous ne discuterons donc pas plus en détail de la structure à température ambiante de ces composés. Cependant il est important de noter que ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par microscopie électronique et diffraction sur synchrotron.

**Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 293K**

Programme d'affinement	Jana2000					
Maille	Orthorhombique					
Groupe d'espace	<i>P2<sub>1</sub>nm</i>					
A = 5.430(2)Å, b = 10.994(7)Å, c = 7.589(2) , 90°, 90°, 90°						
V = 453.0 Å <sup>3</sup> , Z = 8						
2738 réflexions (I>3σ(I)) Nprincipales = 1531 Nsatellites = 1207 sin(θ)/λ max = 0.90						
Rint = 3.8%, R = 6.3% Rprincipales = 4.63%, Rsatellites = 11.8%						
Atome	Site	x	y	Z	Taux d'occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi/Ca(1)	2a	0.5 <sup>ss</sup>	-0.1475	0.5 <sup>s</sup>	0.624(9)/ 0.376(9)	0.0073(3)
Bi/Ca(2)	2a	0.4866(3)	0.35171(14)	0.5 <sup>s</sup>	0.555(9)/ 0.445(9)	0.0114(4)
					0.588(11)/	
Bi/Ca(3)	2a	0.5210(2)	-0.10317(10)	0.0 <sup>s</sup>	0.412(11)	0.0065(3)
					0.622(10)/	
Bi/Ca(4)	2a	0.49603(16)	0.39688(12)	0.0 <sup>s</sup>	0.378(10)	0.0086(3)
Mn(1)	4b	0.4912(4)	0.6272(2)	0.7506(3)	1*	0.0027(3)
Mn(2)	4b	0.5108(3)	0.1245(2)	0.7494(3)	1*	0.0020(3)
O(1)	2a	0.5694	0.1334(11)	0.0 <sup>s</sup>	1*	0.0033(14)
O(2)	2a	0.4235	1.1151(15)	0.0 <sup>s</sup>	1*	0.009(2)
O(3)	2a	0.5548	0.6355(12)	0.0 <sup>s</sup>	1*	0.0050(15)
O(4)	2a	0.3927	0.6107(13)	0.0 <sup>s</sup>	1*	0.0089(18)
O(5)	4b	0.3136(12)	0.9813(7)	0.7111(10)	1*	0.0019(9)
O(6)	4b	0.7393(15)	0.7617(8)	0.7919(11)	1*	0.0051(10)
O(7)	4b	0.3101(16)	0.4790(10)	0.7126(13)	1*	0.0089(13)
O(8)	4b	0.7385(19)	0.2756(11)	0.7931(13)	1*	0.0112(13)

Tableau 14: structure du composé Bi<sub>0.6</sub>(k) à température ambiante.

**Bi<sub>0.55</sub>Ca<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> 293K**

Programme d'affinement    Jana2000  
 Maille                      Orthorhombique  
 Groupe d'espace            *P2<sub>1</sub>nm*  
 a = 5.43Å, b = 10.994Å, c = 7.589Å, 90°, 90°, 90°  
 V = 452.2 Å<sup>3</sup>, Z = 8  
 14475 réflexions sin(θ)/λ max = 0.90  
 R<sub>int</sub> = 3.1%, R<sub>obs</sub> = 6.41% R<sub>all</sub> = 10.10%,

Atome	Site	x	y	Z	Taux d'occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Bi/Ca(1)	2a	0.5 <sup>§</sup>	0.85252(4)	0.5 <sup>§</sup>	0.550(3)/0.450(3)	0.00879(11)
Bi/Ca(2)	2a	0.47205(9)	0.35496(4)	0.5 <sup>§</sup>	0.552(3)/0.448(3)	0.00948(11)
Bi/Ca(3)	2a	0.49596(7)	0.39678(5)	0.0 <sup>§</sup>	0.543(3)/0.457(3)	0.00947(10)
Bi/Ca(4)	2a	0.51073(9)	0.89741(4)	0.0 <sup>§</sup>	0.549(3)/0.451(3)	0.01327(14)
Mn(1)	4b	0.50683(18)	0.12344(6)	0.74802(8)	1*	0.00513(12)
Mn(2)	4b	0.48281(18)	0.62537(6)	0.75169(8)	1*	0.00373(11)
O(1)	2a	0.0896(9)	0.8575(4)	0.0 <sup>§</sup>	1*	0.0094(8)
O(2)	2a	0.4284(8)	0.1172(3)	0.0 <sup>§</sup>	1*	0.0035(6)
O(3)	2a	0.4063(8)	0.6205(3)	0.0 <sup>§</sup>	1*	0.0048(6)
O(4)	2a	0.0591(10)	0.3654(4)	0.0 <sup>§</sup>	1*	0.0116(8)
O(5)	4b	0.2200(7)	0.2325(3)	0.7116(4)	1*	0.0132(6)
O(6)	4b	0.3189(5)	0.9829(2)	0.7100(3)	1*	0.0028(4)
O(7)	4b	0.2593(7)	0.4803(3)	0.7073(5)	1*	0.0131(6)
O(8)	4b	0.2127(5)	0.7315(2)	0.7079(3)	1*	0.0061(5)

Tableau 15: structure du composé Bi<sub>0.55</sub>(k) à température ambiante

### 2.5.2 Analyse des contrastes observés en imagerie haute résolution : modèle « doubles bandes » de la localisation des charges

Une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée à température ambiante sur chacun des trois composés. Les images en haute résolution ont été prises avec un microscope TOPCON 002B possédant une résolution ponctuelle de 1.7Å (V=200kV et Cs=0.4mm) à température ambiante. Le phénomène de localisation de charges n'est pas observé sur l'ensemble de cristallites. Seules les cristallites présentant des clichés de diffraction caractéristique de la localisation des charges ont été sélectionnés pour l'étude en haute résolution.

Notons qu'une exposition prolongée sous le faisceau d'électrons (environ 10mn, soit le temps nécessaire pour mener à bien une série focale dans des conditions normales) provoque la disparition des réflexions satellites. Nous avons donc travaillé avec un faisceau d'électrons à très faible convergence et intensité et en procédant à des observations les plus courtes possibles. Ainsi nous avons pu prendre des photos de la structure ordonnée.

Deux contrastes caractéristiques de la surstructure associée à la localisation des charges tirés de la série focale prise dans la direction [001] sont présentés dans la Figure 21. Cette direction permet de mettre facilement en évidence le doublement du paramètre b. Les images simulées ont été calculées à partir des positions affinées pour la structure à localisation des charges à 150K. Les images ont été calculées pour des valeurs de défocalisation allant de 0 à -900Å et des épaisseurs variant de 23 à 100Å.

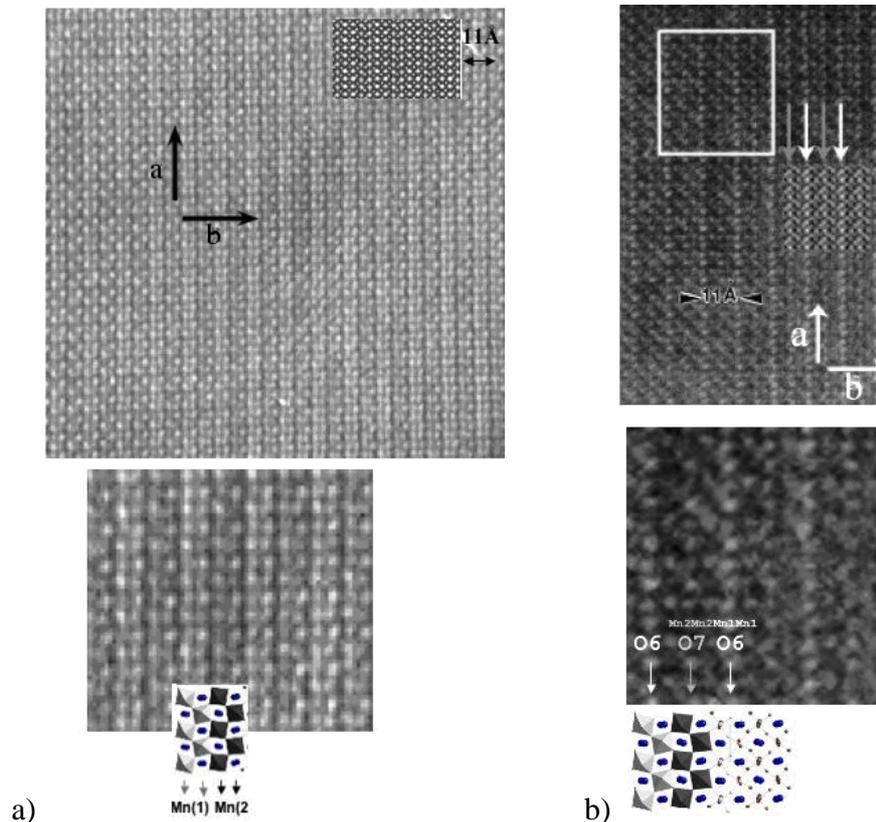


Figure 21 : image haute résolution prises à température ambiante de la structure ordonnée du composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  : a) contraste caractéristique : doubles bandes ; b) contraste caractéristique : lignes blanches

Le premier contraste présenté dans la partie a) de la Figure 21 correspond à une valeur de la défocalisation pour laquelle les fortes densités électroniques apparaissent en clair. Ce contraste fait apparaître des doubles bandes de points plus clairs alternant avec des doubles bandes de points plus sombres associé à des doubles bandes d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Cet effet n'est observé que dans les zones épaisses des cristallites (épaisseur estimée entre 60 et 100Å). La simulation présentant le meilleur accord avec le contraste observé a été calculée pour une défocalisation de -900Å et une épaisseur du cristal de 90Å. Les images calculées confirment l'apparition de cet effet « double-bande » pour des épaisseurs supérieures à 60Å comme vu expérimentalement. L'image simulée nous permet de confirmer la correspondance des points clairs avec les positions cationiques et des zones sombres avec les positions des oxygènes. Les doubles bandes les plus claires correspondent aux doubles bandes constituées par les

octaèdres  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ , les  $\text{Bi}/\text{Ca}(1)$  et les  $\text{Bi}/\text{Ca}(4)$ ; les doubles bandes les plus sombres sont constituées par les octaèdres  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ , les  $\text{Bi}/\text{Ca}(2)$  et les  $\text{Bi}/\text{Ca}(3)$ . Les simulations mettent en évidence une faible différence de contraste entre les deux types de doubles bandes traduisant une faible différence d'environnement pour les cations de chacune de ces doubles bandes. Ce contraste est important car il fait ressortir la mise en ordre sous forme de doubles bandes d'octaèdres et non une mise en ordre de simples bandes d'octaèdres  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  et  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ .

Le second contraste présenté dans la partie b) de la Figure 21 est plus flagrant et caractéristique du doublement du paramètre  $b$ . Pour cette valeur de la défocalisation les zones de forte densité électronique apparaissent en sombre. Le doublement du paramètre  $b$  est clairement souligné par la présence de lignes claires de point blancs en quinconce espacées les une des autres de  $11\text{\AA}$  suivant la direction  $[010]$ . L'image simulée correspondant à ce contraste a été calculée pour une défocalisation de  $-225\text{\AA}$  et une épaisseur de cristal de  $30\text{\AA}$ . Cette simulation nous a permis d'interpréter ces points blancs comme correspondant aux positions des oxygènes  $\text{O}(6)$  qui lient deux bandes d'octaèdres  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  entre elles. Les oxygènes  $\text{O}(7)$  liants deux bandes d'octaèdres  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$  entre elles apparaissent en plus sombre pour cette valeur de la défocalisation. Dans la structure haute température respectant une symétrie  $Pbnm$ , un unique site anionique correspond aux quatre positions  $\text{O}(5)$ ,  $\text{O}(6)$ ,  $\text{O}(7)$  et  $\text{O}(8)$  distinctes dans la structure basse température.

Dans le cas des composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ce contraste en « doubles bandes » a déjà été reporté [21]. Il était alors très clairement visible. Dans notre cas la qualité des images haute résolution est plus faible en raison de la proximité de la transition structurale.

Afin de compléter par microscopie électronique en transmission les preuves nous amenant à choisir sans ambiguïté le groupe de symétrie respecté par les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  en dessous de la température de localisation des charges, les simulations ont également été calculées à partir du modèle  $P112_1/m$ . Les contrastes observés ont pu être simulés avec le modèle de symétrie  $P2_1nm$  alors que le modèle de symétrie  $P112_1/m$  n'a pas permis de simuler les deux contrastes caractéristiques présentés ci avant, quelle que soit la valeur de défocalisation ou l'épaisseur de cristal. Le modèle qui considère la localisation des charges dans les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  comme une alternance de simples bandes d'octaèdres  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  et  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ , en accord avec le groupe de symétrie  $P112_1/m$ , est à écarter. Ces résultats sont en accord avec une étude récente réalisée par RMN du solide [22].

### 2.5.3 Comparaison des composés $\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ et $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

Les trois composés  $\text{Bi}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$  se caractérisent par des images haute résolution et des images de diffraction électronique identiques. Leur comportement sous le faisceau électronique est le même (pour ces trois composés la localisation des charges est déstabilisée au bout d'une dizaine de minutes sous un faisceau intense). La même méthode a été utilisée pour étudier les monocristaux de ces trois compositions. Les résultats des affinements produits à basse température (150K ou 100K) ont été reporté ci avant dans le Tableau 12 et 12. Ils nous permettent de mettre en évidence pour les trois cristaux  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.65}(\text{k})$  un phénomène de localisation des charges de même nature.

## 2.6 Conclusion

Pour étudier de tels oxydes ternaires une étude complète mettant en jeu diverses techniques complémentaires est nécessaire afin de palier à l'absence d'échantillon idéaux, i.e. de cristaux de taille millimétrique non maclés. L'association des techniques de diffraction des rayons X sur monocristal, de diffraction sur poudre du rayonnement synchrotron et de microscopie électronique en transmission nous a permis de procéder à des recoupements et de modéliser le mieux possible la localisation des charges. L'ensemble de ces études montre que l'ordre conduit à un modèle d'alternance de doubles rangés d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Il nous permet donc de rejeter les modèles d'alternance d'ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  [7,8] dans le cas des manganites au bismuth.

## 3 Mise en ordre dans les composés $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ riches en bismuth ( $x=0.67$ ; $0.71$ )

### 3.1 Disparition de la localisation des charges dans le composé $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

#### 3.1.1 Synthèse

Afin d'étudier la limite de stabilité de la localisation des charges dans les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  riches en bismuth, un composé polycristallin de composition nominale  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  a été synthétisé par voie solide en tube scellé. Pour obtenir les 6 grammes de produit de bonne qualité nécessaire pour réaliser une expérience de diffraction des neutrons, huit fois un gramme de produit a été synthétisé. Une suppression d'oxygène de 0.5MPa avec une composition nominale  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3.2}$  a été imposée dans chaque tube scellé pour

obtenir un gramme de matériau. Le cycle thermique subit par les barreaux consiste en une montée en température de 6h vers la température de palier imposée à 1050° pendant 24h, puis en une descente en température de 6h. Les barreaux obtenus ont ensuite été testés par diffraction des rayons X. Les barreaux présentant l'absence de phase secondaire et une bonne cristallinité ont ensuite été réunis.

### 3.1.2 Diffraction électronique

Une étude du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  a été réalisée par diffraction électronique à température ambiante à l'aide du microscope électronique 200cx. La reconstitution du réseau réciproque a conduit à une maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$  et au groupe d'espace  $Pbnm$ . Le cliché de diffraction correspondant à la direction  $[001]$  est présenté dans la partie a) de la Figure 22.

Cette étude a été complétée par une étude réalisée à basse température (90K) à l'aide du microscope JEOL 2010 équipé d'un porte-objet refroidi à l'azote liquide. Dans un premier temps aucun changement de symétrie par rapport à la structure haute température n'a pu être mis en évidence. Une étude plus poussée, réalisée sur une cinquantaine de cristallites, a permis de mettre en évidence quelques cristallites présentant un doublement du paramètre b de la maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . Dans la partie b) de la Figure 22, le cliché du plan (001) du réseau réciproque d'un des cristallites présentant le doublement du paramètre b par rapport à la structure type  $\text{GdFeO}_3$  est présenté. Le taux de cristallites présentant cette mise en ordre est estimé entre 5 et 10%. Au cours de cette étude nous nous sommes assuré de la compositions des cristallites testés. La bonne homogénéité en composition de l'échantillon a été mis en évidence et la composition extraite de la moyenne des analyses est en accord avec la composition nominale.

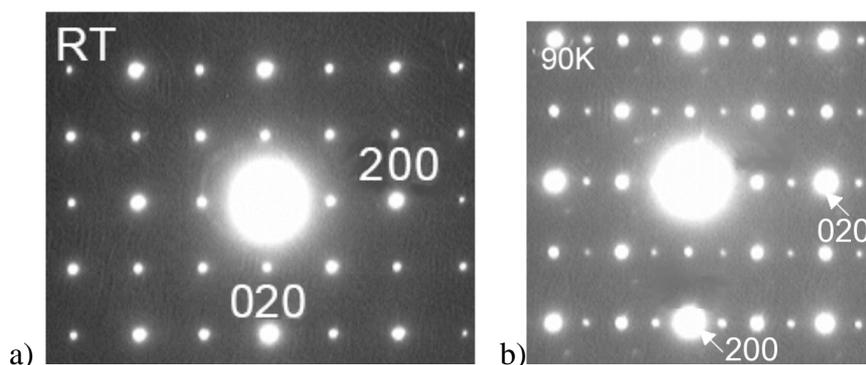


Figure 22: Clichés de diffraction électronique du plan (001) de la perovskite  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  indexés dans la maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$  a) à température ambiante, b) dans 10% des cristallites nous observons à basse température.

Le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  apparaît comme un composé charnière. Pour cette composition la localisation des charges semble déstabilisée. Environ 90% des cristallites

présentent une structure de type  $\text{GdFeO}_3$ . Seule une dizaine de pourcent de l'échantillon présente encore la symétrie de la structure à localisation des charges (Figure 22b).

### 3.1.3 Diffraction des neutrons sur poudre

Les données de diffraction ont été collectées à une température légèrement en dessous de la température de mise en ordre OO. Toutefois, les études en microscopie électronique ont montré que seuls 10% du matériau se trouve dans l'état OO. Il est donc illusoire d'imaginer affiner la structure ordonnée du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ . La structure reportée ici n'est donc qu'une structure moyenne (Tableau 16). L'affinement a été réalisé à partir de données de diffraction des neutrons sur poudre enregistrées sur G4.1 (Figure 23). Les positions atomiques issues de cet affinement sont données dans le Tableau 17.

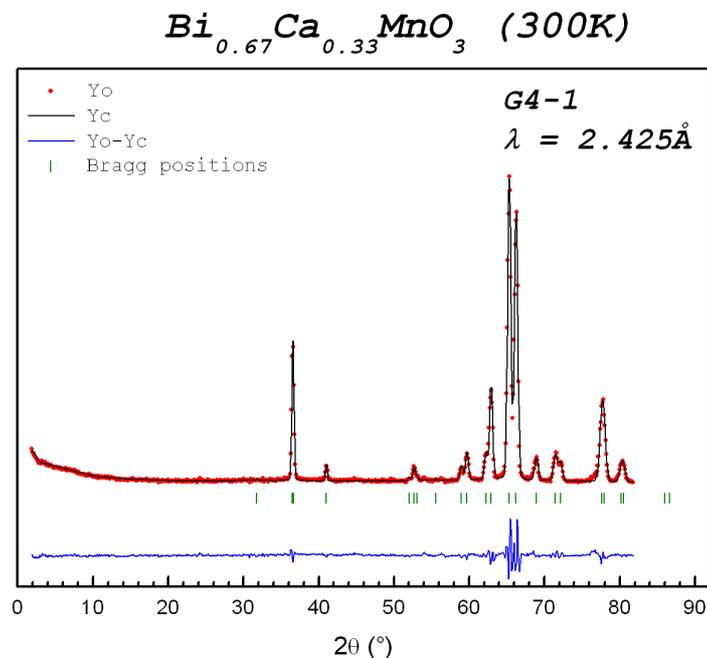


Figure 23 : diffractogrammes observé, calculé et différence issu de l'affinement de la structure nucléaire du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  à 300K.

Bi <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (300K)	
Données sur le composé polycristallin :	
Masse	6,1g
Formule	Bi <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>
masse molaire	256.1795g.mol <sup>-1</sup>
Couleur	Noir mat
Forme	Poudre
Collecte des données :	
Diffractomètre	G4.1
Equipement	Cryofour
Longueur d'onde	2,425Å
Température	1,5K-300K par pas de 10K
Pas	0.02°
2θ <sub>min</sub>	2.00°
2θ <sub>max</sub>	82.00°
Nombre de réflexions	24

Tableau 16: Collecte des données pour la structure à température ambiante du composé polycristallin Bi<sub>0,67</sub>Ca<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>.

Bi <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (300K – <i>P b n m</i> )						
Programme d'affinement: FullProf_Suite						
Maille	Orthorhombique					
Groupe d'espace	<i>P b n m</i>					
a = 5.4242(4)Å, b = 5.5258(4)Å, c = 7.7135(6)Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°						
R <sub>p</sub> :4.94	R <sub>wp</sub> : 6.92	R <sub>F</sub> =2.23	R <sub>Bragg</sub> =3.30	χ <sup>2</sup> = 8.25		
V = 231.20(3) Å <sup>3</sup> , Z = 4						
Atome	Site	x	y	z	occ	Biso
Bi/Ca	4c	0.008(2)	0.951(2)	0.25 <sup>†</sup>	0.67(2) 0.33(2)	/ 1.245*
Mn	4b	0.5 <sup>†</sup>	0 <sup>†</sup>	0 <sup>†</sup>	0.99(1)	1.453*
O1	4c	0.927(2)	0.522(2)	0.25 <sup>†</sup>	0.99(1)	1.391*
O2	8d	0.7048(9)	0.2911(9)	0.9592(9)	1.00 <sup>‡</sup>	1.391*

Tableau 17: Bi<sub>0,67</sub>Ca<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub> à 300K († fixé par symétrie, \*fixé par manque d'information).

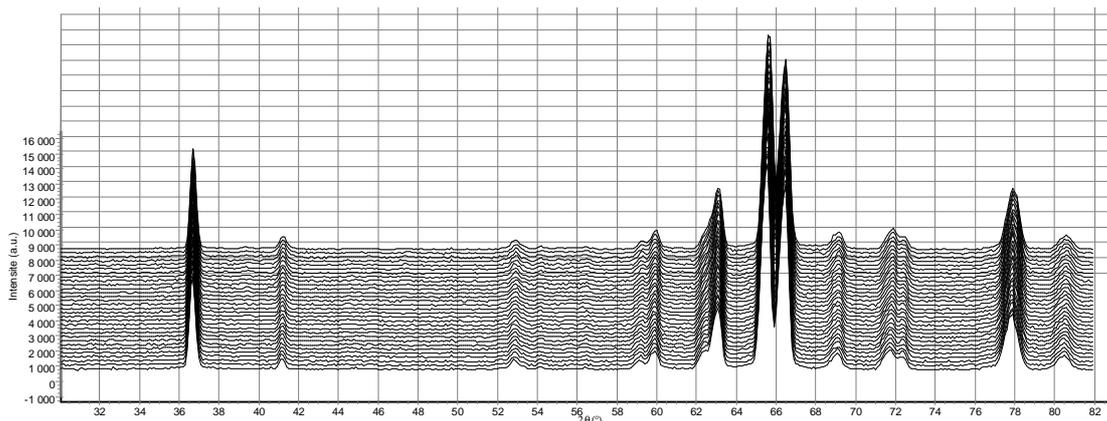


Figure 24: évolution en fonction de la température du diagramme de diffraction du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  entre 1,5K et 300K par pas de 10K

Une étude par diffraction des neutrons sur poudre réalisée entre 1,5K et 300K à l'aide du diffractomètre G4.1 a montré l'absence de transition structurale dans ce domaine de température (Figure 24). Les paramètres structuraux extraits de l'affinement des diffractogrammes sont caractéristiques d'une perovskite orthorhombique sans localisation des charges. La résolution des diffractogramme est insuffisante pour mettre en évidence 10% de phase à localisation des charges.

### 3.1.4 A la frontière de la localisation des charges...

Le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  a été caractérisé à la fois par diffraction électronique et diffraction neutronique. Les résultats apportés par ces deux techniques sont cohérents. Ils mettent en évidence la co-existence au sein de ce composé de 10% de phase à localisation des charges et 90% de phase à structure de type  $\text{GdFeO}_3$ . Cette composition semble donc se situer à la limite de stabilité du phénomène de localisation des charges.  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  apparaît donc comme un matériau limite dans la famille des manganites  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ .

## 3.2 Mise en ordre dans le composé $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$

I. O. Troyanchuk reporte pour les composés présentant un rapport Bi/Ca voisin de 0.75 l'existence d'une transition structurale vers un état qu'il décrit comme « à ordre de charges » aux alentours de 260K. Or, ces composés se situent dans une région frontière du diagramme. Pour cette raison, une caractérisation structurale fine dans cette partie du diagramme.

Un cristal de taille millimétrique ( $1,5 \times 2,0 \times 1,5 \text{mm}^3$ ) nommé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  a été étudié par analyse EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage. 27 analyses ont été réalisées sur trois

faces de ce cristal parallélépipédique (soit 9 analyses par face). Elles confirment l'homogénéité du cristal et conduisent à la composition cationique suivante :  $\text{Bi}_{0.68(5)}\text{Ca}_{0.32(5)}\text{Mn}_{1.00(6)}$  (calculée en considérant  $\text{Mn}+\text{Ca}+\text{Bi}=2$ ). Cet échantillon a donc été retenu pour mener les caractérisations physiques présentées dans le chapitre 4. Auparavant, quelques micros cristaux ont été extraits afin de réaliser des études de diffraction des rayons X et des électrons.

### 3.2.1 Structure à température ambiante

#### 3.2.1.1 Microscopie électronique

Les fragments collectés ont été préalablement caractérisés en microscopie électronique en transmission à température ambiante, c'est-à-dire au dessus de la température de transition (*i.e.* 260K) reportée par I. O. Troyanchuk en 2002 [1].

Les analyses EDS réalisées sur une trentaine de cristallites conduisent à une composition cationique  $\text{Bi}_{0.71(5)}\text{Ca}_{0.24(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}$  en accord avec celles réalisées sur le cristal de taille millimétrique. L'existence de lacunes sur le site A de la perovskite ne peut donc être exclue.

Les clichés de diffraction des plans du réseau réciproque (001) et (010) sont présentés dans les parties a et b de la Figure 25. Ces plans du réseau réciproque peuvent être indexés dans la maille orthorhombique  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . Une reconstitution du réseau réciproque révèle les conditions d'existence suivantes  $h0l : h+l=2n$ ,  $0kl : k=2n$ ,  $h00 : h=2n$ ,  $0k0 : k=2n$  et  $00l : l=2n$ . Elles sont compatibles avec les groupes d'espace  $Pbnm$  ou  $Pbn2$ .

L'étude de ce composé en mode image (Figure 25c) met en évidence un contraste caractéristique de la structure type perovskite. La régularité du motif indique l'absence de phénomène de ségrégation et confirme une répartition homogène du bismuth et du calcium sur le site A de la perovskite.

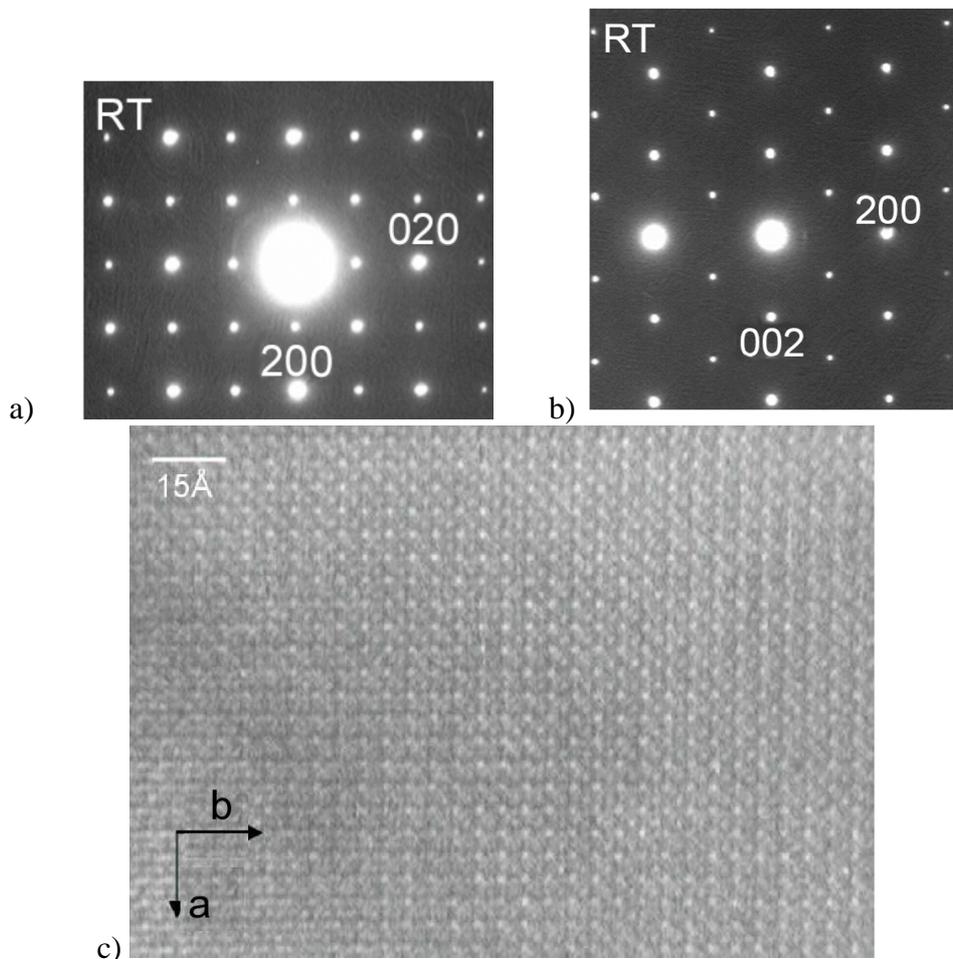


Figure 25 : Clichés de diffraction électronique des plans réciproques (a) (001) et (b) (010) du composé  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  à température ambiante. Image haute résolution orientée (001) (c).

### 3.2.1.2 Diffraction des rayons X

Des microcristaux issus du macro cristal de composition  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  ont été triés ; un échantillon, noté  $\text{Bi}_{0.71}(\text{k})$ , de qualité cristalline suffisante pour réaliser une étude structurale par diffraction des RX sur monocristal a ainsi été isolé.

La structure du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  au dessus de la température de transition reportée par Troyanchuk *et al.* a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal à 298K. Suite à une acquisition rapide sur un domaine angulaire restreint ( $0 < \theta < 30^\circ$ ) permettant de sélectionner un monocristal de qualité satisfaisante, un enregistrement classique des données a été réalisé : des balayages en  $\Phi$  à  $\Omega$  constant et des balayages en  $\Omega$  à  $\Phi$  constant. Les conditions d'enregistrement sont détaillées dans le Tableau 18.

$\text{Bi}_{0,71}\text{Ca}_{0,24}\text{MnO}_3$ (298K – monocristal)	
Données sur le cristal :	
Morphologie	Parallélépipède $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$
Formule	$\text{Bi}_{0,71}\text{Ca}_{0,24}\text{MnO}_3$
Masse molaire	$244,356 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Couleur	Noir brillant
Collecte des données :	
Diffractomètre	diffractomètre KappaCCD Nonius
Dx	34mm
Longueur d'onde	$\text{K}\alpha \text{ Mo } 0.71073 \text{ \AA}$
Température	298K
Temps d'acquisition	20s
Angle de rotation du cristal / acquisition	$0.8^\circ/\text{acquisition de la CCD}$
$\theta_{\text{min}}$	$2^\circ$
$\theta_{\text{max}}$	$45^\circ$
Nombre de réflexions indépendantes ( $I > 3\sigma(I)$ )	1067

Tableau 18: Conditions d'enregistrement à température ambiante ( $T = 298\text{K}$ ) du cristal  $\text{Bi}_{0,71}(\text{k})$ .

Notons que le temps d'exposition pour chaque image est optimisé afin que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Les données ont été corrigées de l'absorption à l'aide du programme SADABS.

Le modèle introduit pour l'affinement est basé sur la structure haute température du cristal  $\text{Bi}_{0,6}(\text{k})$ . L'affinement de l'occupation du site A de la perovskite nous conduit à un « nombre d'électrons » d'environ 64. Ce nombre est lié à la substitution du Bi par Ca sur ce site. Il peut être interprété par une occupation 70Bi/30Ca sur le site. Toutefois afin d'être cohérent avec les mesures EDS, 5% de lacune ont été introduits. Une substitution du bismuth par du calcium a donc été considérée mais la somme des occupations du site a été fixée à 0.95 au lieu de 1. Le modèle a été affiné à l'aide du programme Jana2000 et converge rapidement vers une solution stable. Une agitation thermique anisotrope a alors été introduite pour l'ensemble des atomes. Les facteurs d'accord finaux sont :  $R_{\text{obs}} = 4.1\%$ ,  $R_{\text{wobs}} = 4.8\%$ . Les

résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau 19. Les distances cation-oxygène sont données dans le Tableau 20.

Bi <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> (RT – <i>P b n m</i> )						
Programme d'affinement: Jana2000						
Maille		orthorombique				
Groupe d'espace		Pbnm				
a = 5.4108Å, b = 5.5118Å, c = 7.6877Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°						
Sobs = 1.60 Robs = 4.10 Rwoobs = 4.82 Rall = 6.33 Rwall = 5.11						
V = 223.97(1)Å <sup>3</sup> , Z = 4						
atome	Occ	x	y	z	Uiso	
Bi1/Ca1	0.695(5)/0.307(5)	0.99445(4)	0.04681(4)	0.25	0.01263(8)	
Mn1	1	0	0.5	0.5	0.00573(17)	
O1	1	0.0777(7)	0.4772(8)	0.25	0.0129(9)	
O2	1	0.7069(4)	0.2911(5)	0.0395(4)	0.0147(6)	
Atome	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>12</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>23</sub>
Bi1	0.01156(14)	0.00864(13)	0.01768(14)	0.000004	0	0
Mn1	0.0050(3)	0.0035(3)	0.0087(3)	0.00025(17)	-0.00046(15)	0.00030(19)
O1	0.0143(15)	0.0149(17)	0.0096(13)	0.003302	0	0
O2	0.0158(11)	0.0138(12)	0.0144(10)	-0.0017(9)	0.0029(9)	-0.0049(9)

Tableau 19 : Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique pour le composé Bi<sub>0.7</sub>(k) à température ambiante.

liaison	d(Å)	liaison	d(Å)	liaison	d(Å)
Bi1-O1 <sup>vi</sup>	3.172(5)	Bi1-O2 <sup>ii</sup>	2.660(3)	Mn1-O1 <sup>xii</sup>	1.9714(8)
Bi1-O1 <sup>i</sup>	2.414(5)	Bi1-O2 <sup>viii</sup>	2.406(3)	Mn1-O1 <sup>vii</sup>	1.9714(8)
Bi1-O1 <sup>vii</sup>	3.119(4)	Bi1-O2 <sup>iii</sup>	2.660(3)	Mn1-O2	1.980(3)
Bi1-O1 <sup>viii</sup>	2.347(4)	Bi1-O2 <sup>x</sup>	2.406(3)	Mn1-O2 <sup>xiii</sup>	1.980(3)
Bi1-O2	2.618(3)	Bi1-O2 <sup>iv</sup>	2.618(3)	Mn1-O2 <sup>xiv</sup>	1.983(3)
Bi1-O2 <sup>ix</sup>	3.322(3)	Bi1-O2 <sup>xi</sup>	3.322(3)	Mn1-O2 <sup>x</sup>	1.983(3)

Tableau 20: Distances cation-oxygène (298K). Codes de symétrie : (i) 1+x,y,z (ii) 1/2+x,1/2-y,1/2+z (iii) 1/2+x,1/2-y,-z (iv) x,y,1/2-z (v) 1+x,y,1/2-z (vi) 1+x,-1+y,z (vii) 1/2-x,-1/2+y,1/2-z (viii) 3/2-x,-1/2+y,1/2-z (ix) 2-x,-y,-z (x) 3/2-x,-1/2+y,z (xi) 2-x,-y,1/2+z (xii) 1/2+x,1/2-y,-1/2+z (xiii) 1-x,-y,-z (xiv) -1/2+x,1/2-y,-z (xv) 1/2-x,1/2+y,1/2-z (xvi) -1+x,y,z (xvii) 1-x,1-y,-z (xviii) -1/2+x,1/2-y,1/2+z (xix) 1/2-x,1/2+y,z (xx) -1+x,y,1/2-z

L'atome de manganèse possède six premiers voisins oxygène qui définissent un environnement octaédrique. Les quatre distances équatoriales Mn–O2 de l'octaèdre MnO<sub>6</sub> sont égales à 1.98Å et ses deux distances apicales Mn–O1 sont égales à 1,97Å (Tableau 20). L'environnement du manganèse à température ambiante consiste donc en un octaèdre régulier comme le soulignent les projections de la structure selon **b** et **c** (Figure 26). Les angles Mn-O1-Mn et Mn-O2-Mn sont égaux à 154° ; ils mettent en évidence un basculement relativement important des octaèdres. Ce basculement est observable sur la Figure 26a. Le site Bi/Ca présente douze oxygènes premiers voisins (c'est le site A de la perovskite). L'environnement de ce site est fortement distordu : 4 distances Bi-O supérieures à 3.1Å sont



Les valences calculées à partir des distances inter atomiques sont cohérentes avec les valeurs attendues :  $\text{Bi}_{0.6}^{3+}\text{Ca}_{0.4}^{2+}\text{Mn}^{3,4+}\text{O}_3^{-2}$ .

## 3.2.2 Structure à basse température

### 3.2.2.1 Etude de la symétrie

Des cristallites correspondant au composé  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  ont été étudiées par diffraction électronique à basse température (90K). Les clichés de diffraction des plans du réseau réciproque  $(100)^*$  sont présentés sur la Figure 28. Sur ces plans, deux types de réflexions sont observables : des réflexions intenses déjà visibles sur la Figure 25b, pouvant s'indexer dans la maille  $a_P\sqrt{2}\times a_P\sqrt{2}\times 2a_P$  (maille de la phase « température ambiante) et des réflexions de plus faible intensité dont l'indexation n'est pas possible dans la maille suscitée. Ces réflexions seront nommées respectivement principales et satellites. Deux types de plans  $(100)^*$  ont été rencontrés lors de notre étude en diffraction électronique. Ils sont notés a) et b) sur la Figure 28. La fréquence d'apparition du premier type de plan (Figure 28a) est la plus importante. Sur ce cliché, les réflexions satellites sont localisées selon les directions  $[011]^*$  et  $[01\bar{1}]^*$  (indexation dans la maille orthorhombique  $a_P\sqrt{2}\times a_P\sqrt{2}\times 2a_P$ ). Pour indexer ce cliché, en plus des vecteurs de base  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ , il est nécessaire d'introduire les vecteurs  $\mathbf{q}_1 = \frac{1}{2}\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$  et  $\mathbf{q}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{b}^* - \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$ . Toutefois, des plans  $(100)^*$  du type de celui présenté sur la figure 4b) sont parfois observés. Une seule sorte de réflexions satellites est alors identifiable et un seul vecteur supplémentaire  $\mathbf{q}_1 = \frac{1}{2}\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$  doit être introduit. L'existence des réflexions satellites selon les deux directions  $[011]^*$  et  $[01\bar{1}]^*$  est en réalité imputable à la présence de macles dans notre composé à basse température. L'élément de macle est un miroir  $m$  perpendiculaire à  $\mathbf{b}$  ou à  $\mathbf{c}$ . La symétrie observée sur le cliché non maclé (Figure 28b) est monoclinique. Différents choix de mailles élémentaire sont alors possibles. Nous avons retenu la maille définie par les vecteurs réciproques  $\mathbf{a}_B^* = -\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}_B^* = \mathbf{c}^*$ ,  $\mathbf{c}_B^* = \frac{1}{2}\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$  (voir figures 28a et 28b). Les paramètres de maille du cristal  $\text{Bi}_{0.7}(k)$  sont donc à basse température :  $a_B = 5.5\text{Å}$ ,  $b_B = 9.4\text{Å}$ ,  $c_B = 10.8\text{Å}$  et  $\alpha_B = 125^\circ$ . Une reconstitution du réseau réciproque révèle les conditions d'existence suivantes  $0kl : k=2n$ ,  $h00 : h=2n$ . Elles sont compatibles avec les groupes d'espace  $P2_1/b11$  ou  $P2_111$  ou  $Pb11$ .

Notons que la mise en ordre observée pour le composé  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  est totalement différente de celle observée dans les composés à localisation de charges  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  avec  $0.5 \leq x \leq 0.65$ . Le phénomène présenté ici ressemble d'avantage aux mises en ordre rencontrées dans le composé  $\text{BiMnO}_3$ , largement étudié pour ses propriétés de

multiferroïcité : la ferroélectricité serait lié à ce phénomène de mise en ordre. Une comparaison avec ce composé sera réalisée au terme de notre description structurale. A cette fin, quelques une des figures présentées ici, se réfèrent à une maille de type  $\text{BiMnO}_3$  :  $a_A=9.40\text{\AA}$ ,  $b_A=5.51\text{\AA}$ ,  $c_A=9.40\text{\AA}$  et  $\beta=109.7^\circ$ . Le passage entre les différentes mailles de ce chapitre est résumé dans la Figure 29.

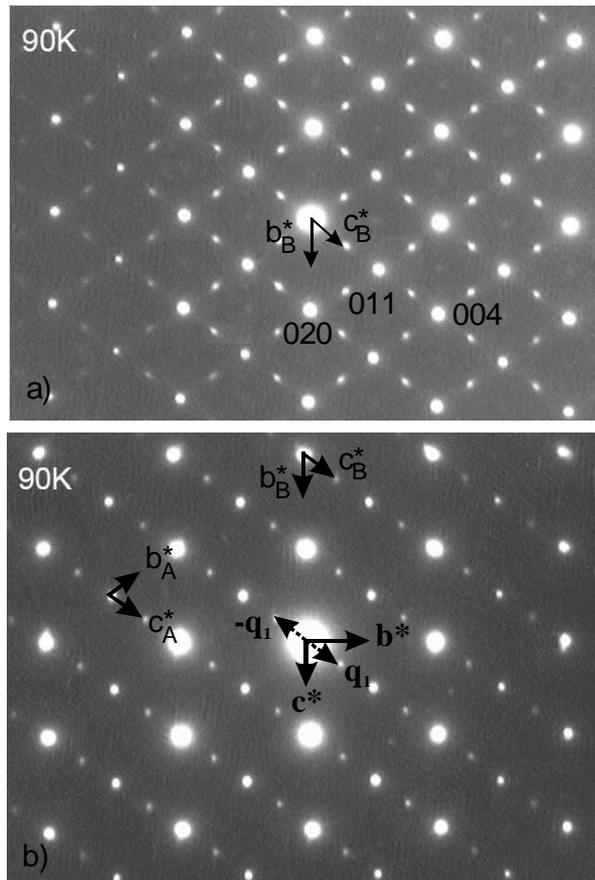


Figure 28: Diffraction électronique : plan  $(100)^*$  de la maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ . a) Plan « maclé » présentant des réflexions satellites dans les directions  $[011]^*$  et  $[01\bar{1}]^*$ . Les vecteurs  $\mathbf{b}_B^*$  et  $\mathbf{c}_B^*$  ainsi que les indexations se réfèrent à la maille d'affinement. b) Plan « non maclé » où les réflexions satellites ne sont observables que dans une direction. Les vecteurs  $\mathbf{b}_A^*$  et  $\mathbf{c}_A^*$  correspondent à ceux choisis par Atou *et al* pour  $\text{BiMnO}_3$  et  $\mathbf{c}^*$  et  $\mathbf{b}^*$  à la sous maille  $a_p\sqrt{2}\times a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ .

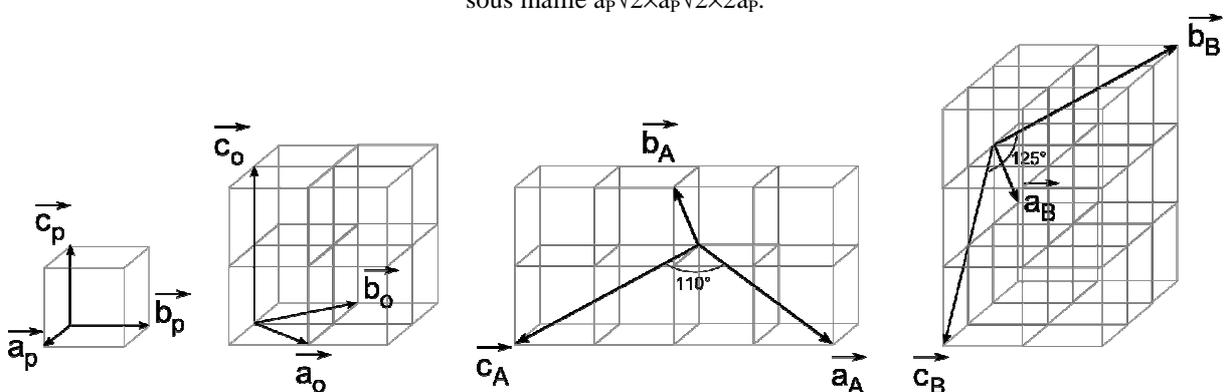


Figure 29: relation entre la maille perovskite cubique (p), la maille orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$  [4] (o), la maille du composé  $\text{BiMnO}_3$  décrite par Atou *et al* [17] (A) et la maille choisie pour l'affinement de la maille basse température du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  (B).

Le cristal étudié par diffraction des rayons X à température ambiante a été utilisé pour réaliser un enregistrement à basse température (100K) sur le diffractomètre monocristal Nonius KappaCCD. La procédure d'enregistrement est voisine de celle suivie à température ambiante. Notons toutefois que pour mesurer un maximum de réflexions de faible intensité, précédemment nommées satellites, le temps de mesure a été exagérément accru (80s/°). Une seconde collecte plus rapide (8s/°) nous a permis de collecter les réflexions les plus intenses en s'affranchissant des problèmes de saturation du détecteur. Les images de précession reconstituées à partir des images expérimentales sont compatibles avec la Figure 28a) et traduisent donc l'existence de macles dans notre cristal. Au terme de l'intégration des données avec Evalccd (après avoir remis à l'échelle l'ensemble des données), enregistrer un total de 2619 réflexions indépendantes avec  $I \geq 3\sigma(I)$ . Elles se décomposent en 1557 réflexions dites satellites et 1062 réflexions principales. Dans le but de modifier le schéma de pondération des réflexions satellites dans notre affinement (nous avons choisi une pondération en  $1/\sigma^2$ ), le  $\sigma$  de ces réflexions a été divisé par dix, *i.e.* leur poids a été multiplié par 100. Nous avons conduit l'affinement avec Jana2000 en utilisant un modèle structural découlant de l'affinement à température ambiante construit dans le groupe d'espace  $P2_1/b11$ . La structure est entièrement définie à partir de 3 sites Mn, 2 sites Bi/Ca et six sites oxygène. Lors de l'affinement nous avons introduit une loi de macle et déterminé le volume de chacun des individus. Ces volumes sont de 50/50 ; ils sont compatibles avec les rapports d'intensité observés. L'affinement de la structure converge rapidement vers une solution stable. Une agitation thermique anisotrope a alors été introduite pour les 2 sites Bi/Ca. Les facteurs d'accord finaux sont :  $R_{obs}(global) = 4.5\%$ ,  $R_{wobs}(global) = 5.4\%$ ,  $R_{obs}(principales) = 4.1\%$ ,  $R_{wobs}(principales) = 5.4\%$ ,  $R_{obs}(satellites) = 5.3\%$ ,  $R_{wobs}(satellites) = 5.4\%$ . Les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau 21. Les distances cation-oxygène sont données dans le Tableau 22.

Atome	Occ	x	y	z	$U_{iso}$	
Bi-1	0.736(16)/0.214(16)	-0.5388(4)	0.2423(4)	0.37611(15)	0.0069(2)	
Bi-2	0.731(16)/0.219(16)	-0.5532(3)	0.2581(5)	0.88021(17)	0.0048(2)	
Mn-1	1	0	0.5	0	0.0004(9)	
Mn-2	1	0	0.5	0.5	0.0008(10)	
Mn-3	1	0.0071(4)	0.0050(2)	0.25	0.0024(4)	
O1-1	1	0.0283(12)	0.2550(8)	0.3318(6)	0.0045(9)	
O1-2	1	0.0203(13)	0.2409(8)	0.8387(7)	0.0094(11)	
O2-1	1	0.1986(14)	0.4662(9)	0.1317(9)	0.0067(13)	
O2-2	1	0.2237(16)	0.4549(9)	0.6290(10)	0.0084(14)	
O2-3	1	0.2714(11)	0.5560(9)	0.4167(6)	0.0079(10)	
O2-4	1	-0.1974(12)	-0.0223(9)	0.0880(6)	0.0098(11)	
atome	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{13}$	$u_{23}$
Bi-1	0.0036(2)	0.0070(3)	0.0105(3)	-0.0014(2)	0.0000(2)	0.00536(14)
Bi-2	0.0014(2)	0.0099(3)	0.0068(2)	0.00090(18)	0.00091(17)	0.00683(19)

Tableau 21: Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique pour le composé  $Bi_{0.7}(k)$  à 100K.

liaison	d(Å)	liaison	d(Å)	liaison	d(Å)
Bi-1-O1-1 <sup>i</sup>	2.444(7)	Bi-2-O1-1 <sup>ii</sup>	2.269(8)		
Bi-1-O1-2 <sup>ii</sup>	2.440(9)	Bi-2-O1-2 <sup>i</sup>	2.375(7)		
Bi-1-O2-2 <sup>ii</sup>	2.325(10)	Bi-2-O2-1 <sup>ii</sup>	2.464(10)		
Bi-1-O2-3 <sup>iii</sup>	2.425(6)	Bi-2-O2-4 <sup>ii</sup>	2.436(10)		
Bi-1-O2-3 <sup>iv</sup>	2.406(9)	Bi-2-O2-4 <sup>v</sup>	2.421(6)		
Mn-1-O1-2 <sup>vi</sup>	2.023(6)	Mn-2-O1-1	1.952(5)	Mn-3-O1-1	1.982(7)
Mn-1-O1-2 <sup>iii</sup>	2.023(6)	Mn-2-O1-1 <sup>iii</sup>	1.952(5)	Mn-3-O1-2 <sup>x</sup>	1.932(7)
Mn-1-O2-1	1.961(10)	Mn-2-O2-2	2.079(11)	Mn-3-O2-1 <sup>xi</sup>	1.962(9)
Mn-1-O2-1 <sup>vii</sup>	1.961(10)	Mn-2-O2-2 <sup>iii</sup>	2.079(11)	Mn-3-O2-2 <sup>ii</sup>	1.926(9)
Mn-1-O2-4 <sup>viii</sup>	1.987(7)	Mn-2-O2-3	1.965(8)	Mn-3-O2-3 <sup>xi</sup>	1.992(7)
Mn-1-O2-4 <sup>ix</sup>	1.987(7)	Mn-2-O2-3 <sup>iii</sup>	1.965(8)	Mn-3-O2-4	1.971(8)

Tableau 22: Distances cation-oxygène (100K). Codes de symétrie : (i)  $-1+x,y,z$ ; (ii)  $-1/2+x,1/2-y,1-z$ ; (iii)  $-x,1-y,1-z$ ; (iv)  $-1/2-x,-1/2+y,z$ ; (v)  $-1/2-x,1/2+y,1+z$ ; (vi)  $x,y,-1+z$ ; (vii)  $-x,1-y,-z$ ; (viii)  $1/2+x,1/2-y,-z$ ; (ix)  $-1/2-x,1/2+y,z$ ; (x)  $-x,-y,1-z$ ; (xi)  $1/2-x,-1/2+y,z$

### 3.2.2.2 Non centro symétrie ?

La question du passage dans un groupe d'espace non centro-symétrique lors de notre affinement du cristal  $Bi_{0.7}(k)$  peut être soulevée. En effet nous nous rapprochons de la composition du composé ferroélectrique  $BiMnO_3$ . Une non centro-symétrie est en effet indispensable à l'apparition de propriétés de ferroélectricité.

Par définition, les cristaux ferroélectriques présente un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un extérieur champ électrique. Le paramètre d'ordre de la transition est

la polarisation spontanée  $\mathbf{P}$ . Pour une transition ferroélectrique « vraie », à  $T=T_c$ , on s'attend à l'apparition de  $\mathbf{P}$  pour  $T < T_c$ . En pratique, polariser un petit cristal demande des champs électriques importants et la technique est non sans risques. On préfère mesurer la susceptibilité du paramètre d'ordre, c'est à dire la constante diélectrique  $\epsilon$ , avec une réponse linéaire  $\epsilon_0$  et les ordres supérieurs.

Près d'une transition, on peut développer  $\epsilon$  en loi de puissance :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots$$

Dans l'état para électrique, il n'y a pas de polarisation du système en champ nul. On a donc  $\epsilon(-E) = \epsilon(E)$  et alors donc tous les termes impairs sont nuls : le système est invariant par symétrie de rotation.

Dans l'état ferroélectrique, il y a apparition d'une polarisation spontanée, donc il n'y a plus de symétrie  $H \rightarrow -H$ . Tous les termes du développement de la susceptibilité diélectrique sont donc à considérer. L'état ferroélectrique macroscopique se caractérise par une brusque augmentation de  $\epsilon_1$  à  $T_c$ , que l'on mesure expérimentalement par des mesures d'impédance complexe en régime non linéaire  $\mathbf{Z}(f, \mathbf{E})$ . Dans notre échantillon, des premières mesures ont montré que  $\epsilon_1$  reste nul à la précision de la mesure près. Par contre,  $\epsilon_2$  exhibe un pic assez large, entre 280K et 200K, avec un maximum proche des 230 K. De plus,  $\epsilon_0$  présente un pic large plutôt qu'une réelle divergence, et est dispersif.

Tous ces résultats tendent à prouver que la transition ressemble plus à une transition diffusive de type paraélectrique-ferroélectrique « relaxor » ou verre dipolaire (qui ne change pas la symétrie globale du système). Il n'y a donc pas de raison de chercher un groupe avec une symétrie macroscopique non centro symétrique, car il n'y aurait pas véritablement d'ordre ferroélectrique. Les groupes d'espace non centro symétriques possibles n'ont donc pas été testés dans nos affinements.

### 3.2.2.3 Analyse des résultats

La mise en ordre semble affecter principalement les atomes d'oxygène. Elle consiste en de faibles déplacements atomiques.

Les Figure 30 et Figure 31 présentent des plans [MnO] adjacents empilés selon l'axe  $\mathbf{b}$  de la maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$  ; ils sont nommés respectivement plans supérieur et inférieur. L'analyse des distances Mn-O et l'observation de ces deux figures nous renseignent sur les distorsions affectant les polyèdres  $\text{MnO}_6$  à basse température.

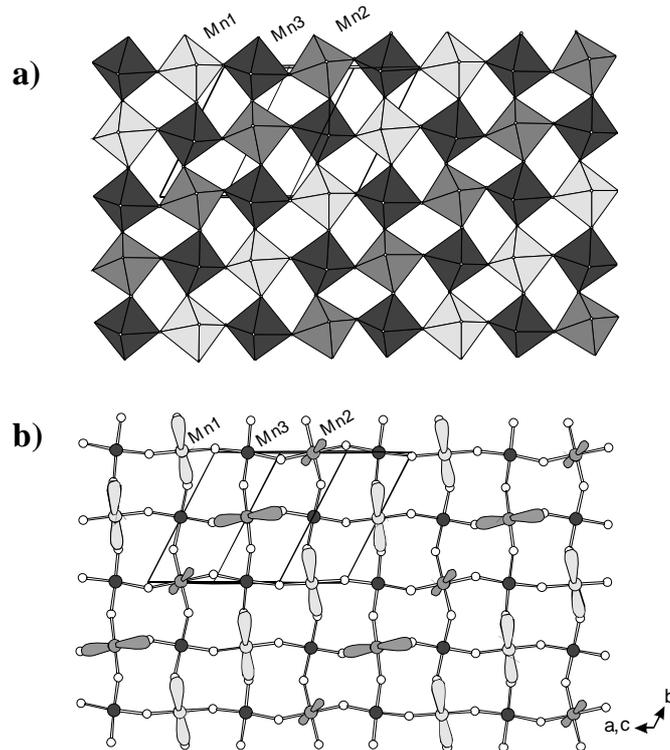


Figure 30:Projection de la structure à 100K de  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  : plan [MnO] dits « supérieurs ». Les orbitales  $d_{z^2}$  des Mn sont symbolisées par des doubles lobes.

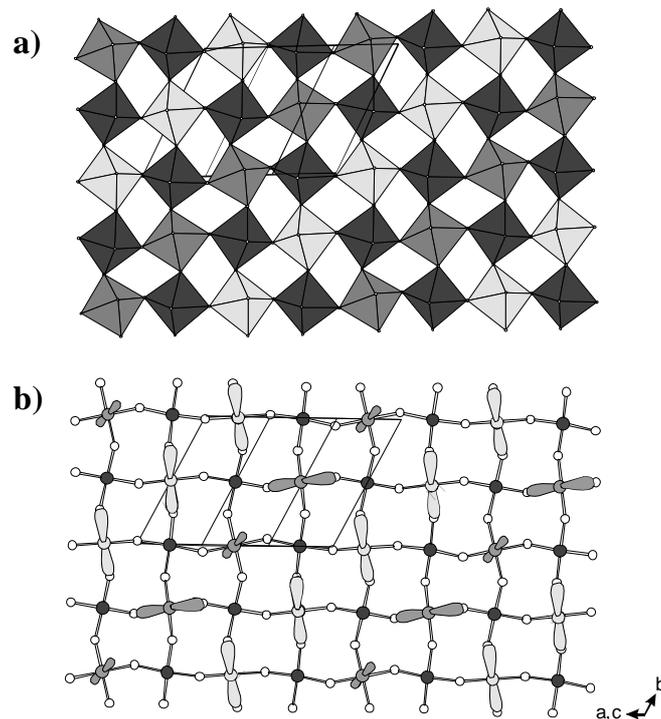


Figure 31:Projection de la structure à 100K de  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  : plan [MnO] dits « inférieurs ». Les orbitales  $d_{z^2}$  des Mn sont symbolisées par des doubles lobes.

La structure à 100K présente trois sites Mn appelés Mn-1, Mn-2 et Mn-3. L'octaèdre  $\text{Mn-2O}_6$  est le plus distordu ; il est clairement allongé suivant une direction dans le plan de base : ils présentent deux longues distances Mn–O équatoriales opposées ( $2.08(1)\text{\AA}$ ) et deux courtes distances équatoriales opposées ( $1.96(1)\text{\AA}$ ). Leurs deux distances apicales sont de

longueurs intermédiaires (1.95(1)Å). Cette direction d'allongement des octaèdres peut être associée à la direction des orbitales  $d_z^2$ . Les octaèdres Mn-2O<sub>6</sub> semblent présenter une distorsion de type Jahn Teller de faible amplitude.

Un phénomène d'élongation de plus faible amplitude peut être observé pour l'octaèdre Mn-1O<sub>6</sub>. Ils présentent également un allongement des distances Mn-O dans une direction mais de façon beaucoup moins nette. Dans une direction du plan de base on observe deux distances Mn-O équatoriales opposées à 2.02(1)Å et deux courtes distances équatoriales plus courtes (1.96(1)Å). La distorsion affectant l'octaèdre Mn-3O<sub>6</sub> est beaucoup plus complexe. Il n'est pas possible de définir de directions d'élongation.

### Bi<sub>0.71</sub>Ca<sub>0.24</sub>MnO<sub>3</sub> (BT)

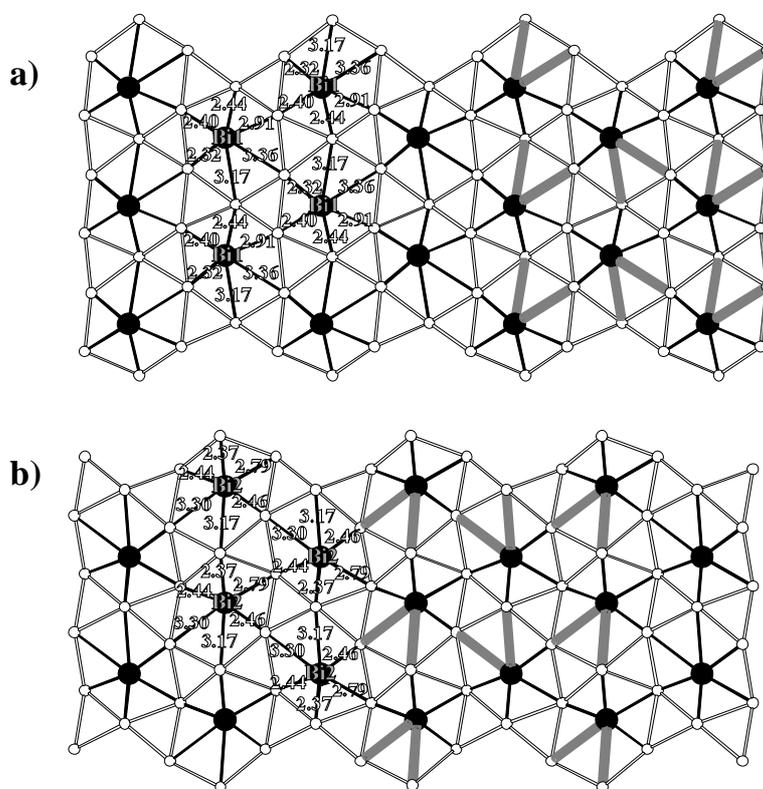


Figure 32: Plans [BiO] adjacents empilée selon la direction [001] de la maille proposée par Atou *et al* [17] pour BiMnO<sub>3</sub>. Les liaisons Bi-O les plus longues sont matérialisées par des traits gris épais. Les atomes de bismuth et d'oxygène sont représentés respectivement par un disque noir et un petit disque blancs.

En appliquant les mêmes concepts que ceux détaillés pour les composés Bi<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.55</sub>Ca<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> à basse température, on peut alors associer les directions d'élongation des octaèdres à l'orientation des orbitales  $d_{z^2}$ . Ces hypothèses sur l'orientation des orbitales  $d_{z^2}$  sont représentées sur les Figure 30 et Figure 31 ; les orbitales sont schématisées par des bi-lobes. Contrairement au cas des phases Bi<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> avec  $0.5 \leq x \leq 0.64$ , aucune mise en ordre orbitalaire de type OO/CO ne peut être mis en évidence. Le

schéma est ici plus complexe ; il est nécessaire de tenir compte de l'influence des couches adjacentes : due à la symétrie la mise en ordre des orbitales n'est plus seulement planaire.

L'analyse des distances Bi-O ne conduit pas des environnements pour Bi-1 et Bi-2 très différents de ceux observés à température ambiante. L'environnement de ces sites est fortement distordu. Si l'on se réfère à la maille de type «BiMnO<sub>3</sub>», des plans [BiO] s'empilant selon *c* peuvent être isolés (Figure 32). Dans chaque plan, un seul type de site Bi est rencontré (soit Bi-1, soit Bi-2). La Figure 32 souligne l'anisotropie de ces deux sites. On peut aisément imaginer la paire d'électrons 6s<sup>2</sup> dirigée dans la direction des deux liaisons longues (en gris sur la figure). La configuration des paires libres est identique dans chacune des couches (Figure 32a et b). Dans chaque plan, les doublets seraient orientés pseudo anti-parallèlement.

#### 3.2.2.4 Comparaison avec le composé BiMnO<sub>3</sub>

Comme nous l'avons signalé un peu plus haut, une forte analogie entre les diagrammes de diffraction de BiMnO<sub>3</sub> et de Bi<sub>0.71</sub>Ca<sub>0.24</sub>MnO<sub>3</sub> à basse température est observable. Un phénomène de mise en ordre voisin semble affecter les deux phases. Au vu de cette ressemblance il nous paraît intéressant de comparer la structure de Bi<sub>0.71</sub>Ca<sub>0.24</sub>MnO<sub>3</sub> avec celle proposée par Atou *et al* pour BiMnO<sub>3</sub>.

L'analyse des distances Mn-O et des distorsions des octaèdres (Figure 33) n'est pas concluante. La structure proposée par Atou *et al* présente des distorsions assez « exotiques ». Cette étude a été réalisée par diffraction des neutrons sur poudre. Les reproches fait à cette technique pour la détermination structurale des phases Bi<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> avec 0.5 ≤ x ≤ 0.64 peuvent être à nouveau énoncés. Les réflexions de surstructure sont de faible intensité et difficilement observable.

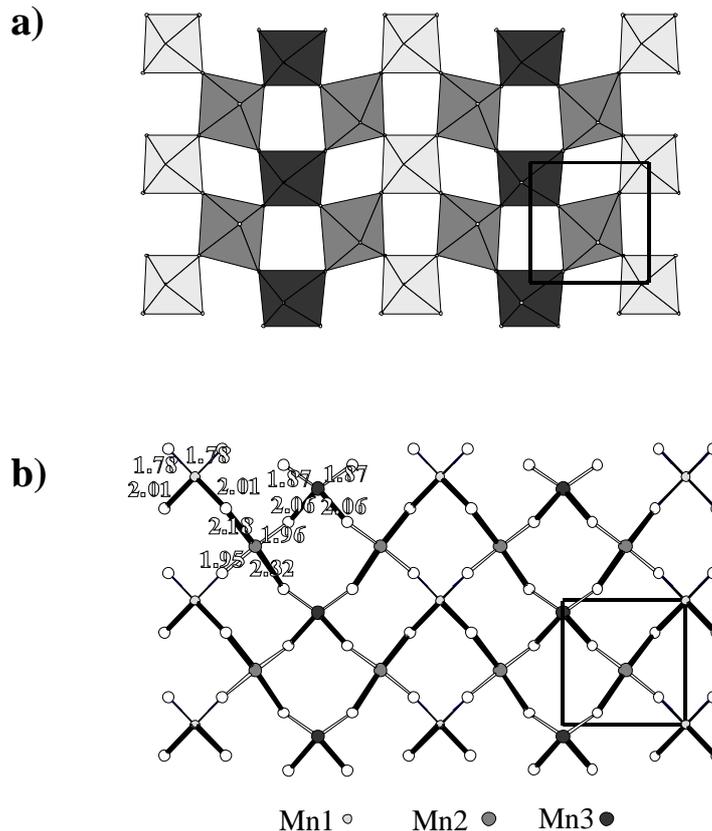


Figure 33: Structure de  $\text{BiMnO}_3$ . Plan  $[\text{MnO}]$ . Les distances Mn-O les plus longues sont symbolisées par des traits noirs épais.

Considérons maintenant l'environnement des sites Bi-1 et Bi-2 dans  $\text{BiMnO}_3$ . Il est fortement distordu. Les plans  $[\text{BiO}]$  s'empilant selon  $c$  peuvent être isolés (figure 32). Dans chaque plan, un seul type de site Bi est rencontré (soit Bi-1, soit Bi-2). On observe encore une forte anisotropie pour les deux sites. Semblablement aux études faites sur  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$ , La direction des deux liaisons longues (en gris sur la figure) nous renseigne, comme dans le cas de  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$ , sur l'orientation de la paire d'électrons  $6s^2$  des Bi. La configuration des paires libres n'est toutefois plus ici identique dans chacune des couches (Figure 34a et b). Les doublets seraient orientés de façon anti-parallèlement d'un plan adjacent à l'autre. Cette différence entre l'orientation des paires libres dans les composés  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  et  $\text{BiMnO}_3$  est directement imputable à la symétrie choisie lors de l'affinement. En effet, la structure de  $\text{BiMnO}_3$  a été affinée dans un groupe non centro symétrique  $C2$ .

### BiMnO<sub>3</sub>

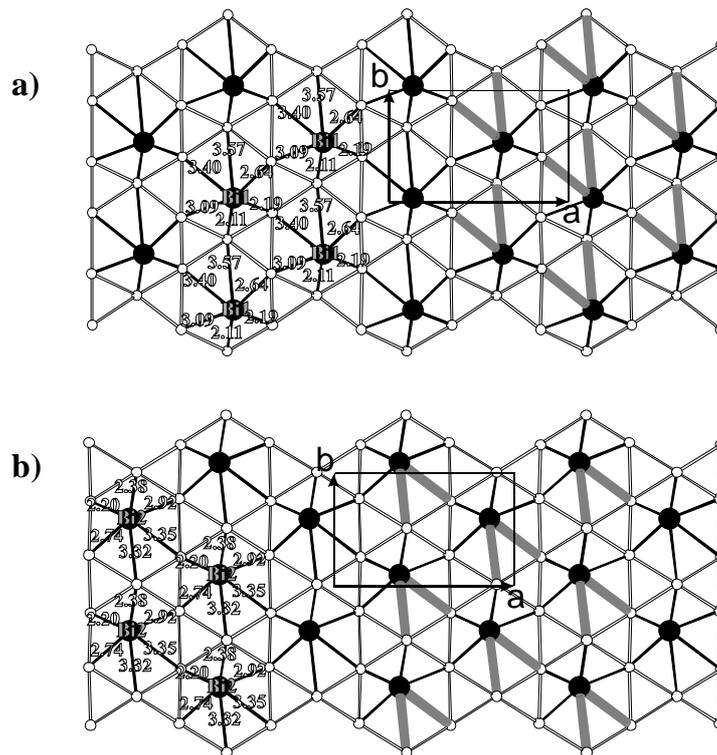


Figure 34: Structure de BiMnO<sub>3</sub>. Plans [BiO] adjacents empilée selon la direction [001] de la maille proposée par Atou *et al* [17] pour BiMnO<sub>3</sub>. Les liaisons Bi-O les plus longues sont matérialisées par des traits gris épais. Les atomes de bismuth et d'oxygène sont représentés respectivement par un disque noir et un petit disque blancs.

## Références

- [1] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, et A. N. Chobot, Magnetic Phase Diagram of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Manganites, *Physics of the Solid State*, **44** (12), 2266–2270, (2002). Traduit du russe: *Fizika Tverdogo Tela*, **44** (12), 2164–2168, (2002).
- [2] B. Raveau et M. Hervieu, Orbital and charge ordering in manganites, *New trends in the characterization of CMR-manganites and related materials*, édité par K. Bärner, 79-137, (2005).
- [3] M. Hervieu, A. Barnabé, C. Martin, A. Maignan, F. Damay et B. Raveau, Evolution of charge ordering in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  manganites ( $0.15 \leq x \leq 0.60$ ), *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3720 (2000).
- [4] S. Geller et E. A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ , *Acta Cryst.* **9**, 563, (1956).
- [5] M. Respaud, A. Llobet, C. Frontera, C. Ritter, J. M. Broto, H. Rakoto, and M. Goiran, J. L. García-Muñoz High magnetic field study of lattice and magnetic effects on the charge-melting transition in  $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$  perovskites, *Phys. Rev. B*, **61** (13), 9014-9018 (2000).
- [6] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* **32**, 751, (1976).
- [7] J. B. Goodenough, Theory of the role of covalence in perovskite-type manganites  $[\text{La}_x\text{M}(\text{II})\text{MnO}_3]$ , *Phys. Rev.* **100** (2), 564-573, (1955).
- [8] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, et S-W. Cheong, Charge, orbital, and magnetic ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B*, **55** (5), 3015-3023, (1997).
- [9] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, et A. Revcolevschi, Zener polaron ordering in half – doped manganites, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (9), 097205, (2002); **89** (12), 129902, (2002).
- [10] J. Applied Crystallogr. 25 (1992) 92, Indexing in single-crystal diffractometry with an obstinate list of reflections, A. J. M. Duisenberg
- [11] B. Raveau et M. Hervieu, Orbital and charge ordering in manganites, *New trends in the characterization of CMR-manganites and related materials*, édité par K. Bärner, 79-137, (2005).
- [12] De Wolff P.M., *Acta Crystallogr.*, 2003, 36, 220
- [13] Duisenberg A., Kroon-Batenburg L., Shreur A., *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, 36, 220
- [14] Petricek V., Susek M., Jana200 The Crystallographic Computing System ; Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000. The Program can be downloaded from <http://sdpd.uni-lemans.fr/SDPD/nexus/jana-sds/jana/jana.htm/>
- [15] Daoud-Aladine A., thèse, Laboratoire Léon Brillouin, Université Paris XI, 2001 ; Daoud-Aladine A., Rodriguez-Carvajal J., Pinsart-Gaudart L., Fernandez-Diaz M.T., Revcolevschi A., *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 097205 ; Daoud-Aladine A., Rodriguez-Carvajal J., Pinsart-Gaudart L., Fernandez-Diaz M.T., Revcolevschi A., *Appl. Phys. A*, 2002, 74, S1758
- [16] Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, Vol. 1, Electron Microscopy, édité par S. Amelinckx, R. Gevers et J. Van Landuyt, (1978).
- [17] T. Atou, H. Chiba, K. Ohayama, Y. Yamaguchi, et Y. Syono, Structure determination of ferromagnetic perovskite  $\text{BiMnO}_3$ , *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
- [18] P.W. Anderson et H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* **100**, 67, (1955).
- [19] P.-G. de Gennes, Effects of double exchange in magnetic crystals, *Phys. Rev.* **118**, 141, (1960).
- [20] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.* **82**, 403, (1951).
- [21] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, et B. Raveau, Double “ $\text{Mn}^{3+}$ ” Stripes in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : New Type of Charge Ordering at Room Temperature, *Chem. Mater.* **13**, 1356-1363, (2001).
- [22] A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, K. Kumagai, S-W. Cheong, D. Khomskii, Y. Furukawa, J. S. Ahn, A. Pogudin, V. Ogloblichev, A. Gerashenko, K. Mikhalev, et Yu. Piskunov, Charge-ordered state in half-doped Bi-based manganites studied by  $^{17}\text{O}$  and  $^{209}\text{Bi}$  NMR, *Phys. Rev. B* **72**, 054442 (2005).

# Chapitre 4.

## **Magnétisme des manganites $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ( $0,5 \leq x \leq 0,7$ ) : évolution vers une structure magnétique frustrée.**

L'étude de la structure nucléaire des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  a été présentée dans le chapitre 2. Cette étude a montré une structure haute température de type  $\text{GdFeO}_3$  pour tous ces composés. A basse température les composés  $0.5 \leq x \leq 0.64$  présentent une structure commune associée à la localisation des charges. La symétrie du groupe d'espace  $P2_1nm$  a été montrée comme celle modélisant le mieux l'ordre cristallin basse température de ces composés. La composition  $x = 0.67$  est apparue comme celle pour laquelle la localisation des charges disparaît (seuls 10% de phase ordonnée subsistent). Au-delà de cette limite de composition, pour  $x = 0.70$ , un nouvel ordre structural a été mis en évidence. Ce nouvel ordre s'apparente à la surstructure observée dans le composé  $\text{BiMnO}_3$  [1, 2, 3].

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la structure et des propriétés magnétiques des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ .

Dans une première partie nous présentons l'ordre magnétique associé à l'ordre orbitalaire (OO) qui s'établit dans le domaine de composition  $0.5 \leq x \leq 0.64$ . La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude de l'état magnétique basse température des composés riches en bismuth ( $x = 0.67$  et  $x = 0.7$ ). La littérature annonce ces deux composés comme présentant la co-existence d'une phase verre de spins et d'un état ordonné antiferromagnétique. La différence de structure nucléaire basse température entre ces deux composés nous a conduits à étudier précisément les points communs et les différences de comportement magnétique de ces deux compositions.

Le composé  $\text{CaMnO}_3$  est connu comme étant antiferromagnétique de type G avec une température de Néel  $T_N=105\text{K}$  [4]. Le composé  $\text{BiMnO}_3$  quant à lui est reporté comme un ferromagnétique avec une température critique  $T_C=105\text{K}$  [5,6,7,8] et ferroélectrique avec une température de transition de  $450\text{K}$  [9]. Mais la nature de l'antiferromagnétisme noté A dans le domaine  $0.5 \leq x \leq 0.64$  du diagramme de I.O. Troyanchuk *et al* (rappelé [10] Figure 1) n'a

pas été étudiée. Nous proposons une étude par diffraction des neutrons de l'ordre magnétique dans cette partie du diagramme.

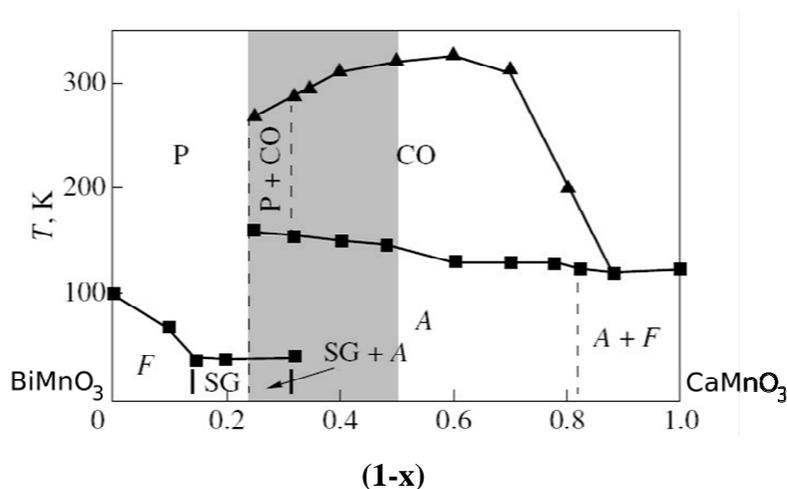


Figure 1 : Diagramme de phase établi par Troyanchuk et al en 2002 [Troyanchuk02]. Les légendes des phases magnétiques des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  sont les suivantes : F pour ferromagnétique, P pour paramagnétique, A pour antiferromagnétique, SG pour verre de spins. CO signifie ordre des charges. La partie grisée correspond à la zone du diagramme revisitée au cours de cette étude.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'antiferromagnétisme dans le domaine de composition  $0.5 \leq x \leq 0.64$ . Nous nous sommes attachés à l'étude de la structure antiferromagnétique des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  afin de déterminer l'évolution de la structure magnétique quand on s'écarte de  $x = 0.5$ .

Dans la seconde partie de ce chapitre nous présentons l'étude par diffraction neutronique de l'état magnétique basse température du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  afin de caractériser la phase antiferromagnétique annoncée par I.O. Troyanchuk. Cette étude par diffraction a été réalisée à petit angle afin d'identifier la présence du verre de spins et sa longueur de corrélation de ses interactions magnétiques. Nous présentons ici une caractérisation de la dynamique de l'état verre de spins des composés  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.70}(\text{k})$  afin de mettre en évidence les points communs et les différences entre les phases magnétiques de ces deux composés riches en bismuth.

## 1 Etude du magnétisme des manganites $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ de composition proche de $x = 0.5$ .

### 1.1 Evolution des propriétés magnétiques pour $0.5 \leq x \leq 0.64$

Pour mener à bien les mesures d'aimantation pour les monocristaux  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ , une grande quantité de cristaux issus des bains dont ont été extraits les deux

monocristaux étudiés dans le chapitre 3 par diffraction des rayons X sur monocristal ont été sélectionnés par analyse EDS (sonde couplée au microscope électronique à balayage) en fonction de leur composition cationique puis réunis. Ainsi une masse suffisante de 5 à 20mg a pu être réunie. Les dimensions du cristal de composition  $\text{Bi}_{0.64}(\text{k})$  ( $1 \times 1 \times 1.5 \text{mm}^3$ ,  $m = 9.5 \text{mg}$ ) dont a été extrait l'éclat analysé par diffraction des rayons X sur monocristal a été mesuré après analyse EDS de sa composition cationique en surface. Un morceau de barreau a été prélevé pour les mesures réalisées sur les composés polycristallins après analyse EDS (sonde couplée au MET) d'un échantillon. L'homogénéité en composition de chaque échantillon a été vérifiée.

La Figure 2 présente l'inverse de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   $0.5 \leq x \leq 0.64$  en fonction de la température. Les courbes présentées ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID entre 5K et 400K sous un champ de 1.45 T en refroidissant sous champ nul. Ce champ a été choisi afin d'une part de travailler avec une résolution suffisante, d'autre part de pouvoir comparer le comportement magnétique de ces composés aux analyses réalisées par microscopie électronique en transmission. En effet, un champ d'environ 1.5T règne dans la colonne du microscope électronique. Les courbes des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ ,  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.64}(\text{k})$  présentent qualitativement la même allure, et leurs susceptibilités magnétiques sont du même ordre de grandeur (Figure 2). Chacune de ces courbes présente deux accidents attribués à la mise en ordre structurale à haute température et à la mise en ordre magnétique à basse température. La transition OO se caractérise, sur les courbes d'aimantation, par une augmentation du moment effectif. Le Tableau 1 présente l'évolution des températures de Néel et de mise en ordre structurale en fonction du taux de bismuth dans la partie  $0.5 \leq x \leq 0.64$  du diagramme. On constate que, dans cette partie du diagramme, la température de Néel ( $T_N$ ) augmente de façon continue quand le taux de bismuth croît tandis que  $T_{OO}$  diminue, mis à part le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  qui présente une température de Néel plus élevée que celle du composé  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$  et une température de localisation des charges légèrement plus basse que celle de ce dernier. On note également sa transition structurale relativement molle comparée à tous les autres composés de cette série. La particularité du comportement du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  peut être reliée à l'évolution de son vecteur de modulation qui passe par des valeurs incommensurables.

La tendance globale de l'évolution des courbes d'aimantation en fonction de la température est continue dans le domaine de composition considéré. Elle nous permet de considérer les composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  comme représentatifs de l'évolution du

magnétisme dans la partie  $0.5 \leq x \leq 0.64$  du diagramme de phase. Notre étude se concentrera sur ces deux composés polycristallins,  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ , dont nous avons pu produire une quantité suffisante pour une étude en diffraction neutronique. L'analyse EDS de la composition cationique du composé polycristallin  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  a conduit au rapport cationique suivant  $\text{Bi}0.61(5):\text{Ca}0.39(5):\text{Mn}1.00(1)$ . Cette analyse a confirmé la bonne homogénéité en composition de ce composé.

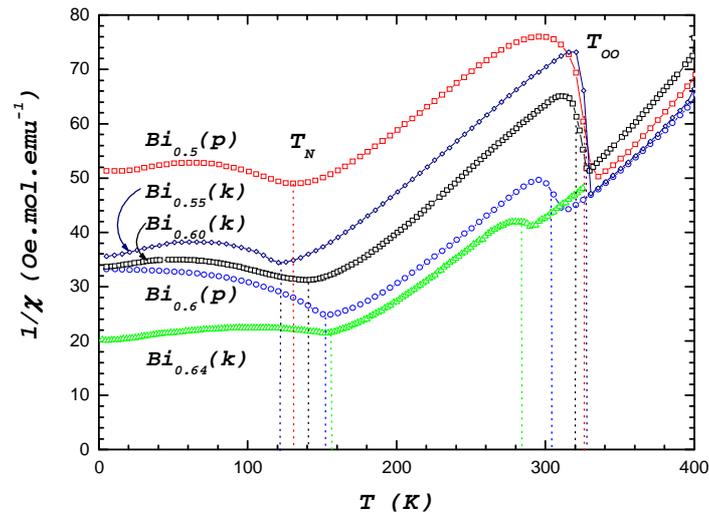


Figure 2 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   $0.5 \leq x \leq 0.64$  en mode zfc sous 1.45T.

Composé	$T_N$	$T_{oo}$
$\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$	130K	327K
$\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$	122K	328K
$\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$	140K	320K
$\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$	152K	305K
$\text{Bi}_{0.64}(\text{k})$	156K	285K

Tableau 1 : évolution des températures de mise en ordre magnétique (températures de Néel  $T_N$ ) et de mise en ordre des charges pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   $0.5 \leq x \leq 0.64$ .

### 1.1.1 Etude de la susceptibilité à haute température : le domaine paramagnétique

Par définition la susceptibilité magnétique est la dérivée de l'aimantation par rapport

au champ magnétique  $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ .

En régime paramagnétique, sous un champ magnétique faible (paramagnétisme des atomes libres sans interaction [11]), la susceptibilité magnétique est définie suivant le modèle de Brillouin et suit une loi de Curie :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M\mu_0}{B} = \frac{C}{T} \text{ si } \frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$$

avec la constante de Curie donnée par  $C \approx \frac{\mu_0 N \mu_{eff}^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 N p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B}$ , où  $N$  est le nombre de porteurs du moment magnétique, et, en unité CGS,  $\mu_0 = 1$  la perméabilité du vide,  $k_B = 1,38065.10^{-23} J.K^{-1}$  la constante de Boltzmann,  $\mu_B = 9,27410.10^{-24} J.T^{-1}$  le magnéton de Bohr et  $\mu_{eff}$  le moment effectif des porteurs,  $\mu_{eff} = p_{eff} \mu_B$  pour exprimer le moment en magnétons de Bohr.

(si  $\frac{\mu_B B}{k_B T} \gg 1$  alors l'aimantation mesurée est l'aimantation à saturation  $M_{sat}$ )

En présence d'interactions magnétiques, dans le régime paramagnétique, se vérifie approximativement la loi de Curie-Weiss :  $\chi = \frac{C}{T - \theta_C}$

où  $\theta_p$  est la température paramagnétique de Curie (ou Curie-Weiss), positive ( $\theta_C > 0$ ) pour des interactions ferromagnétiques et négative ( $\theta_C < 0$ ) pour des interactions antiferromagnétiques.

Le choix du nombre  $N$  de porteurs de moment magnétique nécessite de faire des hypothèses: Si l'on considère que le moment est porté par chaque Mn, alors  $N=N_A=6,022.10^{23}$  le nombre d'Avogadro pour une mole. Si l'on considère que le moment est porté par une entité polaronique Mn-O-Mn, alors  $N=N_A/2$ .

La modélisation par une loi de Curie de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique permet d'extraire la constante de Curie et la température paramagnétique de Curie. Le moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  est estimé à partir de la valeur de la constante de Curie extraite :

$$p_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N\mu_0\mu_B^2}}$$

La valeur théorique du moment porté par un atome magnétique peut être calculée. Dans le cas général, on a  $p_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$  (avec  $J$  le moment cinétique total,  $J=L+S$ ,  $L$  le moment cinétique d'orbite et  $S$  le moment cinétique de spins et  $g$  le facteur de Landé).

Dans le cas plus particulier d'un ion de manganèse, ou, en général, pour les métaux de transition (couches  $nd^x$ ) dans lesquels le moment angulaire est bloqué,  $g \approx 2$ , et l'expression du moment effectif se réduit à :  $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$  et on calcule :

$$\begin{array}{llll} \text{Mn}^{3+} & 3d^4 & S = 2 & \mu_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4,90\mu_B \\ \text{Mn}^{4+} & 3d^3 & S = 3/2 & \mu_{eff}(\text{Mn}^{4+}) = 3,87\mu_B \end{array}$$

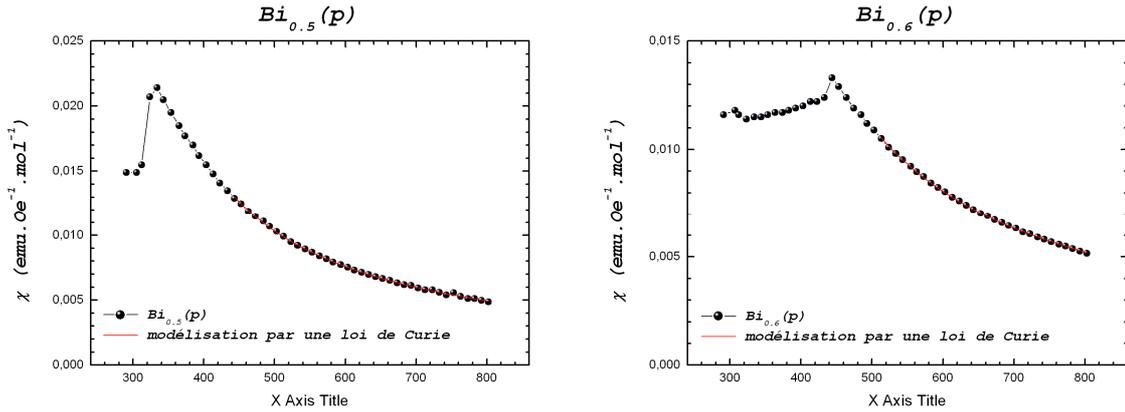
Pour estimer le moment porté par un atome de valence mixte, on effectue une moyenne pondérée. L'exemple qui nous intéresse ici est celui de  $\text{Mn}^{4(1-x)+3x}$  :

$$p_{eff}(\text{Mn}^{4(1-x)+3x}) = \sqrt{x \times p_{eff}^2(\text{Mn}^{3+}) + (1-x) \times p_{eff}^2(\text{Mn}^{4+})}$$

Si le moment est considéré comme porté par une entité Mn-O-Mn, sa valeur est évaluée comme la somme des moments portés par ces trois atomes (*i.e.* par les deux manganèses).

Ainsi, pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ , si on suppose que le moment est porté par un atome de manganèse, on calcule  $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3.5+}) = \sqrt{0.5 \times 4.90^2 + 0.5 \times 3.87^2}$  donc  $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3.5+}) = 4.42 \mu_B$ . Si le moment est porté par une entité Mn-O-Mn, alors on trouve  $\mu_{eff}(\text{Mn}_2^{7+}) = 7.94 \mu_B$ . De même, pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ ,  $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3.4+}) = \sqrt{0.6 \times 4.90^2 + 0.4 \times 3.87^2}$ , on trouve respectivement  $\mu_B(\text{Mn}^{3.4+}) = 4.52 \mu_B$  et  $\mu_{eff}(\text{Mn}_2^{6.8+}) = 8.20 \mu_B$ .

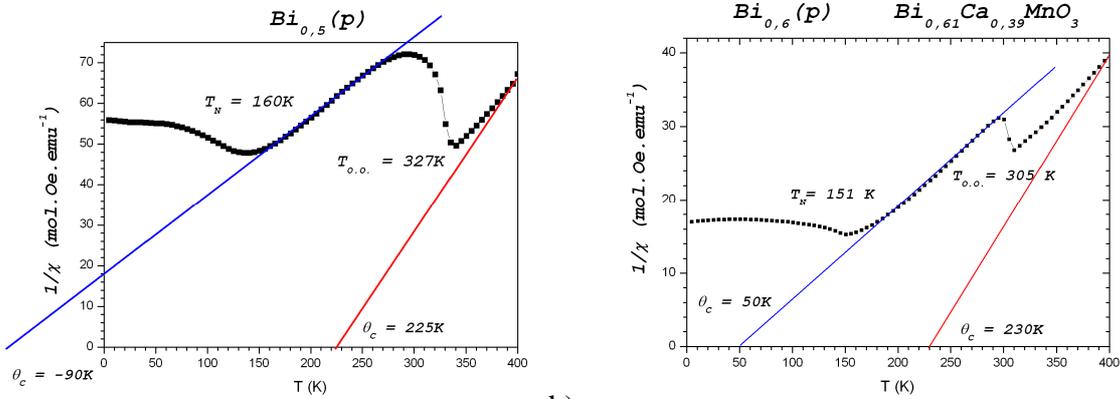
Les mesures de l'aimantation des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday sous un champ de 3000Oe (Figure 3). Leur moment effectif a été extrait dans le domaine paramagnétique de la modélisation en ajustant les données avec une loi de Curie-Weiss. Seules les valeurs de l'aimantation à haute température, suffisamment loin de la transition associée à la localisation des charges ( $443\text{K} \leq T \leq 800\text{K}$  pour le  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $513 \leq T \leq 800\text{K}$  pour  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ ), ont été prises en compte. Les valeurs des moments effectifs calculées sont cohérentes avec les valeurs attendues à haute température (Tableau 2). La valeur largement positive de la température de Curie de ces deux composés indique l'existence d'interactions ferromagnétiques dans ces composés.



a)

b)

Figure 3: courbes de susceptibilité mesurées à l'aide d'une balance de Faraday sous un champ de 3000Oe pour les composés a)  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et b)  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  modélisées par une loi de Curie.



a)

b)

Figure 4: inverse de la susceptibilité pour les composés a)  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et b)  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  en fonction de la température mesurée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID sous un champ de 1.45T.

	$\theta_c$	C	basse T $\mu_{eff}$ (Mn)	basse T $\mu_{eff}$ (Mn-O-Mn)	$\theta_c$	C	haute T $\mu_{eff}$ (Mn)
$\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$	-90(1)K	8.34(2)	6.3(5) $\mu_B$	8.9(5) $\mu_B$	225(1)K	2.84(2)	4.8(5) $\mu_B$
	moment attendu		4.42 $\mu_B$	7.94 $\mu_B$	moment attendu		4.42 $\mu_B$
$\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$	-17(2) K	4.54(4)	6.0(5) $\mu_B$	8.5(5) $\mu_B$	X		
	moment attendu		4.47 $\mu_B$	8.04 $\mu_B$			
$\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$	17(2)K	4.53(3)	6.0(5) $\mu_B$	8.5(5) $\mu_B$	X		
	moment attendu		4.52 $\mu_B$	8.14 $\mu_B$			
$\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$	37(3)K	8.45(3)	8.2(5) $\mu_B$	11.6(5) $\mu_B$	230(1)K	2.98(2)	4.9(5) $\mu_B$
	moment attendu		4.53 $\mu_B$	8.22 $\mu_B$	moment attendu		4.53 $\mu_B$
$\text{Bi}_{0.64}(\text{k})$	54(2)K	5.30(5)	6.5(5) $\mu_B$	9.2(5) $\mu_B$	X		
	moment attendu		4.56 $\mu_B$	7.65 $\mu_B$			

Tableau 2 : Résultat des modélisations par une loi de Curie des domaines paramagnétiques au-dessus et en dessous de la température de localisation des charges. Deux hypothèses sont considérées : l'hypothèse du moment porté par un manganèse et l'hypothèse du moment porté par les deux manganèses d'un polaron de Zener Mn-O-Mn.

En dessous de la température de localisation des charges ( $T_{CO}$ ) la susceptibilité des composés  $Bi_xCa_{1-x}MnO_3$   $0.5 \leq x \leq 0.64$  présente un domaine paramagnétique. Cette susceptibilité a été mesurée à basse température à l'aide d'un magnétomètre à SQUID sous un champ de 1.45T (Figure 4 et Figure 2). Nous avons travaillé sous fort champ (1.45T) pour avoir une bonne résolution, tout en restant dans la limite de validité de la loi de Curie  $\mu_B B \ll k_B T$ . La modélisation par une loi de Curie du domaine « paramagnétique CO » a été réalisée (Figure 4).

La modélisation par une loi de Curie de ce domaine paramagnétique conduit à des valeurs très éloignées du moment effectif attendu en considérant le moment porté par un atome de manganèse. Si nous considérons le moment porté par une entité Mn-O-Mn, le nombre de porteurs est alors divisé par deux et les valeurs mesurées sont plus proches des valeurs attendues. Par exemple, pour le composé  $Bi_{0.5}(p)$ , la valeur du moment effectif calculée à partir de la constante de Curie pour un Mn est  $\mu_{eff}(Mn) = 6.3(5) \mu_B$  alors que la valeur attendue est  $4.42 \mu_B$ , soit une erreur de 50%. Celle calculée pour un polaron Mn-O-Mn est  $\mu_{eff}(Mn) = 8.9(5)$  avec une valeur attendue de  $7.94 \mu_B$ , soit une erreur de 12% (Tableau 2). Si on se reporte au Tableau 2, cette tendance peut être généralisée à tout le domaine de composition considéré. Pour les trois cristaux  $Bi_{0.55}(k)$ ,  $Bi_{0.60}(k)$  et  $Bi_{0.64}(k)$  les valeurs obtenues à partir des ajustements en considérant les porteurs comme des entités Mn-O-Mn sont égales aux valeurs attendues à l'incertitude près. Ces résultats sont en accord avec l'étude structurale présentée précédemment, qui conduisait à un modèle de localisation des électrons autour de deux positions Mn via l'orbitale 2p de l'oxygène qui les sépare.

Notons que les valeurs reportées pour le composé polycristallin  $Bi_{0.6}(p)$  sont élevée. Ceci peut être dû à une impureté ( $Mn_3O_4...$ ) en très faible quantité (indélectable par analyse EDS et par diffraction des neutrons et des rayons X). Une si faible quantité d'impureté n'aura pas de conséquence sur les résultats de diffraction des neutrons.

### 1.1.2 Comportement à basse température

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique des composés  $Bi_{0.5}(p)$  et  $Bi_{0.6}(p)$  mesurées à 5K ne présentent pas de phénomène d'hystérésis (Figure 5). Elles apparaissent toutes les deux comme des droites. Aucune aimantation à saturation n'est observée. Le moment magnétique maximal induit par un champ de 5T est inférieur à  $0.18 \mu_B/f.u.$  pour le composé  $Bi_{0.5}(p)$  et inférieur à  $0.34 \mu_B/f.u.$  pour le composé  $Bi_{0.6}(p)$ . Ces caractéristiques sont typiques de structures antiferromagnétiques. Le changement de pente observé entre la courbe du  $Bi_{0.5}(p)$  et du  $Bi_{0.6}(p)$  n'est pas directement interprétable. Toutefois

elle nous indique que les arrangements des moments dans les structures magnétiques des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  sont différents.

La Figure 6 présente les courbes d'aimantation mesurées sous 1.45T des composés polycristallins  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  en fonction de la température. L'aimantation mesurée pour un manganèse est inférieure à  $0.11\mu_B$  pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  et inférieure à  $0.06\mu_B$  pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ . Ces valeurs sont typiques d'un antiferromagnétique. Le composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  présente une aimantation légèrement plus élevée que celle observée dans le composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Il est plus facile de faire basculer les moments d'un des deux sous réseaux de la structure antiferromagnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  que ceux du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ .

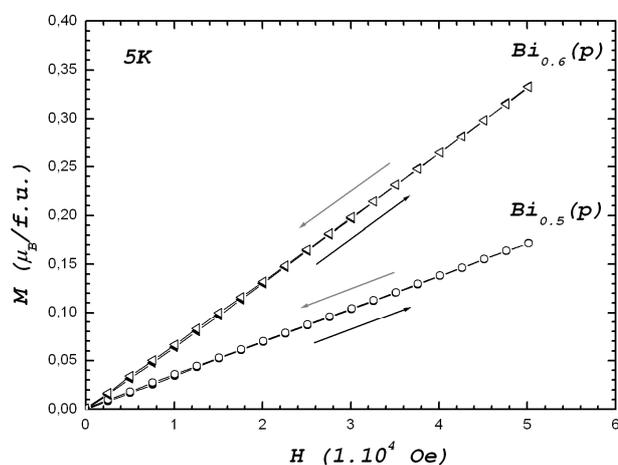


Figure 5 : Aimantation en fonction du champ à 5K pour les compositions  $\text{Bi}_{0.5}\text{p}$  et  $\text{Bi}_{0.6}\text{p}$ .

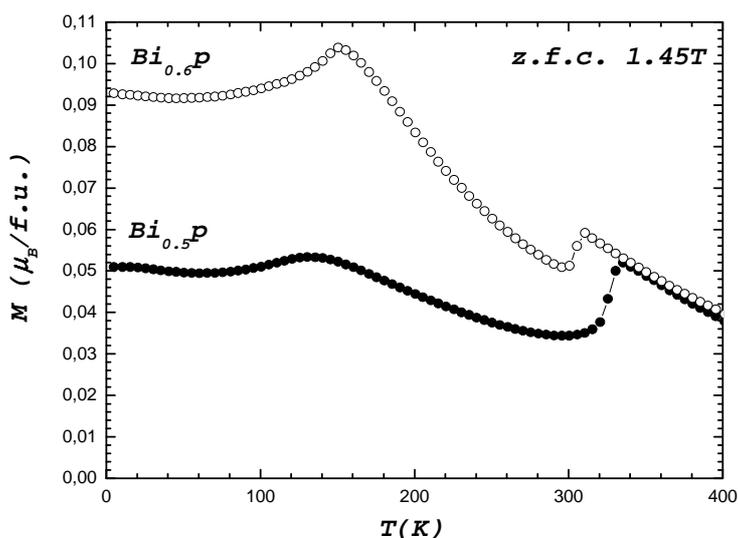


Figure 6 : Aimantation en fonction de la température à 1.45T pour les compositions  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ .

Dans le domaine  $0.5 \leq x \leq 0.64$  les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  présentent une structure antiferromagnétique à basse température. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes [1-9]. Mais la structure antiferromagnétique varie en fonction de  $x$ . La mise en ordre des moments dans le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et dans le composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  est différente. Pour interpréter l'évolution des courbes d'aimantation dans cette partie du diagramme, une étude de l'ordre magnétique a été menée pour les composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  par diffraction des neutrons sur poudre.

## 1.2 Structures magnétiques des composés $x = 0.5 ; 0.6$ .

Les mesures d'aimantation ont montré que le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  présente à basse température un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel de 130K. L'étude à basse température par diffraction des neutrons de l'ordre magnétique de ce composé a été réalisée au laboratoire Léon Brillouin sur l'instrument G4.1. Dans la Figure 7 est présentée l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température. On peut noter la nette séparation des réflexions  $(\bar{1} 2 0)$  et  $(2 0 0)$  qui indique que la phase est dans l'état CO/OO. L'apparition de réflexions supplémentaires en dessous de 130K témoigne de l'établissement d'un ordre magnétique. Les indexations sont données dans la maille nucléaire dont l'étude a été présentée dans le chapitre 3 :  $a = 5.4369(5)\text{\AA}$ ,  $b = 10.9773(9)\text{\AA}$ ,  $c = 7.4839(7)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Le vecteur de propagation de l'ordre magnétique est identifié ( $\vec{k} = 0.5\vec{a}^*$ ) par indexation du premier pic observé. La maille magnétique correspond donc à la maille nucléaire doublée suivant la direction du vecteur  $\vec{a}$ .

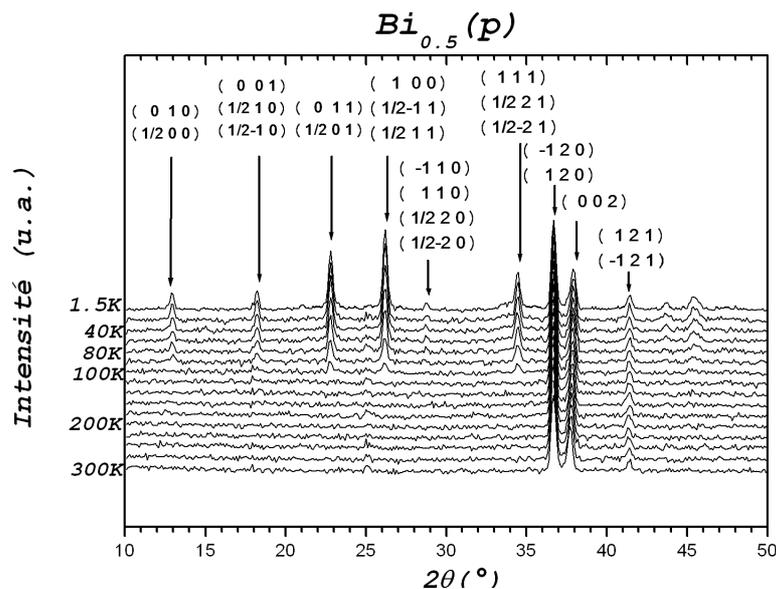


Figure 7: Evolution en fonction de la température des diagrammes de diffraction des neutrons pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Les indexations sont données dans la maille nucléaire CO/OO  $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$ .

Dans la littérature, la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  est supposée de type CE [12] par analogie avec les composés  $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [13]. La structure de type CE a été décrite par E. O. Wollan, et W. C. Koehler en partant de l'hypothèse d'une mise en ordre des charges  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Le groupe d'espace associé à la mise en ordre des charges est le groupe  $P112_1/m$ . Or nous avons montré que la symétrie qui décrit le mieux la structure basse température des composés  $\text{Bi}_{0.55}(\text{k})$ ,  $\text{Bi}_{0.60}(\text{k})$  et  $\text{Bi}_{0.64}(\text{k})$  est celle du groupe d'espace  $P2_1nm$ . Ces deux groupes d'espaces sont des super groupes du groupe  $P11m$ . Pour commencer cette étude de l'ordre antiferromagnétique dans les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.5 \leq x \leq 0.64$ ), nous proposons donc une analyse de symétrie (représentations irréductibles et fonctions de base) pour ces trois différents groupes d'espace et le vecteur de propagation  $\vec{k} = 0.5\vec{a}^*$ . Cette analyse de symétrie aboutit à la détermination des contraintes de symétrie à appliquer aux coefficients de Fourier qui déterminent l'orientation des moments magnétiques pour chacun des trois groupes :  $P112_1/m$ ,  $P2_1nm$  et  $P11m$ .

Dans un second temps nous présentons les résultats des affinements des structures magnétiques réalisées pour les composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ .

### 1.2.1 Analyse de symétrie de la transition vers l'ordre magnétique

La théorie de Landau montre que, dans le cas d'une transition du deuxième ordre, il existe une relation groupe sous-groupe entre la structure désordonnée (haute température) et la structure ordonnée (basse température). En général seulement une représentation irréductible du groupe de haute température est active à la transition. Les transitions magnétiques sont généralement du deuxième ordre et dans le cas contraire elles peuvent généralement être traitées comme telles. Des informations détaillées sur l'interprétation des transitions magnétiques avec ce qui nous intéresse ici (détermination de la structure magnétique) se trouvent dans les références groupées dans [14].

Une structure magnétique quelconque peut se décrire à partir de la formule :

$$\vec{m}_{jl} = \sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}}^j \exp(-2i\pi(\vec{k} \cdot \vec{R}_l)) \quad (1)$$

Où le moment  $\vec{m}_{jl}$  de l'atome  $j$  ( $j=1, 2, \dots, n_a$ ) dans la maille  $l$  (dont l'origine est à  $\vec{R}_l$ ) s'écrit en termes des coefficients de Fourier  $\vec{S}_{\vec{k}}^j$  (vecteurs complexes qui sont définis pour une maille primitive). En général le nombre de termes dans la somme sur  $\vec{k}$  est petit et pour respecter la réalité des moments magnétiques les coefficients de Fourier doivent vérifier :  $\vec{S}_{-\vec{k}}^j = \vec{S}_{\vec{k}}^{j*}$ .

La première étape de la détermination d'une structure magnétique consiste à identifier le ou les vecteurs de propagation  $\vec{k}$ . La détermination du groupe de symétrie du vecteur de propagation  $\vec{k}$ ,  $G_{\mathbf{k}}$  (également appelé *little group*<sup>1</sup>), part du principe qu'en première approximation, il y a conservation de la symétrie cristalline entre l'état basse température ordonné magnétiquement et l'état haute température. Le groupe  $G_{\mathbf{k}}$  correspond à l'ensemble des éléments de symétrie du groupe d'espace  $G$  de la structure nucléaire (groupe d'espace de la phase au dessus de la température de mise en ordre magnétique) qui laissent  $\vec{k}$  invariant (deux vecteurs sont équivalents quand leur différence est un vecteur du réseau réciproque). Les représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont accessibles dans les tables de Kovalev<sup>2</sup> [15] ou dans celles de Bradley et Cracknell [16].

La détermination des coefficients de Fourier (combinaisons linéaires des fonctions de bases) pour les différentes représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  se fait en plusieurs étapes :

- les opérateurs du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ , c'est-à-dire ceux qui laissent le vecteur de propagation invariant, sont déterminés
- la représentation magnétique réductible du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ , noté  $\Gamma_{\text{Magn}}$ , est déterminée. Elle est composée de la représentation permutatonnelle  $\Gamma_p$  qui indique pour un atome  $j$  ses positions équivalentes, par application des opérateurs de symétrie de  $G_{\mathbf{k}}$ , et de la représentation vectorielle axiale  $\Gamma_{\text{ax}}$  qui indique les orientations relatives des moments porté par l'atome  $j$  et ses positions équivalentes par application de la symétrie rotationnelle à des vecteurs axiaux. La représentation magnétique est obtenue par application des opérateurs de symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  aux sites cristallographiques occupés par des atomes magnétiques.

---

<sup>1</sup> Notons qu'il existe une façon de décrire la symétrie magnétique via les groupes d'espace magnétiques, également appelés groupes de Shubnikov. Cette notation est comparable à la définition de la symétrie cristalline par les groupes d'espace. Mais le groupe d'espace magnétique n'est pas à confondre avec la représentation réductible magnétique du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ , ni avec le groupe  $G_{\mathbf{k}}$ .

<sup>2</sup> Notons que dans les tables de Kovalev, seules les représentations irréductibles pondérées sont données. Les représentations irréductibles pondérées ne tiennent pas compte des translations internes, *i.e.* de la partie translationnelle des opérateurs de symétrie. Pour retrouver les représentations irréductibles présentées dans ce manuscrit à partir des tables de Kovalev, il convient de procéder de la façon suivante : Soit  $h$  un opérateur de symétrie rotationnel pur,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation de l'onde magnétique et  $\vec{\alpha}$  la partie translationnelle de l'opérateur de symétrie, la représentation irréductible est retrouvée par multiplication de la représentation irréductible pondérée par  $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\alpha})$  :  $\Gamma(h|\alpha) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\alpha}} \cdot \hat{\Gamma}(h)$  avec  $\Gamma(h|\alpha)$  la représentation irréductible et  $\hat{\Gamma}(h)$  la représentation irréductible pondérée.

- La représentation réductible magnétique du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ :  $\Gamma_{\text{Magn}}$  est ensuite décomposée en représentations irréductibles  $\Gamma_{\nu}$  du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ .
- Les fonctions de bases (vecteurs constants référés au repère unitaire selon les directions des vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) des représentations irréductibles de  $G_{\mathbf{k}}$  correspondants aux sites magnétiques sont déduites par utilisation des operateurs de projection.

L'expression des coefficients de Fourier comme combinaison linéaire des fonctions de base est :

$$\vec{S}_{\mathbf{k}}^j = \sum_{nd} C_{nd}^{\nu} \vec{V}_{nd}^{\vec{k}\nu}(j) \quad (2)$$

où  $\nu$  indexe la représentation irréductible  $\Gamma_{\nu}$  du groupe du vecteur de propagation  $G_{\mathbf{k}}$ ,  $d$  variant entre 1 et la dimension de  $\Gamma_{\nu}$  ( $d = 1, 2, \dots, \dim(\Gamma_{\nu})$ ),  $n$  variant de 1 jusqu'au nombre de fois ( $n = 1, 2, \dots, a_{\nu}$ ) où la représentation  $\Gamma_{\nu}$  est contenue dans la représentation magnétique  $\Gamma_{\text{Magn}}$ . Finalement, les vecteurs de base  $\vec{V}_{nd}^{\vec{k}\nu}(j)$  sont des vecteurs constants obtenus par application de la formule de l'opérateur de projection à des vecteurs unitaires au long des directions des paramètres de maille. Ils sont définis à un facteur constant près qui peut être complexe. Voir références [14] pour plus de détails.

L'analyse de symétrie permet, pour une représentation donnée, de définir la liste des vecteurs de base indépendants  $\vec{V}_{nd}^{\vec{k}\nu}(j)$ , les coefficients  $C_{nd}^{\nu}$  qui les précèdent et le nombre  $n_f$  de coefficients libres,  $n_f = a_{\nu} \times \dim(\Gamma_{\nu})$ , pour décrire la structure magnétique. En général les vecteurs de base peuvent être complexes et les coefficients  $C_{nd}^{\nu}$  peuvent se former par le produit d'une constante complexe multipliée par un paramètre libre réel. La condition  $\vec{S}_{-\vec{k}}^j = \vec{S}_{\vec{k}}^{j*}$  assure la réalité des moments magnétiques. L'analyse de symétrie est importante quand le nombre  $n_f$  est plus petit que  $6n_a$  dans le cas où  $\vec{k}$  n'est pas équivalent à  $-\vec{k}$  ou que  $3n_a$  dans le cas de coefficients de Fourier réels ( $n_a$  le nombre d'atomes indépendants dans la maille).

Quand les contraintes introduites par l'analyse de symétrie ne sont pas suffisantes pour simplifier le problème et pour traiter les données expérimentales, on doit considérer d'autres restrictions qui sont imposées par la connaissance préalable qu'on a du système. La contrainte la plus commune est la constance de l'amplitude du moment magnétique des atomes

chimiquement équivalents dans des sous-réseaux différents. Des contraintes de parallélisme ou d'antiparallélisme des moments de différents sites peuvent s'introduire si l'échange isotrope est une interaction dominante entre ces sites.

Le calcul des composantes de Fourier pour les différentes représentations irréductibles du groupe  $G_k$  pour chaque site atomique à partir du vecteur de propagation  $\vec{k}$  et du groupe d'espace de la phase paramagnétique est automatisé dans le programme BasIreps fourni dans la suite de programmes : FullProf Suite.

Dans le programme FullProf, les paramètres magnétiques affinés sont les coefficients de Fourier  $\vec{S}_k^j$  obtenus à partir des fonctions de base de la représentation irréductible du groupe  $G_k$  choisie. On peut aussi affiner directement les coefficients  $C_{nd}^v$  en donnant explicitement les vecteurs de base  $\vec{V}_{nd}^{kv}(j)$  ; Pour obtenir les moments magnétiques réels il faut appliquer la formule (1). Ce calcul est effectué par le programme FpStudio, fourni dans la FullProf Suite, qui permet de faire une représentation graphique de la structure.

Notons que dans le cas où le vecteur de propagation  $\vec{k}$  est unique et s'écrit  $\vec{k} = 1/2\vec{H}$  avec  $\vec{H}$  un vecteur du réseau réciproque (c'est le cas des structures magnétiques étudiées dans ce manuscrit) alors les coefficients de Fourier sont réels et s'identifient aux moments magnétiques à un signe près :

$$\vec{m}_{jl} = \sum_{\vec{k}} \vec{S}_k^j \exp\left(-2i\pi(\vec{k} \cdot \vec{R}_l)\right) = \vec{S}_k^j \exp\left(-i\pi(\vec{H} \cdot \vec{R}_l)\right) = \vec{S}_k^j (-1)^{n(l)} \quad (3)$$

Comme les coefficients de Fourier sont des combinaisons de fonctions de bases les composantes  $m_{jx}$ ,  $m_{jy}$  et  $m_{jz}$  du moment magnétique d'un atome magnétique  $j$  peuvent correspondre directement aux coefficients multiplicatifs  $C_{nd}^v$  des fonctions de base selon l'expression (2). Par exemple, si (001), (010) et (001) sont des vecteurs de base d'une représentation irréductible, alors le coefficient de Fourier de l'atome  $j$  peut s'écrire :

$$\vec{S}_j^k = C_1^v(100) + C_2^v(010) + C_3^v(001) = m_{jx}(100) + m_{jy}(010) + m_{jz}(001) = (m_{jx}, m_{jy}, m_{jz}) \quad (4)$$

Dans les cas des groupes quadratiques, rhomboédriques, hexagonaux ou cubiques les vecteurs de base des représentations irréductibles peuvent être plus compliqués et l'identification entre les coefficients multiplicatifs  $C_{nd}^v$  et les composantes  $(m_{jx}, m_{jy}, m_{jz})$  des moments n'est pas directe.

### 1.2.1.1 Symétrie $P11m$ , $\vec{k} = 1/2\vec{a}^*$ :

La structure nucléaire est décrite dans la maille  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times a_p$ . Dans l'hypothèse de la symétrie cristalline la plus basse les atomes de manganèse de la perovskite orthorhombique sont décrits avec la symétrie du groupe d'espace  $Pm$  par quatre sites cristallographiques. Les atomes magnétiques sont notés Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4 et se situent dans quatre sites de Wyckoff  $2c$ , *i.e.* en position générale  $(x,y,z)$ .

Mn1					
1	Mn1_1	(1)	x1	Y1	z1
m	Mn1_2	(2)	x1	Y1	-z1
Mn2					
1	Mn2_1	(1)	x2	Y2	z2
m	Mn2_2	(2)	x2	Y2	-z2
Mn3					
1	Mn3_1	(1)	x3	Y3	z3
m	Mn3_2	(2)	x3	Y3	-z3
Mn4					
1	Mn4_1	(1)	x4	Y4	z4
m	Mn4_2	(2)	x4	Y4	-z4

Tableau 3: Positions équivalentes des sites occupés par les atomes de manganèse dans la symétrie  $P11m$ . Dans la suite les positions équivalentes sont noté (n).

Le groupe  $G_k$  est défini par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $P11m$  laissant invariant le vecteur de propagation  $k = (1/2, 0, 0)$ . Les opérateurs de symétrie du groupe  $G_k$  sont identiques à ceux du groupe  $P11m$ . Ils sont rapportés dans le Tableau 4 :

Opérateur de symétrie	coordonnées	composante translationnelle	composante rotationnelle	Notation des tables de Kovalev
1	x, y, z		1	h1
m	x, y, -z		m (x,y0)	h28

Tableau 4: composantes translationnelles et rotationnelles des opérateurs de symétrie du groupe  $G_k$ .

Les représentations irréductibles du groupe  $G_k$  sont présentées dans le Tableau 5. Elles sont extraites du fichier de sortie du logiciel BasIreps implémenté dans la FullProf Suite. Ces représentations irréductibles peuvent être retrouvées dans les tables de Kovalev. Pour le groupe d'espace  $P11m$  appliqué au vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/2, 0, 0)$  on trouve deux représentations irréductibles réelles de dimension 1 notée  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ .

	1	M
$\Gamma_1$	1	1
$\Gamma_2$	1	-1

Tableau 5: Représentations irréductibles du groupe  $G_k$  ( $G=P11m$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ).

La représentation permutationnelle  $\Gamma_p$  du site est déterminée par application de la symétrie du groupe  $G_k$  à la position de chaque atome équivalent du site considéré. La représentation vectorielle axiale  $\Gamma_{ax}$  du site est déterminée par application des opérateurs du groupe  $G_k$  sur les composantes du moment magnétique (il s'agit d'un vecteur axial, ou pseudo vecteur, il faut en tenir compte pour un opérateur impropre comme un miroir  $m$  ou  $n$ ). Dans notre cas le vecteur de propagation est commensurable et non nul. Il faut donc tenir compte des translations de réseau qu'il peut impliquer. On extrait les traces, *i.e.* caractères, de ces représentations permutationnelles  $\chi_p$  et vectorielles axiales  $\chi_{ax}$  et on en déduit celle de  $\Gamma_{Magn}$  ( $\chi_{Magn} = \chi_p \times \chi_{ax}$ ). La représentation réductible magnétique du site est donnée par le produit de  $\Gamma_p \otimes \Gamma_{ax}$ .

$$\Gamma_{Magn} = \Gamma_p \otimes \Gamma_{ax}$$

$$\chi_{magn} = \chi_p \times \chi_{ax}$$

La dimension de la représentation réductible magnétique est  $3n_a$  avec  $n_a$  le nombre de position équivalentes par application des opérateurs de symétrie de  $G_k$  pour le site considéré et 3 correspondant au nombre de composantes décrivant le moment dans l'espace à trois dimensions.

Dans le Tableau 6 sont présentées les représentations permutationnelles et vectorielles axiales du site de Wyckoff 2c correspondant aux sites Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4 possédant chacun deux positions équivalentes (Tableau 3).

Opérateur de symétrie	Action de $G_k$ sur les positions atomiques				Action de $G_k$ sur les moments				$\chi_{Magn}$	
	(1)	(2)	$\Gamma_p$	$\chi_p$	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\Gamma_{ax}$		$\chi_{ax}$
1	(1)	(2)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	6
m	(2)	(1)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	0

Tableau 6: Application des opérateurs du groupe  $G_k$  aux positions atomiques équivalentes du site de Wyckoff 2c et aux composantes du moment porté par ces atomes.

La représentation magnétique réductible  $\Gamma_{Magn}$  du site des manganèses Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4 est décomposée en représentations irréductibles  $\Gamma_v$  du groupe  $G_k$  avec  $\Gamma_{Magn} = \sum_v a_v \Gamma_v$  ( $a_v$  le nombre de fois où la représentation  $\Gamma_v$  est répétée)

$a_v = \frac{1}{g} \sum_j \chi[\Gamma_{Magn}(h_j)] \cdot \chi^*[\Gamma_v(h_j)]$  ( $g$  le nombre d'opérateurs dans le groupe  $G_k$ ,  $\chi[\Gamma_{Magn}(h_j)]$  la trace, i.e. le caractère de la représentation magnétique réductible pour l'opérateur  $h_j$ ,  $\chi^*[\Gamma_v(h_j)]$  le complexe conjugué de la trace, i.e. du caractère de la représentation irréductible du groupe  $G_k$  pour l'opérateur  $h_j$ ).

On se reporte à la table des caractères (représentations) du groupe  $G_k$  présentée dans le Tableau 5 pour les valeur  $\chi_v(h_j)$  et au Tableau 6 pour les valeur  $\chi_{Magn}(h_j)$

$$\text{Pour } \Gamma_1 : a_1 = \frac{1}{2} \times (\chi[\Gamma_{Magn}(1)] \cdot \chi^*[\Gamma_1(1)] + \chi[\Gamma_{Magn}(m)] \cdot \chi^*[\Gamma_1(m)]) = \frac{1}{2} (6 \times 1 + 0 \times 1) = 3$$

$$\text{Pour } \Gamma_2 : a_2 = \frac{1}{2} \times (\chi[\Gamma_{Magn}(1)] \cdot \chi^*[\Gamma_2(1)] + \chi[\Gamma_{Magn}(m)] \cdot \chi^*[\Gamma_2(m)]) = \frac{1}{2} (6 \times 1 + 0 \times -1) = 3$$

$$\text{Donc } \Gamma_{Magn} = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2$$

La décomposition de  $\Gamma_{Magn}$  en représentations irréductibles de  $G_k$  revient à effectuer une diagonalisation par bloc de  $\Gamma_{Magn}$ . Cette diagonalisation se fait par un changement de base. Les nouveaux vecteurs de base sont des combinaisons linéaires des vecteurs de base de la représentation  $\Gamma_{Magn}$ . Les vecteurs de base de  $\Gamma_{Magn}$  sont les vecteurs unitaires selon les axes de la maille (100), (010), (010) associés à chaque sous réseau. Le calcul de ces nouveaux vecteurs de base (correspondants aux représentations irréductibles) se fait par la méthode de

projection. L'opérateur de projection  $P_v = \sum_i \chi^* [\Gamma_v(h_i)] \cdot h_i$  appliqué sur un vecteur arbitraire (combinaison linéaire de la base de  $\Gamma_{\text{Magn}}$ ) produit soit zéro soit un vecteur de base, à une constante près, de la représentation irréductible  $\Gamma_v$ . Le nombre de vecteurs de base indépendants que l'on peut obtenir en appliquant l'opérateur de projection est égale au produit  $n_f = a_v \times \dim(\Gamma_v)$ . Cette projection est effectuée de façon systématique par des programmes tels que BasIreps ou SARA*h*.

Par exemple, l'opérateur de projection  $P_I$  pour la représentation  $\Gamma_1$  est le suivant :

$$P_I = \sum_i \chi^* [\Gamma_1(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} + \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  dans  $\Gamma_1$  conduit à une nouvelle base:

$$P_I \mathbf{m}_1 = [m_{1x} - m_{2x}, m_{1y} - m_{2y}, m_{1z} + m_{2z}]$$

Cette expression symbolique s'obtient aussi, en utilisant  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  comme coefficients  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  de la combinaison linéaire (2), si on applique l'opérateur de projection aux vecteurs constants formés par des colonnes de zéros (dans notre cas  $2 \times 3 = 6$  composantes) excepté une des composantes égale à 1. On obtient la liste de vecteurs de base de l'atome Mn1 situé sur le site 2b, données dans le Tableau 7.

	Mn1 (1)			Mn1 (2)		
	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$m_x$	$m_y$	$m_z$
$\Gamma_1$	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	(0, -1, 0)	(0, 0, 1)
$\Gamma_2$	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, -1)

Tableau 7 : Vecteurs de base pour le groupe  $G_k$  ( $G=PIIm$  et  $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ ) et un site en position générale.

Si on écrit, pour simplifier, les coefficients ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ) comme ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) les composantes de Fourier, équations (2) et (4), des deux atomes du site qu'il faut introduire dans le fichier PCR du programme FullProf sont :

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_1$  :

$$\text{Mn1 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1 (2): } \vec{S}_k^2 = (-u, -v, w)$$

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_2$  :

$$P_2 = \sum_i \chi^* [\Gamma_2(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} - \hat{m}$$

$$P_2 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} + m_{2x}, m_{1y} + m_{2y}, m_{1z} - m_{2z}]$$

$$\text{Mn1 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, v, -w)$$

Il y a donc trois paramètres à affiner pour chaque site de manganèse. Comme il y a quatre sites différents le nombre total de paramètres dans le groupe  $P11m$  serait  $3 \times 4 = 12$ . Deux représentations irréductibles de la décomposition  $\Gamma_{\text{Magn}}$  seront testées et des contraintes additionnelles (égalité des moments des différents sites, par exemple) pourront être introduites.

### 1.2.1.2 Symétrie $P112_1/m$ , $\vec{k} = 1/2\vec{a}^*$ :

Dans la maille  $a_P\sqrt{2} \times a_P\sqrt{2} \times a_P$ , avec la symétrie du groupe d'espace  $P112_1/m$ , les positions des manganèses sont décrites par trois sites cristallographiques. Les manganèses Mn1 et Mn2 occupent deux sites cristallographiques distincts correspondant aux sites de Wyckoff 2b et 2c:

$$\text{Mn1 : } \frac{1}{2}, 0, 0$$

$$\text{Mn2 : } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

Le manganèse Mn3 occupe la position générale correspondant au site de Wyckoff 4f :

$$\text{Mn3 : } x, y, z$$

Mn1					
1	Mn1_1	(1)	$\frac{1}{2}$	0	0
$2_1$	Mn1_2	(2)	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
Mn2					
1	Mn2_1	(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$2_1$	Mn2_2	(2)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Mn3					
1	Mn3_1	(1)	x	y	z
$2_1$	Mn3_2	(2)	-x	-y	$z + \frac{1}{2}$
$\bar{1}$	Mn3_3	(3)	-x	-y	-z
m	Mn3_4	(4)	x	y	$-z + \frac{1}{2}$

Tableau 8: Positions équivalentes des sites occupés par les atomes de manganèse dans la symétrie  $P112_1/m$ . Dans la suite les positions équivalentes sont noté (n).

Dans la description de mise en ordre des charges, les manganèses Mn1 et Mn2 sont considérés comme deux  $\text{Mn}^{3+}$ , le Mn3 comme un  $\text{Mn}^{4+}$  ; les facteurs de formes qui leurs sont attribués sont donc définis en conséquence lors de l'affinement.

Le groupe  $G_{\mathbf{k}}$  est défini par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $P112_1/m$  laissant invariant le vecteur de propagation  $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Comme dans le cas précédent, le groupe du vecteur  $\vec{k}$  est le groupe d'espace :  $G_{\mathbf{k}} = P112_1/m$ , voir Tableau 9.

Opérateur de symétrie	Coordonnées	composante translationnelle	composante rotationnelle	Notation des tables de Kovalev
1	x, y, z		1	h1
$2_1$	-x, -y, z+ $\frac{1}{2}$	(0, 0, $\frac{1}{2}$ )	2 (0,0,z)	h4
$\bar{1}$	-x, -y, -z		-1 (0,0,0)	h25
m	x, y, -z+ $\frac{1}{2}$		m (x, y, $\frac{1}{4}$ )	h28

Tableau 9: composantes translationnelles et rotationnelles des opérateurs de symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ .  
( $G=P112_1/m$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ )

Les représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont présentées dans le Tableau 10. Pour le groupe d'espace  $P112_1/m$  appliqué au vecteur de propagation  $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$  on trouve quatre représentations irréductibles réelles de dimension 1 notée  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  et  $\Gamma_4$ .

	1	$2_1$	$\bar{1}$	m
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1

Tableau 10: Représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  ( $G=P112_1/m$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ).

La représentation magnétique réductible  $\Gamma_{\text{Magn}}$  de chaque site atomique magnétique est déterminée. Les positions équivalentes du site considéré par application des opérateurs du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  sont reportées et numérotées (de 1 à 2 pour les sites Mn1 et Mn2 de multiplicité 2 et de 1 à 4 pour le site Mn3 de multiplicité 4).

Dans le Tableau 11 sont présentées les représentations permutacionnelles et vectorielles axiales des sites de Wyckoff 2b et 2c correspondant aux sites Mn1 et Mn2 possédant chacun deux positions équivalentes (Tableau 8).

Opérateur de symétrie	Action de Gk sur les positions atomiques		$\Gamma_p$	$\chi_p$	Action de Gk sur les moments			$\Gamma_{ax}$	$\chi_{ax}$	$\chi_{magn}$
	(1)	(2)			$m_x$	$m_y$	$m_z$			
1	(1)	(2)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	6
$2_1$	(2)	(1)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-1	0
$\bar{1}$	(1)+t	(2)+t	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \times e^{-i\pi}$	-2	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	-6
m	(2)+t	(1)+t	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \times e^{-i\pi}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	0

Tableau 11: application du groupe  $G_k$  aux positions atomiques équivalentes des sites de Wyckoff 2b et 2c et aux composantes du moment porté par ces atomes. (q) +t dans la colonne de l'atome (r) signifie que l'atome (r) correspond après transformation par application l'opérateur de symétrie à l'atome (q) translaté de  $\vec{a}$ . La translation de réseau est appliquée en multipliant par la phase :  $e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{a}} = e^{-i\pi} = -1$ . Pour les deux autres opérateurs la phase est nulle donc on multiplie par  $e^0 = 1$ .

On se reporte à la table des caractères du groupe Gk présentées dans le Tableau 10 pour les valeur  $\chi_v(h_j)$  et au Tableau 11 pour les valeur  $\chi_{magn}(h_j)$

$$a_1 = \frac{1}{4}(6 \times 1 + 0 \times 1 + -6 \times 1 + 0 \times 1) = 0$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(6 \times 1 + 0 \times 1 + -6 \times -1 + 0 \times -1) = 3$$

$$a_3 = \frac{1}{4}(6 \times 1 + 0 \times -1 + -6 \times 1 + 0 \times -1) = 0$$

$$a_4 = \frac{1}{2}(6 \times 1 + 0 \times -1 + -6 \times -1 + 0 \times 1) = 3$$

$$\text{Donc } \Gamma_{Magn} = 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_4$$

L'opérateur de projection  $P_2$  pour la représentation  $\Gamma_2$  est le suivant :

$$P_2 = \sum_i \chi^*[\Gamma_2(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} + \hat{2}_1 - \hat{1} - \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}$  dans  $\Gamma_2$  conduit à une nouvelle base:

$$P_2 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} - m_{2x}, m_{1y} - m_{2y}, m_{1z} + m_{2z}]$$

	Mn1 (1), Mn2 (1)			Mn1 (2), Mn2 (2)		
	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$m_x$	$m_y$	$M_z$
$\Gamma_2$	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	(0,-1, 0)	(0, 0, 1)
$\Gamma_4$	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0,-1)

Tableau 12 : Vecteurs de base pour le groupe  $G_k$  appliqué au sites 2b/2c ( $G=P112_1/m$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ).

Les fonctions de bases déduites de la projection des composantes du moment de l'atome Mn1 (Mn2) situé sur le site 2b (2c) sont données dans le Tableau 12. Les coefficients de Fourier pour les deux représentations adoptent la forme suivante :

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_2$  :

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = (-u, -v, w)$$

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_4$  :

$$P_4 = \sum_i \chi^*[\Gamma_4(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} - \hat{2}_1 - \hat{1} + \hat{m}$$

$$P_4 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} + m_{2x}, m_{1y} + m_{2y}, m_{1z} - m_{2z}]$$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, v, -w)$$

Dans le Tableau 13 sont présentées les représentations permutationnelles et vectorielles axiales du site de Wyckoff 4f correspondant au site Mn3 possédant quatre positions équivalentes par action du groupe  $G_k$  (Tableau 8).

Opérateur de symétrie	Action de $G_k$ sur les positions atomiques				$\Gamma_p$	$\chi_p$	Action de $G_k$ sur les moments			$\Gamma_{ax}$	$\chi_{ax}$	$\chi_{mag}$ n
	(1)	(2)	(3)	(4)			$m_x$	$m_y$	$m_z$			
1	(1)	(2)	(3)	(4)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	12
$2_1$	(2)	(1)	(4)	(3)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-1	0
$\bar{1}$	(3)	(4)	(1)	(2)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	0
m	(4)	(3)	(2)	(1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	0

Tableau 13: Application du groupe  $G_k$  aux positions atomiques équivalentes du site de Wyckoff 4f et aux composantes du moment porté par ces atomes.

On se reporte à la table des caractères du groupe  $G_k$  présentées dans le Tableau 10 pour les valeur  $\chi_v(h_j)$  et au Tableau 13 pour les valeur  $\chi_{Magn}(h_j)$

$$a_1 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1) = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times -1 + 0 \times -1) = 3$$

$$a_3 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times -1 + 0 \times 1 + 0 \times -1) = 3$$

$$a_4 = \frac{1}{2}(12 \times 1 + 0 \times -1 + 0 \times -1 + 0 \times 1) = 3$$

$$\text{Donc } \Gamma_m = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4$$

L'opérateur de projection  $P_I$  pour la représentation  $\Gamma_1$  est le suivant :

$$P_I = \sum_i \chi^*[\Gamma_1(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} + \hat{2}_1 + \hat{1} + \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  dans  $\Gamma_2$  conduit à une nouvelle base:

$$P_1 \mathbf{m}_1 = [(m_{1x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{4x}), (m_{1y} - m_{2y} + m_{3y} - m_{4y}), (m_{1z} + m_{2z} + m_{3z} + m_{4z})]$$

L'opérateur de projection  $P_2$  pour la représentation  $\Gamma_2$  est le suivant :

$$P_2 = \sum_i \chi^*[\Gamma_2(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} + \hat{2}_1 - \hat{1} - \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  dans  $\Gamma_2$  conduit à une nouvelle base:

$$P_2 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} - m_{2x} - m_{3x} + m_{4x}, m_{1y} - m_{2y} - m_{3y} + m_{4y}, m_{1z} + m_{2z} - m_{3z} - m_{4z}]$$

L'opérateur de projection  $P_3$  pour la représentation  $\Gamma_3$  est le suivant :

$$P_3 = \sum_i \chi^*[\Gamma_3(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} - \hat{2}_1 + \hat{1} - \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  dans  $\Gamma_3$  conduit à une nouvelle base:

$$P_3 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} + m_{2x} + m_{3x} + m_{4x}, m_{1y} + m_{2y} + m_{3y} + m_{4y}, m_{1z} - m_{2z} + m_{3z} - m_{4z}]$$

L'opérateur de projection  $P_4$  pour la représentation  $\Gamma_4$  est le suivant :

$$P_4 = \sum_i \chi^*[\Gamma_4(h_i)] \cdot h_i = \hat{1} - \hat{2}_1 - \hat{1} + \hat{m}$$

La projection du moment  $\mathbf{m}_1$  de composantes  $m_{1x}$ ,  $m_{1y}$ ,  $m_{1z}$  dans  $\Gamma_4$  conduit à une nouvelle base:

$$P_4 \mathbf{m}_1 = [m_{1x} + m_{2x} - m_{3x} - m_{4x}, m_{1y} + m_{2y} - m_{3y} - m_{4y}, m_{1z} - m_{2z} - m_{3z} + m_{4z}]$$

	Mn3 (1)			Mn3 (2)			Mn3 (3)			Mn3 (4)		
	$m_x$	$m_y$	$m_z$									
$\Gamma_1$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma_3$	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1
$\Gamma_4$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1

Tableau 14 : Fonctions de base pour le groupe  $G_k$  appliqué au site 4f ( $G=P112_1/m$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ). Pour simplifier, nous avons représenté seulement le signe correspondant à la composante au lieu des vecteurs de base complets.

Les fonctions de bases déduites de la projection des composantes du moment de l'atome Mn3 situé sur le site 4f sont données dans le Tableau 14. Les coefficients de Fourier correspondants sont les suivants :

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_1$  :

$$\text{Mn3 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (2): } \vec{S}_k^2 = (-u, -v, w)$$

$$\text{Mn3 (3): } \vec{S}_k^3 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (4): } \vec{S}_k^4 = (-u, -v, w)$$

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_2$  :

$$\text{Mn3 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (2): } \vec{S}_k^2 = (-u, -v, w)$$

$$\text{Mn3 (3): } \vec{S}_k^3 = (-u, -v, -w)$$

$$\text{Mn3 (4): } \vec{S}_k^4 = (u, v, -w)$$

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_3$  :

$$\text{Mn3 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, v, -w)$$

$$\text{Mn3 (3): } \vec{S}_k^3 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (4): } \vec{S}_k^4 = (u, v, -w)$$

dans l'hypothèse de la représentation  $\Gamma_4$  :

$$\text{Mn3 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn3 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, v, -w)$$

$$\text{Mn3 (3): } \vec{S}_k^3 = (-u, -v, -w)$$

$$\text{Mn3 (4): } \vec{S}_k^4 = (-u, -v, w)$$

Il y a donc trois paramètres à affiner pour chaque site de manganèse. Comme il y a trois sites différents le nombre total de paramètres dans le groupe  $P112_1/m$  serait  $3 \times 3 = 9$ . En principe des quatre représentations irréductibles de  $G_k$ , nous aurons à tester seulement deux parce que seules les représentations  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$  entrent dans la décomposition  $\Gamma_{\text{Magn}}$  pour les sites Mn1 et Mn2. S'il y en a un ordre magnétique pour ces deux sites, le troisième site (Mn3) adoptera une configuration correspondante à une des deux représentations irréductibles possibles pour les autres deux (soit  $\Gamma_2$  ou  $\Gamma_4$ ). Des contraintes additionnelles (égalité des moments des différents sites, par exemple) pourront être introduites.

### 1.2.1.3 Symétrie $P2_1nm$ , $\vec{k} = 1/2\vec{a}^*$ :

Etudions maintenant la symétrie impliquée par le groupe d'espace  $P2_1nm$ . La maille nucléaire est la même que dans les cas précédents  $a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times a_p$ . Les positions des manganèses sont alors décrites par deux sites cristallographiques. Les manganèses Mn1 et Mn2 occupent dans ce cas deux sites cristallographiques distincts correspondants au site de Wyckoff 4b décrivant une position générale du groupe :

$$\text{Mn1} : (x, y, z)_1$$

$$\text{Mn2} : (x, y, z)_2$$

Mn1					
1	Mn1_1	(1)	x	y	z
2 <sub>1</sub>	Mn1_2	(2)	x+1/2	-y	-z+1/2
m	Mn1_3	(3)	x	y	-z
n	Mn1_4	(4)	x+1/2	-y	z+1/2
Mn2					
1	Mn2_1	(1)	x	y	z
2 <sub>1</sub>	Mn2_2	(2)	x+1/2	-y	-z+1/2
m	Mn2_3	(3)	x	y	-z
n	Mn2_4	(4)	x+1/2	-y	z+1/2

Tableau 15: Positions équivalentes des sites occupés par les atomes de manganèse dans la symétrie  $P2_1nm$ . Dans la suite les positions équivalentes sont notées (n). Il est sous-entendu que les coordonnées des deux sites sont différentes les symboles x, y, z son ici utilisés pour décrire une position générale.

Le groupe  $G_{\vec{k}}$  est défini par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $P2_1nm$  laissant invariant le vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/2, 0, 0)$ . Les opérateurs de symétrie du groupe  $G_{\vec{k}}$  sont identiques à ceux du groupe  $P2_1nm$ . Ils sont reportés dans le Tableau 16 :

Opérateur de symétrie	Coordonnées	composante translationnelle	composante rotationnelle	Notation des tables de Kovalev
1	x, y, z		1	h1
2 <sub>1</sub>	x+1/2, -y, -z+1/2	(1/2, 0, 0)	2 (x, 0, 1/4)	h2
m	x, y, -z		m (x, y, 0)	h28
n	x+1/2, -y, z-1/2	(1/2, 0, 1/2)	m (x, 0, z)	h27

Tableau 16: Composantes translationnelles et rotationnelles des opérateurs de symétrie du groupe  $G_{\vec{k}}$ . ( $G=P2_1nm$  et  $\vec{k} = (1/2, 0, 0)$ ).

Le tableau des représentations irréductibles du groupe  $G_{\vec{k}}$  présenté dans le Tableau 17 Pour le groupe d'espace  $P2_1nm$  appliqué au vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/2, 0, 0)$  on trouve quatre représentations irréductibles complexes de dimension 1 notée  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  et  $\Gamma_4$ .

	1	$2_1$	m	n
$\Gamma_1$	1	$i$	1	$i$
$\Gamma_2$	1	$i$	-1	$-i$
$\Gamma_3$	1	$-i$	1	$-i$
$\Gamma_4$	1	$-i$	-1	$i$

Tableau 17: Représentations irréductibles du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  ( $G=P2_1nm$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ).

Opérateur de symétrie	Action de $G_{\mathbf{k}}$ sur les positions atomiques				$\Gamma_p$	$\chi_p$	Action de $G_{\mathbf{k}}$ sur les moments			$\Gamma_{ax}$	$\chi_{ax}$	$\chi_{Magn}$
	(1)	(2)	(3)	(4)			$m_x$	$m_y$	$m_z$			
1	(1)	(2)	(3)	(4)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	12
$2_1$	(2)	(1) +t	(4)	(3)+t	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	0	$m_x$	$-m_y$	$-m_z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	-1	0
m	(3)	(4)	(1)	(2)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$-m_y$	$m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-1	0
n	(4)	(3) +t	(2)	(1)+t	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	$-m_x$	$m_y$	$-m_z$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	-1	0

Tableau 18: application du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  aux positions atomiques équivalentes du site de Wyckoff 4b et aux composantes du moment porté par ces atomes. (q) +t dans la colonne de l'atome (r) signifie que l'atome (r) correspond après transformation par application l'opérateur de symétrie à l'atome (q) traduit de  $\vec{a}$ . La translation de réseau est appliquée en multipliant par la phase :  $e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{a}} = e^{-i\pi} = -1$ . Pour les deux autres opérateurs la phase est nulle donc on multiplie par  $e^0 = 1$ .

Dans le Tableau 18 sont présentées les représentations permutationnelles et vectorielles axiales du site de Wyckoff 4b correspondant aux sites Mn1 et Mn2 possédant chacun quatre positions équivalentes par action du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  (Tableau 15).

La représentation magnétique réductible  $\Gamma_{Magn}$  du site des manganèses Mn1 et Mn2 est décomposée en représentations irréductibles  $\Gamma_{\nu}$  du groupe  $G_{\mathbf{k}}$ . On se reporte à la table des caractères du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  présentées dans le Tableau 17 pour les valeur  $\chi_{\nu}(h_j)$  et au Tableau 18 pour les valeur  $\chi_{Magn}(h_j)$

$$a_1 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times i + 0 \times 1 + 0 \times i) = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times i + 0 \times -1 + 0 \times -i) = 3$$

$$a_3 = \frac{1}{4}(12 \times 1 + 0 \times -i + 0 \times 1 + 0 \times -i) = 3$$

$$a_4 = \frac{1}{2}(12 \times 1 + 0 \times -i + 0 \times -1 + 0 \times i) = 3$$

$$\text{Donc } \Gamma_{Magn} = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4$$

Or chacune des quatre représentations irréductibles  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  et  $\Gamma_4$  est complexe. La projection des vecteurs de bases qui sont réel dans ces représentations complexes conduit à des fonctions de base complexes (Tableau 19). Les coefficients de Fourier qu'on obtient à partir de l'application des opérateurs de projection pour les deux sites et en utilisant la même notation que dans les cas précédents sont les suivants :

Représentation  $\Gamma_1$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = i(u, -v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (-u, -v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = i(-u, v, -w)$$

Représentation  $\Gamma_2$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = i(u, -v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (u, v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = i(u, -v, w)$$

Représentation  $\Gamma_3$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = i(-u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (-u, -v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = i(u, -v, w)$$

### Représentation $\Gamma_4$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = i(-u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (u, v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = i(-u, v, -w)$$

	Mn1 (1)			Mn1 (2)			Mn1 (3)			Mn1 (4)		
	$m_x$	$m_x$	$m_x$	$m_x$	$m_x$	$m_x$	$m_x$	$m_y$	$m_z$	$m_x$	$m_y$	$m_z$
$\Gamma_1$	1	1	1	$-i$	$i$	$i$	-1	-1	1	$i$	$-i$	$i$
$\Gamma_2$	1	1	1	$-i$	$i$	$i$	1	1	-1	$-i$	$i$	$-i$
$\Gamma_3$	1	1	1	$i$	$-i$	$-i$	-1	-1	1	$-i$	$i$	$-i$
$\Gamma_4$	1	1	1	$i$	$-i$	$-i$	1	1	-1	$i$	$-i$	$i$

Tableau 19 : Fonctions de base pour le groupe  $G_k$  appliqué au site 4b ( $G=2_1nm$  et  $\vec{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ). Pour simplifier, nous avons représenté seulement le coefficient correspondant à la composante au lieu des vecteurs de base complets.

Etant le vecteur de propagation invariant ( $\vec{k}$  est équivalent à  $-\vec{k}$ ) il y a un seul terme dans la série de Fourier et, par conséquent, les coefficients de Fourier doivent être réels pour décrire une structure magnétique. Les représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$  sont complexe conjugué l'une de l'autre ainsi que les représentations  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$ . Pour que la structure magnétique aie un sens physique, il faut obtenir des coefficients de Fourier qui soient une combinaison linéaire des fonctions de base de deux représentations irréductibles complexes.

Les fonctions de base issues de la projection par les représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$ , et  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$  sont respectivement complexes conjuguées les une des autres. On obtient donc des fonctions de base réelles en faisant la somme directe des fonctions de base des représentations irréductibles 1 et 3 :  $V_{nd}^{\vec{k}1} \oplus V_{nd}^{\vec{k}3}$  et 2 et 4 :  $V_{nd}^{\vec{k}2} \oplus V_{nd}^{\vec{k}4}$  (Tableau 19). Mais cette combinaison simple conduit à des composantes nulles qui vont impliquer un moment nul sur certains atomes magnétiques. Ce type de structure a été observée dans les composés  $RNiO_3$  [17] mais ne se justifie pas pour nos composés. Une combinaison linéaire plus élaborée des fonctions de base des représentations complexes conjuguées permet d'aboutir à des composantes de Fourier réelles :

Représentation physiquement irréductible  $(1+i)V_{nd}^{\bar{k}1} \oplus (1-i)V_{nd}^{\bar{k}3}$ , en utilisant la combinaison des fonctions de base :  $(1+i) \times$  fonctions de base de  $\Gamma_1 + (1-i) \times$  fonctions de base de  $\Gamma_3$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, -v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (-u, -v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = (-u, v, -w)$$

Représentation physiquement irréductible  $(1+i)V_{nd}^{\bar{k}2} \oplus (1-i)V_{nd}^{\bar{k}4}$ , en utilisant la combinaison des fonctions de base :  $(1+i) \times$  fonctions de base de  $\Gamma_2 + (1-i) \times$  fonctions de base de  $\Gamma_4$

$$\text{Mn1-2 (1): } \vec{S}_k^1 = (u, v, w)$$

$$\text{Mn1-2 (2): } \vec{S}_k^2 = (u, -v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (3): } \vec{S}_k^3 = (u, v, -w)$$

$$\text{Mn1-2 (4): } \vec{S}_k^4 = (u, -v, w)$$

Il y a donc trois paramètres à affiner pour chaque site de manganèse. Comme il y a deux sites différents le nombre total de paramètres dans le groupe  $P2_1nm$  serait  $3 \times 2 = 6$ . Nous aurons à tester les différentes combinaisons des représentations irréductibles réelles possibles pour les sites Mn1 et Mn2:

$$(1+i)V_{nd}^{\bar{k}1} \oplus (1-i)V_{nd}^{\bar{k}3},$$

$$(1-i)V_{nd}^{\bar{k}1} \oplus (1+i)V_{nd}^{\bar{k}3},$$

$$(1+i)V_{nd}^{\bar{k}2} \oplus (1-i)V_{nd}^{\bar{k}4},$$

$$(1-i)V_{nd}^{\bar{k}2} \oplus (1+i)V_{nd}^{\bar{k}4},$$

$$V_{nd}^{\bar{k}1} \oplus V_{nd}^{\bar{k}3} \oplus iV_{nd}^{\bar{k}2} \oplus -iV_{nd}^{\bar{k}4},$$

$$V_{nd}^{\bar{k}1} \oplus V_{nd}^{\bar{k}3} \oplus -iV_{nd}^{\bar{k}2} \oplus iV_{nd}^{\bar{k}4},$$

$$iV_{nd}^{\bar{k}1} \oplus -iV_{nd}^{\bar{k}3} \oplus V_{nd}^{\bar{k}2} \oplus V_{nd}^{\bar{k}4}$$

$$-iV_{nd}^{\bar{k}1} \oplus iV_{nd}^{\bar{k}3} \oplus V_{nd}^{\bar{k}2} \oplus V_{nd}^{\bar{k}4} \dots \text{ Des contraintes additionnelles (égalité des moments}$$

pour les deux sites, par exemple) pourront être introduites.

### 1.2.2 Etude des modèles magnétiques autorisés par la symétrie $Pm$ pour le composé $Bi_{0.5}(p)$ .

Les informations dont nous disposons pour affiner un modèle de la structure magnétique sont très réduites. En diffraction des neutrons sur poudre, nous ne disposons que d'une dizaine de réflexions indépendantes pour le type de composés étudiés. Le nombre de paramètres indépendants pouvant être affinés pour la structure magnétique se limite alors au maximum à quatre ou cinq paramètres. Comme nous l'avons vu, chacune des différentes symétries,  $P2_1nm$ ,  $P112_1/m$  et  $P11m$ , laissent à la structure magnétique de nombreux paramètres libres. Il appartient alors à l'opérateur d'imposer des contraintes supplémentaires à celles déduites de l'analyse de symétrie aux moments pour réduire le nombre de paramètres à affiner. Cet ajout de contraintes est, jusqu'à un certain point, arbitraire et les valeurs affinées sont interdépendantes. Il faut donc considérer les différents modèles contraints arbitrairement, procéder aux affinements conduits à partir de ces modèles et discuter de leur pertinence.

La symétrie  $P11m$  permet de générer toutes les structures magnétiques permises par les symétries plus hautes  $P2_1nm$  et  $P112_1/m$ . Les différents modèles de structures magnétiques permis par cette symétrie basse ont été explorés.

Comme nous l'avons vu dans l'étude des structures magnétiques présentée ci avant, le groupe du vecteur de propagation  $G_k$  présente deux représentations irréductibles,  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Les seize atomes de manganèse de la maille magnétique  $2a_p\sqrt{2}\times 2a_p\sqrt{2}\times 2a_p$  sont décrits par quatre positions atomiques indépendantes Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4. Les relations entre les orientations et intensités des moments des atomes de manganèse en positions équivalentes pour chacun de ces sites sont imposées par les coefficients de Fourier de l'une ou de l'autre représentation irréductible du groupe  $G_k$ . Les différentes structures magnétiques de départ ont été imaginées en posant les moments des atomes Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4 soit parallèles/antiparallèles soit normaux les uns aux autres. Ainsi 256 structures par représentation irréductible (soit 512) ont été imaginées. Six motifs différents ont été identifiés. L'affinement de ces six motifs a été réalisé pour le composé  $Bi_{0.5}(p)$ .

Les six motifs sont présentés dans la Figure 8.

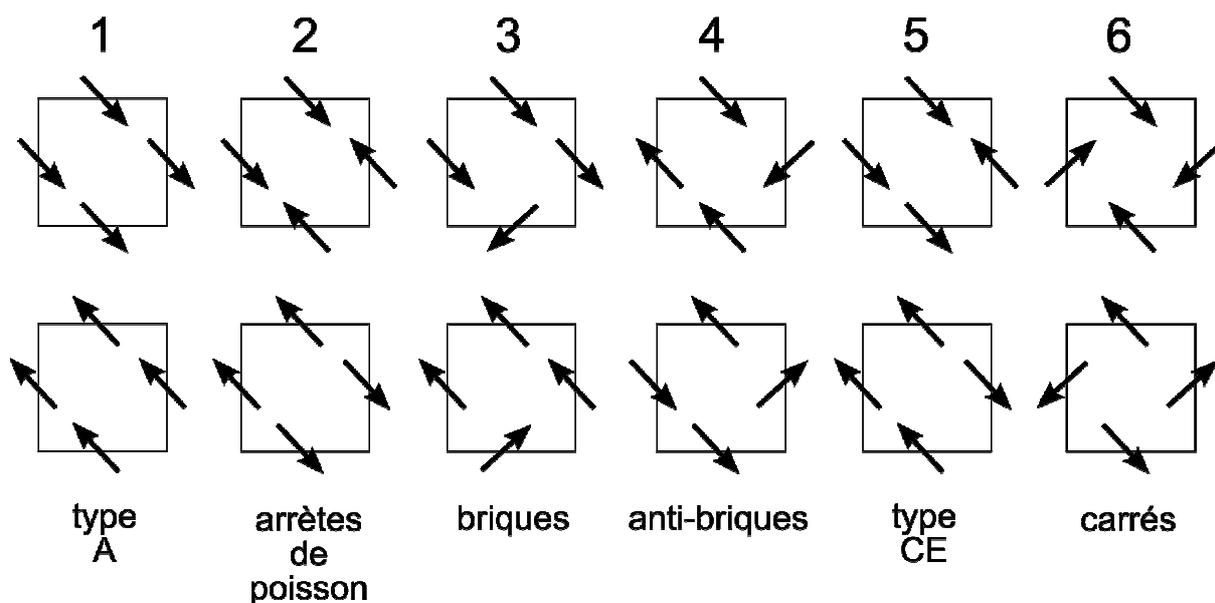


Figure 8: Représentation schématique des différents motifs de couplage autorisés par la symétrie  $P11m$   $k=(1/2,0,0)$ .

Comme dit précédemment, les degrés de libertés pour le groupe  $G_k$  associé au groupe d'espace  $P11m$  correspondent à quatre atomes indépendants dont les moments sont décrits par les trois composantes des coefficients de Fourier ( $R_m$ ,  $R_{\phi}$  et  $R_{\theta}$  en coordonnées sphériques ou  $u=R_x$ ,  $v=R_y$  et  $w=R_z$  en coordonnées cartésiennes). Le nombre de paramètres libres pour la structure magnétique est alors 12. Compte tenu des données à notre disposition, le nombre de paramètres affiné doit être réduit à quatre pour permettre une convergence. Pour limiter le nombre de paramètres affinés les moments des quatre atomes indépendants ont été imposés de normes égales (*i.e.*  $R_m$  identique pour les positions atomiques Mn1, Mn2, Mn3 et Mn4). Différentes variantes des structures magnétiques décrites à partir des six motifs ont été affinées. Ces variantes ont été déterminées en imposant une même valeur de  $R_{\phi}$  et de  $R_{\theta}$  entre les sites Mn1/Mn2 et Mn3/Mn4 ou entre les sites Mn1/Mn3 et Mn2/Mn4... Différentes orientations de départ des moments dans le repère ont été testées.

La structure nucléaire a été fixée et correspond à la structure affinée dans la symétrie  $P2_1nm$  du composé  $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  à partir des données de diffraction des neutrons sur poudre enregistrées sur 3T2 à 10K. Au cours de l'affinement les paramètres de maille ont été ajustés. Le paramètre  $R_m$  qui décrit l'amplitude du moment pour les quatre atomes est affiné, ainsi que les paramètres  $R_{\theta}$  et  $R_{\phi}$  des deux groupes de deux manganèses qui conduisent à l'orientation relative des moments.

Les paramètres de maille affinés pour le composé  $Bi_{0.5}(p)$  sont les suivants :  $a = 5.4490(3)\text{\AA}$ ,  $b = 11.0056(6)\text{\AA}$ ,  $c = 7.5023(5)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (aucune

distorsion monoclinique n'a été observée donc les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été fixés à  $90^\circ$ ). Les positions atomiques des quatre manganèses sont données dans le Tableau 20.

<i>P11m</i>	x	y	z
Mn1	0.5000	0.0015	0.7402
Mn2	0.4848	0.4979	0.7467
Mn3	0.0000	0.2485	0.7598
Mn4	0.9848	0.7521	0.7530

Tableau 20 : Positions atomiques des manganèses dans la maille  $a_P\sqrt{2}\times 2a_P\sqrt{2}\times 2a_P$  de symétrie *P11m* pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ . Ces positions sont déduites des celles affinées à partir des données de diffraction sur poudre du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  à 10K (3T2) dans la symétrie  $a_P\sqrt{2}\times 2a_P\sqrt{2}\times 2a_P$  de symétrie *P2<sub>1</sub>nm*.

L'affinement des structures décrites par le motif 1 apparenté à la structure de type A converge mais ne modélise pas l'ensemble des réflexions magnétiques. Ce modèle est donc rejeté. L'affinement des structures décrites par le motif 3 intitulés briques diverge. Elles sont donc écartées. En revanche les quatre autres motifs (2, 4, 5 et 6) permettent de modéliser le diagramme de diffraction du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  à 1.5K. Les affinements des structures basées sur les motifs 2 et 4 ne convergent pas, bien qu'elles décrivent correctement le diagramme de diffraction magnétique. Les structures basées sur le motif de type CE (motif 5) et les structures basées sur le motif 6 intitulés carrés modélisent bien les diffractogrammes tout en permettant la convergence de l'affinement. Les informations dont nous disposons à partir des données de diffraction des neutrons sur poudre ne permettent pas de trancher entre les différents modèles affinés en se basant sur les motifs 2, 4, 5 et 6. Le modèle classique de type CE est une solution pour modéliser le magnétisme dans ces composés mais ce n'est pas l'unique solution. Toutes les variantes des structures magnétiques construites à partir des motifs CE, carrés, anti-briques et arrêtes de poisson n'ont pas encore été affinées. Cependant, nous avons déjà montré que plusieurs variantes permettent de modéliser le diagramme de diffraction magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ . La bonne modélisation du diagramme dépend essentiellement du motif de couplage magnétique.

Cette dégénérescence des modèles montre la limitation d'un affinement de structure magnétique sur poudre. Pour affiner sans ambiguïté la structure magnétique de tels composés, des données de diffraction des neutrons polarisés sur monocristal seraient nécessaires. Le travail effectué ici est toutefois essentiel pour établir un ou plusieurs modèles qui constitueront une base solide de départ pour ce type d'étude.

### 1.2.3 Modèle classique de type CE :

Nous présentons ici l'un des affinements basés sur le motif de type CE pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  et pour le composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

#### 1.2.3.1 Structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ à 1.5K :

La structure affinée à partir du motif de type CE a conduit, pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ , à une structure magnétique très proche de la structure de type CE décrite par Wollan et Koehler [4] pour le composé  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau 21.

La valeur des moments des atomes est plus faible que la valeur théorique de 3.5 par Mn. Mais ce résultat est attendu en raison des effets de covalence et de fluctuations à température zéro des structures antiferromagnétiques.

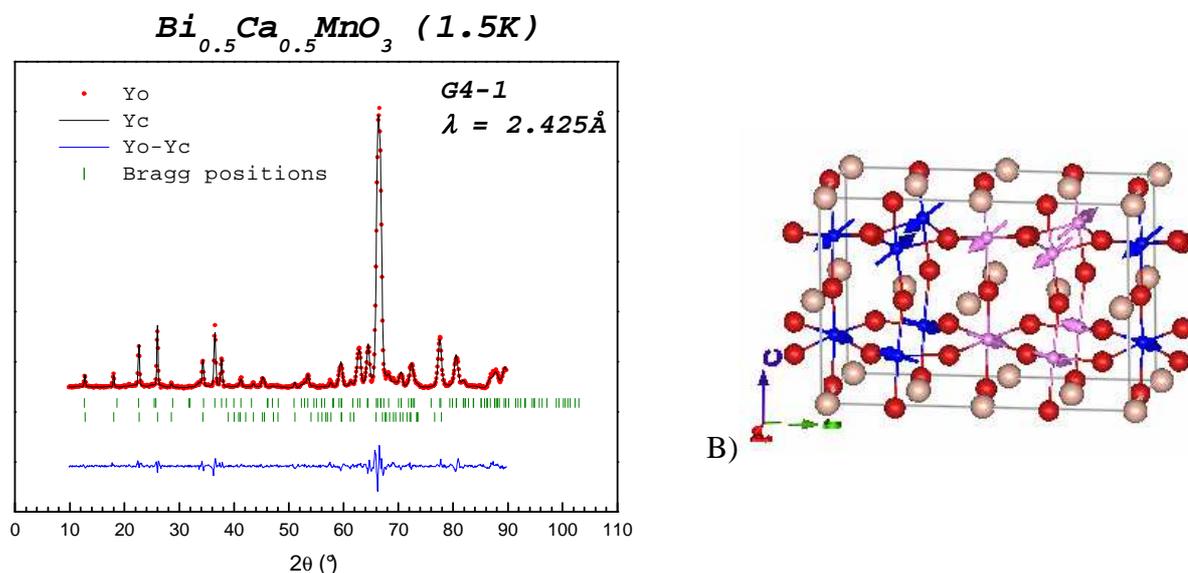
Les diagrammes de diffraction observés, calculés et différence sont présentés dans la Figure 9.

La structure affinée peut être décrite comme des chaînes en zigzag de moments magnétiques couplés ferromagnétiquement. Ces moments sont globalement contenus dans le plan de base  $ab$ . Une faible composante suivant  $c$  des moments est observée. Ce n'était pas le cas dans les composés  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ .

Bi <sub>0.5</sub> (p) 1.5K G4.1 λ = 2.425Å P11m motif CE						
a = 5.4495(3) b = 11.0056(5) c = 7.5023(4)			χ <sup>2</sup> = 6.26 R <sub>Bragg</sub> = 2.30 R <sub>magn</sub> = 10.4		Mn1/Mn4 et Mn2/Mn3 couplés R <sub>m</sub> identiques pour les quatre sites	
P11m	x	y	Z	R <sub>m</sub> / R <sub>x</sub>	R <sub>phi</sub> / R <sub>y</sub>	R <sub>theta</sub> / R <sub>z</sub>
Mn1	0.5000	0.0015	0.7402	2.35(3)	-27(4)	-110 (1)
				-1.98(8)	1.0(1)	-0.79(4)
Mn2	0.4848	0.4979	0.7467	2.35(3)	-27(4)	-110 (1)
				-1.98(8)	1.0(1)	-0.79(4)
Mn3	0.0000	0.2485	0.7598	2.35(3)	148(6)	69(1)
				-1.8(1)	1.1 (2)	0.85 (4)
Mn4	0.9848	0.7521	0.7530	2.35(3)	148(6)	69(1)
				-1.8(1)	1.1(2)	0.85 (4)

Tableau 21: Résultats de l'affinement de la structure magnétique de type CE pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  à 1.5K.

Ces chaînes en zigzags sont couplés anti-ferromagnétiquement entre elles dans les trois directions de l'espace (dans les plans  $ab$  et d'un plan  $ab$  à l'autre suivant l'axe  $c$ ).



A)

Figure 9: A) diagrammes observés calculés et différence issus de l'affinement du diffractogramme enregistré à 1.5K avec le diffractomètre G4.1 du composé  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  en considérant un modèle classique de type CE, la position des pics de Bragg des phases nucléaires et magnétiques sont indiquées, B) La structure magnétique est représentée dans la maille nucléaire.

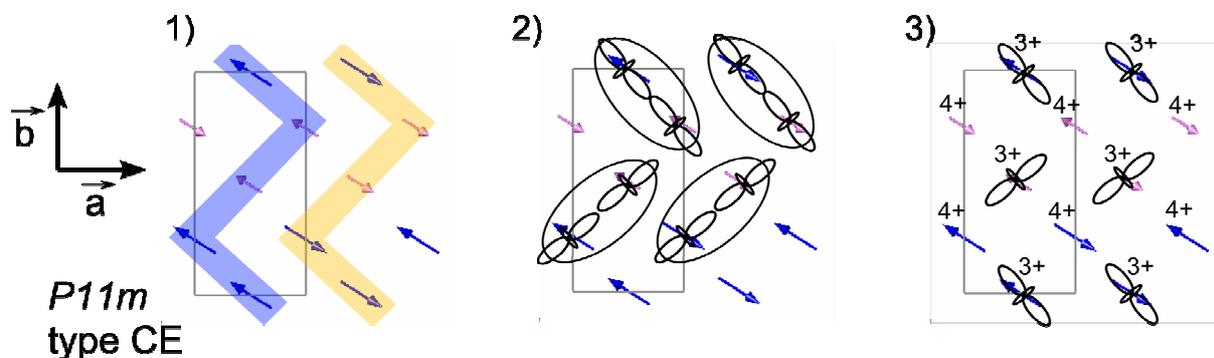


Figure 10: 1) mise en évidence des chaînes zigzag de moments couplés ferromagnétiquement, couplés antiferromagnétiquement entre elles dans la structure CE. 2) mise en évidence de l'accord entre le modèle polaronique et la structure magnétique de type CE 3) Mise en évidence de l'accord entre une mise en ordre structurale de type mise en ordre des charges  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et la structure magnétique de type CE.

Comme le montre la Figure 10, cette structure magnétique colinéaire de type CE s'accorde avec les deux interprétations de la mise en ordre structurale. Nous avons montré que dans le cas des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , la structure nucléaire s'organise en doubles bandes d'octaèdres en accord avec une mise en ordre d'entités Mn-O-Mn partageant un électron entre deux manganèses. Un couplage ferromagnétique entre ces deux manganèses est bien affiné.

### 1.2.3.2 Structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$

La structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  à 1.5K a également pu être affinée à partir du motif de type CE. Les résultats de l'affinement sont fournis dans le Tableau 22. La structure nucléaire a été fixée. Elle a été extraite à partir de la structure affinée par diffraction des rayons X sur monocristal du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  à 100K.

La structure affinée s'apparente à la structure de type CE décrite par Wollan et Koehler [4]. Elle présente des chaînes en zigzag de moments couplés ferromagnétiquement qui sont couplées anti-ferromagnétiquement les unes par rapport aux autres dans le plan  $ab$ . Mais contrairement à la structure CE classique, la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  présente un couplage ferromagnétique des chaînes en zigzag suivant l'axe  $c$  conduisant à l'établissement de bandes en zigzag de moments couplés ferromagnétiquement, couplées anti-ferromagnétiquement entre elles dans le plan  $ab$ . De plus les moments ne sont plus compris dans le plan  $ab$  mais sont orientés suivant l'axe  $c$ .

$\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ 1.5K G4.1 $\lambda = 2.425\text{\AA}$ $P11m$ motif CE						
a = 5.4181(2) b = 10.9998(4) c = 7.5975(3)			$\chi^2 = 10.2$ $R_{\text{Bragg}} = 2.01$ $R_{\text{magn}} = 5.03$		Mn1/Mn3 et Mn2/Mn4 couplé $R_m$ identiques pour les quatre sites	
$P11m$	x	y	Z	$R_m / R_x$	$R_{\text{phi}} / R_y$	$R_{\text{thetai}} / R_z$
Mn1	0.49763	0.00360	0.74827	2.93 (4)	-43(*)	-4 (10)
				-0.1 (3)	0.1(8)	2.93(5)
Mn2	0.47440	0.50465	0.75093	2.93 (4)	135(23)	-44 (5)
				1.4 (7)	-1.5(5)	-2.1(2)
Mn3	-0.02802	0.25469	0.74959	2.93 (4)	-43(*)	-4 (10)
				-0.1 (3)	0.1(8)	2.93(5)
Mn4	-0.00514	-0.24444	-0.24846	2.93 (4)	135(23)	-44 (5)
				1.4 (7)	-1.5(5)	-2.1(2)

Tableau 22: résultat de l'affinement de la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  à 1.5K à partir du motif de type CE. \* signifie que l'erreur sur le paramètre  $R_{\text{phi}}$  est très grande car le moment du manganèse est quasiment orienté le long de  $c$ .

Comme l'avaient montré les mesures en aimantation en fonction du champ magnétique, les couplages magnétiques sont modifiés quand le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  augmente. Les moments magnétiques quittent le plan de base  $ab$  et s'orientent alors suivant l'axe  $c$ . Les moments ont alors tendance à rechercher un couplage ferromagnétique quand le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  augmente.

Les diagrammes de diffraction observés, calculés et différence sont présentés dans la Figure 11, ainsi qu'un schéma de la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  décrit suivant la structure classique de type CE.

Si on compare cette structure à celle du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ , les moments magnétiques de atomes de manganèse ont tendance à quitter le plan de base et à s'orienter suivant l'axe  $c$  lorsque la quantité de  $\text{Mn}^{3+}$  / le taux de bismuth augmente.

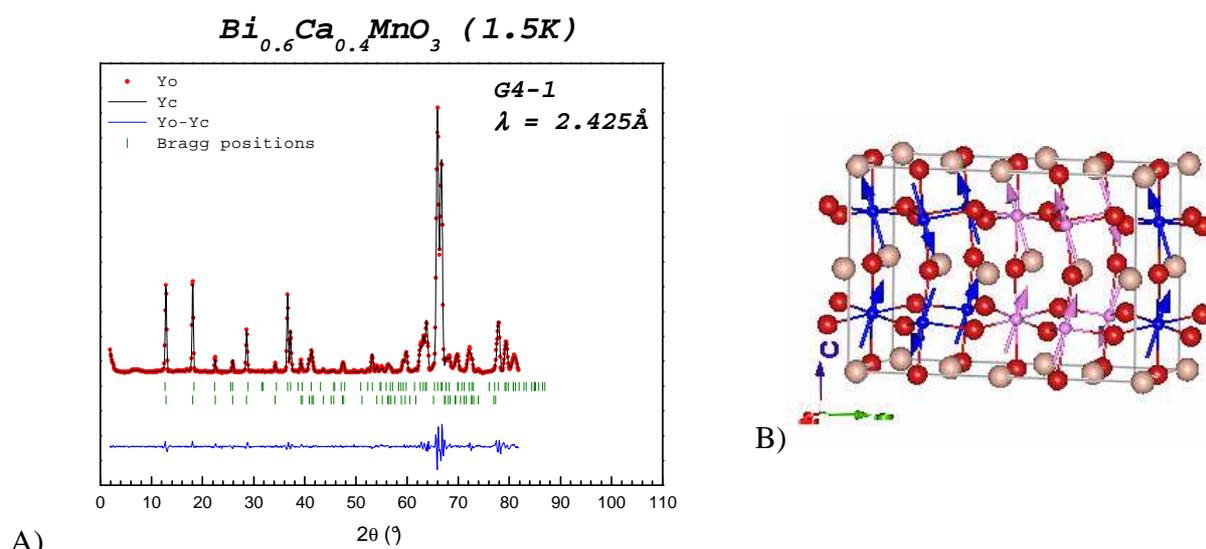


Figure 11: A) diagrammes observés calculés et différence issus de l'affinement du diffractogramme enregistré à 1.5K avec le diffractomètre G4.1 du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  en considérant un modèle classique de type pseudo-CE, la position des pics de Bragg des phases nucléaires et magnétiques sont indiqués, B) La structure magnétique est représentée dans la maille nucléaire.

## 1.2.4 Structure non colinéaire pour le composé $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$

### 1.2.4.1 Motifs carrés :

Le motif carré conduit à une structure non colinéaire pour le composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  qui modélise bien le diffractogramme des neutrons. Toutefois ce modèle n'est pas facilement interprétable en terme de couplages magnétiques suivant les règles GKA ni suivant le modèle polaronique.

Nous présentons les résultats de l'affinement dans le Tableau 23 et la Figure 12. Cet affinement met en évidence la dégénérescence des modèles magnétiques possibles pour ajuster un diffractogramme magnétique sur poudre.

Bi <sub>0.5</sub> (p) 1.5K G4.1 $\lambda = 2.425\text{\AA}$ <i>P11m</i> motif carrés						
a = 5.4488 (3) b = 11.0056(5) c = 7.5022(4)			$\chi^2 = 8.20$ $R_{\text{Bragg}} = 2.30$ $R_{\text{magn}} = 10.4$		Mn1/Mn2 et Mn3/Mn4 couplés $R_m$ identiques pour les quatre sites	
<i>P11m</i>	x	y	Z	$R_m / R_x$	$R_{\text{phi}} / R_y$	$R_{\text{theta}} / R_z$
Mn1	0.5000	0.0015	0.7402	2.35(3)	152(4)	71(1)
				-1.96(8)	1.0 (1)	0.76(4)
Mn2	0.4848	0.4979	0.7467	2.35(3)	152(4)	71(1)
				-1.96(8)	1.0 (1)	0.76(4)
Mn3	0.0000	0.2485	0.7598	2.35(3)	213(6)	69(1)
				-1.8 (1)	-1.2 (2)	0.86(4)
Mn4	0.9848	0.7521	0.7530	2.35(3)	213(6)	69(1)
				-1.8 (1)	-1.2 (2)	0.86(4)

Tableau 23: Résultats de l'affinement de la structure magnétique du composé Bi<sub>0.5</sub>(p) construite à partir du motif carré.

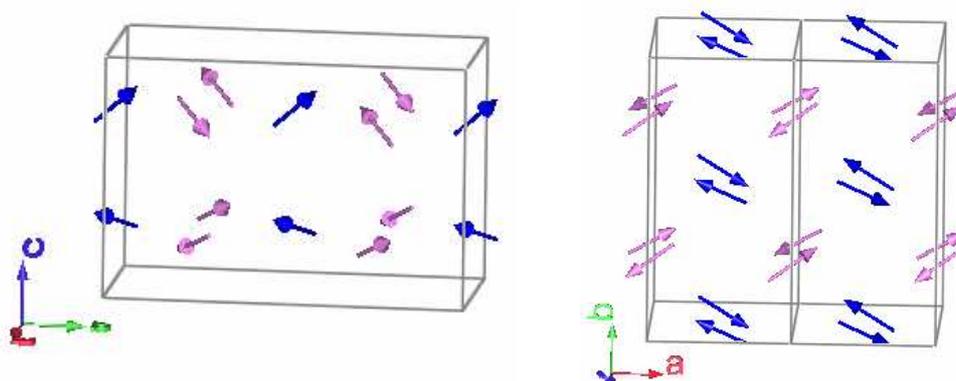


Figure 12: Schémas représentant l'une des structures magnétiques non colinéaires modélisant le diagramme de diffraction du composé Bi<sub>0.5</sub>(p).

#### 1.2.4.2 Motif anti-briques :

Le motif anti-brique a également été testé. Il conduit à des structures interprétables en termes de polarons de Zener. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau 24 et la Figure 13.

Bi <sub>0.5</sub> (p) 1.5K G4.1 $\lambda = 2.425\text{\AA}$ <i>P11m</i> motif anti-briques						
a = 5.4489(3) b = 11.0054(5) c = 7.5022(4)			$\chi^2 = 8.49$ R <sub>Bragg</sub> = 4.30 R <sub>magn</sub> = 12.8		Mn1/Mn3 et Mn2/Mn4 couplés R <sub>m</sub> identiques pour les quatre sites	
<i>P11m</i>	x	y	Z	R <sub>m</sub> / R <sub>x</sub>	R <sub>phi</sub> / R <sub>y</sub>	R <sub>theta</sub> / R <sub>z</sub>
Mn1	0.5000	0.0015	0.7402	2.32(3)	3(29)	102(45)
				2.3(4)	0 (1)	0(2)
Mn2	0.4848	0.4979	0.7467	2.32(3)	61(33)	303(32)
				-1(1)	-1.7(2)	1(1)
Mn3	0.0000	0.2485	0.7598	2.32(3)	3(29)	102(45)
				2.3(4)	0 (1)	0(2)
Mn4	0.9848	0.7521	0.7530	2.32(3)	61(33)	303(32)
				-1(1)	-1.7(2)	1(1)

Tableau 24: Résultats de l'affinement de la structure magnétique du composé Bi<sub>0.5</sub>(p) construite à partir du motif anti-briques.

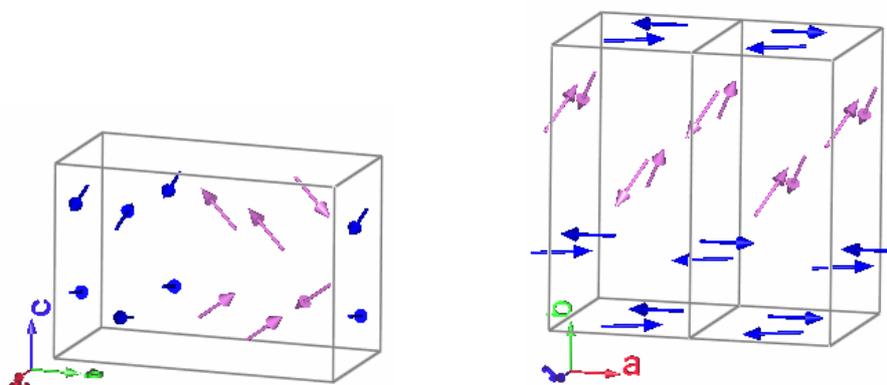


Figure 13: Schémas représentant l'une des structures magnétiques non colinéaires modélisant le diagramme de diffraction du composé Bi<sub>0.5</sub>(p).

Le choix de l'origine de la maille est important pour que les distorsions des octaèdres décrites dans le chapitre 3 permettent d'expliquer un couplage ferromagnétique entre deux manganèses dont les orbitales  $d_z^2$  se font face et permettent un transfert électronique via l'orbitale 2p de l'oxygène.

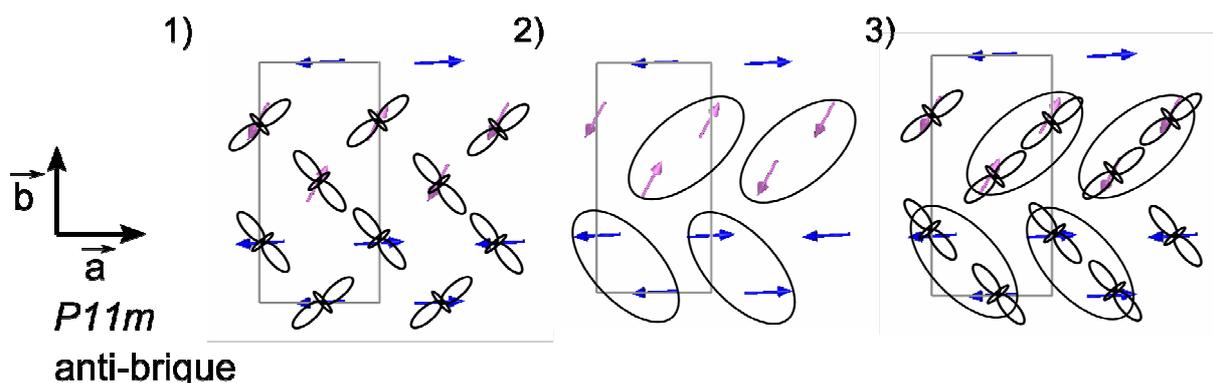


Figure 14: mise en évidence de l'importance du choix de l'origine pour permettre de relier la structure nucléaire et la structure magnétique. Les élongations des octaèdres sont schématisées.

Cette solution est en accord avec l'image d'une mise en ordre structurale de doubles bandes d'octaèdres. La structure magnétique réelle est peut-être plus complexe que le modèle de type CE.

### 1.2.5 Modèles de structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ autorisés par la symétrie $P2_1nm$

La structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  est en cours d'affinement suivant la symétrie du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  associée au groupe d'espace  $P2_1nm$ .

La dégénérescence de modèles permettant de modéliser le diagramme de diffraction des neutrons sur poudre est confirmée.

Les affinements de la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  avec la symétrie  $P2_1nm$  sont en cours. Il sera intéressant d'étudier l'évolution en fonction du taux de  $\text{Mn}^{3+}$  de cette structure non colinéaire.

### 1.2.6 Conclusion

Le modèle classique de type CE/pseudo-CE peut être imposé en ajoutant des contraintes aux coefficients de Fourier de la représentation  $\Gamma_2$  du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  pour la symétrie  $P11m$  ou en ajoutant des contraintes aux coefficients de Fourier de la représentation  $\Gamma_4$  du groupe  $G_{\mathbf{k}}$  pour la symétrie  $P112_1/m$ . Mais nous avons montré que cette solution n'est pas l'unique qui permet de modéliser le diagramme de diffraction magnétique des composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Une structure non colinéaire permet également de modéliser les diagrammes de diffraction. L'évolution de la structure magnétique avec la valence du Mn a été présentée en considérant le modèle classique CE/pseudo CE. Cette évolution reste à réaliser pour les autres arrangements possibles des moments magnétiques qui permettent de modéliser les diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre de nos composés.

Les affinements de la structure magnétique des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  en considérant le groupe de symétrie plus élevée  $P2_1nm$  sont en cours. Les différents modèles d'arrangement des moments décrits par les coefficients de Fourier réels construits par une combinaison linéaire des fonctions de base complexes du groupe Gk associé à la symétrie  $P2_1nm$  sont à affiner. Il sera intéressant de décrire l'évolution des couplages en fonction du taux de  $\text{Mn}^{3+}$  pour ces différentes structures magnétiques.

Pour lever l'ambiguïté sur la véritable structure magnétique de ces composés et ainsi mieux comprendre les propriétés macroscopiques découlant des intégrales d'échange et des termes d'anisotropie, une étude par diffraction des neutrons polarisés sur monocristal serait nécessaire.

Enfin nous avons travaillé sur un composé dont le site A est occupé par deux éléments de nature différente. Le désordre local impliqué par cette occupation mixte empêche toute conclusion sur les intégrales d'échange local. Il serait intéressant de réaliser une étude des différentes structures magnétiques pouvant modéliser le magnétisme dans une manganite dont le site-A est occupé par une seule espèce chimique.

## 2 Etude du magnétisme des composés riches en bismuth ( $x = 0.67 ; 0.70$ ).

### 2.1 $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ : un composé charnière.

#### 2.1.1 Comportement à haute température du composé $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$

La susceptibilité magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  est comparée à celle des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  dans la Figure 15. Aucune inflexion de la courbe de susceptibilité magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  pouvant correspondre à une transition de Néel ou à une localisation des charges n'est observée.

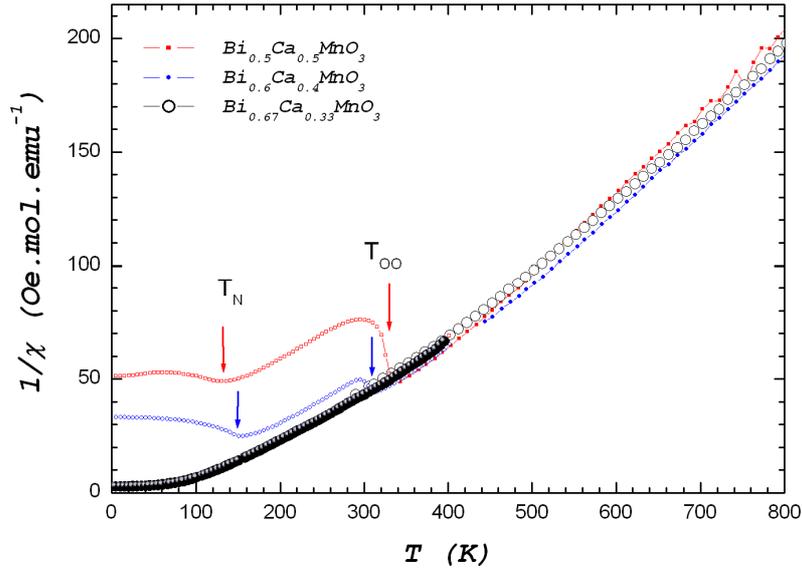


Figure 15: Inverse de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  mesurée à basse température à l'aide d'un magnétomètre à SQUID sous un champ de 100Oe et à haute température à l'aide d'une balance de Faraday sous un champ de 300Oe, comparée aux courbes des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ . Aucune inflexion de la courbe pouvant correspondre à une transition de Néel ou à une localisation des charges n'est observée.

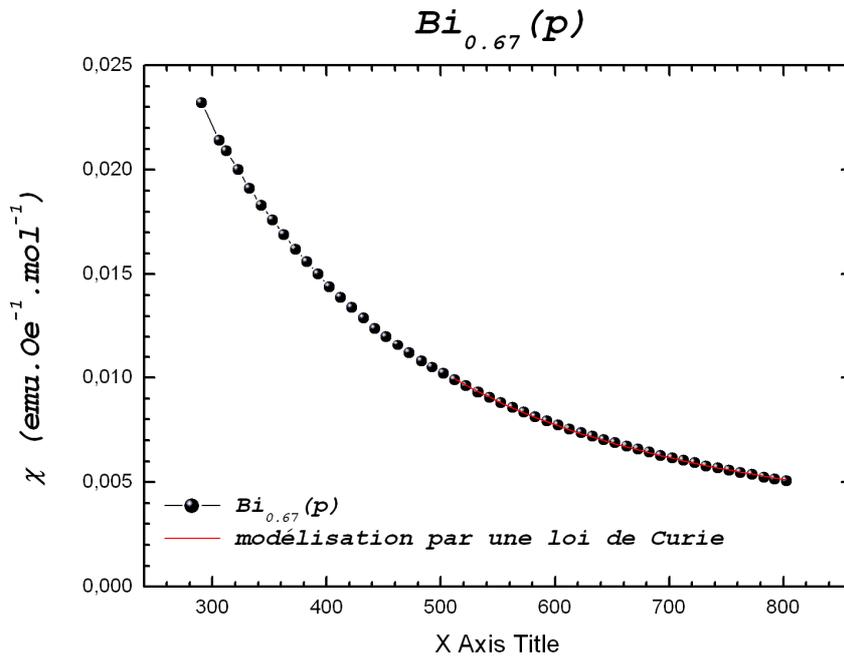


Figure 16: Modélisation par une loi de Curie-Weiss de la susceptibilité à haute température du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  dans le domaine paramagnétique, a)  $\chi = \frac{C}{T - \theta_C}$  avec C la constante de Curie et  $\theta_C$  la température de Curie. La courbe expérimentale a été mesurée à l'aide d'une balance de Faraday sous un champ de 3000Oe.

La courbe de susceptibilité magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{P}$  à haute température ( $513 \leq T \leq 800\text{K}$ ) a été modélisée à l'aide d'une loi de Curie (coefficient de régression  $R=0.99939$ ). Cette modélisation conduit à une constante de Curie de  $3.06(2)$  soit à un moment effectif de  $4.9(5)\mu_B$  et à une température  $\theta_C = 205(2)\text{K}$  (Figure 16). La valeur positive de la température de Curie indique la présence de corrélations ferromagnétiques. Le moment attendu pour le manganèse dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  est de  $4.585\mu_B$ . Les résultats de cette modélisation sont en accord avec la valeur attendue.

### 2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques pour $x = 0.67$ : un verre de spins à basse température ?

Le comportement basse température du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{P}$  a été annoncé par I.O. Troyanchuk [10] comme présentant une phase mixte verre de spins / antiferromagnétique.

L'aimantation en fonction de la température du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{P}$  est tracée dans la Figure 17. Nos résultats sont en accord avec ceux de I.O. Troyanchuk [10]. En particulier, on observe un phénomène d'hystérésis en dessous de  $40\text{K}$  entre la courbe d'aimantation réalisée en fc et en zfc. Même s'il est tentant de proposer un état verre de spins comme explication à cet hystérésis, il manque clairement des informations, et sur la structure magnétique, et sur le comportement dynamique de l'aimantation, pour pouvoir conclure [18]. Il n'y a aucune obligation de geler des spins pour observer une hystérésis, le cas le plus connu étant le ferromagnétisme où celui-ci est déterminé par la valeur du champ appliqué avant d'atteindre le champ coercitif.

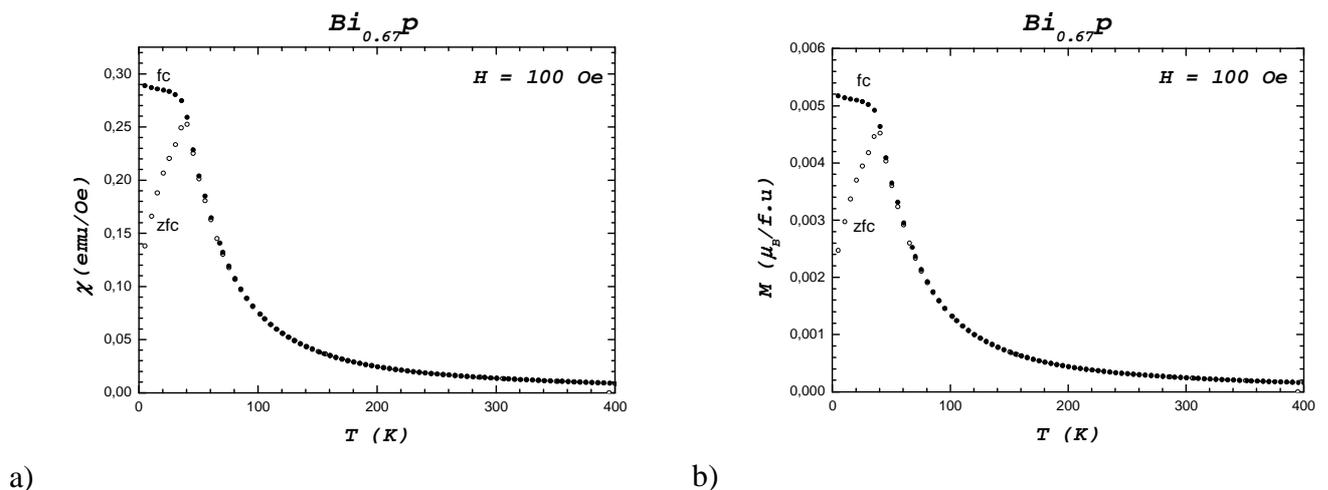


Figure 17 : a) susceptibilité et b) aimantation en fonction de la température mesurées sous un champ magnétique continu de 100 Gauss après application du champ à basse température (zfc) et après une descente en température sous un champ magnétique de 100 Gauss (fc).

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, présentées

dans la Figure 18 pour des températures de 5K et 10K, montrent un faible phénomène d'hystérèse mais aucun champ de saturation n'est atteint. De plus, le moment effectif est faible, on exclut alors un ferromagnétisme conventionnel. Ce type de comportement se rapproche plus de ce qu'on attend pour du magnétisme désordonné : verre de spins, super paramagnétisme, ou simplement ferromagnétisme désordonné ... Une première indication supplémentaire vient du croisement des courbes en champ croissant et décroissant. Ce type de phénomène est caractéristique d'une dynamique lente, l'aimantation a relaxé durant le temps de mesure.

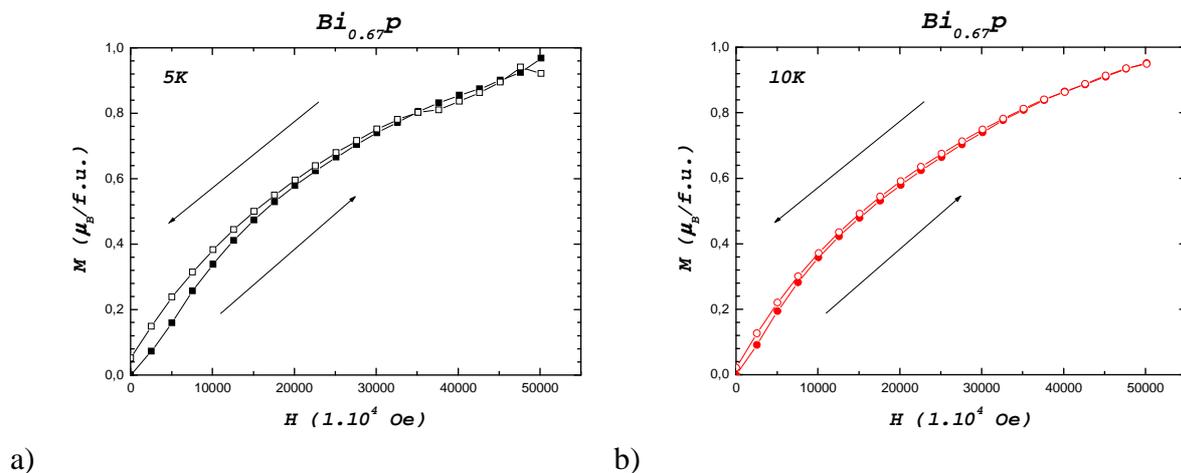


Figure 18: Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à a) 5K et b) 10K du composé  $Bi_{0.67}(p)$

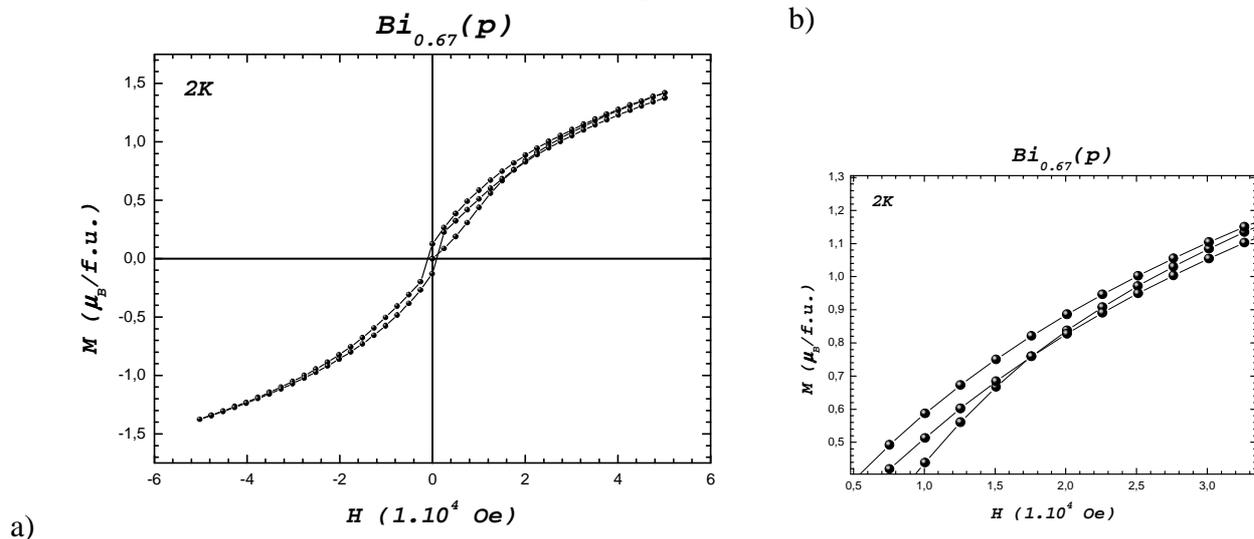


Figure 19: a) Hystérésis présentée par la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué du composé  $Bi_{0.67}(p)$  à 2K. La partie b) présente un détail de cette courbe où un croisement entre la courbe de montée en champ et de descente en champ est observé. Ce type d'intersection est typique d'un système hors équilibre.

Ce phénomène conjugué de faible hystérésis et de croisement des courbes est encore plus visible à plus basse température (2 K), comme nous le montrons dans la Figure 19.

Afin d'aller plus en avant dans la compréhension des microstructures magnétiques, une étude par diffraction des neutrons a été réalisée. Nous présentons maintenant les principaux résultats.

### 2.1.3 Structure magnétique du composé $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

L'évolution des diagrammes de diffraction enregistrés à l'aide du diffractomètre G4.1 entre 1.5K et 300K pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  est présentée dans la Figure 20. L'apparition de pics antiferromagnétiques en dessous de 160K est observée.

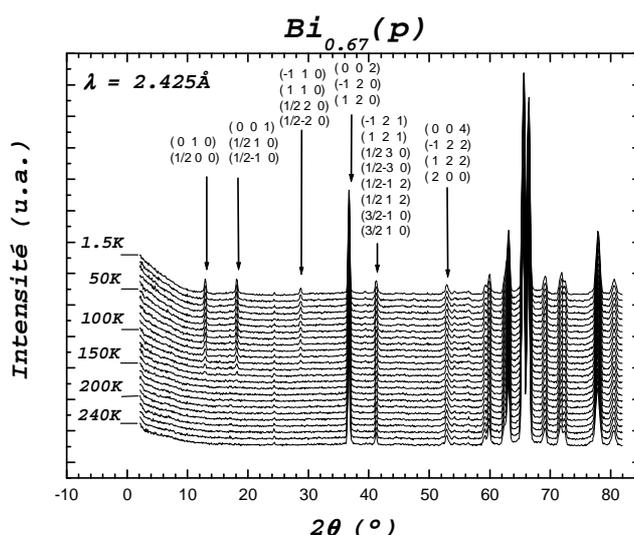


Figure 20: évolution en fonction de la température des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à l'aide du diffractomètre G4.1 dans le domaine de température compris entre 1.5K et 300K avec un pas de 5K pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$

La température de transition magnétique ainsi que la position des pics magnétiques correspondent à une structure magnétique similaire à celle du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  (Figure 21). L'intensité des pics de la phase antiferromagnétique du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  apparaît environ dix fois moins intense que celle des réflexions magnétiques du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$ . Seuls 10% de la phase nucléaire du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  semble présenter cette structure antiferromagnétique. Or dans les manganites, la structure antiferromagnétique de type pseudo CE est généralement associée à l'état localisé des charges. Dans le chapitre 3 nous avons montré que seulement environ 10% des cristallites de composition  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  présentaient le doublement du paramètre  $b$  par rapport à la structure orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$  associée à la localisation des charges.

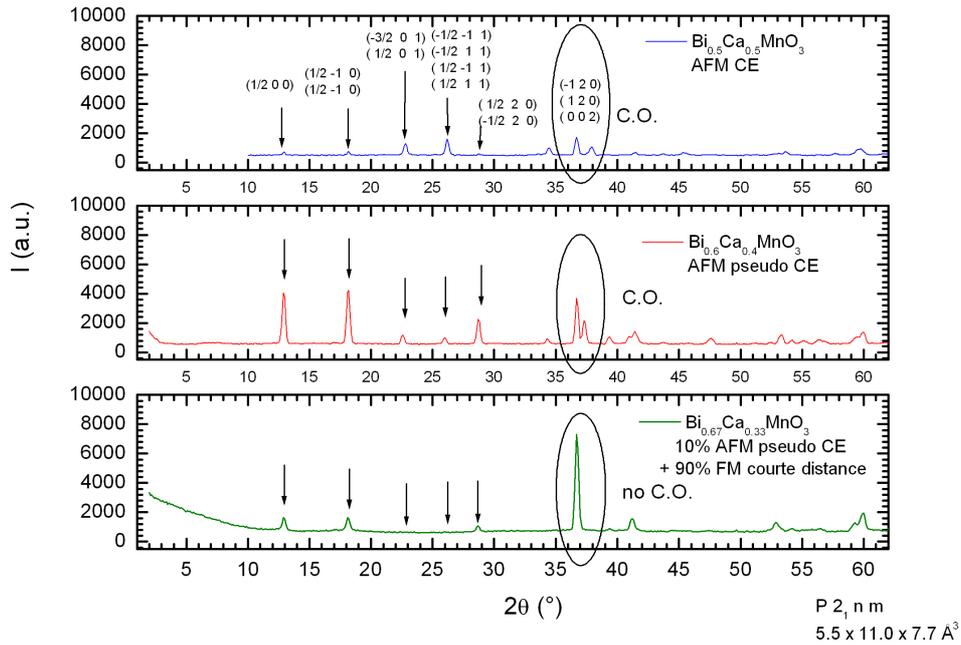


Figure 21 : Comparaison des diagrammes de diffraction enregistrés à 1.5K pour les composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$ ,  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  à l'aide du diffractomètre G4.1 équipé d'un cryostat.

L'apparition de diffusion aux bas angles lorsque la température est abaissée est mis en évidence dans la Figure 22. Cette diffusion autour du vecteur de diffusion  $\vec{Q} = (0,0,0)$  croît à partir de 160K et semble atteindre une valeur palier à partir de 40K.

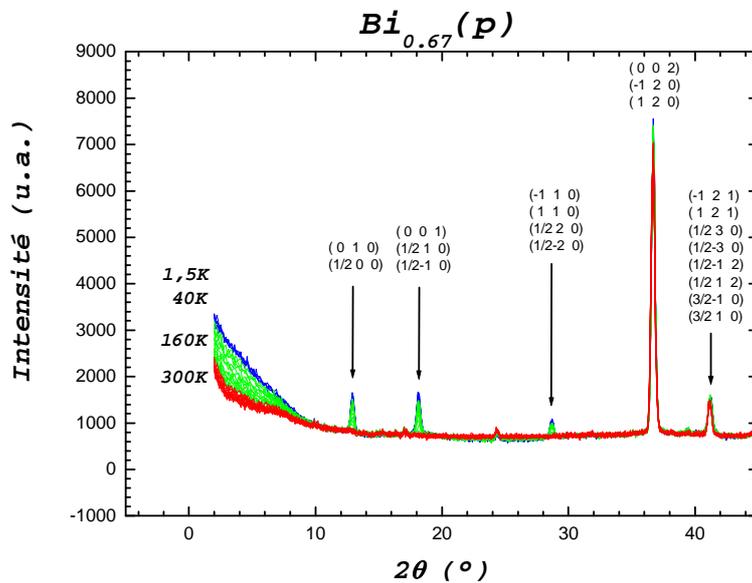


Figure 22: Mise en évidence de diffusion aux bas angle en dessous de 160K pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ . Les réflexions sont indexées dans la maille  $a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$

L'évolution de l'intégration du bruit de fond aux bas angles entre  $2.3^\circ$  et  $5.4^\circ$  est comparée à celle du premier pic de diffraction antiferromagnétique indexé  $(1/2, 0, 0)$  dans la maille  $a_p\sqrt{2}\times 2a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ , du second pic magnétique  $(1/2, 1, 0)$ , d'un pic nucléaire et du bruit de fond à grand angle entre  $75.0^\circ$  et  $76.9^\circ$  dans la Figure 23. L'apparition de diffusion diffuse commence dès la température ambiante. Entre 160K et 40K la diffusion augmente de façon importante pour atteindre une valeur de saturation à partir de 40K. L'intensité intégrée du pic nucléaire n'évolue pas en fonction de la température indiquant l'absence d'une mise en ordre ferromagnétique à longue distance : l'intégration de nombreux pics nucléaires a été réalisée et conduit aux mêmes résultats, l'évolution de l'intégration du pic  $(0, 0, 2)$  est présentée ici à titre d'exemple. L'intensité intégrée des deux pics antiferromagnétiques  $(1/2, 0, 0)$  et  $(1/2, 1, 0)$  évolue de la même façon. La structure antiferromagnétique pousse à partir de  $T_N = 160\text{K}$  et se stabilise en dessous de 40K. Bien que l'apparition de diffusion aux petits angles et l'établissement de l'ordre antiferromagnétique n'apparaissent pas de la même façon il semble que les deux phases magnétiques : la phase antiferromagnétique ordonnée à longue distance et la phase ferromagnétique ordonnée à très courte distance, se stabilisent simultanément. La largeur des pics antiferromagnétiques suggère que les domaines antiferromagnétiques sont de petite taille.

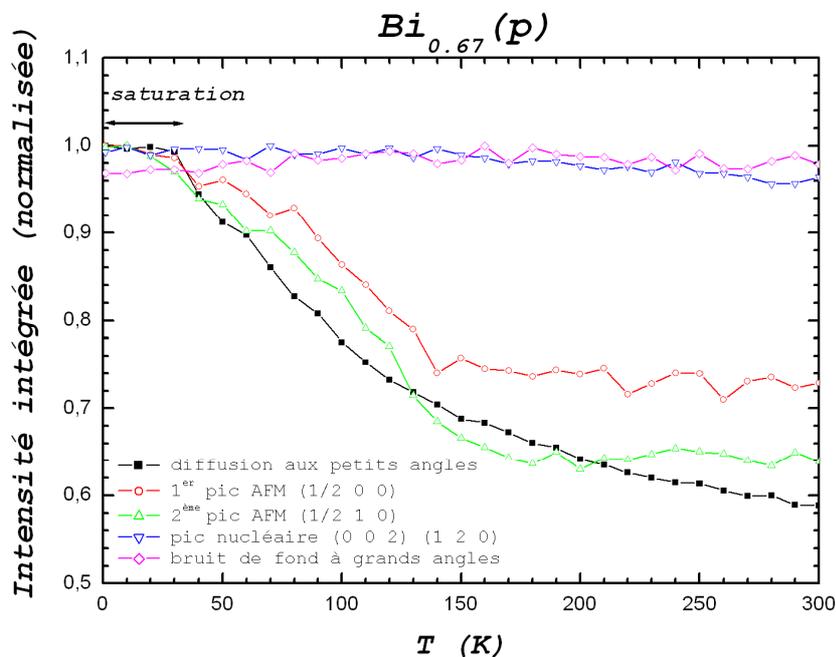


Figure 23: évolution de la diffusion aux bas angles intégrée entre  $2\theta = 2.3$  et  $5.4$ , comparée à l'intensité intégrée du bruit de fond à grand angle calculée entre  $2\theta = 75.0$  et  $76.9$ , et à celle d'un pic nucléaire indexé  $(0, 0, 2)$  et de deux pics antiferromagnétique indexés  $(1/2, 0, 0)$  et  $(1/2, 1, 0)$  dans la maille  $a_p\sqrt{2}\times 2a_p\sqrt{2}\times 2a_p$ .

Suite à ces observations un affinement du diffractogramme des neutrons enregistré à l'aide du diffractomètre G4.1 à 1.5K a été réalisé. Comme le suggéraient les résultats de diffraction électronique, une phase majoritaire, de structure orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ , a été introduite dans le modèle. Elle a été associée à une phase ferromagnétique dont la longueur de corrélation a été affinée. Une phase nucléaire de structure CO/OO a été ajoutée et associée à une phase antiferromagnétique de type pseudo CE. La présence de seulement 10% de phase antiferromagnétique ne nous permet pas d'envisager un affinement précis du modèle antiferromagnétique. Les tailles des domaines de cohérence sont extraites de l'affinement du profil des pics de diffraction. Les détails des structures nucléaires et magnétiques ne sont pas fournis car cet affinement est qualitatif et l'introduction de quatre phases rend impossible l'affinement des différents paramètres des deux modèles nucléaires et des deux modèles magnétiques d'autant plus à partir d'un diagramme de diffraction enregistré sur le diffractomètre G4.1. La structure CO/OO est imposée à partir de l'affinement de la structure CO/OO du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  à 150K, la structure type  $\text{GdFeO}_3$  est imposée à partir de la structure du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{k})$  à 373K et la structure magnétique à partir de l'affinement de la structure magnétique du composé  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  bâtie sur le motif de type CE présenté précédemment.

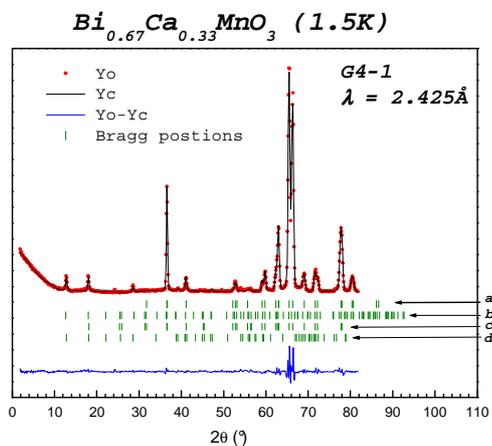
L'affinement du diagramme de diffraction du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  à 1.5K ainsi décrit, a conduit à évaluer à 8(1)% du volume diffractant la phase nucléaire de type CO/OO associée à la phase antiferromagnétique de type pseudo-CE et à 92(1)% la phase nucléaire de type  $\text{GdFeO}_3$  associée à la structure ferromagnétique ordonnée à très courte distance (Tableau 25). La taille des domaines antiferromagnétiques est évaluée à  $860\text{\AA}$ , quant celle des domaines ferromagnétiques est évaluée à  $9\text{\AA}$ . L'incertitude sur la taille des domaines ferromagnétiques est grande ( $\sim 8\text{\AA}$ ) dans la mesure où la phase ferromagnétique correspond à la diffusion observée à la base des pics de diffraction nucléaire. La diffusion aux petits angles a été assimilée au bruit de fond. Mais cet affinement nous permet de considérer que la contribution ferromagnétique au diagramme correspond à un ordre ferromagnétique se limitant à la taille de la maille nucléaire. Cette longueur de corrélation magnétique va dans le sens de l'établissement d'une phase verre de spins en dessous de 40K comme le suggéraient les courbes d'aimantation en fonction de la température mesurée en fc et zfc. Les diffractogrammes observés, calculés et différence sont présentés dans la Figure 24 avec une représentation des structures magnétiques imposées.

$\chi^2 = 5.5$

phase 1:		phase 2 :	
92% ± 1%		(8% ± 1%)	
<i>Pbnm</i>	FM associé	<i>P2<sub>1</sub>nm</i>	AFM associé
$a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p$		$a_p\sqrt{2} \times 2a_p\sqrt{2} \times 2a_p$	
$R_B = 2.39$	$R_{\text{magn B}} = 1.48$	$R_B = 1.78$	$R_{\text{magn B}} = 5.66$
Mn $m = 2S = 3.8$		Mn1 $m = 2S = 3.6(4)$	Mn2 $m = 2S = 3.6(4)$
Longueur de corrélation estimée: <b>9Å</b>		Longueur de corrélation estimée: <b>860Å</b>	

Tableau 25 : résultats de l'affinement du diagramme de diffraction du composé Bi<sub>0.67</sub>(p) à 1.5K.

A)



B)

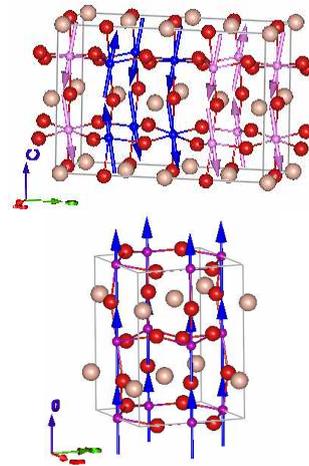


Figure 24: A) diffractogramme observé, calculé et différence pour l'affinement du diagramme de diffraction du composé Bi<sub>0.67</sub>(p) enregistré à 1.5K avec le diffractomètre G4.1. a) pics de Bragg de la phase nucléaire de type GdFeO<sub>3</sub> b) pics de Bragg de la phase nucléaire de type CO/OO c) pics de Bragg des la phase ferromagnétique associée à la phase nucléaire de type GdFeO<sub>3</sub> d) pics de Bragg de la phase antiferromagnétique associée à la phase nucléaire CO/OO B) représentation des structures antiferromagnétique de type pseudo-CE et ferromagnétiques introduites dans le modèle.

Pour mieux comprendre ce phénomène de diffusion à  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  une étude plus approfondie a été réalisée. La Figure 25 représente l'intensité diffusée à laquelle a été soustrait un bruit de fond en fonction du module du vecteur de diffusion  $Q$ . Le bruit de fond soustrait a chacun des diagrammes a été calculé en moyennant les diffractogrammes enregistrés à haute température.

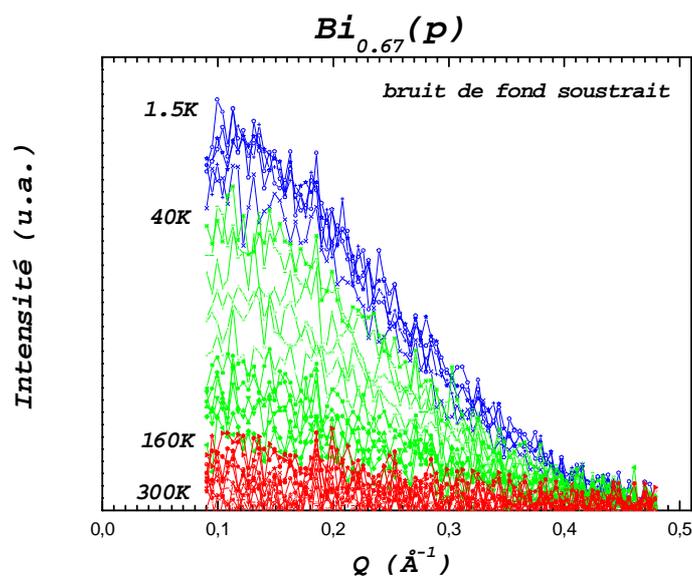


Figure 25: Evolution en fonction de la température de l'intensité diffusée par le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  tracée en fonction du module du vecteur de diffusion.

Dans la Figure 26 l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion est tracée en échelle logarithmique. Cette représentation nous permet de montrer que la forme de cette diffusion ne change pratiquement pas en fonction de la température.

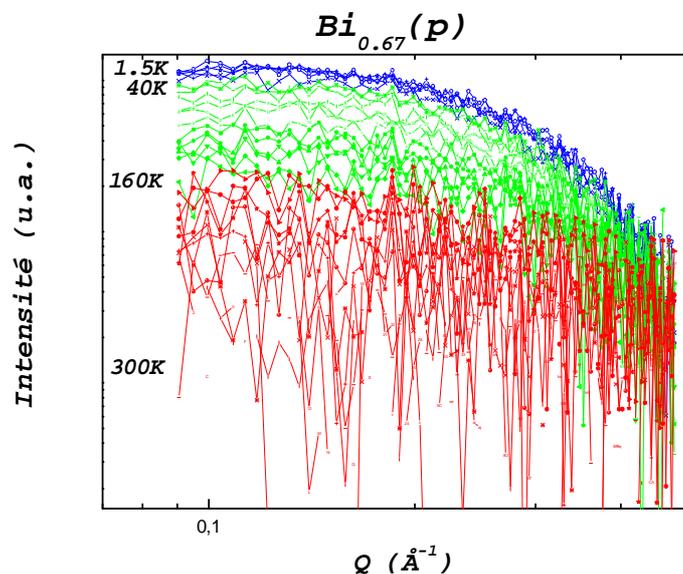


Figure 26: Evolution en fonction de la température des diagrammes de diffraction du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  tracés en échelle logarithmique.

Comme le montre la Figure 26, nous disposons de moins d'une décade en  $Q$ . Une modélisation fine du phénomène de diffusion est donc impossible à partir de ces données. Pour extraire la longueur de corrélation à partir de la forme de la diffusion autour de  $\mathbf{Q}=(0,0,0)$ , nous avons testé trois formules généralement utilisées pour traiter les données de

petits angles : une Lorentzienne, une Lorentzienne au carré et une approximation de Guinier [19, 20] ( $I = A \exp(-\frac{Q^2 R_G^2}{3})$ ) avec A le préfacteur, et  $R_G$  le rayon de giration, c'est à dire le rayon moyen des objets qui diffusent). Comme le montre la modélisation de la diffusion à 1.5K dans la Figure 27, le meilleur résultat est obtenu avec l'approximation de Guinier, qui sera donc systématiquement utilisée.  $R_G$  est le barycentre de la diffusion, on peut le relier à une longueur de corrélation spatiale R via un facteur de proportionnalité dépendant de la géométrie considérée. L'exemple le plus simple est celui d'une sphère, où l'on trouve  $R=1.3 R_G$ . On voit que la correction est un raffinement qui n'a que peu d'intérêt dans notre cas présent, et on pourra se limiter à l'ordre de grandeur donné par  $R_G$ . Après l'ajustement des données, on peut reporter l'évolution de  $R_G$  et de A en fonction de la température (Figure 28 et Figure 29). Les deux variations semblent indépendantes.  $R_G$  se rapporte à la taille des objets diffuseurs et A, qui donne le poids de la diffusion, dépend de leur taille et de leur nombre.

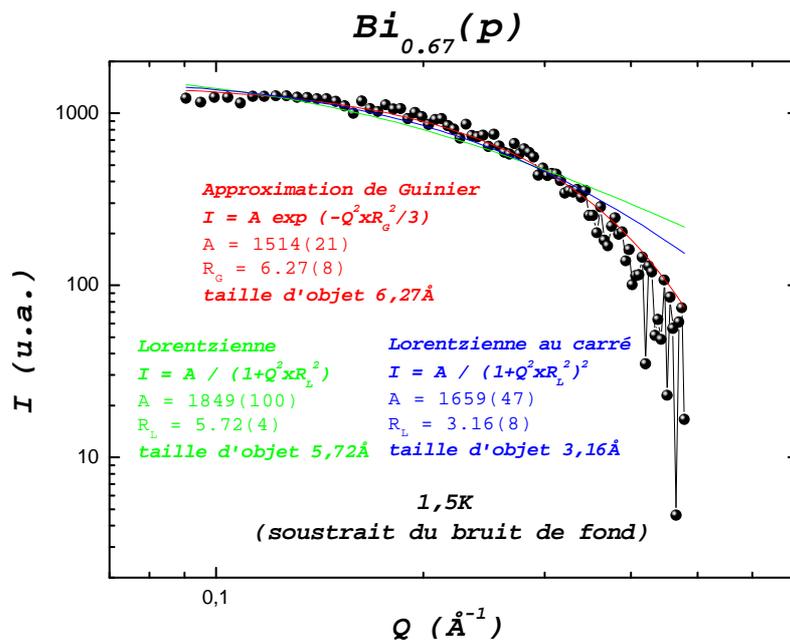


Figure 27: Modélisation de la diffusion observée pour le composé  $Bi_{0.67}(p)$  à 1.5K à partir des données de diffraction enregistrées par le diffractomètre G4.1 par une fonction Lorentzienne, une Lorentzienne au carré et une approximation de Guinier. L'approximation de Guinier fournit la meilleure modélisation.

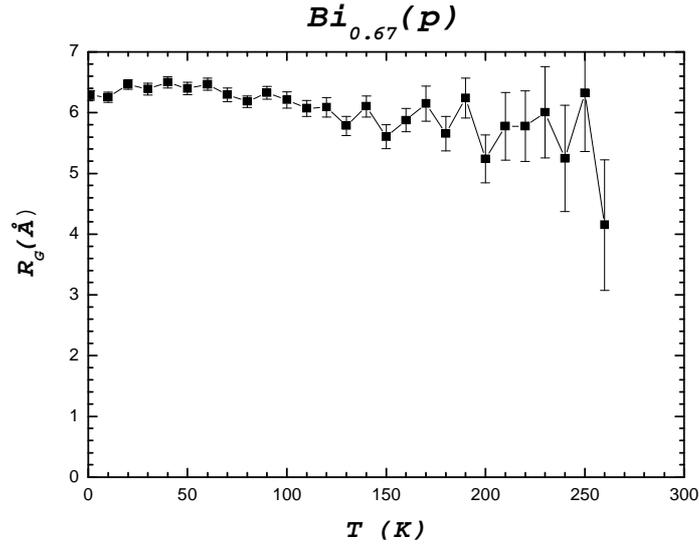


Figure 28: Evolution du rayon de giration  $R_G$  extrait de l'affinement des paramètres de 1 approximation de Guinier modélisant la diffusion dans les diagrammes enregistrés avec le diffractomètre G4.1 en fonction de la température.

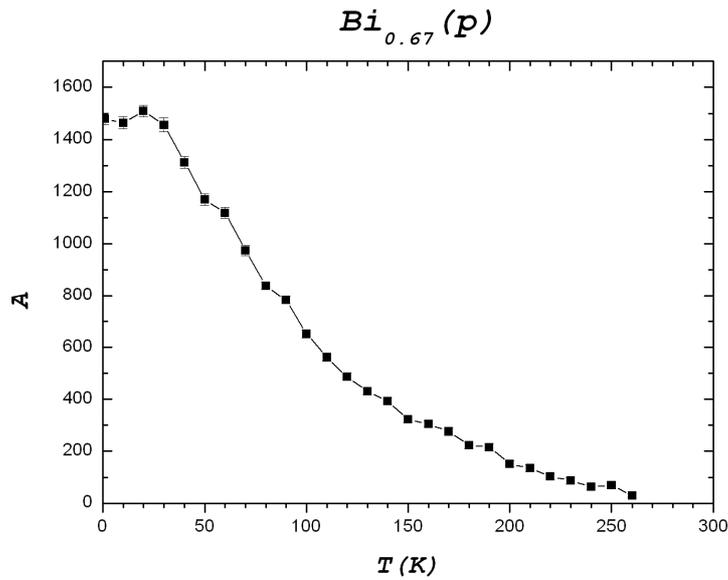


Figure 29: Evolution du pré facteur  $A$  en fonction de la température de la modélisation par une loi de Guinier de l'intensité diffusée aux petits angles du composé  $Bi_{0.67}(p)$ .

On trouve que la taille des agrégats qui diffusent évolue peu en fonction de la température. C'est donc leur nombre qui augmente quand la température augmente et qui se stabilise autour de 40K. Comme la diffusion aux petits angles est sensible au contraste magnétique ( $\Delta M$ ), que l'aimantation d'un paramagnétique et d'un antiferromagnétique tend vers zéro, sous champ nul, on en déduit que des agrégats ferromagnétique diffusent. On déduit de la valeur de  $R_G$  un rayon d'environ 10 Å pour ces agrégats ferromagnétiques. Il ne s'agit que d'un ordre de grandeur mais ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par

l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld.

Ces agrégats ferromagnétiques existent à toutes les températures avec une taille quasi-constante (1.5K à 300K). Le désordre magnétique ne change pas avec la température, mais il se densifie jusqu'à saturer vers les 40 K. Ce résultat est compatible avec une transition vitreuse du type verre de spins. Contrairement à une transition magnétique ordonnée où la longueur de corrélation doit diverger, une transition de type vitreuse correspond à un ralentissement critique du système, mais il n'y a pas de nécessité de changer l'ordre moyen du système.

A partir des données de diffraction des neutrons à basse température nous avons pu mettre en évidence la co-existence de petites entités (de rayon typiquement 10Å) ferromagnétiques désordonnées coexistant avec environ 10% d'objets antiferromagnétiques de longueur de corrélation d'environ 860Å.

La diffraction élastique des neutrons sur poudre ne donne pas d'information dynamique. Il n'y a donc pas d'informations directes sur les interactions mutuelles, nécessaires pour prouver le caractère coopératif d'une phase verre de spins. La suite de l'étude sera faite avec des techniques plus couramment utilisées, à savoir des mesures magnétiques macroscopiques qui apporteront des informations complémentaires.

#### 2.1.4 Caractérisation de la dynamique de la phase basse température pour $x = 0.67$ : mise en évidence d'une phase verre de spins

##### 2.1.4.1 Susceptibilité linéaire en fonction de la fréquence : susceptibilité AC

Nous avons montré que le système présentait un ordre ferromagnétique avec des longueurs de corrélation de l'ordre de la taille de la maille nucléaire. La grande particularité d'un verre de spins vient du fait que, malgré un désordre à petite échelle, il montre un comportement collectif. On ne peut pas traiter les domaines indépendamment, à la différence de systèmes désordonnés sans interaction. Un super paramagnétique est par contre un bon exemple de ce dernier cas. Il est constitué d'agrégat de spins distribués aléatoirement dans l'échantillon. Ces agrégats n'interagissant pas entre eux, à la différence d'un verre de spins, et donc la dynamique est simplement gouvernée par l'activation thermique [21]. Un ferromagnétique désordonné présentera des propriétés dynamiques assez semblables au super paramagnétique.

Si l'on raisonne uniquement sur le désordre magnétique, tous ces systèmes sont en fait assez semblables, mais la dynamique lente des verres de spins induit des propriétés bien

particulières [22]. Expérimentalement, la réponse en fréquence de la susceptibilité est une méthode assez discriminante [18]. Nous avons donc mesuré la susceptibilité alternative de notre échantillon. Dans tout ce qui suit les mesures ont été effectuées avec un magnétomètre à SQUID Quantum Design. Le champ exciteur a une amplitude de 1 Gauss et la fréquence peut être choisie arbitrairement entre 0.07Hz et 1kHz. Un champ continu  $H_{DC}$  peut être appliqué.

Différents comportements intermédiaires entre les verres de spins et les super paramagnétiques sont observés dans la littérature. Le caractère principal qui diffère dans ces composés est l'existence ou non d'interaction entre les agrégats qui régie l'aspect coopératif ou non [21]. Un super paramagnétique avec des agrégats en interaction devient très proche d'un verre de spins, et les différences dans les propriétés deviennent de l'ordre du détail.

#### 2.1.4.2 Dépendance en fréquence de la température de transition

Les composantes réelles ( $m'$ ) et imaginaires ( $m''$ ) de l'aimantation en fonction de la température ont été mesurées pour plusieurs fréquences (0.07Hz, 1Hz, 5Hz, 10Hz, 25Hz, 50Hz, 120Hz, 250Hz, 500Hz et 1kHz) sous un champ faible  $H_{DC}=50$  Gauss. Un exemple, pour  $f = 120$ Hz, est présenté dans la Figure 30.  $m'$  présente un pic à la température  $T$  voisine de 40K. De plus  $m''$  devient non nul sous cette même température et montre l'émergence d'un pic fin. Comme  $m''$  traduit les phénomènes de dissipation dans l'échantillon, ces figures peuvent être directement reliées à l'apparition d'hystérésis mise en évidence sur la Figure 17. On peut noter que la température de 40K est en bon accord avec la température de saturation de l'intensité diffusée que nous avons mesurée par diffraction des neutrons.

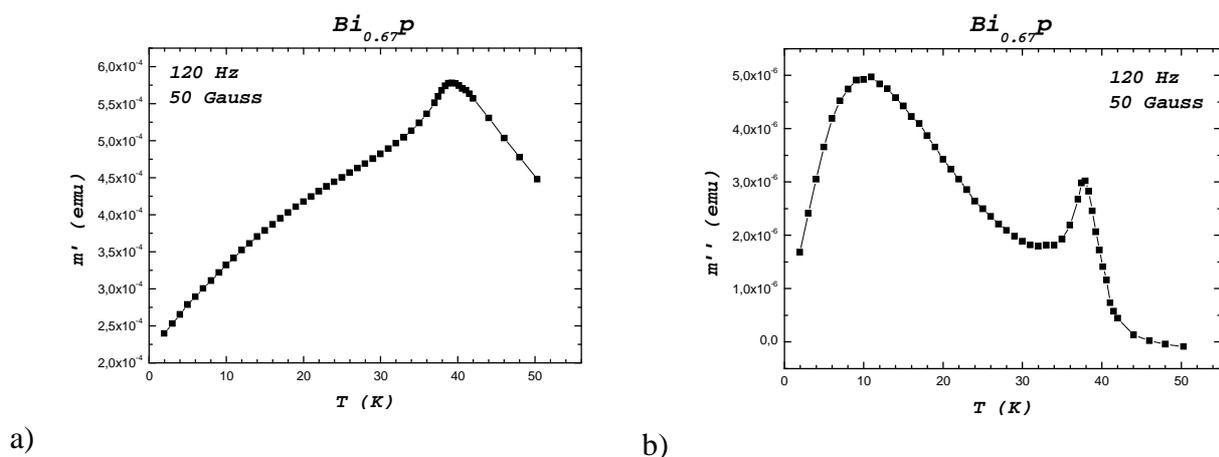


Figure 30 : a) partie réelle ( $m'$ ) et b) imaginaire ( $m''$ ) de l'aimantation en régime dynamique en fonction de la température pour un champ de 50Gauss appliqué à une fréquence de 120Hz.

On peut distinguer un second pic de dissipation beaucoup plus large à plus basse

température. Nous commenterons en détail son origine un peu plus loin dans le texte pour nous focaliser dans un premier temps sur la transition observée autour de 40K.

La Figure 31 présente l'évolution de cette température en fonction de la fréquence. Pour estimer cette température, nous avons choisi comme critère de prendre le point d'inflexion de la dérivée de  $m'(T)$ . Une très faible dépendance, quasi logarithmique (Figure 31b), est observée. Une classification phénoménologique de ce type de transition peut être effectuée en calculant le rapport [23] :

$$\alpha = \frac{\Delta T}{T^* \Delta(\ln(2\pi f))}$$

( $\Delta T$  est l'écart de température entre la température de transition mesurée à une fréquence  $f$  et celle mesurée en continu,  $T^*$  est la température de transition mesurée en continu). Pour  $\alpha > 0.1$  les propriétés sont associées à un super paramagnétique. Un verre de spins typique présente une valeur  $\alpha$  de l'ordre de 0.01, ce qui signifie que la température de transition est régie par une dynamique lente, ce qui est cohérent avec le phénomène de ralentissement critique d'une phase vitreuse. La valeur de  $\alpha$  mesurée pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  est de 0.003. Cette valeur s'accorde bien avec une transition de type verre de spins.

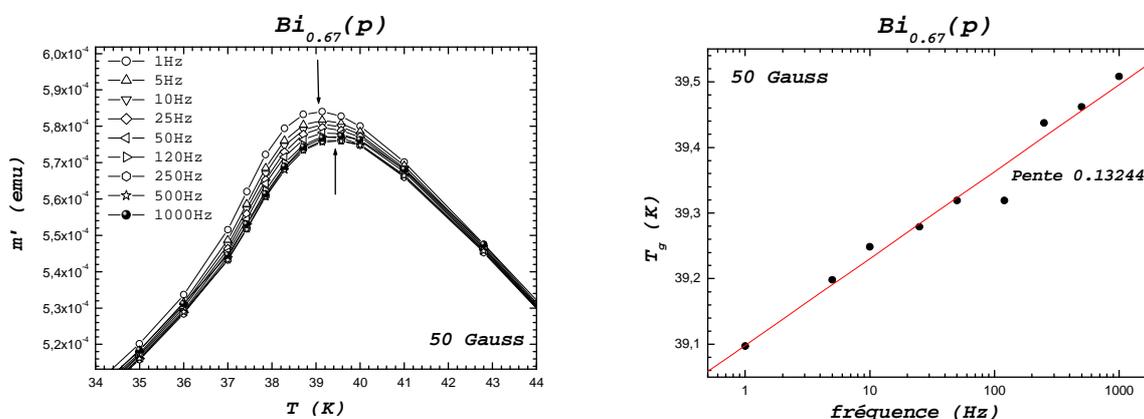


Figure 31 : a) évolution des courbes  $m'=f(T)$  en fonction de la fréquence b) Evolution de la température de gel en fonction de la fréquence

Lorsque la valeur  $\alpha$  devient très petite, la dépendance en fréquence de la température de transition peut devenir impossible à observer. Dans ce cas, ce test n'est plus très utile car il ne permet plus de distinguer une transition type verre de spins avec une transition magnétique ordonnée (définie thermodynamiquement et donc indépendante de la fréquence). Nous avons rencontré ce problème dans un échantillon qui sera étudié plus loin dans le texte. Dans ce cas,

un test plus pertinent consiste à se placer à température fixe et à mesurer la variation en fréquence de la susceptibilité. Nous avons tracé dans la Figure 32 l'évolution de la composante réelle de l'aimantation ( $m'$ ) à 50K, *i.e.* dans le régime paramagnétique et à 33K, *i.e.* dans l'état désordonné gelé. Dans l'état paramagnétique aucune dépendance en fréquence n'est observée. Cet état est invariant dans le temps de mesure. Par contre l'état désordonné gelé (33K) montre une dépendance en fréquence logarithmique de sa susceptibilité, et ceci dès que l'on passe sous la température de gel.

Ce genre de dépendance est caractéristique d'une dynamique vitreuse, comme il a été démontré par T. Natterman *et al* [24]

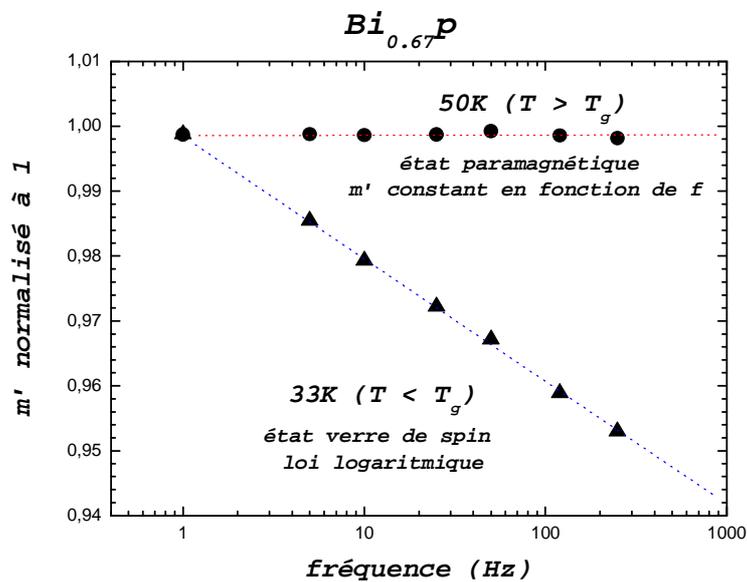


Figure 32 : évolution de l'aimantation en fonction de la fréquence d'application du champ. L'amplitude du champ magnétique appliqué est de 50 Gauss. Les points représentés sous forme de triangles correspondent à une température de 33K dans l'état verre de spins du composé  $Bi_{0.67}P$  et les points ronds correspondent à une température de 50K dans l'état paramagnétique.

#### 2.1.4.3 Dissipation : évolution en fonction du champ magnétique

Nous avons donc de bonnes indications montrant que la transition observée à 40K est de type verre de spins. Le pic de dissipation fin observé, Figure 30b, peut être naturellement attribué à l'entrée dans cette phase. Par contre, le pic large observé à plus basse température nécessite une autre explication. Une première indication peut être apportée par application d'un champ continu  $H_{DC}$ .

La Figure 33 présente l'évolution de la dissipation en fonction du champ magnétique. Deux comportements différents sont observés. L'amplitude du pic fin s'effondre, même pour

des petits champs magnétiques, et est presque inobservable pour un champ appliqué de 1000 Gauss. En revanche, le pic large semble très robuste. Une grande sensibilité au champ magnétique est typique d'un système magnétique désordonné [18]. En particulier, la phase verre de spins ne résiste pas à l'application d'une faible polarisation. Ceci est bien en accord avec nos premières hypothèses qui relient le pic fin de dissipation à l'entrée dans le régime vitreux. A contrario, le pic large semble indiquer un ordre magnétique sous jacent. Dans ce cas, la dissipation provient de la dynamique de domaines, ce que l'on observe classiquement dans un ferromagnétique ou un antiferromagnétique.

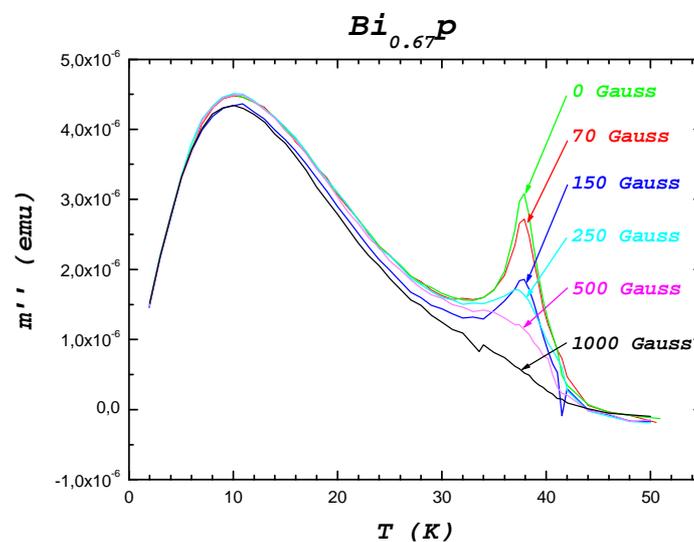


Figure 33 : évolution de la dissipation  $m''$  en fonction du champ magnétique. Les courbes de dissipation, i.e. de la partie imaginaire de l'aimantation, en fonction de la température, sont présentées pour des champs  $H_{dc}$  d'amplitude nulle, 70 Gauss, 15 Gauss, 250 Gauss, 500 Gauss et 1000 Gauss.

Cette étude nous permet de supposer la co-existence d'une phase de type verre de spins et d'une phase ordonnée à basse température. Ce résultat est cohérent avec l'étude menée par diffraction des neutrons qui a mis en évidence la présence de réflexions de Bragg et de diffusion aux petits angles. Nous allons apporter une preuve macroscopique de cette co-existence.

#### 2.1.4.4 Susceptibilité non linéaire

Dans un système magnétique où plusieurs phases peuvent coexister, il est difficile de séparer les différentes contributions avec une mesure macroscopique. Les effets de moyenne à l'échelle de l'échantillon sont en général les principales causes de cette difficulté. Cependant,

une bonne méthode consiste à regarder la susceptibilité non linéaire. Un des principaux intérêts de cette méthode est qu'elle permet d'identifier la nature d'une transition uniquement par des simples raisons de symétrie, et ce, en dehors de tout modèle microscopique. Le principe est le suivant : on effectue un développement limité de l'aimantation en puissances du champ magnétique :

$$M = \chi_0 H + \chi_1 H^2 + \chi_2 H^3 + \chi_3 H^4 + \chi_4 H^5 + \chi_5 H^6 + \dots \text{ avec } \chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

En régime oscillatoire (ac), comme c'est le cas de nos mesures, on applique un champ magnétique  $h = h_0 \exp(i\omega t)$  avec  $h_0$  très faible ( $h_0 \ll H$ ). D'après L. Lévy [25] pour un champ  $h_0$  très faible on peut approximer l'aimantation ac et la susceptibilité ac ( $\chi(\omega) = \frac{\partial M(\omega)}{\partial h}$ )

respectivement par les deux expressions suivantes :

$$M(\omega) = \chi_0 h_0 + 2\chi_1 h_0 H + 3\chi_2 h_0 H^2 + 4\chi_3 h_0 H^3 + 5\chi_4 h_0 H^4 + 6\chi_5 h_0 H^5 + \dots$$

$$\chi'(\omega) = \chi_0 + 2\chi_1 H + 3\chi_2 H^2 + 4\chi_3 H^3 + 5\chi_4 H^4 + 6\chi_5 H^5 + \dots$$

Comme nous travaillons à  $h_0$  très faible (1Gauss) devant  $H$ ,  $m'$  est linéaire en  $h_0$ , ce qui permet de passer de  $\chi'$  à  $m'$  simplement en divisant  $m'$  par  $h_0$ , ce régime linéaire a été systématiquement vérifié expérimentalement.

Loin de toute transition, dans le régime paramagnétique et à un champ  $H$  relativement faible, il suffit de développer l'aimantation au premier ordre pour avoir une bonne précision. La susceptibilité est dans ce cas indépendante du champ (régime de Curie). Lorsqu'on se rapproche d'une transition, les paramètres de la susceptibilité non linéaire divergent. Les termes correctifs des ordres supérieurs deviennent non négligeables. Il faut tout de même préciser que par non négligeable, on parle de corrections de quelques pour cents, a priori difficiles à voir si on ne les cherche pas. On distingue deux grands cas :

#### 1) Régime paramagnétique, super paramagnétique et verre de spins

Dans ces systèmes, il n'y a pas de direction privilégiée pour le champ magnétique. Il y a invariance des propriétés par renversement du champ [25]. En particulier, la susceptibilité doit vérifier  $\chi(H) = \chi(-H)$ . Alors les termes impairs du développement sont nuls et on écrit :

$$\chi'(\omega) = \chi_0 + 3\chi_2 H^2 + 5\chi_4 H^4 + \dots$$

Lors d'une transition paramagnétique/verre de spins, une divergence de la susceptibilité non linéaire est observée. Comme il n'y a pas de changement de symétrie entre ces deux états désordonnés, on peut comprendre que seuls les coefficients des puissances paires du champ magnétique sont non nuls, et si transition il y a, eux seuls seront affectés. Un

travail théorique a montré de manière bien plus rigoureuse que la divergence de  $\chi_2$  se relie bien avec le paramètre d'ordre de la transition verre de spins.

## 2) systèmes magnétiques ordonnés : antiferromagnétiques et ferromagnétiques

Dans ces systèmes, une direction privilégiée du champ magnétique existe même en champ nul en raison de la présence d'une aimantation spontanée [26]. Pour un antiferromagnétique, le bon paramètre est l'aimantation du sous réseau et l'antisymétrie est induite dès qu'un tout petit champ  $H_{dc}$  est appliqué.

Dans ce cas,  $\chi(H) \neq \chi(-H)$ . Tous les termes sont alors nécessaires pour décrire la susceptibilité.

Lors d'une transition paramagnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique ou paramagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique le changement de symétrie sera directement observable par l'apparition des composantes impaires du développement limité de  $\chi'$  sous la température de transition. Si cette méthode est peu utilisée en magnétisme, elle est directement inspirée de nombreuses études de la transition ferroélectrique, où la susceptibilité électrique (la constante diélectrique) génère des harmoniques du second ordre dans l'état ferroélectrique, la brisure de symétrie venant de l'existence des moments dipolaires.

La susceptibilité a été mesurée à différentes températures en fonction de la valeur du champ  $H_{dc}$  appliqué à une fréquence de 120Hz. Chaque courbe a été ajustée en utilisant un polynôme d'ordre six, au delà duquel la qualité de l'ajustement ne s'améliorait pas. On en déduit les paramètres  $\chi_0, \chi_1, \chi_2 \dots$  pour chacune d'elles. En diminuant la température, on voit l'allure des courbes changer. La courbe tracée dans la Figure 34a pour la température  $T = 49K$  montre une faible correction quadratique en champ (0.5%), par rapport à une susceptibilité constante. A 44K, cette correction monte à 1.8% montrant la proximité d'une transition. La symétrie de la courbe montre qu'il n'y a pas de rupture de symétrie magnétique. A 38K, la courbe n'est plus uniquement quadratique montrant que des termes supérieurs de correction interviennent (5% de correction). A 36K, la symétrie de la courbe est perdue, les termes impairs de la susceptibilité interviennent. Une brisure de symétrie est observée, comme on peut le voir simplement en regardant les courbes. A 34K la courbe n'est pas symétrique.

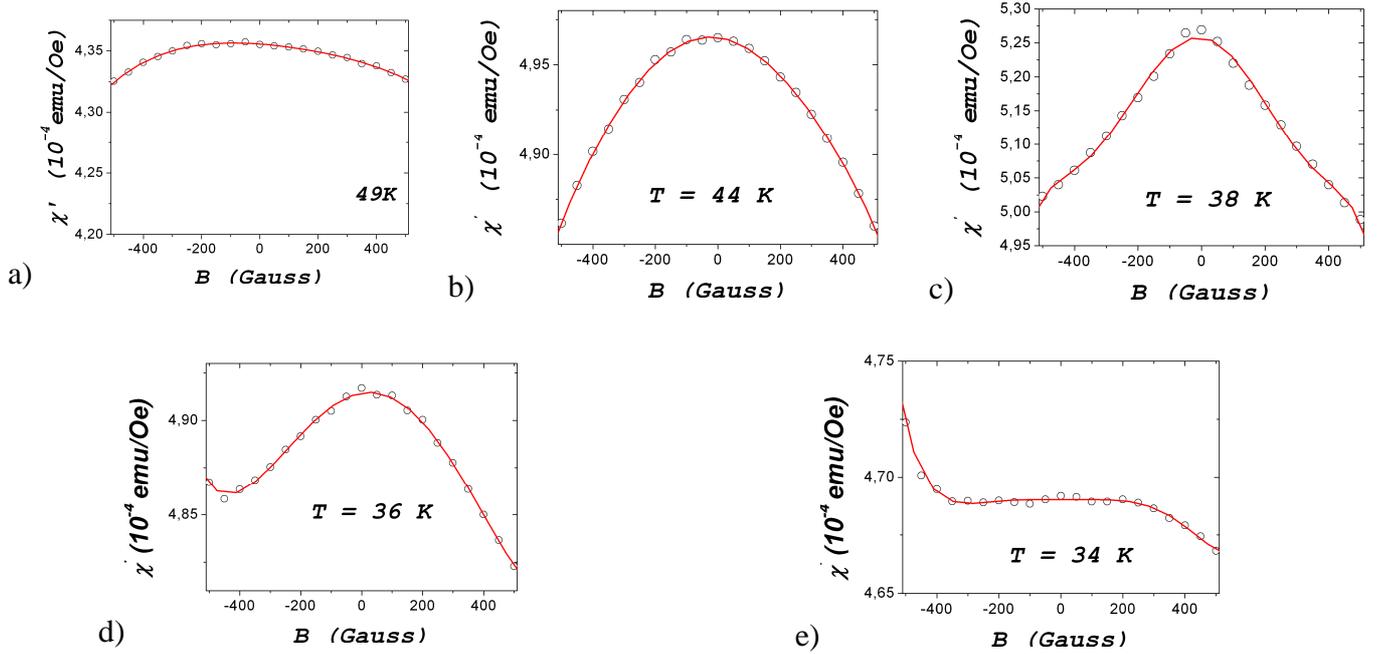


Figure 34 : Susceptibilité en fonction du champs magnétique ; a) à 49K, en régime paramagnétique (quasiment linéaire), b) à 44K, en régime paramagnétique juste au-dessus de la température de gel, c) à 38K, juste en dessous de la température de gel (le signal est symétrique en fonction du champ), d) à 36K, le signal commence à être dissymétrique en fonction du champ, f) à 34K, le signal est dissymétrique en fonction du champ.

On trace l'évolution en fonction de la température des paramètres d'ajustement  $\chi_0$ ,  $\chi_1$  et  $\chi_2$ . Le paramètre  $\chi_0$  est la susceptibilité linéaire exacte (la limite  $H_{dc} \rightarrow 0$ ) (Figure 35). On retrouve bien l'allure de la courbe  $m' = f(T)$  (Figure 35). On observe une divergence négative de  $\chi_2$  à 39.59(4)K [27], ce qui est attendu théoriquement pour une transition paramagnétique/ verre de spins. On observe également une décroissance critique, c'est à dire que  $\chi_2$  suit une loi critique:  $\chi_2 \propto (T/T_g - 1)^\gamma$  avec ici  $\gamma = 2,2(1)$ , très proche de l'exposant trouvé dans les verres de spins conventionnels [25]. Un signe plus pragmatique du caractère "critique" de la transition vient de la faible largeur du pic. Pour un super paramagnétique par exemple, on aurait un étalement de ce pic sur une très large gamme de température, typiquement des dizaines de degrés. Pour une pure transition de type verre de spins, le paramètre  $\chi_1$  est attendu nul en traversant la transition, montrant l'absence de brisure de symétrie. Ici,  $\chi_1$  est observé non nul entre 32K et 42K (Figure 36). A priori, on pourrait proposer une transition entre un paramagnétique et un système magnétique ordonné qui affecterait toutes les composantes de la susceptibilité non linéaire. On peut exclure cette idée par les études de susceptibilité alternative présentées précédemment qui démontraient clairement l'existence d'une dynamique vitreuse. De plus, la divergence négative de  $\chi_2$  n'est pas attendue pour une transition du type paramagnétique/ordre magnétique. En utilisant un modèle de champ moyen, on peut en effet

montrer que  $\chi_2$  diverge négativement à  $T > T_c$  et positivement à  $T < T_c$ , donc change de signe exactement à  $T_c$  dans le cas ferromagnétique [26]. On obtient les mêmes résultats dans le cas antiferromagnétique [28].

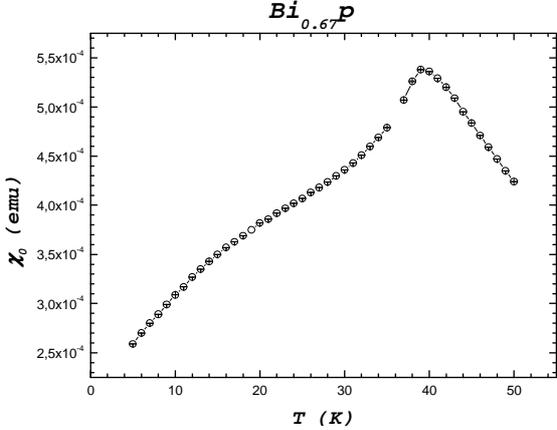
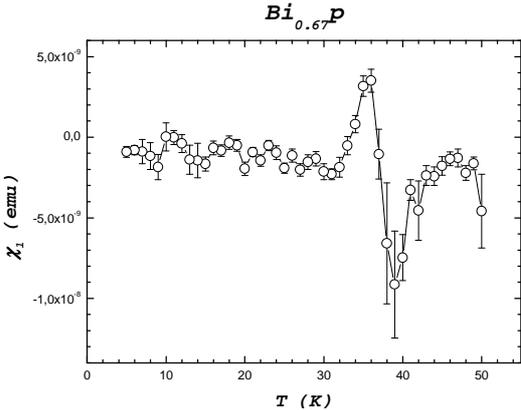
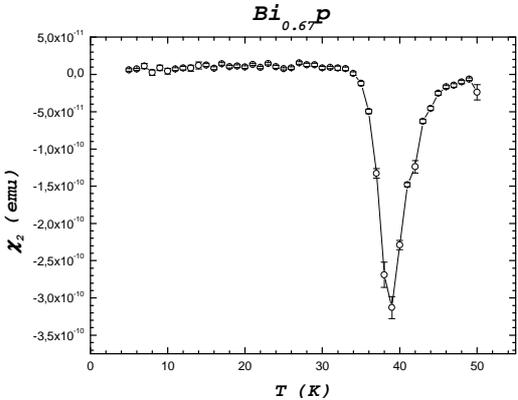


Figure 35 : Coefficient  $\chi_0$  issu de l'ajustement polynomial de la susceptibilité non linéaire



a)



b)

Figure 36 : a) coefficient  $\chi_1$  issu de l'ajustement polynomial de la susceptibilité non linéaire.  
 b) coefficient  $\chi_2$  issu de l'ajustement polynomial de la susceptibilité non linéaire.

La transition observée à 40K correspond bien à l'entrée dans un état verre de spins. Celui-ci se couple à une transition vers un état magnétique ordonné. En tout cas, la transition verre de spins semble servir de "polariseur", suffisamment pour être associée à une brisure de symétrie. Ces résultats sont complémentaires des résultats de diffraction des neutrons qui montraient une saturation à 40 K des intensités des réflexions de Bragg et de la diffusion aux petits angles. Habituellement l'apparition d'une phase verre de spins détruit l'état ordonné magnétique (verre de spins ré-entrant) [18]. La coexistence ordre désordre magnétique est un phénomène rarement observé [29], qui est réalisé dans cette échantillon. Assez naturellement, on pense que ce couplage vient de la particularité de la frustration magnétique dans notre composé, via les interactions magnétiques que nous allons expliquer "avec les mains".

### 2.1.5 Origine de l'état verre de spin : mécanisme de dilution

Les mesures des propriétés physiques du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  ont montré qu'il présente un état verre de spin en dessous de 40K. L'analyse réalisée par diffraction des neutrons a montré qu'une phase antiferromagnétique de même structure magnétique que celle du composé  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  s'établit pour environ 10% du composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  et co-existe avec l'état verre de spin. La température d'établissement de l'état verre de spin correspond à celle d'une transition désordre/ordre magnétique que nous avons associé à l'établissement de cette phase antiferromagnétique qui commence à s'établir à partir de 160K mais qui cesse d'évoluer en dessous de 40K.

L'apparition de l'état verre de spin dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , peut être expliquée par la répartition aléatoire du bismuth et du calcium dans le site A de la perovskite. En effet le composé  $\text{BiMnO}_3$  est connu comme un ferromagnétique [5-8]. Les mailles dont le site A est aléatoirement riche en bismuth peuvent donc être associées aux domaines FM établis avec une longueur de corrélation de  $5.6\text{\AA}$  qui constituent la phase verre de spin :

La répartition aléatoire Bi/Ca qui a été démontrée à l'aide des analyses EDS et des images de microscopie électronique conduit à une répartition aléatoire de ces domaines ferromagnétiques dilués dans la matrice antiferromagnétique. Les domaines antiferromagnétiques constituant cette matrice s'établissent avec une longueur de corrélation de  $860\text{\AA}$ . La phase antiferromagnétique conserve la même structure magnétique que les composés moins riches en bismuth ( $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ). Le bismuth excédant induit, aléatoirement et à l'échelle de la maille, un environnement pour le manganèse proche de celui du composé  $\text{BiMnO}_3$  qui favorise les interactions ferromagnétiques.

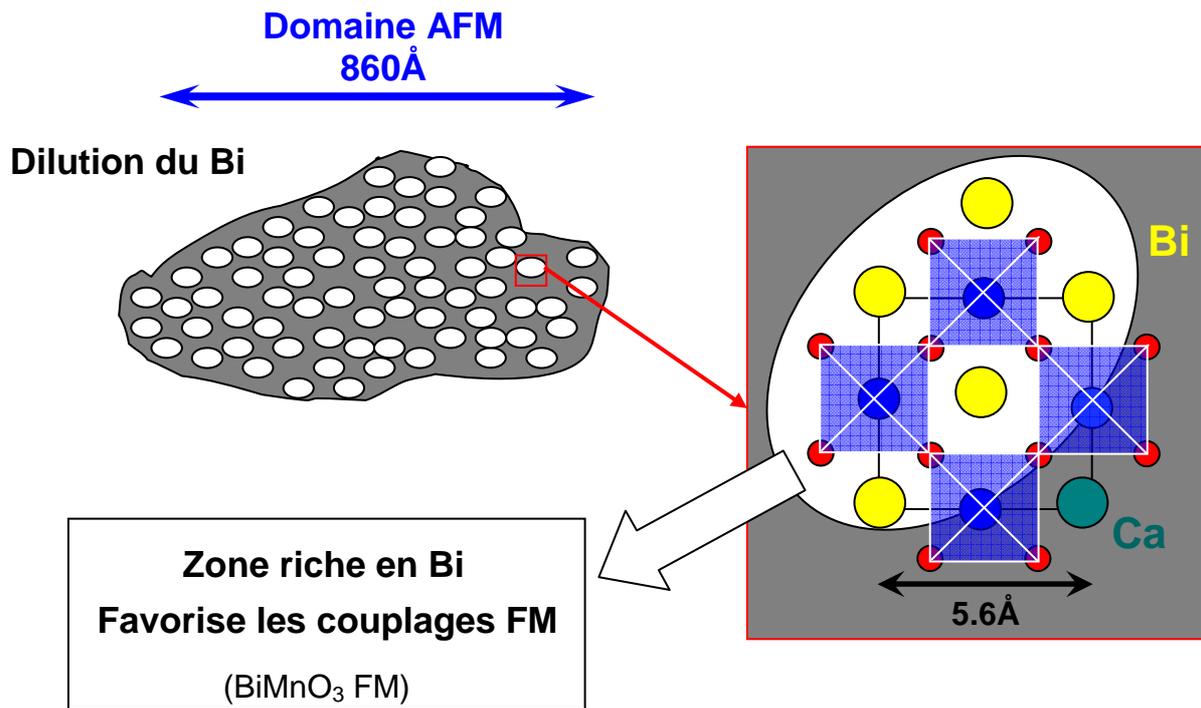


Figure 37: Schéma de modélisation de l'état magnétique dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Un domaine AFM est représenté. Les domaines FM correspondent aux mailles dont le site A est principalement occupé par du bismuth.

Historiquement les verres de spins sont des matériaux non magnétiques dans lesquels certains atomes sont substitués de façon aléatoire par un élément magnétique comme  $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$  [30]. La dilution de ses sites magnétiques dans une matrice non magnétique induit une compétition aléatoire d'interactions magnétiques qui conduit à de la frustration magnétique, cette dernière étant la condition *sine qua non* de l'état verre de spins [31]. L'apparition de la phase verre de spins pour la composition  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  est alors comprise comme une dilution de domaines ferromagnétiques de la taille d'une maille dans une matrice antiferromagnétique (Figure 37). La frustration à l'origine de l'état verre de spin correspond alors à la compétition aléatoire d'interactions magnétiques induite par la répartition aléatoire des mailles riches en bismuth présentant des corrélations FM diluées dans la matrice AFM.

### 2.1.6 Propriétés du verre de spins

Des propriétés très spécifiques d'un verre de spins ont été mesurées pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ . Ces mesures sortent du cadre de cette thèse et ne sont donc pas détaillées ici. On se limitera à dire que, malgré la présence de la phase antiferromagnétique ordonnée, ce composé présente les phénomènes de vieillissement et d'effet mémoire [22,32]. Les propriétés vitreuses sont robustes, malgré la coexistence avec un magnétisme ordonné.

## 2.2 Composition la plus riche en bismuth : $x=0.7$ .

### 2.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques à haute température.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la structure nucléaire basse température du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  présente une mise en ordre particulière du type de celle observée dans le composé  $\text{BiMnO}_3$ . L'étude en fonction de la température des clichés de diffraction électronique a montré une température de mise en ordre autour de 220K. Pour corrélérer aux mesures magnétiques nous avons effectué des mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 100 Oe. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est présenté dans la Figure 38. La courbe présente un changement de pente à 220K correspondant bien avec la température de transition structurale. Il est important de noter qu'une mise en ordre structurale de type CO/OO implique une augmentation du moment effectif comme observé pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   $0.5 \leq x \leq 0.64$ . Pour le composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$ , l'effet de la mise en ordre sur l'aimantation est sensiblement différent. Une diminution du moment effectif est observée ainsi qu'une augmentation des fluctuations ferromagnétiques ( $\theta_C$  augmente sous la température de transition). Ces observations confortent l'analyse structurale proposée, à savoir un changement sensible dans les interactions dominantes. Nous rappelons que le composé  $\text{BiMnO}_3$  est rapporté comme ferromagnétique et ce ferromagnétisme est attribué à une mise en ordre des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  [33]. Même si pour le moment l'analyse détaillée de la structure magnétique de ce composé n'a pas encore été réalisée il est tentant de vouloir rapprocher le comportement que l'on observe à celui du  $\text{BiMnO}_3$ . Dans cette thèse nous nous sommes focalisés sur les études des structures nucléaires et magnétiques ainsi que sur les conséquences sur les propriétés magnétiques. Mais il est clair que la présence de multiferroïsme supposé dans le composé  $\text{BiMnO}_3$  rend l'étude des propriétés magnéto-diélectriques de notre composé particulièrement attractives. Celles-ci seront réalisées prochainement.

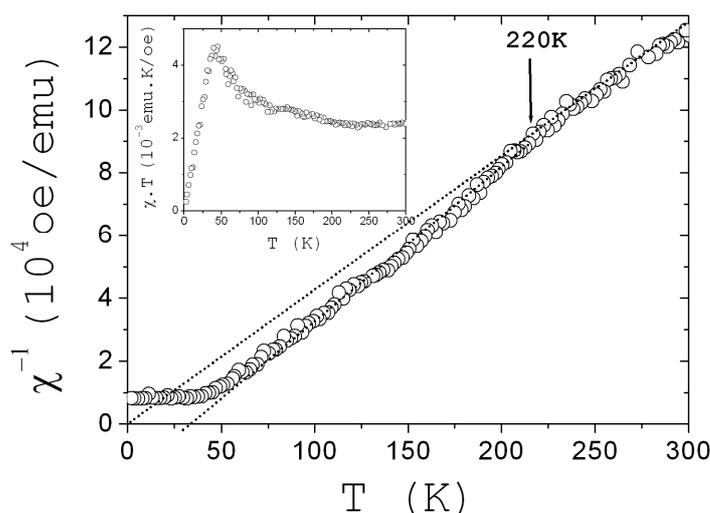


Figure 38: aimantation en fonction de la température de

### 2.2.2 Propriétés magnétiques macroscopiques à basse température pour $x = 0.7$ .

A basse température le composé  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a été annoncé par I.O. Troyanchuk (Figure 1) comme présentant une séparation de phase entre un état verre de spins et un état antiferromagnétique. Le diagramme qu'il proposait supposait une continuité des propriétés entre les composés  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . La transition structurale observée avait alors été proposée comme une transition CO/OO. Or nous avons montré qu'alors que le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  est à la limite de stabilité de la structure CO/OO, la mise en ordre en dessous de 220K du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  est très différente. On peut légitimement s'interroger sur l'influence de cette différence structurale sur les propriétés magnétiques basse température. L'absence d'OO associée à la localisation des charges (CO) dans ce composé remet en question l'origine des frustrations magnétiques et donc de l'état verre de spins. Nous discuterons dans la conclusion de la possible implication de l'ordre orbitalaire complexe présenté dans le chapitre 3. Nous avons donc étudié en détail les propriétés magnétiques du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  à basse température dans l'idée de le comparer au composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ .

L'aimantation en fonction de la température en mode fc et zfc sous un champ de 500 Gauss a été mesurée (Figure 39). Nos résultats sont en accord avec ceux de Troyanchuk. Une ouverture d'hystérésis sous 40K est observée comme dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ . L'aimantation observée est faible indiquant l'absence d'un ordre ferromagnétique conventionnel dans la structure.

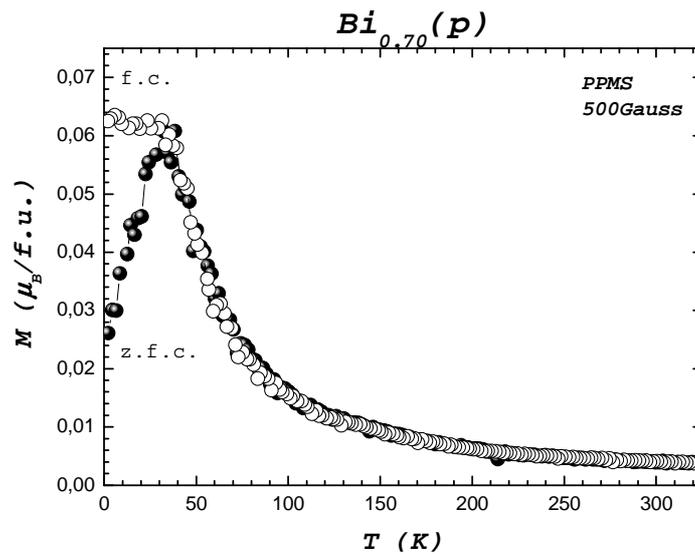


Figure 39 : Aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique continu de 500Gauss après application du champ à basse température (zfc) et après une descente en température sous un champ magnétique de 500Gauss (fc). L'incertitude sur les valeurs mesurées est importante car l'instrument utilisé pour cette mesure est un PPMS et non un SQUID.

L'aimantation en fonction du champ magnétique mesurée à 2K est tracée dans la Figure 40. On retrouve, comme dans le  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ , une ouverture faible d'hystérésis et un chevauchement des courbes en champ croissant et décroissant montrant l'effet d'une relaxation lente.

### 2.2.3 Caractérisation de la dynamique de la phase basse température pour $x = 0.7$ : mise en évidence d'un verre de spins

#### 2.2.3.1 Susceptibilité linéaire en fonction de la fréquence : susceptibilité AC

La dynamique du système a été analysée par mesure de l'aimantation en fonction de la fréquence. Les courbes des parties réelles et imaginaires de l'aimantation présentées dans la Figure 41 montrent une allure semblable à ceux du composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ .

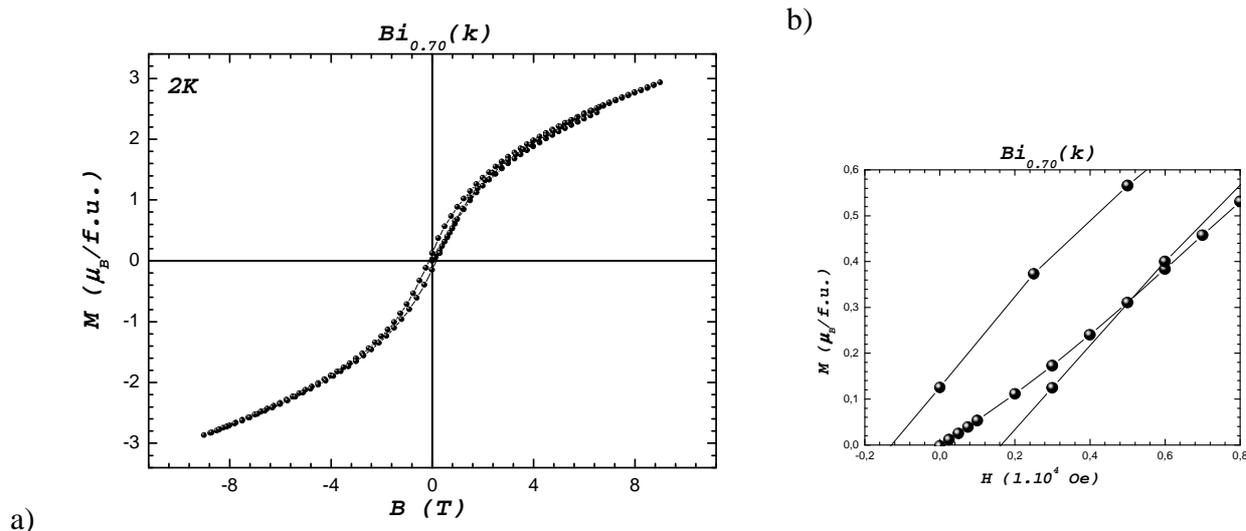


Figure 40: Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 2K pour le composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$ .

En particulier, deux pics de dissipation sont observés (un pic fin à 40K, et un pic plus large à basse température). On peut noter le caractère assez bruyant de la mesure de  $m''$  dû à la très faible valeur de dissipation mesurée, qui est très proche de la limitation de résolution de notre magnétomètre à SQUID.

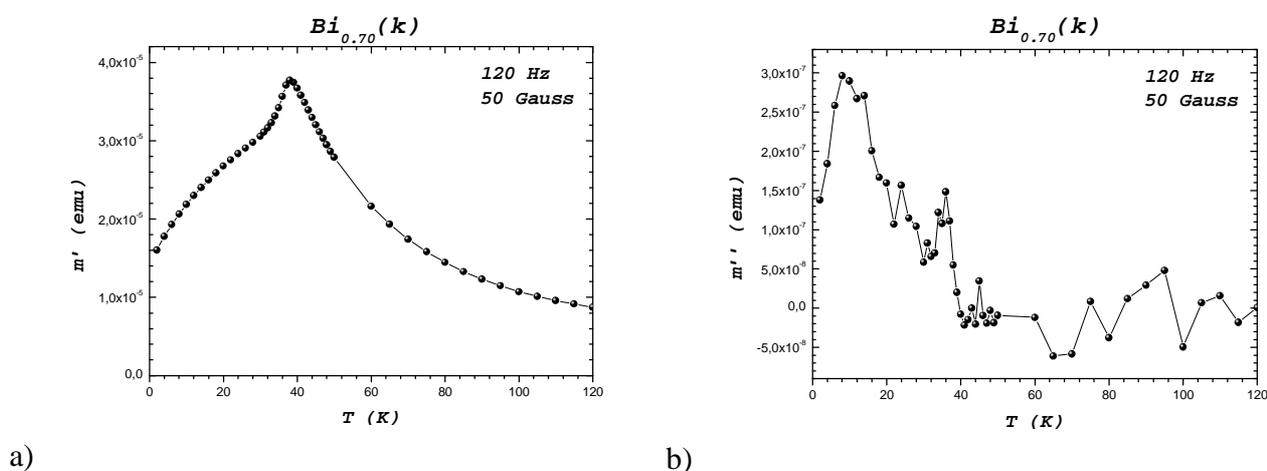


Figure 41 : a) partie réelle ( $m'$ ) et b) imaginaire ( $m''$ ) de l'aimantation en régime dynamique en fonction de la température pour un champ de 50 Gauss appliqué à une fréquence de 120 Hz. Le cristal étant de petite taille ( $m=9.1\text{mg}$ )

### 2.2.3.2 Dépendance en fréquence de la température de transition

Une première différence entre  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.70}(\text{k})$  apparaît dans la dépendance en fréquence de la température de gel. Nous montrons dans la Figure 42 qu'aucune dépendance en fréquence évidente de  $T_g$  n'est observée pour le composé  $\text{Bi}_{0.70}(\text{k})$ .

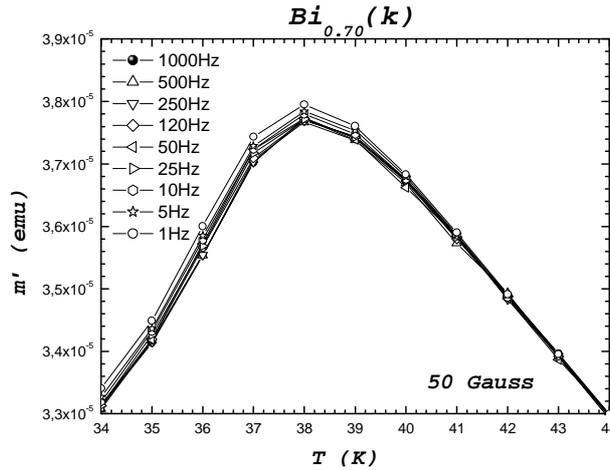


Figure 42 : Evolution de la température de gel en fonction de la fréquence d'application du champ magnétique.

On peut toutefois montrer que sous la température  $T_g$  la susceptibilité présente une dépendance logarithme en fréquence (Figure 43) indiquant une dynamique de type vitreuse qui était peu évidente sur la Figure 42.

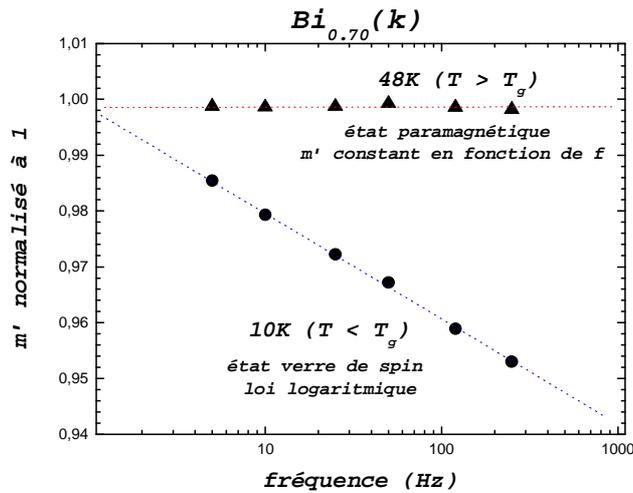


Figure 43 : Evolution de l'aimantation en fonction de la fréquence d'application du champ. L'amplitude du champ magnétique appliqué est de 50 Gauss. Les points représentés sous forme de ronds correspondent à une température de 10K dans l'état verre de spins du composé  $Bi_{0.70}(k)$  et les triangles correspondent à une température de 48K dans l'état paramagnétique.

La température de gel n'étant pas affectée dans notre gamme de fréquence, on conclut que la dynamique est encore plus lente que dans le composé  $Bi_{0.67}(p)$ . Ceci sous-entend un caractère plus coopératif, avec des temps de relaxation encore plus longs.

### 2.2.3.3 Susceptibilité non linéaire

Comme pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ , deux pics de dissipation sont observés. Afin d'identifier l'éventuelle co-existence de phases, nous avons étudié les développements en série de la susceptibilité.

Deux exemples des ajustements des courbes de susceptibilité sont présentés dans la Figure 44. On peut noter à 32K l'évidente brisure de symétrie par inversion du champ magnétique, ce qui implique l'existence d'un ordre magnétique sous jacent.

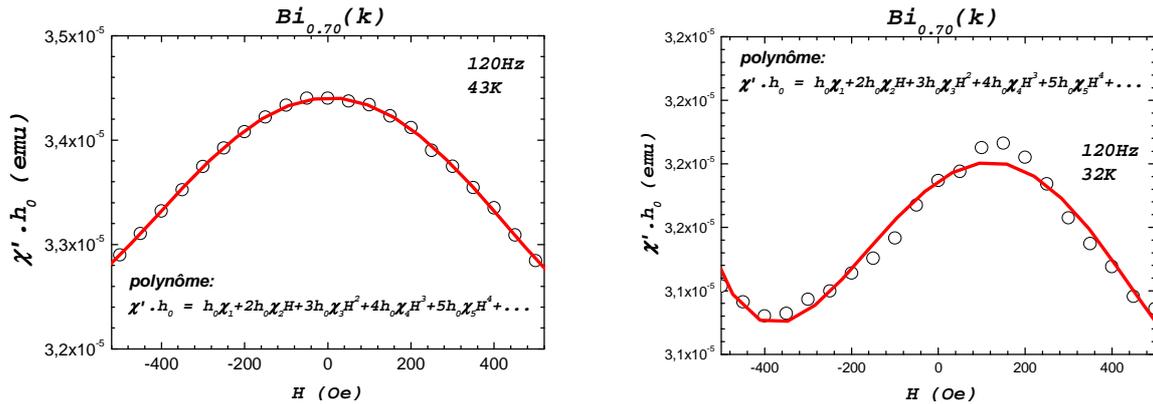


Figure 44 : Ajustement par un polynôme en puissance du champ magnétique des courbes de susceptibilité en fonction du champ appliqué, mesurée à une fréquence de 120Hz à 43K, au dessus de la température de gel et à 32K dans l'état verre de spins.

Une divergence négative du paramètre  $\chi_2$  est observée à la température de gel. Un pic du paramètre  $\chi_1$  est observé en dessous de la température de gel. Comme dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ , le paramètre  $\chi_1$  est non nul au voisinage de la transition, signe d'un moment spontané brisant la symétrie dans le système (i.e. d'un ordre magnétique). La différence entre les deux composés se trouve dans les détails de la variation de  $\chi_1$ . Ici, au-dessus de  $T_g$  (défini rigoureusement par le pic de  $\chi_2$ ),  $\chi_1$  est nul. Dans un vrai état paramagnétique, la symétrie par inversion de  $H$  implique effectivement  $\chi_1 = 0$ . Ceci montre qu'il n'y a aucune nucléation

On rappelle que dans le  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ ,  $\chi_1$  commençait à pousser en même temps que  $\chi_2$ , montrant un couplage direct entre l'ordre et le désordre magnétique.

Ici, les deux phénomènes semblent plus "découplés", il faut d'abord que la transition verre de spins soit complète pour qu'apparaisse un ordre magnétique.

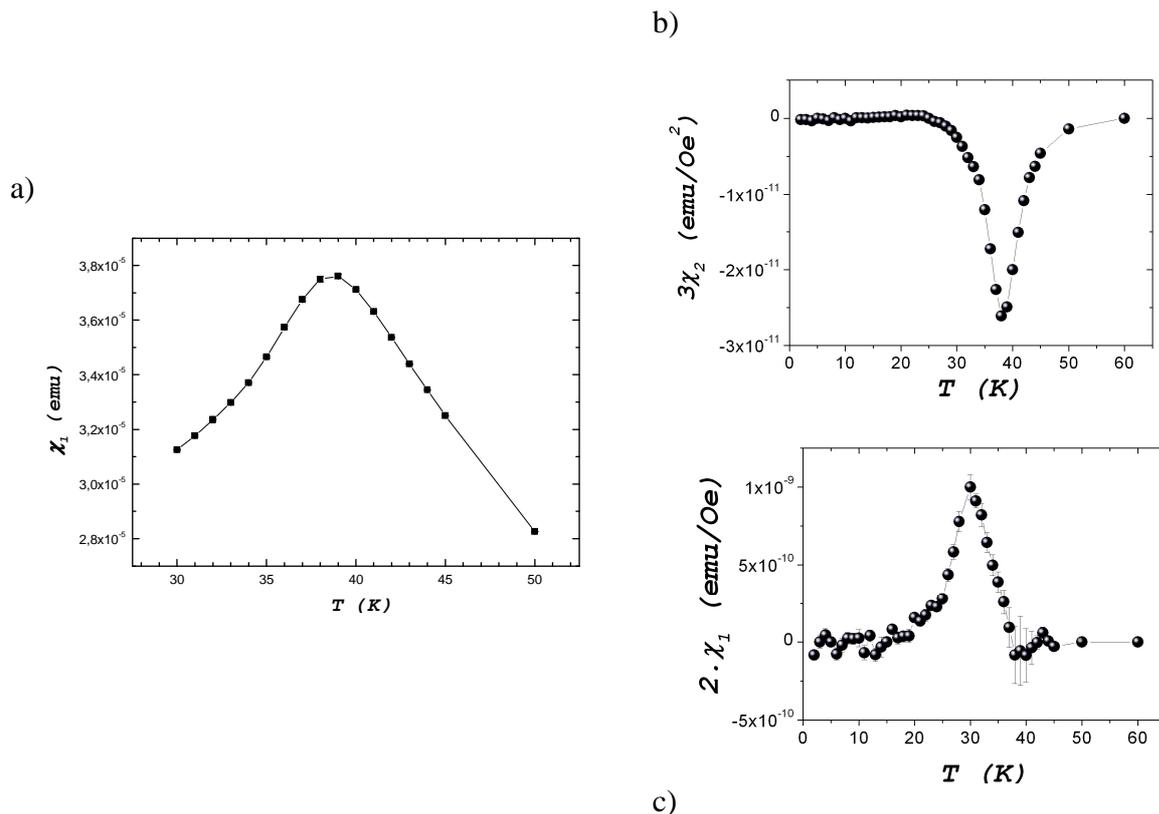


Figure 45: Coefficients a)  $\chi_0$ , b)  $\chi_1$  et c)  $\chi_2$  extraits des ajustement des courbes de susceptibilité en fonction du champ magnétique appliqué

#### 2.2.4 Propriétés du verre de spins

On observe à nouveau des effets de vieillissement et de mémoire, caractéristiques d'une dynamique vitreuse. Ceux-ci sont très voisins de ceux observés pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ .

##### *Modèle de frustration intrinsèque à l'ordre orbitalaire*

Ce composé présente des propriétés verre de spins ce qui implique la présence de frustrations magnétiques. Cependant l'absence d'OO de type localisation des charges dans ce composé ne permet pas d'invoquer le même mécanisme que celui proposé pour le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ .

Dans le chapitre 3 nous avons mis en évidence une mise en ordre complexe des orbitales. Cette mise en ordre est similaire à celle observée dans le composé  $\text{BiMnO}_3$ . Or la complexité de cet ordre orbitalaire ne permet pas de satisfaire tous les couplages magnétiques. Des couplages insatisfaits sont trouvés dans les trois dimensions de l'espace et peuvent expliquer l'état frustré de ce composé. Ce n'est donc pas une frustration due à une co-existence macroscopique de deux phases en compétition, mais due à une structure

« ordonnée » orbitale qui induit des interactions magnétiques qui ne peuvent pas toutes être satisfaites.

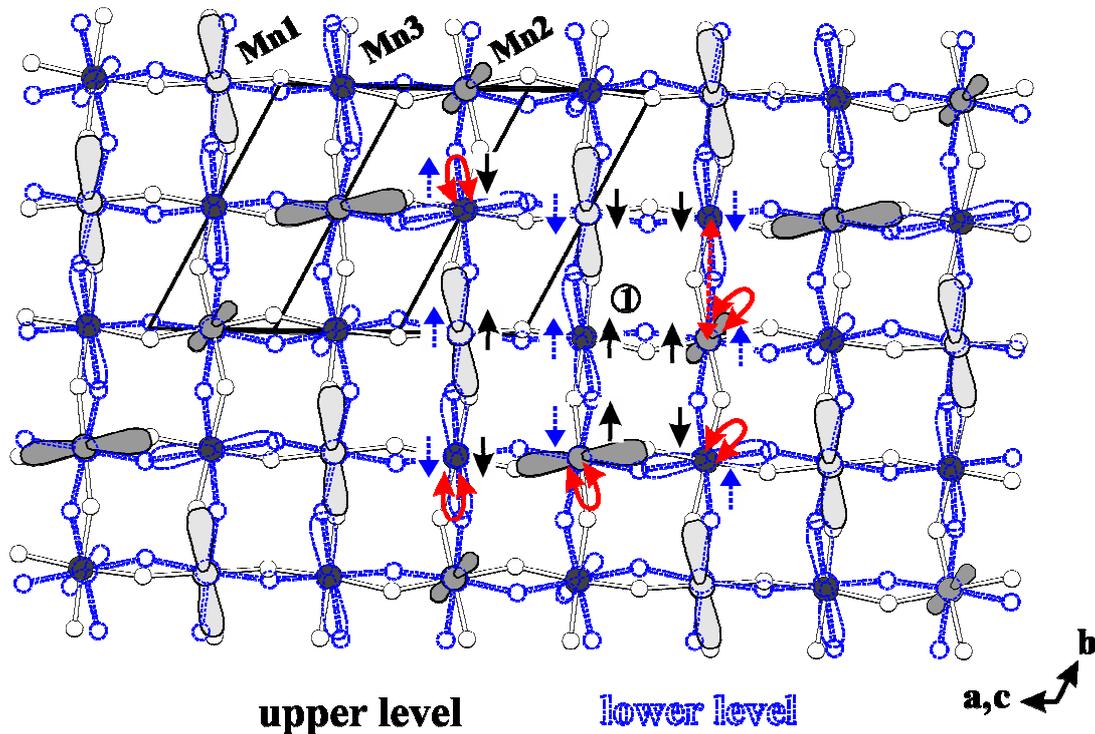


Figure 46: Schéma de l'ordre orbitale déduit de l'affinement structural (chapitre 3). Les flèches courbes représentent les frustrations magnétiques induites si on considère des couplages de type GKA.

L'origine de la frustration magnétique dans le composé  $\text{Bi}_{0.70}(\text{k})$  est donc de nature sensiblement différente de celle observée dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$ . Les petites différences observées dans les propriétés verre de spins de ces deux composés, tel que le caractère plus coopératif de cet état dans le composé  $\text{Bi}_{0.70}(\text{p})$  peuvent en la conséquence. En effet dans ce dernier composé, les frustrations d'origine géométriques conduisent à une grande métastabilité. Alors que dans le composé  $\text{Bi}_{0.67}(\text{p})$  le verre de spins est compris comme une croissance de domaines ferromagnétiques frustrée par des interactions antiferromagnétiques.

### 2.2.5 Deux états verre de spins d'origine différente

Dans ce chapitre nous avons étudié en détail le magnétisme des composés de formule  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  riches en bismuth. La structure magnétique de type CE décrite dans l'idée d'une mise en ordre des ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  généralement utilisée pour décrire l'antiferromagnétisme des manganites OO/CO n'est pas univoque. Nous avons pu montrer que l'utilisation du modèle magnétique de type CE reste raisonnable dans le cadre d'une mise en ordre d'entités Mn-O-Mn avec un couplage ferromagnétique entre les deux manganèses. L'évolution de la structure magnétique en fonction du taux de  $\text{Mn}^{3+}$  a donc été analysée dans le cadre de cette description. Lorsque la quantité de  $\text{Mn}^{3+}$  augmente, les moments des

manganèses ont dans cette description tendance à rechercher de plus en plus de couplages ferromagnétiques.

I.O. Troyanchuck avait supposé une continuité de comportement à basse température entre les composés  $x=0.67$  et  $x=0.70$  avec la co-existence d'un état verre de spins et d'un état magnétique ordonné à longue distance. Les mesures d'aimantation et de diffraction des neutrons ont démontré cette co-existence de phases dans le composé  $x=0.67$ . L'apparition de la phase verre de spins pour cette composition est alors comprise comme une dilution de domaines ferromagnétiques de la taille d'une maille dans une matrice antiferromagnétique. Ces domaines ferromagnétiques sont associés aux mailles dont les sites A sont occupés par des atomes de bismuth. En effet le composé  $\text{BiMnO}_3$  est connu pour son ferromagnétisme [5-8]. La répartition aléatoire des atomes de bismuth et de calcium dans le site A implique une répartition aléatoire des domaines FM dans la matrice AFM. Cette répartition aléatoire de composantes FM dans une matrice AFM peut expliquer l'apparition de la frustration magnétique et donc de l'état verre de spin.

L'analyse par diffraction des rayons X présentée pour le composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  dans le chapitre 3 a montré l'originalité du composé  $\text{Bi}_{0.7}(\text{k})$  qui ne présente pas de mise en ordre de type OO/CO mais un ordre orbitalaire complexe. Alors que l'absence d'une mise en ordre OO laissait supposer l'absence de compétition entre différentes interactions magnétiques, on observe également des propriétés verre de spins. Nous avons donc proposé un mécanisme original de frustration lié à cet ordre orbitalaire. Il sera intéressant de synthétiser ce composé sous forme d'échantillon polycristallins afin d'étudier par diffraction des neutrons sur poudre l'apparition de la phase magnétique ordonnée à longue distance. Cette étude pourra être complétée par des mesures de diffusion aux petits angles (DNPA) qui permettra de comparer le désordre qui gèle sous forme d'un verre de spins pour chacun des deux composés présentés ici.

## Références

- [1] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, et S. Akimoto, Magnetic properties and crystal distortions of BiMnO<sub>3</sub> and BiCrO<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1553 (1968).
- [2] F. Sugawara et S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1529, (1965).
- [3] T. Atou, H. Chiba, K. Ohayama, Y. Yamaguchi, et Y. Syono, Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
- [4] E. O. Wollan, et W. C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.*, **100**, 545, (1955).
- [5] H. Chiba, T. Atou, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **132**, 139 (1997).
- [6] H. Faqir, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Mansori, P. Satre, and A. Sebaoun, *J. Solid State Chem.* **142**, 113 (1999).
- [7] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, and C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).
- [8] E. Ohshima, Y. Saya, M. Nantoh, and M. Kawai, *Solid State Commun.* **116**, 73 (2000).
- [9] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, et C. N. R. Rao, Evidence for likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite, BiMnO<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* **122**, 49, (2002)
- [10] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, et A. N. Chobot, Magnetic Phase Diagram of the Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Manganites, *Physics of the Solid State*, **44** (12), 2266–2270, (2002). Traduit du russe: *Fizika Tverdogo Tela*, **44** (12), 2164–2168, (2002).
- [11] *Physique de l'état solide, Cours et Problèmes*, C. Kittel, (1996), 7<sup>ème</sup> édition, chapitres 14 et 15, éditions Dunod
- [12] E. O. Wollan, et W. C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.*, **100**, 545, (1955).
- [13] K.A. Krezhov, D. Kovacheva, E. Sváb and F. Bourée, Neutron powder diffraction study of a system of half-doped bismuth-based calcium manganites at room temperature, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3139-S3147, (2005).
- [14] E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* **A24**, 217 (1968).  
E. F. Bertaut, Spin Configurations in Ionic Structures: Theory and Practice, in *Magnetism*, vol 3, Ed. G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press, 1963.  
Y.A. Izyumov, V.E. Naish, *J Magn Magn Mat* **12**,239 (1979);  
Y.A. Izyumov, V.E. Naish and V.N. Syromiatnikov, *J Magn Magn Mat* **12**, 249 (1979)  
Y.A. Izyumov, V.E. Naish and S.B. Petrov, *J Magn Magn Mat* **13**, 267 (1979);  
Y.A. Izyumov, V.E. Naish and S.B. Petrov, *J Magn Magn Mat* **13**, 275 (1979);  
Y.A. Izyumov, *J Magn Magn Mat* **21**, 33 (1980).  
Y.A. Izyumov, V.E. Naish and R.P. Ozerov, *Neutron Diffraction of Magnetic Materials*, Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation, New York (1991)
- [15] O.V. Kovalev, " *Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations and corepresentations*", , (1965), 2ème éditions (1993), Gordon and Breach Science publishers, édité par H. T. Stokes et D. Hatch.
- [16] C.J. Bradley, AP Cracknell (1972) Oxford: Clarendon Press, " *The Mathematical Theory of Symmetry in solids*"
- [17] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal et P. Lacorre, Neutron diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskite RNiO<sub>3</sub> (R=Pr, Nd), *Phys. Rev. B*, **50** (2), 978-992.
- [18] K. Binder et A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801, (1986).
- [19] G. Aeppli, S. M. Shapiro, R. J. Birjéneau, et H.S. Chen, *Phy. Rev. B* **28**, 5160 (1983).
- [20] Diffusion des neutrons aux petits angles, Vol. 9, Journal de Physique IV (1999).
- [21] M. Sasaki, P.E. Jönsson, H. Takayama, et H. Mamiya, *Phys. Rev. B*, **29**, 4144, (1984).
- [22] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.P. Bouchaud, et L.F. Cugliandolo, in *Complex Behaviour of Glassy Systems*, Springer Lecture Notes in Physics, Vol. 492, edited by M. Rubi, (preprint cond-mat/9607224), pp. 184219.
- [23] J.A. Mydosh, *Spin glasses : an experimental introduction*, édité par Taylor & Francis, London, (1993)
- [24] T. Natterman, Y. Shapir et I. Vilfan, *Phys. Rev. B* **42**, 8577 (1990).
- [25] L. Lévy, *Phys. Rev. B* **38**, 4963, (1988).
- [26] S. Nair, et A. Banerjee, *Phys. Rev. B* **68**, 94408, (2003).
- [27] M. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **5**, 1151 (1977).
- [28] A.P. Ramirez, P. Coleman, P. Chandra, E. Brück, A.A. Menovsky, Z. Fisk, et E. Bücher, *Phys. Rev. Lett* **68**, 2680, (1992).

- 
- [29] P.-Z. Wong, S. von Molnar, T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, H. Yoshizawa, S.M. Shapiro, et A. Ito, Coexistence of Spin-Glass and Antiferromagnetic Orders in the Ising System  $\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{Cl}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* **55** (19, 2043-2046, (1985).
- [30] Morgownik, A. F. J. and J. A. Mydosh, *Solid State Commun.*, **47**, 321 (1983)
- [31] F. Ladieu, F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, et J. Hammann, *J. Phys. : Condens. Mater.* **16**, 735, (2004)
- [32] P.E. Jönsson, H. Yoshino, H. Mamiya et H. Takayama, *Phys. Rev. B*, **71**, 104404, (2005).
- [33] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao, Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic  $\text{BiMnO}_3$ , *Phys Rev. B* **66**, 064425 (2002).

# Conclusions.

Les mécanismes de « *mise en ordre des charges (CO) et des orbitales (OO)* » dans les oxydes de manganèse sont des phénomènes réellement fascinants du point de vue de la chimie et la physique du solide. Outre l'intérêt fondamental qu'on peut porter à ces phénomènes qui font encore l'objet de controverses, il est important de les comprendre pour espérer prévoir et éventuellement contrôler les propriétés de magnétorésistance générées quand ils sont déstabilisés. Les transitions magnétiques et électriques sont souvent interprétées comme résultant de l'influence combinée de ces effets de CO et OO.

La localisation des charges (CO) est associée à la mise en ordre des orbitales (OO) par une distorsion coopérative Jahn-Teller due aux cations  $\text{Mn}^{3+}$ , détectable dans des études structurales fines. Ces deux effets sont en général différenciés en comparant les distances moyennes Mn-O et les angles des liaisons par rapport à des valeurs standard observées dans des composés présentant des liaisons  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  et  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ .

La localisation des charges a été longtemps interprétée suivant le modèle classique de Goodenough selon lequel un octaèdre  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  alterne avec un octaèdre  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  avec des orbitales  $d_{22}$  pointant alternativement dans des directions perpendiculaires. Cependant, ce modèle a été invalidé pour le composé  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  par A. Daoud-Aladine *et al.* Selon ces auteurs, les électrons ne se localisent pas sur un manganèse sur deux de la structure mais se délocalisent sur deux sites manganèses adjacents. On parle de polaron de Zener, composé de deux manganèses partageant un électron via l'orbitale 2p de l'oxygène qui les sépare par un mécanisme de double échange. Un couplage ferromagnétique entre les deux manganèses permet cet échange. L'établissement de la surstructure, observée à la température de transition  $T_{\text{CO/OO}}$ , est interprétée comme résultant d'une mise en ordre de polarons Mn-O-Mn (ZPO).

Compte tenu de l'importance fondamentale de la localisation des charges pour la physique des oxydes de manganèse, il est nécessaire d'apporter de nouveaux résultats expérimentaux afin de tester la généralité de ce résultat. On peut éventuellement espérer affiner les modèles proposés si on dispose de données expérimentales de bonne qualité.

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce travail consacré aux manganites  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Cette étude a commencé par le  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  qui présente une transition résistive proche de 325K. Nous n'avons alors aucune donnée structurale précise, mais

l'impossibilité d'interpréter les observations faites en microscopie électronique haute résolution à l'aide du modèle classique de mise en ordre  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  nous a amené à étudier plus précisément la localisation des charges. Plus généralement, nous nous sommes intéressé au domaine de stabilité de l'OO.

Notre objectif a donc été d'effectuer une étude structurale et magnétique de la partie riche en bismuth,  $0.7 \geq x \geq 0.5$ , du système  $Bi_xCa_{1-x}MnO_3$ . Les résultats des techniques de diffraction des rayons X, des neutrons, des électrons et de microscopie électronique en transmission haute résolution ont été confrontés afin de produire une interprétation la plus juste possible expliquant les relations entre propriétés magnétique et structure. Pour mener à bien cette étude, nous avons synthétisé des échantillons poly-cristallins et des monocristaux, dont la composition et l'homogénéité ont été systématiquement contrôlées.

L'étude structurale de  $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  à 400K, c'est-à-dire à  $T > T_{OO}$  a permis de montrer que les octaèdres  $MnO_6$  sont très réguliers, avec un basculement proche de celui observé dans les composés isotypes  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  et  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ . Le doublet  $6s^2$  du bismuth est peu contraint dans ce composé. Ensuite, la structure basse température à localisation des charges a été étudiée en détail pour trois monocristaux de compositions  $Bi_{0.64}(k)$ ,  $Bi_{0.6}(k)$  et  $Bi_{0.55}(k)$ . Autour de 100K à 150K, les trois compositions  $Bi_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$ ,  $Bi_{0.60}Ca_{0.40}MnO_3$  et  $Bi_{0.64}Ca_{0.36}MnO_3$  présentent des structures très comparables, avec des polyèdres de coordination et des angles Mn-O-Mn similaires. Un modèle de localisation des charges « unique » a donc été présenté. La structure présente deux sites Mn appelés Mn(1) et Mn(2) dont les distances Mn-O moyennes sont quasiment égales ; une mise en ordre des charge du type alternance des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  est exclue dans ces oxydes. Le calcul des valences des atomes Mn à partir des distances Mn-O conduit à des charges très proches pour les deux sites Mn. Les octaèdres  $Mn(1)O_6$  présentent toutefois des distorsions selon une direction associée à celle des orbitales  $d_{z^2}$ , suggérant que les octaèdres  $Mn(1)O_6$  présentent une distorsion de type Jahn Teller de faible amplitude. Le modèle de structure à 150K (ou 100K) des composés  $Bi_{0.64}Ca_{0.36}MnO_3$ ,  $Bi_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  et  $Bi_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$  peut alors être décrit par l'alternance de doubles bandes d'octaèdres  $Mn(1)O_6$  et  $Mn(2)O_6$  :  $[Mn(1)O_6 / Mn(1)O_6]_{\infty}$  et  $[Mn(2)O_6 / Mn(2)O_6]_{\infty}$  alternées suivant la direction [010] ou, encore, par la répétition d'un double ruban de paires Mn(1)/Mn(2). Dans ce modèle, la localisation des charges se fait, non pas sur un site Mn, mais sur une entité Mn(1)OMn(2) et la mise en ordre de ces paires Mn(1)/Mn(2) se fait en arêtes de poisson. La distribution des différents sites oxygène a mis en évidence le rôle des oxygènes O(6) et O(7)

qui connectent ces paires Mn(1)-O-Mn(2) entre elles. Ces deux particularités structurales engendrent des variations de contraste observables en microscopie électronique haute résolution, même pour ces faibles variations entre les oxygènes O(6) et O(7). Les calculs d'images réalisés à partir des positions atomiques affinées suivant ce modèle ont permis de simuler les contrastes observés.

L'étude des composés plus riches en bismuth a ensuite été présentée. Le composé  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  est apparu comme un composé charnière pour lequel la localisation des charges est majoritairement déstabilisée. Les paramètres structuraux extraits de l'affinement des données de diffraction des neutrons sont, en fait, caractéristiques d'une perovskite orthorhombique sans localisation des charges

La structure haute température du composé le plus riche en bismuth,  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  a ensuite été étudiée. Par des mesures de module élastique, une anomalie structurale autour de 240K avait été identifiée. Par soucis de continuité elle avait été assimilée à une transition de type « CO/OO ». Cependant, l'étude en diffraction des électrons à basse température et l'affinement des données de diffraction des rayons X sur monocristal enregistrées à 100K ont permis de mettre en évidence une surstructure de type  $[111]_p$  qui n'avait jamais été observée dans le diagramme Bi-Ca-Mn-O. Cette surstructure est très proche de celle observée dans le composé pur  $\text{BiMnO}_3$  malgré un fort taux de substitution. L'affinement de la structure basse température par diffraction des rayons X sur monocristal a mis en évidence un ordre orbitalaire complexe.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les structures magnétiques de ces manganites riches en Bi.

La transition OO se caractérise, sur les courbes d'aimantation, par une augmentation du moment effectif. Les valeurs calculées à partir de la modélisation par une loi de Curie du domaine « paramagnétique OO » conduit à des valeurs très éloignées du moment effectif attendu en considérant le moment porté par un atome de manganèse. Si nous considérons le moment porté par une entité Mn-O-Mn (polaron), le nombre de porteurs est alors divisé par deux et les valeurs mesurées sont plus proches des valeurs attendues. Cette tendance est observée pour tout le domaine de composition  $0,5 \leq x \leq 0,64$ . Ces résultats sont en accord avec l'étude structurale, qui conduit à un modèle de localisation des électrons autour de l'entité Mn-O-Mn.

Il s'est ensuite posé la question importante de la résolution de la structure magnétique. A priori, un modèle colinéaire CE/pseudo CE et un modèle non colinéaire peuvent être

proposés. La confrontation de ces deux modèles avec les modèles structuraux CO ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) ou ZPO ne permet pas de les discriminer. Les données de diffraction neutronique sur poudre ont montré que ces différents modèles permettent d'affiner les diagrammes. Le modèle de type CE/pseudo CE, plus évident à manipuler, a donc été utilisé ici pour décrire l'évolution des mécanismes d'interaction magnétique en fonction de  $x$ .

L'impossibilité de trancher entre les approches colinéaires et non colinéaires vient du manque de contraintes imposées par la symétrie. L'apport de la résolution structurale s'avère ici indispensable.

Pour le composé  $Bi_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , l'aimantation en fonction de la température ne présente plus de façon visible la transition OO/CO, ni la transition de Néel. La diffraction des neutrons et la diffraction des électrons ont cependant mis en évidence qu'environ 10% du matériau présentent encore la mise en ordre AFM et OO. Ce composé apparaît comme un point réellement charnière dans le diagramme : c'est le point où l'OO/CO est presque complètement déstabilisé. L'état verre de spins de ce composé avait été signalé précédemment. L'étude complète de l'état magnétique basse température de ce composé a confirmé la coexistence d'une phase verre de spins avec un ordre antiferromagnétique, phénomène rarement observé. Un modèle pour expliquer la frustration à l'origine de l'état verre de spin a été proposé. L'origine de l'état verre de spins dans  $Bi_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  est interprétée comme une frustration liée à un mécanisme de dilution de domaines FM de la taille d'une maille, associés aux mailles dont le site A est principalement occupé par du bismuth, dans une matrice AFM qui conserve la même structure magnétique que le composé  $Bi_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ .

Pour le composé le plus riche en bismuth étudié ici,  $Bi_{0.71}Ca_{0.24}MnO_3$ , l'étude structurale a montré que la mise en ordre observée à 220K ne correspond pas à une mise en ordre OO/CO. En aimantation on observe également un comportement sensiblement différent. En particulier, cette courbe ne présente pas le changement de pente important attribué habituellement à cet état OO/CO, mais une légère inflexion attribuée à la mise en ordre complexe déterminée par les études structurales. L'étude de l'état magnétique basse température a confirmé la coexistence de l'état verre de spin et d'un ordre magnétique à longue distance. Toutefois l'origine de cet état verre de spin est apparue comme différente de celle de l'état verre de spin du composé  $Bi_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , dans la mesure où elle ne peut plus être attribuée à la déstabilisation de l'OO/CO. Un modèle de frustration magnétique basé sur l'ordre orbitalaire affiné a été proposé.

Ces deux composés,  $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$ , semblaient similaires, en particulier ils présentent des comportements type verre de spin très voisins. Ceci pourrait laisser sous entendre des structures magnétiques/nucléaires très proches compte tenu de la proximité de composition. Mais l'étude structurale et magnétique a montré qu'en réalité ils étaient différents. En particulier nous avons montré une vraie rupture dans les interactions dominantes régnant sur les ordres orbitaux et magnétiques entre ces deux compositions. L'état verre de spins nécessite l'existence d'une frustration magnétique qui peut provenir de mécanismes très différents. Ce résultat montre bien la nécessité de coupler les techniques de caractérisation.

Pour compléter ce travail, il serait intéressant d'ouvrir plusieurs voies : structurales, magnétiques et exploratoires :

- Les affinements de la structure magnétique des composés  $\text{Bi}_{0.5}(\text{p})$  et  $\text{Bi}_{0.6}(\text{p})$  sont en cours en utilisant le groupe de symétrie plus élevée  $P2_1nm$  et les coefficients de Fourier lui correspondant. Il sera intéressant de décrire l'évolution des couplages en fonction du taux de  $\text{Mn}^{3+}$  pour les différentes structures magnétiques qui modélisent les diagrammes de diffraction magnétique.

- Ensuite, pour lever l'ambiguïté sur la véritable structure magnétique de ces composés et ainsi mieux comprendre les propriétés macroscopiques découlant des intégrales d'échange, une étude par diffraction des neutrons polarisés serait nécessaire.

- Le composé  $\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.24}\text{MnO}_3$  présente plusieurs aspects particulièrement intéressants. Au vu de nos premières mesures macroscopiques, le magnétisme semble complexe avec une co-existence ordre désordre. Une étude par diffraction neutronique semble indispensable pour mieux comprendre ces propriétés : les propriétés verre de spin pourront être confirmées et mieux comprises par des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). Pour étudier l'ordre magnétique par diffraction des neutrons, la synthèse d'un échantillon polycristallin homogène sera indispensable. Le composé  $\text{BiMnO}_3$  est présenté dans la littérature comme un matériau multiferroïque. La ferroélectricité est associée à une surstructure qui présente de forte similitude avec celle observée dans notre composé. Assez naturellement nous nous intéresserons à l'étude de ces propriétés magnétoélectrique.

- Il a été montré que la déstabilisation de l'ordre CO/OO par dopage du manganèse était un moyen très efficace de générer des nouvelles propriétés et également de comprendre les différents mécanismes en faisant varier la valence du manganèse par l'action de cations de structures électroniques différentes. Dans cet esprit, nous avons commencé l'étude des

systèmes  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ , avec  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Ti}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Nb}$ . Dans les premiers résultats, nous avons montré que l'évolution des structures magnétiques suit parfaitement le taux de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Cette étude nécessite de confronter les données des différentes techniques, comme nous l'avons fait dans ce travail ; l'écriture des résultats est en cours. Il sera intéressant de continuer ces dopages sur les composés plus riches en Bi.

## Annexe A

### Calcul des matrices de domaines maclés dans les manganites :

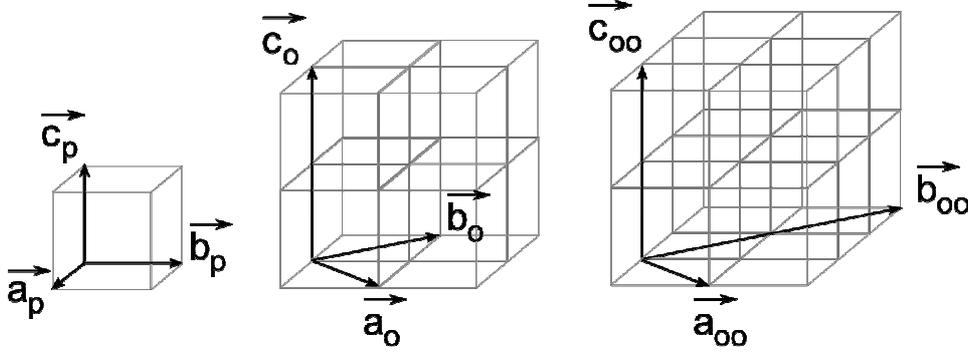


Figure 1: relation entre la maille perovskite cubique, la maille orthorhombique et la maille de la structure CO/OO.

Nous présentons ici le calcul des matrices de domaines de macles induit par la symétrie pseudocubique des manganites.

Matrices de macles dans le repère de la maille perovskite cubique  $a_p \times a_p \times a_p$  :

Domaine de référence, identité :  $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

perte de l'axe 3 :

rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  :

$$\begin{aligned} a_p &\rightarrow b_p \\ b_p &\rightarrow c_p \text{ domaine à } \frac{2\pi}{3} \\ c_p &\rightarrow a_p \end{aligned}$$

$$T_{\frac{2\pi}{3}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ (matrice ligne)} ; t \left( T_{\frac{2\pi}{3}} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ (matrice colonne)}$$

rotation de  $\frac{4\pi}{3}$

$$\begin{aligned} a_p &\rightarrow c_p \\ b_p &\rightarrow a_p \text{ domaine à } \frac{4\pi}{3} \\ c_p &\rightarrow b_p \end{aligned}$$

$$T_{\frac{4\pi}{3}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ (matrice ligne)} ; t \left( T_{\frac{4\pi}{3}} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ (matrice colonne)}$$

Perte de l'axe 4 :

$$\text{Rotation de } \frac{2\pi}{4} \quad \begin{array}{l} a_p \rightarrow -b_p \\ b_p \rightarrow a_p \text{ domaine à } 90^\circ \\ c_p \rightarrow c_p \end{array}$$

$$T_{\frac{2\pi}{4}} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (\text{matrice ligne}) ; t\left(T_{\frac{2\pi}{4}}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (\text{matrice colonne})$$

Association des deux pertes de symétrie :

$$T_{\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} (\text{ligne}) ; t\left(T_{\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}}\right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} (\text{colonne})$$

$$T_{\frac{4\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} (\text{ligne}) ; t\left(T_{\frac{4\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} (\text{colonne})$$

La perte de symétrie associée au passage de la symétrie cubique vers la symétrie orthorhombique implique l'existence possible de 6 domaines de macles. Pour obtenir les matrices de macles dans le repère de la maille orthorhombique de type GdFeO<sub>3</sub> les matrices de macles sont transformées par la matrice de changement de base suivante :

$$\begin{array}{l} a_o \rightarrow a_p + b_p \\ b_o \rightarrow -a_p + b_p \\ c_o \rightarrow 2c_p \end{array} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} a_p \rightarrow \frac{(a_o + b_o)}{2} \\ b_p \rightarrow \frac{(-a_o + b_o)}{2} \\ c_p \rightarrow \frac{c_o}{2} \end{array} \quad B^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} (\text{ligne})$$

$$B = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad B^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} (\text{colonne})$$

Les six matrices de macle exprimées dans le repère de la maille orthorhombique de type GdFeO<sub>3</sub> sont les suivantes :

- Le domaine de référence est décrit dans le repère de la maille orthorhombique par la

$$\text{matrice } M1 = B^{-1}IB = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (\text{ligne}) \quad t(M1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (\text{colone})$$

- Le domaine 2 correspond à la rotation de  $\frac{4\pi}{2}$  autour de l'axe 4 de la perovskite

$$\text{cubique est décrit par la matrice } M2 = B^{-1}T_{\frac{2\pi}{4}}B = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad t(M2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Le domaine 3, à la rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  autour de l'axe 3 de la perovskite cubique :

$$M3 = B^{-1}T_{\frac{2\pi}{3}}B = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & -1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad t(M3) = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Le domaine 4, à la rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  autour de l'axe 3 et de  $\frac{2\pi}{4}$  autour de l'axe 4 de la perovskite cubique :

$$M4 = B^{-1}T_{\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}}B = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & 1 \\ -1/2 & -1/2 & -1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad t(M4) = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1/2 & -1/2 & -1/2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Le domaine 5, à la rotation de  $\frac{4\pi}{3}$  autour de l'axe 3 de la perovskite cubique :

$$M5 = B^{-1}T_{\frac{4\pi}{3}}B = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ -1/2 & -1/2 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad t(M5) = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Le domaine 6, à la rotation de  $\frac{4\pi}{3}$  autour de l'axe 3 et de  $\frac{2\pi}{4}$  autour de l'axe 4 de la perovskite cubique :

$$M6 = B^{-1}T_{\frac{4\pi}{3} + \frac{2\pi}{4}}B = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1 \\ -1/2 & 1/2 & 1 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad t(M6) = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les matrices sont données dans le cas où les calculs matriciels sont effectués avec des matrices lignes (comme lors des affinements de structure par la suite de programme FullProf\_Suite à partir de données obtenues par diffraction sur monocristal) et avec des matrices colonnes (comme lors des affinements par la suite de programmes Jana2000 à partir de données obtenues par diffraction sur monocristal). Une simple transposé permet de passer d'une notation à l'autre.



---

## Etudes structurales et magnétiques de manganites

### $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ présentant des mises en ordre complexes.

---

L'étude structurale et magnétique de la partie riche en bismuth,  $0,7 \geq x \geq 0,5$ , du système  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  est présentée dans ce manuscrit. Les résultats des techniques de diffraction des rayons X, des neutrons, des électrons, de microscopie électronique en transmission haute résolution et de mesures des propriétés macroscopique ont été confrontés afin de produire une interprétation la plus juste possible expliquant les relations entre propriétés magnétique et structure. Des échantillons poly-cristallins et des monocristaux ont été synthétisé à cette fin. Le composé  $x = 0,5$  semble à part. Un modèle de localisation des charges « unique » est présenté pour  $x = 0,55, 0,6$  et  $0,64$ . La localisation des charges se fait, non pas sur un site Mn, mais sur une entité MnOMn (polaron de Zener). Plusieurs modèles de structures magnétiques, dont le modèle de type CE, permettent de modéliser les diffractogrammes BT de ces composés. Quand  $x$  augmente les couplages ferromagnétiques tendent à augmenter. Le composé  $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  apparaît comme un composé charnière pour lequel la localisation des charges est déstabilisée. L'étude de son état magnétique BT a confirmé la coexistence d'un état verre de spin et d'un ordre magnétique à longue distance. L'origine de l'état verre de spins dans  $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  est interprétée comme une dilution de domaines FM dans une matrice AFM induite par l'occupation aléatoire du site A par le Bi et le Ca. Bien que le composé  $\text{Bi}_{0,71}\text{Ca}_{0,24}\text{MnO}_3$  présente le même état BT, une surstructure nucléaire différente de type  $[111]_p$  (proche de celle du multiferroïque  $\text{BiMnO}_3$ ) a été affinée. Un modèle de frustration magnétique a été proposé en se basant sur l'ordre orbitaire affiné dans ce composé.

---

### Charge ordering phenomena and magnetism in $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ manganites.

---

The structural and magnetic study was carried out on a Bi-rich part of the  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  system,  $0,7 \geq x \geq 0,5$ , working on ceramics and single crystals. We combine the results of different diffraction techniques – X Rays, electrons and neutrons- leaning on the transmission electron microscopy observations and correlating our results with the magnetic property. The compound  $x = 0,5$  differs others composed by the evolution of its modulation vector as a function of the temperature. A "unique" model of the charge localization is presented for  $x = 0,55, 0,6$  and  $0,64$ . The charge localization is done, not on a Mn site, but on a Mn-O-Mn entity. The evolution of the magnetic structure with Bi/Ca ratio study was performed on powder diffraction data. The data can be refined with different physicals models, in particular the classical CE-type model is one of the solutions for  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  manganites with  $x=0,5$ . The moments tend to establish a ferromagnetic coupling with increasing  $x$ . The composite  $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  appears as a key point for which the majority of the charge localization is destabilized. The study of the BT magnetic state of this compound confirmed the coexistence of a spin glass state and of a long range magnetic order. The origin of the spin glass state in  $\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  is interpreted as a dilution of FM domains in an AFM matrix induced by the random occupation by Bi/Ca of the A site. A similar magnetic state is shown for the  $\text{Bi}_{0,71}\text{Ca}_{0,24}\text{MnO}_3$  compounds when it present a type surstructure  $[111]_p$  (close to the multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  surstructure). A frustration model was proposed while basing itself on the refined orbital ordering.

---

**Indexation Rameau:** Manganite, Pérovskite, Structure cristalline (solides), Structure magnétique, Neutrons\*\*diffraction, Rayons X\*\*diffraction, Microscopie électronique en transmission, Verres de spin.

---

## Chimie des Matériaux

---

Université de CAEN-BASSE NORMANDIE, U.F.R. Sciences, 6, bd. Maréchal Juin, 14050 Caen cedex.

Laboratoire CRISMAT, UMR6508, ENSICAEN, 6, bd. Maréchal Juin, 14050 Caen cedex.

Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex.

---