



Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

Discipline : Chimie des Matériaux

Filière : Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue publiquement par

Bastien LECLERCQ

le 20 décembre 2019

Unités ferromagnétiques « basse D », frustration et transitions méta-magnétiques pour la mise en place de couplages magnétoélectriques

Dirigée par :

M. Olivier MENTRÉ, *Directeur de Recherche*, CNRS, UCCS, Lille.

& co-dirigée par :

M^{me} Houria KABBOUR, *Chargée de Recherche*, CNRS, UCCS, Lille.

Membres du Jury :

Rapporteurs :

M^{me} Françoise DAMAY, *Directrice de Recherche*, CNRS, CEA Saclay, Gif sur Yvette.

M. Etienne JANOD - **Président du Jury** - *Directeur de Recherche*, CNRS, IMN, Nantes.

Examineurs :

M^{me} Claire COLIN, *Maitre de Conférence*, CNRS, Institut Néel, Grenoble.

M. Alain PAUTRAT, *Chargé de Recherche*, CNRS, CrisMat, Caen.

Invité :

M. Angel AREVALO-LOPEZ, *Chargé de Recherche*, CNRS, UCCS, Lille.

Remerciements

Pour commencer, je souhaite remercier le CNRS pour le financement de l'ANR LOVE-ME (ANR-16-CE08-0023) qui a permis l'existence et le déroulement des travaux de cette thèse.

J'adresse ensuite mes sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse, pour avoir accepté de juger ce travail, M^{me} Claire Colin (Maitre de conférence, CNRS, Institut Néel, Grenoble) et M^r Alain Pautrat (Chargé de recherche, CNRS, CrisMat, Caen) pour leurs contributions en tant qu'examineurs, ainsi que M^{me} Françoise DAMAY (Directrice de recherche, CNRS, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette) et M^r Etienne Janod (Directeur de recherche, CNRS, IMN, Nantes) en qualité de rapporteurs, en espérant que l'évaluation de mes travaux leur ait été agréable. Merci de la bonne volonté investie par tous pour que cette fin de thèse se passe dans les meilleures conditions possibles, malgré les difficultés de transports liées aux grèves (et merci Blablacar).

Je tiens à remercier chaleureusement M^r Olivier Mentré (Directeur de recherche, CNRS) pour m'avoir proposé cette opportunité de thèse lors de mon stage de M2 dans les laboratoires de l'UCCS (malgré mes «fashion faux-pas» et mes goûts musicaux discutables). Je le remercie notamment pour sa formation vaste et complète en chimie du solide, sa patience lors des passages difficiles, sa confiance et son accompagnement lors de ces 3 années de thèse sous sa supervision, des plus intenses mais évidemment inoubliables.

Je remercie ma co-directrice M^{me} Houria Kabbour (Chargée de recherche, CNRS) pour sa pédagogie et la formation aux calculs DFT, ainsi qu'aux synthèses à anions mixtes et sous atmosphères contrôlées. Je la remercie d'avoir apporté une part (bienvenue) plus modérée et réfléchie aux réunions et discussions d'avancement, et d'avoir apporté sa patience et son calme en compensation de l'atmosphère générale.

Je remercie M^r Angel M. Arevalo-Lopez (Chargé de recherche, CNRS), pour sa bonne volonté, sa disponibilité et sa pédagogie de formation à l'utilisation avancée de Fullprof et la diffraction de neutrons (et l'obligation de bosser mon anglais au quotidien).

Je remercie M^{me} Sylvie Daviero-Minaud pour la partie synthèse, mais également pour le soutien « personnel » et humain depuis le master et dans les laboratoires de l'UCCS, sans son investissement je n'en serais sûrement pas à ce point là en 2019.

J'exprime ma gratitude aux nombreux acteurs et collègues ayant contribué à mes travaux au sein de l'axe chimie du solide de l'UCCS, pour leur accueil et leur bonne volonté à résoudre les difficultés du quotidien rencontrées, nécessaire à la bonne réussite de cette thèse. Je citerais notamment Nora Djelal pour les analyses thermiques et MEB, Laurence Burylo pour la diffraction de rayons X sur poudre, Claire Minaud pour les caractérisations magnétiques, Maxence Vandewalle, Jean-Luc Paugam et Myriam Wastiaux pour la partie « synthèses et précurseurs », Edouard Capoen pour l'aide sur les fours, Frédéric Capet pour la diffraction de rayons X monocristal, ainsi que Eric Tréhoux, Virginie Buchet et David Porier pour le soutien « administratif ».

Mes remerciements s'adressent également aux nombreux collaborateurs en dehors de Lille, pour leurs expertises dans des domaines divers et variés, permettant d'aboutir autant qu'il fut possible les études et caractérisations associées à mes travaux. Sur cet aspect je citerai notamment Claire Colin (Insitut Néel, Grenoble) pour les études en diffraction (Neutrons, X-ray, sous pression), pour son accueil et la formation aux neutrons lors de mon passage à Grenoble, ainsi que les mesures diélectriques/pyroélectriques, Alain Pautrat (CristMat, Caen, France) pour les caractérisations physiques avancées, les mesures diélectriques et son accueil et sa formation lors de mes passages à Caen. Je remercie également Antoine Maignan (CrisMat, Caen, France) pour les caractérisations physiques sur les Hexaferrites, Sylvain Petit (CEA

Saclay, Gif-sur-Yvette, France) pour les neutrons inélastiques sur les Honeycomb, Natasa Stojic (Trieste, Italie) pour les calculs DFT sur les Hexaferrites, Françoise Damay (CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France) et Florence Porcher (CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France) pour les opportunités de mesures neutron.

Je remercie (félicite ?) également les stagiaires que j'ai eu l'occasion de superviser pendant ma thèse, Guillaume Despres, Aleksandra Cieplak, Racha Bayzou et Hourya Rachdi, qui ont permis par leurs participations de multiplier les résultats et d'étendre les études, contribuant grandement à la réussite de cette thèse. En espérant qu'ils gardent un bon souvenir de leurs passages à l'UCCS et n'aient pas pris peur de la recherche en laboratoire.

Je remercie chaleureusement tous les collègues diplômés (et futurs diplômés) avec qui j'ai eu l'occasion de partager mon quotidien lors de ces nombreuses années au sein de l'UCCS, autant au niveau personnel que scientifique : Maxime, Martin, Raynald, Paul-Henri, Maeva, Florian J., Florian V., Artem, Batoul, Eleonora, Clément, Anastasiia, Sarah, Margot, Nicolas, Hervé, Matthieu, Victor, Aurélien, ...

J'accorde une mention spéciale à Martin, grand collègue MISSP, pour les discussions scientifiques enrichissantes de pause-café, ses conseils et son soutien pendant la rédaction de ce manuscrit, et l'accueil de dernière minute dans les moments difficiles (et merci Daphnée).

J'accorde une mention spéciale à Maxime (malgré ton stress constant et tes nombreuses lamentations), grand collègue cristallographe, pour ta patience depuis la première année de master et les divers projets d'études, et les (nombreux) cours avancés sur powerpoint, je reviens de loin !

J'accorde une dernière mention spéciale à Raynald pour sa présence lors des soirées tardives au labo, les goûters aux faluches de l'après, tes playlists metal dans le bureau et ton humour qui permet d'apaiser l'ambiance générale.

Je remercie avec émotion les membres de ma famille pour le soutien et leur présence jusqu'à ma soutenance, et notamment ma mamie, ma sœur et mes parents, sans qui tout cela n'aurait pas été possible, pour leurs conseils, leurs encouragements, leurs soutiens moraux, humains et financiers infaillibles au cours de ces (nombreuses) années d'études, cette réussite peut leur être attribuée.

Je remercie mes amis, notamment Alex et Quentin pour les soirées, les concerts, la musique, les jeux-vidéos ... toutes ces occasions qui permettent de s'évader un peu du labo.

Je remercie (félicite ?) Nadège, pour avoir subi mes humeurs, pour son soutien quotidien sur cette dernière année de thèse et sa patience dans ces mois où j'ai dû être insupportable au possible, le pire des prochaines années à venir est maintenant passé. J'en profite également pour remercier mes beaux-parents pour leurs encouragements sur cette période.

Un clin d'œil aux tatoueurs, pierceurs et coiffeurs coloristes "cofinancés" par le CNRS pendant mes années à Lille, et désormais tous voués à la faillite.

Et pour finir une dernière dédicace aux nombreux *a priori* à mon encontre pendant mes études, malheureusement toujours trop présents en France, et aujourd'hui le principal moteur de ma motivation, en espérant que ces travaux puissent participer à l'évolution de ces mentalités.

Je vous souhaite une agréable lecture de ce manuscrit,

Table des matières

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Notions et concepts des multiferroïques.....	7
1. Les propriétés magnétiques des matériaux.....	7
2. Les propriétés diélectriques des matériaux.....	9
3. Les propriétés multiferroïques et couplages magnétoélectriques	10
4. Topologies de basse dimensionnalité.....	17
CHAPITRE II. Etude de systèmes métamagnétiques et opportunités multiferroïques.....	23
1. $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: un composé à chaînes magnétiques individuelles.	23
1. Contexte de notre étude.....	23
a. Intérêt:	23
b. Cristallochimie :	23
c. Mesures magnétiques :	24
2. Notre étude.....	26
a. Etude en théorie des groupes préliminaire :	26
b. Synthèse et mise en forme :	27
c. Mesure de chaleur spécifique :	27
d. Mesures de constante diélectrique :	28
e. Mesures de courant pyroélectrique :	29
2. Spin flip $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vs spin flop $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
1. Contexte de notre étude.....	30
2. Notre étude.....	31
Introduction	32
Experimental section.....	33
Results and discussion	35
a. Structural analysis and spectroscopic characterization.....	35
b. Thermal stability :	38
c. Magnetic Properties	40
d. Magnetic structures.....	44
e. Heat Capacity Measurements :	47
Conclusions.....	48

3.Modulation dans la famille des $BaMX_2O_7$ ($M=Co, Fe$) ($X=P, As$)	52
1.Contexte de notre étude.	52
2.Résumé.....	53
3. Mes travaux.	54
Introduction.....	55
Methods.....	56
Results and discussion.....	58
a. $BaFeP_2O_7$: Structural modulation and analogy with the Co^{2+} phases:	58
b. Mixed Fe/Co compounds and physicochemical characterizations:	63
c. Magnetic Properties against cationic specificities :	65
d. Correlated Modulation-Magnetization in $BaCoX_2O_7$:.....	68
e. Magnetic phase diagram:	70
f. Multiferroicity :	74
4. Evolution de la modulation sous pression.	76
Conclusions et Perspectives	78

CHAPITRE III. Etude des systèmes $BaM_2(XO_4)_2$, magnétisme, couplage magnétoélectriques et diagramme de phases. 86

1. $BaM_2X_2O_8$, structure en couche 2D honeycomb et frustrations.	86
1. Contexte.....	86
2. Mes travaux	87
Nouvelles données concernant $BaFe_2(PO_4)_2$:	88
a. Synthèse par voie solide :	88
b. Ancrage des parois de domaine à 15 K :	88
c. Données en diffusion inélastique des neutrons :	89
d. Mesures diélectriques :	90
Etude la solution solide.....	93
a. Synthèse des solutions solides :	93
b. Caractérisations magnétiques :	93
c. Diffractions de neutrons :	96
d. Diffusion inélastique de neutrons :	102
e. Propriétés ME :	102
Conclusions et perspectives	106

2. Polymorphisme dans les $BaM_2X_2O_8$	107
1. Résumé	107
2. Mes travaux.....	108
Introduction	109
Methods	110
Results.....	111
a. Crystal Structures of α -variants:	111
b. Structural modulations of the α -phases :	115
c. Phase transitions :	116
d. Phase stability: DFT calculation:.....	118
e. Magnetic characterisations	122
Conclusion	123
3. Structures magnétique et Mesures diélectriques.....	129
a. Structures magnétiques par diffractions de Neutrons :	129
b. Caractérisations des couplages ME :	133
c. Mesures de cycles P(E) :	136
d. Synthèses préliminaires et nouveaux isomorphes :	136
Conclusion	138
CHAPITRE IV. Les hexaferrites de type-M $AFe_{12}O_{19}$	140
1. Synthèses des Hexaferrites de type-M.....	142
a. Etude bibliographique de synthèse :	142
b. Protocole initial :	142
c. Tentatives d'optimisations :	143
d. Protocole final :	143
e. Densification :	144
2. Propriétés MF I dans les hexaferrites de type-M $PbFe_{12}O_{19}$	146
a. Cristallographie :	146
b. Off-centering dans les sites Fe^{3+} :	149
c. Non centro-symétrie générée par Pb^{2+} :	150
d. Relaxation Structurale en DFT ... vers une structure polaire ? :	152
e. Estimation des polarisations attendues :	153
f. Diffraction après polarisation :	155
g. Mesures de cycle P(E) :	156
h. Conclusion préliminaire sur $PbFe_{12}O_{19}$:	158

3. Stratégie MF II dans les hexaferrites de type-M $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	158
a. Introduction bibliographique :.....	158
b. Affinement structural :.....	159
c. Spectroscopies :.....	161
d. Distribution Fe/Al :.....	163
e. Caractérisations magnétiques :.....	163
f. Diffraction de neutrons :.....	167
g. Caractérisations magnétoélectriques :.....	171
Conclusion générale :.....	174
CHAPITRE V. Synthèses exploratoires.....	177
1 . Johntomaite synthétique : $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$	177
a. Synthèse :.....	177
b. Structure :.....	178
c. Caractérisations magnétiques :.....	181
d. Estimation des constantes d'échanges par DFT :.....	181
e. Etudes préliminaires en température :.....	182
f. Conclusions :.....	185
2. $\text{Fe}_3\text{As}_3\text{O}_8\text{Cl}$	187
a. Synthèse :.....	187
b. Structure :.....	187
c. Caractérisations magnétiques :.....	190
d. Conclusions :.....	190
3. $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{As}_2\text{O}_5)_2$	192
a. Synthèse :.....	192
b. Structure :.....	192
c. Chemins d'échange magnétique :.....	194
d. Conclusion :.....	195
4. $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Co}_1(\text{AsO}_4)_3(\text{PO}_4).2\text{H}_2\text{O}$	197
a. Synthèse :.....	197
b. Structure :.....	197
c. Conclusions :.....	200
Conclusion Générale et Perspectives.....	202
Références.....	204

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse se place dans le projet de recherche collaborative financé par l'ANR (projet LOVE-ME, ANR-16-CE08-0023) qui a débuté en Novembre 2016 en impliquant des chercheurs des laboratoires de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS Lille), de Cristallographie et Sciences des matériaux (CRISMAT Caen) et de l'Institut NEEL (Grenoble). Cette collaboration est dédiée à la proposition/élaboration et l'étude de composés inorganiques de basse dimensionnalité possédant des unités ferromagnétiques et présentant éventuellement des propriétés multiferroïques (plus précisément des couplages magnéto-électriques). Les définitions, principes et termes associés à ce travail seront explicités dans le premier chapitre. Nous vous invitons à vous y reporter si des notions sont nécessaires à la bonne compréhension de cette introduction générale.

Les matériaux présentant des propriétés fonctionnelles ont toujours été d'un intérêt sociétal majeur, stimulant la recherche scientifique et technologique au quotidien. L'utilité des propriétés magnétiques pour l'enregistrement des données a été démontrée pour la première fois en 1898 par Valdemar Poulsen lorsqu'il breveta le télégraphe, premier enregistreur magnétique au monde. Le principe du ferromagnétisme s'est ensuite développé comme on sait, dans des appareils magnétiques de stockage de données ou les têtes de lectures/écriture magnétiques de la plupart de nos dispositifs électroniques. On en retrouve notamment dans les bandes magnétiques de cassettes depuis 1928 ou plus récemment les disques durs d'ordinateurs, où l'information y est stockée en tant que « bit » magnétique. Du côté de la polarisation électrique, les composés ferroélectriques sont eux utilisés depuis la fin des années 1990 pour les mémoires non volatiles (i.e. mémoire informatique qui conserve ses données sans alimentation électrique, et possède une plus faible consommation électrique), mais se retrouve également dans l'ensemble de la micro-électronique, par exemple dans les condensateurs. Dans tous les cas, le stockage d'information repose sur les principes du cycle d'hystérésis (magnétique ou électriques), contrôlés par un champ (magnétique ou électrique respectivement) et dont la « capacité » dépend du matériau utilisé. De nos jours, ils tendent pourtant vers leurs limites physiques, et c'est pourquoi émergent les composés multiferroïques (abrévié MF dans la suite de ce manuscrit), prédits comme une des prochaines révolutions technologiques.

Bien que le concept soit évoqué pour la première fois par Landau et Lifshitz en 1959,¹ le terme MF est utilisé pour la première fois en 1994 par H. Schmid pour indiquer des matériaux présentant au moins deux des trois types d'ordres ferroïques simultanément, que sont le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité.² Bien que les ferroélectriques-ferroélastiques relativement indissociables fassent donc parti de la catégorie des multiferroïques, la communauté scientifique emploie régulièrement le terme générique multiferroïque pour faire allusion particulière aux composés à ordre magnéto-électrique. Les composés présentant des couplages magnétoélectriques sont une sous-catégorie des multiferroïques où la coexistence simultanée des propriétés ferroélectriques et magnétiques entre en jeu. Contrairement à la définition originelle des multiferroïques, la magnéto-électricité ne nécessite pas obligatoirement un caractère ferromagnétique, dans la mesure où les couplages ME peuvent s'étendre à des phases ferrimagnétique et antiferromagnétique. L'hystérèse évoquée précédemment peut donc être contrôlée à la fois par une interaction magnétique ou électrique. Dans un cas MF idéal nous

pouvons espérer renforcer la « capacité » grâce à ces couplages, possédant ainsi simultanément la composante électrique et magnétique. On obtient donc logiquement plus de degrés de liberté dans le stockage de données (deux états magnétiques, deux états électriques). L'information peut être écrite électriquement, tirant avantage de la basse consommation en énergie, et lue magnétiquement de manière non destructive. Bien d'autres champs d'applications s'ouvrent à ces composés, comme dans le domaine de l'électronique avec des capteurs et appareils de mesures polyvalents, des circuits aux interrupteurs à valeurs de switch variables, en passant par les cellules solaires et photovoltaïques.^{3,4} On leur trouve également une utilité dans le domaine de la physique fondamentale pour une meilleure compréhension de l'origine de ces propriétés dans les matériaux vers une sensibilité expérimentale accrue, nécessaire à la mise en place de matériaux exploitables. Sujet d'actualité, les recherches concernant les composés multiferroïques sont en augmentation constante depuis les années 2000 et touchent tous les domaines scientifiques, comme illustré Figure 1.

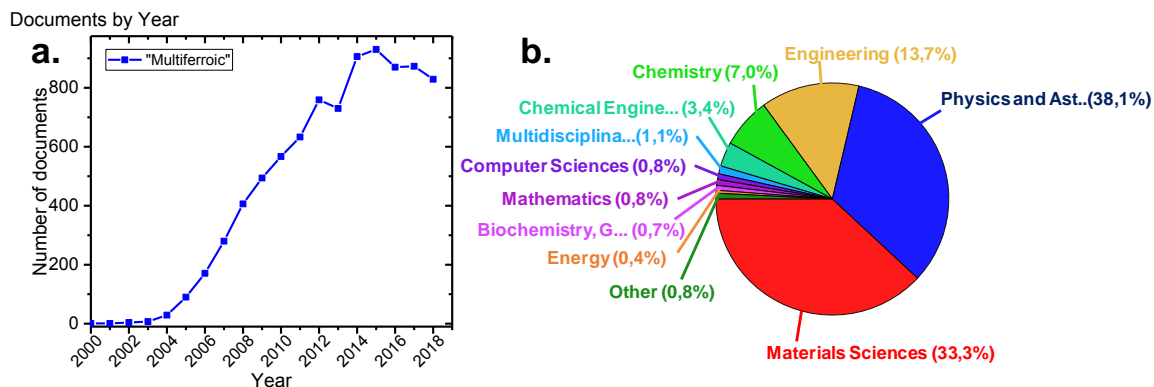


Figure 1. Recherche provenant de la base de données scopus. (a) Nombre de documents par ans entre les années 2000 et 2018 pour le terme « multiferroic ». (b) Pourcentages de ces références retrouvées dans les différents domaines scientifiques sur cette même période, pour le terme « multiferroic ». Ces deux graphiques illustrent parfaitement l'intérêt croissant pour les multiferroïques dans des domaines variés.

Malgré l'intérêt de ces composés et la variété de champs d'applications envisageables, les matériaux candidats sont toujours rares, utilisation entravée par le faible couplage généré par effet magnétoélectriques (e.g. BiFeO_3),⁵ ou les basses températures de travail (e.g. TbMnO_3),⁶ bien en dessous de la température ambiante. Sur les 4123 publications récentes traitant de multiferroïques, 1/3 concernent les structures liées à BiFeO_3 (recherche ISI Web of knowledge avec le terme « multiferroic »). La stratégie de développement actuelle repose trop souvent sur l'optimisation (via substitution, dopage) de ces composés bien connus de la littérature, ce qui n'entraîne pas de grand bouleversement dans les propriétés. On peut par exemple citer l'étude de 2011 où la valeur initiale de polarisation de $0.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans le cas de BiFeO_3 à température ambiante passe à $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans une céramique dopée à 5% en BaTiO_3 ,⁵ augmentation notable mais toujours insuffisante. C'est dans ce contexte que ma thèse et le projet LOVE-ME se placent.

Notre stratégie passe par toutes les étapes du design préalable de structure, l'élaboration via différentes voies de synthèse, la croissance cristalline, les caractérisations structurales et physiques, jusqu'à la mesure et l'interprétation des couplages magnétoélectriques. Cette thèse permettra dans tous les cas une meilleure compréhension des paramètres clés et mécanismes

associés aux ME, de nos jours toujours assez inopinés et pourtant nécessaire à la production de matériaux exploitables. L'idée originelle de ce projet s'inspire fortement de précédents travaux et résultats au sein du laboratoire de l'UCCS, notamment le projet ANR « parent » MAD BLAST (ANR-09-BLAN-0187-01) qui a permis de mettre en évidence de nouveaux composés de basse dimensionnalité magnétique montrant des propriétés intéressantes voire inédites, propices à la mise en place de couplages ME non étudiés. En ce sens, les travaux présentés ici dans ce manuscrit sont inédits. Un point important de notre stratégie porte sur les composés à plateaux d'aimantations (ndlr résultant du retournement progressif des spins magnétiques d'un état antiferromagnétique à un état « aligné » sous champ magnétique), via la création de domaines magnétiques et de frustration au sein des composés lors de la réorientation progressive ou brutale des spins sous l'effet de l'aimantation pourrait être à l'origine de topologies magnétiques spéciales en faveur de propriétés ME renforcées.

Une partie des phases sélectionnées en tant que candidats ont été mises en évidence lors du projet ANR parent « MAD BLAST ». Leurs structures sont déjà connues au laboratoire. On se concentrera dans ce manuscrit davantage sur la présentation des nouveaux composés, nouvelles mesures et des caractérisations physiques. Il est à noter que souvent un effort a été apporté sur la préparation en quantité plus importantes avec une optimisation des paramètres de synthèse, permettant de compléter (et/ou confirmer) des mesures préliminaires et surtout d'aller vers les mesures ME. En perspective, une dernière étape d'optimisation des phases par substitution cationique a été envisagée une fois les résultats exploités. Mon travail couvre donc une large gamme de concepts et techniques que nous tacherons d'explicitier.

C'est pourquoi le premier chapitre, introductif, apportera des clarifications sur les différentes notions du projet. On y retrouvera ainsi dans une première partie les définitions et principes de bases associés à tous les termes évoqués précédemment (multiferroïques, magnétoélectriques, ferromagnétisme, ferroélectriques, ...), et le contexte de l'étude nécessaire à la bonne compréhension de la suite de ce manuscrit.

Les résultats seront présentés à partir des chapitres suivants. On y retrouvera les détails pour chaque candidat sélectionné dans les systèmes $\text{BaO/MO/X}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$) ($X = \text{P, As}$) jusqu'aux conclusions sur le caractère magnétoélectrique. L'ensemble de ces composés s'inscrivent essentiellement dans la stratégie des multiferroïques de type II, où un ordre magnétique induit une polarisation électrique dans une structure centrosymétrique dans son état fondamental. Ainsi dans le chapitre II on s'intéressera à une stratégie basée sur des réorientations de spins au travers de transitions métamagnétiques. Dans une première partie nous présenterons $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, première référence « Mad-Blast » purement inorganique de composé quasi- « Single chain magnet », formé de chaînes ferromagnétiques isolées de spins cantés avec une dynamique de spin lente et présentant une transition métamagnétique à bas champ. Ici, la pertinence ou non de couplages ME a été analysée. Puis nous nous intéresserons à la notion de transitions métamagnétiques en présentant les composés $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans ces composés, bien que l'arrangement tridimensionnelle soit similaire (chaînes FM d'octaèdres de Co^{2+} partageant des arêtes, couplages AFM entre les chaînes), différentes anisotropies magnetocristalline induisent différents types de transitions metamagnétique et permettant de discriminer un comportement « spin flip » d'un comportement « spin flop », concept important dans l'ensemble de ma thèse. La troisième partie de ce chapitre aborde les

phases de formule générale $BaMX_2O_7$ ($M=Fe, Co$) ($X=P, As$) où une modulation structurale incommensurable impacte les propriétés magnétiques de la structure. Cette modulation à l'origine de l'apparition de plateaux d'aimantation, permet la création de domaines de frustration triangulaires au sein de la structure.

Le chapitre III portera sur les frustrations, domaines magnétiques, et les transitions de phases dans les composés de formule générale $BaM_2X_2O_8$ ($M=Fe, Co, Ni / X = P, As$), regroupant plusieurs structures en couches aux propriétés bien différentes. Ainsi nous nous intéresserons en premier lieu à la forme « honeycomb » et son réseau en nid d'abeille est à l'origine de propriétés magnétiques particulières, dépendant du type de cations. On retrouve par exemple le cas de $BaFe_2P_2O_8$ premier oxyde de type 2D-Ising ferromagnétique avec une $T_C = 65$ K possédant une transition réentrante en dessous de 140 K, alors que $BaCo_2P_2O_8$ qui contient des chaînes quasi-ferromagnétiques est de type quasi 2D XY magnétiquement frustré. Par l'étude de la solution solide $BaFe_{2-x}(Co,Ni)_xP_2O_8$ on espère créer des comportements magnétiques intermédiaires atypiques, ou des domaines de frustration au sein même de la structure. Pour finir nous nous intéresserons dans une deuxième partie aux transitions de phase de ces structures honeycomb. Nous avons réussi récemment la synthèse de certains de ces polymorphes incluant notamment $BaMn_2P_2O_8$ rare cas de coexistence de Mn dans ce type de structure, attendus également avec des propriétés intéressantes par analogie.

Le chapitre IV s'intéressera au cas des hexaferrites de formule $AM_{12}O_{19}$ ($A=Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$) ($M= Fe^{3+}$), appelée M-type Hexaferrites. Ces composés bien connus sont les matériaux magnétiques les plus répandus et représentent 90% des \$4 billions du marché mondial. 300 000 tonnes de $BaFe_{12}O_{19}$ hexagonal sont produites tous les ans notamment pour les bandes magnétiques. Aujourd'hui ils regagnent intérêt dans le domaine des multiferroïques par la coexistence à température ambiante d'un large moment magnétique (colinéaire ferrimagnétique) et d'une polarisation électrique reportée dans cette série.^{7,8} Dans le cas de $PbFe_{12}O_{19}$, pourtant moins étudié, la paire libre pourrait permettre une augmentation de cette valeur de polarisation. Pourtant l'origine de cette polarisation n'est toujours pas claire à ce jour, la structure étant systématiquement présentée dans un groupe spatial centrosymétrique, et ces composés de type semi-conducteurs (un gap de 0.63 eV pour $BaFe_{12}O_{19}$). Nous tâcherons d'éclaircir ce point, et de sonder des couplages magnétoélectriques, plutôt ancrés dans une stratégie MF type I.

Dans une deuxième partie, plutôt dans la problématique MF type II, nous aborderons la solution solide $PbFe_{12-x}B_xO_{19}$ ($B = Al, Ga$) permettant d'une part d'augmenter le caractère isolant de ces matériaux (et éviter les fuites de courant^{9,10}) et d'autre part de réduire l'ordre magnétique de type colinéaire ferrimagnétique pouvant ainsi conduire à la création de structure magnétique atypique de type cycloïde. Ces deux points clés pouvant être des pivots pour les propriétés magnétoélectriques.

Au cours de nos recherches, nous avons eu l'occasion de découvrir (de manière plus ou moins fortuite) de nouvelles phases aux structures inédites mises en évidence lors de l'investigation de nos systèmes chimiques « clé ». Nous en avons, en général, fait l'étude en parallèle de manière moins aboutie. Les résultats seront présentés dans le chapitre V. Ils se

limiteront parfois à la synthèse et description structurale, sans caractérisation magnétique systématique, principalement par manque de temps pour terminer les études ou obtenir les phases pures nécessaires à une caractérisation plus avancée.

Un effort particulier a été fourni pendant la thèse pour la publication de nos résultats. C'est pourquoi nous avons fait le choix de rédiger ce manuscrit en s'appuyant fortement sur le format des publications en anglais, faites au cours de ces trois années. Des informations complémentaires ont été ajoutées pour faire le lien entre les différentes parties et subtilités du sujet. Certaines mises en page peuvent également varier selon le format des consignes respectives de chacun des journaux.

Les principales phases concernées se trouvent dans le chapitre II et III:

i) l'ensemble des travaux concernant $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été publiés dans *Inorganic Chemistry*, abordés dans le chapitre II, partie 2. *Leclercq, B.; Kabbour, H.; Damay, F.; Colin, C. V.; Pautrat, A.; Arevalo-Lopez, A. M.; Mentré, O. Metamagnetic Transitions versus Magnetocrystalline Anisotropy in Two Cobalt Arsenates with 1D Co^{2+} Chains.* *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (19), 12609–12617.¹¹

ii) Une partie des travaux concernant les transitions de phase dans le système $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$ (M=Fe, Co, Ni, Mn ; X = P, As) ont été publiés dans *Inorganic Chemistry Frontiers*, abordé dans la le chapitre III, partie 2. *Bastien Leclercq, Houria Kabbour, Angel Arevalo-Lopez, Marielle Huvé, Sylvie Daviero-Minaud, Claire Minaud, Ignacio Blazquez Alcover, Olivier Mentré* Polymorphs, phase transitions and stability in $\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ M = Mn, Fe, Co systems. [accepté.

iii) Une partie de travaux avancés concernant les composés modulés BaMX_2O_7 sont en cours de rédaction pour publication dans « *Advanced Materials* » début 2020. Ces travaux sont abordés chapitre II, partie 3. *Bastien Leclercq, Angel M. Arevalo-Lopez, Houria Kabbour Sylvie Daviero-Minaud, Alain Pautrat, Vaclav Petricek, Tathamay Basu, Renald David, Olivier Mentré,* Metamagnetism, spin density waves and multiferroicity due to incommensurate modulation in BaMX_2O_7 : M = Fe^{2+} against Co^{2+} .

Chapitre I

Notions et Concepts des Multiferroïques

CHAPITRE I : Notions et concepts des multiferroïques

1. Les propriétés magnétiques des matériaux

Résumons d'abord les ordres magnétiques classiques rencontrés dans le solide. Lorsque l'énergie magnétique liée à la mise en ordre est inférieure à l'agitation thermique, on est alors dans l'état paramagnétique (à haute température, les spins magnétiques sont désordonnés) jusqu'à la température de mise en ordre. Une mise en ordre parallèle coopérative des spins à longue distance au sein de la structure correspond à l'état ferromagnétique (FM), en opposition à l'état antiferromagnétique (AFM), comme symbolisé sur la Figure 2a.¹²⁻¹⁴ La température de mise en ordre dans un cas FM est appelée température de Curie (notée T_C), la température de mise en ordre dans un cas AFM température de Néel (notée T_N).

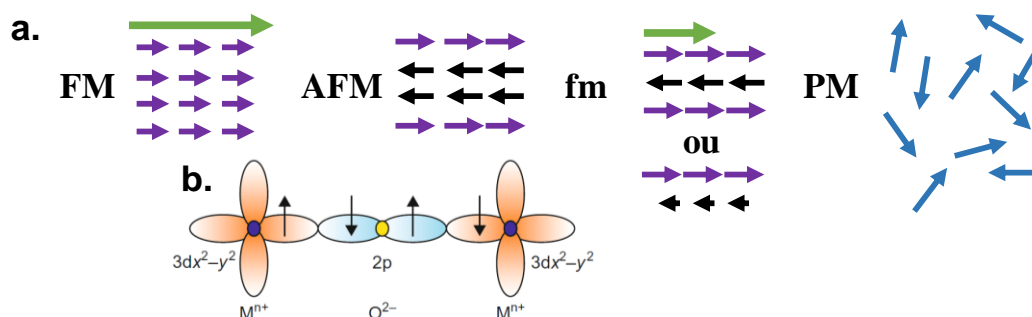


Figure 2. (a) Représentation des quatre configurations magnétiques prédominantes, avec en mauve les spins alignés au champ, en noir ceux alignés en opposition du champ. La flèche verte symbolise le moment magnétique total résultant. En bleu on retrouve les spins non alignés de l'état paramagnétique, ou l'agitation thermique induit un désordre. (b) Représentation d'une interaction AFM entre deux cations M^{n+} résultant d'un recouvrement à un angle de 180° avec les orbitales p de l'oxygène voisin.

Le couplage entre les atomes se fait majoritairement par des interactions d'échange (notées J) entre les dipôles magnétiques, c'est-à-dire que le spin des électrons d non appariés de nos centres métalliques se couplent par recouvrement avec les orbitales d'un site voisin, Si le recouvrement à lieu entre deux sites métalliques, on dit que l'échange est direct. Mais des chemins d'échanges plus complexes sont généralement concernés, où l'orbitale d de notre cation se couple par recouvrement avec l'orbitale p d'un anion intermédiaire (dans notre cas l'oxygène). On parle alors de super-échange dans le cas d'un atome d'oxygène intermédiaire (chemin M-O-M) ou de super-super-échange dans le cas d'un chemin incluant deux anions (chemin M-O-O-M). Ces types de recouvrement conduisent à des interactions locales FM ou AFM, selon la configuration électronique, l'angle d'interaction, ou le type de liaison. En se basant sur les règles de Kanamori-Goodenough, un angle M - O - M de 90° conduit généralement à un couplage coopératif FM, alors qu'un angle de 180° a une interaction AFM, voir Figure 2b. On comprend donc aisément que l'on peut faire varier ses propriétés en manipulant le type de cation, le type d'atomes au sein de la structure, et les interactions qui les relient.

Alignement des spins sous champ magnétique : Les mesures d'aimantations en fonction du champ permettent de mettre en évidence la réponse du matériau lors de l'alignement des spins avec le champ magnétique. Nous serons amenés à aborder plusieurs termes dans le cadre de ce manuscrit,

incluant les hystérésis magnétiques, les transitions métamagnétiques et les plateaux d'aimantations.

(i) Les cycles d'hystérésis sont caractérisés par un moment rémanent (noté M_{rem} qui est une propriété dépendant du processus de préparation de l'échantillon) et une valeur dite de champ coercitif noté H_c , voir [Figure 3a](#). Lorsque le matériau est retiré du champ magnétique il reste aimanté, il possède une mémoire magnétique.

(ii) Les transitions métamagnétiques réfèrent à une transition d'un état de basse magnétisation (par exemple AFM) vers un état aligné (état « ferromagnétique » virtuel aligné sous champ). Ces transitions caractérisées par une évolution non linéaire de $M(H)$ peuvent se faire via différents mécanismes incluant le « spin flip » ou le « spin flop ». Dans le premier cas où l'anisotropie magnétique est élevée, le spin se retourne brutalement à une valeur de champ, l'évolution de la courbe d'aimantation est brutale et nette. Dans le second cas, l'anisotropie magnétique est faible, le spin s'aligne perpendiculairement au champ puis tilte progressivement avec le champ magnétique jusqu'à cet état de haute magnétisation, l'évolution de la courbe d'aimantation totale est plus progressive.

Lorsqu'un état intermédiaire avec ratio de spins alignés est stabilisé dans une certaine gamme de champ, on est en présence de plateaux d'aimantations, voir [Figure 3\(b,c,d,e\)](#). Souvent, lorsque le matériau est retiré du champ magnétique il perd son aimantation et retourne à un état de basse aimantation.

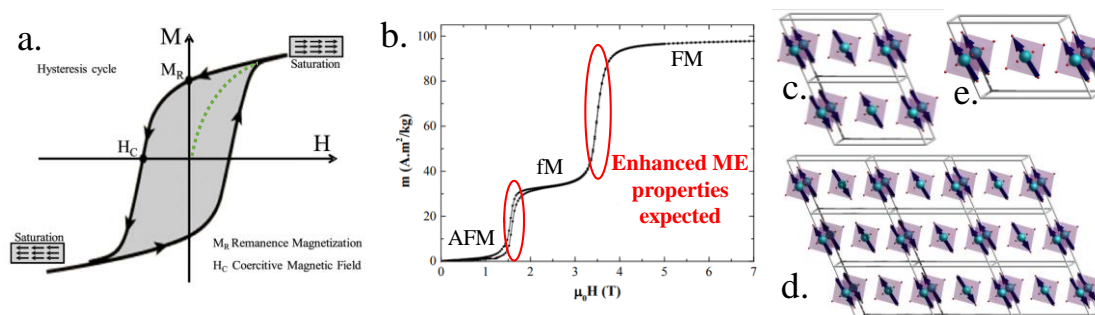


Figure 3. (a) Schéma d'une hystérésis magnétique, avec les notions de saturation, de rémanence et de champ coercitif mises en évidence. (b) Représentation des plateaux d'aimantations dans le cas de $Co_2V_2O_6$ correspondant à l'alignement progressif des spins magnétiques avec le champ d'un état AFM (c) à un état FM (e) en passant par l'état ferrimagnétique (d) où 1/3 des chaînes pointent dans la même direction.

Il est à noter que l'on ne retrouve pas toujours une composante magnétique macroscopiques dans un matériau à température ambiante, même ferromagnétique, la présence de plusieurs domaines possédant des orientations différentes au sein du matériau conduisant à une compensation, voir [Figure 4](#). L'interface entre deux domaines adjacents est appelée parois de domaines. Ces domaines peuvent être dues à la présence de défauts ponctuels physiques (joints de grains, dislocation, défaut d'empilements,) ou chimiques (lacune, atomes interstitiels, substitution, etc). Un composé FM aura tendance en dessous de sa température de mise en ordre, à créer plusieurs domaines magnétiques afin de minimiser son énergie globale. On comprend donc qu'il est possible en ayant un contrôle sur la création des domaines, de faire varier la réponse macroscopique des composés. Nous reviendrons sur ce point par la suite, avec les cas de solution solides et substitution cationiques.

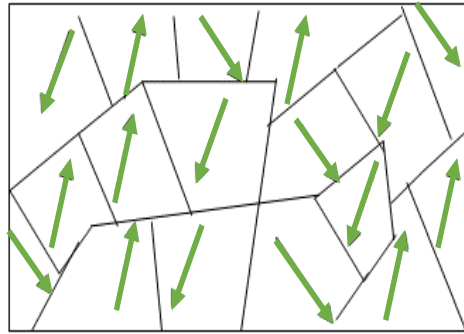


Figure 4. Schéma d'un matériau possédant plusieurs domaines microscopiques ferromagnétiques non alignés. Le moment total macroscopique résultant n'est pas ferromagnétique.

2. Les propriétés diélectriques des matériaux

On retrouve dans le cas des propriétés diélectriques, des principes similaires au magnétisme. Quand un matériau isolant est placé dans un champ électrique, les charges électriques positives se déplacent dans des directions opposées, créant un moment dipolaire dont on peut mesurer la valeur de polarisation et dont le moment correspond à la somme de toutes les charges dans le composé. La polarisation peut être retournée en inversant la direction du champ électrique appliqué dans les cas ferroélectriques. En fonction de l'ordre à longue distance entre ces charges, on retrouve comme dans le cas du magnétisme, le comportement ferroélectrique, ferriélectrique ou antiferroélectrique, voir Figure 5. Ces configurations ne sont possibles que dans un matériau isolant, puisque les courants de fuite ne permettent donc pas la polarisation. Il est à noter également que le caractère polaire n'est compatible qu'avec des structures qui ne possèdent pas de centres de symétries (sa présence entrainerait une compensation deux à deux des charges qui se trouveraient de part et d'autre du centre d'inversion). Dans certains cas les structures peuvent perdre leur centre de symétrie par modification locale de la structure, par exemple par substitution chimique contrôlée (cations isolants, électronégativité, ...), ou présence de modulation au sein de la structure.

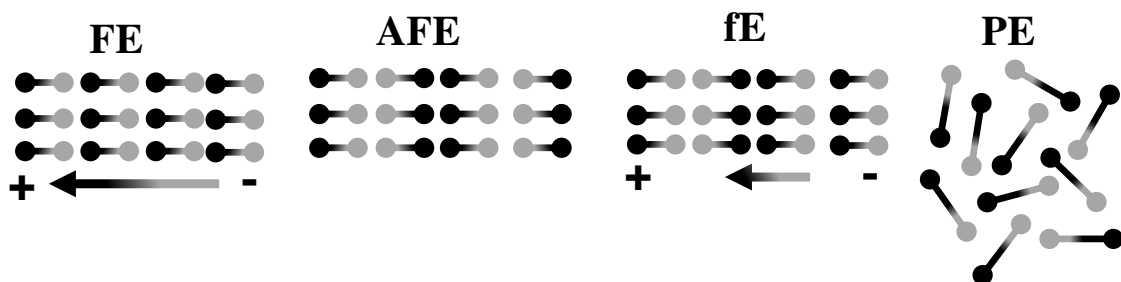


Figure 5. Représentation des arrangements possibles entre les dipôles électriques d'un matériau, conduisant à la création d'un comportement ferroélectrique, antiferroélectrique, ferriélectrique et paraélectrique, de la gauche vers la droite respectivement.

Dans le cas des propriétés électriques, on retrouve également la création de domaines (ici électriques) orientés aléatoirement au cœur du matériau, le passage d'un domaine paraélectrique à un domaine ferroélectrique en dessous d'une température de mise en ordre, et la possibilité de rémanence. L'origine des propriétés est par contre différente. Elles émergent principalement d'une distorsion polaire de la structure résultant d'un décalage des ions de leur position d'équilibre sous l'effet du champ électrique (voir Figure 6) qui casse la symétrie d'inversion structurale dans

un groupe centrosymétrique. Elle est favorisée par la présence de cations possédant une orbitale vide d_0 au sein de la structure. On comprend ici la problématique dans le cas de composés multiferroïques, où la présence d'orbitales d non vides possédant des électrons libres est nécessaire à la création des propriétés magnétiques. Il faut donc envisager d'autres mécanismes de polarisation.

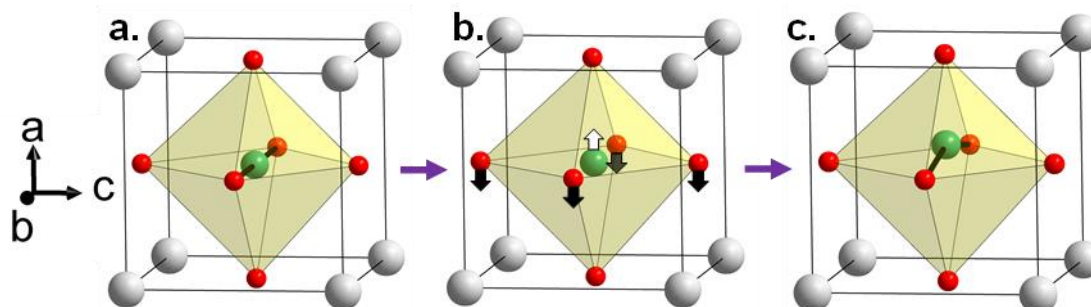


Figure 6 : Exemple d'origine de polarisation dans la structure centrosymétrique de $BaTiO_3$. (a) la structure est dans son état initial, centrosymétrique, avec l'octaèdre de TiO_6 en jaune. (b) le passage du courant entraîne un déplacement des anions dans une direction (représentée par une flèche noire) et des cations de Ti dans l'autre direction (représentée par une flèche grise). Le Ti n'est plus au centre de son polyèdre, la structure perd localement sa centrosymétrie, la structure est polarisée.

3. Les propriétés multiferroïques et couplages magnétoélectriques

Pour rappel, l'objectif de LOVE-ME est de mettre en place des composés inorganiques multiferroïques (ou possédant des couplages magnétoélectriques forts). A ce jour, comme seul $BiMnO_3$ montre à la fois un ordre ferroélectrique et ferromagnétique, le terme multiferroïque est souvent utilisé à tort pour faire allusion aux magnétoélectriques, qui ne possèdent eux pas forcément un caractère ferromagnétique voir [Figure 8](#). Ici on recherche un couplage entre les caractères ferroélectrique et magnétique, qui ont le plus souvent des origines différentes. Les composés ferroélectriques préfèrent les ions métalliques à orbitales d vides ou pleines, alors que les composés magnétiques nécessitent la présence d'électrons d non appariés. La classification des types de multiferroïques a été introduite par D. Khomskii en 2009,¹⁵ on retrouve les magnétoélectriques multiferroïques de type I ou type II, fonction du mécanisme et de l'origine des propriétés au sein de la structure.

(i) **Dans les MF de type I**, le magnétisme et la ferroélectricité existent indépendamment simultanément dans une structure non centrosymétrique. Les moments associés peuvent être forts indépendamment, mais faiblement couplés entre eux, ce qui peut être très limitant pour leur exploitation. Cependant, ces phases permettent souvent de haute température de travail, de l'ordre de la température ambiante. Elles doivent posséder des ions paramagnétiques et des sources de polarisation au sein de la structure (paire libre, ordre de charge, etc) simultanément.

Afin de donner quelques exemples on peut citer des origines de polarisation très singulières dans des MF de type I :

- Dans le cas de $\text{LuFe}^{2.5+}_2\text{O}_4$ ^{16,17} et des phases dérivées. A haute température, l'énergie thermique fournie au système conduit à une délocalisation électronique entre Fe^{2+} et Fe^{3+} , dans un état semi-conducteur. A plus basse température, ils s'ordonnent entre les différents sites cationiques avec des topologies non-centrosymétriques, le matériau devient isolant, avec une création locale de polarisation des charges ($3+$ vs $2+$), voir Figure 7c.

- Dans le cas de BiFeO_3 ou PbTiO_3 (Figure 7a) l'origine de la polarité est due à la paire libre présente au sein de la structure (Pb^{2+} , Bi^{3+} , etc) où les polyèdres de coordination irréguliers est associé à la création de moments dipolaires locaux au sein de sous unités de la structure. Cette paire provenant de la couche 6s est très polarisable, la ferroélectricité provient de l'alignement de ces paires isolées au sein de la structure, voir Figure 7a. Nous pouvons à ce point faire l'analogie avec la stratégie développée dans les hexaferrites $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ que nous avons étudié chapitre 2.

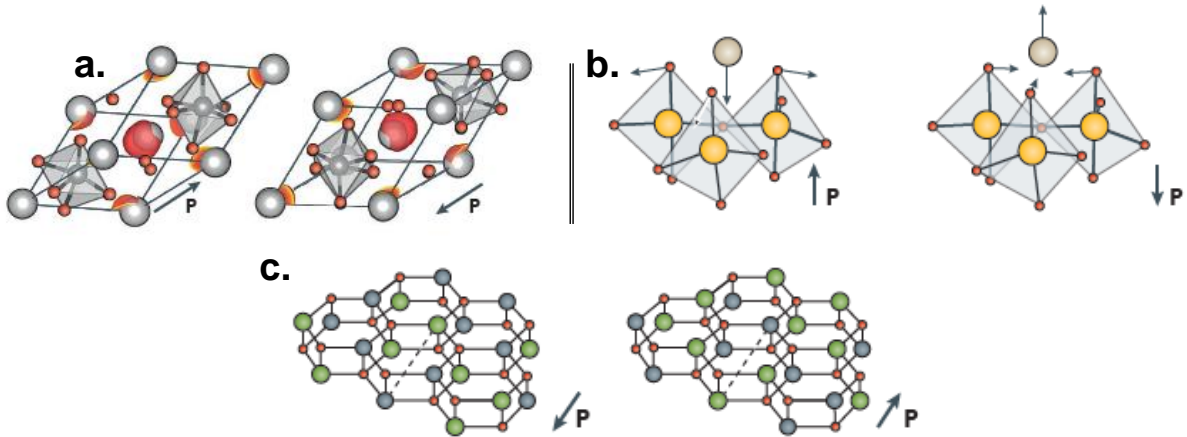


Figure 7. Polarisation électrique dans une structure centrosymétrique résultante (a) de paires libres représentées en rouge dans le cas de BiFeO_3 . (b) d'une déformation et d'un tilt des bipyramides de MnO_3 dans le cas de RMnO_3 hexagonal. (c) d'un ordre de charge dans le cas de LuFe_2O_4 où une polarisation se crée entre deux couches successives, l'une contenant majoritairement des Fe^{2+} (représentée en vert) l'autre les Fe^{3+} (représentés en gris). Dans le cas de gauche on a par exemple majoritairement des Fe^{2+} dans la couche inférieure, la polarisation (représentée par la flèche grise) pointe vers la couche du bas. (Figure empruntée de Fiebig, *the evolution of multiferroics*)¹⁸

(ii) Dans le cas des MF de type II c'est un ordre magnétique (cycloïdes, spin colinéaires, etc) qui induit la ferroélectricité par micro-déplacements atomiques dans une structure centrosymétrique « originellement », résultant donc en une forte interaction magnéto-électrique. Cependant, la polarisation ferroélectrique résultante est généralement faible, et les températures de travail plutôt basses, bien en dessous de la température ambiante. De par l'existence spontanée de ce fort couplage, les composés MF de type II émergent malgré tout en tant que meilleurs candidats, et sont au cœur du projet LOVE-ME.

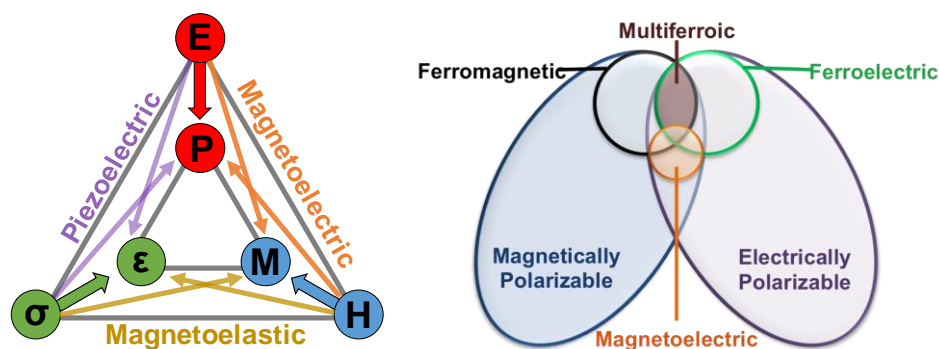


Figure 8. Sur la gauche, illustration des liens entre les trois ordres ferroïques (élastique σ , électrique E , magnétique H) conduisant à la formation d'une déformation ϵ , d'une polarisation P et d'une aimantation M respectivement. Sur la droite, représentation schématique des relations entre ferromagnétiques, ferroélectriques, multiferroïques et magnétoélectriques. (issu de Eerenstein, Scott, Nature 442 2006)¹⁹

Il existe deux sous catégories de MF type II. La **première sous-catégorie** est basée sur les interactions d'échange asymétrique et est directement liée à la force du couplage spin orbite. Le plus souvent, la polarisation électrique résulte d'une mise en ordre magnétique spirale, de type cycloïdal, voir Figure 9. C'est le cas pour TbMnO_3 que nous avons déjà évoqué dans l'introduction ou encore de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ que nous aborderons par la suite. Une source probable de la polarisation est liée à l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inverse, autrement appelée « courant de spin ». L'interaction DM (non inverse) est avancée pour la première fois par son auteur en 1958 pour expliquer l'origine du ferromagnétisme observé dans Cr_2O_3 .²⁰ C'est une caractéristique microscopique de l'interaction entre deux spins, qui dépend des moments orbitaux et est directement proportionnelle au couplage spin orbite. L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya crée une faible déviation des spins (canting) dans les structures possédant une structure magnétique quasi-colinéaire, pouvant ainsi conduire à des mises en ordre de type spirale. Dans le cas de l'interaction inverse avancée pour les multiferroïques de type II, en la présence de spins non colinéaires (comme dans le cas des spirales) et pour limiter l'interaction magnétique entre les spins le système va tendre à déplacer légèrement les cations magnétiques de leurs positions d'équilibre, pouvant ainsi engendrer une polarité, voir Figure 10(c et d).

Une autre source probable est l'hybridation locale du nuage électronique entre l'orbitale d du métal et de l'orbitale p de l'anion selon la direction du spin magnétique (polarisé), il en résulte alors la création d'un dipôle le long de la liaison M-O, et donc d'une polarisation, voir Figure 10(e, f). La polarisation globale résultante n'est possible que dans le cas de structure magnétique non colinéaire de type spirale, sinon les dipôles créés se compensent deux à deux, il en résulte une polarisation macroscopique nulle. C'est le mécanisme qui est avancé pour expliquer la création de polarisation dans $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$.²¹ Dans ces deux cas de magnétoélectriques de type-II, la polarisation électrique est directement liée à la force du couplage spin orbite. L'orientation des spins est alors facilement modifiable par application d'un stimuli magnétique externe puisqu'il y est sensible, un bon point pour son exploitation, permettant donc un bon contrôle magnétique des propriétés ferroélectriques. Mais le couplage spin orbite est généralement faible pour les orbitales $3d$, il en résulte donc les valeurs faibles avancées dans les MF type-II. Ce point peut être modifié par l'utilisation de cations possédant des couplages spin orbite plus important tel que Co^{2+} , une partie de la stratégie de LOVE-ME.

3. Les propriétés multiferroïques

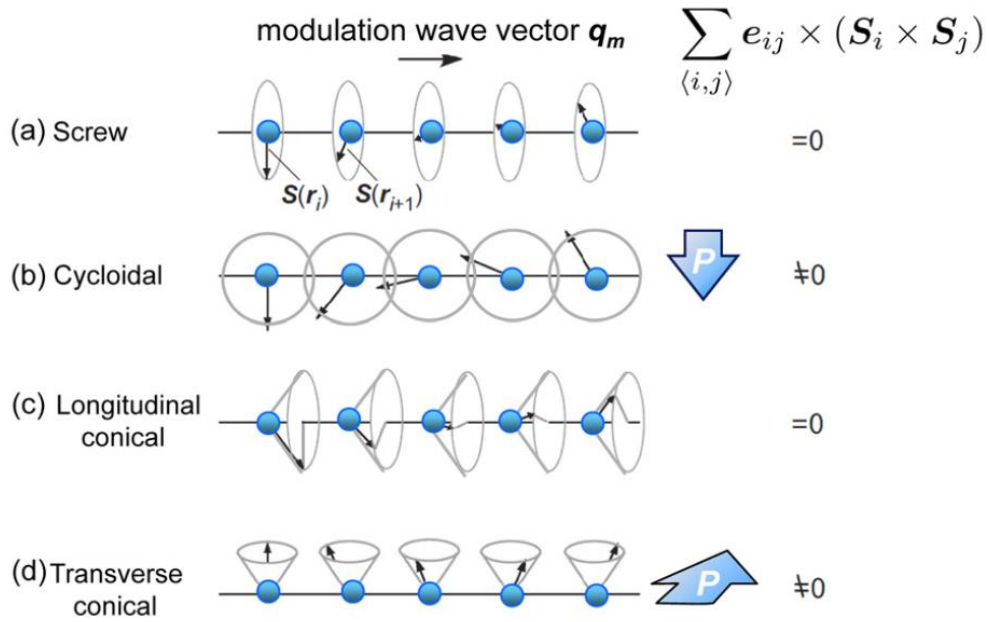


Figure 9. Exemples illustrant les types les plus courants de mise en ordre magnétique spirale, incluant le cycloïdal cité précédemment.

La deuxième sous-catégorie de MF type II est basée sur les strictions d'échanges dans les couplages spin-réseau et concerne les structures magnétiques à spins colinéaires (tous les spins sont alignés suivant une même direction). C'est le modèle utilisé pour expliquer l'origine de la polarisation dans les multiferroïques de certaines perovskites comme un polytype orthorhombique de HoMnO_3 ou $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ (chaines de spin 1D).^{22,23} L'intensité d'un échange entre deux sites voisins dépend de la longueur et l'angle de liaison entre ces deux, valeurs définies à l'équilibre par des principes de minimisation d'énergie du système. Dans le cas d'un système magnétique à spins colinéaires, la répulsion entre deux spins couplés FM $\uparrow\uparrow$ et l'attraction entre deux spins couplés AFM $\uparrow\downarrow$ va permettre un déplacement atomique, résultant en la création d'une polarisation locale, voir Figure 10(a et b). C'est une interaction forte, la polarisation créée est forte, on obtient une valeur plus importante de couplage magnétoélectrique par ce mécanisme que précédemment, et dont l'intensité peut être contrôlée par le nombre de mise en ordre dans les spins (c'est-à-dire le champ magnétique appliqué), un bon point pour son utilisation.

Dans tous les cas, il est annoncé que ces mécanismes sont favorisés par l'utilisation de topologies de basses dimensionnalités, et de structure contenant des frustrations, part de la stratégie LOVE-ME.^{23,24} Ces phases ont souvent l'avantage de par leur dimensionnalité structurale d'être des isolants électriques. Il est à noter dans le cas des hélices de spin que la polarisation électrique résultante se forme perpendiculairement à l'axe de propagation magnétique ce qui implique des axes ferroélectriques privilégiés.

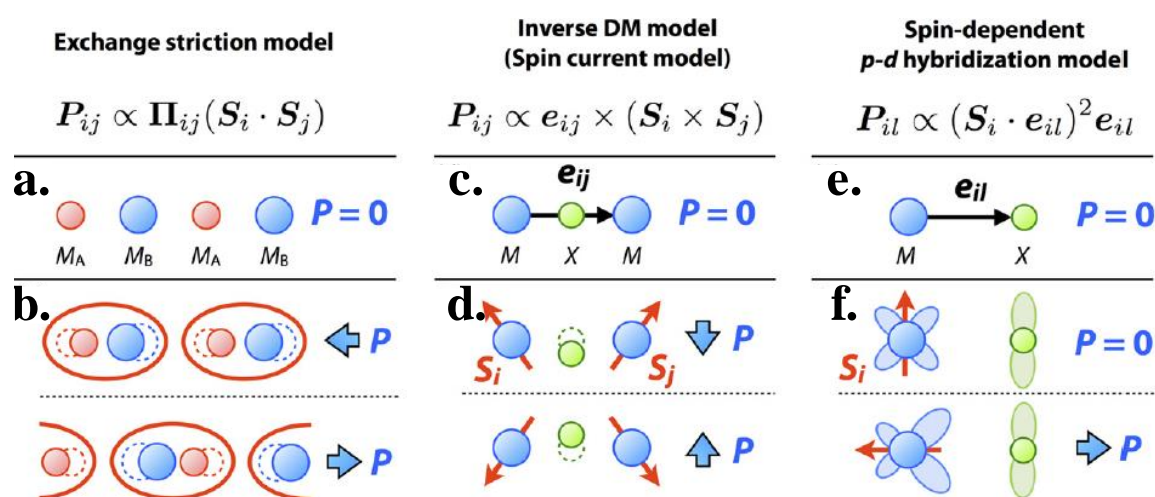


Figure 10. (Emprunté à *Multiferroics of spin origin*_Tokura).²⁵ Schématisation des différents mécanismes d'origine de spins des MF type II, avec les interactions de striction d'échange à gauche (a et b), d'inverse Dzyaloshinskii-Moriya au centre (c et d) et d'hybridation *p-d* à droite (e et f). *M* représente les cations magnétiques, *X* les ligands. Les flèches bleues représentent la polarisation résultante. (a) tous les atomes sont dans leurs positions d'équilibre. (b) les cations se repoussent ou s'attirent, ils se déplacent de leur position d'équilibre, formation de dimères et création d'une polarisation résultante. (c) inverse Dzyaloshinskii-Moriya avec les atomes dans leur position d'équilibre. (d) le cation magnétique *X* se décentre de sa position d'équilibre en réaction aux spins magnétiques non colinéaires (représentés par des flèches rouges). (e) modèle d'hybridation *p-d*, les éléments sont dans leur état d'équilibre. (f) Le recouvrement entre les orbitales *d* du cation (ellipse bleu) et *p* de l'anion (ellipse verte) change sous l'effet du spin magnétique. Si le moment est parallèle çà la liaison, alors il y a création d'une polarisation locale.

Aspect expérimental : Idéalement un bon magnétoélectrique est un composé possédant une haute température de travail (proche de l'ambiante), des propriétés magnétiques ferroélectriques et un bon couplage entre elles. L'étude des propriétés des matériaux magnétoélectriques consiste à caractériser au préalable le comportement magnétique et électrique des composés séparément, puis d'évaluer le couplage entre eux. Pour obtenir des informations sur les couplages entre ces propriétés on se tourne classiquement vers la mesure de propriétés diélectriques en fonction du champ magnétique et des mesures de courant pyroélectriques fonction de la température. Dans les deux cas, les mesures se font sur une pastille densifiée de notre échantillon, d'aire connue et d'épaisseur la plus fine possible afin de limiter la résistance interne et les comportements intrinsèques de la pastille (domaines, fractures, etc) comme les différences de valeurs mesurées sont faibles. On métallise les deux surfaces par dépôt de laque d'argent. On place au centre de chacune de ces deux surfaces des contacts avec des fils d'or, de diamètre le plus fin possible (pour éviter une incertitude sur la résistance). Ces deux surfaces sont court-circuitées via ces fils par un ampèremètre de haute sensibilité équipée d'une résistance de valeur connue.

(i) Mesures de courant pyroélectrique : Dans le cas de la mesure de courant pyroélectrique on sonde la présence d'un courant et/ou anomalies aux températures de transitions magnétiques (T_C , T_N) après polarisation par un champ électrique en réchauffant l'échantillon. Si le composé est ferroélectrique (mais malheureusement pas uniquement dans ce cas, comme décrit à la fin de ce paragraphe), l'accumulation de charges électrique à la surface de la pastille via l'effet pyroélectrique est mesurée par un électromètre. On obtient ainsi une valeur de courant pyroélectrique corrélée à la polarisation. La mesure se fait selon les deux polarisation négatives et positives (E^- et E^+). En cas de couplage magnétoélectrique la polarisation varie avec le champ selon une loi qui dépend de l'ordre du couplage, voir Figure 11(a). Comme mentionné plus haut,

3. Les propriétés multiferroïques

il faut noter qu'un changement dans la valeur de courant pyroélectrique peut avoir d'autres origines, comme une réponse piézoélectrique par exemple, où une polarisation électrique d'origine mécanique résulte du changement du volume de maille aux températures de transition très fréquent dans la plupart des matériaux. Ces mesures ne sont donc pas systématiques et il faut prendre du recul sur les résultats obtenus.

(ii) Mesures de constantes diélectriques : Pour les mesures diélectriques, on sonde ici le circuit électrique équivalent de notre matériau en fonction de la température à différents champs magnétiques (diélectrique vs T) ou en fonction du champ magnétique à différentes températures fixes (diélectriques vs H). Encore une fois on cherche la présence d'anomalies caractérisées aux températures de transitions magnétiques voir [Figure 11\(b,c\)](#). Il faut une nouvelle fois prendre du recul sur les résultats, où des phénomènes de magnétostriction peuvent être responsables d'effets quand le volume de la structure évolue sous l'influence du champ magnétique, qui peuvent être attribués à des effets plus subtils. Il n'en demeure pas moins dans les cas « strictifs » un couplage ME direct, mais bien loin de nos préoccupations orientées vers les MF. Dans tous les cas ces mesures ont été réalisées à Grenoble par Claire Colin ou à Caen par Alain Pautrat, sur des pastilles densifiées de nos échantillons ou des monocristaux.

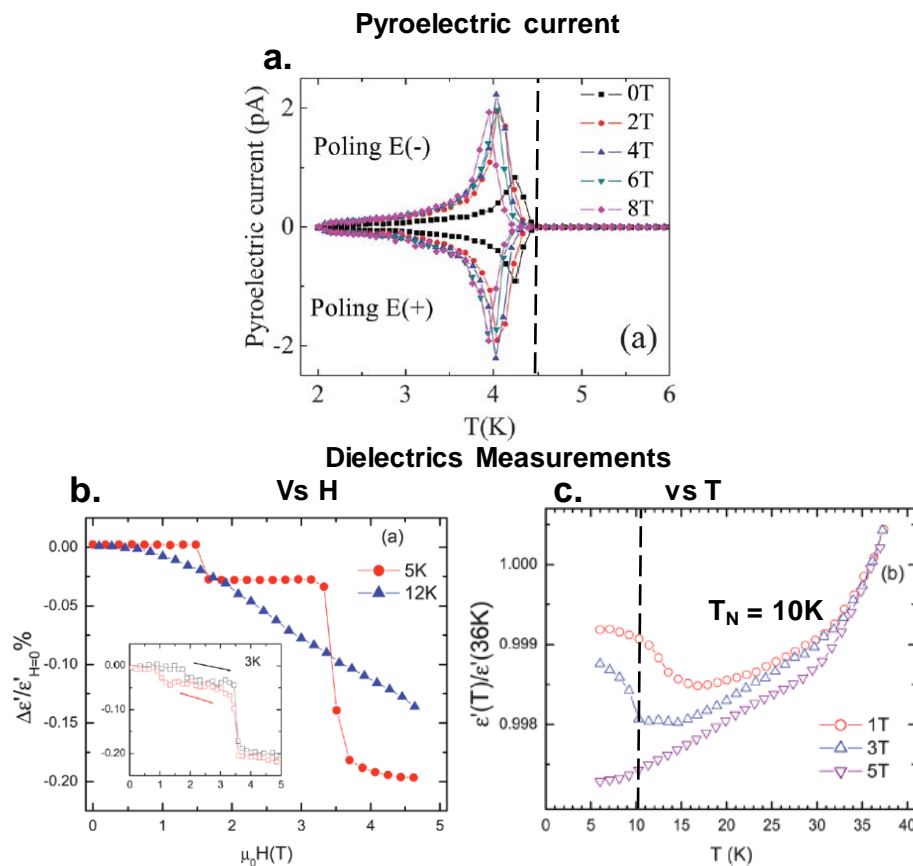


Figure 11. Exemple de réponses attendues lors de (a) mesures pyroélectriques avec pour exemple le cas de $SrMnGe_2O_6$ (Lei Ding *J Mater Chem* 2016)²⁷ et une augmentation marquée du courant pyroélectrique en dessous de $T_N = 4.5$ K. mesures diélectriques dans le cas de CoV_2O_6 (Singh *J Mater Chem* 2012)²⁶ (b) en fonction du champ et (c) en fonction de la température. On note une variation dans la valeur de constante diélectrique en dessous de $T_N = 10$ K.

Il est à noter qu'il est possible de prévoir si le groupe d'espace magnétique qui résulte du couple réseau-spin, permet la mise en place de couplage magnétoélectriques, par analyses des modes de symétrie magnétiques. Cela peut être vérifié à l'aide d'utilitaires en ligne (ISOSUBGROUP par exemple, ou « Bilbao Crystallographic Server »).^{28,29}

Valeurs types : Pour être exploitable, il est convenu que la polarisation ferroélectrique dépendante du magnétisme doit atteindre l'ordre de quelques mC/m^2 , valeur physique nécessaire dans une RAM conventionnelle pour discriminer un byte 1 d'un 0 de l'algèbre booléenne des ordinateurs modernes.³⁰ Pourtant on ne retrouve que quelques exemples dans la littérature atteignant cette valeur. Pour en citer quelques-uns, on peut penser à GdMn_2O_5 avec une polarisation de $3.6 \text{ mC}/\text{m}^2$ mesurée à 2 K résultante de ses spécificités magnétiques (type II MF), pour une température de travail de l'ordre de 40 K.^{31,32} La valeur maximale reportée est de $17 \text{ mC}/\text{m}^2$ (à 10 K) dans le cas de $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$,³³ ou la polarisation est attribué à un fort couplage de spins lors de la mise en ordre ferrimagnétique qui renforce la polarisation attribuée à la distorsion orthorhombique dans un groupe d'espace polaire (température de travail de l'ordre de 64 K, type-II MF). De manière générale, on retrouve plutôt des valeurs de couplages de l'ordre de $0.1 \text{ mC}/\text{m}^2$ dans les multiferroïques de type II, comme dans le cas de TbMnO_3 avec une valeur de $0.8 \text{ mC}/\text{m}^2$ à 10 K (température de travail jusque 30 K), voir [Figure 12](#).⁶ Comme expliqué précédemment, il faut trouver le bon compromis entre température de travail et valeur de couplage. Dans le cas de BiFeO_3 , bien que la valeur d'hystérésis ferroélectrique sous champ électrique atteigne $60 \text{ mC}/\text{m}^2$,³⁴ la valeur résultant du couplage magnétoélectrique conduit seulement à une valeur atteignant difficilement $1 \text{ mC}/\text{m}^2$ reportée à 4.2 K³⁵, et descendant jusque $0.11 \text{ mC}/\text{m}^2$ à température ambiante.⁵ Le couplage est donc faible, mais il a l'avantage de présenter une température de travail supérieure à la température ambiante ($T_C = 1093 \text{ K}$, $T_N = 643 \text{ K}$). Il faut se souvenir de prendre du recul sur les résultats des expériences et les valeurs annoncées dans les publications, les mesures sont parfois réalisées dans des conditions particulières et les résultats ne sont pas toujours reproductibles, parfois ce sont juste des résultats théoriques issus de calculs. Dans le cas des monocristaux, on peut sonder la réponse suivant les différents axes cristallographiques de la structure ce qui induit des difficultés expérimentales, mais ils peuvent être trop petits ou trop fragiles pour pouvoir réaliser une mesure fiable et reproductible. Dans le cas de la poudre densifiée, on moyenne une réponse isotrope de notre échantillon, mais il faut faire attention à la compacité de la pastille, et la possible présence de fracture au sein de cette pastille.

Dans tous les cas au vu de la faible diversité de composés, il faut garder à l'esprit que la communauté scientifique à relativement peu de recul sur les composés magnétoélectriques récents. Des suppositions se font sur les mécanismes mis en jeu par recoupement des techniques d'analyses, mais les origines sont parfois de si faible intensité (notamment dans les cas de MF type-II avec mécanisme d'échange asymétrique et les hybridations d'orbitales) qu'elles sont alors dans les limites de détection de l'appareil. Les origines peuvent parfois être couplées, les structures magnétiques être complexes, il est alors difficile d'apporter une conclusion fiable, faute notamment au manque de composés pour préciser les hypothèses et reproduire les résultats.

4. Topologies de basse dimensionnalité

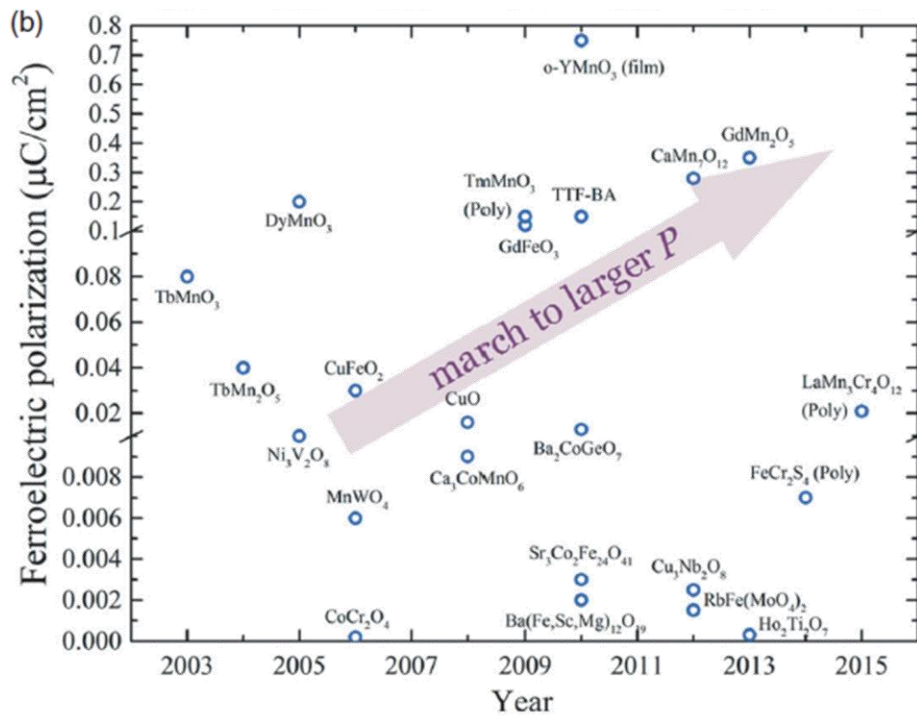


Figure 12. Recensement des valeurs de polarisation électrique expérimentales résultantes d'un couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques de type II courants. Seules les valeurs expérimentales confirmées sont affichées. Elles sont majoritairement mesurées par méthode pyroélectrique sur des monocristaux. L'abréviation « poly » est affichée si l'échantillon est de type polycristallin. [Emprunté de S. Dong, J.-M.M. Liu, S.-W.W. Cheong, Z. Ren, *Multiferroic materials and magnetolectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology*, *Adv. Phys.* 64 (2015) 519–626].³⁶

4. Topologies de basse dimensionnalité

MF Hybrides : A ce point, il est important d'avoir conscience de l'analogie entre nos candidats et les aimants moléculaires de type « single molecular magnets », large famille de composés de la littérature dans le domaine de la spintronique (ndlr combinaison intrinsèque du spin de l'électron et de la charge électrique des électrons qui y est associé pour le stockage de données). Ces composés présentent de lentes relaxations de spins, des hystérésis, de l'aimantation... autant de propriétés qui peuvent servir de base à notre réflexion. Les aimants moléculaires sont des composés hybride (*ie.* Combinant entités organiques et inorganiques) qui sont construits à partir d'entités inorganiques magnétiques de basse dimensionnalité (0D ou 1D, 2D depuis récemment), stabilisées par des blocs 'spacers' sous forme de molécules organiques. Dans ce cas, ces entités organiques sont remplacées par des oxanions XO₄ ou X₂O₇ (X = As, P, etc) associés à de larges cations (Ba²⁺, Pb²⁺, ...) diamagnétiques.

Composite MF : Mis à part les composés connus présentant spontanément des propriétés multiferroïques de par leurs structures, un processus reconnu pour la mise en place de matériau magnétoélectriques se fait sous forme de composites FM/FE (par exemple CoFe₂O₄/BaTiO₃).³⁶⁻³⁹ On trouve aussi des systèmes à base de films minces de couches possédant des propriétés différentes, souvent magnétiques, et de couches non magnétiques/isolantes.^{41,42,43} Récemment, un composite possédant des propriétés multiferroïques a été mis en place, construit selon un réseau 2D de couche de LuFeO₃ (type-I, polaire et antiferromagnétique), et de LuFe₂O₄ (type-I, non polaire, ferrimagnétique). Généralement les dépôts se font par déposition pulsée laser

Chapitre 1. Notions et concepts

(PLD en anglais), ou un laser pulsé frappe la phase placée sous forme de pastille pour la vaporiser, afin qu'elle se recondense sur un substrat. Ces procédés font face à toutes les problématiques liées aux films minces, incluant la stabilité des structures (haute énergie du laser), la bonne déposition et adhésion entre des couches de natures différents, la croissance régulière, la vitesse de déposition, le bon contrôle de l'épaisseur et homogénéité de couche, etc, ce procédé n'est donc pas adaptable à toutes les phases.

On se propose donc de réaliser ce type de composés mais inorganiques directement au sein de la structure cristalline, par alternance de blocs magnétiques de haut spin (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , ..) formant des macrospins et de blocs non magnétiques XO_4 ou X_2O_7 ($\text{X} = \text{As}, \text{P}, \dots$) et de larges cations (Ba^{2+} , Pb^{2+}) dans des composés de basse dimensionnalité (blocs 0D, chaînes 1D, couches 2D, blocs 3D isolés), voir Figure 13. Ces basses dimensionnalités ont tendance à favoriser les multiferroïques de type-II (polarisation électrique résultante d'une mise en ordre magnétique), et sont intrinsèquement isolants sur au moins une des dimensions par effet d'écran des 'spacers' non magnétiques et non conducteurs. Dans le cas des honeycomb $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$, ces 'spacers' sont capable de séparer les couches de $\sim 8 \text{ \AA}$.^{44,45} Le premier ordre de couplage magnétoélectrique entre le champ électrique local et le champ magnétique est linéaire, l'ampleur de ce couplage est donc liée à l'amplitude de l'aimantation (rôle des macrospins) et de la constante diélectrique (rôle des 'spacers').

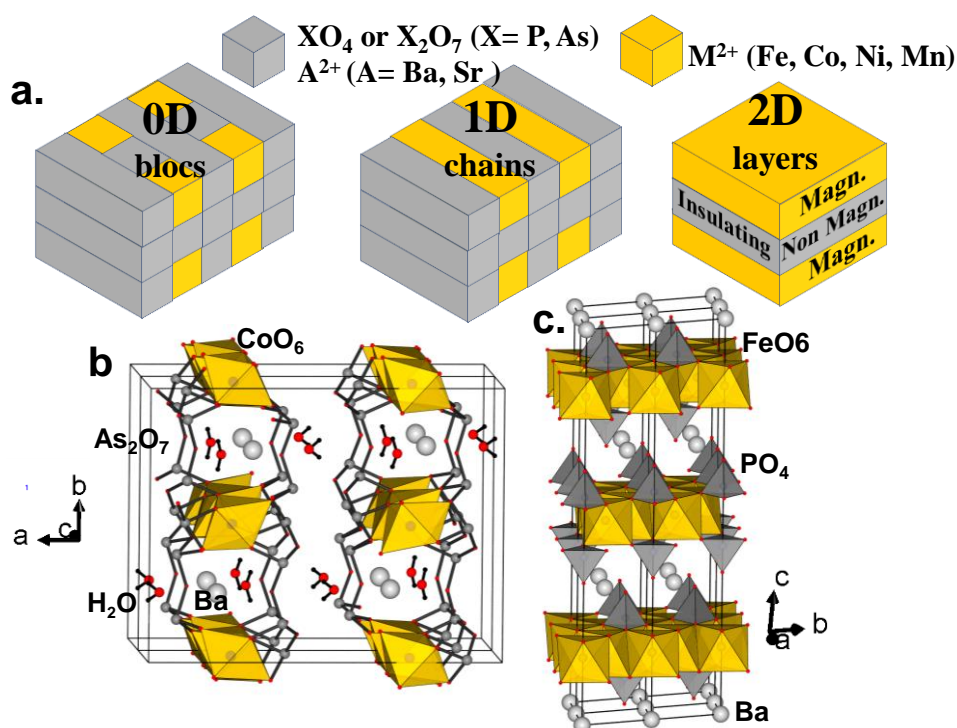


Figure 13. (a) Illustration des basses dimensionnalités, les blocs jaunes symbolisant les macrospins magnétiques de haut spin (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , etc.), les blocs gris les blocs non magnétiques isolants XO_4 ou X_2O_7 ($\text{X} = \text{As}, \text{P}, \dots$) ou de larges cations (Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.). (b) Exemple concret de chaînes 1D dans le cas de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (c) Exemple concret de couches 2D dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ Honeycomb.

Plus la dimensionnalité augmente, plus la température de mise en ordre magnétique est élevée, dans le cas de blocs 3D isolés voire de couches 2D il devrait être possible d'atteindre la

4. Topologies de basse dimensionalité

température ambiante. De manière générale les ‘spacers’ utilisés possèdent des propriétés équivalentes (exception faites des cations possédant des paires libres), le type de cations sur les sites A et X n’est donc pas un point clé du design initial. La substitution (Ba^{2+} vs Sr^{2+} ou P^{5+} vs As^{5+}) ne devrait pas apporter de modifications notables dans les propriétés résultantes d’une même structure. Dans un premier temps nous utilisons donc l’un ou l’autre selon les facilités de synthèse des phases afin de comprendre les mécanismes clés pour la mise en place de couplages magnétoélectriques. Au final il peut être envisagé une étape de design des phases, par exemple en substituant le Ba^{2+} par deux K^+ , comme dans le cas honeycomb $\text{ANi}_2(\text{AsO}_4)_2$ permettant de faire passer la distance entre les couches de $\sim 8 \text{ \AA}$ à $\sim 10 \text{ \AA}$, voir Figure 14.⁴⁶ On peut aussi envisager l’utilisation systématique d’éléments chimiques plus respectueux de l’environnement, notamment le phosphate à la place de l’arsenic, ou la substitution du plomb dans le cadre de la législation européenne REACH.

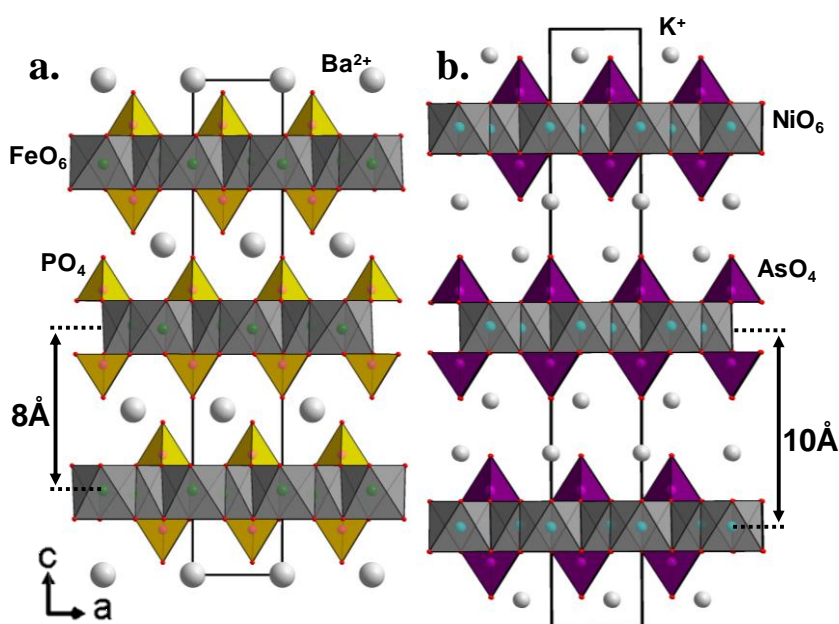


Figure 14. Comparaison de l’évolution de l’espace interfeuillet lors de la substitution de Ba^{2+} par 2K^+ dans la structure honeycomb hexagonale R-3. (a) structure de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et (b) structure de $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_8$.

Il est aisé de substituer le fer par le cobalt, le nickel ou le manganèse car ils possèdent des rayons ioniques similaires à un même degré d’oxydation (voir Figure 15) et peuvent donc s’insérer dans les structures à l’identique. Cependant, ils possèdent des propriétés physiques différentes. Un paramètre fondamental est la valeur S de spin total et le moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$, résultant (dans une approche spin-seul) voir Figure 16. Dans le cas de polyèdres octaédriques d’oxydes les configurations à haut spin (HS) sont généralement stabilisées dans nos systèmes. Cependant le couplage spin orbite plus fort de certains cations (Co^{2+}) donne une large anisotropie magnétique, sujette aux recouvrement orbitaires et symétries locales.¹³ C’est ainsi que dans les structures de type honeycomb de formule générale $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$ les spins s’orientent dans le plan dans le cas de Co^{2+} ou Ni^{2+} ,^{47,48} alors qu’ils s’orientent généralement selon c dans le cas de Fe^{2+} .^{13,44,45} On comprend ici qu’il est intéressant d’étudier pour une même structure plusieurs cations magnétiques, qui conduisent donc à des phénoménologies différentes.

Chapitre 1. Notions et concepts

La Figure 16 montre également des remplissages partiellement liés à la stabilité ionique dans les solides via par exemple l'énergie de répulsion interelectronique dans une même case quantique (terme de Hubbard), mais pour lesquels des notions d'électronégativité, de dureté interviennent fortement. Dans des conditions normales la nature tend toujours à stabiliser les systèmes qui requièrent moins d'énergie. Par exemple l'orbitale doublement occupée dans Fe^{2+} déstabilise partiellement ce cation dans un oxyde qui s'oxydera volontiers à l'air en Fe^{3+} , Fe^{2+} sera par contre très stable sujet à l'effet inductif des phosphates. En solution les diagrammes de Pourbaix font la loi et nous serons confrontés aux problèmes de redox plus ou moins stables dans la plupart de nos synthèses. Il faudra alors avoir recours à des atmosphères réductrices (ou du moins non oxydante) pour les voies de synthèses solides (hydrogène ou argon respectivement plutôt que l'air) ou à un agent réducteur tel que l'hydrazine (N_2H_5^+) pour les voies hydrothermales permettant de stabiliser les degrés d'oxydations bas. Dans le cas de Co^{3+} , le potentiel d'oxydation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ dans des composés à charpente oxo-anion ne permet pas d'envisager l'espèce oxydée.

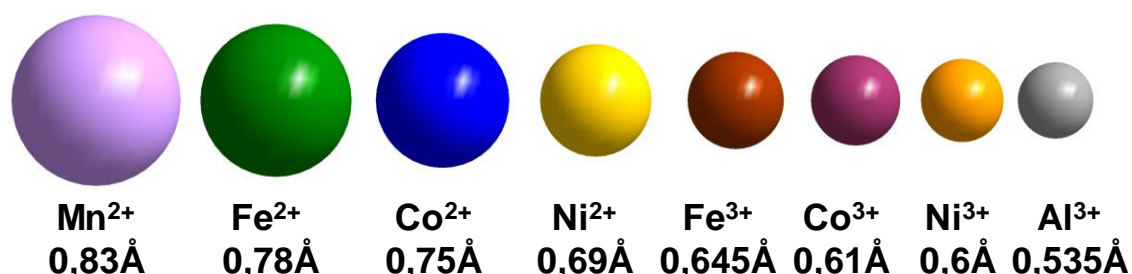


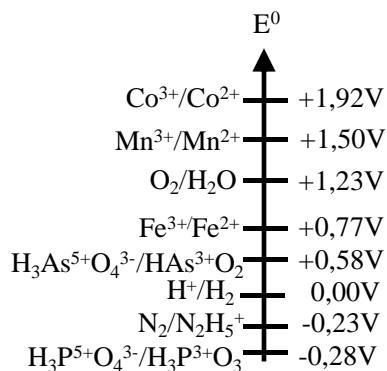
Figure 15. Représentation des rayons ioniques de nos cations haut spin en coordination V en fonction des valeurs tabulées correspondantes (les sphères sont de dimensions arbitraires).

	Ni^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+} Fe^{2+}	Fe^{3+} Mn^{2+}
	3d8	3d7	3d6	3d5
HS	 $S=1$ $\mu_{\text{eff}}=2,83$	 $S=3/2$ $\mu_{\text{eff}}=3,87$	 $S=2$ $\mu_{\text{eff}}=4,90$	 $S=5/2$ $\mu_{\text{eff}}=5,92$
BS	 $S=1$ $\mu_{\text{eff}}=2,83$	 $S=1/2$ $\mu_{\text{eff}}=1,73$	 $S=0$ $\mu_{\text{eff}}=0$	 $S=1/2$ $\mu_{\text{eff}}=1,73$

Figure 16. Représentation de l'appariement des spins magnétiques au sein des orbitales $3d^n$ des cations (de d^8 à d^5), dans un cas haut spin (HS) et bas spin (BS). Les spins $+1/2$ sont représentés en orange, les $-1/2$ en bleu. La valeur de spin totale S résultante est précisée dans chaque cas, ainsi que la valeur théorique de moment effectif μ_{eff} correspondante.

4. Topologies de basse dimensionalité

On peut dans une approche simple anticiper la stabilité cationique dans un solide à l'aide des potentiels redox de chaque couple de cation en solution (représenté sur la figure ci-contre) qui permet d'évaluer rapidement quelle réaction est susceptible de se produire. En effet une réaction ne peut se produire qu'entre l'oxydant le plus fort d'un couple et le réducteur le plus fort



de l'autre couple le plus haut en énergie des deux, et l'espèce à droite d'un couple plus bas en énergie. On aura par exemple ainsi $\text{Fe}^{3+} + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{Fe}^{2+}$. Cette réaction traduit le fait qu'en présence d'hydrazine (N_2H_5^+) le Fe^{2+} va être stabilisé par réduction du Fe^{3+} . Il se produira le même cas pour As^{5+} , Mn^{3+} ou Co^{3+} . On remarque par contre que P^{5+} est en dessous du couple de l'hydrazine sur cette représentation. Cela signifie qu'elle ne jouera pas un rôle réducteur sur cette espèce, on ne peut stabiliser le P^{3+} de cette manière. On comprend que l'hydrogène H_2 devient une atmosphère réductrice qui

stabilise les degrés d'oxydations bas. En suivant la même logique, les espèces Fe^{2+} , As^{3+} et P^{3+} s'oxydent facilement pour stabiliser les hauts degrés d'oxydations.

Après ce chapitre introductif, nous nous intéressons maintenant à nos résultats obtenus dans le cadre d'une stratégie MF type-II, avec un intérêt particulier pour les composés présentant des transitions métamagnétiques permettant la réorientation des spins avec le champ tel que $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Chapitre II

Etude de systèmes métamagnétiques et opportunités multiferroïques

CHAPITRE II. Etude de systèmes métamagnétiques et opportunités multiferroïques

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à plusieurs composés présentant des transitions métamagnétiques, dont certains découlent directement de mon travail de thèse et certains sont issus de la thèse de Rénaud David (projet ANR MAD-BLAST). Outre l'étude magnétique, nous avons taché d'analyser la potentialité de multiferroïcité par analyse en théorie des groupes et mesures expérimentales. Pour les composés déjà référencés, l'étude sera présentée de la façon suivante : Dans une première partie nous présenterons les conclusions annoncées avant le début de mon travail de thèse pour une bonne compréhension des comportements intrinsèques, puis viendra dans une deuxième partie les nouvelles mesures de ma thèse et les conclusions qui y sont associées, incluant notamment les caractérisations ME. **Dans ce chapitre nous avons pris le parti d'inclure les manuscrits de publication, quand les résultats sont publiés ou dans un état de publication avancé. Auquel cas le texte en anglais sera précédé par un résumé en français des résultats significatifs.**

1. $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: un composé à chaînes magnétiques individuelles.

1. Contexte de notre étude.

a. Intérêt: $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un composé mis en évidence à l'UCCS dans le cadre du projet parent « MAD-BLAST »⁴⁹, il s'agit du premier composé quasi-« *single chain magnet* » purement inorganique. Cela implique qu'il est doté à basse température d'une dynamique de spins suffisamment lente (liée au retournement des macro-spins de chaînes individuelles « FM ») pour offrir les caractéristiques d'un aimant. Dans notre cas malheureusement, il n'y a pas de coercivité d'où le *quasi* utilisé plus haut. Chimiquement, la présence simultanée de Co^{2+} et de As^{3+} au sein de la structure est un cas relativement rare, comme l'est également le type de connexion des chaînes arsenites. La synthèse étant déjà optimisée, les principaux enjeux de mon travail ont concerné la production en plus grande quantité de la phase, sa mise en forme sous forme de pastille dense et la réalisation des mesures de couplage ME qui semblent pertinents dans ce système métamagnétique.

b. Cristallochimie : Le composé cristallise dans un groupe d'espace $Pnma$ avec $a = 17.978(1) \text{ \AA}$, $b = 13.939(1) \text{ \AA}$, $c = 5.9900(4) \text{ \AA}$. La structure est formée de chaînes infinies suivant l'axe c d'octaèdres de Co^{2+}O_6 partageant des arêtes de leurs bases. Deux octaèdres successifs sont séparés d'une distance de 3.0192 \AA et sont inclinés d'un angle de $\sim 21^\circ$, voir [Figure 17a](#). Ces chaînes, séparées d'une distance d'environ 7 \AA , sont connectées entre elles par des chaînes infinies de tétraèdres de $\text{EAs}^{3+}_2\text{O}_3$ (où E représente le doublet non liant de l'arsenic (+III)) formant une structure pseudo 2D dans le plan bc , voir [Figure 17b](#). L'espace créé entre ces chaînes forme des tunnels occupés par du Ba^{2+} et des molécules d'eau. Deux couches sont séparées d'une distance de 9.05 \AA par des molécules d'eau et s'empilent suivant l'axe a , voir [Figure 17c](#). Cette distance est suffisamment large pour considérer des couplages magnétiques entre les feuillets très faibles, d'autant plus qu'il n'existe pas de possibilités de recouvrement des orbitales de Co^{2+} . La structure possède trois sites arsenic indépendants, As1O_5 et As2O_5 jouent le rôle de séparateur entre les chaînes successives, alors que As3O_5 est situé sur le sommet de ces chaînes. Les calculs DFT

réalisés à $U = 3$ eV ont permis de montrer un couplage FM le long des chaînes de Co^{2+} (échange direct, $J_1 = 7.6$ K) et des interactions AFM faibles entre les chaînes (Super-Super-Echange via les ponts arsenic $J_2 = -0.2$ K), les couches sont donc fortement déconnectées. En effet, au sein d'une chaîne l'angle Co-O-O entre deux octaèdres successifs vaut $\sim 93^\circ$ pour une distance $d(\text{Co-Co}) \sim 3.02$ Å, les couplages sont donc attendus fortement FM comme bien connus dans les chaînes de Co^{2+} partageant des arrêtes, cf. Kanamori-Goodenough.

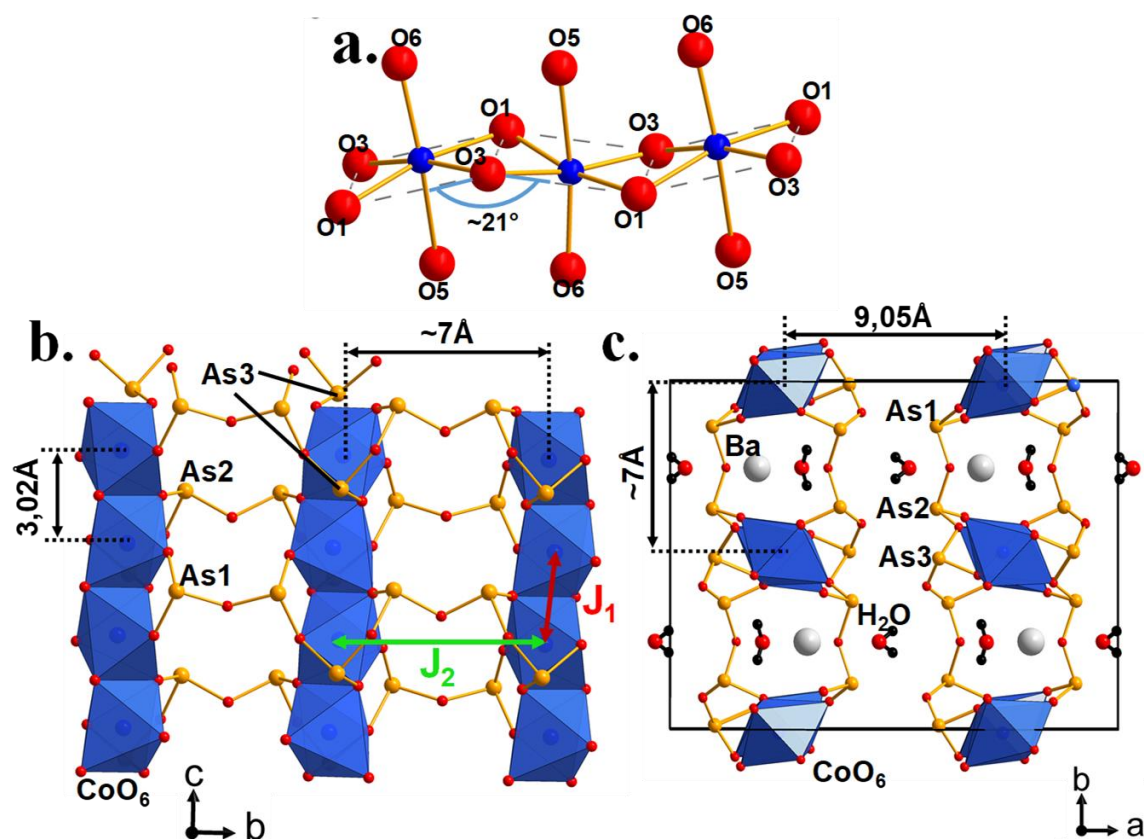


Figure 17. (a) Détails d'une chaîne de CoO_6 . La base de l'octaèdre est représentée par des tirets gris. (b) Représentation de l'arrangement au sein d'une couche dans le plan bc , avec mise en évidence des chaînes infinies de As^{3+} qui se propagent suivant l'axe b (c) Représentation de la structure de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le plan ab , perpendiculaire aux chaînes qui se propagent suivant l'axe c .

c. Mesures magnétiques : Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré un matériau globalement AFM avec $T_N = 9.2$ K, voir Figure 18a. La Curie-Weiss donne un μ_{eff} de $5.16 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ (contre $3.87 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ en théorie, on est en présence de couplage spin-orbite fort), et une valeur de θ_{CW} de 21.4 K (les couplages prédominants sont donc confirmés FM).⁴⁹ La mesure d'aimantation réalisée à 1.8 K montre la présence d'une transition métamagnétique à partir de 0.1 T qui conduit ensuite rapidement à une valeur d'aimantation maximale $M_{\text{Max}} = 2.33 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ qui semble saturée, voir Figure 18(b,c). Cette valeur représente donc 70 % de la valeur théorique attendue. En l'absence de données de diffraction de neutrons, à partir de ces informations et de la tendance des moments magnétiques des Co^{2+} à être dirigés par la symétrie locale, un modèle magnétique où les spins sont alignés selon la distance O1-Co-O1 a été proposé, à base de chaînes « cantées » selon la symétrie cristalline qui conduit bien à une composante magnétique selon c des spins de l'ordre de ~ 70 % du moment total attendu, en bon accord avec M_{Max} observée, voir Figure 18d. En

considérant le couplage AFM entre toutes les chaînes voisines déterminé par calculs DFT, on obtient alors la structure magnétique **Figure 18c**, qui est associée à un vecteur de propagation $k = [0\ 0\ 0]$. Il en résulte une structure AFM cantée (les spins ne sont pas colinéaires même à haut champ et basse température) avec une aimantation résultante non nulle sans champ. Sous champ les macro-spins qui restent « cantés » au sein d'une chaîne s'alignent entre eux pour former la structure magnétique « aligné FM », également associée à un vecteur de propagation $k = [0\ 0\ 0]$.

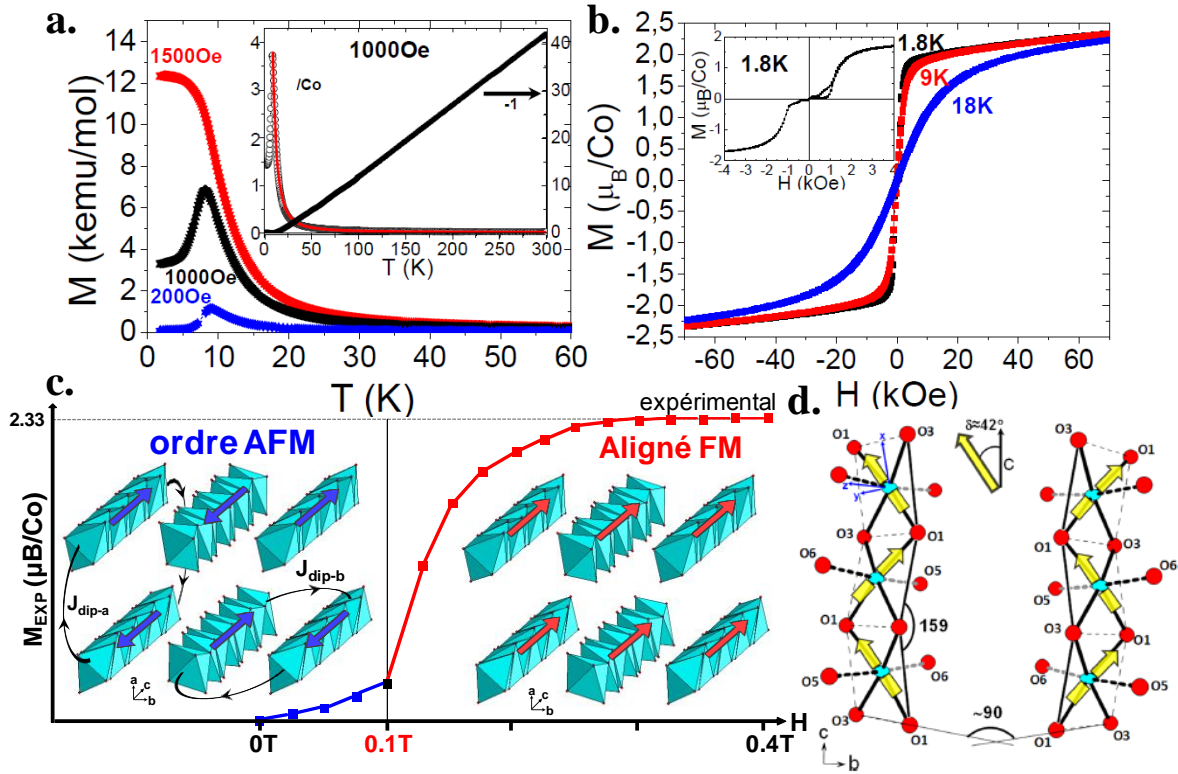


Figure 18. (a) Mesure de susceptibilité magnétique à 0.02 T, 0.1 T et 0.15 T (en bleu, noir, rouge respectivement). L'encart représente le tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique. (b) Mesure de l'aimantation à 1.8 K, 9 K et 18 K (noir, rouge bleu respectivement) entre -7 et +7 T. (c) Zoom sur la courbe précédente, avec représentation de l'alignement des chaînes d'un ordre AFM (en bleu, en dessous de 0.1 T) à un ordre aligné FM (en rouge, au-dessus de 0.1 T) avec l'application d'un champ magnétique. (d) Représentation du modèle magnétique proposé, avec les spins magnétiques représentés par des flèches jaunes et alignés de 42° par rapport à l'axe c en direction de la liaison O1-Co-O1.

Deux points importants détaillés dans la référence⁴⁹ doivent être considérés, nous les décrivons de manière concise par soucis de clarté :

- (i) Un comportement Ising local des Co²⁺ dans leurs polyèdres de coordination avec des spins cantés a pu être démontré en fittant à l'aide de mesures magnétiques AC, en suivant les longueurs de corrélations des domaine magnétiques pendant la transition métamagnétique. Ce comportement est lié à la grande anisotropie magnétique de l'ion Co²⁺, qui oriente les moments selon des symétries et recouvrements orbitaux locaux.
- (ii) Des mesures de susceptibilité magnétique thermique AC ont permis de montrer que cette phase possède une dynamique de relaxation de spin lente (mais jamais complètement bloquée) mentionnée plus haut d'où l'analogie avec les SCM's hybrides de la littérature. Des comportements atypiques peuvent donc être attendus après excitation par un champ magnétique.

Chapitre II. Etude de composés métamagnétiques.

Ce composé possédait donc en début d'étude les prérequis pour l'étude de couplages ME, éventuellement de multiferroïsme, par son caractère Ising (fondamentalement important dans les MF de type II) mais surtout au niveau des structures magnétiques imaginées sous champ nulle, sa transition métamagnétique et sa dynamique de spin lente. Dans tous les cas, au vu de la valeur faible de champ magnétique pour passer à l'état FM (0.1 T), ce composé semble intéressant. De plus, sa basse dimensionnalité avec son découplage important des chaînes permettrait théoriquement une polarisabilité importante.

2. Notre étude.

a. Etude en théorie des groupes préliminaire : Nous avons commencé par étudier la théorie des groupes relative aux deux structures magnétiques (AFM et FM sous champ, Figure 18c), la connaissance des groupes magnétiques associés à ces structures est nécessaire. Ici dans les deux cas les chaînes restent « cantées » et nous nous sommes basés sur les opérateurs magnétiques de type miroir impliqués selon les 3 directions cristallographiques de la symétrie $Pnma$. Il faut savoir que la conservation (inversion) de la composante magnétique perpendiculaire au miroir est associée à m (m') et la conservation (inversion) de la composante parallèle au miroir est associée à $m'(m)$ (voir Figure 19).

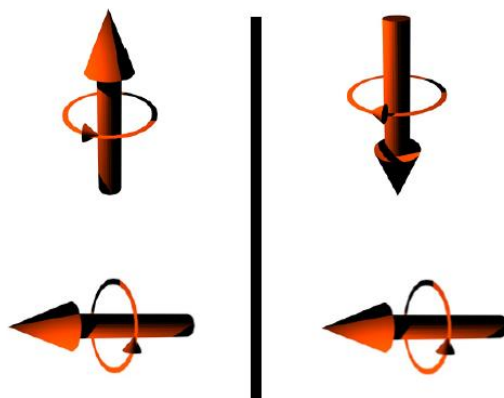


Figure 19. Effet d'un plan miroir (symbolisé par un trait noir) sur un vecteur axial magnétique. On conserve la composante perpendiculaire au plan, on inverse celle parallèle.

Ainsi le groupe magnétique associé à la structure AFM proposée est $Pn'm'a'$ (#62.448). L'analyse via ISOSUBGROUP^{28,29} de cette symétrie (obtenue en combinant la symétrie $Pnma$ et une représentation irréductible magnétique avec un vecteur de propagation $k = [0\ 0\ 0]$) indique un groupe pouvant éventuellement développer une composante ferromagnétique propre (non observée à champ nul) mais non ferroélectrique.

Le groupe magnétique associé à la structure FM-sous champ proposée est $Pn'm'a$ (#62.446). L'analyse via ISOSUBGROUP de cette symétrie indique un groupe pouvant éventuellement développer une composante ferromagnétique propre (observée sous champ) mais non ferroélectrique.

Les hypothèses « multiferroïques » semblent donc immédiatement se tarir, mais il nous a semblé important de les vérifier expérimentalement, pour i) valider la faisabilité des modèles prévus et ii) éventuellement déceler des couplages magnéto-électriques de type « strictifs » à T_N .

b. Synthèse et mise en forme : Le protocole de synthèse établi initialement a permis de préparer $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme de poudre par voie hydrothermale et chauffage micro-ondes. On place les précurseurs préalablement broyés de BaCO_3 (0.690 g), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.908 g) et As_2O_3 (2.08 g) dans un réacteur en téflon d'une contenance de 50 mL auquel on ajoute 35 mL d'eau distillée. L'ensemble est solubilisé par sonification dans un bac à ultrasons pendant 5 minutes avant d'ajouter 1.5 mL d'hydrazine goutte à goutte. Ce dernier est un agent réducteur sous forme liquide permettant de stabiliser les degrés d'oxydation bas des cations, c'est à dire le degré d'oxydation +3 de l'arsenic présent dans la structure (i.e. l'espèce la plus stable en solution dans des conditions normales étant As^{5+}). On chauffe ensuite l'ensemble à l'aide d'un micro-ondes Mars II (CEM corporation) à 220 °C pour une durée de 30 minutes, puissance 300 W (i.e. maximale), puis retour à température ambiante en une période de 3 heures. La synthèse est filtrée, les impuretés résiduelles non magnétiques (précurseurs ou $\text{Ba}_5\text{ClAsO}_4$) sont extraites par lavages successifs à l'eau distillée bouillante et éthanol. Le produit résultant est ensuite séché à 100 °C en étuve pendant 5 heures. On obtient ainsi 2 g de poudre pure de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de couleur mauve, la pureté est vérifiée par diffraction de rayons X sur poudre, voir [Figure 20](#). L'ensemble est broyé à l'aide d'un mortier et pilon en agate puis placé dans un moule à pastiller cylindrique permettant de le mettre sous forme de pastilles circulaires (diamètre 10 mm, épaisseur 0.4 mm) à l'aide d'une presse uniaxiale en appliquant une force de 5 tonnes. Cette pastille est ensuite affinée par ponçages manuels successifs jusqu'à une épaisseur de 0.1 mm. C'est sur cet échantillon que Claire Colin réalise les mesures de constante diélectrique et de courant pyroélectrique à Grenoble. Il est important d'avoir une épaisseur d'échantillon la plus faible possible pour limiter la résistance interne et éviter les comportements intrinsèques parasites de la pastille (résultant de domaines, fractures, etc). A partir des dimensions de la pastille et de sa masse, la compacité a été évaluée à 85 %, valeur satisfaisante pour une mesure fiable.

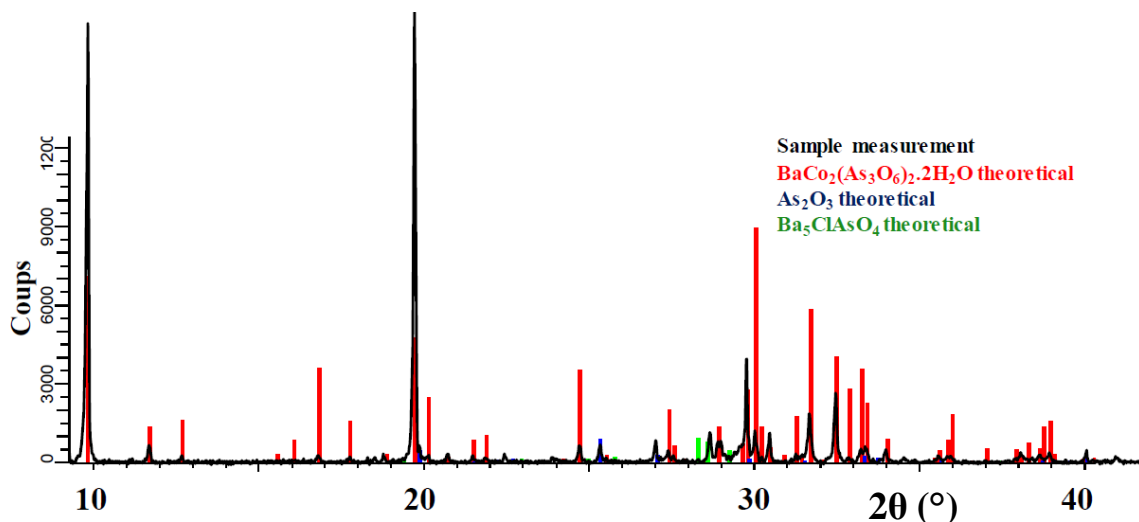


Figure 20. Diagramme expérimental de diffraction de rayons X sur poudre pour l'échantillon de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant lavage (trait noir). Les diagrammes théoriques de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 et $\text{Ba}_5\text{ClAsO}_4$ issus de la base de données sont superposés (en rouge, bleu et vert respectivement).

c. Mesure de chaleur spécifique : Nous avons décidé au préalable d'effectuer une mesure de chaleur spécifique. En effet, nous n'avons pour le moment des informations que sur les transitions

magnétiques du matériau qui pourrait pourtant traverser diverses transitions d'origine structurale, par exemple, non sondée jusqu'ici. Dans la plupart des transitions de phase, la différence d'énergie excédentaire résultante est évacuée sous forme de chaleur et peut ainsi être suivie par $C_p(T)$. Les expériences s'effectuent sur un fragment carré de pastille densifiée, d'épaisseur la plus fine possible et de masse connue (ici 2.8 mg) à l'aide du module dédié sur le PPMS. L'échantillon a été mesuré sans champ magnétique entre 31 et 2 K (la plage autour de la T_N où des propriétés pourraient être attendues). Comme représenté sur la [Figure 21](#) un seul pic à ~ 8.4 K assez large qui implique des corrélations de basses dimensions déjà largement engagées. Ce pic correspond à la T_N annoncé à 9.2 K et son allure large est similaire à celle de $\chi(T)$. $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2H_2O$ ne possède apparemment pas de transition supplémentaire « cachée ».

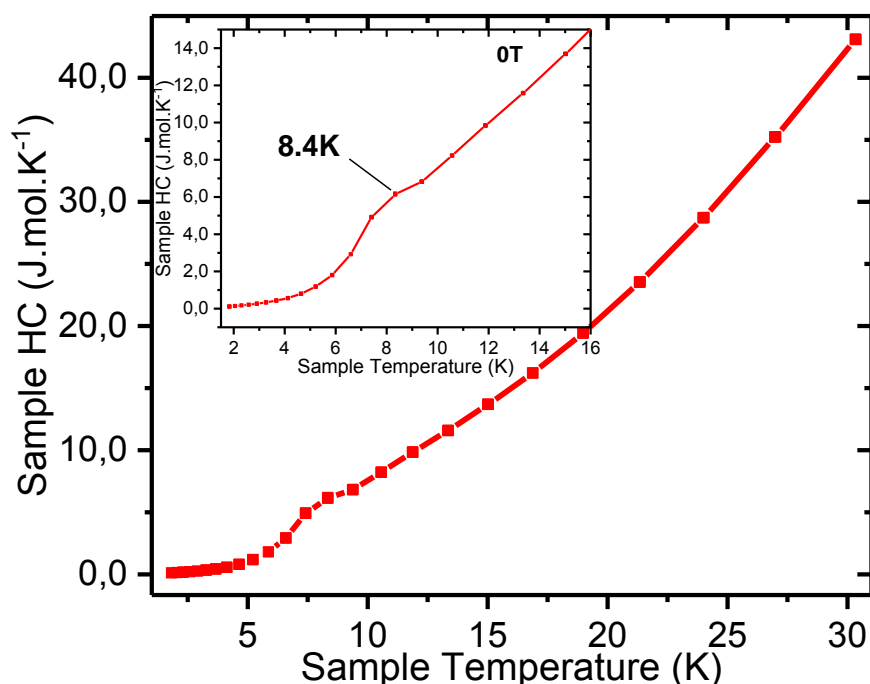


Figure 21. (a) Mesure de chaleur spécifique sur l'échantillon de $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2H_2O$ entre 31 et 2 K. (b) Un seul pic large à ~ 8.4 K peut être remarqué sur cette mesure, correspondant à la T_N .

d. Mesures de constante diélectrique : A une fréquence de 10 kHz, la capacitance déduite des mesures diélectriques (exprimée en picofarad) varie très peu en fonction de la température selon un régime assimilé-linéaire, voir [Figure 22a](#). Un saut de faible intensité peut être remarqué aux alentours de 8.5 K au chauffage avec une faible hystérésis thermique qui couvre le domaine 7.5-8.5 K, très similaire à la large anomalie de la chaleur spécifique. Il s'agit donc ici d'un effet magnétostrictif intrinsèque au passage de la transition magnétique. La variation en capacitance sous champ est moins prononcée (voir [Figure 22b](#)), très similaire au comportement « standard » qui sera rencontré plusieurs fois tout au long de ce travail ([Figure 44](#), [Figure 55](#), [Figure 64](#)).

En ce qui concerne, l'évolution sous champ la pente de $C_p(T)$ est indépendante de la valeur du champ ($H = 0, 0.05, 0.1$ et 0.15 T sur la [Figure 22a](#)). La [Figure 22b](#) représente $C_p(H)$ à différentes températures et montre des courbes plates, en bon accord avec notre analyse par théorie des groupes et l'absence de couplage magnétoélectriques dépendant du champ

magnétique. On remarque cependant entre 9 et 7 K une évolution un peu plus prononcée de la capacitance, qui traduit l'anomalie de $C_p(T)$ à T_N et validerait le couplage magnéto-électrique de nature strictive annoncé dans le paragraphe précédent.

e. Mesures de courant pyroélectrique : Les mesures de courant pyroélectrique en fonction de la température ont été effectuées par un courant thermostimulé avec des tensions de poling de +/- 200 V. Les résultats suivent la même tendance, on ne retrouve pas non plus d'anomalies autour de la T_N ni autour de 7.5 K (comme en $C_p(T)$), voir Figure 22c. Il n'y a définitivement pas d'influence du champ magnétique externe. Même si une courbe semble plus basse que les 3 autres elle montre des déviations de courant pyroélectrique faibles et constantes en fonction de la température. Un pic fin peut être observé à 13.5 K mais dû au système de mesure. Cette anomalie est retrouvée dans chacune des expériences quel que soit l'échantillon et ne dépend pas de la polarisation appliquée (elle devrait se retourner avec la polarisation en cas de comportement intrinsèque à $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

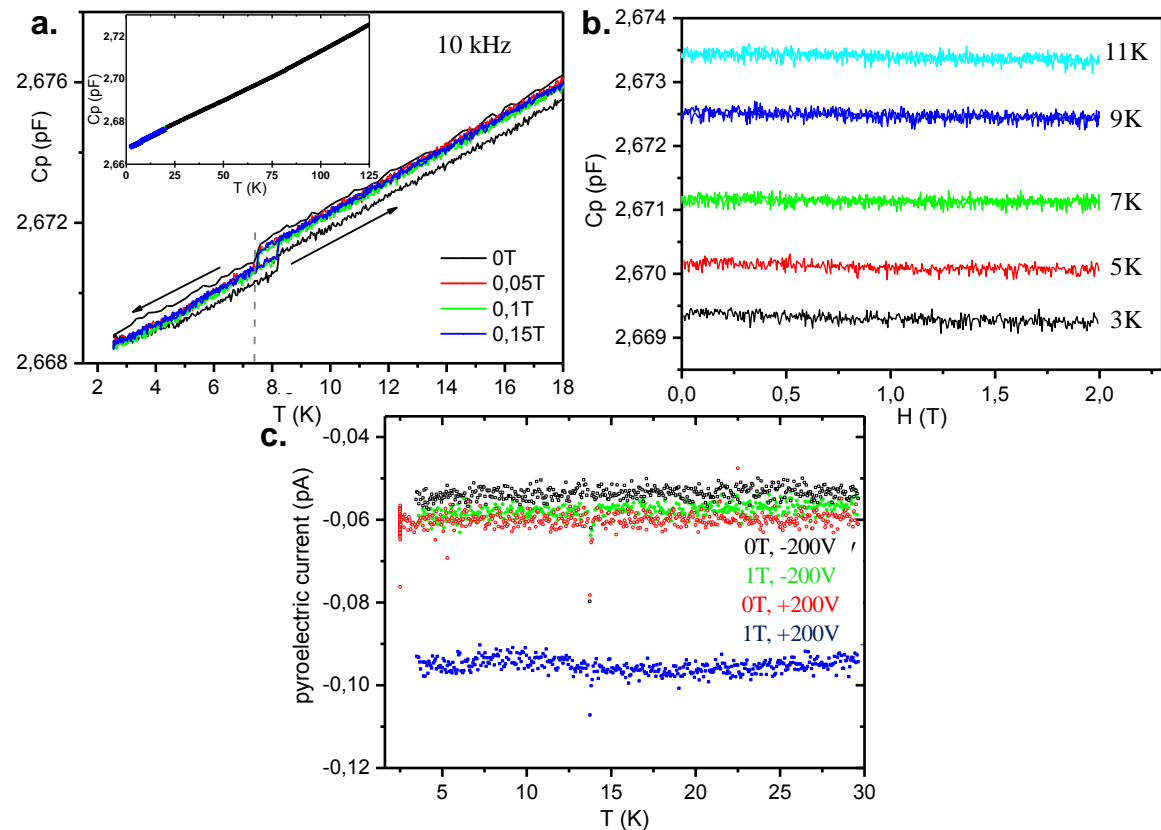


Figure 22. Caractérisations magnétoélectriques. (a) Mesures de constante diélectrique en fonction de la température à 0, 0.5, 0.1, 0.15 T (noir, rouge, vert, bleu respectivement) à une fréquence de 10 kHz. Le saut à 7.5 K correspond bien au pic de T_N large relevé en $C_p(T)$, et peut donc être associé à un effet magnétostrictif. (b) Mesure de constante diélectrique en fonction du champ magnétique à 3, 5, 7, 9, 11 K (noir, rouge, vert, bleu foncé, bleu clair respectivement). (c) Mesure de courant pyroélectrique thermostimulé avec des tensions de poling de +/- 200 V en fonction de la température. Le pic à 13.5 K est attribué au système de mesure. On retrouve cette anomalie dans toutes les mesures, quel que soit l'échantillon.

A ce stade il est possible de proposer que $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ semble présenter un couplage ME à T_N doté d'une faible hystérésis thermique qui est compatible avec la transition magnétique plutôt large suggérée par $C_p(T)$. Par contre aucun effet du champ ne semble apparaître en bon accord avec la théorie des groupes. Nous avons donc présenté ici l'exemple typique « à contourner » dans la suite de ce manuscrit. On illustre ici le fait que des transitions métamagnétiques avec des blocs isolés ne suffiront pas à la mise en place d'états multiferroïques, les paramètres impliqués et la problématique au sens large étant bien plus complexes.

2. Spin flip $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vs spin flop $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce travail a été publié et sera ici présenté après le résumé sommaire en français qui suit, dans son intégralité, agrémenté d'expériences complémentaires des « supplementaries materials ». ¹¹ Typiquement il représente la concrétisation de transitions métamagnétiques dans de nouveaux composés prometteurs. Cependant l'analyse par théorie des groupes réalisée à travers le prisme des résultats décevants précédents, ne permet pas la mise en place d'états multiferroïques recherchés en début de thèse. Il n'en réside pas moins que cette étude reste intéressante.

1. Contexte de notre étude.

Nous faisons ici l'étude de deux composés inédits de type « arsenates de cobalt hydratés », obtenus sous forme de cristaux dans nos synthèses hydrothermales. Ces deux composés sont construits à partir d'entités similaires à celles de l'étude précédente (chaines FM d'octaèdres de Co^{2+} partageant des arêtes, couplées AFM entre elles) mais présentent des propriétés différentes, résultantes d'anisotropies magnétocristalline contrastées.

Ainsi $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont la structure cristalline est déjà reportée dans la littérature, présente des chaines zig-zag qui s'ordonnent antiferromagnétiquement en dessous de $T_N = 6.7 \text{ K}$. ^{50,51} La structure magnétique déterminée par diffraction de neutrons, montre un arrangement antiferromagnétique non colinéaire, en direction des symétries locales, alors que les calculs DFT semblent indiquer des chaines frustrées et une faible anisotropie. La mesure de $M(H)$ suggère une transition métamagnétique de type « spin-flop » au-dessus de $\mu_0 H = 3.2 \text{ T}$, voir [Figure 23a](#). Dans ce cas, caractéristique de composés présentant cette faible anisotropie, les spins se retournent progressivement avec le champ, conduisant à une évolution « molle » de la courbe d'aimantation. A l'inverse, $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont la structure cristalline est inédite, présente des chaines linéaires fortement déconnectées au sein des couches, où d'après les calculs DFT seul des échanges FM au sein des chaines semblent prédominer au sein de la structure. La forte anisotropie magnétocristalline résultante de la topologie linéaire est à l'origine d'une transition métamagnétique de type « spin flip » en dessous de $T_N = 15.1 \text{ K}$ et au-dessus de $\mu_0 H = 6.2 \text{ T}$, voir [Figure 23b](#), caractérisée par un retournement brutal des spins avec le champ. Ces notions de « spin-flip », « spin-flop » et de réorientation de spins sous champ sont à la base de la stratégie multiferroïque de ma thèse. Cet aspect a également pu être suivi par des mesures de chaleurs spécifiques, qui montrent une suppression de la transition avec le champ magnétique dans le cas « flop » de $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et sa conservation dans le cas « flip ». On a ici donc affaire aux cas-école.

Cependant, malgré l'existence de structure magnétique non colinéaire pouvant favoriser des interactions *Dzyaloshinskii–Moriya*, les groupes d'espaces magnétiques déterminés à 0 T par diffractions de neutrons ne sont pas compatibles avec la mise en place de couplages magnétoélectriques. Cependant, il reste envisageable que des couplages ME se développent lors de la substitution chimique (Fe vs Co, As vs P) ou de l'application d'un champ magnétique externe qui pourrait favoriser un groupe d'espace compatible avec la mise en place de couplage ME.

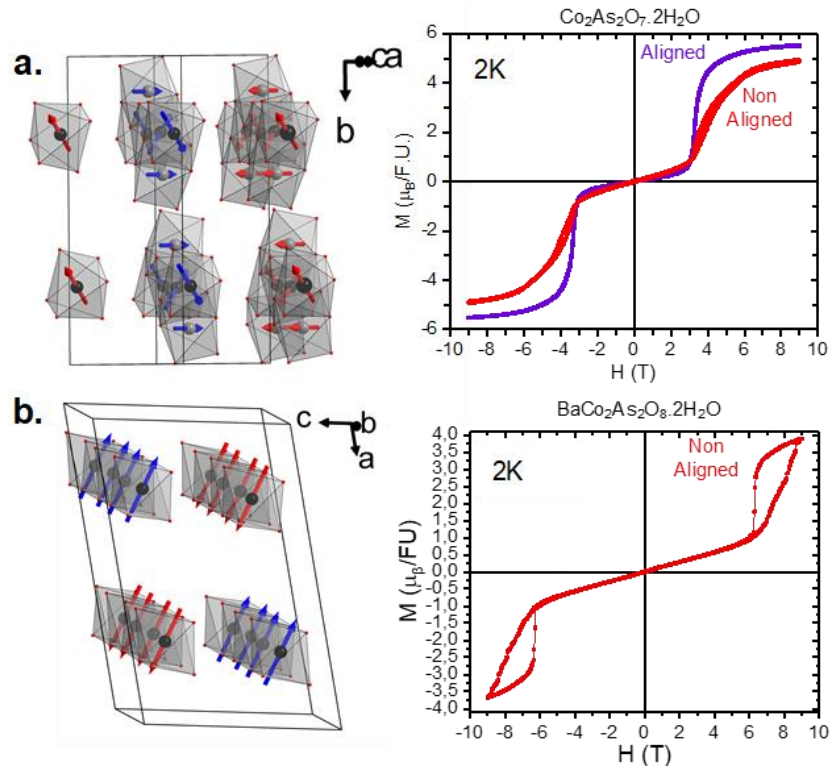


Figure 23. Abstract (a) Caractérisations relatives à $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gauche) Représentation de la structure neutron affinée (droite) Mesure d'aimantation $M(H)$ avec mise en évidence du comportement « spin-flop » à 2K. La courbe rouge représente la courbe initiale sur un échantillon non aligné au préalable, la bleu le cas de la poudre aligné au préalable dans l'eicosane (b) Caractérisations relatives à $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gauche) Représentation de la structure neutron affinée (droite) Mesure d'aimantation $M(H)$ avec mise en évidence du comportement « spin-flip » à 2K

En parallèle, on a également pu montrer par Diffractions de Rayons X sur poudre en température (HTXRD) et par ATG (analyse thermogravimétrique) couplée ATD (analyse thermodifférentielle) que ces deux composés sont stables jusqu'à une température de l'ordre de 450 °C, température à laquelle les molécules d'eaux sont retirées, conduisant à une réorganisation de la structure. Ainsi, les deux composés se transforment respectivement en $\beta\text{-Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$ monoclinique (une variante de thortveitite) et le composé rhomboédrique $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8$ (honeycomb dont nous faisons l'étude dans le chapitre suivant), phase anhydre des deux phases hydratées initiales. Dans le premier cas, les chaînes 1D zig-zag sont conservées mais assemblées en couches 2D par la mise en place de connexion par partages d'arêtes supplémentaires résultantes de la perte des molécules d'eau. Dans le deuxième composé, les chaînes sont réarrangées en couches honeycomb, pendant que le caractère 2D entre les couches est conservé.

2. Notre étude

Metamagnetic transitions versus magnetocrystalline anisotropy in two cobalt arsenates with 1D Co²⁺ chains

ABSTRACT

We have investigated two original hydrated cobalt arsenates based on Co²⁺ octahedral edge-sharing chains. Their different magnetocrystalline anisotropies induce different types of metamagnetic transition, spin-flop versus spin-flip. In both compounds, a strong local anisotropy (Ising spins) is favoured by the spin-orbit coupling present in the CoO₆ octahedra while ferromagnetic (FM) exchanges predominate in the chains. Co₂(As₂O₇), 2H₂O (1) orders antiferromagnetically below T_N = 6.7 K. The magnetic structure is a non-collinear antiferromagnetic spin arrangement along the zigzag chains with DFT calculations imply frustrated chains and weakened anisotropy. A metamagnetic transition suggests a spin-flop process above μ₀H = 3.2 T. On the contrary, BaCo₂As₂O₈.2H₂O (2) linear chains are arranged in disconnected layers, with only inter-chain ferromagnetic exchanges and therefore increasing its magnetocrystalline anisotropy. The magnetic structure is collinear with a magnetic easy axis that allows a spin-flop to a sharp spin-flip transition below T_N = 15.1 K and above μ₀H = 6.2 T.

INTRODUCTION

The large spin orbit coupling and single-ion anisotropy of Co²⁺ is beneficial to design Ising-ferromagnetic one-dimensional (1D) units in chains. Clearly in the field of hybrid molecular magnets, this ion plays a central role because strong magnetocrystalline anisotropy together with magnetic easy-axis are required for realizing single chain magnets, i.e. systems with strongly decoupled 1D-units and slow spin dynamics.^{52,53} In oxides or related systems, edge sharing connection between CoO₆ octahedral units assess ferromagnetic exchanges, leading to low-D magnets (ferro, ferri or canted chains or layers) with various exotic phenomena such as quantum phase transition CoNb₂O₆,⁵⁴ 1/3 magnetization plateau in CoV₂O₆⁵⁵⁻⁵⁸ or spin density wave transition in presence of magnetic field in BaCo₂V₂O₈.⁵⁹ More generally, the realization of metamagnetic transitions between FM units involves weak magnetic interactions between them where the choice of well-adapted chemical separators is crucial. The literature, including work on original low-D magnets prepared in our group, suggests that the association of both large counter-cations and oxo-anions such as XO₄ groups (X=P, V, As) favours an efficient template for low-D units. For instance, the various phases observed in the BaCo₂(PO₄)₂ phase diagram are largely dominated by 2D-structural and magnetic topologies, in which phosphate and Ba²⁺ play the role of spacers.⁶⁰ We have also evidenced magnetization plateaus in BaCo(X₂O₇) due to 1D-chains of ferromagnetic Co²⁺ dimers in- and between- which the bending of X₂O₇ respects a modulated sequence, bringing a distribution of frustration in the crystal.⁶¹ One should also recall the role of ∞[AsO₂]⁻ chains (or catena-arsenites) able to separate 1D chains in BaCo₂(As₃O₆)₂.2(H₂O) at the origin of low spin dynamics in this system, a rare behavior for purely inorganic materials.⁴⁹ These results and renewed interest for inorganic low-D magnets (see the Ising FM BaFe₂(PO₄)₂ phase)^{44,45} led us to re-examine several chemical systems. In this paper, the prospection for novel barium cobalt arsenates yields the preparation of the novel BaCo₂As₂O₈.2H₂O (2) compound, obtained as a by-product of the highly stable Co₂(As₂O₇).2H₂O phase (1). Although this latter was already reported, no magnetic characterization was performed up to day.^{50,51} Here we show in (1) and (2) the efficient role of Ba²⁺, AsO₄, As₂O₇, and water molecules spacers to minimize the

magnetic interactions between edge sharing 1D-chains, promoting two novel realizations of metamagnetic transitions. When applying a magnetic field it tends to rotate the magnetization perpendicular to the applied field. Two cases may occur spinflop/spinflip depending on the large or weakest magnetocrystalline anisotropy. Our tandem of compounds gives nice examples for the topological occurrence of these two antagonist transitions. The synthesis, crystal chemistry, thermal stability and magnetic characterization are discussed in the prism of those transitions.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis : $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) was originally prepared by hydrothermal treatment of a mixture of $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{As}_2\text{O}_3$ in acidified water.^{50,51} During the exploration of barium cobalt arsenates, we re-prepared the single material using BaCO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ in 1:1:2.5 ratio (total mass = 3 g) with ~10 mL of distilled water in a 23 mL Teflon Lined autoclave, subsequently heated to 483 K for 76 h and then cooled down to room temperature in a period of 75h. The resulting product composed of pink needle like crystals of $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (up to 0.3 mm long) was filtered, washed twice with hot water, rinsed with ethanol and dried in air. Changing the initial ratio between the reactants leads to an additional second phase of formula $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) as orange hexagonal plates (up to 0.2 mm long), that we have not been able to prepare exempt of the cobalt diarsenate hydrate. At best, the 1:1:1 ratio between BaCO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gives (1)/(2) in ~77/23 proportion.

Single-Crystal X-Ray Diffraction (XRD)

$\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ room-temperature single crystal (X-Ray Diffraction) (XRD) was carried out on a Bruker X8 diffractometer using Ag- $K\alpha$ radiation, with an APEX detector and a graphite monochromator. $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ room-temperature single crystal XRD was carried out on a DUO-Bruker SMART diffractometer using Mo- $K\alpha$ radiation, also with an APEX detector and a graphite monochromator. In these two cases, intensities were extracted and corrected from the Lorentz-polarization factor through the SAINT program. A multiscan absorption correction was applied using SADABS. Structures were solved using Superflip and refined using JANA2006.⁶²⁻⁶⁵

Magnetic Measurements

Magnetic data and heat capacities were measured on a Physical Property Measurement System (PPMS) Dynacool (9 T) system from Quantum Design, using the grinded single phase polycrystalline phase aligned in Eicosane for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and a batch of isolated crystals for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. We performed typical measurements using zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) procedures under various fields. Magnetization versus H was measured between -9 and 9 T at various temperatures. Specific heat measurements were carried out with a PPMS using either the material (1) pressed into a pellet and deposited crystals for (2) at different magnetic fields between 0 and 9 T.

Thermal Analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) were carried out on a thermoanalyzer Setsys Evolution SETARAM device under air atmosphere using a ramp of 5 °C/min up to 600 °C on single phase polycrystalline sample of (1). Differential thermal analysis (DTA) were carried out on the same device under air, using a ramp of 2 °C/min up to 700 °C on a grinded sample

containing a mixture (1)/(2) in *ca.* 77/23 ratio.

High temperature X-ray measurements (HTXRD) were performed using a D8 Advance Bruker instrument equipped with an XRK900 chamber under flowing air, on the (1)/(2) mixture. Each powder pattern was recorded in the range 10-80 ° (2 θ) (step $\Delta T=50$ °C, 30 min per scan) from room temperature up to 800 °C.

Density Functional Theory (DFT) Calculations – Computational Methods

DFT calculations were carried using the Vienna ab initio simulation package (VASP)⁶⁶ by employing the projector augmented wave (PAW)^{67,68} method and the generalized gradient approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) for the exchange-correlation functionals.⁶⁹ GGA+*U* calculations were employed with *U* = 5 to 7 eV to account for the strong coulomb repulsion related to *d* orbitals of Co atoms. The plane wave cutoff energies of 400 eV and the threshold of self-consistent-field energy convergence of 10⁻⁶ eV were used, with 82 (22) *k* points in the irreducible Brillouin Zone for BaCo₂As₂O₈.2H₂O (Co₂As₂O₇.2H₂O). The energies of selected ordered spin states can be expressed using the spin Hamiltonian, $\hat{H} = - \sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$, where J_{ij} corresponds to the exchange parameters between the spin sites *i* and *j*, extracted by equating the relative energies of the selected ordered magnetic states to the corresponding energies determined from the GGA+*U* calculations.

IR and UV-visible Spectroscopies

Infrared spectroscopy (IR) measurements were performed on a Perkin Elmer Spectrum 2 device, equipped with a diamond attenuated total reflectance (ATR) accessory. Samples (batch of sorted single crystal) were measured between 4000 & 400 cm⁻¹. No ATR corrections were applied on the spectrum.

UV-visible measurement was performed on a Perkin Elmer Precisely Lambda 650 Spectrometer devices, using an STD Detector module & HARRICK Praying Mantis Sampling Kit. The measurement was done between 900 & 250 nm for single phase (1) sample.

Scanning Electron Microscope (SEM)

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were performed on a small amount of crystals placed on a carbon tape and introduced in a field-emission gun Scanning Electron Microscope (SEM) HITACHI S4700 device equipped with and Energy-dispersive X-Ray detector, operating at 20 kV electron beam energy. The EDS analysis is given from the average of several different points acquisitions.

Neutron powder diffraction (NPD)

Neutron powder diffraction (NPD) experiments were carried out on the G4.1 beamline of the LLB (Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France) using $\lambda = 2.43$ Å in the 2 θ range 5-85 ° at 2 K, 12 K and 22 K, on grinded polycrystalline sample containing Co₂As₂O₇.2H₂O and BaCo₂As₂O₈.2H₂O in 75/25 ratio into a vanadium cylinder (one sample due to synthesis difficulties). The NPD-based refinements were carried out using the FULLPROF program.^{70,71}

RESULTS AND DISCUSSION

a. Structural analysis and spectroscopic characterization

Compound 1: As-prepared in a batch containing the two phases (Figure 24a) crystals of (1) and (2) are shown in Figure 24(b,c). Dealing with (1), the diphosphate and diarsenate are isomorph compounds.^{50,51} Their framework was already described as infinite zigzag chains of edge-sharing CoO_6 octahedra linked by As_2O_7 groups to form a three-dimensional architecture which consists of intersecting tunnels.^{50,51} The zigzag chains run parallel to the [10-1] direction with alternation of two independent CoO_6 and Co_2O_6 octahedra, as shown in Figure 24d. The 3D arrangement between the chains is shown in Figure 24e. Our single crystal analysis was consistent with the previous reports^{50,51,72-77} Hydrogens have been located on Fourier-difference maps around O7 and O8, leading to two independent water molecules H1H4O7 and H2H3O8. The atomic coordinates used for DFT calculations and bond distances are listed in the Supporting information at the end of this chapter, see Table 5, Table 6 and Table 7. The refined monoclinic lattice constants are $a = 6.5314(8) \text{ \AA}$, $b = 14.207(2) \text{ \AA}$, $c = 7.6157(13) \text{ \AA}$, and $\beta = 94.735(7)^\circ$; space group $P2_1/n$ ($R_{\text{obs}} = 4.86\%$). Its magnetic properties were preliminary reported by means of susceptibility measurement only. Magnetic ordering below $T_N \sim 10 \text{ K}$ was announced. However, the existence of Co^{2+} chains encouraged us to deepen this study. For instance, one notes the strong analogy between the magnetic units in $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and those of $\text{BaCo}_2(\text{VO}_4)_2$, a nice example of a quasi-one-dimensional quantum spin system with a transition into a spin density wave under applied field.^{59,78-80} The main difference between the edge-sharing Co^{2+} octahedral 1D-units consists of the *cis/trans* connection along the chains. In $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the two independent CoO_6 have respectively two *trans* corner-shared neighbours (Co1) and two *cis* ones (Co2) leading to “flat” zigzag chains, with Co1-Co2 distances of 3.25 \AA and Co1-O-Co2 angles of $\sim 100^\circ$. On the opposite, in $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ the zigzag chains are staggered due to *cis* edge-connections only between all equivalent CoO_6 leading to Co-Co distances of 2.91 \AA with an angle Co-O-Co of $\sim 87.5^\circ$; Figure 24f. However, the degree of “magnetic” disconnection is expected to be very different in the two phases dealing with VO_4 against As_2O_7 groups. Indeed, the arsenates are known as less efficient magnetic links due to As-O covalency, as clearly shown for instance in the $\text{Pb}_2(\text{VO})(\text{XO}_4)_2$ series with $X = \text{As}$ and V .⁸¹ Thus, the 1D-magnetic units of $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possess structural and chemical pre-request for more pronounced isolated magnetic units. The formula is in good agreement with the EDS analysis from which an averaged ratio As/Co of 1.1/0.9 was determined (see Figure 25c). The absorption and the IR spectra for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals (Figure 25a and b respectively) show a significant absorption around 2 eV assigned to the bandgap. At higher energy a strong absorbance peak centred around 550 nm (green absorption) validates the magenta colour of the sample.

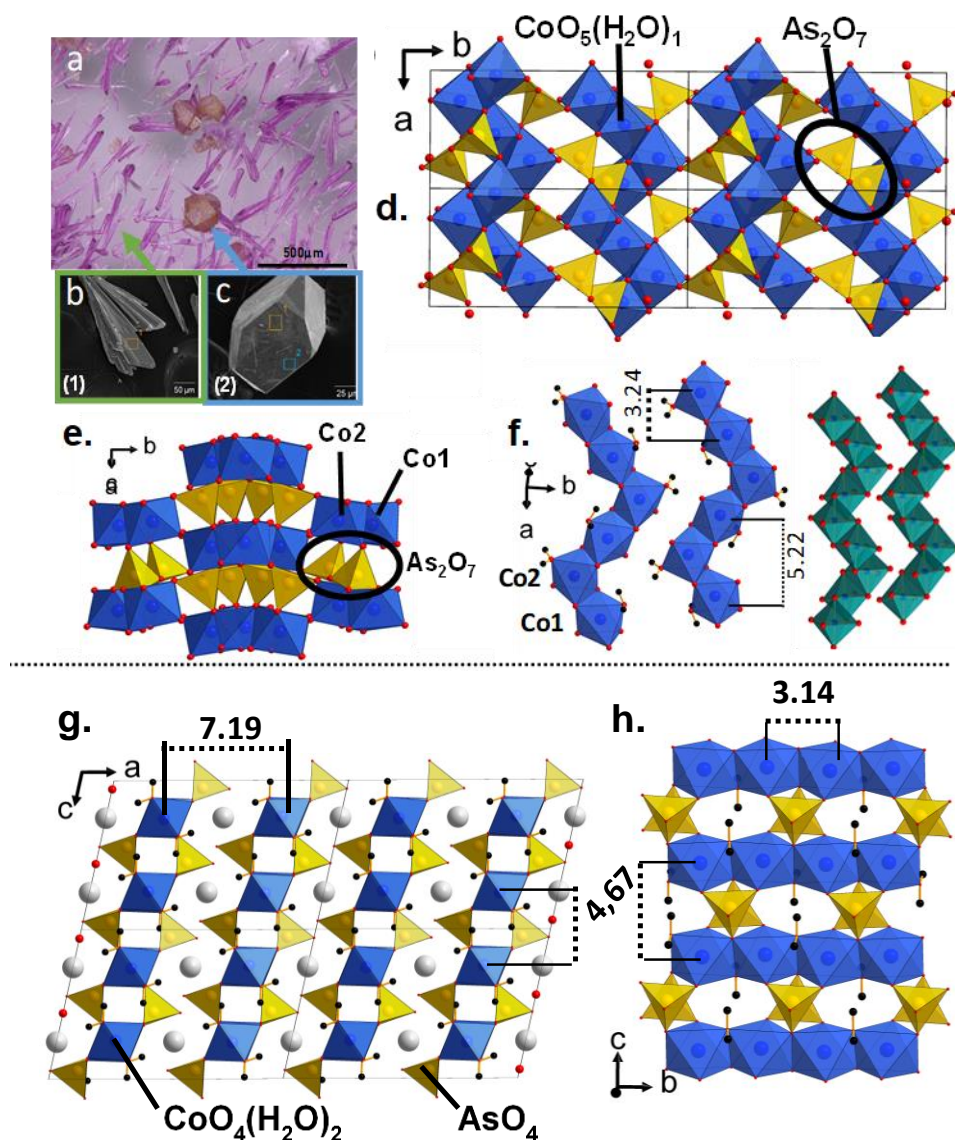


Figure 24. (a) Sample containing (b) pink needle like crystals of $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (c) orange prism of $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure describing (d) the infinite CoO_6 zigzag chains and (e) the 3D arrangement between the chains. (f) $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (blue) zigzag chains in comparison with the one from $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (green). (g) $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure describing 3D representation and (h) 2D stacking of the chains in the layer.

The vibration bands were assigned following the attribution for $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{76,82} The presence of water in the crystal structure is confirmed by stretching modes at 3410 / 3200 and bending vibrations bands at 1632 cm^{-1} . The spectrum also evidences the CoO_4 bending at 630, $\text{AsO}_3(-\text{O}-\text{AsO}_3)$ stretching at 815/760/580 and bending at 400 cm^{-1} . The weak band at 1480 cm^{-1} corresponds to in plane deformation of O-H-O interaction between octahedral corners.⁸³

Compound 2: SEM images of the corresponding crystals are shown in Figure 24c. Compound (2) has a layered crystal structure analog to the $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound,⁸⁴ but due to Ba^{2+} vs. Sr^{2+} size effect the stacking between the layers is slightly modified, such that the strontium compound crystallizes in a half volume ($V/2$) unit cell with the $C2/m$ space group.⁸⁴ Thus, the compound (2) is structurally original and is monoclinic, $C2/c$ space group, with unit cell parameters $a = 14.4555(10) \text{ \AA}$, $b = 6.2795(4) \text{ \AA}$, $c = 9.3370(6) \text{ \AA}$ and $\beta = 102.702(3)^\circ$ ($R_{\text{obs}} = 3.38\%$ // $wR_{\text{obs}} = 4.23\%$). Collection and refinement parameters are listed Table 1.

2. Spin-Flip vs Spin-Flop

Structural details and selected bond distances are given in the Tables at the end of the chapter, see [Table 8](#), [Table 9](#) and [Table 10](#). The refined formula is in good agreement with the EDS analysis from which an averaged ratio Ba/Co/As of 1/1.9/1.85 was determined (see [Figure 25c](#), bottom). The crystal structure consists of linear chains of Co^{2+}O_6 edge-sharing octahedra running parallel to the b axis, see [Figure 24g](#). In the chains, the Co-Co distance is 3.14 Å. The chains are linked through As^{5+}O_4 tetrahedra building up layers parallel to the (bc) plane, see [Figure 24h](#). The shortest Co-Co inter-chain distance is 4.67 Å. The stacking of the layers occurs along the a axis (separated by Ba^{2+} by *ca.* 7.2 Å, *i.e.* $a/2$) leading to the 3D representation of the structure given in [Figure 24g](#). The oxygen O4 form water molecules whose presence was proved by infrared spectroscopy and thermal analysis. Hydrogen atoms were located using Fourier-difference maps. They alternate with the arsenate along the chain axis, [Figure 24h](#).

The IR spectra for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is show in red in [Figure 25b](#). The presence of water in the crystal structure is confirmed by stretching vibrations bands at 3733 / 3645 / 3563 and bending vibrations bands at 1560 cm^{-1} . The CoO4 bending, AsO_4 stretching and AsO_4 bending modes appear at 640, 960 / 880 / 750 and 460 cm^{-1} respectively.^{76,82}

Table 1 : Crystal Data and Refinement Characteristics for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at Room Temperature.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaCo2As2O8.2H2O
Molar weight (g/mol)	569.07
Symmetry	Monoclinic
Space group	C 1 2/c 1 (15)
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 14.4555(10)$ $b = 6.2795(4)$ $c = 9.3370(6)$ $\beta = 102.702(3)$
Volume (Å ³)	826.81(9)
Z	4
Data collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.71073
density calc. (g/cm ³)	4,57159
Color	orange
θ (min-max) (°)	2,89 - 39,85
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α =0,71073Å)	16,66
R _{int} (%)	2,5
Recording reciprocal space	$-24 \leq h \leq 25$ $-10 \leq k \leq 10$ $-13 \leq l \leq 15$
Number of measured reflections	12928
Number of independant reflections ($I > 3\sigma(I)$)	751/732
Crystal dimension (µm)	80 x 50 x 35
Refinement	
Number of refined parameters	78
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	Unit
R1(F)[$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [All data, %]	3,38/3,42
wR ² (F ²)[$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [All data, %]	4,23/4,23
GOF	1,03
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	1,79 / -1,31
Refined extinction coefficient	0.015973

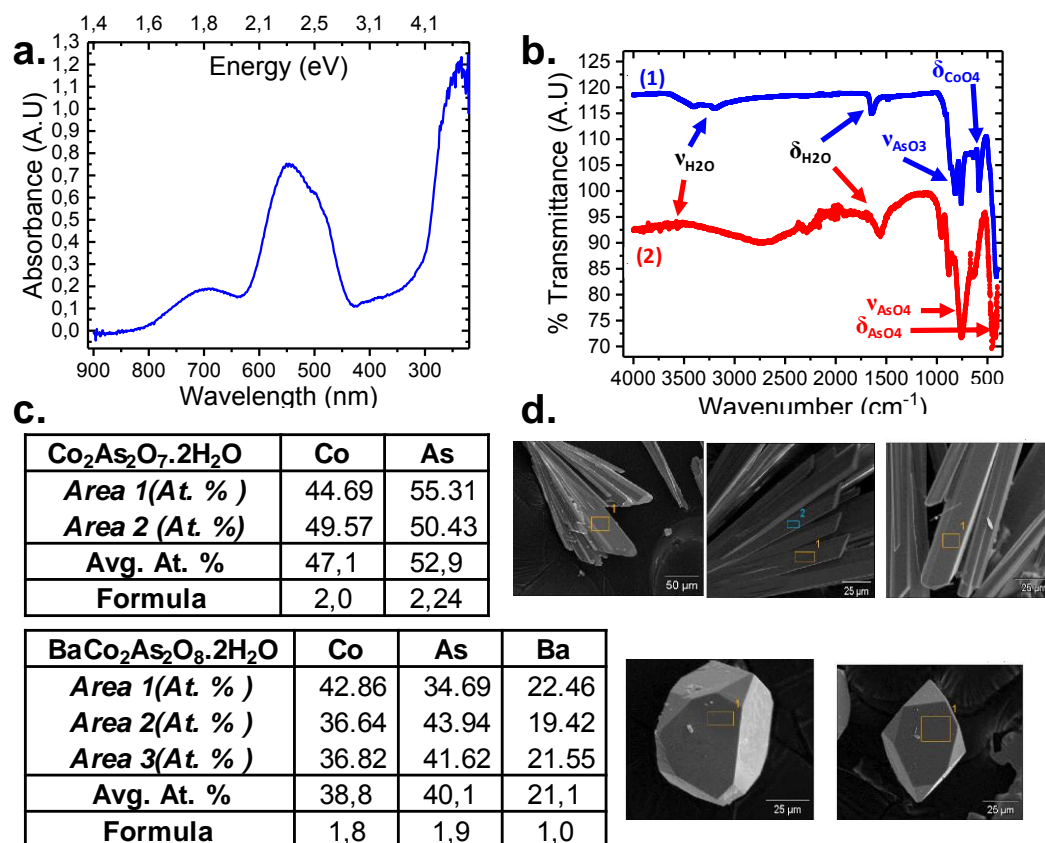


Figure 25: (a) Absorbance UV visible spectra for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) Infrared transmittance spectra for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in blue) and $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in red) with highlighting of the main characteristic bands. (c) MEB EDS analysis for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (up) and $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bottom), with corresponding expected formula from averaged Atomic % measured. (d) Some images of the crystals obtained from MEB analysis.

b. Thermal stability: Upon heating in air, $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is stable until 445 °C, temperature at which the removal of the two independent water molecules occurs. The TGA performed on a single-phase batch (8.9 % mass loss) agrees well with the removal of water molecules, Figure 26a. The high temperature XRD (HTXRD) shows that the hydrated phase transforms in a single stage into the high temperature monoclinic $\beta\text{-Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$, a thortveitite variant, Figure 26b.^{85–87} In this phase the 1D-zigzag Co^{2+} chains are conserved but assembled into 2D-layers by extra edge sharing connection due to the water removal, see Figure 27. In a further step, dealing with a mixed (1)/(2) batch, the dehydration of the latter minor phase is observed at 400 °C. The total mass loss (ca. 8 % for the 1+2 mixture) is consistent with a 77 % (1)/23 % (2) molar ratio refined from diffraction data. The corresponding DTA plot shows the two subsequent transformations at 400 and 450 °C, Figure 26a. HTXRD shows the transformation of (2) into the rhombohedral anhydrous $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8$, see Figure 26b.^{88,89} During the transformation, the linear edge-sharing chains are rearranged and condensed into honeycomb layers, while the 2D-character is conserved, see Figure 28, Ba^{2+} and AsO_4 present similar spacer groups in both the hydrated and anhydrous phases.

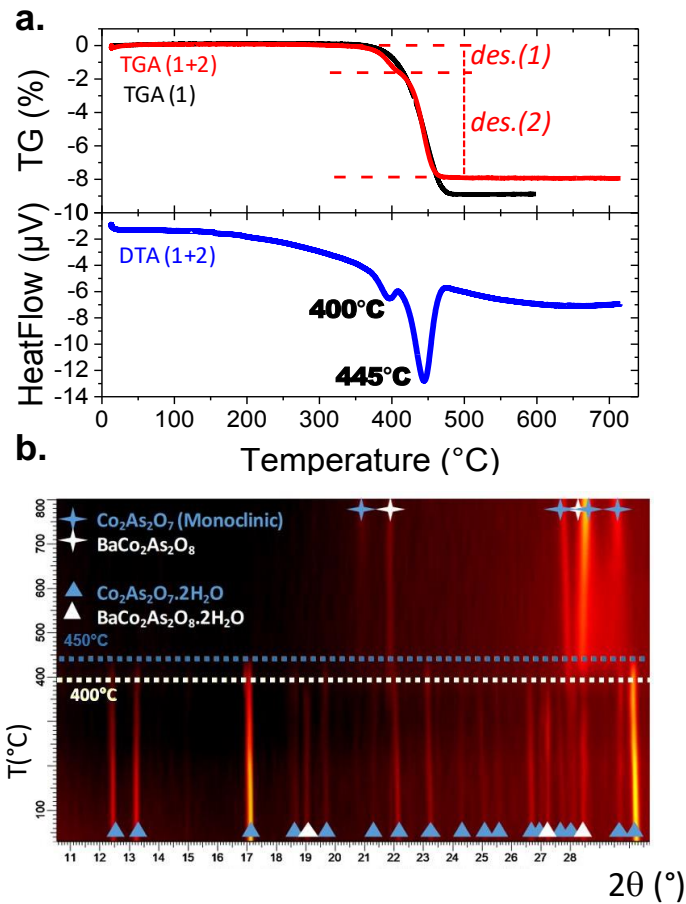


Figure 26. (a) TGA (in red) and DTA (in blue) curves for a sample containing 77 % $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and 23 % $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) (des. stand for dehydration) (b) HTXRD evolution between room temperature and 800 °C with evidence of the two transformations.

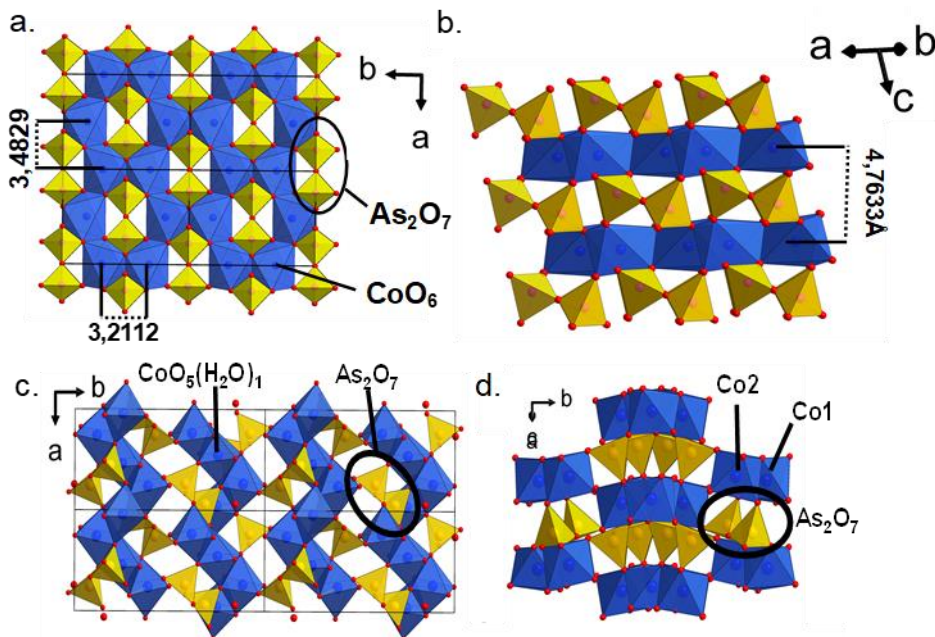


Figure 27. Comparison between the dehydrated $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$ Monoclinic structure (top) and $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Monoclinic structure. With (a) view of the layer and (b) view of the interlayer arrangement in the structure of $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$ dehydrated. (c) As shown before view of the zig-zag chains and (d) view of the 3D interlayers arrangement in $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure.

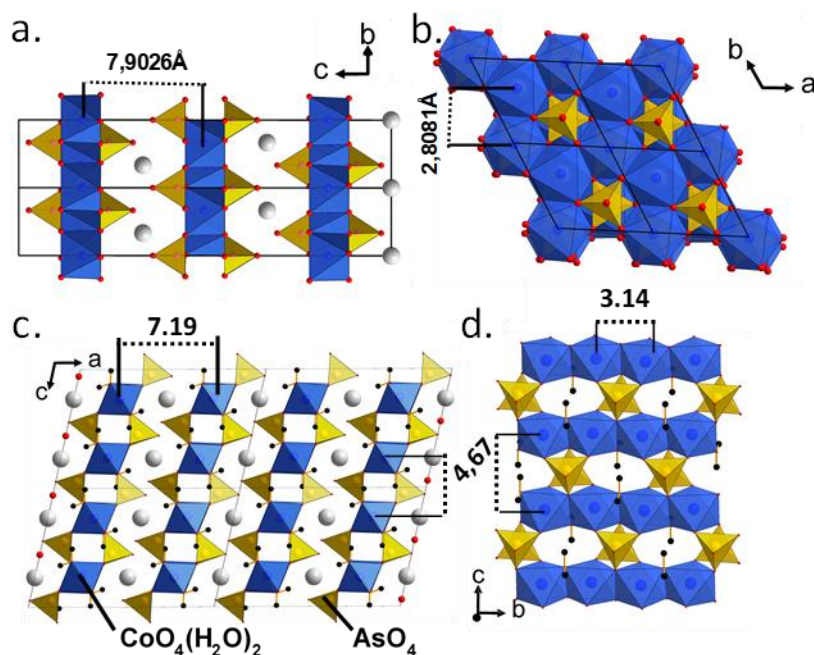


Figure 28. Comparison between the “dehydrated” $BaCo_2As_2O_8$ Rhombohedral structure (top) and $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$ Monoclinic structure. With (a) view of the interlayer and (b) view of the Honeycomb layer arrangement in the structure of $BaCo_2As_2O_8$. (c) As shown before view of the 3D representation and (d) 2D stacking of the chains in the layers of $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$ structure.

c. Magnetic Properties

Compound 1: The main identified exchanges in (1) are shown in Figure 29a, which pictures a zigzag chain with nearest-neighbours (NN) J_1 super-exchanges (SE). J_1 results from two individual and nearly equal geometrical Co1-Co2 paths, which are approximated equal for sake of simplicity. As commonly observed in edge-sharing CoO_6 connections, J_1 is expected to be ferromagnetic. Next-nearest neighbours (NNN) diagonal super-super exchanges (SSE) labelled J_d correspond to the Co2-Co2 interactions and are expected to compete with the ferromagnetism along the chains towards a reduced magnetocrystalline anisotropy. Finally, for simplification taking the criteria $d_{Co-Co} < 5.3 \text{ \AA}$, three main interchain couplings have been identified, in the (ab) plane (J_4) and in a diagonal direction ($J_{2,3}$). Accurate geometrical parameters of the magnetic exchange paths are listed in Table 2.

In the simple cell used for our calculations, it was not possible to numerically isolate the J_4 and J_d values. However, the former was neglected based on geometrical arguments. Indeed SSE becomes stronger as the M-O..O-M contacts are coplanar,⁹⁰ which is far from the case of J_4 whose torsion angles Co-O-O-Co is close to 80° . This approximation was further validated due to the similar geometrical characteristics and the very weak J_2 value found for phase (2) (see below).

The determination of the optimal U value for the calculations on the phase (1) were rather complex and led to a small window around $U = 6 \text{ eV}$ as best (see Table 11) describing the magnetic exchanges with respect to geometrical considerations see Table 2. Within the chain, J_1 is found FM (-5.63 K) as expected, as well as J_2 (-8.53 K), J_3 (0.91 K) and J_d (2.52 K) are found weaker and AFM. This leads to dominating FM interactions as depicted by the calculated $\theta_c (= 12.5 \text{ K})$ in the mean field approximation ($\theta_c = \sum_i z_i S(S+1) J_i / 3K_b$), which contradicts the negative resulting experimental value shown Table 11. Albeit the qualitatively reasonable set of J values, this reflects the complexity to model this system, e.g. see the non-collinear magnetic

structure refined below. At least in the chain a frustrated situation is promoted by the FM J_1 and AFM J_d interplay. Although misleading on the basis of Co-Co distances, similar $J_2 > J_1$ hierarchies are relatively common, see a drastic case in $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$.⁹¹ Plausibly the Co-O-Co angle of *ca.* 100° along J_1 , is sufficiently shifted from 90° to reduce the dominant FM contribution by adding AFM correlations.

The experimental magnetic susceptibility in the range 50-400 K follows a Curie-Weiss law with $C = 6.75 \text{ emu.K.mol}$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.2 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$) and $\theta_{\text{CW}} = -16.9 \text{ K}$; see Figure 30a. The effective moment is much above the spin-only value of $3.87 \mu_{\text{B}}$ due to orbital contribution. Edge sharing cobalt chains generally promote ferromagnetic coupling with strong local anisotropy due to spin-orbit coupling, so that negative Weiss temperature accounts for antiferromagnetic exchanges between the chains,⁴⁹ in good agreement with the above calculations. At low magnetic field the sharp decrease of $\chi \cdot T(T)$ is observed below 70 K while magnetic ordering occurs below $T_{\text{N}} = 6.7 \text{ K}$, see insert Figure 30a. A different behaviour is observed above $H = 7 \text{ T}$ with a sharp increase of χ below T_{N} , see $\chi(T)$ at 7 T, see Figure 30c. This metamagnetic behaviour is confirmed in $M(H)$ curves by the sigmoid shape of the magnetization above 3.2 T at 2 K see Figure 30b. The smooth bump of the magnetization and narrow magnetic hysteresis between 3.2 and 6 T is reminiscent of the metamagnetic transition in several Co^{2+} based systems, *e.g.* $\text{CoH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (chains) and $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ (3D structure).⁹²⁻⁹⁴ It corresponds to spin-flop transition, *i.e.* the progressive tilting of the spins until total flipping due to relatively “weak” magnetocrystalline anisotropy. Here under field, at a critical magnetic field the two sublattice magnetization deviates suddenly to a direction perpendicular to the easy magnetization direction, then a continuous rotation of the magnetic moment occurs upon increasing H .

In compound (2), the frustrated chains with two individual Co sites are the most plausible reasons for this behaviour. The observed magnetization of $4.8 \mu_{\text{B}}/\text{F.U.}$ at 9 T is much lower than the expected value for a pure ferromagnetic system with two Co^{2+} with orbital contributions ($7-8 \mu_{\text{B}}/\text{F.U.}$ taking into account the significant orbital contribution, *e.g.* $1.38 \mu_{\text{B}}$ in CoO).⁹⁵ This lower value is commonly found in metamagnetic cobalt chain systems^{92,93} and may be explained on the basis of Kramers $S = 1/2$, $\langle g \rangle = 13/3$, state at low temperature due to the spin orbit coupling for Co^{2+} . When applicable, the local magnetic moment of cobalt sites gS is expected to be reduced, *e.g.* $2.1 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ in $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ with a pronounced deviation of the Curie-Weiss slope below 50 K.⁹⁶ However, such situation seems excluded according to the large moments obtained in the refined magnetic structure, see below. Indeed, dealing with blocked crystals and easy axis features, one must consider the contributions of longitudinal and transverse contribution in the experimental magnetization $M = 1/3 M_{//} + 2/3 M_{\perp}$, the transverse one being poorly field dependent.⁹⁷ It is most plausibly the main reason for the low experimental magnetization value.

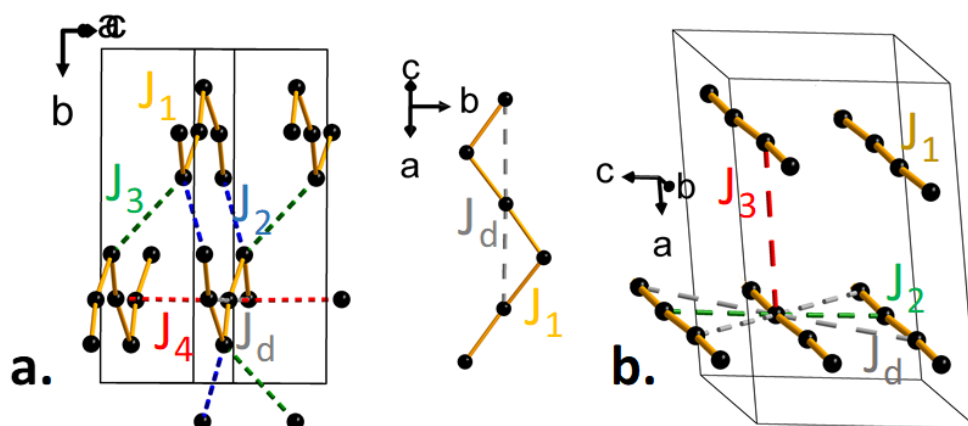


Figure 29. Main identified exchanges in (a) $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure and (b) $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure.

Table 2. Values of the geometrical parameters along the magnetic exchanges paths for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $U = 6 \text{ eV}$.

Path	Co...Co (Å)	Co-O (Å)	O...O (Å)	O-Co (Å)	\angle Co-O-Co (deg) \uparrow Co-O-O-Co (deg)	Energies (K) $U = 6 \text{ eV}$
SE						
J1	3,2431	2,0917	X	2,1286	100,427	-5,634632
	3,2473	2,1103	X	2,0958	101,078	
SSE						
J2	5,2174	2,1286	2,8396	2,0766	101,469	-8,535758
J3	4,7732	2,0398	2,8663	2,1235	84,087	0,9154665
J4	4,8394	2,0398	2,7494	2,0958	73,720	0
J5	4,8079	2,1279	2,8332	2,0766	59,92	2,5272033

Table 3. Values of the geometrical parameters along the magnetic exchanges paths for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $U = 6 \text{ eV}$.

Path	Co...Co (Å)	Co-O (Å)	O...O (Å)	O-Co (Å)	\angle Co-O-Co (deg) \uparrow Co-O-O-Co (deg)	Energy (K) $U = 6 \text{ eV}$
SE						
J1	3,1431	2,0869	-	2,1309	96,35	-2,067858
		2,1182		2,1412	95,11	
SSE						
Jd	5,6663	2,1309	2,7621	2,0563	30,78	5,8151464
	5,8323	2,0554	2,7680	2,0869	23,614	
J2	4,6710	2,1309	2,7680	2,0554	80,67	-0,361029
J3	7,1951	-	-	-	-	0,2501416
	7,2632					

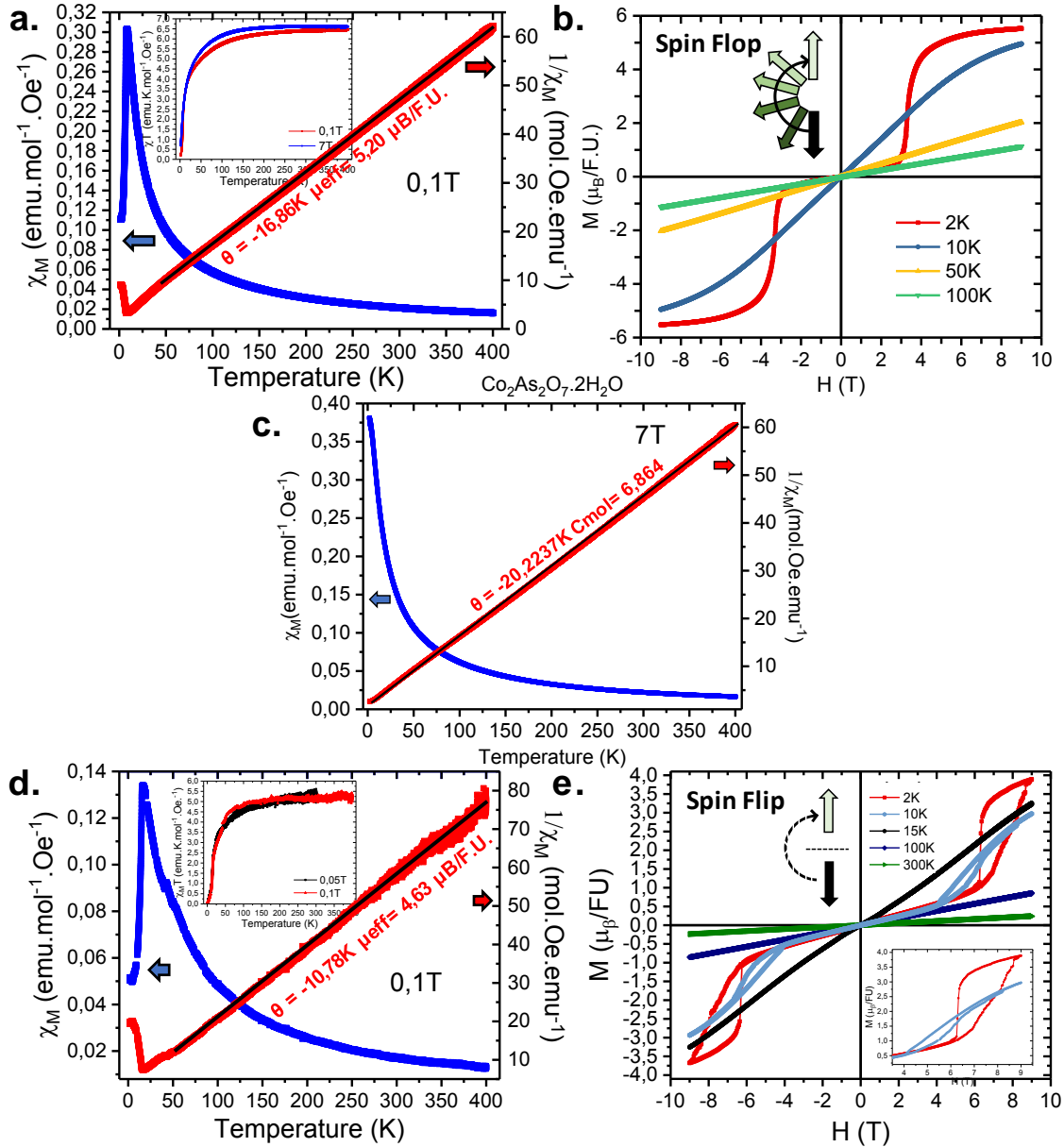


Figure 30. $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (a) temperature dependence of the magnetic susceptibility (in blue) and the inverse susceptibility (in red) measured at 1000 Oe and (b) magnetization as a function of applied field at different temperature. (c) χM (blue) and $1/\chi M$ (red) plots for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 7 T (d) and (e) Same measurements for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Compound 2: Both phases show strong magnetic similarities since both exhibit metamagnetic transitions associated to similar structural 1D units. In the latter the Curie-Weiss law is respected until ~ 50 K leading to $C = 5.37 \text{ emu.K.mol}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.63 \mu_B/\text{Co}$) with an abrupt decay of $\chi T(T)$ below this temperature, see insert Figure 30d. The sharp susceptibility peak at $T_N = 15.1$ K proves magnetic ordering as shown in Figure 30d. The magnetization at 10 K is very similar to that of (1) at 2 K with a sigmoid shape above $\mu_0 H = 4$ T and a weak hysteresis opening assigned to spin-flop like transition see Figure 30e. However, on further cooling the $M(H)$ at $T = 2$ K initiates a marked divergence between the field-increasing and field-decreasing branches, which highlights a certain degree of grain re-alignment or domain walls motion. In the latter branch, a sharp transition is observed at 6.2 T, typical of spin flip metamagnetism, *i.e.* a sudden reorientation of the spins.

Spin-flip: Here, the magnetization of the 2 sublattices remains antiparallel up to a critical field at which a sudden rotation of the magnetization towards the field direction resulting to a ferromagnetic arrangement of both sublattices. The evolution of the $M(H)$ on cooling from smooth to abrupt is typical of spin flipping, see FeCl_2 .⁹⁸ Here again, the saturation is far from being reached leading to a magnetization value at 9 T $M_{9T} = 3.8 \mu_B/\text{F.U.}$ Dealing with isolated crystals which behave as a polycrystalline easy-axis antiferromagnets, the transverse magnetic susceptibility χ_{\perp} is expected to lower significantly the experimental magnetization. This result should be analysed in the light of the refined magnetic structure presented below.

Dealing with the spin-flip (2) versus spin-flop (1) transition, the linear chains and main exchanges shown in [Figure 29b](#) suggest a stronger magnetocrystalline anisotropy. J_1 is expected to be ferromagnetic and the linear chains favour the propagation of robust 1D-FM units. The other significant interchain exchanges are labelled J_2 , J_d (both inter-chain in plane) and J_3 (along the stacking axis). Geometrical parameters along the magnetic exchange paths are listed in [Table 3](#).

From $U = 5$ to 7 eV, reasonable J values with similar trends are calculated for compound (2), see [Table 12](#) which validate a metamagnetic scenario, in absence of frustrated chain this time. On the basis of the optimal U values determined from compound (1) and reported studies,⁹⁹ we will focus on the J values obtained for $U = 6$ eV. Results are in good agreement with what is expected for metamagnetic transitions, as discussed above. We found within the chains ferromagnetic J_1 (-2.06 K). J_2 is much weaker and FM as well (-0.36 K) while the diagonal inter-chain J_d is AFM (5.85 K) and predominant. J_3 is found to be the weakest as expected from the disconnection of the chains trough this path (0.23 K). The calculated Weiss temperature $\theta_c = -7.27$ K falls close to the experimental value of -10.8 K, hence validating the calculated set of J values.

d. Magnetic structures

The onset of the magnetic ordering was confirmed through the appearance of magnetic satellites between 22 K and 12 K for compound (2) ($T_N = 15.1$ K) and between 12 K and 2 K for compound (1) ($T_N = 6.7$ K).

(1) $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: There are two magnetic ions Co1 and Co2 in the $P2_1/n$ unit cell, each on the Wyckoff site 4e, decomposed into positions $(x,y,z)_1$, $(-x+1/2,y+1/2,-z+1/2)_2$, $(-x,-y,-z)_3$, $(x+1/2,-y+1/2,z+1/2)_4$. A symmetry analysis was performed using Basireps with the propagation vector $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ able to index all magnetic satellites, [Figure 31a](#); the magnetic representation Γ can be decomposed into 4 irreducible representations of dimension 1, contained 3 times each in Γ : $3\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$. Only the representations Γ_1 lead to calculated magnetic intensities in relation with the experimental patterns, using the same representations for Co1 and Co2.

$$\Gamma_1 : \begin{array}{l} S_1^x - S_2^x + S_3^x - S_4^x \\ S_1^y + S_2^y + S_3^y + S_4^y \\ S_1^z - S_2^z + S_3^z - S_4^z \end{array}$$

Where S_i^d is the spin component along the d-axis of atom Co_i . The final refinement yields $R_{\text{magn}} = 7.35$ %. It gives mainly ferromagnetic spin chains with non-parallel Co1 ($M_{2K} = 3.86 \mu_B$) and Co2 ($M_{2K} = 2.23 \mu_B$) spins and non collinear equivalent moments imposed by symmetry, see [Figure 31b](#). Red and blue arrows represent magnetic moments in opposite direction. Compared

to the large moments expected from the Curie-weiss law, the Co2 moment probably pictures covalent dilution of the moment towards oxygen ligands. The magnetic space group describing the determined structure is $P_2 2_1/c$ (#14.80) with a direct correspondence with the magnetic irreducible representation Γ_1 . The magnetic ordering keeps the two-fold axis and the mirror plane symmetry perpendicular to the unique b axis, leading to the magnetic point group $2/m$. This magnetic point group is non polar and does not allow for any magneto-electric effect. The tilting of spins along the chains respects the contribution of the two distinct Co1 and Co2 but pictures well the J_1/J_d competition mediating the FM effective and the intrinsic canting inherent to zigzag chains.¹⁰⁰ The refined moments are given in [Figure 31c](#) and detailed in [Table 4a](#). In a chain, the ferromagnetic components is weak along the a -axis, strong along the c -axis and AFM along the b -axis, giving a net contribution of *ca.* $5.8 \mu_B/\text{F.U}$ in the (ac) plane at 2 K close to the experimental value $M_{9T} = 5.5 \mu_B/\text{F.U}$. The chains are AFM along J_3 and J_4 and FM along J_1 and J_2 . According to the $M(H)$ flop-like shape, under an external field the reversal of the spins is progressive such that the local directions of the spins as refined at $H = 0$ are probably lost during the reversal. This is also supported by heat capacity measurements as detailed below. In this compound, the mirror plane does not affect the chain itself, such that one could imagine chemical modifications of the non-magnetic spacers, conserving 1D-ferromagnets but assorted with different J_2, J_3, J_4 within the $2/m'$ point group (which is authorized for $k = 0$), magneto-electric (ME) this time, with enhanced ME exchanges due to 1D macrospins.

(2) $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$: The magnetic structure was determined at $T = 12$ K and refined at $T = 2$ K concomitantly to the magnetic structure of (1). The magnetic satellites violate the C-centering (e.g. $-2,0,1 / 0,0,1 / 2,0,1$) and are compatible with a $k = [1\ 0\ 0]$ propagation vector. There is one magnetic ion (Co^{2+}) in the $C2/c$ unit cell, on the Wyckoff site $8f(x, y, z)$. The 4 positions in the reduced cells are $(x,y,z)_1, (-x,y,-z+1/2)_2, (-x,-y,-z)_3, (x,-y,z-1/2)_4$. The magnetic symmetry analysis indicates that the magnetic representation Γ can be decomposed into 4 irreducible representations of dimension 1, contained 3 times each in Γ : $3\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$. To solve the magnetic structure, only the M_x, M_y and M_z components of a single site, and the appropriate representation are therefore needed. Only the representation Γ_1 leads to calculated magnetic intensities in agreement the experimental data. Where S_i^d is the component along the d -axis of atom Co_i . The best refinement was obtained with the representation Γ_1 ($R_{\text{magn}} = 9.89\%$) at 2 K.

$$\Gamma_1 : \begin{array}{l} S_1^x - S_2^x + S_3^x - S_4^x \\ S_1^y + S_2^y + S_3^y + S_4^y \\ S_1^z - S_2^z + S_3^z - S_4^z \end{array}$$

The refined moment for Co is $3.45 \mu_B$ compatible with the orbital contribution deduced from the Curie-Weiss law (see [Figure 30d](#)). It shows that at 9 T the magnetization ($M_{9T} = 3.8 \mu_B/\text{F.U}$) is far from saturation. We note that the magnetic moments are collinear (*i.e.* the ferromagnetic component along the y -axis was refined to zero), while it exists in the structure a strong degree of liberty for spins to align in a canted manner with respect to the magnetic symmetry, see the model proposed for $BaCo_2(As_3O_6)_2 \cdot 2(H_2O)$.⁴⁹ The label of oxygen atoms on [Figure 31d](#) highlights the zigzag arrangement of equivalent M-O axes along the chains directions. Then, the magnetic structure develops a robust easy magnetic axis almost parallel to the $\langle 101 \rangle$ direction. The determined magnetic arrangement corresponds to the magnetic space group $Pc2/c$

(#13.74). Similarly, to the previous compound, the magnetic ordering keeps the two-fold axis and the mirror plane symmetry perpendicular to the unique b axis, leading to the magnetic point group $2/m$, which is centrosymmetric. Let us consider now the possible effect of chemical modifications of the non-magnetic spacers. Here the mirror plane of the magnetic point group $2/m$ cross the chains, such that the magneto-electric $2/m'$ involve intrinsic AFM chains except if the spins are parallel to the mirror plane. Ferromagnetic chains can also be obtained within the $2'/m$ magneto-electric point group for spins perpendicular to the two-fold axis. These situations are possible if the C- centring is kept by the magnetic ordering.

Due to spin orbit coupling the direction of the Co^{2+} spin is influenced by the local orbital ordering rather than crystallographic axes in isotropic ions. It was checked that in both (1) and (2) the three independent magnetic moments show a slight deviation from an equatorial square plane crossing the centers of triangular faces, in good agreement with their similar local octahedral coordination, see Figure 31e. The refined moments are given Figure 31e and detailed in Table 4b.

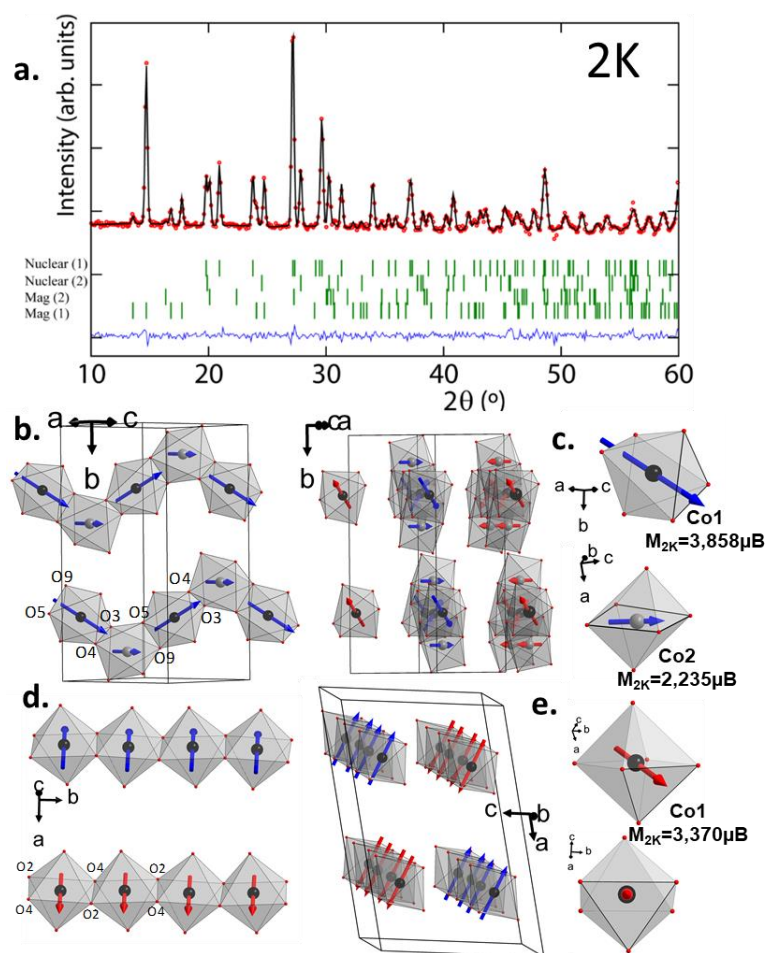


Figure 31. (a) Multiphase Rietveld Powder Neutron Diffraction refinement on a sample containing 80 % $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 20 % $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ performed with Winplotr Fullprof. The blue curves correspond to the difference between the experimental (red diagram) and calculated intensities (black diagram). The green vertical marks correspond top-down to $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structural, $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structural, $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ magnetic and $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ magnetic phases. (b) Resulting magnetic structure for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($k = \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$) with view of non collinear magnetic moment in the zigzag chains and (c) direction of the moment in the octahedra for each of the two Co^{2+} sites. (d) Resulting magnetic structure for $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($k = 1 0 0$) and (e) direction of the moment in the Co^{2+} octahedral. Blue and red arrows corresponds to opposite direction of magnetic moment.

2. Spin-Flip vs Spin-Flop

Table 4. Refined magnetic moments from PND for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 2 K (left) and $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 12 K and 2 K (right).

$\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Co1 (2K)	Co2 (2K)	$\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Co1 (12K)	Co1 (2K)
Mx	0.95(21)	0.28(17)	Mx	1.91(13)	2.17(17)
My	1.12(14)	0	My	0	0
Mz	3.49(16)	2.24(12)	Mz	1.85(17)	2.14(22)
Mtotal	3.90(35) μB	2.24(28) μB	Mtotal	2.94(31) μB	3.37(32) μB
$k = \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$R_{\text{magn}} = 7.35\%$		$k = 1, 0, 0$	$R_{\text{magn}} = 15.8\%$	$R_{\text{magn}} = 9.89\%$

e. Heat Capacity Measurements : Specific heat (C_p) versus temperature curves in the vicinity of T_N are shown in Figure 32a and Figure 32b for some selected magnetic fields for (1) and (2) respectively. To estimate the electron-lattice specific heats we used a Debye-Einstein hybrid model for 1D Ising spin 1/2 chains.¹⁰¹

$C_{\text{lat}}(T) = (1-x)C_D(T) + xC_E(T)$ with C_D and C_E the Debye and Einstein models respectively. Similar results are obtained by fitting the lattice contribution using a standard polynomial sum $C_{\text{lat}}(T) = \sum_{i=1 \text{ to } 5} A_i(T)^i$.¹⁰²

The magnetic contribution C_{mag} was obtained by subtracting this C_{lat} to the $C_p(T)$ data. In zero magnetic field, the magnetic entropy S_{mag} released with the magnetic transition was estimated to about 11.6 J/(mol K) and 4.2 J/(mol K) by integrating C_{mag}/T for the (1) and (2) respectively. This accounts only for about 50 % and 18 % of the expected $S_{\text{mag}} = 2R \ln(4)$ for a spin 3/2 system for compound (1) and (2) respectively. The rest of the entropy is spread at higher temperatures, typical for low-dimensional antiferromagnets²⁵ but one should also note for (2) the poor accuracy on the sample weight dealing with crystals deposited one by one on the sample holder and that the crystals were not aligned when deposited. For compound (1), the C_p as function of field (Figure 32a) shows a clear suppression of the transition with field. On the contrary in (2) the transition is preserved, however the magnetic entropy is reduced to 60 % of its original value. This supports the idea of spin flop versus spin flip transitions as suggested from magnetization measurements.

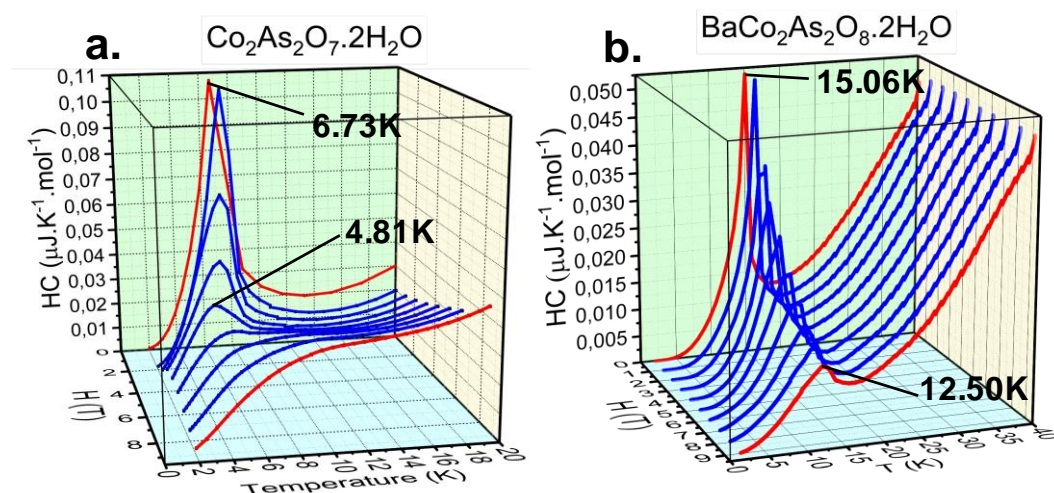


Figure 32. Heat capacity plots for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

CONCLUSIONS

In conclusion, we show here two systems with edge-sharing Co^{2+} chains, in which internal exchanges are mainly ferromagnetic leading to net 1D magnets. These compounds are part of an extended series of inorganic transition metal compounds with oxo-anion spacer. The exchanges between them are performed by As_2O_7 or AsO_4 bridges, and relatively weak leading to metamagnetic transitions under applied magnetic field of about 4 T in both cases. The magnetic connections of AsO_4 groups is relatively weak compared to PO_4 for instance,⁸¹ mainly due to longer As-O distances and emphasize their attractive use as efficient magnetic spacers.¹⁰² The structural differences between the 1D-units themselves, *i.e.* linear versus zigzag chains, are responsible for different types of spin reversal under an external field, fitting well the intuitive hierarchy of magnetocrystalline anisotropy in the two compounds. Although the Co^{2+} spins in CoO_6 octahedra exhibit Ising characters, the zigzag chains show intrinsic NN frustration with two individual cobalt positions playing for a non-collinear spin structure and progressive alignment within spin-flop. In the linear chains, although the group analysis allows canted structure along the chains the spin structure is collinear which highlights a robust magnetocrystalline anisotropy. This plays in favour of a sudden spin-flip transition, for which intermediate spin orientations are unfavoured. In this tandem, the realization of spin-flop and spin-flip respectively picture ideally the intuitive prevision based on increasing magneto-crystalline anisotropy. However, despite the existence of non-collinear magnetic structures favouring *Dzyaloshinskii–Moriya* interactions, the magnetic space groups found at 0 T are incompatible with magneto-electric couplings. However, one can expect that chemical substitution of the spacers (As substitution) or magnetic field favour a magnetoelectric class.

(ANNEXES)

Table 5. Atomic Positions and equivalent isotropic thermal displacement for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wick.	x	y	z	Uiso/Ueq (Å ²)
As1	4e	0.2614(1)	0.4199(1)	0.1509(1)	-
As2	4e	0.0574(1)	0.3144(1)	0.4401(1)	-
Co1	4e	0.0425(2)	0.2523(1)	-0.1439(2)	-
Co2	4e	0.2380(2)	0.6152(1)	-0.0864(2)	-
O1	4e	0.1655(9)	0.4174(4)	0.3605(8)	-
O2	4e	0.0163(9)	0.3450(4)	0.6447(8)	-
O3	4e	-0.1548(8)	0.2901(4)	0.3062(8)	-
O4	4e	0.4694(9)	0.3504(4)	0.1608(8)	-
O5	4e	0.2325(9)	0.2308(4)	0.4161(8)	-
O6	4e	0.3236(9)	0.5315(4)	0.1246(8)	-
O7	4e	0.2453(10)	0.5023(5)	-0.2635(9)	-
O8	4e	0.0610(11)	0.1554(5)	0.0668(10)	-
O9	4e	0.0692(9)	0.3741(4)	0.0163(8)	-
H1	4e	0.3770(10)	0.4760(7)	-0.2500(15)	0.03(3)
H2	4e	0.1910(11)	0.1620(11)	0.1220(18)	0.08(6)
H3	4e	0.0000(2)	0.1860(10)	0.1580(15)	0.09(6)
H4	4e	0.1310(13)	0.4630(7)	-0.3090(15)	0.05(4)

Table 6. Anisotropic thermal displacement for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
As1	0.0051(4)	0.0086(4)	0.0096(4)	-0.0010(3)	0.0000(3)	0.0007(3)
As2	0.0063(4)	0.0101(4)	0.0077(4)	0.0002(3)	0.0005(3)	-0.0004(4)
Co1	0.0082(5)	0.0110(6)	0.0092(6)	-0.0006(5)	0.0010(4)	-0.0010(5)
Co2	0.0080(5)	0.0095(6)	0.0097(6)	-0.0001(5)	0.0009(4)	0.0003(5)
O1	0.009(3)	0.010(3)	0.010(3)	0.000(2)	0.000(2)	-0.003(3)
O2	0.019(3)	0.010(3)	0.004(3)	0.002(3)	0.002(2)	0.002(2)
O3	0.005(3)	0.015(3)	0.008(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O4	0.009(3)	0.015(3)	0.011(3)	0.001(3)	0.005(2)	0.002(3)
O5	0.008(3)	0.007(3)	0.018(3)	0.002(2)	0.001(2)	0.002(3)
O6	0.014(3)	0.007(3)	0.020(4)	0.000(3)	-0.001(3)	0.004(3)
O7	0.016(3)	0.019(4)	0.016(4)	-0.005(3)	-0.004(3)	-0.008(3)
O8	0.017(3)	0.028(4)	0.017(4)	-0.003(3)	0.002(3)	0.006(3)
O9	0.011(3)	0.015(3)	0.012(3)	0.001(3)	-0.002(2)	-0.002(3)

Table 7. Interatomic distances (Å) for $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure.

As		Co	
As1—O1	1.763(6)	Co1—O2	2.077(6)
As1—O4	1.676(6)	Co1—O3	2.128(6)
As1—O6	1.653(6)	Co1—O4	2.111(6)
As1—O9	1.685(6)	Co1—O5	2.128(6)
As2—O1	1.753(6)	Co1—O8	2.110(8)
As2—O2	1.661(6)	Co1—O9	2.116(6)
As2—O3	1.688(6)	Co2—O3	2.181(6)
As2—O5	1.670(6)	Co2—O4	2.096(6)
H		Co2—O5	2.091(6)
O7—H1	0.93(7)	Co2—O6	2.040(6)
O7—H4	0.97(10)	Co2—O7	2.099(7)
O8—H2	0.92(9)	Co2—O9	2.123(6)
O8—H3	0.93(13)	-	-

Chapitre II. Etude de composés métamagnétiques.

Table 8. Atomic Positions and equivalent isotropic thermal displacement for $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$.

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba	4e	1/2	0.2326(2)	1/4	-
As	8f	0.6156(1)	0.2521(2)	-0.0529(1)	-
Co	8f	0.2501(1)	0.4879(2)	0.2422(2)	-
O1	8f	0.3543(5)	0.5176(11)	0.1251(7)	-
O2	8f	0.3271(5)	0.2397(12)	0.3718(7)	-
O3	8f	0.3546(5)	-0.0393(11)	0.1412(7)	-
O4	8f	0.3202(5)	0.7278(12)	0.3853(8)	-
O5	8f	0.4999(5)	0.2484(18)	-0.0572(9)	-
H1	8f	0.333(7)	0.727(17)	0.490(5)	0.00(3)
H2	8f	0.377(7)	0.74(5)	0.352(15)	0.15(12)

Table 9. Anisotropic thermal displacement for $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0.0074(4)	0.0190(5)	0.0105(5)	0.0000	0.0017(3)	0.0000
As1	0.0057(5)	0.0068(5)	0.0054(5)	-0.0005(4)	0.0013(4)	-0.0002(4)
Co1	0.0091(6)	0.0042(7)	0.0076(6)	0.0016(5)	0.0017(5)	0.0019(5)
O1	0.017(4)	0.006(3)	0.010(3)	0.006(3)	0.007(3)	0.006(3)
O2	0.017(4)	0.016(4)	0.003(3)	-0.005(3)	0.003(3)	-0.001(3)
O3	0.018(4)	0.004(3)	0.010(3)	-0.007(3)	0.006(3)	-0.003(3)
O4	0.007(3)	0.011(4)	0.015(4)	0.003(3)	-0.002(3)	-0.003(3)
O5	0.001(3)	0.072(7)	0.016(4)	-0.001(4)	-0.002(3)	0.000(4)

Table 10. Interatomic distances (Å) for $BaCo_2As_2O_8 \cdot 2H_2O$ structure and corresponding bond valence calculations.

Ba		Co		As	
Ba—O1	2.814(7)	Co—O1	2.055(8)	As—O1	1.693(7)
Ba—O1	2.814(7)	Co—O2	2.131(7)	As—O2	1.713(6)
Ba—O2	2.965(8)	Co—O2	2.087(7)	As—O3	1.675(7)
Ba—O2	2.965(8)	Co—O3	2.056(8)	As—O5	1.663(8)
Ba—O3	2.725(7)	Co—O4	2.118(7)	H	
Ba—O3	2.725(7)	Co—O4	2.142(7)	O4—H1	0.95(5)
Ba—O5	2.870(8)	-	-	O4—H2	0.94(13)
Ba—O5	2.870(8)	-	-	H1—H2	1.56(16)
BV Ba	1.81	BV Co	4.98	BV As	2.01
BV O1	1.86	BV O2	1.96	BV O3	1.97
BV O4	2.30	BV O5	1.57	-	-
BV H1	0.88	BV H2	0.90	-	-

2. Spin-Flip vs Spin-Flop

Table 11. $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Relative energies of the different magnetic configurations used to extract the magnetic exchanges parameters for $U_{\text{eff}} = 5$ eV to 7 eV. The most stable configurations were shifted to $E = 0$.

$\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		U = 5eV	U = 6eV	U = 7eV
Relative energies (eV/unit cell)	FM	0.01869	0.01189	0.01197
	AF1	0.00238	0	0.00938
	AF2	0.01151	0.00456	0.00833
	AF3	0.00514	0.00045	0
	AF4	0	0.07919	0.00299
	AF5	0.00404	0.00707	0.01745
	AF6	0.00534	0.00315	0.04299
Spin exchange parameters (K)	J1	-8.606675	-5.634632	19.99843
	J2	1.4183284	-8.535758	-22.49985
	J3	10.676145	0.9154665	-17.80647
	J4	0	0	0
	Jdiag	-0.838103	2.5272033	-16.4655
(Negative = FM) (Positive = AFM)				
θ_c theo = -16.86K	Total θ_c (K)	12.004	12.552	-3.378

Table 12. $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Relative energies of the different magnetic configurations used to extract the magnetic exchanges parameters for $U_{\text{eff}} = 5$ to 7 eV. The most stable configurations were shifted to $E = 0$.

$\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		U = 5eV	U = 6eV	U = 7eV
Relative energies (eV/unit cell)	FM	0.01978	0.01539	0.01189
	AF1	0.00766	0.00602	0.00565
	AF2	0.00063	0.00048	0.00037
	AF3	0.01855	0.01442	0.01114
	AF4	0.02878	0.02220	0.01691
	AFMLayers	0	0	0
Spin exchange parameters (K)	J1	-2.685154	-2.067858	-1.719723
	J2	-0.515756	-0.361029	-0.078975
	J3	0.3171898	0.2501416	0.1934084
	Jdiag	7.5337183	5.8151464	4.2641951
(Negative = FM) (Positive = AFM)				
θ_c theo = -10.78K	Total θ_c (K)	-9.300	-7.273	-5.318

3. Modulation dans la famille des BaMX_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$)

1. Contexte de mon étude.

Les composés de formule générale BaMX_2O_7 ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+} / \text{X} = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$) sont connus depuis 1988 avec notamment la détermination par Riou *et al.* des structures de BaCoP_2O_7 et BaNiP_2O_7 , ouvrant la voie à quelques études dans cette série depuis.^{103–105} $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ a été reporté pour la première fois dans notre laboratoire dans le cadre de la thèse de Rénaud David, qui a également fait l'étude de la structure magnétique de BaCoP_2O_7 par diffraction de neutrons (ligne D2B, ILL, Grenoble, France, $\lambda = 2.40 \text{ \AA}$).⁶¹ La structure moyenne est constituée de pyramides à bases carrées de CoO_4 formant des dimères FM via une arête commune. Ces dimères sont reliés entre eux par des ponts PO_4 (via partage de sommets), pour former des chaînes couplées AFM qui se propagent le long de l'axe a , voir (Figure 33a et b). Dans la structure magnétique à l'état fondamental, les moments s'alignent quasiment selon l'axe des chaînes (*i.e.* axe a). Ces résultats sont également soutenus par calculs DFT, les couplages interchaînes sont calculés faibles indiquant un caractère 1D. Ces phases présentent également des plateaux d'aimantations annoncés à 4.5 et 8.5 T, sans plus d'information sur cet état supposé ferrimagnétique intermédiaire, voir Figure 33e.

Cette structure possède en fait une modulation structurale incommensurable à l'origine de déplacements atomiques importants au niveau des sites Co^{2+} , créant localement des frustrations (chaînes 1D vs pseudo 2D) qui impactent fortement les propriétés magnétiques (voir Figure 33c et d), supposée à l'origine de la présence de ces plateaux d'aimantations. Notre étude a donc consisté à mieux comprendre les états magnétiques sous champ et discerner la part d'influence de cette modulation, et de cette frustration dite triangulaire entre les chaînes. Dans ce contexte particulier, nous nous sommes également focalisés sur la caractérisation de propriétés multiferroïques et de couplages ME, attendus lors de la réorientation des spins sous champ au passage de cette transition métamagnétique. Etant donné l'analogie avec $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CoNb_2O_6 , $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ ou encore $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$,^{26,58,106–108} composés en chaînes Ising présentant des plateaux d'aimantations dans lesquels des couplages ME ont pu être reportés récemment, on comprend que par la présence de chaînes Ising, de modulation et de cette frustration triangulaire (Figure 33f), cette famille de composé a toutes les opportunités pour présenter des couplages ME.

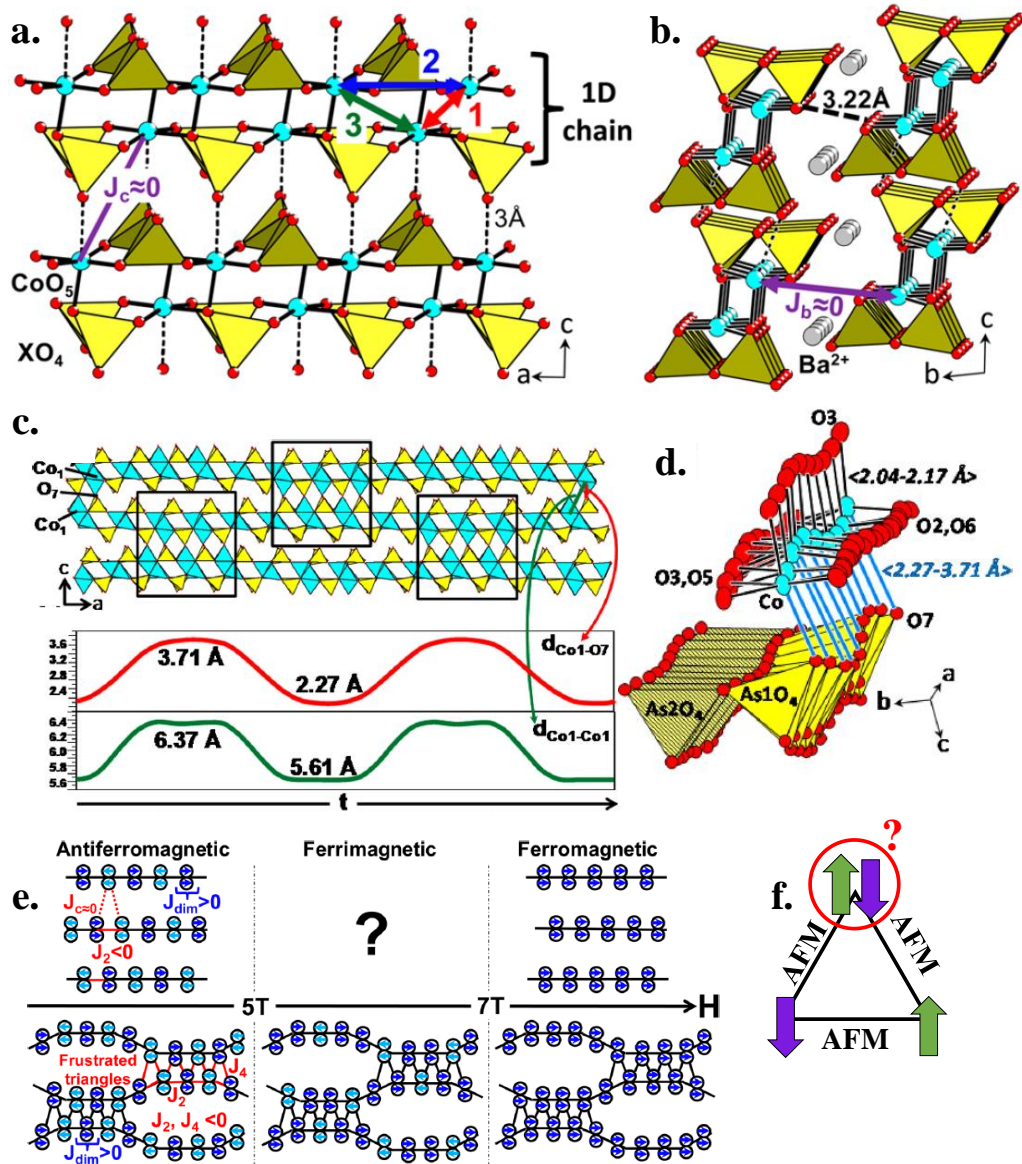


Figure 33. BaCoAs₂O₇ avec (a) Représentation de la structure moyenne dans le plan ac, avec les chaînes qui se propagent le long de l'axe a. Les Co²⁺ sont représentés en bleu, les AsO₄ par les tétraèdres jaunes. (b) représentation de l'arrangement entre les chaînes de la structure moyenne dans le plan bc, perpendiculaire à l'axe de propagation des chaînes. Représentation de la structure modulée avec (c) évolution des chaînes de dimères « linéaires » avec la modulation le long de l'axe a, à l'origine de zone de triangles frustrés où les chaînes sont proches, encadrés en noir et (d) représentation visuelle de la modulation de déplacement, avec amplitude de distances correspondantes. (e) BaCoP₂O₇, description des trois configurations magnétiques, AFM, ferrimagnétique et FM dans la structure moyenne (en haut) et dans la structure modulée (en bas), à l'origine de frustrations triangulaires représentées en rouge. (f) schéma de l'origine de la frustration magnétique dans un réseau triangulaire. Il est impossible de déterminer l'état encerclé si on respecte le couplage AFM entre tous les sites. (Issu de Rénald David, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 18190-18198).⁶¹

2. Résumé.

Nous avons réalisé la la synthèse de BaFeP₂O₇ phase jusqu'ici non reportée, et des termes de la solution-solide BaFe_{1-x}Co_xP₂O₇ ont également été préparés par voie hydrothermale (BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ et BaFe_{0.75}Co_{0.25}P₂O₇). Dans ces composés, les propriétés magnétiques sont différentes de celles de BaCoX₂O₇ (X = P, As), malgré une modulation incommensurable de

positions et des chemins magnétiques d'échange similaires. Contrairement aux courbes d'aimantations $M(H)$ de $BaCoAs_2O_7$ (et $BaCoP_2O_7$) qui montrent la présence de plateaux d'aimantations au dessus de 5.5 T, particulièrement prononcés selon la composante $[001]$ des chaînes, en évolution jusque 9 T, en comparaison, l'évolution de l'aimantation $M(H)$ de $BaFeP_2O_7$ est plus progressive dès les bas champs magnétiques, suivie par une transition de type « spin flop » à 6 T. A 9 T, contrairement au cas du Co^{2+} , on semble toujours loin de la valeur de saturation. L'impossibilité d'aligner de la poudre de $BaFeP_2O_7$ sous champ dans un gel semble indiquer l'absence d'axe d'aimantation « facile » très marquée : la structure magnétique est attendue totalement différente de celle des phases au cobalt. Nous effectuons actuellement de la diffraction de neutrons sur poudre sur la ligne D1b de l'ILL pour clarifier ce point, les résultats sont attendus pour la mi-novembre.

En parallèle de la description des propriétés de cette nouvelle structure, nous avons effectué des caractérisations plus avancées sur $BaCoAs_2O_7$. En effet nous avons noté une tendance des échantillons phosphates à absorber de l'eau en surface, résultant en des mesures perturbées, bruitées. La structure magnétique a été étudiée sous champ au travers des plateaux d'aimantation à partir de datas neutrons collectées sur la ligne WISH. A champ nul, nous retrouvons une structure magnétique AFM colinéaire et régulière malgré un réseau cationique particulièrement modulée. La structure intermédiaire préalablement considérée et nommée « ferrimagnétique » a pu être résolue. Elle correspond en fait à une structure AFM modulée avec un vecteur de propagation magnétique $k = q$, le vecteur de propagation structural. A l'état intermédiaire, on a donc une composante de type « spin density wave » (SDW) avec une modulation de l'intensité des spins au long de la modulation qui apparaît. La composante ferromagnétique observée sur les courbes $M(H)$ semble donc désordonnée. Dans cet état SDW les spins s'orientent perpendiculairement à l'axe des chaînes, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction des spins dans l'état fondamental. Ils se retournent à champ plus fort selon une structure FM qui respecte l'orientation uniaxiale originale.

A partir de la structure modulée approximée dans une super-maille et dans la maille moyenne, nous avons pu par des simulations Monte-Carlo, générer les plateaux d'aimantations à partir d'une distribution complexe de valeurs de couplages estimées par DFT, ce qui semble indiquer que la modulation est bien responsable de l'apparition de cette transition métamagnétique.

Pour finir alors que les mesures préliminaires de constante diélectriques dans le cas de $BaFeP_2O_7$ n'indiquent pas de couplages ME, nous avons pu montrer l'existence de couplage et de multiferroïcité dans le cas de $BaCoAs_2O_7$, à la fois sur des échantillons poudre et sous forme de monocristal. Ces phénomènes apparaissent à la température de mise en ordre magnétique T_N , suggérant un composé MF de type-II assez original, de structure magnétique colinéaire mais structuralement modulé. Malheureusement le retournement des spins sous champs ne semble pas influencer sur nos mesures, ce qui pourrait suggérer que la topologie métamagnétique n'est pas ici porteuse de couplages ME exacerbés.

3. Mes travaux.

Metamagnetism, spin density waves and multiferroicity due to incommensurate modulation in BaMX₂O₇: M = Fe²⁺ against Co²⁺

ABSTRACT

BaCo(X₂O₇) (X = As, P) compounds consist of 1D-antiferromagnetic chains, undulated by incommensurate structural modulations with impressively large atomic displacive waves. It leads to modulated Co-Co distances between two chains between *ca.* 5.5 to *ca.* 6.5 Å giving a mixed 1D/2D "real" magnetic topology. It shows broad magnetization steps so far assigned to a standard AFM → FI → FM sequence of transitions in possible relation with the modulation. Here we prove the effect of the modulation leading to a complex distribution of magnetic exchanges estimated by DFT and locally creating frustrated zones by softening the in-chain AFM interactions. Magnetic field dependent neutron diffraction experiments reveal the unusual role of the structural modulation on the metamagnetic transition. Depending on relative orientation of the spins in the field, it induces the competition between i) a *spin flip* transition conserving the orientation of the moments and ii) a spin-density wave (SDW) locked on the structural modulated vector, with moments in a perpendicular plane. Comparison with the isotropic Fe²⁺ in the novel and similarly modulated BaFeP₂O₇, highlights the role of the anisotropic Co²⁺ in the magnetic phase diagram; BaFeP₂O₇ also undergoes a metamagnetic transition promoted by the modulation at 5 T. However, the magnetization jump is very smooth and free of apparent easy magnetic axis which suggests a progressive "*flop-like*" alignment of the spins along the field. Besides the modulation of spins over a regular atomic lattice at the basis of most magnetically induced multiferroics, the modulated position of ions, all assorted to constant moments values in the AFM state appears as an original paradigm. This unique structural and magnetic context leads to the appearing of magneto-electric below T_N while preliminary polarization measurements suggest an original magnetically-driven polar material

INTRODUCTION

The effects of magnetic fields on low-dimensional structures open the route to interesting behaviours, such as magnetization plateaus, Bose-Einstein condensation, or novel field-induced magnetic orderings such as skyrmions.¹⁰⁹ Here Co²⁺ spin-chains are particularly relevant since they show strong quantum character not observed in higher dimensional systems. Despite Co²⁺ being a S = 3/2 single ion in most oxides, its distorted octahedral environment makes it better described as a highly anisotropic effective spin S = 1/2^{110,111} at low temperatures, responsible for quantum spin fluctuations, and field-induced particularities, such as the incommensurate spin density wave in the screw chain antiferromagnet (AFM) BaCo₂V₂O₈.⁵⁹ Dealing with magnetic plateaus we have recently highlighted the effect of the spin-anisotropy on the metamagnetic *spin-flip* versus *spin-flop* in two cobalt arsenate chain-systems Co₂As₂O₇·2H₂O and BaCo₂As₂O₈·2H₂O.¹¹ Spin-dynamics are also observed in 1D inorganic systems; *i.e.* BaCo₂(As₃O₆)₂·(H₂O)₂,⁴⁹ with similar behaviours as found in hybrid single-chain-magnets (SCM's).^{52,53,112,113} Most of these phases have been found during the exploration of the BaO-MO-X₂O₅ systems (M = Co, Fe; X = P, V, As) which highlights the efficient role of large Ba²⁺ cations and XO₄ groups such as phosphates as spacers, promoting a number of low-D crystal

structures with contrasted magnetic behaviours, see the Ising 2D-ferromagnetic $\text{BaFe}(\text{PO}_4)_2$ versus quasi-2D XY $\text{Ba}(\text{CoAsO}_4)_2$.^{44,47,114} Among the zoology of compounds, BaCoX_2O_7 ($X = \text{P}, \text{As}$) compounds show very atypical behaviour as follows : Step-like metamagnetism transition occurs while the “average” crystal structures reveal relatively isolated AFM-1D chains of ferromagnetic dimers ($S = 3$ clusters) playing in favour of a more appropriate 1D-chain behavior.⁶¹ However, we have reported that incommensurate structural modulations with strong atomic displacement waves, create undulated 1D-chains which form all together singular frustrated 2D layers.⁶¹ The exchanges locally calculated for the “extreme” frustrated topology agreed well the occurrence of stepped magnetization. Here, in order to correlate the modulated and magnetic features, we have analysed the magnetic field dependence of neutron powder diffraction (NPD), and performed Quantum MonteCarlo (QMC) calculations using a super-cell approximant of the incommensurate structure to validate the role of the displacive waves. In addition, we have prepared the original $\text{BaFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ isomorph, which clearly points out the essential Ising nature of Co^{2+} ions by comparison to Fe^{2+} for the atypical magnetism described above. Finally, the distribution of metal ions along modulated waves itself locally create antisymmetric exchanges playing in favour of Dzyaloshinskii Moriya effects. Preliminary results in favour of type-II multiferroicity in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ are also given.

METHODS

Synthesis : α - $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ was initially prepared by hydrothermal route in water at 210 °C, giving blue transparent needle-shaped single crystals (about 1 mm long) with quite low yield.⁶¹ Here, it was prepared as a single phase material by solid state route starting from a mixture of BaCO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and As_2O_5 in 1/1/2.5 ratio (total mass = 5 g). After grinding in an agate mortar, the mixture has been placed in an alumina crucible, preheated at 450 °C for 5 hours and then heated at 950 °C for 24 hours with an intermediate grinding. The resulting purple powder consist of pure α - $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$, as confirmed by X-Ray Diffraction (XRD) measurement.

α - BaFeP_2O_7 was prepared by hydrothermal route starting from BaCO_3 and Fe metal in a stoichiometric proportion (total mass = 1 g) with ~8 mL of distilled water and 2 mL of H_3PO_4 in a 23 mL Teflon lined autoclave. Following this route, small amounts of unreacted metal iron commonly remains, with dramatic issues for magnetic measurements. After several optimizations, the following protocol was retained. BaCO_3 and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 1:1 ratio (total mass = 3 g) were mixed with ~8 mL of ethanol and 2 mL of H_3PO_4 in a 23mL Teflon Lined autoclave, subsequently heated to 220 °C for 72 h, and then cooled down to room temperature during 60 h. The resulting product containing thin transparent white plates like crystals of BaFeP_2O_7 (up to 0.08 mm wide) was filtered, washed twice with hot water, rinsed with ethanol and dried in air. A minor second phase identified as $\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_6$ (cubic white transparent crystals, up to 0.3 mm wide, already reported¹¹⁵) can successfully be separated and removed by sonication in ethanol. $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{BaFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_7$ were prepared following the same route, starting from BaCO_3 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 in ethanol medium. The sample evolve from light grey to bland light blue as the Cobalt ratio increases.

Powder and single crystal XRD data: BaFeP_2O_7 room-temperature single crystal XRD was carried out on a DUO-Bruker SMART diffractometer using Mo-K α radiation, also with an APEX detector and a graphite monochromator. In these two cases, intensities were extracted and corrected from the Lorentz-polarization factor through the SAINT program.⁶² A multiscan absorption correction

was applied using SADABS.⁶³ The modulated structure was solved and refined by a super-space approach using Superflip and JANA2006,^{64,65} using main reflexions and modulation satellite orders up to $m = 3$.

Powder XRD was carried out on a Bruker D8 Advance diffractometer with a Bragg-Brentano geometry using monochromated CuK α radiation in the range $2\theta = (5-80)^\circ$. The purity of the samples was checked using the Diffrac Eva software (Bruker AXS).

IR and UV-visible Spectroscopies: Infrared spectroscopy measurements were performed on a Perkin Elmer Spectrum 2 device, equipped with a diamond attenuated total reflectance (ATR) accessory. Samples (grinded powder) were measured between 4000 & 400 cm⁻¹. No ATR corrections were applied on the spectrum. UV-visible measurement was performed on a Perkin Elmer Precisely Lambda 650 Spectrometer devices, using an STD Detector module & HARRICK Praying Mantis Sampling Kit. The measurement was done between 900 and 250 nm.

SEM & TEM microscopies: Energy dispersive X-Ray spectrometry (EDS) analysis were performed on powder pressed onto pellet placed on a carbon tape and introduced in a field-emission gun microscope Scanning Electron Microscope (SEM) HITACHI S4700 device equipped with an Energy-dispersive X-Ray detector, operating at 20 keV electron beam energy. The EDS analysis ratio is given from the average of two different acquisition area.

Magnetic Measurements: The magnetic properties were measured on a Physical Properties Measurement System (PPMS) Dynacool (9 T) system from Quantum Design, using grinded materials of BaCoAs₂O₇, BaFeP₂O₇, BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ and BaFe_{0.75}Co_{0.25}P₂O₇, put loose (without particular alignment) in a diamagnetic sample holder. We performed typical measurements using zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) procedures in a temperature range of 1.8 to 400 K under various fields (0.05 T, 0.1 T) and magnetization versus field was measured between -9 and 9 T at various temperatures. When needed, we performed the measurement following the same procedure using a PPMS VSM (Quantum Design) allowing a field up to 14 T. Specific heat measurements were carried out on the former PPMS system, at different fields between 0 and 9 T using BaCoAs₂O₇, BaFeP₂O₇ or BaFe_{0.75}Co_{0.25}P₂O₇ material pressed into pellet.

Thermal Analysis: Thermogravimetric analysis (TGA) were carried out on a thermoanalyzer Setsys Evolution SETARAM device under air atmosphere using a ramp of 5 °C/min up to 600 °C on grinded single-phase polycrystalline sample of BaCoP₂O₇.

Neutron powder diffraction (NPD): Powder neutron diffraction (PND) data for BaCoX₂O₇ (X = P, As) at 2 K were measured on D1B at ILL. Powder neutron diffraction patterns from pellets of BaCoAs₂O₇ compound were measured using the time-of-flight neutron diffractometer WISH at the ISIS spallation source.¹¹⁶ Data were collected at 20 K and at 1.5 K with a magnetic field of $B = 0, 2, 4, 5.5, 7.0$ and 8 T on increasing and decreasing fields to ensure reversibility and study hysteresis. All the data were normalised using the MantidPlot program.^{117,118} Data were refined using Fullprof suite software package.⁷⁰ Symmetry analysis was performed with BasIreps within the same software.

Magneto-Electric Measurements: Magnetodielectrics measurements were performed at the CRISMAT CAEN. Both single crystal and a dense pellet with thickness of 300 μm were measured. Silver paste Dupont 4929 was used to draw surface electrodes of area $S \approx 0.5 \text{ cm}^2$ for the latter, whereas the needle-like form of the crystal implies point like contact at the two tips. The complex impedance was measured as function of temperature and magnetic field in a Physical Property Measurement System (PPMS) (Quantum Design) using the 4282 Agilent LCR meter and a home-made sample holder. The typical AC voltage was chosen at 500 mV after checking the linear response and different frequencies from 1 to 800 KHz were employed to analyse the complex impedance. Within resolution, the frequency response was that of a simple parallel R–C circuit in the quasi-insulating limit ($1/R \rightarrow 0$, phase angle $\theta \approx -\pi/2$), at the low temperatures of the reported measurements. A frequency independent capacitance can then be deduced and its variation versus field and temperature extracted and reported here. A *Keithley* 6517B electrometer was used to monitor *the* pyroelectric current generated after poling the single crystal with 10 V DC, and after short-circuiting the whole circuit plus samples for two hours to eliminate any remanent dissipation. Such measurements were not possible in the pellets due to dominant leakage currents likely caused by the imperfect densification.

Density Functional Theory (DFT) Calculations – Computational Methods : DFT calculations were carried using the Vienna ab initio simulation package (VASP) by employing the projector augmented wave (PAW) method and the generalized gradient approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE)^{66,68} for the exchange-correlation functionals. GGA+ U calculations were employed with $U = 4$ and 6. The plane wave cutoff energies of 400 eV and the threshold of self-consistent-field energy convergence of 10^{-6} eV were used, with 86 (84) k points in the irreducible Brillouin Zone for BaFeP_2O_7 (BaCoX_2O_7). The energies of selected ordered spin states can be expressed using the spin Hamiltonian, $\hat{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$, where J_{ij} corresponds to the exchange parameters between the spin sites i and j , extracted by equating the relative energies of the selected ordered magnetic states to the corresponding energies determined from the GGA+ U calculations see [Table 18](#), [Table 24](#) and [Figure 48](#), for the details of the selected magnetic configurations.

RESULTS AND DISCUSSION

a. BaFeP_2O_7 : Structural modulation and analogy with the Co^{2+} phases: First, it is important to carefully investigate the crystal structure of the new member BaFeP_2O_7 prepared during this work. Especially the intrinsic properties of Fe^{2+} compared to Co^{2+} in previous compounds make this phase strategical for fine interpretation of the complex magnetic properties within the series. Its crystal structure is modulated similarly to BaCoX_2O_7 ($X = \text{P}, \text{V}$).^{61,104} The triclinic average structure with cell parameters $a = 5.3855(2) \text{ \AA}$, $b = 7.5783(3) \text{ \AA}$, $c = 7.1496(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.302(3)^\circ$, $\beta = 93.811(3)^\circ$, $\gamma = 91.315(3)^\circ$, space-group $P-1$, it consists of infinite chains of edge sharing Fe_2O_8 square-pyramid dimers running along the a -axis (see [Figure 34a](#)), connected by pyro-arsenates As_2O_7 bridges and remain disconnected in the ac planes. These layers are stacked along the b -axis and separated by Ba^{2+} cations. On our single crystal data satellites spots can be fully indexed using the $q = [0.16249(3), 0.06573(5), 0.45116(4)]$ incommensurate modulation vector similarly to the Co and Ni compounds.^{61,103–105}

The crystal structure was solved in $P-1(\alpha, \beta, \gamma)0$ superspace group, after integration of satellites with order up to $m = 3$. Finally, after refining 3rd order displacement waves for all Ba, Fe, P cations and O3 anion and 1st order waves for other oxygen atoms gives the parameters listed in [Table 13](#), [Table 14](#), [Table 15](#), with $R_{1 > 3\sigma(1)} = 5.48\%$, see also [Table 20](#), [Table 21](#), [Table 22](#), [Table 23](#) for details about structural refinement (atomic positions, thermal displacement, relevant distances and refined modulated wave coefficients). The third order displacement wave on O3 has a significant impact on the agreement of 2nd and 3rd order satellites, see [Table 22](#). As intensively described in the BaCoX_2O_7 cases ($X = \text{P, As}$), the main atomic displacement occurs along the c direction, i.e. between individual chains in the ac plane, such that the modulated Co-O7 connection varies between ~ 2.2 and ~ 3.7 Å (see [Figure 33c](#)), locally connecting or not the 1D- chains into 2D-planes.⁶¹ To the best of our knowledge, such amplitude of displacement wave is “giant” here.

Similarly to BaCoX_2O_7 ,⁶¹ due to the symmetry of the superspace group, the connectivity scheme between two next layers along c is anti-phased with those of the next interleave, creating compact or dispersed areas, together with a distribution of “anchoring” and “disconnected” Co-O7 bonds, see [Figure 34b](#). The role of this modulated topology on the particular metamagnetic transitions was focused in our recent work on $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$, but will be further discussed in the frame of the series of phases including BaFeP_2O_7 . At least, in a first approach, comparing the topology along the chains, we found that the amplitudes of the Fe-Fe distance waves (inside and between the dimers) are weak with same order of magnitude for $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ and BaFeP_2O_7 . These distances are plotted along the t -axis (projection of the x_4 coordinate in the real space) on the [Figure 34c,d](#). On the opposite, the distortion of the FeO_{5+1} polyhedra along the modulation is amplified compared to CoO_{5+1} especially dealing with the Co-O3 bonds involved in the shared edge dimeric connection, see [Figure 34e,f](#). All together, we are dealing with undulated chains of dimers that mainly preserve the Fe-Fe distances “in” and “between” the dimers due to in-phase Fe waves but assorted with strong local distortion of the polyhedra due to the modulated bending of the P_2O_7 groups, see [Figure 34g](#). This last point should be kept in mind for understanding the magnetic properties of $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

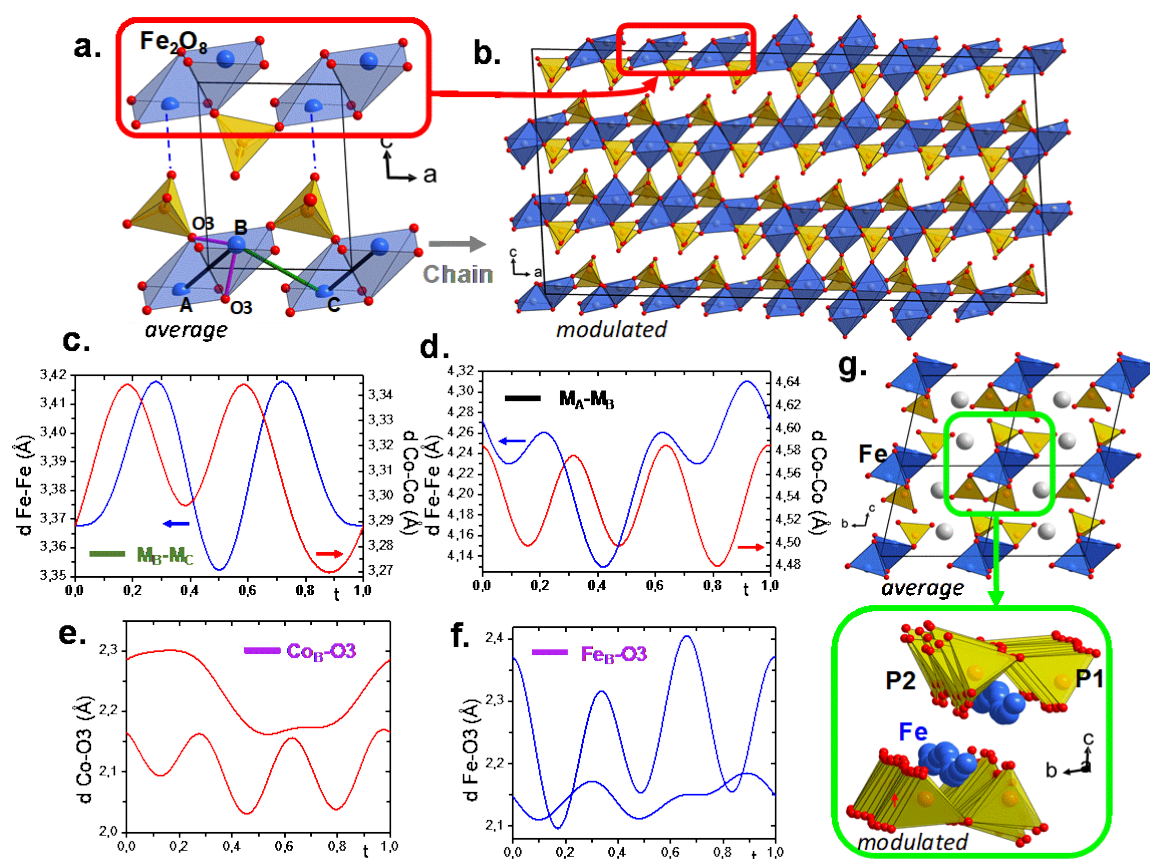


Figure 34. $BaFeP_2O_7$ structural overview: (a) representation of the average primitive cell in ac plane with relevant bond in the dimers and along the chains (b) representation of the approximant structure in $7 \times 1 \times 3$ cell emphasizing the interchain "breath" in the layers. (c,d,e,f) amplitudes of the distances M_B-M_C , M_A-M_B , Co_B-O_3 , Fe_B-O_3 shown in (a) respectively along the real space axis t . On each plot blue and red curves stand for Fe related (left axis) and Co related (right axis) distances respectively. (g) Representation of the 3D interlayers arrangement in the bc plane in the average structure, insert emphasizing the real modulated topology.

3. Modulation dans la famille des BaMX₂O₇

Table 13. Single crystal X-ray diffraction refinement data for BaFeP₂O₇ modulated structure at 293 K.

Crystal Data (T=293K)		
Formula	BaFeP ₂ O ₇	
Molar weight (g/mol)	367.13	
Symmetry	Triclinic	
Space group	P-1($\alpha\beta\gamma$)0	
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 5.3855(2)$ $\alpha = 102.302(3)$ $b = 7.5783(3)$ $\beta = 93.811(3)$ $c = 7.1496(4)$ $\gamma = 91.315(3)$	
Modulation vector	$q = 0.16249(3), 0.06573(5), 0.45116(4)$	
Volume (Å ³)	284.26(2)	
Z	2	
Data collection		
Equipment	Bruker DUO	
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107	
Density calc. (g/cm ³)	4.2893	
Colour	light grey	
θ (min-max) (°)	1.29 – 27.5	
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α =0,71073Å)	9.982	
R_{int} (%)	3.42	
Recording reciprocal space	$-7 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 10, -3 \leq m \leq 3$	
Number of measured reflections	15311	
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)	3172/8883	
Number of main reflections ($I > 3\sigma(I)$)	1146/1243	
Number of first order satellites ($I > 3\sigma(I)$)	1783/2539	
Number of second order satellites ($I > 3\sigma(I)$)	237/2553	
Number of third order satellites ($I > 3\sigma(I)$)	6/2548	
Crystal dimension (μm)	80 x 80 x 10	
Refinement		
Number of refined parameters	192	
Refinement method, program	Least square on F	
Weighting scheme	Sigma	
$R1(F)[I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [All data, %]	5.48/14.13	
$wR^2(F^2)[I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [All data, %]	9.14/9.50	
GOF	3.83 %	
$R1(F)[I > 2\sigma(I)]$	Main	4.55 %
	First order satellites	6.78 %
	Second order satellites	12.51%
	Third order satellites	24.27 %
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	5.33/-3.04	
Refined extinction coefficient	0.0055(5)	

Table 14. Pertinent distances evolution along modulation in $BaFeP_2O_7$ structure.

	Average	Min	Max
Fe—O5	2.016(10) Å	2.000(10) Å	2.033(10) Å
Fe—O6	2.093(10) Å	2.034(10) Å	2.145(10) Å
Fe—O2	2.047(10) Å	2.016(10) Å	2.068(10) Å
Fe—O3	2.25(4) Å	2.10(4) Å	2.41(4) Å
Fe—O3	2.15(3) Å	2.11(4) Å	2.18(4) Å
Fe—O7	3.025(11) Å	2.306(11) Å	3.704(11) Å
Fe—P1	3.182(15) Å	3.152(16) Å	3.216(16) Å
Fe—P2	3.183(14) Å	3.127(14) Å	3.227(14) Å
Fe—Fe (dimers)	3.386(11) Å	3.352(11) Å	3.418(11) Å
Fe-O3-Fe (dimers)	98.4(10) °	93.4(10) °	104.2(11) °
Fe—Fe (chains)	4.234(10) Å	4.130(11) Å	4.311(11) Å

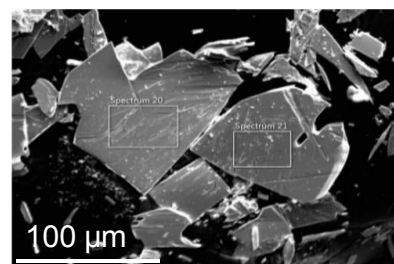
Table 15. Distances and corresponding bond valence calculations for average $BaFeP_2O_7$ structure.

Ba		Fe		P	
Ba1—O1	2.7657(2)	Fe1—O5	2.0102(2)	P1—O4	1.4859(1)
Ba1—O2	2.7268(3)	Fe1—O6	2.0837(2)	P1—O6	1.5347(1)
Ba1—O2	2.8294(2)	Fe1—O2	2.0357(1)	P1—O1	1.6164(2)
Ba1—O2	2.9621(2)	Fe1—O3	2.2453(2)	P1—O2	1.5271(1)
Ba1—O3	2.9479(2)	Fe1—O3	2.1430(2)	-	-
Ba1—O5	2.7619(3)	Fe1—O7	3.0234(3)	P2—O5	1.5231(1)
Ba1—O5	2.9167(2)	-	-	P2—O1	1.5975(1)
Ba1—O6	2.9607(2)	Fe1—P1	3.1748(2)	P2—O3	1.5304(1)
Ba1—O7	2.7331(2)	Fe1—P2	3.1790(2)	P2—O7	1.4893(2)
-	-	-	-	P1—P2	2.8667(2)
BV Ba1	1.99(1)	BV Fe1	1.94(1)	BV P1	4.96(1)
BV P2	5.02(1)	BV O1	2.11(1)	BV O2	2.16(1)
BV O3	2.01(1)	BV O4	2.09(1)	BV O5	2.02(1)
BV O6	1.81(1)	BV O7	1.72(1)	-	-

b. Mixed Fe/Co compounds and physicochemical characterizations: We prepared mixed Fe/Co compounds to check the possible existence of a solid solution. BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ and BaFe_{0.75}Co_{0.25}P₂O₇ were prepared using the hydrothermal method described above with addition of CoCl₂·6H₂O. Both samples are mainly polycrystalline, but some single crystals of poor quality found in the formal offered the opportunity to perform single crystal diffraction tests. The Fe/Co ratio was determined by EDS, see Table 16, leading to Ba/Fe/Co/P in 1.0/0.9/0.1/2.0 ratio in the BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ case. We did not have any clues regarding possible Co/Fe ordering in the structure, and we were not able to properly refine the modulation vector (poor quality crystals, modulation peaks not visible on routine powder XRD measurement). In general, dealing with the pyrophosphate compounds, the cell volume decreases with the introduction of Fe²⁺ accordingly with ionic radii, see Table 17. In the pertinent infrared range, there is no flagrant differences between the IR spectra of the three compounds along the substitution, which validates very similar lattices and modulations, Figure 35c,d,e. Note that the synthesis in solvothermal conditions of BaFeAs₂O₇ is not trivial dealing with reducing agents such as hydrazine likely to reduce As⁵⁺ into As³⁺ such that this compound was not successfully prepared.

Table 16. SEMEDS analysis and resulting averaged atomic proportions (%) et formula performed on several areas of BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ single crystals (showed on the right).

x = 0,1	Ba	Fe	Co	P
Area1 (At%)	25,62	21,49	2,48	50,14
Area2 (At%)	26,30	22,47	2,19	49,04
Avg. Formula	1,04	0,88	0,09	1,98



While BaCoAs₂O₇ powder is deep-blue, in the phosphates the colour change from purple BaCoP₂O₇ to white/light grey BaFeP₂O₇ (thin single crystal plate), see Figure 35a. This aspect was followed up by UV-Visible spectroscopy, see Figure 35b. BaFeP₂O₇ shows no absorption within the measured range, in agreement with the white colour of the sample. BaCoAs₂O₇, BaCoP₂O₇ and BaFe_{0.75}Co_{0.25}P₂O₇ show two absorption peaks around 600 nm and 500 nm matching with yellow and green absorptions respectively, as expected for a blue/purple sample. In the case of BaCoAs₂O₇ the absorption bands come few nm upper (orange band) than BaCoP₂O₇ (yellow band), reflecting the bluer colour of the sample. The gap is similar in the two iron containing compounds (around 3.5 eV), increase for BaCoAs₂O₇ (4.1 eV) and is even higher for BaCoP₂O₇ (~ 4.5 eV).

We noticed a trend of the phosphate-based compounds to absorb a significant amount of water overtime. It leads to very high and noisy background in some powder neutron diffraction experiments on BaCoP₂O₇, somewhat hardly exploitable, if a “fresh” sample is not used. This hygroscopic feature was confirmed by IR measurement were characteristic bands of adsorbed water molecule are visible around 3000 cm⁻¹ (see Figure 35c,d,e) for the Fe and mixed Fe/Co phosphates. No major change on the spectras along the substitution were noticed. While it might be difficult to assign all of these close bands as the distances and so local environment change, this let us think that most of the bands are from P₂O₇ groups. The TGA performed on “old” BaCoP₂O₇

shows up to one water molecule per formula unit (see Figure 36a). Our preliminary dielectric measurements on BaFeP_2O_7 also failed due to the large peak around 0°C (see Figure 36b). Thus, we decided to use mainly the arsenate-based compounds for further magnetic and magneto-dielectric experiments.

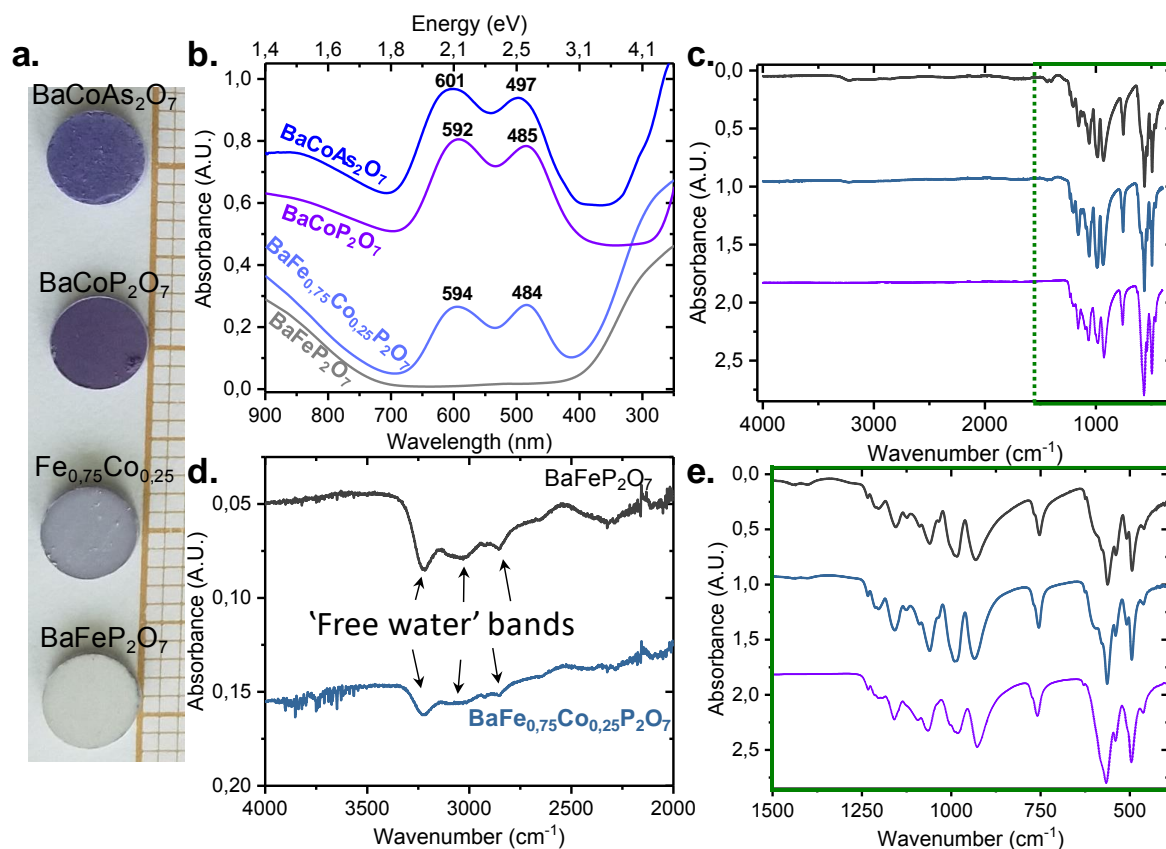


Figure 35. (a) Representation of the sample colour evolution on dense pellet in the BaMX_2O_7 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, X = \text{P}, \text{As}$) series. (b) UV-Visible spectroscopies spectrum comparison for $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ (purple plot), BaCoP_2O_7 (blue), $\text{BaFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_7$ (light blue) and BaFeP_2O_7 (grey) samples. (c) IR spectrum between 4000 and 300 cm^{-1} , following the same colour code. (d) focus on the 4000 to 2000 cm^{-1} range, highlighting the water bands. (e) focus on the 1500 to 300 cm^{-1} range, highlighting the phosphate relative bands.

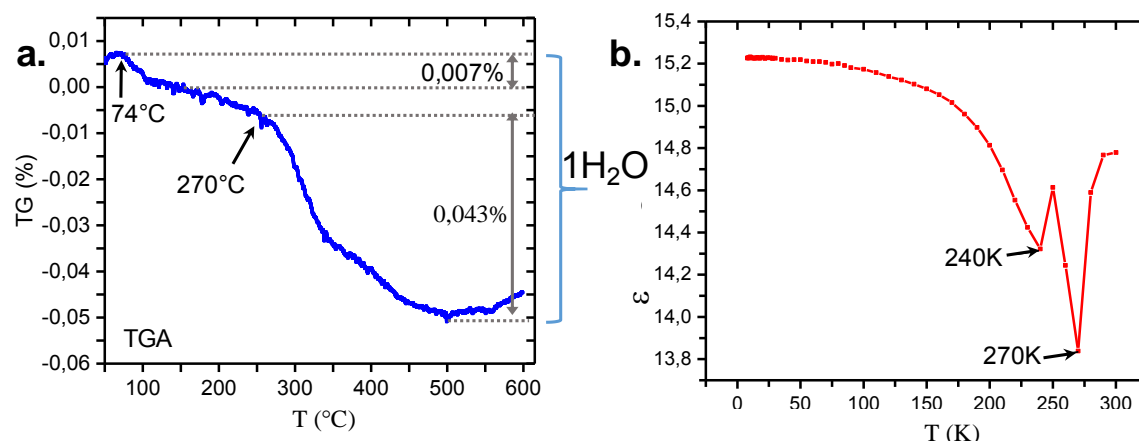


Figure 36. Evidence of water presence in the phosphate relative with (a) TGA measurement of BaCoP_2O_7 between room temperature and 600°C under argon emphasizing the loss of one water molecule. (b) Preliminary dielectrics measurement on BaFeP_2O_7 with characteristic peak of freezing water at 270 K .

3. Modulation dans la famille des BaMX₂O₇

c. Magnetic Properties against cationic specificities: The magnetic properties of BaFeP₂O₇ are relatively different from those of BaCoX₂O₇ (X = P, As) in spite of similar incommensurate atomic displacement waves. The main characteristics of the studied samples are listed in Table 17.

For the BaCoP₂O₇ compounds, preliminary measurements by Belik *et al.* report a broadly stepped magnetization (at Ms/2) on powder magnetically aligned in resin, with evidence of an easy magnetization axis.¹⁰⁴ We confirmed latter these results on powder for BaCoAs₂O₇ and BaCoP₂O₇, but assigned the steps to Ms/3 plateaus after M(H) deconvolution.⁶¹ In both cases the plateaus are very broad and may not be assigned to a specific step value but could be coincidental. $\chi(T)$ data at different fields and single crystal measurements on BaCoAs₂O₇ confirm a broad metamagnetic-like component above 5.5 T especially pronounced along the [100] axis while a component along the [001] is growing at higher field (*ca.* 9 T), see Figure 37(a,b). The sum along the three crystallographic axes create inflexions coincidentally assigned to specific steps. Pseudo 1/3 magnetic steps were already reported in (CuBr)Sr₂Nb₃O₁₀, induced by the competition between field-induced ferromagnetic and antiferromagnetic phases, and coincidentally situated at $M = 1/3 MS$.^{119,120}

Table 17. Comparison between structural and physical main characteristics of the studied isostructural BaMX₂O₇ compounds (M = Fe, Co; X = P, As). * We were unable to refine properly the modulation vector for BaFe_{0.9}Co_{0.1}P₂O₇ due to the poor quality of the crystal.

	BaCoAs ₂ O ₇	BaCoP ₂ O ₇	BaFe _{0.75} Co _{0.25} P ₂ O ₇	BaFe _{0.9} Co _{0.1} P ₂ O ₇		BaFeP ₂ O ₇
Sample	Single crystal	Powder	Powder	Powder	Single Crystal	Single crystal
Cell Parameters	5.5386(2)	5.3230(6)	5.3971(5)	5.3981(2)	5.3878(4)	5.3855(2), 102.302(3)
	101.5001(2)	101.217(4)	102.480(5)	102.440(2)	102.442(5)	
	7.7581(3)	7.5799(4)	7.6053(6)	7.5966(1)	7.5889(6)	7.5783(3), 93.811(3)
	96.4724(2)	84.191(8)	93.968(5)	93.931(3)	93.930(5)	
	7.2947(3)	7.1174(3)	7.1864(7)	7.2027(2)	7.1770(6)	7.1496(4), 91.315(3)
91.6781(2)	89.319(8)	91.167(5)	91.3315(3)	91.237(5)		
Modulation vector q	0.13571(4)	0.146(4)			~0.15	0.16249(3)
	0.07806(5)	0.075(2)	-	-	~0.07	0.06573(5)
	0.47683(5)	0.470(2)			~0.45*	0.45116(4)
Volume (Å ³)	304.76(2)	280.09(2)	287.13(4)	287.53(2)	285.68(4)	284.26(2)
θ_{CW} (K)	-3.75	-21.7	-15.66	-15.48		-10.88
μ_{eff} ($\mu_B/F.U.$)	4.35	5.1	5.29	5.08		4.94
T _N (K)	10	10.43	9.56	10.186		10.28
T _{max} (K)	17.2	20.3	15.7	15.2		16.75
M _{9T}	2.9	3.1	1.8	1.52		1.74

BaFeP₂O₇ is paramagnetic down to 20 K. Below this temperature $\chi(T)$ shows a round maximum at 16.8 K reminiscent of low-D magnetism very similar to the cobalt case, see Figure 37d. Neel ordering occurs at 10.3 K as confirmed by the specific heat thermal evolution (see Figure 38(a,b)) and by the Fisher's heat capacity, $d(\chi T)/dT$, leading to a similar behaviour

as BaCoP_2O_7 ($T_{\text{max}} = 20.3$ K, $T_{\text{N}} = 10.4$ K). However, different behaviours under external fields are highlighted in the magnetization plot shown in [Figure 37c](#). $M(H)$ increases progressively even at low field, followed by a metamagnetic transition at 6 T with a rapid increase of the magnetization and weak hysteretic effects between the field increasing and decreasing branches. Alignment of the powder under 9 T in a gel did not modify the $M(H)$ plot which suggests the absence of a macroscopic easy magnetic axis, contrarily to Co^{2+} based compounds of the series.¹⁰⁴ This isotropic-like behaviour can be interpreted by both the versatile distortion of FeO_{5+1} coordination in the chains softening a cooperative easy axis, the modulated atomic displacement themselves and the Heisenberg character of Fe^{2+} in this compound deduced from the Curie-Weiss law. It was fitted in the paramagnetic region by $\theta_{\text{C}} = -10.8(1)$ K and $\mu_{\text{eff}} = 4.9(1) \mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{2+}$, very close to the spin-only effective moment for Fe^{2+} ($4.89 \mu_{\text{B}}$) which refute any significant orbital contribution in favour of anisotropic spins, already at the local stage. Note that the standard reported experimental μ_{eff} values for Fe^{2+} lie in the 5.1-5.7 μ_{B} range.

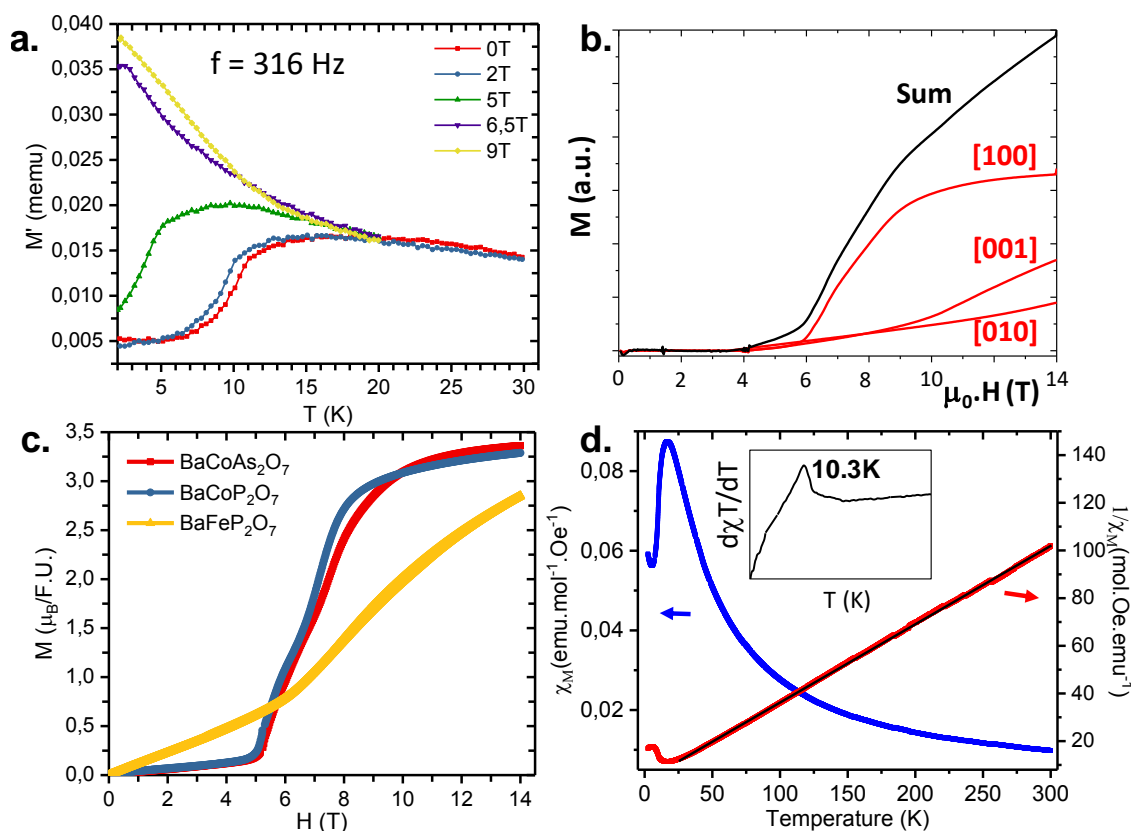


Figure 37. Magnetic characterizations with (a) M' versus temperature AC magnetic measurement on a $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ pellet at 316 Hz, at 0, 2, 5, 6.5 and 9 T. (b) highlighting the proportion of magnetization along crystallographic axes [100] [001] [010] (red plot) to the global magnetization of the sample (black plot). The main component is along the a axis, corresponding to the chains propagations axis. (c) Magnetization M versus field H for $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and BaFeP_2O_7 powder (red, blue and yellow plot respectively) between 0 and 14 T. (d) BaFeP_2O_7 plot for χ_{M} and $1/\chi_{\text{M}}$ (blue and red respectively), derivative plot emphasizing the T_{N} value is show in the insert.

By comparison to the flip-like step in the Ising-like Co^{2+} compounds with high orbital contributions, see [Table 17](#), the smoother evolution of $M(H)$ barely reaches 3/4th of M_{s} (estimated to $2 \mu_{\text{B}}$ for $S = 1 \text{ Fe}^{2+}$) at 14 T, comparatively to the almost reached saturation in Co^{2+} phases. Finally, the situation of BaFeP_2O_7 is very similar to the spin-flop occurring in $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in which the magnetocrystalline anisotropy is weakened by a non-collinear

3. Modulation dans la famille des BaMX_2O_7

magnetic structure along zigzag chains.¹¹ The comparison between the specific heat of BaFeP_2O_7 and $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ is also instructive and show for the former the vanishing of the λ -type anomaly leading to a Schottky anomaly at T_N upon increasing the field which comfort a “spin-aligned forced” state at high field similar to a paramagnet under high field. It resembles the high-field state of $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ in which the field induces an order-disorder transition (from a Néel ordered state to a spin liquid one called a Tomonaga-Luttinger liquid at $H_C \sim 3.9$ T with longitudinal and transversal incommensurate spin fluctuations.^{59,79,121} The magnetic properties of iron-rich $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{BaFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_7$ are given in Figure 47 and show similar behaviour. Contrarily, in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ the λ -peak is preserved which denotes a flip-like transition into a thermodynamic metastable ferromagnetic phase.

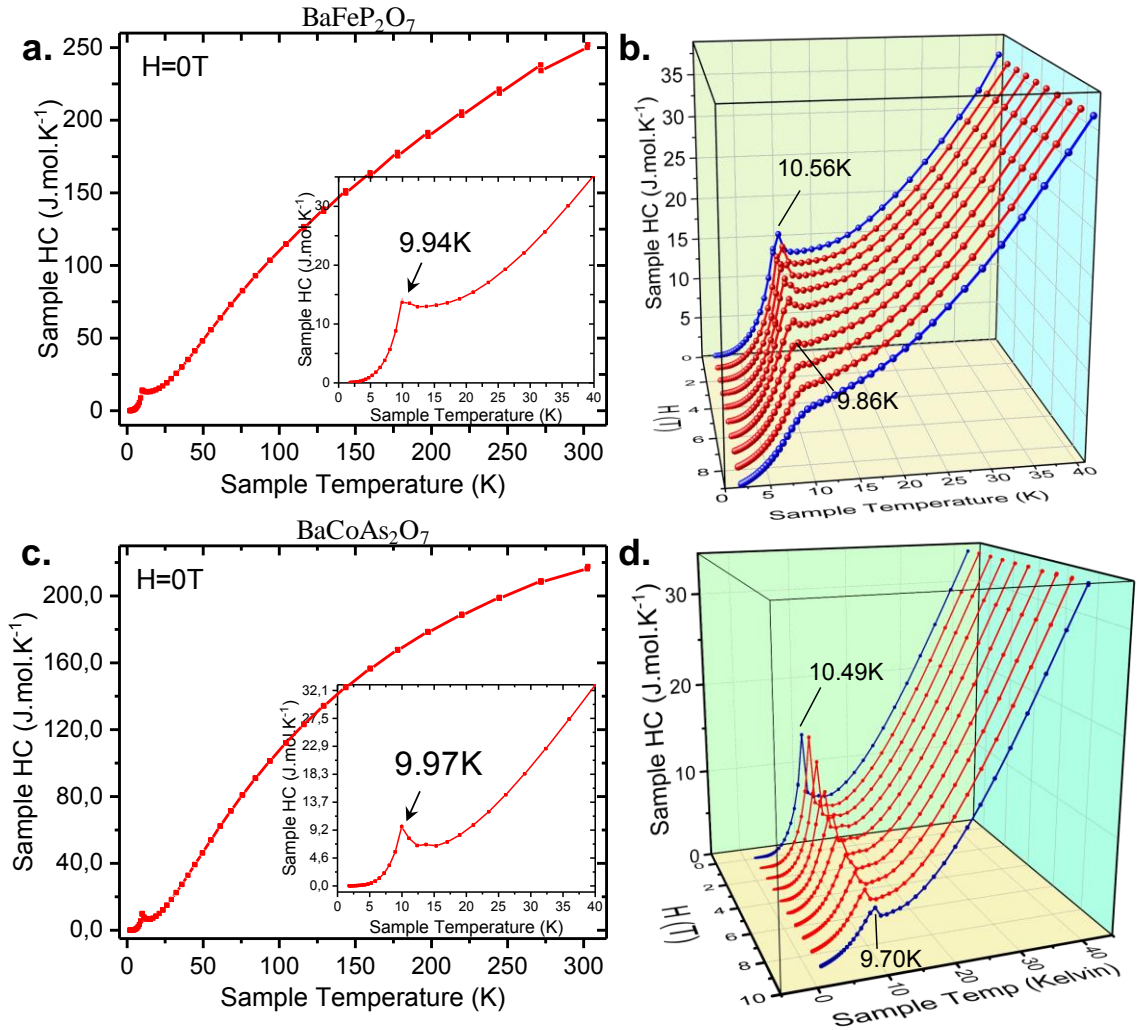


Figure 38. (a) Specific heat measurement without field from 300 to 2 K for BaFeP_2O_7 (b) specific heat measurement from 40 to 2 K under field from 0 to 9 T. (c,d) Same plot in the $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ case. All measurements only show one peak matching with the magnetic ordering temperature T_N .

In the average structure we have calculated by DFT GGA+U ($U = 4$ and 6 eV), using the configurations given in Figure 48, the pertinent J values in the (ac) plane that are given Table 18 and compared to $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ (see Table 24). According to the literature, $U = 6$ eV appear as the most reasonable value for Fe^{2+} high spin ion. We note significantly lower values for all J_s in BaFeP_2O_7 than in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ which highlights FM dimers inside a less robust AFM state against

applied magnetic field. Here J_{chain} corresponds to the strongest exchange between two dimers (J_{dimer}) along the chains. J_c correspond to interchain couplings in the (ac) plane. Note that two J_c couplings are taken equivalent in each frustrated triangle, due to similar geometrical paths.

Table 18. Values of the geometrical parameters along the magnetic exchange paths in chains for BaFeP_2O_7 for $U = 4$ and 6 eV. The variation amplitude with the modulation are shown (min, max, average).

Path		$d_{\text{Fe-Fe}}$ (Å)	$d_{\text{Oe-O}}$ (Å)	$d_{\text{O5-O}}$ (Å)	$d_{\text{Fe-O}}$ (Å)	Fe-O3-Fe (°)	Value (K) U = 4 eV	Value (K) U = 6 eV
Jdimer	Min.	3,352(11)	-	-	2,11(4) 2,10(4)	93,4(10)	+1,9	+1,1
	Max.	3,418(11)	-	-	2,18(4) 2,41(4)	104,2(11)		
	Avg.	3,386(11)	-	-	2,15(3) 2,25(4)	98,4(10)		
Jchain	Min.	5,316(10)	2,515(9)	2,38(3)	2,000(10) 2,034(10)	-	-4,4	-2,8
	Max.	5,455(10)	2,523(9)	2,62(3)	2,033(10) 2,145(10)	-		
	Avg.	5,390(10)	2,520(9)	2,50(3)	2,016(10) 2,093(10)	-		
Jc	Min.	4,130(11)	2,932(10)	3,409(6)	2,000(10) 2,034(10)	-	-0,70	-0,40
	Max.	4,311(11)	3,075(10)	3,467(9)	2,033(10) 2,145(10)	-		
	Avg.	4,234(10)	3,003(10)	3,436(9)	2,016(10) 2,093(10)	-		

d. Correlated Modulation-Magnetization in BaCoX_2O_7 : We have already argued, that on the basis of its average strong 1D character, the dispersive waves favour the magnetic frustration necessary for flipping the spins in BaCoX_2O_7 .⁶¹ This primary model relies on the estimation of the magnetic exchanges in the average cell against those calculated for specific region of the superspace, so-called “the extreme structure” where the interchain separation is maximal and minimal between three next-chains, see the [Figure 39d](#). Here, to estimate the role of the modulation, Quantum Monte Carlo (QMC) simulations of the magnetization of $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ in a magnetic field have been performed for both the “average” and the “modulated-like” periodic systems. Exchanges were taken from our DFT calculations of local structures (average or at different t-projections). Ising $S = 3$ spins were used for the simulation of Co^{2+} FM pairs ($J_{\text{dimer}} = +2.7$ K), consistent with our previously reported magnetic structure at 2 K.⁶¹

For the *average* model the QMC-calculated $M(H)$ plot is shown [Figure 39a](#), using exchanges calculated in the average crystal structure,⁶¹ i.e. $J_{\text{chain}}/k_B = -7.5$ K, $J_c = -1.4$ K and $J_b = -0.8$ K, see [Figure 39\(b,c\)](#). Relative J values comfort the strong 1D AFM average character. Dealing with anisotropic Co^{2+} single ions, the analogy of this approximate model with $(\text{Ba,Sr})\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$ is relevant, since it is considered as an Ising-like AFM 1D system. Experimentally it shows a monotone $M(H)$ increasing and a brutal phase transition into a Tomonaga-Luttinger liquid with a spin density wave for H parallel to the spin direction.^{122,123} Qualitatively, our quasi 1D “average model” reproduces rather well the low-field magnetization of $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ but approaches rapidly the saturation. It did not allow reproducing the abrupt metamagnetic step observed above 5 T in BaCoX_2O_7 . However, we calculated a broad flat anomaly at $M_s/2$ around 6 T most plausibly assigned to ferrimagnetic metastable states similar to what calculated by QMC for the 1D $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compound.¹²⁴ In fine, it is clear that the average model lacks a more pronounced frustrated 2D character to reproduced the abrupt $M(H)$ step. Indeed, next-nearest neighbour (NNN) frustration promote $1/3$ magnetization step in isotropic quantum spin chains ([Figure 37b](#))¹²⁵ and the famous $1/3$ plateau of triangular lattices also depends on the degree of frustration.¹²⁶

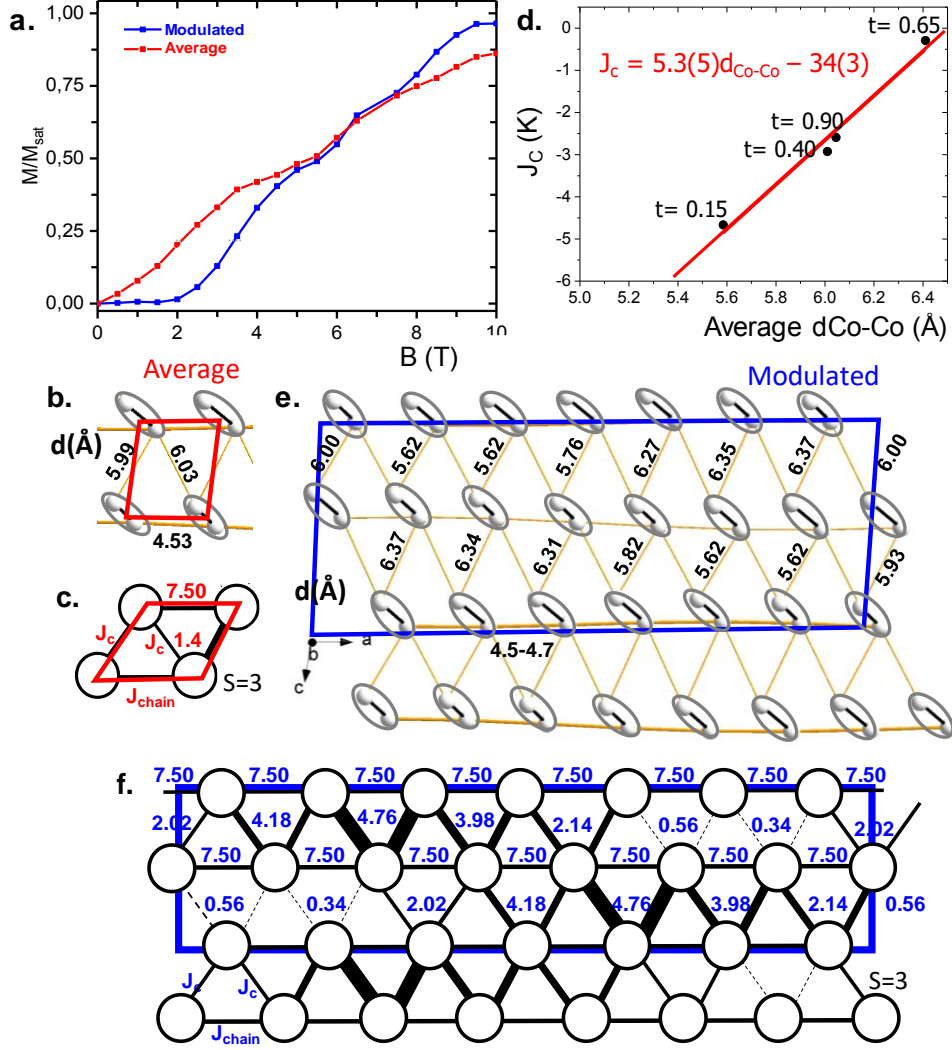


Figure 39. Quantum Monte Carlo (QMC) simulations of the BaCoAs₂O₇ magnetization curves in magnetic field for modulated-like model (blue plot) and average structure model (red plot) periodic systems based on our DFT-calculated J values. (b,c) Representation of the distances and J couplings values respectively in the average structure of BaCoAs₂O₇. (d) Linear Fit of the correlation between the average Co-Co distance in $J_{\text{chain}}-J_c-J_c$ triangles and the calculated (GGA + U , $U = 4$ eV) J_c using four local structure projected at $t = 0.15, 0.40, 0.65$ and 0.90 . (e,f) Representation in the modulated structure of BaCoAs₂O₇ in a $7 \times 1 \times 2$ supercell of the distances and J couplings values respectively.

For the “incommensurate” approximation, we have simulated a supercell 2D model taking into account a plausible partition of exchanges accordingly to the modulated structure. Here the modulation $q = (0.13571(4), 0.07806(5), 0.47683(5))$ was approximate to a $7a, b, 2c$ superlattice. Despite severe undulation of the chains the topology along the chain-axis remains approximately constant, see Figure 33. It results in a unique J_{chain} exchange of -7.5 K. For the distribution of exchanges in the (ac) plane, we have first used four locally structures projected along x_4 in the real the space at $t = 0.15, 0.40, 0.65, 0.90$ covering the full range of interchain Co-Co distances. For each structure, J_c was calculated by DFT and was plotted against the Co-Co distance and fitted by a linear law, see Figure 39d. Finally, after building a $7a, b, 2c$ modulated part of the structure each Co-Co distance was converted in a specific J_c value, leading to the super lattice shown Figure 39(e,f) for calculation. Here again, we assume two equivalent exchanges per frustrated $J_{\text{chain}}, J_c, J_c$ triangle. The validity of this additional approximation is verified plotting the

two d(Co-Co) concerned distances that evolve closely along the t -real space axis, see Figure 40(a,b,c). The three Co-O7 mediating the path show close evolution, reassuring similar Co-O-O-Co geometrical path for the two J_c in each triangle.

The calculated magnetization detailed is shown Figure 39a, with evidence of a constant magnetization at low field followed by an abrupt step at 2.5 T (rather than at 5 T as experimentally observed). This calculated metamagnetic state validates the role of the frustration in the (ac) plane due to the atomic displacive strings. According to our “Ising model” QMC procedure, it represents the setting of spin-flipping that initiates the progressive increase of $M(H)$ until saturation. Similarly, to our” average “simulation, the QMC anomaly calculated at $M(H)/2$ most possibly represents metastable states offered by our model. At least, although severe approximations, the Figure 39(e,f) allows visualizing the complex distribution of J_s in $BaCoX_2O_7$ and questions about the rather simple magnetic structure reported $k = [\frac{1}{2} 0 0]$ previously. The next section concerns a detailed investigation of the magnetic phase diagram by powder neutron diffraction under field.

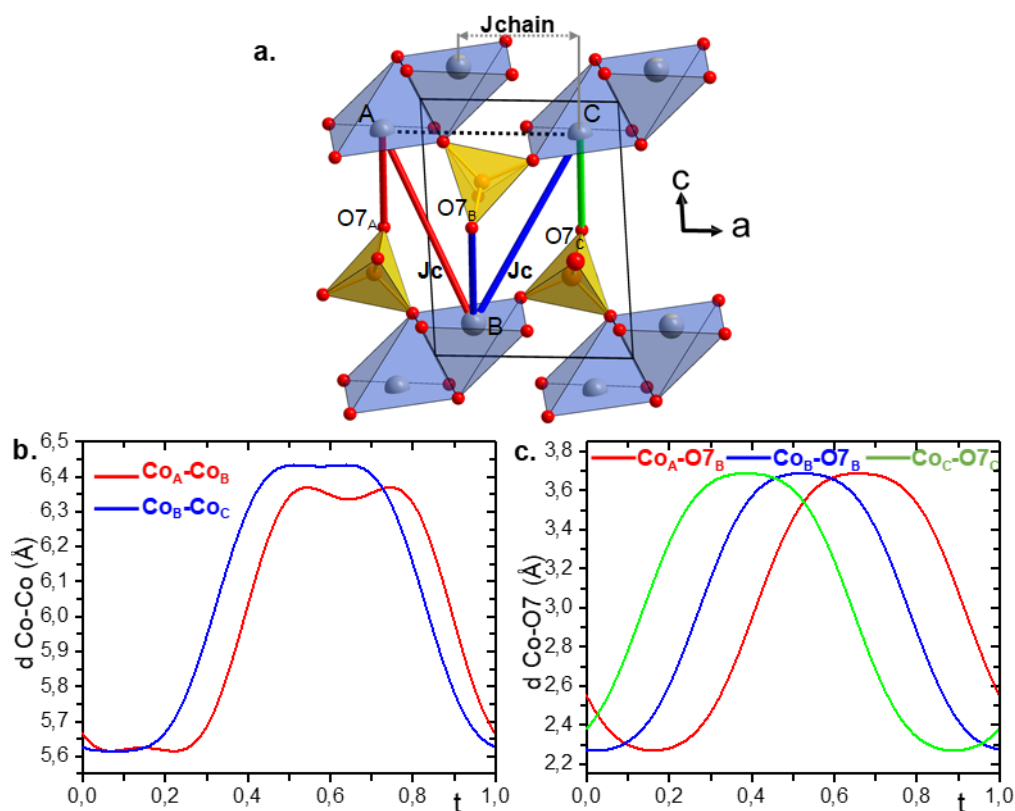


Figure 40. (a) a plausible partition of exchanges accordingly to the modulated structure in a $7a,b,2c$ approximate supercell (b) Representation of the pertinent interchains distances in the modulated structure of $BaCoAs_2O_7$. (c) Highlighting the close evolution of the two concerned Co-Co (A-B and B-C in red and blue respectively) distances along the t -axis of the modulation in the triangle. (d) Highlighting the close evolution of the three concerned Co-O7 distances (A, B, C in red, blue and green respectively) along the t -axis of the modulation in the triangle.

e. Magnetic phase diagram:

AFM ground state: As previously reported, below T_N at 0 T a single $[\frac{1}{2} 0 0]$ AFM phase (average cell) is present and was previously presented ignoring the structural modulation for anhydrous $BaCoP_2O_7$, leading to $M_{Co} = 3.730(1) \mu_B$ nearly along the a -axis, i.e the chain direction.⁶¹ We have benefited of a modification of the JANA2006 code, to treat the incommensurate structural

3. Modulation dans la famille des BaMX₂O₇

modulation and the magnetic phase concomitantly in a doubled cell along adding translational symmetries. For BaCoP₂O₇ (ILL-France, D1b data), it leads to $M_{Co} = 3.65(12) \mu_B$ similar to the previous refinement (see Figure 41a for the diagram and details related to refined moments). Using this approach, it was confirmed that no significant modulation of the cobalt moment by the structural k vector occurred, giving a non-trivial distribution of collinear up and down equal spins in a strongly modulated partition of sites. For BaCoAs₂O₇ (ISIS spallation source-UK, WHISH data), the same approach leads similar spin values ($M = 3.45(6) \mu_B$) and orientations along the chains (see Figure 41b). Dealing with group theory, we have performed a symmetry mode analysis using Isosubgroup.^{28,29} Coupling the nuclear incommensurate modulation vector with the X point ($\frac{1}{2} 0 0$) results in GP1|mX1+ and GP1|mX1- modes. The difference between them is an origin shift of the magnetic inversion ($1'$) by $1/4$ along the a direction. Practically it yields FM dimers AFM coupled (GP1|mX1+) against AFM dimers FM coupled (GP1|mX1-) and the refined model with best agreement is the former one with moments given above. In summary at 0 T, FM dimers couple antiferromagnetically mainly along the structural chains, parallel to the a direction. The spins are almost confined into the equatorial plane of the CoO₆ octahedra, this reflects the strong ion anisotropy, Ising-like, present in Co²⁺ sensitive to local orbital overlapping. The 2 K structural and magnetic refinements are summarised in Figure 41. Figure 42 displays parts of the difference pattern at 1.5 K recorded for $H = 0, 5.5$ and 8 T. The refinement results are summarised in Table 19.

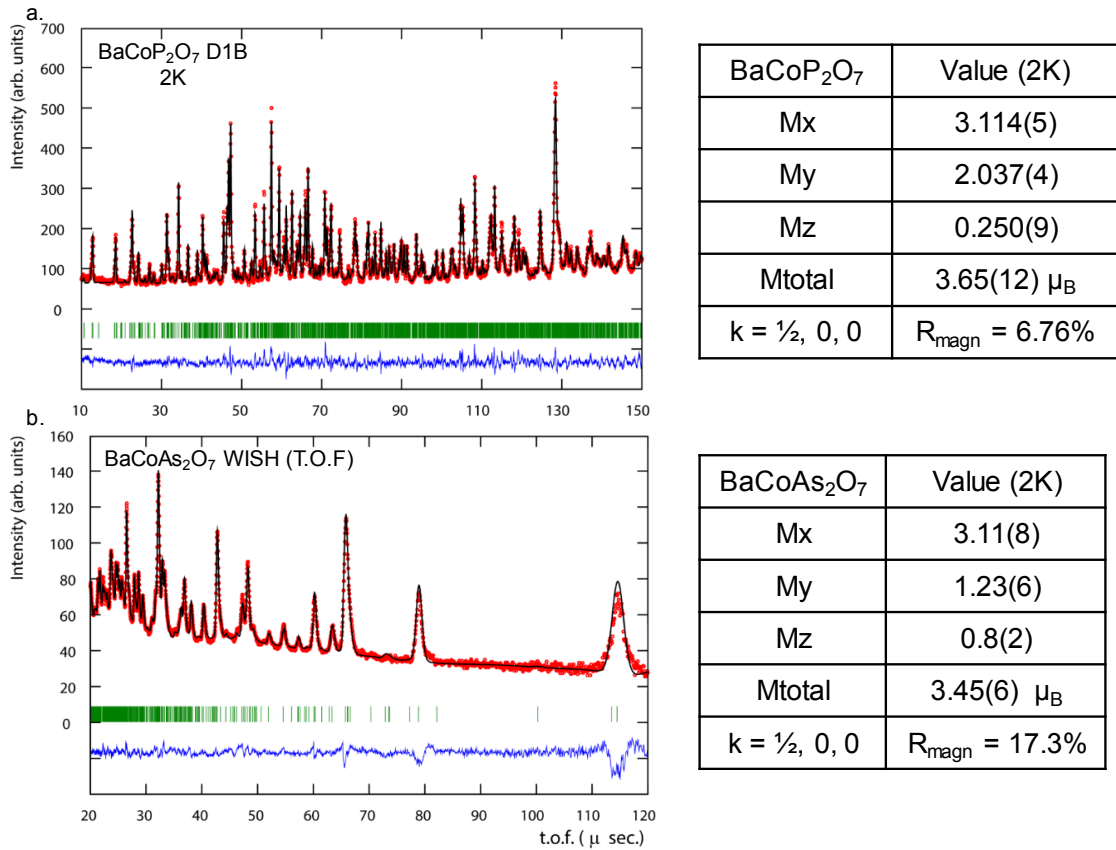


Figure 41. Comparison between the refined magnetic moment for BaCoP₂O₇ (D1b) and BaCoAs₂O₇ (WISH, T.O.F) at 2 K (a and b respectively).

Spin-density-Wave under field: For BaCoAs₂O₇ at 5.5 T, incommensurate magnetic reflections start growing, more intense at 8 T and corresponding to the $(1\ 1\ 0) + q\ (0\ 1\ 0) + q$ (q = structural modulation vector). Thus, it can be indexed with a propagation vector $k = q = [0.13571(4), 0.07806(5), 0.47683(5)]$. Since PND under magnetic field shows coexistence of different magnetic phases, refinements were performed in difference patterns, subtracting the structural part with the 20 K data. Here the moment of the AFM phase determined at 1.5 K being very close to the one refined using the full pattern ($\mu_{Co} = 3.26(8)\ \mu_B$ versus $M = 3.45(6)\ \mu_B$), it was fixed in all phases under field, allowing the scale factor to vary. This moment is close to the saturated moment of $M_{Co} = 3.4\ \mu_B$ observed in magnetisation measurements at 14 T. Indeed, the release of any of these constraints result on unstable refinements. The refined magnetic structure corresponds to an incommensurate spin density wave (SDW) where the spins are almost confined in the bc plane, *i.e.* perpendicular to their orientation in the Néel ordered state, see Figure 43c and Table 19. Topologically, this SDW is similar to the magnetic structure observed in the quasi-one-dimensional Ising-like BaCo₂V₂O₈ as the magnetic field is increased.^{59,80}

Ferromagnetic state: At 8 T, another set of reflections appear, mainly $(0\ 1\ 0)$ and $(0\ 0\ 1)$, corresponding to a ferromagnetic contribution (see Figure 42b), in accordance with single crystal magnetisation. It is clear that the incommensurate and the ferromagnetic phases appear at the expense of the antiferromagnetic phase. The refinement for this phase was constrained to have the same direction as the AFM one, without penalisation in the agreement factors. This is also in agreement with the single crystal magnetisation superior along the a -axis which confirms the Ising nature and easy magnetic axis mainly along the a direction.

From the refinements, it is clear that the AFM phase is destabilised by the magnetic field and reduces its amount from 100 % (0 T) to 74 (5.5 T) to 49 % (8 T). The incommensurate and the FM phases appear at the expense of the AFM one, being 26/36 % and 0/15 % at 5.5/8 T respectively. Further assumptions require single crystal data, but a plausible scenario can be proposed, taking into account the easiest softening of the Néel ordering with H along the a -axis, *i.e.* parallel to the AFM spin directions. Then, using a densified polycrystalline sample, the evolution of the three phases respects the distribution of the domains towards the external field. The FM state (15 %) at 8 T is far from the expected amount observed from magnetization which suggests a strong contribution of disordered moment in a forced aligned state and suggest that only the grains with spins parallel to H occur the spin reversal, while transversal ones preserve the AFM ordering. The SDW then appear as minimal energy option in the intermediate orientations.

Table 19. Magnetic structure refinement summary from the difference patterns at high magnetic field fixing the Co magnetic moment to $\mu_{Co} = 3.26\ \mu_B$ as explained in the text. * constrained to the same direction as the AFM phase at 8 T.

Magnetic field (T)	Phase	Fraction (%)	m_x	m_y	m_z	R_{mag} (%)
0	AFM	100	3.11(8)	1.23(6)	0.8(2)	17.3
5.5	AFM	74	3.08(1)	1.30(3)	0.8(3)	16.8
5.5	Incomm	26	0.0(3)	1.5(5)	3.2(2)	51.4
8	AFM	49	2.97(2)	1.2(1)	1.5(1)	15.1
8	Incomm	36	0.0(5)	2.0(5)	3.0(4)	20.9
8	FM	15	2.97*	1.2*	1.5*	22.6

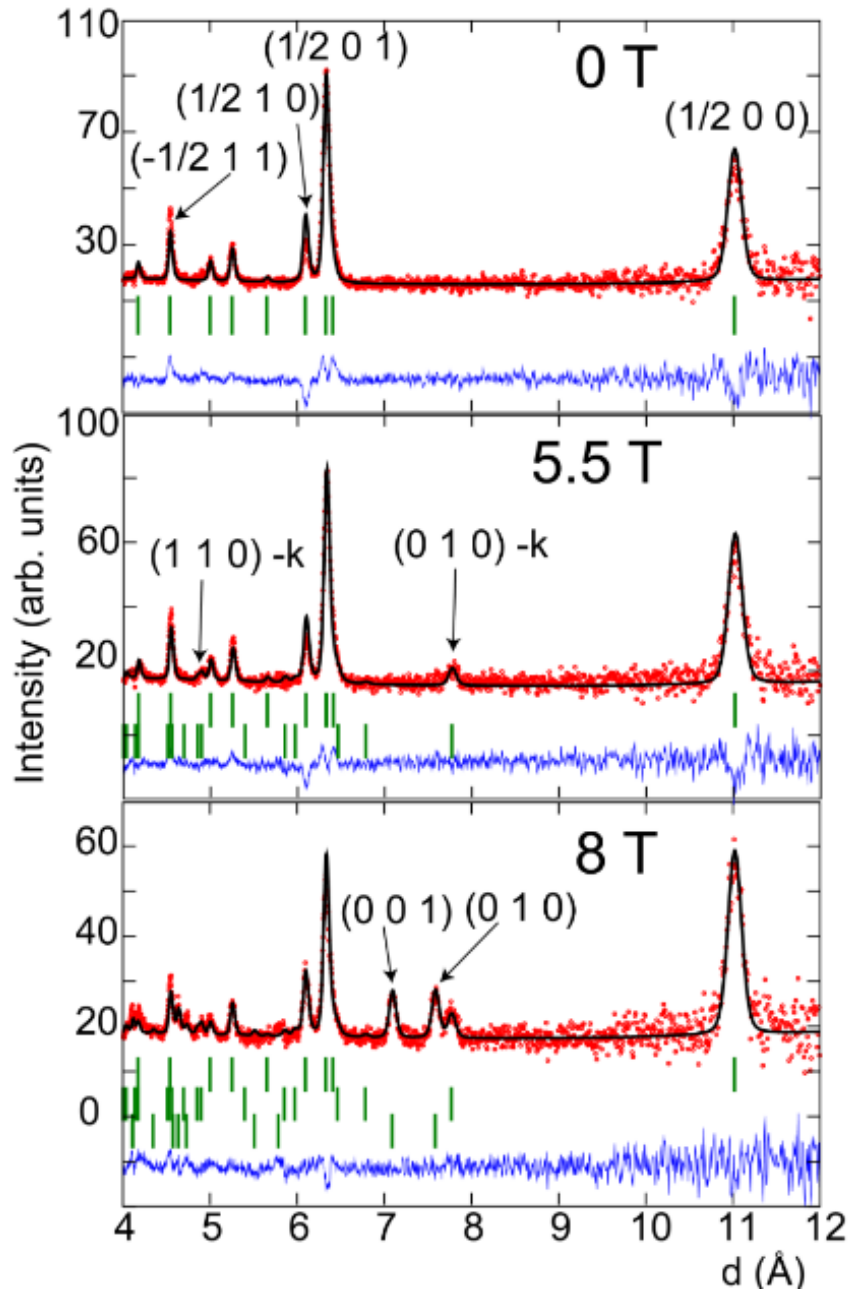


Figure 42. Rietveld refinement profiles for $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ using time-of-flight NPD WISH difference data of $1.5\text{ K} - 20\text{ K}$ at $H = 0, 5.5$ and 8 T from the bank centred at 58° . AFM phase is only present at $H = 0\text{ T}$. AFM and Incommensurate phases are present at 5.5 T . AFM, Incommensurate and FM phases are present at $H = 8\text{ T}$.

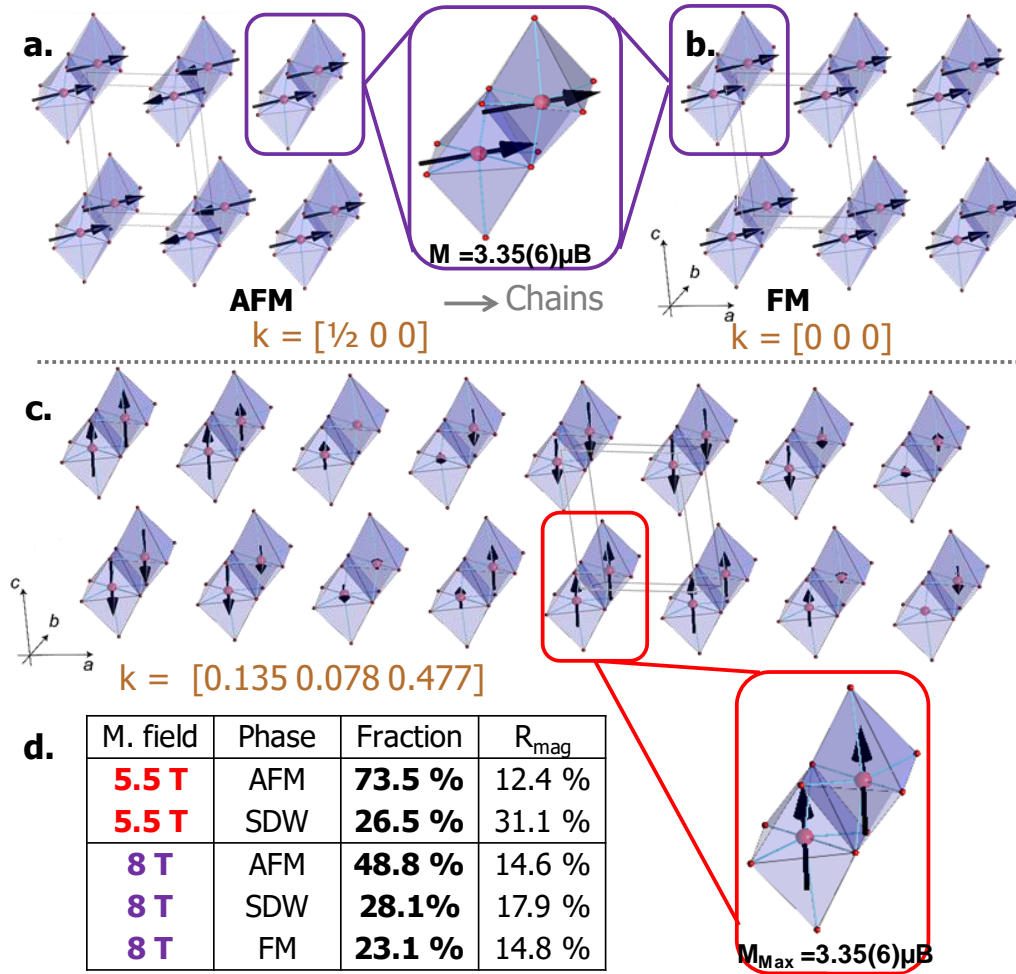


Figure 43. Magnetic structure of $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ for different fields. a) and b) show the AFM and FM structures, they respectively appear at $H = 0$ and 8 T with the spins pointing along the same direction. c) shows the SDW phase at $H = 5.5 \text{ T}$ with the direction of the spins in the dimers pointing mainly perpendicular to the direction of the chains. d) Resume of the phase fraction (%) and R_{mag} (%) related to the refinement of 5.5 and 8 T datas.

f. Multiferroicity: To get more insight about possible magneto-electric effects, the ISOSUBGROUP analysis shows that GP1|mX1+ mode is compatible with two magnetic space groups $\text{P11}'_c(a,b,g)00$ and $\text{P-11}'_c(a,b,g)00$, not distinguishable using NPD according to the small expected atomic displacements induced by spin-lattice coupling. The former leads to spin-driven multiferroicity fulfilling a nonpolar/polar symmetry break.

To test this assumption, we studied the trend of the dielectric constant of $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ below T_N under applied magnetic fields. For the pressed pellet, the thermal evolution of the capacitance C_p at $H = 0$ and 9 T is shown on Figure 44a. Both show contrasted deviation from the high temperature interpolation around T_N . As shown in the inset, dC_p/dT precisely locates the anomaly at T_N proving a weak but clear magneto-electric coupling. Another anomaly is observed at $T \sim 7 \text{ K}$. Same trend was obtained using a single crystal $300 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$ with contacts mounted along the needle direction, *i.e.* the a -axis of the chains, but the divergence between the 0 and 5 T capacitances is significant only below 7 K (see Figure 44b). However, a small divergence of the capacitance evolution is detectable under T_N (see Figure 44c) Here, it is worth to note that the needle-like form of this crystal is problematic for capacitance measurements. In particular, the unfavorable geometrical ratio between length and electrode surfaces leads to a very small value of capacitance, close to the experimental resolution, that could mask the magnetoelectric coupling emerging at precisely T_N .

Figure 44d shows the magnetocapacitance on the pellet, that is, the dielectric constant as a function of magnetic field, defining the magnetoelectric response as $MD_T = (\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$, where $\epsilon(H)$ is the dielectric constant under field and $\epsilon(0)$ is the dielectric constant in the absence of any magnetic field at a given T temperature. The magnetodielectric profiles indicate a sharp increase in the dielectric constant in low magnetic fields, and are symmetric at all temperatures. The magnitude of the magnetodielectric response MD increases by a factor ~ 2 from 10 K (just below T_N) to 7 K, and proves ME. It reaches 0.03 % at 9 T, similar to what observed in the multiferroic NiCr₂O₄.^{127,128} To evidence the magnetically-induced polarization suggested by our results and group theory analysis, we evaluated the electric polarization by measuring the pyroelectric current on both polycrystalline and single crystal BaCoAs₂O₇. Using the pellet, leakage currents were too large for a safe poling the sample. Using the single crystal shown in the insert Figure 44b, after poling at 20 K down to 6 K under +10 V a pyrocurrent is developed below T_N . Integrating the induced pyroelectric current against time gives the thermal variation of electric charge, as shown Figure 44e. Using the geometric ratio of electrode vs thickness sizes, an electrical polarization of $\sim 5 \cdot 10^3 \mu\text{C}/\text{m}^2$ is estimated at 6 K. This value should be taken carefully since the geometrical factor used here is that of a parallel plate capacitor assuming that non homogeneous edge effects of electric field can be neglected. Note also that we could not reverse the polarization sign on poling with -10 V. At least all these features support the existence of polar behavior below T_N , induced by the magnetic ordering in this particular topology. More interestingly, these implies a new paradigm in multiferroics, where a structurally modulated centrosymmetric structure shows a commensurate spin order and develops multiferroicity in comparison with the well-known inverse Dzyaloshinskii-Moriya mechanism where a well-ordered crystal structure shows a modulated spin structure. On the opposite, magnetoelectrics measurements on a BaFeP₂O₇ pellet of similar quality does not show any detectable magnetoelectric effects.

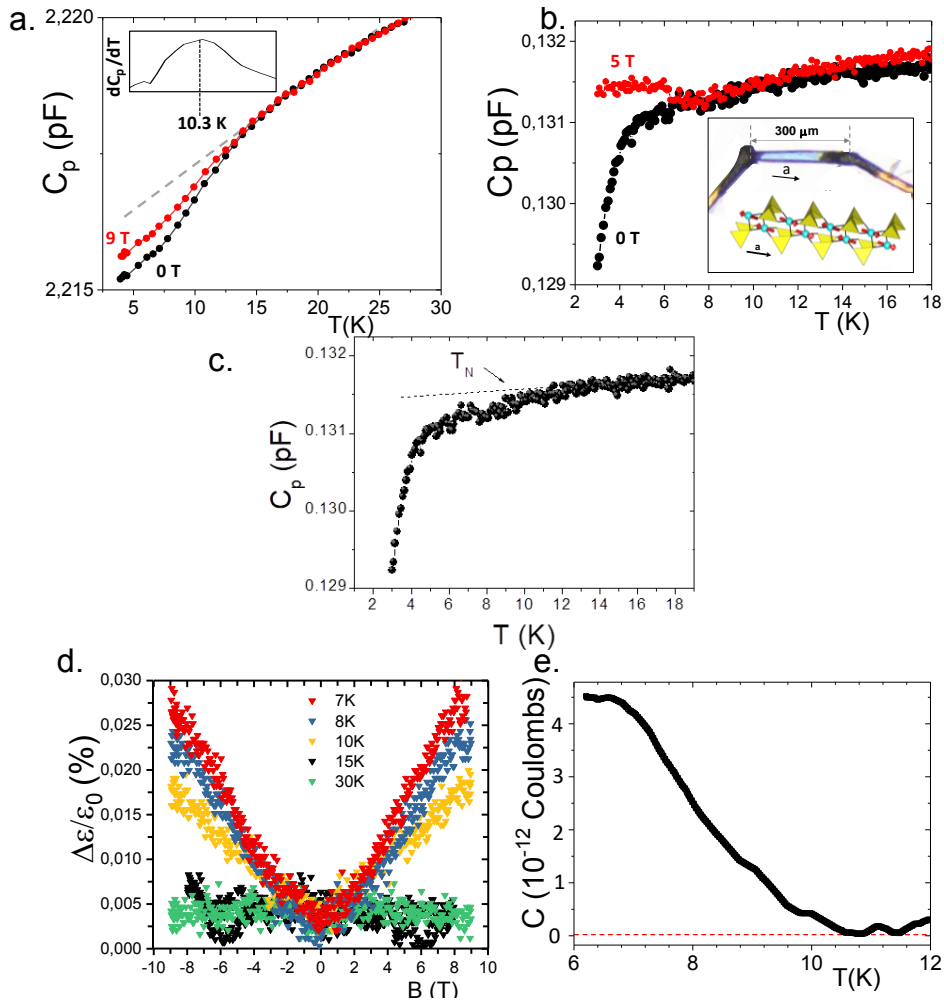


Figure 44. ME Characterization of $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$. (a) Capacitance plot against Temperature at 0 and 9T (black and red respectively) on a pellet sample. (b) Capacitance plot against Temperature at 0 and 5T (black and red respectively) on a single crystal sample. (c) Normalized ME values against applied magnetic field at different temperature. On a pellet sample. (e) Coulomb charge of a monocrystal sample against temperature.

4. Evolution de la modulation sous pression.

Pour permettre une meilleure compréhension de la structure, de l'impact de la modulation sur les propriétés, et à terme les mécanismes à l'origine des couplages ME observés nous avons envisagé des caractérisations des phases BaCoX_2O_7 ($X = \text{P}, \text{As}$) sous pression, en collaboration avec l'Institut Néel. La pression est un paramètre de grand intérêt permettant de jouer sur les distances interatomiques (et par extension le recouvrement des orbitales) sans modifier les caractéristiques chimiques ou entropiques (changement de température). Il est envisageable de modifier la dimensionnalité des structures (par exemple de 2D à 3D), mais nous nous intéressons particulièrement ici à l'impact de la pression sur la modulation, proposée à l'origine des plateaux d'aimantations observés. En parallèle, il est également possible d'attendre la stabilisation de nouvelles structures induites par pression.

Les diffractogrammes de nos mesures sont présentés Figure 45 pour des pressions comprises entre 0 et 15.8 GPa. Il est clairement possible de noter une évolution des paramètres de mailles de la phases, caractérisée par un décalage irrégulier des pics structuraux. Cependant comme il a déjà été évoqué, les pics de modulation sont de très faible intensité en conditions poudre, il n'est donc pas possible de les observer par de la diffraction in situ, dû à la résolution

3. Modulation dans la famille des $BaMX_2O_7$

faible et au rapport signal sur bruit non idéal. Pour pallier ce problème il est envisagé de reproduire ce type de mesure sur un monocristal de $BaCoAs_2O_7$, où les spots de modulations devraient être clairement indexables.

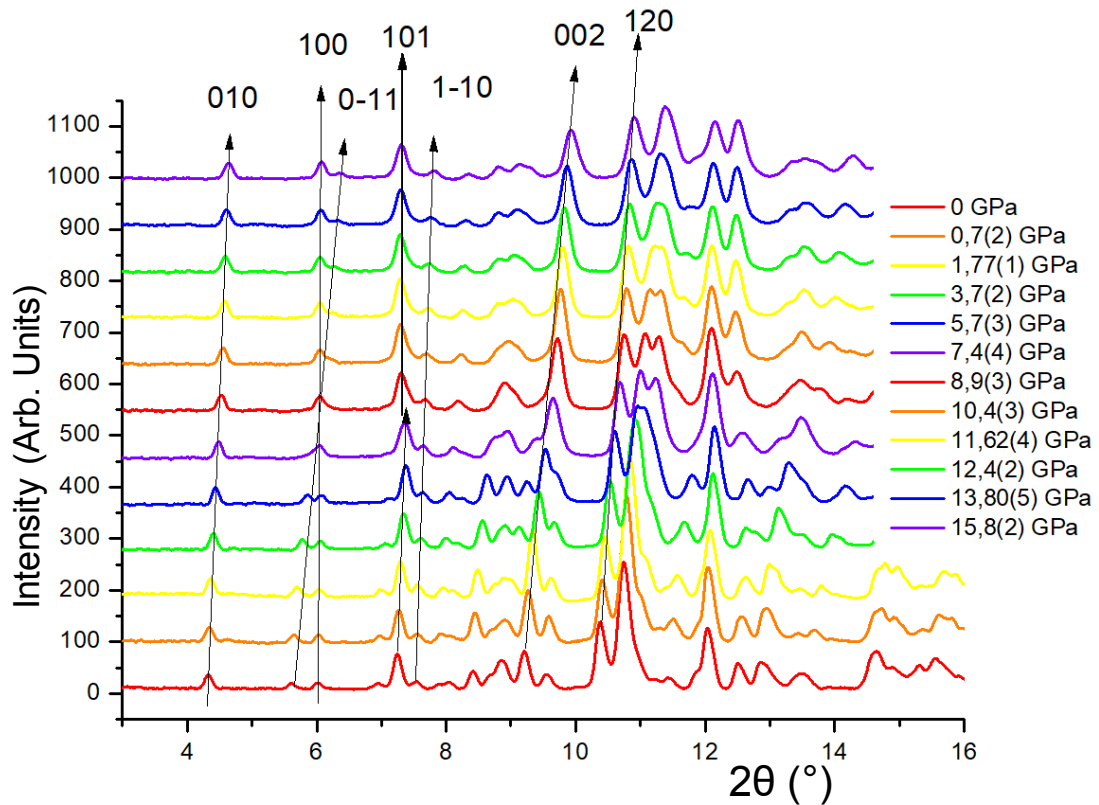


Figure 45. Représentation des diffractogrammes de Rayons X de $BaCoP_2O_7$ dans la gamme 2θ ($3 - 16$) ° en fonction de la pression appliquée comprise entre 0 et 15.8 GPa. On observe un shift de plusieurs raies caractéristiques.

A partir de ces diagrammes il est possible d'affiner les paramètres de maille de la structure via le logiciel Fullprof. Les valeurs résultantes de ces affinements sont présentés Figure 46(a,b,c,d,e,f).

Ainsi, on observe sur ces diagrammes deux transitions de phase structurales à ~ 6.5 Gpa et ~ 10 Gpa, mais des mesures supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir apporter plus d'informations sur ce point. A ce stade, nous imaginons une disparition des phénomènes de modulation qui serait en bon accord avec la compressibilité maximale selon l'axe c , dimension selon laquelle la modulation est particulièrement active. Des mesures Raman sous pression sont prévues également sur ces échantillons. La large modulation structurale de position étant à l'origine d'un environnement différent au sein de la structure, les spectres Raman devraient être caractérisés par de nombreux pics aux bandes d'excitations liées aux sites Co^{2+} . Avec l'application de la pression et son influence attendue sur la modulation, on devrait apercevoir une diminution du nombre de ces bandes.

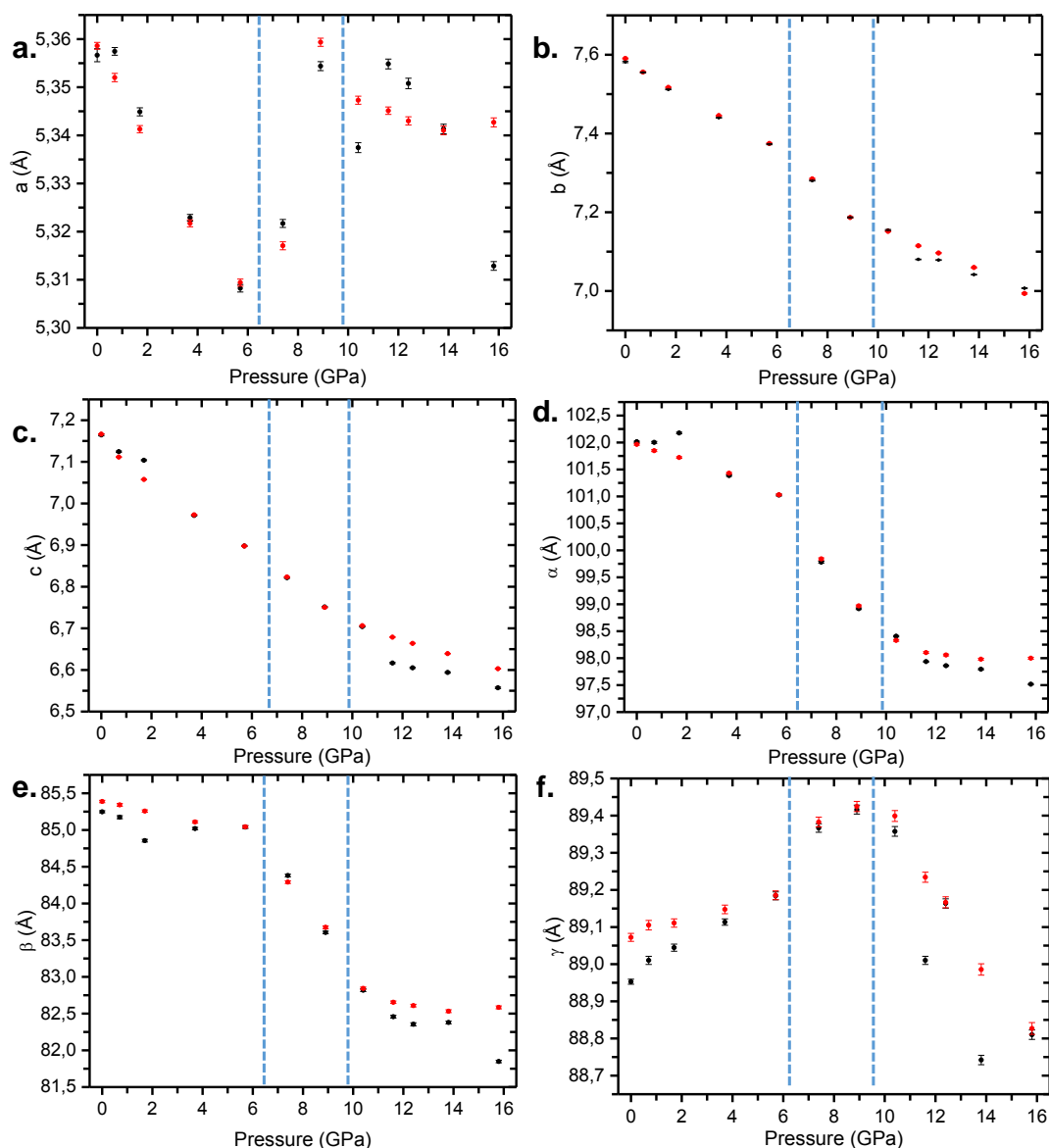


Figure 46. Représentation des 6 paramètres de maille tricliniques affinés par Rietveld des mesures précédentes sur un échantillon de BaCoP₂O₇ sous forme de poudre, représenté en fonction de la pression entre 0 et 15.8 GPa. On semble observer une variation de l'évolution entre 6.5 et 10 GPa, symbolisé par des traits pointillés bleus.

Conclusions et Perspectives

Nous avons été capable de montrer des effets magnétoélectriques pour le composé de BaCoAs₂O₇, à la fois sur des échantillons sous forme de monocristal et poudre. Les valeurs de couplage dépendent du champ magnétique appliqué, et même si elle reste faible se place dans la gamme de la majorité des phases reportées à ce jour. Finalement la stratégie « Love-ME » incluant des composés de basse dimensionnalité à unités ferromagnétiques semble fructueuse pour la mise en place de couplages magnétoélectriques. Cependant, les aspects liés aux transitions métamagnétiques et le retournement des spins sous champs ne semblent pas fonctionner. Ainsi on n'observe aucun changement dans l'évolution des courbes ME en fonction du champ (voir Figure 44d) aux valeurs attendues des plateaux d'aimantations (~5 et ~8 T).

Dans cette étude avons effectué une caractérisation structurale de BaFeP₂O₇, très similaire « apparemment » aux composés BaCoX₂O₇. Malgré les nombreuses similitudes structurales,

leurs propriétés sont très différentes. Ainsi l'allure des courbes d'aimantation $M(H)$ très distinctes résultent probablement d'une anisotropie magnétocristalline différente. Concernant les caractérisations ME, on ne semble pas observer de couplages ME sur nos mesures préliminaires dans le cas de $BaFeP_2O_7$, ce que nous ne pouvons expliquer précisément à ce jour. La résolution de la structure magnétique par diffractions de neutrons attendue différente au vue de l'allure des courbes d'aimantation $M(H)$ devrait permettre d'éclaircir ce point. A terme une étude plus poussée de la solution solide Fe/Co qui semble se dégager pourrait se révéler intéressante. Ainsi on conserve un comportement similaire au $BaFeP_2O_7$ au moins jusqu'au $BaFe_{0.75}Co_{0.25}P_2O_7$: pour des compositions riches en Cobalt les résultats ME obtenus pourraient être bien différents, toujours selon la une stratégie liée à la mise en place de frustrations et domaines magnétiques au sein de la structure.

Nous étions déjà en connaissance de la structure magnétique à l'état fondamental de $BaCoP_2O_7$ (et par extension de $BaCoAs_2O_7$). Cependant nous avons été capable de mettre en évidence une mise en ordre assez inattendue de type « spin density waves » de moments perpendiculaire à l'axe de propagation des chaînes (et la mise en ordre magnétique dans l'état fondamental) avec l'application d'un champ magnétique. Le vecteur de propagation magnétique égal au vecteur de modulation structurale valide une forte influence de la modulation structurale sur les propriétés magnétiques.

Nous avons engagé une étude en pression sur ces phases en collaboration avec Claire Colin et Pierre Bordet à Grenoble. L'étude doit notamment être étendue à des échantillons monocristallins permettant d'obtenir des informations plus précises sur l'impact attendu de la pression sur la modulation. Cependant, deux transitions de phases en pression semblent apparaitre sur nos mesures sur poudre de $BaCoP_2O_7$, la première aux alentours de 6.5 GPa, la deuxième aux alentours de 10 GPa, caractérisé par un changement dans l'évolution des paramètres de mailles. Ces résultats sont à approfondir mais l'étude est des plus intéressantes. A terme il devrait être possible d'influencer les propriétés ME par l'application de pression.

Suite à ces quelques lignes de conclusions qui closent ce chapitre, nous allons désormais nous intéresser aux composés de formule générale $BaM_2X_2O_8$ ($M = Fe, Co, Ni, Mn / X = P, As$) dans le chapitre III, en commençant par une étude des polymorphes Honeycomb de cette série, où ici la stratégie repose principalement sur la mise en place de frustrations et domaines magnétiques entre les différents types de cations « M » utilisés.

(Supplementary Information)

Table 20. Atomic positions and anionic equivalent anisotropic thermal displacement for modulated $BaFeP_2O_7$

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba	1d	-0.2170(1)	-0.4297(1)	-0.2709(1)	-
Fe	1d	-0.2026(2)	0.1033(1)	-0.1288(1)	-
P1	1d	-0.2877(3)	-0.2925(2)	-0.7697(2)	-
P2	1d	-0.2866(3)	-0.9053(2)	-0.6815(2)	-
O1	1d	-0.2627(7)	-1.0970(6)	-0.6240(6)	0.0058(9)
O2	1d	-0.0611(7)	-0.3041(6)	0.1113(6)	0.0047(8)
O3	1d	0.1027(8)	-0.0954(6)	-0.1644(7)	0.0080(11)
O4	1d	-0.2851(7)	-0.4330(6)	-0.6530(6)	0.0070(9)
O5	1d	-0.4491(7)	-0.1034(6)	-0.2317(6)	0.0059(9)
O6	1d	-0.4707(7)	-0.7007(6)	-0.1020(6)	0.0057(9)
O7	1d	-0.2220(7)	-0.7677(6)	-0.5014(6)	0.0071(9)

Table 21. Cationic isotropic thermal displacement for modulated $BaFeP_2O_7$ structure.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba	0.0042(2)	0.0055(2)	0.0036(2)	0.0003(1)	-0.0002(1)	0.0012(1)
Fe	0.0040(4)	0.0058(5)	0.0052(5)	-0.0008(3)	-0.0010(3)	0.0010(3)
P1	0.0037(7)	0.0048(9)	0.0029(8)	-0.0004(6)	-0.0002(6)	0.0011(6)
P2	0.0059(7)	0.0040(8)	0.0037(8)	0.0004(6)	-0.0008(6)	-0.0003(6)

Table 22. R-Factor (%) for the refinement of the modulated structure of $BaFeP_2O_7$ against the order of the modulation wave for displacement parameters. We show in bold the selected final model.

	Wave Vector order					
	3	3	3	3	3	
Ba	3	3	3	3	3	
Fe	3	3	3	3	3	
P1	3	3	3	3	3	
P2	3	3	3	3	3	
O1	0	1	2	3	1	
O2	0	1	2	3	1	
O3	0	1	2	3	3	
O4	0	1	2	3	1	
O5	0	1	2	3	1	
O6	0	1	2	3	1	
O7	0	1	2	3	1	
n. Refined parameters	173	215	257	299	227	
R factors (%)	All	9.69	5.52	5.52	5.51	5.50
	Main	4.77	4.55	4.54	4.53	4.55
	Satellite1	18.04	6.80	6.79	6.77	6.78
	Satellite 2	15.48	12.22	12.82	13.07	12.51
	Satellite 3	37.16	27.86	28.16	26.22	24.27

3. Modulation dans la famille des BaMX₂O₇

Table 23. Refined modulation parameters of atoms in BaFeP₂O₇ for final structural model.

		x	y	z
Ba	sin1	-0.0119(1)	-0.0044(1)	-0.0002(1)
	cos1	-0.0254(1)	0.0024(1)	0.0051(1)
	sin2	0.0006(2)	-0.0004(2)	-0.0001(1)
	cos2	-0.0006(2)	-0.0002(2)	0.0003(1)
	sin3	-0.0021(3)	-0.0008(2)	0.0004(2)
	cos3	0.0014(3)	0.0000(2)	-0.0002(2)
Fe	sin1	-0.0002(2)	-0.0082(2)	0.0401(2)
	cos1	-0.0108(2)	0.0045(2)	-0.0150(2)
	sin2	0.0006(4)	-0.0010(3)	0.0020(3)
	cos2	-0.0009(4)	-0.0004(3)	0.0013(3)
	sin3	-0.0028(7)	0.0015(6)	0.0026(5)
	cos3	-0.0016(7)	0.0012(6)	-0.0055(5)
P1	sin1	-0.0138(4)	-0.0131(3)	0.0052(3)
	cos1	0.0178(3)	-0.0089(3)	0.0013(3)
	sin2	-0.0011(6)	0.0010(6)	0.0008(5)
	cos2	-0.0001(7)	-0.0001(7)	0.0005(6)
	sin3	-0.0019(12)	-0.0038(11)	-0.0030(9)
	cos3	-0.0044(12)	0.0051(11)	0.0027(9)
P2	sin1	-0.0138(4)	-0.0044(3)	0.0198(3)
	cos1	0.0098(4)	-0.0099(3)	0.0226(3)
	sin2	-0.0013(7)	-0.0019(7)	-0.0015(6)
	cos2	0.0011(7)	-0.0020(6)	-0.0027(5)
	sin3	-0.0038(12)	0.0001(10)	-0.0023(9)
	cos3	-0.0019(12)	-0.0024(11)	0.0019(9)
O1	sin1	-0.0244(9)	-0.0091(8)	0.0055(7)
	cos1	0.0133(9)	-0.0180(8)	0.0056(7)
O2	sin1	-0.0134(9)	-0.0078(7)	0.0045(7)
	cos1	0.0157(9)	-0.0054(7)	-0.0022(7)
O3	sin1	0.0055(10)	0.0032(8)	0.0377(9)
	cos1	-0.0164(10)	-0.0024(8)	-0.0219(9)
	sin2	0.0046(18)	-0.0008(17)	-0.0034(15)
	cos2	-0.0041(18)	-0.0035(15)	0.0011(12)
	sin3	0.015(3)	-0.006(3)	-0.005(2)
	cos3	0.004(3)	-0.002(3)	-0.006(2)
O4	sin1	-0.0135(9)	-0.0097(8)	0.0022(7)
	cos1	0.0259(9)	-0.0154(7)	-0.0021(8)
O5	sin1	-0.0007(9)	-0.0040(8)	0.0141(7)
	cos1	-0.0155(9)	0.0074(8)	-0.0123(7)
O6	sin1	-0.0044(9)	-0.0165(8)	0.0096(7)
	cos1	-0.0210(9)	0.0009(8)	0.0023(7)
O7	sin1	-0.0221(9)	0.0012(9)	0.0052(8)
	cos1	-0.0149(9)	-0.0263(9)	0.0466(9)

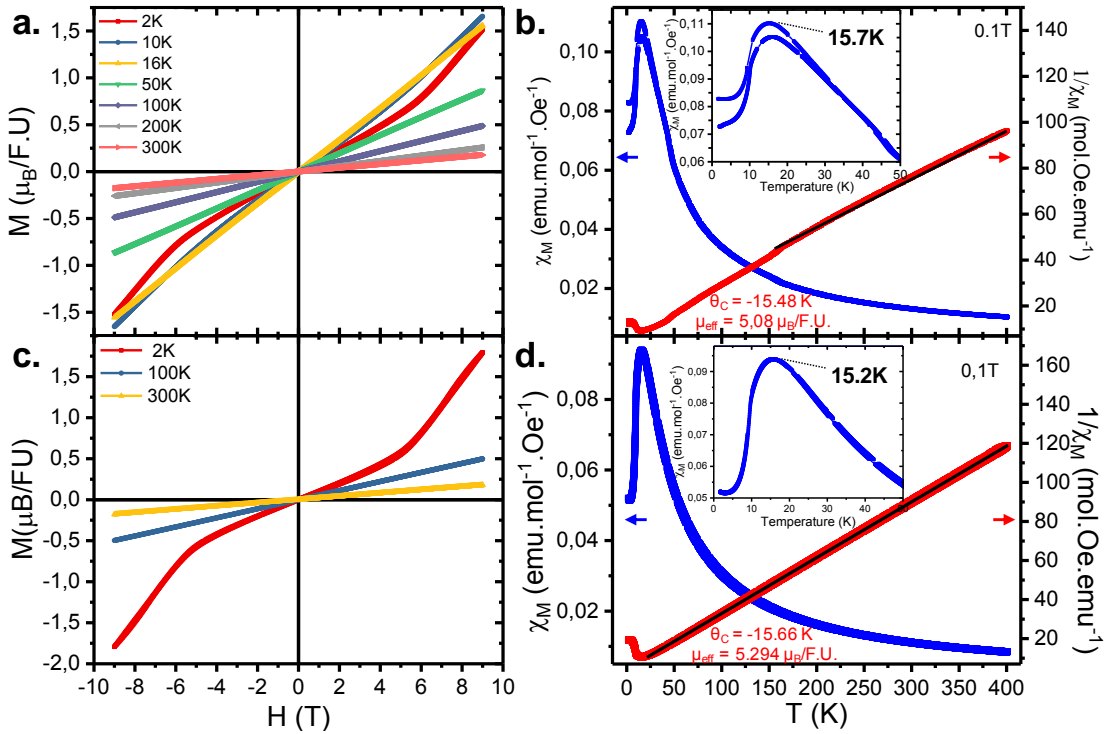


Figure 47. (up) (a) Magnetic measurement data for $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ (up) with magnetization against field between -9 and 9 T, (b) ZFC/FC χ_M and $1/\chi_M$ at 0.1 T from 400 to 2 K (blue and red respectively). (c) (d) show the respective same measurement in the $\text{BaFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_7$ case.

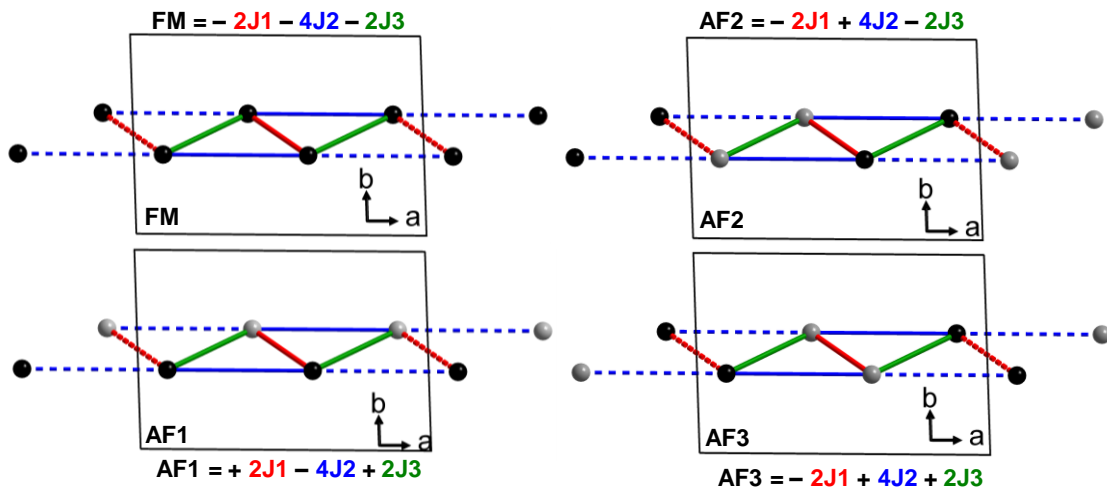


Figure 48. Representation of the four ordered spin states FM , AF1 , AF2 , AF3 that were used to extract the three spins exchange inside the chains J_1, J_2, J_3 . Only iron atoms are represented for clarity. Up spin sites are represented in black filled circles, and down spin sites in grey filled circles. The corresponding equations for each configuration are also shown. We recall that the chains are running along a -axis.

3. Modulation dans la famille des BaMX_2O_7

Table 24. Relative energies for the different magnetic configurations used to extract the magnetic exchanges parameters for $U_{\text{eff}} = 4$ and 6 eV. The most stable configurations were shifted to $E = 0$.

		BaFeP_2O_7		$\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$
		$U = 4$ eV	$U = 6$ eV	$U = 4$ eV
Relative energies (eV/unit cell)	FM	0.01294	0.00826	0.01270
	AF1	0.01463	0.00914	0.01375
	AF2	0.00349	0.00199	0.00318
	AF3	0	0	0
Spin exchange parameters (K) (Positive = FM)	J1	+ 1.88	+ 1.04	+ 2.73
	J2	- 4.37	- 2.79	- 7.50
	J3	- 0.65	- 0.40	- 1.37

Chapitre III
Etude des systèmes $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$
magnétisme, couplage magnétoélectriques
et diagramme de phases

CHAPITRE III. Etude des systèmes $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$, magnétisme, couplage magnétoélectriques et diagramme de phases.

1. $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$, structure en couche 2D honeycomb et frustrations.

1. Contexte.

Le composé $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, nouveau membre de la famille des composés rhomboédriques $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) ($X = \text{P}, \text{As}, \text{V}$) a été mis en évidence dans notre laboratoire dans le cadre de la thèse de Régnald David.^{44,45,60} La structure consiste en feuillet « nid d'abeille » d'octaèdres de MO_6 partageant des arêtes, magnétiquement et structuralement séparés de $\sim 8 \text{ \AA}$ par des tétraèdres de P^{5+} pointant dans l'espace interfeuillet et des Ba^{2+} , voir Figure 50(a, b). Il est depuis, grande source d'intérêt de la communauté scientifique pour de nombreuses raisons :

- Il s'agit du premier oxyde 2D FM Ising et présente une transition réentrante $R-3$ (140 K) \rightarrow $P-1$ (75K) \rightarrow $R-3$, unique dans cette famille et résultant de la compétition entre le magnétisme uniaxial et la déformation Jahn-Teller de l'octaèdre Fe^{2+}O_6 .^{44,45}

- Le caractère Ising a pu être démontré par détermination des exposants critiques autour de $T_C = 70 \text{ K}$. Dans ce composé, toutes les couches s'ordonnent collectivement avec tous les spins magnétiques pointant perpendiculairement aux feuillets malgré l'absence d'interactions inter-feuillets. Les spins sont tous « up » ou « down » exclusivement, sans état intermédiaire, ce qui est très exceptionnel dans les composés inorganiques à notre connaissance, toujours à ce jour. Théoriquement, ce caractère est indépendant de l'épaisseur et la nature de l'échantillon (films minces, nanoparticules, monocristaux) et de l'anisotropie de l'échantillon, ce qui donne une courbe d'aimantation $M(H)$ caractéristique, avec une forte rémanence ($> 6 \mu\text{B}/\text{F.U.}$) et une valeur de champ coercitive faible (de l'ordre de 50 Oe), ce qui fait de ce matériau un aimant très doux.

- Ce composé présente à basse température un phénomène important d'exsolution sous air (de l'ordre de 250 °C) entraînant la libération de nanoparticules de Fe_2O_3 en surface. Cette réaction est activée par le redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et permet de libérer jusque 1/3 du fer initial, suivant l'équation suivante, et cette propriété est réversible sous atmosphère H_2 : $\text{BaFe}^{2+}_2(\text{PO}_4)_2 + 1/4 \text{ O}_2 \rightarrow \text{BaFe}^{3+}_{2/3}(\text{PO}_4)_2 + 1/6 \text{ Fe}^{3+}_2\text{O}_3$.

- Cependant, cette classe magnétique FM ne permet pas de briser l'inversion d'espace (space inversion symmetry) par couplage spin-réseau : on n'attend en théorie pas de couplage magnétoélectrique intrinsèque, uniquement éventuellement un effet strictif fort au passage de la transition réentrante. De nombreux points restent cependant à étudier, et des données supplémentaires sont données en début de ce chapitre.

Concernant les propriétés magnéto-électriques, cette famille, présente une variété de comportements magnétiques différents, selon la nature du cation M^{2+} et du groupement XO_4 . Ainsi $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ est un système AFM XY quasi-2D dans lequel les moments sont orientés dans le plan des feuillets, et présente des plateaux d'aimantations en dessous de 5 K.⁴⁷ $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ est lui quasi 2D « easy plane » AFM avec des spins magnétiques colinéaires présentant un axe d'aimantation facile dans le plan,^{129,130} des comportements bien différents du cas $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Les structures magnétiques-types sont représentées Figure 49. Des études préliminaires dans notre laboratoire ont permis de mettre en évidence l'existence de la solution solide $\text{BaFe}_{2-x}(\text{Co},\text{Ni})_x\text{P}_2\text{O}_8$ ($0 < x < 2$). Dans tous les cas, il semble intéressant de mixer dans les couches les cations responsables de topologie aussi variées que du 2D-FM Ising (avec les moments parallèles à c) et des topologies XY (avec des moments dans le plan). On peut attendre, une mise en ordre « intermédiaire » des spins magnétiques pour certains ratios clés, ou des domaines magnétiques FM avec parois de domaines complexes, de la frustration dans le plan, etc. Comme expliqué dans

1. Structures en couches 2D Honeycomb

l'introduction générale de mon rapport, ces mots-clés sont importants dans la stratégie globale du projet ANR LOVE-ME. Nous anticipons donc la possibilité de mise en place de couplages magnétoélectriques importants dans les phases mixtes $Ba(Fe,M)_2(PO_4)_2$.

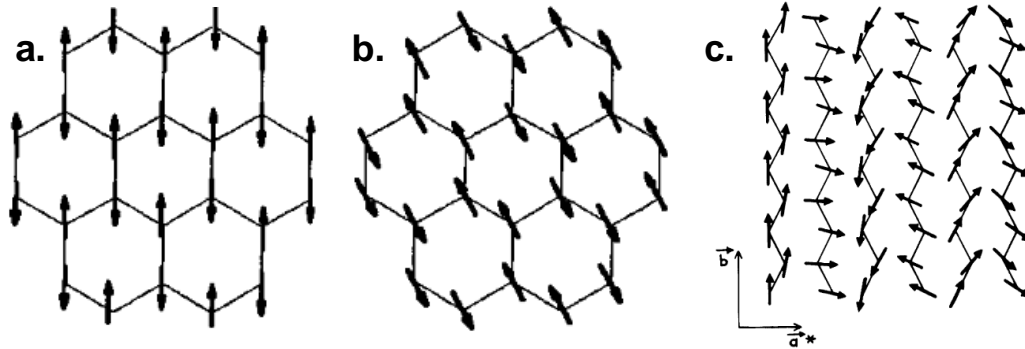


Figure 49. Représentation des structures magnétiques des Honeycomb $BaNi_2(PO_4)_2$, $BaNi_2(AsO_4)_2$ et $BaCo_2(AsO_4)_2$ (a,b,c respectivement), dans le plan d'une couche. ^{129,131}

Des propriétés magnétoélectriques linéaires de type II ont déjà été reportées dans des structures honeycomb, comme c'est le cas de plusieurs $M_4A_2O_9$ ($M = Mn, Fe, Co$; $A = Nb, Ta$) polycristallins, avec une variation de polarisation de $400 \mu C/m^2$ entre -9 et 9 T dans le cas de $Fe_4Ta_2O_9$. Cette phase cristallise dans le groupe d'espace $P-3c1$ et peut être décrite par une couche honeycomb d'octaèdres de $Fe^{3+}O_6$ partageant des arêtes, reliée par partage de face à deux doubles couches honeycomb d'octaèdres ordonnées dans lesquelles TaO_6 remplace certains des FeO_6 (Figure 50c). La mise en ordre 3D de cette structure diffère de la nôtre, mais présente également des chemins d'échange magnétique et de la frustration inhérente aux couches honeycomb qui sont supposés à l'origine des propriétés observées dans cette série.¹³² Dans le cas des $Fe_4A_2O_9$, il est envisageable que la polarisation puisse également avoir pour origine une mise en ordre des orbitales par effet Jahn Teller.¹³³

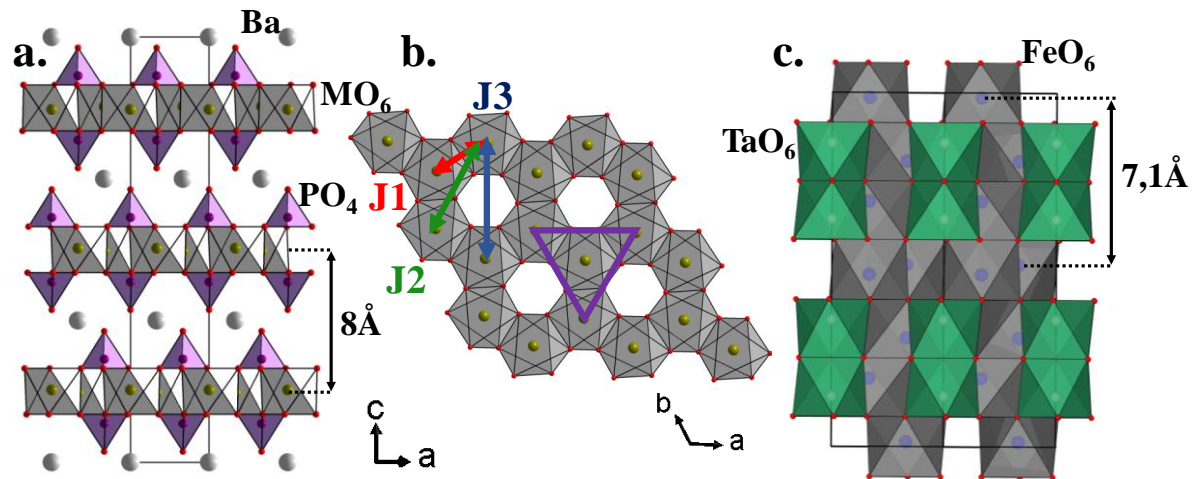


Figure 50. Honeycomb $BaM_2P_2O_8$ avec (a) représentation dans le plan ac de l'empilement le long de l'axe c des feuillets de MO_6 de la structure (en gris). Les tétraèdres de PO_4 sont représentés en mauve. (b) vue dans le plan ab des feuillets de type honeycomb, avec mise en évidence des chemins de couplage intrafeuillets $J1 J2 J3$ représentés par des flèches. Le triangle mauve met en évidence les frustrations triangulaires dans ce type de réseau. (c) Représentation de la structure de $Fe_4Ta_2O_9$ possédant également des feuillets honeycomb.

2. Mes travaux

Nouvelles données concernant $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$:

Avant de nous intéresser aux solutions-solide on peut très succinctement présenter des données accumulées pendant la thèse concernant le composé parent. Ces résultats sont en cours d'étude ou d'exploitation mais certains seront utilisés pour la compréhension des systèmes à cations mixtes :

a. Synthèse par voie solide : Classiquement, la synthèse de la phase se fait par voie hydrothermale, avec un assez faible contrôle de la pureté de l'échantillon. En fin de la thèse, des essais préliminaires par voie solide en partant de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Fe_2O_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en proportions stœchiométriques, chauffés à 600°C sous H_2 semblent permettre de préparer la forme honeycomb de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Ce protocole reste à approfondir. Ici, deux différences importantes sont remarquables par rapport à des tentatives préliminaires dans les thèses précédentes.

- L'utilisation de nitrate de baryum qui assure une meilleure réactivité dans un domaine de température assez bas. En effet, comme nous le verrons dans la partie II de ce chapitre, la forme rhomboédrique appelée $\gamma\text{-BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ laisse place à haute température à un autre polymorphe α , très différent.
- $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ se forme par voie solide hors-stœchiométrie en deux étapes : seule la composition $\text{BaFe}_{1.33}(\text{PO}_4)_2$, qui correspond la phase exsolue ultime où tout le Fer est $3+$, nous donne au final le diagramme correspondant à $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Nous n'avons pas d'explication logique à fournir à ce jour.

b. Ancrage des parois de domaine à 15 K : Nous avons étudié un échantillon pulvérulent de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ aligné sous 9 T et figé dans l'Eicosane à température ambiante. Sur les mesures $M(H)$ d'aimantation en fonction du champ (voir [Figure 51a](#)), nous avons remarqué des effets très particuliers en dessous de 15 K, attribués jusqu'à présent à la création de parois de domaines. Notons que ces effets n'avaient pas été jusqu'à présent observés, probablement en raison du retournement particulièrement efficace des grains dans des poudres compactées. Par contre il est vrai que des phénomènes de ce type avaient été observés sur monocristal, mais mal compris, ou expliqués par un réalignement du cristal, [Figure 51b](#). Des mesures AC, précédentes montraient également une susceptibilité qui tombe à 0 (pente nulle de $M(H)$ en dessus de 15 K, dus à un probable gel des domaines, [Figure 51c](#). Pratiquement l'aimantation en S typique d'un aimant dur, est modifiée à 15 K et passe par l'ouverture d'un cycle d'hystérésis, jusqu'à des cycles plats, dont l'aimantation dépend de l'historique en champ. Tout moment négatif (ou positif) imprimé à 10 K peut être entièrement préservé jusque +9 T (ou -9 T), sans retournement de l'aimantation. Nous ne connaissons pas d'autres exemples d'aimants mous (à plus de 15 K, *i.e.* champ coercitif faible) se transformant en aimants durs à 2 K (*i.e.* champ coercitif très large). La [Figure 51a](#) montre ainsi un cycle $M(H)$ négatif à 2 K même pour des valeurs de champ magnétique appliqués positifs (représenté en vert),

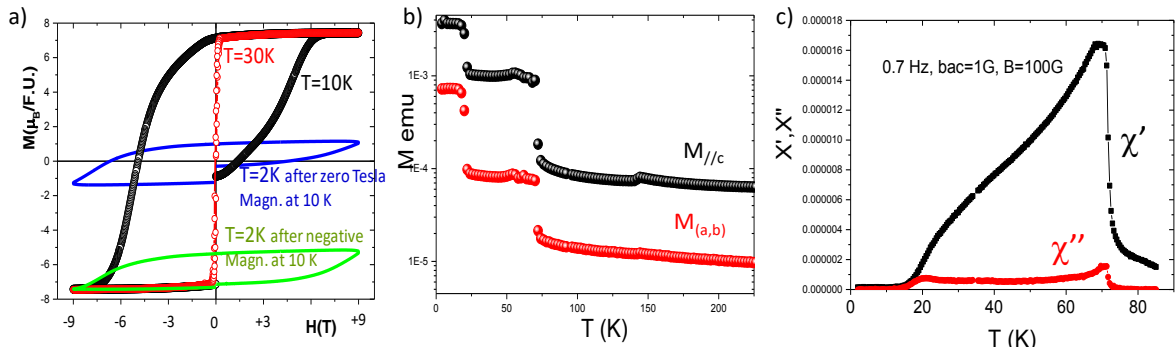


Figure 51. (a) Tracés de $M(H)$ à différentes températures sur un échantillon poudre aligné et figé de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Mise en évidence du passage d'aimants mous (30 K) à aimants durs (2 K), et de l'effet mémoire. (b) Etude de la susceptibilité magnétique en fonction des deux orientations (selon c , et dans le plan). (c) Mesures de susceptibilité magnétique AC, avec représentation de χ' et χ'' entre 80 et 2 K.

c. Données en diffusion inélastique des neutrons : Nous avons effectué des mesures par diffusion inélastique de neutrons en collaboration avec Sylvain Petit au Laboratoire Léon Brillouin de Gif sur Yvette sur le spectromètre 4F2 sur un échantillon de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ (discuté par la suite). Le principe est de sonder en énergie et en q le spectre des excitations magnétiques. Nous présentons ici les résultats à titre informatif, peu de composés permettant en effet de traverser une transition ré-entrante vers un état Ising 2D-FM. Ici les neutrons incidents transfèrent leur énergie au système, faisant éventuellement basculer le spin des ions Fe, et révèlent ainsi le spectre des excitations magnétiques accessibles.

Le spectre de ces excitations présente un énorme gap de spin dans la phase Ising (en dessous de 65 K), environ 9 meV. Il montre également une énergie magnétique d'excitation haute (15 meV) dans cette phase ordonnée. Pour $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ on observe une évolution nette de la réponse avec la transition ré-entrante à 70 et 140 K, voir Figure 52a,b. Cependant il est difficile d'apporter des conclusions claires sur les mécanismes et origines de par la combinaison sur ces diagrammes à la fois de l'influence de la transition réentrante et de la mise en ordre. C'est pourquoi nous nous intéresserons également par la suite à $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ (puis d'autres membres de la solution solide par extension) qui ne présente pas cette transition réentrante.

Au-dessus de T_C , on observe un changement drastique. Le gap disparaît tandis que le spectre devient centré autour de 5 meV, Figure 52b. Cette modification se produit de manière brutale à T_C (transition du 1^{er} ordre). Les excitations dans la phase non ordonnée restent très intenses. Ce ne sont pas des ondes de spin classiques car il n'y a pas d'ordre dans cet état, il s'agirait plutôt d'un continuum quasi-élastique qui semblerait plus compatible avec celui de l'état paramagnétique.

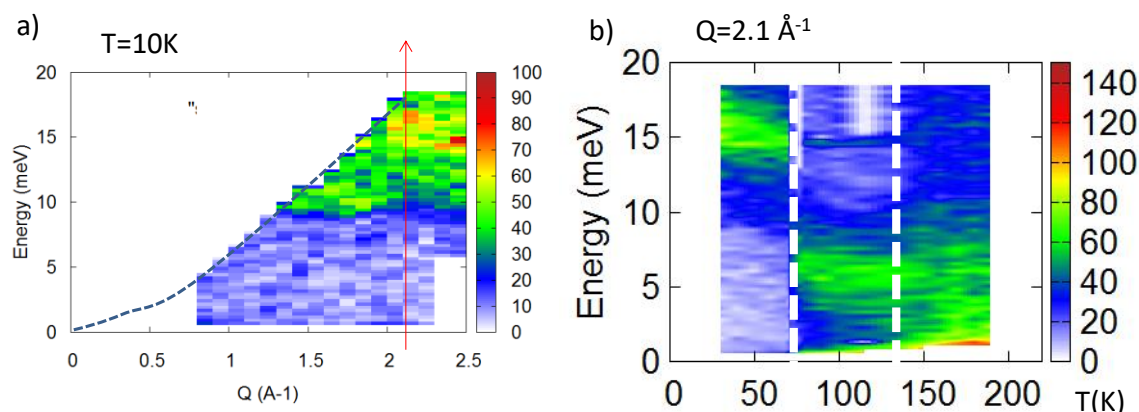


Figure 52. (a) Spectres de neutrons inélastiques sur un échantillon poudre de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ à $T = 10 \text{ K}$ en fonction de Q (en \AA). (b) Spectres de neutrons inélastiques à $Q = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ en fonction de la température, avec mise en évidence de la transitions ré-entrante

d. Mesures diélectriques : Nous présentons ici des résultats préliminaires de mesures de constante diélectrique (1V, 100 KHz) sur monocristal effectuées au Crismat (Caen) avant mon arrivée au laboratoire, et les mêmes mesures reproduites sur une pastille préparée par mes soins (toujours, en collaboration avec Alain Pautrat). Les résultats ne sont pas forcément reproductibles entre les 2 types d'échantillons, mais nous les analysons comme suit. Les mesures concernant ce composé ne sont que préliminaires, Pour rappel, $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ présente une $T_C \sim 65 \text{ K}$ et une transition réentrante $R-3 (140 \text{ K}) > P-1 (70 \text{ K}) > R-3$. On peut donc attendre un effet strictif à 140 et 70 K résultant de la déformation de la maille, ainsi qu'un effet magnetostrictif à 65 K résultant de la mise en ordre magnétique, même si ce dernier est attendu assez faible de par le caractère FM Ising de la phase. Par contre il faut rappeler que dans le domaine triclinique des corrélations magnétiques ont été observées en mesure magnétique et RPE (Résonance Paramagnétique Electronique).⁴⁵ Nous ne sommes ici pas rigoureusement paramagnétique. Ainsi l'effet du champ a été testé.

Sur un monocristal contacté selon l'axe c : Le traitement est fait en assimilant l'échantillon à un circuit RC parallèle. Pour $T < 200 \text{ K}$, la réponse est capacitive ($1/R$ tends vers zéro, phase $\sim -\pi/2$). La capacitance extraite montre une dépendance en fonction du champ entre 40 et 120 K, Figure 53a. On a un effet ME positif, non linéaire, qui semble évoluer en B^2 , Figure 53b. L'effet ME maximum est atteint à $T \sim 90 \text{ K}$, et semble très faible dans la phase ordonnée magnétiquement, Comme montré sur la Figure 54(a,b), ce maximum tombe parfaitement dans le domaine triclinique, et nous invoquons un effet strictif sensible au champ magnétique.

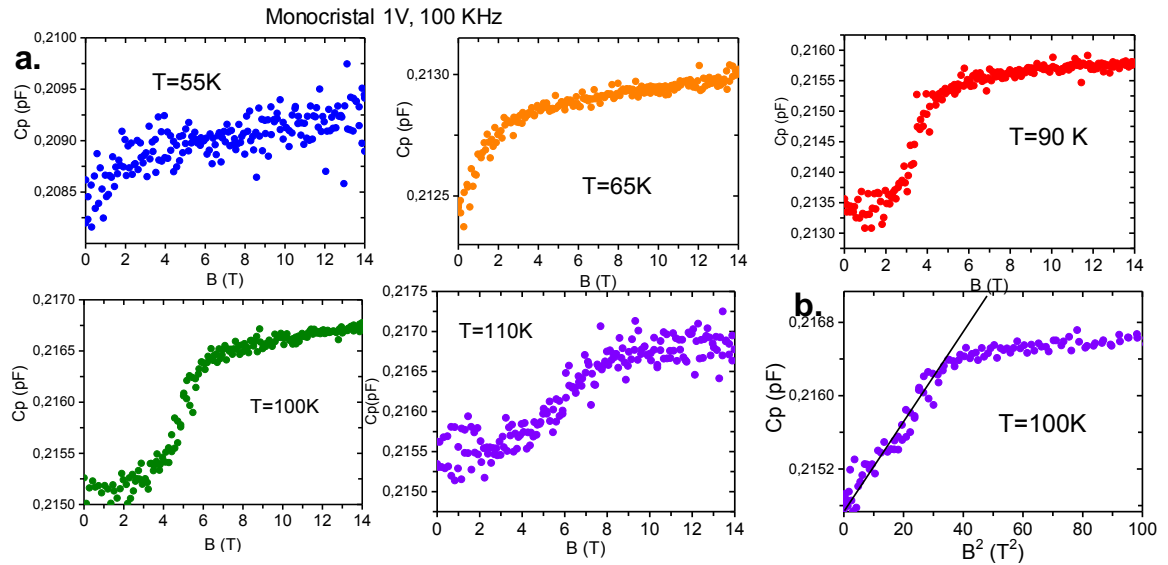


Figure 53. (a) Caractérisations magnétoélectriques sur un échantillon de $BaFe_2P_2O_8$ monocristal. Représentation de la valeur de capacitance en fonction du champ magnétique à différentes températures. (b) Mise en évidence de l'évolution en B^2 dans la phase paramagnétique.

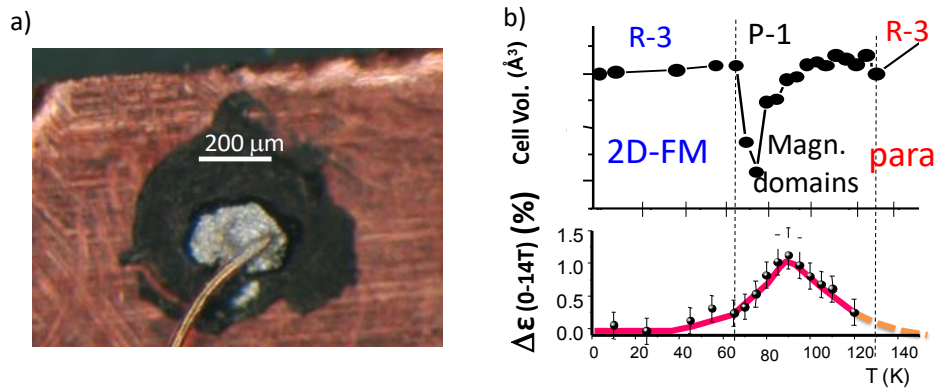


Figure 54. (a) Représentation du montage sur le monocristal hexagonal de $BaFe_2P_2O_8$. (b) Représentation de l'évolution de $\Delta \epsilon$ (effet ME normalisé) en fonction de la température (exprimée en K).

Sur une poudre densifiée : Les résultats sur l'échantillon sous forme de pastille dense de $BaFe_2P_2O_8$ (compacité $\sim 83\%$) diffèrent quelque peu, cependant les mesures sont moins reproductibles. Les mesures sont compliquées par le fait que la pastille ne reste pas bloquée lorsqu'on applique un champ magnétique externe, justifiant le fait que nous ne puissions encore présenter de mesures de capacitance en fonction d'un champ magnétique, qui aiderait grandement à la bonne compréhension des phénomènes. **Nous ne retrouvons pas l'anomalie selon la transition ré-entrante mentionnée plus haut. On imagine bien que la poudre limite la mesure mais ce phénomène reste assez étrange.**

Sur la première mesure de capacitance en fonction de la température effectuée on observe un effet ME faible en dessous de 30 K. On observe par contre un pic diélectrique à $T_C \sim 65$ K, que nous n'avons pas clairement trouvé sur monocristal, Figure 55a. Sur la deuxième série de mesure effectuée sur le même échantillon mais avec de nouveaux contacts, on observe cette fois ce pic à $T \sim T_C$ nettement amenuisé, l'effet n'est discernable que par un changement de pente. On observe un faible effet du champ magnétique appliqué à très basse température (sous les 10 K) qui semble exacerbé par rapport à notre première série de mesure, voir Figure 55b. Il semble lié au gel des

domaines magnétiques mentionnés précédemment. A ce stade il est donc difficile de conclure, les résultats diffèrent selon la nature de l'échantillon, et même entre deux mesures identiques sur le même échantillon de pastille dense. Des mesures supplémentaires sont nécessaires, notamment en tachant d'orienter un monocristal différemment dans le champ magnétique. On peut cependant suggérer des effets magnétoélectriques liés **i)** à la transition réentrante (entre 140 K et T_c) **ii)** Près de T_c , vers 70 K, mais ils sont indépendants du champ **iii)** à la température de blocage des domaines magnétiques (en dessous de 30 K). Ils dépendraient fortement de l'orientation relative des grains par rapport au champ.

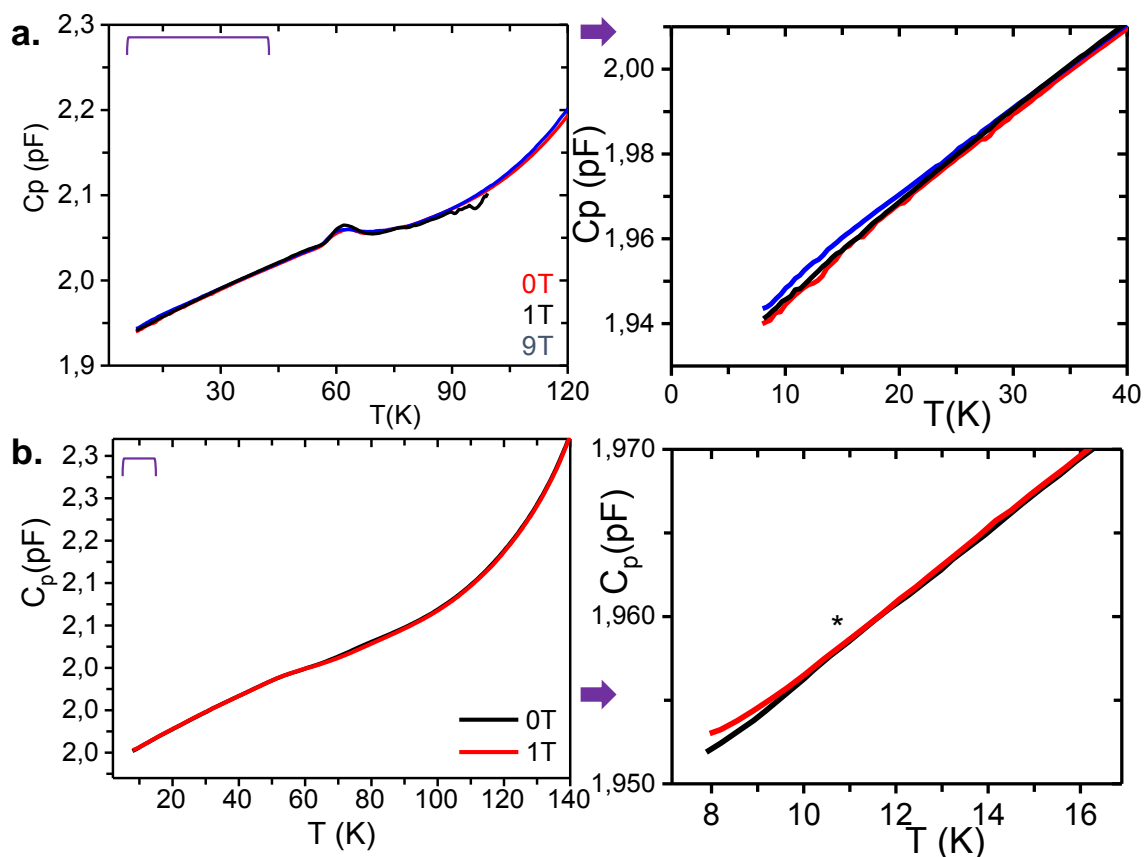


Figure 55. (a,b) Deux mesures de capacitance en fonction de la température (en K) sur un même échantillon pastille dense de $BaFe_2P_2O_8$, avec mise en évidence de la dépendance avec le champ magnétique appliqué en dessous de 30 K.

Etude la solution solide.

a. Synthèse des solutions solides : Les synthèses des phases mixtes Fe/Co et Fe/Ni se font par voie hydrothermale, avec une pureté mal maîtrisée et un faible contrôle du ratio stœchiométrique. Le principal enjeu réside donc dans la synthèse de ces phases pures, en un seul lot en quantité suffisante pour les expériences qui suivront. Comme expliqué dans l'introduction de ce manuscrit de thèse, il est difficile de conserver la structure rhomboédrique par voie solide, et malgré plusieurs essais en début de thèse par voie sol-gel, aucun ne s'est révélé vraiment convaincant. Nous avons donc utilisé le protocole utilisé pour le composé parent $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ afin de préparer 2 g de chaque composition ciblée. BaCO_3 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été pesés en proportion stœchiométrique puis placés dans une bombe hydrothermale d'une contenance de 23 mL, auquel ont été ajoutés 8 mL d'eau distillée, 1 mL d'hydrazine goutte à goutte permettant la conservation du degré d'oxydation +2 du fer et 3 mL de H_3PO_4 . Le mélange a été chauffé à 220 °C en 5 heures pour une durée de 70 heures, puis redescendu à température ambiante en une période de 80 heures. Le produit résultant est filtré, rincé trois fois à l'eau distillée bouillante, puis trois fois à l'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve pendant 2 heures. La pureté du produit résultant est vérifiée par diffractions de Rayons X sur poudre. A partir des poudres résultantes, d'un moule à pastiller de 10 mm et d'une presse uniaxiale nous avons pu préparer des pastilles de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ (compacité ~78%) et de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ (compacité ~85 %) en prévision des caractérisations ME.

b. Caractérisations magnétiques : L'aimantation des termes de la solution solide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$ est présentée [Figure 56a](#). On note une diminution attendue des valeurs d'aimantations avec l'augmentation de la proportion de Cobalt ($\mu_{\text{eff}} \text{Fe}^{2+} 3d6 = 4.90 \mu\text{B}/\text{Fer}$; $\mu_{\text{eff}} \text{Co}^{2+} 3d7 = 3.87 \mu\text{B}/\text{Fer}$). Les mesures de susceptibilités magnétiques correspondantes sont présentées [Figure 56b](#). On observe une diminution de T_C avec l'insertion de Cobalt dans la structure. Ainsi, la courbe de susceptibilité de $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$ montre une transition ferromagnétique à $T_C \sim 56.3 \text{ K}$ très large avec déviation de la branche ZFC vers 30 K ce qui semble correspondre à la région de domaines bloqués observée précédemment dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, anticipée active aussi après dopage au cobalt. L'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ a pu être fittée avec une loi de Curie-Weiss dans la gamme 400-150 K permet de remonter aux valeurs de $\theta_{\text{CW}} = 122.8 \text{ K}$ et $\mu_{\text{eff}} = 7.18 \mu\text{B}/\text{F.U.}$, voir [Figure 56c](#), valeur inférieure aux valeurs de moment de spin seul attendue pour ce ratio Fe/Co ($8.71 \mu\text{B}/\text{F.U.}$), ce qui semble indiquer des contributions de couplage spin-orbite forte. Pour cette composition les cycles d'aimantation en fonction de la température montrent un comportement de type aimant doux à haute température, puis aimant dur à basse température avec l'ouverture des cycles avec la présence de retournement brutal de domaines magnétiques, voir [Figure 56d](#). La valeur à 2 K est cependant inférieure à celle observée dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, voir [Figure 56a](#).

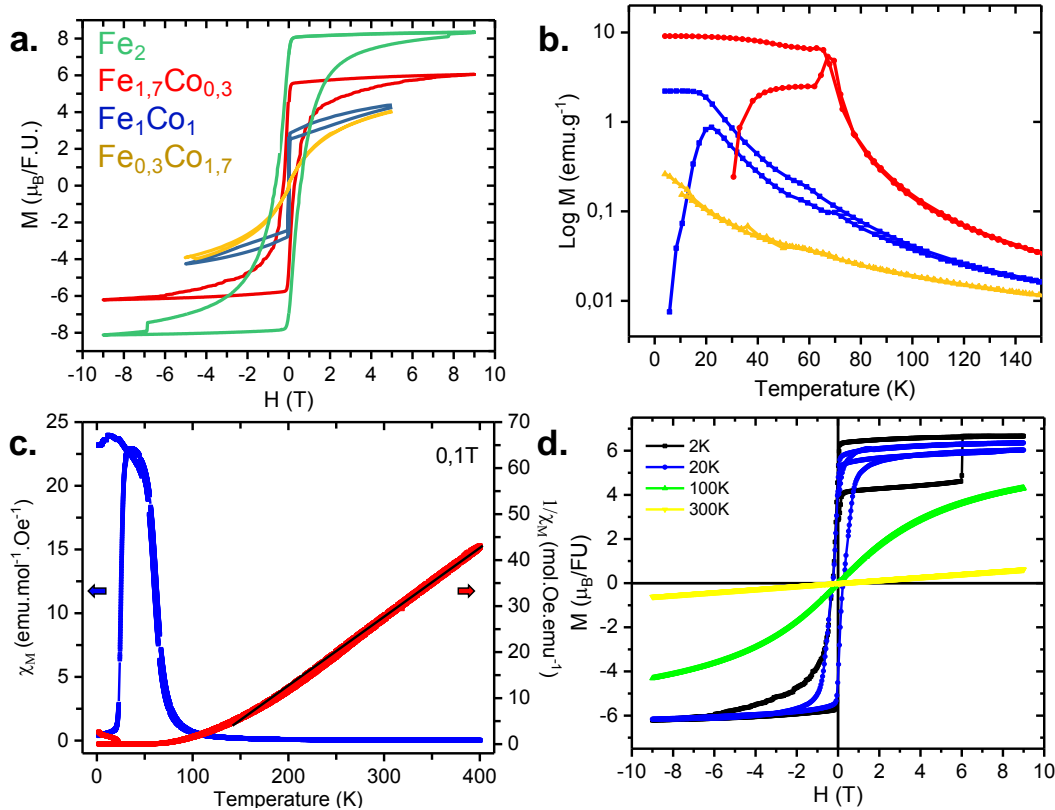


Figure 56. (a) Mesures d'aimantations réalisées à 2 K pour $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_1\text{Co}_1\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{BaFe}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{P}_2\text{O}_8$. La mesure de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ est affichée pour comparaison. (b) Mesures de susceptibilités magnétiques (ZFC/FC) correspondantes dans la gamme de température 2 à 120 K. (c) Représentation de la mesure de susceptibilité magnétique χ_M et son inverse $1/\chi_M$ (bleu et rouge respectivement) pour $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$ entre 400 et 2 K. Les deux branches de la susceptibilité magnétique correspondent à celles d'une ZFC/FC. (d) Aimantation correspondante pour des valeurs de champs magnétiques comprises entre -9 et +9 T à différentes températures.

Dans le cas de la solution solide de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ on obtient des conclusions très similaires. L'aimantation des termes de la solution solide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ est présentée Figure 57a. On note une diminution attendue des valeurs d'aimantations avec l'augmentation de la proportion de Nickel ($\mu_{\text{eff}} \text{Fe}^{2+} 3d6 = 4.90 \mu\text{B}/\text{Fer}$; $\mu_{\text{eff}} \text{Ni}^{2+} 3d8 = 2.83 \mu\text{B}/\text{Nickel}$). Les mesures de susceptibilités magnétiques correspondantes sont présentées Figure 57b. On observe une diminution de T_C avec l'insertion de Nickel dans la structure. Ainsi, la courbe de susceptibilité de $\text{BaFe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_8$ montre une transition ferromagnétique à $T_C \sim 50.9$ K très large avec déviation de la branche ZFC vers 30 K ce qui semble correspondre à la région de domaines bloqués observée précédemment dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, anticipée active aussi après dopage au Nickel. L'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ a pu être fittée avec une loi de Curie-Weiss dans la gamme 400-150 K permet de remonter aux valeurs de $\theta_{\text{CW}} = 88.1$ K et $\mu_{\text{eff}} = 7.56 \mu\text{B}/\text{F.U.}$, voir Figure 57c, valeur légèrement inférieure à la valeur de moment de spin seul attendue pour ce ratio Fe/Ni ($8.27 \mu\text{B}/\text{F.U.}$). Pour cette composition les cycles d'aimantation en fonction de la température montrent un comportement de type aimant doux à haute température (autour de 40 K), puis aimant dur à basse température avec l'ouverture des cycles avec la présence de retournement brutal de domaines magnétiques, voir Figure 57d. La valeur à 2 K est ici similaire à celle observée dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, voir Figure 57a. Le changement de comportement aux alentours de 4 T (et - 4 T) est attribué jusqu'ici au retournement de domaines magnétiques. Si l'on exclu cette anomalie, les valeurs de champ coercitif sont similaires au cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ à cette température.

1. Structures en couches 2D Honeycomb

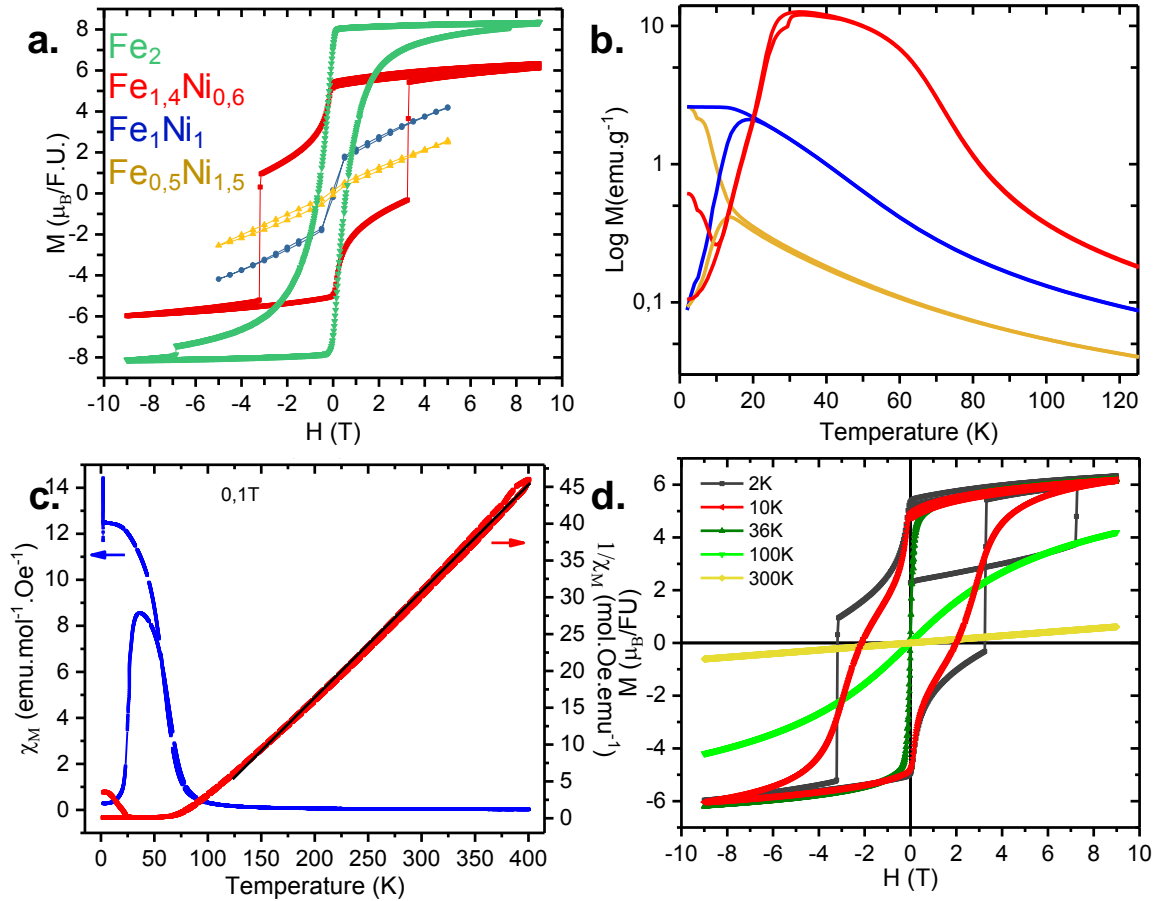


Figure 57. (a) Mesures d'aimantations réalisées à 2 K pour $BaFe_{1.4}Ni_{0.6}P_2O_8$, $BaFe_1Ni_1P_2O_8$, et $BaFe_{0.5}Ni_{1.5}P_2O_8$. La mesure de $BaFe_2P_2O_8$ est affichée pour comparaison. (b) Mesures de susceptibilité magnétique (ZFC/FC) correspondantes dans la gamme de température 2 à 120 K (c) Représentation de la mesure de susceptibilité magnétique χ_M et son inverse $1/\chi_M$ (bleu et rouge respectivement) pour $BaFe_{1.4}Ni_{0.6}P_2O_8$ entre 400 et 2 K (ZFC/FC). (d) Aimantation correspondante pour des valeurs de champs magnétiques comprises entre -9 et +9 T à différentes températures.

Nous présentons Table 25 un résumé des caractéristiques physiques type relevées ici dans le cas de $BaFe_{1.7}Co_{0.3}P_2O_8$ et $BaFe_{1.4}Ni_{0.6}P_2O_8$ en prévision des caractérisations ME.

Table 25. Récapitulatif des caractéristiques physiques relevées sur les caractérisations magnétiques de chacun des trois échantillons.

	$BaFe_2P_2O_8$	$BaFe_{1.7}Co_{0.3}P_2O_8$	$BaFe_{1.4}Ni_{0.6}P_2O_8$
θ_{CW} (K)	96.5	122.8	88.1
μ_{eff} ($\mu_B/F.U.$)	8.14	7.18	7.56
T_C (K)	66.4	56.3	50.9
M_{9T} ($\mu_B/F.U.$)	8.36	6.67	6.33
H_c (T)	0.55	0.35	3.25 / ~0.58*

Pour résumer, en prévision des mesures de diffraction de neutrons, les tracés de susceptibilité et d'aimantation magnétique présentent tous une allure similaire au sein de ces deux solutions solides à basse températures, allure caractéristique de composés ferromagnétiques. La diffraction de neutrons est réalisée sur les échantillons de $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_1\text{Co}_1\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_1\text{Ni}_1\text{P}_2\text{O}_8$, et $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_8$.

c. Diffraction de neutrons : Nous avons bénéficié de 4 jours sur la ligne D1B (cryostat orange, $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) pour une étude des structures magnétiques, et de 1 jour à 1.28 \AA pour une étude plus précise de la cristallographie. Ces scans à basse longueur d'onde nous ont permis d'affiner précisément le ratio Fe/M de nos six échantillons ($b_{\text{Fe}} = 0.954 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Co}} = 0.25 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Ni}} = 1.03 \times 10^{-12} \text{ cm}$). Les scans à grande longueur d'onde et basse température nous ont permis de résoudre les structures magnétiques, et de vérifier l'existence de mise en ordre magnétique colinéaire. Finalement les résultats sur les 6 échantillons ($\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_1\text{Co}_1\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{BaFe}_1\text{Ni}_1\text{P}_2\text{O}_8$, et $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_8$) sont similaires, on n'observe que des pics magnétiques sur des positions de pics structuraux : le vecteur de propagation magnétique est $k = [0 \ 0 \ 0]$, voir Figure 58. On n'observe aucun gain d'intensité sur les pics structuraux (0,0,l), indiquant que les directions des moments sont selon c. Toutes les structures magnétiques présentent donc des moments colinéaires selon c, on n'observe pas de mises en ordre magnétique non colinéaire sur les échantillons de cette série, on conserve la mise en ordre FM, même pour les échantillons riches en Co et Ni, par rapport aux structures de départ de $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$, qui ont une mise en ordre magnétique dans le plan (voir Figure 49). Cela implique que le Fe^{2+} impose son ordre magnétique et son anisotropie selon c.

Dans le cas de $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$, les moments dans la structure magnétique ont été affinés aux neutrons à une valeur de $2.0(2) \mu\text{B}$, et $2.75(2) \mu\text{B}$ sont attendus dans le cas de Co^{2+} par analogie avec ce qui est reporté dans le cas de $\text{BaCo}_2(\text{As}_2\text{O}_4)_2$.^{129,131}

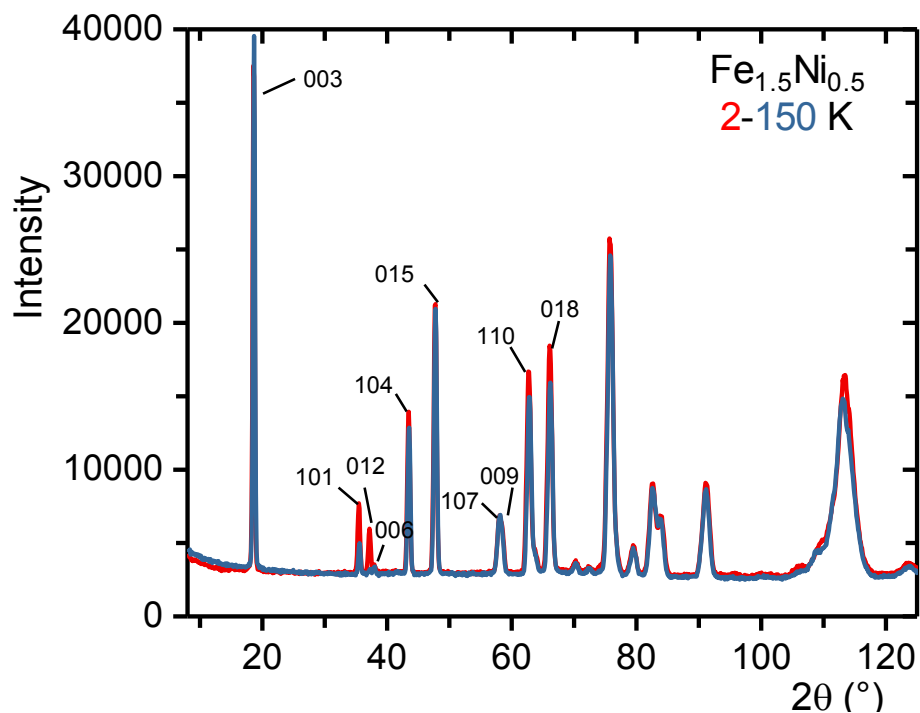


Figure 58. Diffractions de neutrons : Mise en évidence des intensités magnétiques. Superposition des diagrammes à 2 K (rouge) et 150 K (bleu) dans le cas de $\text{BaFe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_8$.

Nous avons affiné les moments magnétiques pour chacun des échantillons, les résultats sont présentés [Table 26\(a,b\)](#), les diagrammes affinés sont présentés [Figures 59,60, 61](#). Pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes nous avons calculé les valeurs qui peuvent être attendues à partir des ratio Fe/Co et Fe/Ni, en faisant la pondération par les ratios entre les 5.01(1) μB reportés dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, les 2.0(2) μB reportés dans le cas de $\text{BaNi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et les 2.75(2) μB reportés dans le cas de $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$.^{44,45,129,131} Les valeurs obtenues sont exprimées dans la ligne M_{calc} des tables ci-dessous. La première ligne correspond à la prise en considération dans le calcul à la fois de la composante Fe et M dans une hypothèse où tous les moments sont ordonnés, la deuxième ligne uniquement en prenant en considération uniquement la contribution de Fe, dans une hypothèse où seul ces moments sont ordonnés dans la structure.

Dans le cas de la solution solide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$ les valeurs de moment affinées à 1.5 K ne sont en accord avec aucune des deux valeurs affinées, ce qui semble indiquer qu'une proportion importante des spins est désordonnée. Dans le cas de $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{BaFe}_1\text{Co}_1\text{P}_2\text{O}_8$ cette valeur est même inférieure à la valeur M_{calc} du Fer seul, ce qui semble indiquer que l'interaction locale entre les spins Co et Fe perturbe la mise en ordre.

Dans le cas de la solution solide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ les valeurs de moment affinées à 1.5 K sont en bon accord avec les valeurs calculées pour le fer seul, ce qui semble indiquer qu'une proportion importante des spins est désordonnée, qui impliquerait une composante « dans le plan » non ordonnée du Nickel et donc non sondée par diffraction.

Chapitre III. Etude des systèmes $BaM_2X_2O_8$

Table 26a. Diffraction de neutrons : valeurs des moments affïnés en fonction de la température pour les 4 échantillons de la solution $BaFe_{2-x}Co_xP_2O_8$.

D1b (2,5287 Å) T (K)	BaFe ₂ P ₂ O ₈	Co _x		
	x=0	x=0.33	x=1*	x=1.7
M (300 K) (μ _B)	-	0	-	0
M (150 K) (μ _B)	-	0	-	0
M (85 K) (μ _B)	-	0.80(40)	-	1.51(11)
M (50 K) (μ _B)	-	2.35(1)	0.52(40)	1.90(11)
M (10 K) (μ _B)	-	-	1.05(40)	2.20(11)
M (1,5 K) (μ _B)	5.01(1)	3.09(1)	1.57(40)	2.23(11)
Mcalc. (Co+Fe) (μ _B)	5.01	4.63	3.88	3.09
Mcalc. (Fe) (μ _B)	5.01	4.18	2.5	0.75
Rbragg (2 K)	-	6.26 %	5.25 %	2.37 %
Rmagn (2 K)	-	7.63 %	16.2 %	5.36 %
Cell parameters (Å)	4.8730(2) 23.368(2)	4.8612(1) 23.2118(11)	4.8577(2) 23.1909(20)	4.8479(1) 23.0973(10)

Table 26b. Diffraction de neutrons : valeurs des moments affïnés en fonction de la température pour les 4 échantillons de la solution $BaFe_{2-x}Ni_xP_2O_8$.

D1b (2,5287 Å) T (K)	BaFe ₂ P ₂ O ₈	Ni _x		
	x=0	x=0.58	x=1	x=1.5
M (300 K) (μ _B)	-	0	0	0
M (150 K) (μ _B)	-	0	0	0
M (85 K) (μ _B)	-	0.59(2)	0	0
M (50 K) (μ _B)	-	2.22(2)	-	0.33(3)
M (10 K) (μ _B)	-	2.81(2)	-	-
M (1,5 K) (μ _B)	5,01(1)	3.46(2)	2.11(1)	1.13(1)
Mcalc. (Ni+Fe) (μ _B)	5.01	4.1	3.5	2.75
Mcalc. (Fe) (μ _B)	5.01	3.5	2.5	1.25
Rbragg (2K)	-	2.97 %	2.27 %	7.28 %
Rmagn (2K)	-	4.81 %	6.01%	10.2 %
Cell parameters (Å)	4.8730(2) 23.368(2)	4.8462(1) 23.3686(8)	4.8292(1) 23.2423(8)	4.8041(3) 23.1937(30)

1. Structures en couches 2D Honeycomb

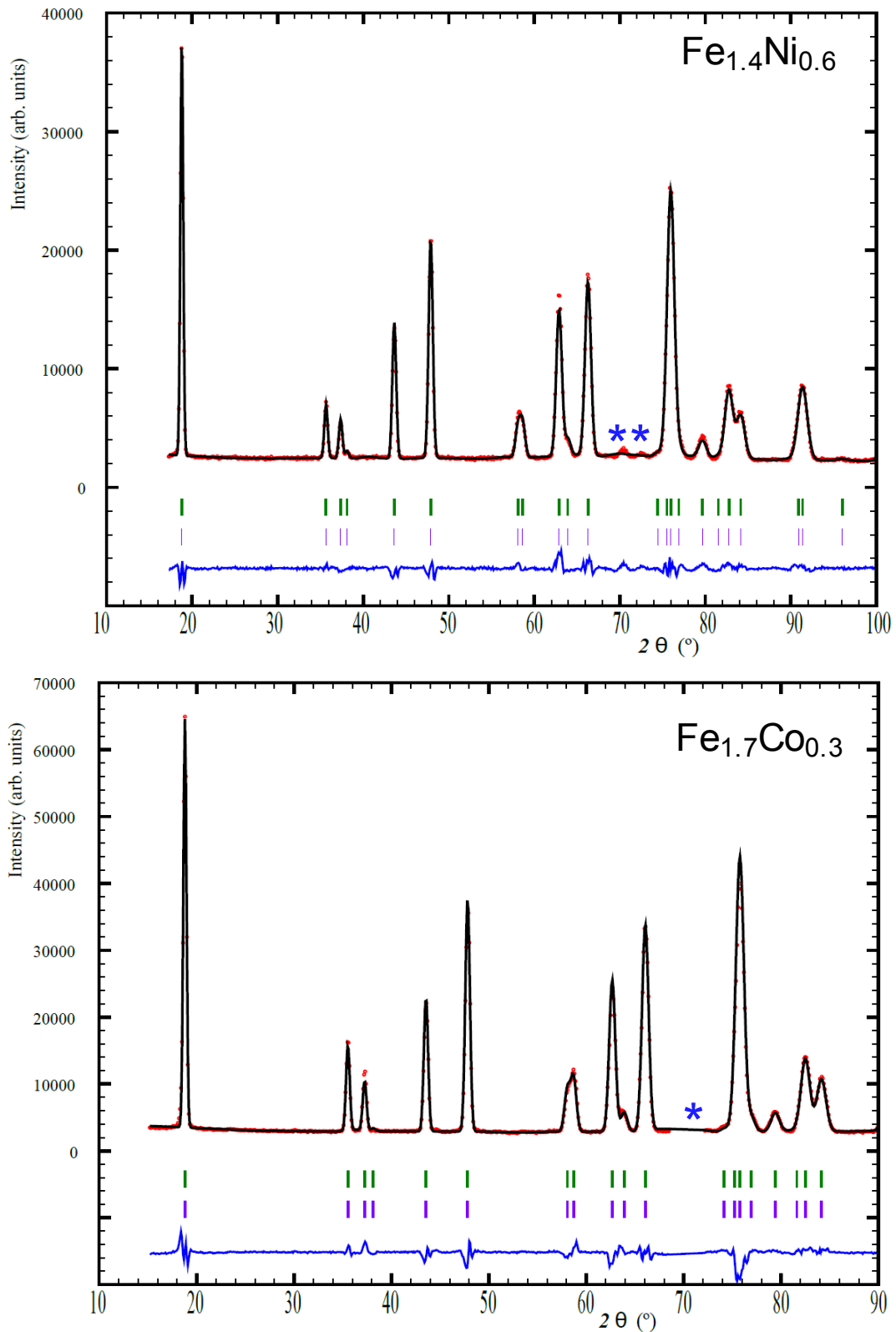


Figure 59. Diffraction de neutrons : Représentation de nos modèles finaux à 2 K dans le cas de $\text{BaFe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{P}_2\text{O}_8$ (haut) et $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_8$ (bas). Le diagramme rouge correspond à la mesure expérimentale, le diagramme noir à notre modèle simulé, le tracé bleu à la différence entre les deux. Les tirets verticaux verts correspondent aux positions des pics structuraux, les mauves aux magnétiques. Les * bleues symbolisent des pics qui ne gagnent pas en intensité avec la température, ils ne sont pas attribués aux intensités magnétiques de la phase et n'ont donc pas été prise en compte dans l'affinement (mesures ou impuretés).

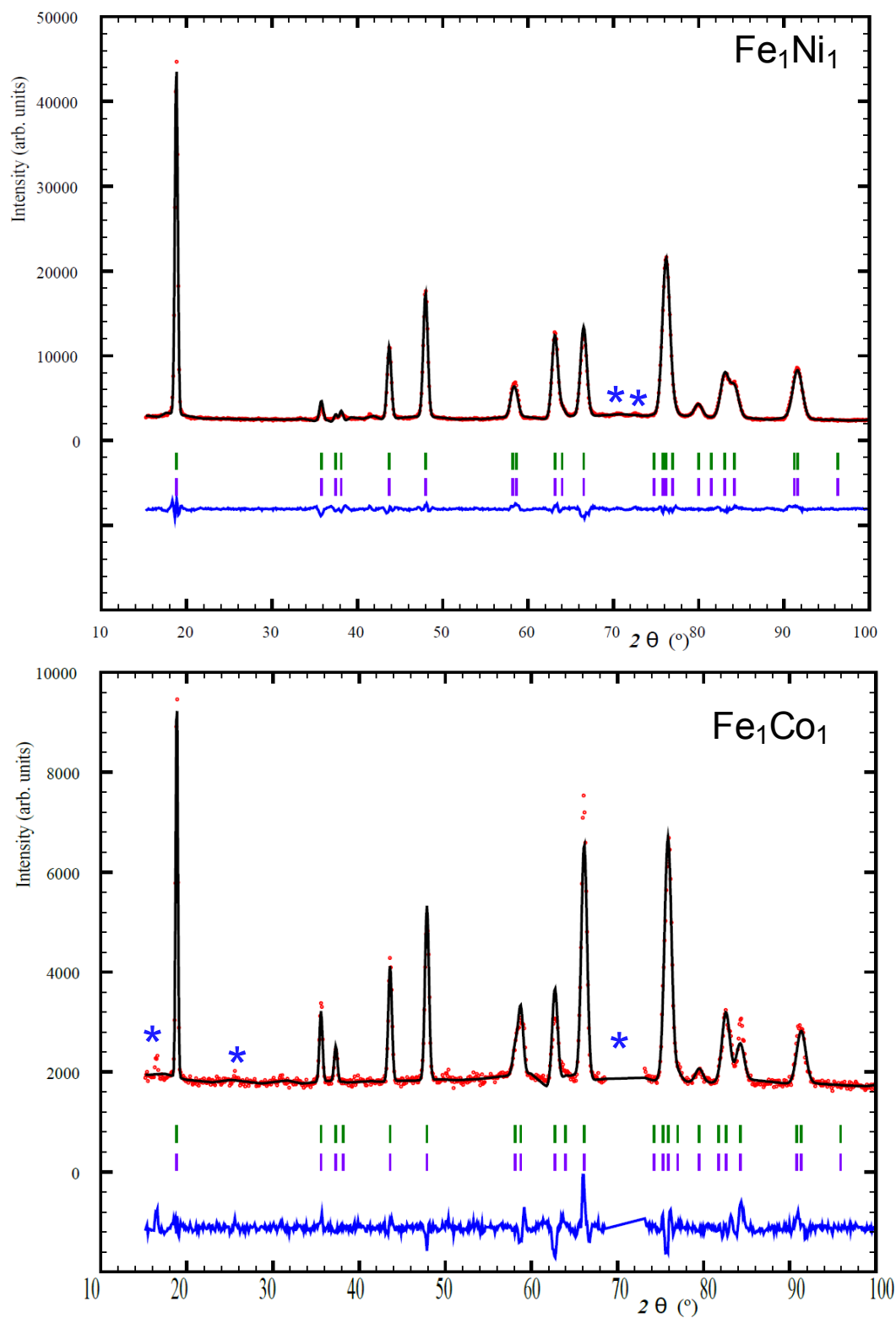


Figure 60. Diffraction de neutrons : Représentation de nos modèles finaux à 2 K dans le cas de $BaFe_1Ni_1P_2O_8$ (haut) et $BaFe_1Co_1P_2O_8$ (bas). Le diagramme rouge correspond à la mesure expérimentale, le diagramme noir à notre modèle simulé, le tracé bleu à la différence entre les deux. Les tirets verticaux verts correspondent aux positions des pics structuraux, les mauves aux magnétiques. Les * bleues symbolisent des pics qui ne gagnent pas en intensité avec la température, ils ne sont pas attribués aux intensités magnétiques de la phase et n'ont donc pas été prise en compte dans l'affinement (mesures ou impuretés).

1. Structures en couches 2D Honeycomb

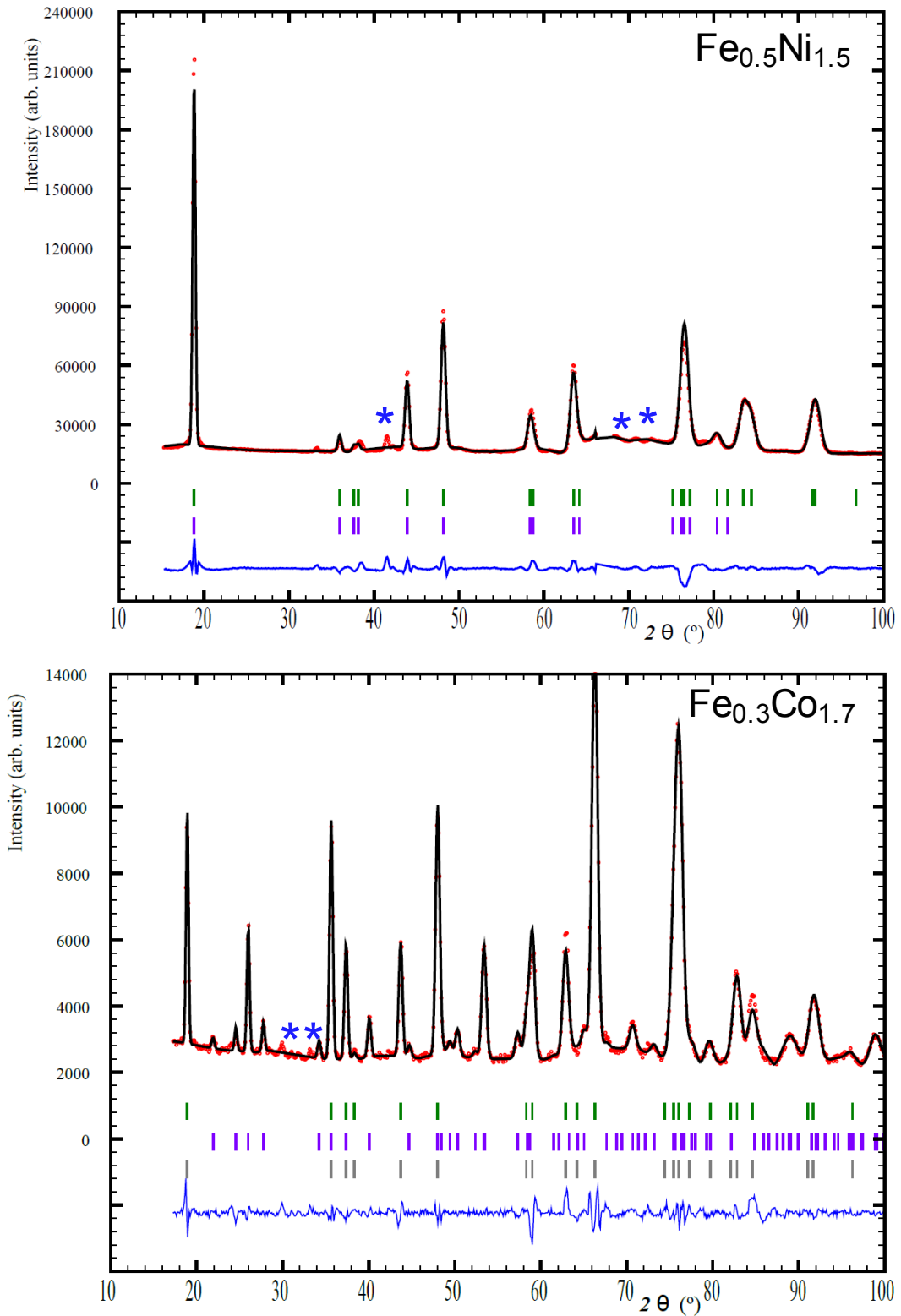


Figure 61. Diffraction de neutrons : Représentation de nos modèles finaux à 2 K dans le cas de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_8$ (haut) et $\text{BaFe}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{P}_2\text{O}_8$ (bas). Le diagramme rouge correspond à la mesure expérimentale, le diagramme noir à notre modèle simulé, le tracé bleu à la différence entre les deux. Les tirets verticaux verts correspondent aux positions des pics structuraux, les mauves aux magnétiques. Les * bleues symbolisent des pics qui ne gagnent pas en intensité avec la température, ils ne sont pas attribués aux intensités magnétiques de la phase et n'ont donc pas été prise en compte dans l'affinement (mesures ou impuretés non magnétiques). Dans le cas de $\text{BaFe}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{P}_2\text{O}_8$ la phase $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ présente dans l'échantillon a été prise en compte, symbolisé par les tirets gris. Les intensités magnétiques correspondantes ont été exclues de l'affinement.

d. Diffusion inélastique de neutrons : Même si les phases dopées sont ferromagnétiques, elles sont très différentes du composé parent $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$. Au niveau de la diffusion inélastique de neutrons, l'absence de transition réentrante après dopage permet de simplifier les spectres selon une transition attendue paramagnétique \rightarrow ferromagnétique. En fait les spectres sont beaucoup moins clairs qu'attendus et toujours mal compris. A basse température, on observe la création attendue d'un GAP à $T_C \sim 60$ K. On y observe cependant deux anomalies à 3.5 et 7.6 meV « stable en température dans le domaine ordonné » indiquant des excitations magnétiques complexes. Avec la température, ces anomalies s'élargissent en énergie et « fusionnent » pour créer un mode large autour de 6 meV (100 K dans le domaine paramagnétique), quasi-élastique à 150 K, voir [Figure 62\(a,b\)](#). Des mesures supplémentaires sont cependant nécessaires pour interpréter ces phénomènes qui à ce stade nous montre uniquement une physique loin de celle « Ising » de $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ dès que le dopage sur Fe^{2+} est effectué.

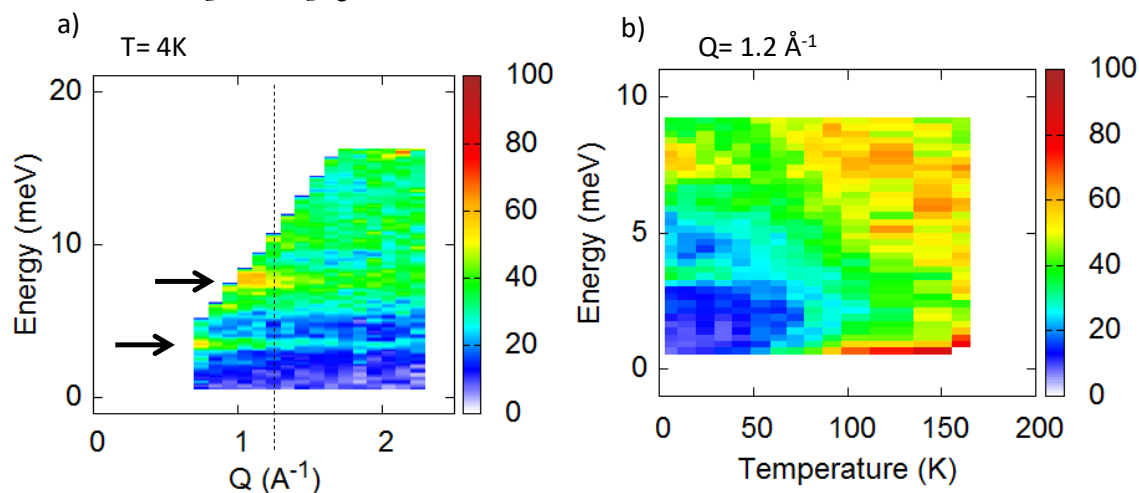


Figure 62. (a) Spectres de neutrons inélastiques sur un échantillon poudre de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ à $T = 4$ K en fonction de Q (en \AA^{-1}). (b) Spectres de neutrons inélastiques à $Q = 1.2 \text{\AA}^{-1}$ en fonction de la température.

e. Propriétés ME : Nous avons effectué les caractérisations ME sur un échantillon sous forme de pastille densifiée de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ et de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ en collaboration avec Alain Pautrat au CrisMat Caen. Tous les résultats qui sont présentés ici sont reproductibles.

Le protocole pour les mesures diélectriques en fonction du champ est le suivant. La pastille placée dans le montage est refroidie jusqu'à la température souhaitée à champ nul, puis vient une attente de 30 minutes pour permettre la stabilisation thermique, avant d'effectuer la mesure. On augmente ensuite la valeur de champ jusqu'à la valeur maximum positive $H = 6$ T, retour à champ nul, puis jusqu'à la valeur maximale négative $H = -6$ T (boucle 0 ; +6 T ; 0 ; -6 T ; 0). Pour obtenir la normalisation, la différence pour chaque température mesurée entre la valeur de capacitance obtenue à $H = 5$ T (\sim saturation) et celle obtenue à champ nul (\sim bas du papillon), permet d'obtenir les % de couplage ME isotherme exprimé.

Concernant $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ on observe une unique anomalie sur la capacitance (sans champ) à la température de mise en ordre magnétique T_c (~ 56 K), mais le processus semble irréversible (observée uniquement au chauffage), voir [Figure 63b](#). Nous rappelons [Figure 63a](#) la mesure de susceptibilité magnétique que nous avons obtenu sur cet échantillon, présenté précédemment sur une plus large gamme de température, voir [Figure 56c](#). Cette irréversibilité chauffage/refroidissement est reproductible. Cela peut signifier des effets strictifs très différents

selon l'historique de l'échantillon, similaires aux hystérèses thermiques selon les transitions ordre-désordre.

Concernant les mesures de capacitance en fonction du champ présentées [Figure 63d](#). On n'observe aucune anomalie sur les tracés isothermes pour des températures supérieures à 35 K, malgré le passage de la température de mise en ordre $T_C \sim 56.3$ K. En dessous de 35 K, on commence à observer une signature, qui correspond également à la température de passage d'un aimant mou à un aimant dur observé sur les mesures d'aimantations avec l'ouverture de cycle (reportées [Figure 63c](#)) et la présence de domaines magnétiques bloqués. Ces anomalies sur les mesures de capacitance sont ici indépendantes du temps d'attente avant de réaliser la mesure, symétriques et sont reproductibles. Ces allures dites d'ailes de papillon, en accord avec la bibliographie, sont caractéristiques d'un effet magnétostrictif, on en retrouve par exemple en dessous de la température de transitions magnétique dans le cas de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (composés en chaînes FM Ising), ou d'alliage Fe/Ga ou Fe/Co.^{107,134} Dans tous ces articles, des mécanismes de rotation de domaines magnétiques sont avancés à l'origine de ces signatures atypiques.¹²⁴ Il est possible ici d'envisager également ce mécanisme, nous avons en effet pu démontrer la présence de domaines magnétiques forts à l'aide des mesures d'aimantations $M(H)$, et la composante désordonnée correspondant à la proportion de Ni^{2+} (ou Co^{2+}) sondée aux neutrons peut apporter une part supplémentaire de frustrations magnétiques locales, qui pourraient tendre à se réorienter sous l'effet du champ. Dans cette mesure de capacitance, le retour à champ nul se fait avec une évolution plate et pseudo-linéaire, le couplage ME serait d'ordre 1 dans cette branche thermique. Pour résumer le cas de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ on observe un faible couplage ME à T_C , puis un magnétostrictif fortement dépendant du champ en dessous de ~ 30 K, pouvant provenir de dynamique de domaines magnétiques sous champ.

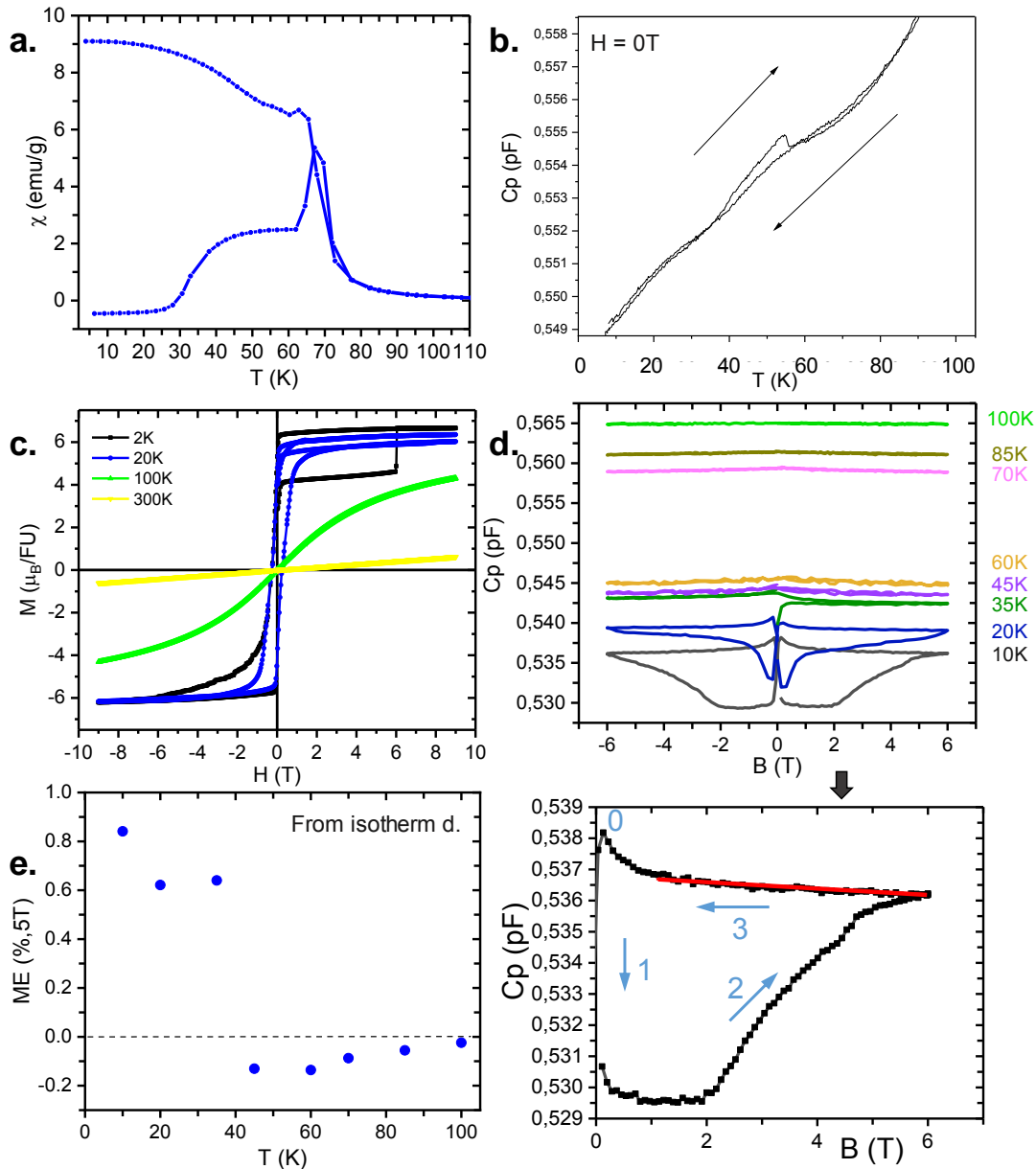


Figure 63. $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$: (a) Rappel de la mesure (ZFC/FC) de susceptibilité magnétique, avec un zoom sur la plage d'intérêt pour les caractérisations ME (b) Mesure de capacitance en fonction de la température, sans champ (c) Mesure d'aimantation $M(H)$ entre -10 et $+10$ T à 2 et 20 K, mise en évidence de la présence d'hystérésis. (d) Mesure de capacitance en fonction du champ entre -6 et $+6$ T à différentes températures (e) Normalisation de la mesure de capacitance, extraite des courbes isothermes précédentes. La valeur à haut champ magnétique est soustraite de la valeur à champ nul.

Concernant $\text{BaFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ des similitudes sont remarquables avec les cas précédents. A partir de la mesure des pertes diélectriques, on attend deux anomalies en température, la première aux environs de ~ 60 K au passage de la T_C , la deuxième aux alentours de 40 K, voir Figure 64a. Ainsi, on observe un décrochage faible discernable de la pente de la courbe à 60 K, puis une dépendance de la capacitance en fonction du champ en dessous de 30 K (voir Figure 64b), pour ce dernier similaire à ce qui avait pu être observé dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (revoir Figure 55).

On observe à nouveau des anomalies « ailes de papillon » en dessous de 35 K sur les mesures de capacitance isotherme (voir Figure 64d), résultant d'un effet magnétostrictif et correspondant à la température de passage d'un aimant mou à un aimant dur observé sur les

1. Structures en couches 2D Honeycomb

mesures d'aimantations avec l'ouverture de cycle (voir [figure 64c](#)). Cependant ici le retour (vers un champ nul) sur les mesures de capacitance en fonction du champ (voir [Figure 64d](#)) sur ces allures d'ailes de papillon ne se fait pas linéairement. Il est encore une fois difficile de juger l'origine cristallographique de cette signature, mais on est ici en présence d'un couplage d'ordre supérieur à 1 (puisque non linéaire). Pour aider à conclure, il pourrait être intéressant de faire des études dynamiques sur ces deux composés pour des températures inférieures à 40 K (caractérisations magnétiques en champ alternatif par exemple), puis finalement d'étendre ces études à d'autres ratios Fe/Co et Fe/Ni.

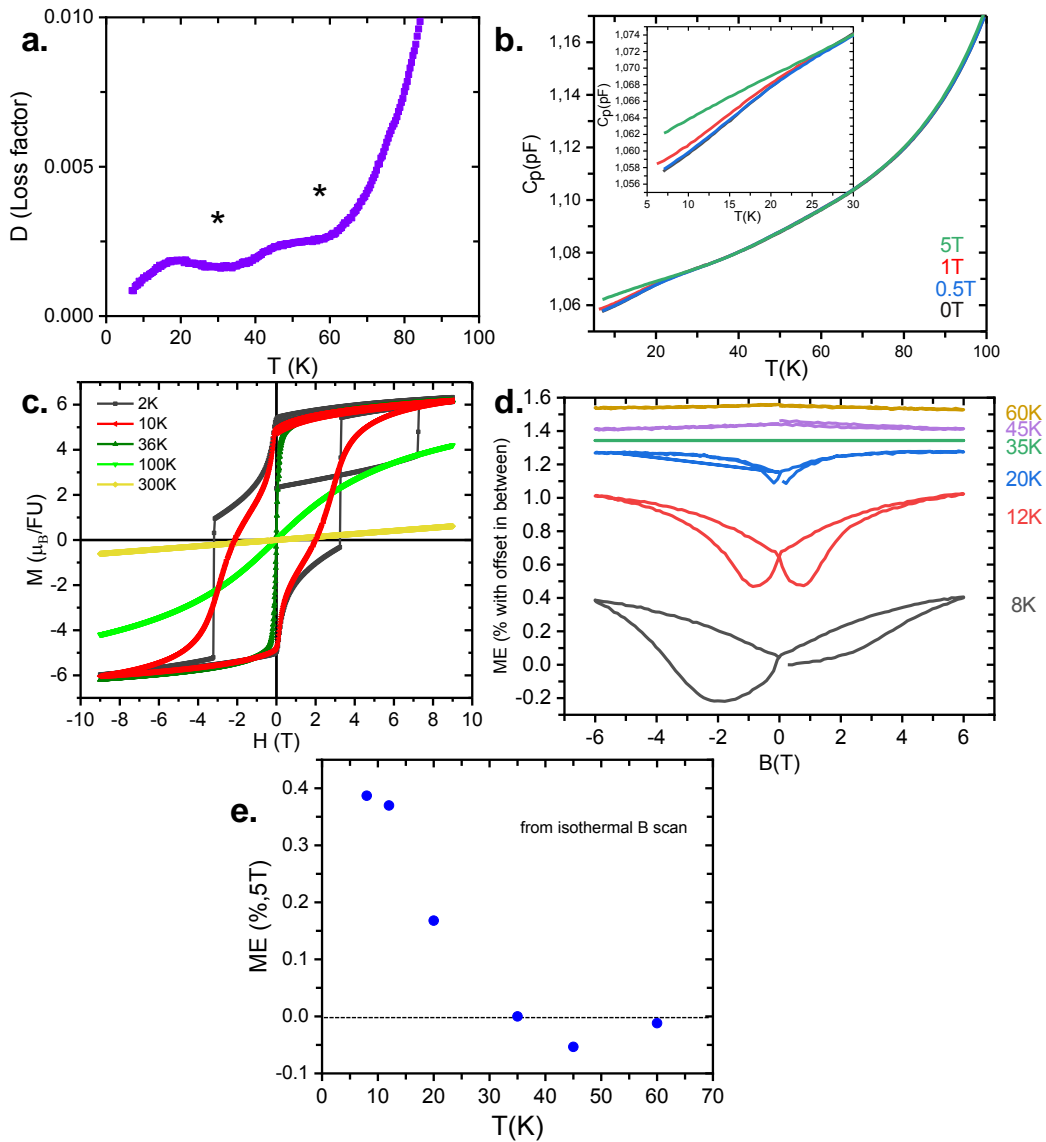


Figure 64. $BaFe_{1.5}Ni_{0.5}P_2O_8$: (a) Tracé des pertes diélectriques en fonction de la température, avec mise en évidence de deux anomalies. (b) Tracé de la capacitance en fonction de la température pour des champs compris entre 0 (noir) et 5 T (vert). (c) Tracé des mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ à 36, 10 et 2 K (vert, rouge noir respectivement), avec mise en évidence de l'ouverture hystérésis FM en dessous de 36 K. (d) Mesure de couplage Magnétoélectrique normalisé en fonction du champ magnétique pour des valeurs comprises entre -6 et +6 T, à différentes températures comprises entre 8 et 60 K. (e) Normalisation de la mesure de capacitance, extraite des courbes isothermes précédentes. La valeur à haut champ magnétique est soustraite de la valeur à champ nul.

Conclusions et perspectives

Cette étude s'intéressait à la mise en place de couplages ME exacerbés avec la présence de frustrations et domaines magnétiques au sein de la structure, résultant d'une combinaison de cations Fe et Co/Ni. Nous avons ainsi été capable de montrer la présence de couplages ME dans le cas de $BaFe_2P_2O_8$, $BaFe_{1.5}Co_{0.5}P_2O_8$ et $BaFe_{1.5}Ni_{0.5}P_2O_8$. Des effets des plus intéressants et assez inattendus ont été observés en dessous de 30 K, bien en dessous de la température de mise en ordre magnétique ($T_C \sim 60$ K), qui semblent correspondre aux températures d'ouvertures des cycles d'hystérésis sur les mesures d'aimantation $M(H)$ (passage aimant doux à aimant dur). Ce type de comportement est assez peu courant, même si les valeurs obtenues sont une nouvelle fois plutôt dans une gamme courante.

Finalement la stratégie « LOVE-ME » incluant des unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité, dans des structures présentant de la frustration magnétique semblent porteuse pour la mise en place de couplage ME.

Les résolutions des structures magnétiques par diffractions de neutrons sur plusieurs membres de la solution solide indiquent qu'une mise en ordre magnétique colinéaire selon c est conservée sur l'ensemble de la solution solide, même pour des ratios riches en Co ou Ni (les mises en ordre magnétique de $BaCo_2As_2O_8$ et $BaNiP_2O_8$ se font dans le plan). Fe^{2+} impose sa mise en ordre FM, les composantes de Co^{2+} et Ni^{2+} semblent principalement désordonnées au sein de la structure. Localement il est donc possible d'attendre des frustrations et domaines magnétiques, même s'il semble difficile de les « contrôler » dans une exploitation. Ainsi, de nombreux phénomènes de domaines ont pu être observés sur les courbes $M(H)$, où nous avons également pu noter une réorientation efficace des grains par une étude dans un gel d'Eicosane. Le principal prochain objectif est d'étendre les caractérisations ME à d'autres membres de la solution solide, ce qui permettra de préciser ces conclusions, puis de publier ces résultats.

Ces quelques lignes de conclusions closent cette partie. Nous nous intéressons désormais dans la partie 2 aux polymorphes de formule générale $BaM_2X_2O_8$ qui présentent de nombreuses transitions de phases en température. Chacun de ces polymorphes présente des structures en couche 2D, par extension de ce qui a pu être observé dans cette partie, cette étude pourrait se révéler des plus intéressantes.

2. Polymorphisme dans les $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$.

Cette étude prend la suite de précédents travaux effectués dans notre laboratoire dans le cadre du projet parent « Mad-Blast » ayant étudié le diagramme de phase de $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Ainsi, il a été possible de montrer par HTXRD et ATD l'existence de plusieurs formes 2D α , α' , α'' , β et γ dont les structures ont été résolues. Par extension de ce qui a été précédemment présenté dans le cas de la forme γ Honeycomb, nous avons jugé intéressant de nous pencher sur le diagramme de phase de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ qui pourrait révéler des phases aux potentiels pour la mise en place de couplages ME.

1. Résumé.

L'étude des transitions de phases et polymorphes des structures est toujours un point clé pour la bonne compréhension des relations structures-propriétés. Ainsi, si des transitions de phases dans les systèmes $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (noté BCPO) ont pu être démontrées, il reste beaucoup à faire dans le cas de $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (noté par la suite BFPO) que nous avons donc étudié par analogie avec le cas du Co^{2+} .⁶⁰ En dehors des phases résultantes de la transition réentrante déjà connue,^{44,45} nous avons ici fait la synthèse d'une nouvelle forme dite Haute température (HT, notée α) dont nous avons résolu la structure à partir de données synchrotron et pour laquelle nous identifions une modulation structurale. Au chauffage, la structure α présente un diagramme de phase complexe avec des variantes α , α' , β et γ (cette dernière forme est la Honeycomb), voir Figure 65, toutes basées sur des structures en couches. La forme α , inédite, est d'autant plus intéressante qu'elle présente une rare coordination résultante FeO_{3+2} d'une distance Fe-O exceptionnellement courte de 1.78 Å, qu'on peut dès lors supposer déstabilisante. Ainsi cette variante α se retransforme à l'air et température ambiante en la forme honeycomb (notée γ) avec le temps dans laquelle l'octaèdre plus régulier FeO_6 est stabilisant, ce qui laisse envisager à terme de nouvelles voies de synthèse pour les solutions solides Fe/Co et Fe/Ni présentés précédemment, et préparées jusqu'ici par voie hydrothermale avec un faible contrôle stœchiométrique.

En parallèle nous avons fait la synthèse de $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (HT, noté BMPO), premier représentant contenant du Mn de cette série de composé, qui de par sa taille plus importante sous la forme Mn^{2+} , semblait peu favorable pour ce type d'arrangement. Nous avons pu résoudre la structure à partir de données synchrotron. Nous avons également fait l'étude des transitions de phases de ces composés, et avons pu mettre en évidence l'existence d'une forme Haute Pression (HP), jusqu'ici non référencée, dont nous effectuons actuellement la résolution de structure sur la base des données synchrotron. Les transitions de phases $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ ont pu être suivies par HTXRD et par ATD.

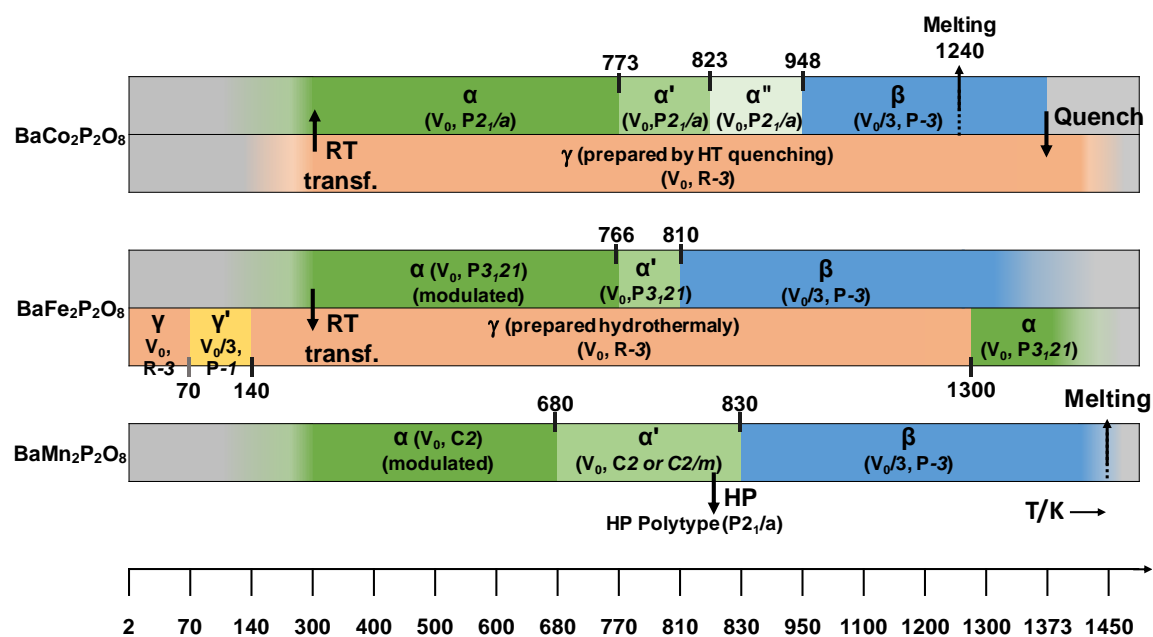


Figure 65. Recensement des transitions de phase en fonction de la température (en K) dans les systèmes $BaM_2P_2O_8$ ($M = Co, Fe, Mn$).

A partir de calculs DFT et d'une étude des orbitales moléculaires, nous avons pu démontrer la stabilité de chacun de ces polymorphes, en accord avec ce qui est observé expérimentalement. Ainsi la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ -BFPO se fait avec le temps à température ambiante, alors que la transition inverse ($\gamma \rightarrow \alpha$) est observée dans le cas de BCPO. Nous avons pu montrer par une étude des diagrammes HTXRD que les structures relaxées par DFT semblent correspondre à la forme α' de $BaFe_2P_2O_8$ et $BaMn_2P_2O_8$ obtenues lors de la transition de phase.

Pour finir, nous avons fait l'étude des propriétés magnétiques de ces deux formes α -BFPO s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de $T_N = 15$ K et α -BMnPO en dessous de $T_N = 8$ K.

Lors de travaux succédant à cette publication, nous avons résolu la structure magnétique de ces deux composés α - $BaFe_2P_2O_8$ et α - $BaMn_2P_2O_8$ à partir de données de diffraction de neutrons, dont nous présentons les affinements à la fin de ce chapitre. De même, de nouveaux membres ont pu être mis en évidence lors de synthèses préliminaires, laissant présager l'existence d'une solution solide Fe/Ni, Fe/Mn et Fe/Co que nous présentons à la fin de ce chapitre. Par analogie avec la stratégie mise en place dans la partie précédente concernant les Honeycomb, nul doute que ces composés puissent présenter des propriétés originales. Dans tous les cas, une bonne compréhension des transitions de phases dans ces séries se révélera utile pour la communauté scientifique, toujours portée sur l'étude de systèmes contenant du phosphate et des systèmes magnétiques de basses dimensionnalités, frustrés ou aux propriétés exotiques.

2. Mes travaux

Polymorphs, phase transitions and stability in $\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ M = Mn, Fe, Co systems

$\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ (M^{2+} transition metals) compounds display a variety of polymorphs, among whose the well-known rhombohedral γ -form stand at the origin of a series of (quasi)2D-magnetic behaviour intensively studied in the last decades. We have prepared original α -variants for $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ and Mn^{2+} and investigated their stabilities and sequence of phase transitions by analogy to the already reported $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ case. Heating the α -phases lead to a variety of structural rearrangements between α , α' and β variants, according to unified *1st order reconstructive* transitions. However, spontaneous long-time transformations in ambient conditions $\alpha \rightarrow \gamma$ (Fe case) versus $\gamma \rightarrow \alpha$ (Co case) denote a contrasted hierarchy of stable compounds verified by DFT calculations. Interestingly, in α - $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ the quasi triangular $\text{Fe}^{2+}\text{O}_{3+2}$ coordination is rarely observed and relies on one very short Fe-O distance of *ca.* 1.78 Å, destabilizing the edifice in favour of most stable FeO_6 in the γ -type, as verified by Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) analysis.

INTRODUCTION

We have recently investigated the $\text{BaCo}_2(\text{PO}_4)_2$ (BCoPO) phase diagram which highlights the efficient role of large Ba^{2+} cations and phosphate groups as spacers, templating a number of bi-dimensional (2D) crystal structures.⁶⁰ Among the phases in presence, the so-called γ -BCoPO belongs to the well-known series of layered honeycomb lattices compounds with quasi 2D-magnetic properties such as a quasi 2D-XY behaviour with a competition between two magnetic structures below $T_{c1} = 7$ K and $T_{c2} = 3.8$ K with distinct spin arrangements between *in-plane* ferromagnetic chains.¹¹⁴ Other metastable α , β , β' , β'' and ϵ -BCoPO polymorphs are obtained among various thermal treatments, through phase transitions. Generally speaking, most α , β , ϵ phases are in competition and show a rearrangement between corner-sharing Co^{2+}O_5 inside labile layers. One intriguing feature concerns the spontaneous transformation in ambient conditions of the metastable rhombohedral γ -BCoPO with its honeycomb lattice of octahedral Co^{2+}O_6 into its monoclinic stable α -variant with Co^{2+}O_5 trigonal bipyramids (TBP).¹²⁹ This “puzzling phase diagram” motivated us to investigate and rationalize similar phase diagrams with various M^{2+} transition metals $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. For $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, the situation is rather simple due to the stabilization of Ni^{2+} (d^8 , $S = 1$) cations in octahedral crystal fields, leading to stable γ - $\text{BaNi}_2(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$ and As) only.^{129,135} In contrast, the Fe^{2+} case deserves special attention, dealing with γ - $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ (BFePO), a unique case of $S = 2$ 2D-ising ferromagnet⁴⁴ assorted with a magnetically-driven re-entrant transition at low-temperature.⁴⁵ This compound was solely prepared in hydrothermal conditions which questions about the existence of other polymorphs. Such compounds could pave the way to an “easy” solid state route to single phase BFePO but also to mixed Fe/M compounds ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), so far fastidiously prepared in solvothermal conditions with a poor control on the Fe/M ratio.^{136,137,138} Finally, for $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ only two stoichiometric compounds are reported in the $\text{BaO-MnO-P}_2\text{O}_5$ system, i.e. $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{BaMn}(\text{P}_2\text{O}_7)$ with 3D lattices and disconnected MnO_{5+1} polyhedra.¹³⁹ Here the large Mn^{2+} ionic radius (0.83 Å) plays against a honeycomb lattice compatible with the PO_4 and Ba^{2+} interlayer. For instance, in

triangular brucite- $\text{Mn}(\text{OH})_2$, the edge-sharing Mn^{2+} - Mn^{2+} distances is 3.32 Å, poorly compatible with the M-M distance in γ -BMPO phases, e.g. Fe^{2+} - Fe^{2+} , Co^{2+} - Co^{2+} = 2.81 Å and Ni^{2+} - Ni^{2+} = 2.77 Å. Here we prepared the high temperature $\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) polymorphs by solid state route and investigated their thermal behaviours, phase transitions and preliminary high-pressure transformations and DFT calculations leading to the establishment of antagonist phase stabilities in this complex family.

METHODS

Powder XRD data: Room-temperature powder X-ray diffraction (XRD) were carried out on a Bruker D8 Advance diffractometer with a Bragg-Brentano geometry using monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation in the range $2\theta = (5-80)^\circ$ with 0.02° step and 0.5 seconds/step. Sample purity was checked on the resulting scan using Diffrac.Eva software.

Synchrotron measurements were performed at room temperature in the I11 beamline ($\lambda = 0.824899 \text{ \AA}$) at Diamond in the range $2\theta = (2-92)^\circ$ with 0.004° step on $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ and $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ powder placed into 0.5 mm glass capillary. Structures were solved and refined from these data using the FULLPROF suite,⁷⁰ and JANA 2006 software.⁶⁵

Magnetic Measurements : Magnetic data and heat capacities were measured on a Physical properties measurement system (PPMS) Dynacool (9 T) system from Quantum Design, using grinded powder of $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ and $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$. We performed typical measurements using zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) procedures under various fields (0.05 T, 0.1 T). Magnetization versus H was measured between -9 and 9 T at various temperatures. Specific heat was measured without field using $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ and $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ materials pressed into pellets.

Thermal Analysis: Thermogravimetric analysis (TGA) were carried out on a thermoanalyzer Setsys Evolution SETARAM device upon heating and cooling under Air or flowing Argon atmosphere using a ramp of 5 K/min up to 1273 K on grinded powder. XRD were also performed on the resulting products.

High temperature X-ray diffraction (HTXRD) was performed using a D8 Advance Bruker instrument equipped with an XRK900 chamber under flowing air or Argon, on grinded powder. Each powder pattern was recorded in the range $10-80^\circ$ (2θ) (step $\Delta T = 50 \text{ K}$, 30 min per scan) from room temperature up to 1273 K. Reversibility was checked for each experiment upon cooling.

Density Functional Theory (DFT) Calculations – Computational Methods :

DFT calculations were carried using the Vienna ab initio simulation package (VASP)⁶⁶ by employing the projector augmented wave (PAW)^{67,68} method and the generalized gradient approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) for the exchange-correlation functionals.⁶⁹ GGA+ U calculations were employed with $U = 4$ in the case of $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ and $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ and $U = 6 \text{ eV}$ in the case of $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ following the previous work.⁴⁴ For the structural optimizations, the plane wave cutoff energies of 550 eV (400 eV for the total energies calculations) was used. For accurate total energies, the threshold of self-consistent-field energy convergence was set to 10^{-6} eV .

IR and UV-visible Spectroscopies: Infrared spectroscopy measurements were performed on a Perkin Elmer Spectrum 2 device, equipped with a diamond attenuated total reflectance (ATR)

accessory. Samples (grinded powder) were measured between 4000 & 400 cm^{-1} . No ATR corrections were applied on the spectrum. UV-visible measurement was performed on a Perkin Elmer Precisely Lambda 650 Spectrometer devices, using an STD Detector module & HARRICK Praying Mantis Sampling Kit. The measurement was done between 900 & 250 nm.

SEM & TEM microscopies: Energy dispersive X-Ray spectrometry (EDS) analysis were performed on powder pressed onto pellet placed on a carbon tape and introduced in a field-emission gun microscope Scanning Electron Microscope (SEM) HITACHI S4700 device equipped with and Energy-dispersive X-Ray detector, operating at 20 kV electron beam energy. The EDS analysis is given from the average of several different points acquisitions. Electron diffraction study was performed on a FEI Technai G2-20 twin Transmission Electron Microscope (TEM). The powder was crushed and dropped in the form of alcohol suspension on carbon supported copper grids followed by evaporation under ambient condition.

Solid state synthesis : The original α -BFePO and α -BMnPO have been prepared by solid state route under controlled atmosphere, from mixtures of BaCO_3 , Fe, Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (3:2:2:6 ratio, total mass = 7 g) and BaCO_3 , MnO and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1:1:2 ratio, total mass = 7 g) at 1190 K either in evacuated silica tube or under flowing argon for Fe^{2+} and under argon for Mn^{2+} .

RESULTS

a. Crystal Structures of α -variants: Here the so-called α -form refers to the high temperature route, by analogy to the BCoPO case⁶⁰, see Figure 67. We also used the same analogy for β and γ labels of the Fe and Mn variants. α' and β' polytypes were identified in situ and verified by DTA, but have not been structurally characterized. Their crystal structures have been refined using room temperature synchrotron data collected at Diamond (see Figure 66a,b), 111 beamline, $\lambda = 0.824899 \text{ \AA}$, see Table 29 to Table 32 for refinement data for both structure (including atomic positions and equivalent thermal displacement).

α -BFePO : For α -BFePO ($R_{\text{Bragg}} = 6.63 \%$), very weak peaks of a second phase were excluded from the refinement. α -BFePO crystallizes in the $P3_121$ space group with $a = 5.1141(1) \text{ \AA}$ and $c = 25.1108(1) \text{ \AA}$ which involves three stacked layers $\infty[\text{FePO}_4]^-$ per unit cell (see Figure 67a). It displays strongly distorted TBPs sharing their O1 corners along zigzag chains, see Figure 67b. The Fe-O4 distance of 1.784(6) \AA is particularly short due to the mainly triangular coordination in $\text{Fe}^{2+}\text{O}_{3+2}$ TBPs and balances the bonding scheme towards a Bond valence sum calculated to 1.99 for Fe^{2+} ions, see Table 27. This short value was confirmed using powder neutron diffraction (G4.1 diffractometer, LLB, CEA, Saclay, France $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$) data at 80 K ($d(\text{Fe-O4}) = 1.776 \text{ \AA}$), discussed at the end of this chapter, see Figure 79. The influence of this short bond will be discussed later in the frame of the α -BFePO phase stability. The refinement results and atomic positions are given in Table 29, Table 30. The formula is in good agreement with the scanning electron microscope energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM EDS) analysis from which Ba/Fe/P averaged ratio of 2.09/4.01/3.90 was determined (see Figure 68a). One should note the similitude between α -BFePO and α -BCoPO due to MO_5 chelated by PO_4 polyhedra.⁶⁰ This edge-sharing structural situation is known to increase the operating potential during the discharge (Li-extraction) of $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ by inductive effect, which suggests a rather "high" redox stability for α -BFePO.¹⁴⁰ We checked by TGA in air and by high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) that our Fe^{2+} compound is stable until 773 K and then transforms into a mixture of FePO_4 and

other unidentified phases. The mass uptake accompanying the $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation was observed after 673 K by TGA. This rather high stability is comparable to the oxidation along with Fe_2O_3 exsolution of $\gamma\text{-BFePO}$ above 250 °C.¹³⁶

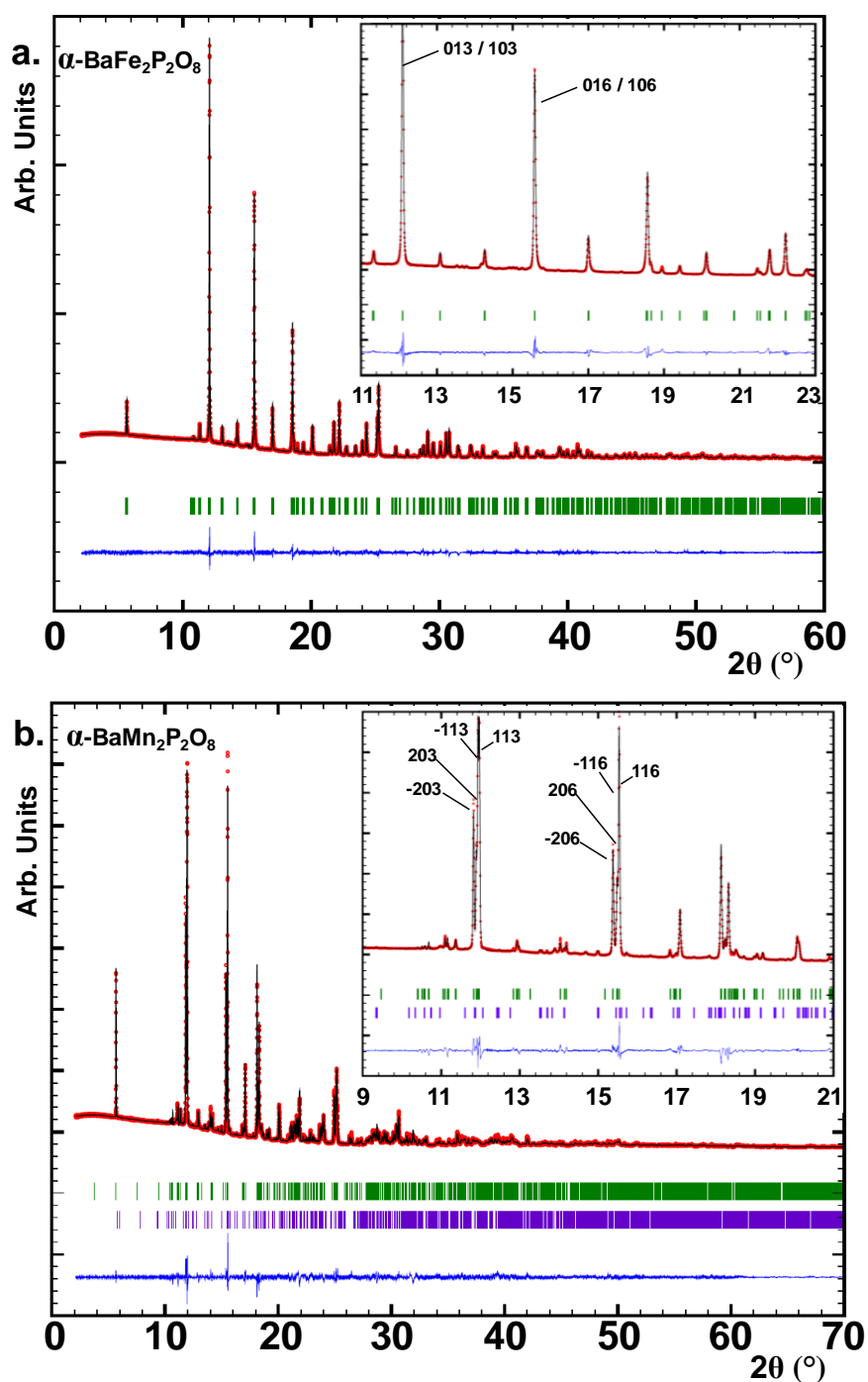


Figure 66 : a) Synchrotron XRD patterns for $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, crystallizing in the $P3121$ trigonal space group. b) SXRD for $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ clearly showing the splitting of the Bragg Position due to the reduction in symmetry to $C2$. Low purple tick marks are coming from a secondary minority phase $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$.

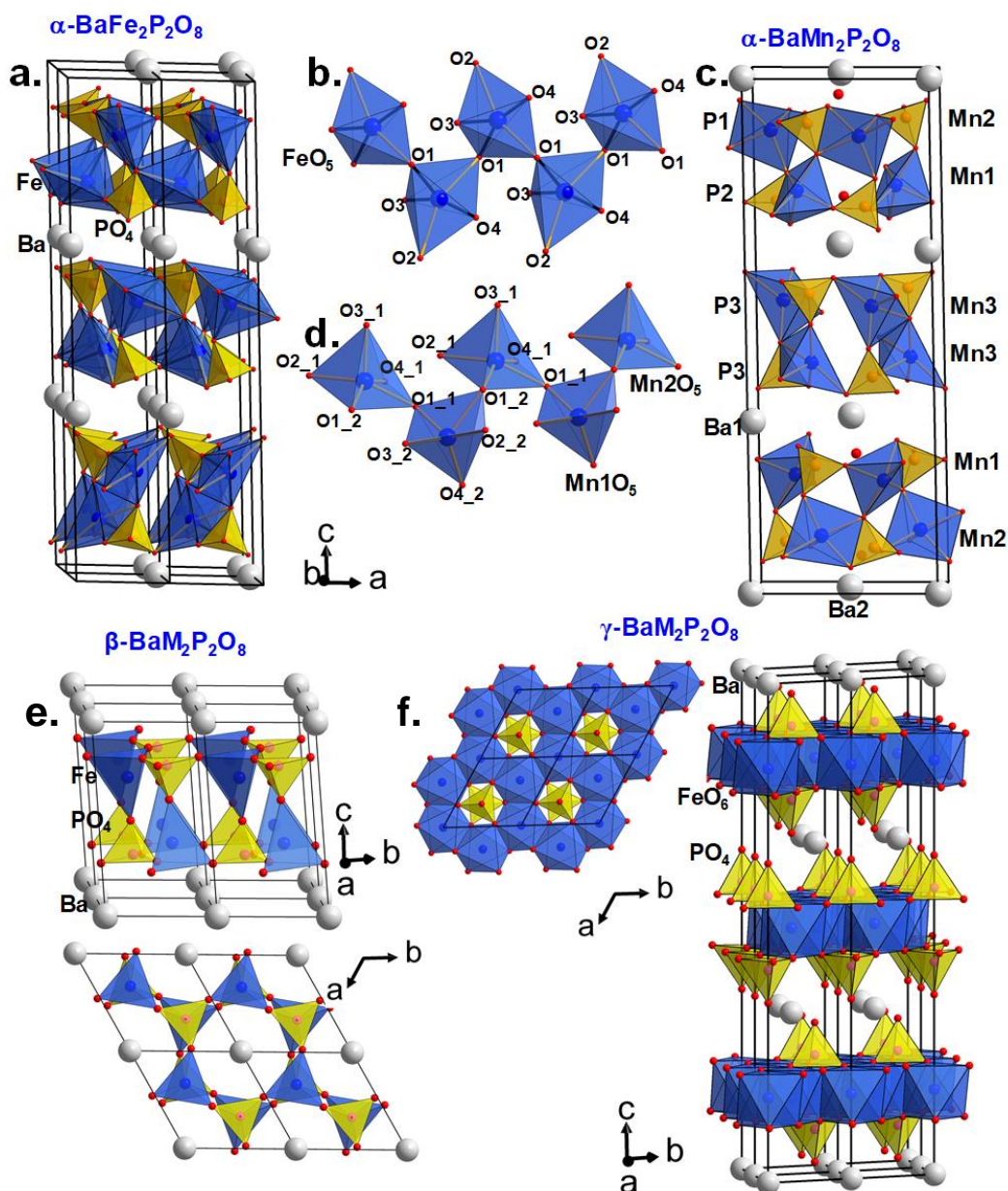


Figure 67. (a) $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ crystal structure and (b) the infinite zigzag chains of TBP sharing corners. (c) $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ crystal structure and (d) selected zigzag chains of MnO_5 square pyramids. (e)(f) show the β - and $\gamma\text{-BaM}_2\text{P}_2\text{O}_8$ variants respectively based on the cobalt case.⁶⁰

$\alpha\text{-BMnPO}$: Due to the large ionic radius of Mn^{2+} the XRD-pattern shows related but distorted structure for $\alpha\text{-BMnPO}$ with splitting of most of the diffraction peaks, they can be fully indexed and refined in the monoclinic subcell given by $a_M = \sqrt{3}a_T$, $b_M = b_T$, $c_M = c_T$, $\beta_M \sim 90^\circ$ where T and M subscripts refer to the monoclinic and parent trigonal phases respectively. The space group C2 was selected as the most symmetrical monoclinic subgroup of $P3_121$ ($R_{\text{Bragg}} = 10.9\%$, minor $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ impurity), see Figure 66b. Three independent Mn^{2+} ions result from this symmetry reduction, these are arranged in two kinds of layers containing mixed Mn1/Mn2 or Mn3 metals, see Figure 67c. Both show strongly distorted MnO_5 square pyramids connected by corners in the layers, and each chelated by phosphate groups, similarly to the $\alpha\text{-BFePO}$ case, see Figure 67d. Besides the structural distortion into two individual layers, the structure remains essentially the same between the Fe^{2+} and Mn^{2+} cases. However, all three MnO_5 coordination polyhedra tend to square pyramids due to PO_4 re-orientations. The calculated BVS are 2.06(2), 1.64(2) and 1.60(2)

for Mn1, Mn2 and Mn3 respectively due to short Mn-O distances taking into account Mn^{2+} radius, e.g. $\text{Mn1-O4}_2 = 1.96(1)$ Å, see Table 28. It pictures a rather stressed crystal structure and our attempts to restrain longer Mn-O distances considerably damaged the quality of the refinement. Pertinent interatomic distances are given Table 28, refinement data and atomic coordinates in supplementary information Table 31 and Table 32. These results are supported by powder neutron diffraction (G4.1 diffractometer, LLB, CEA, Saclay, France $\lambda = 2.42$ Å) data at 80 K, discussed at the end of this chapter, see Figure 80,81. The formula is in good agreement with the averaged SEM EDS analysis of 2.01/3.95/4.04 for Ba/Mn/P (see Figure 68b). The IR and UV spectra are given in Figure 68(c,d) showing vibrational bands typical of phosphate oxo-anions. The experimental optical bandgaps are 4.1 eV for α -BFePO and 4.6 eV for α -BMnPO in good agreement with their pale colours. However, the weak/broad absorption band around 550 nm is responsible for the pale-pink shade in α -BMnPO.

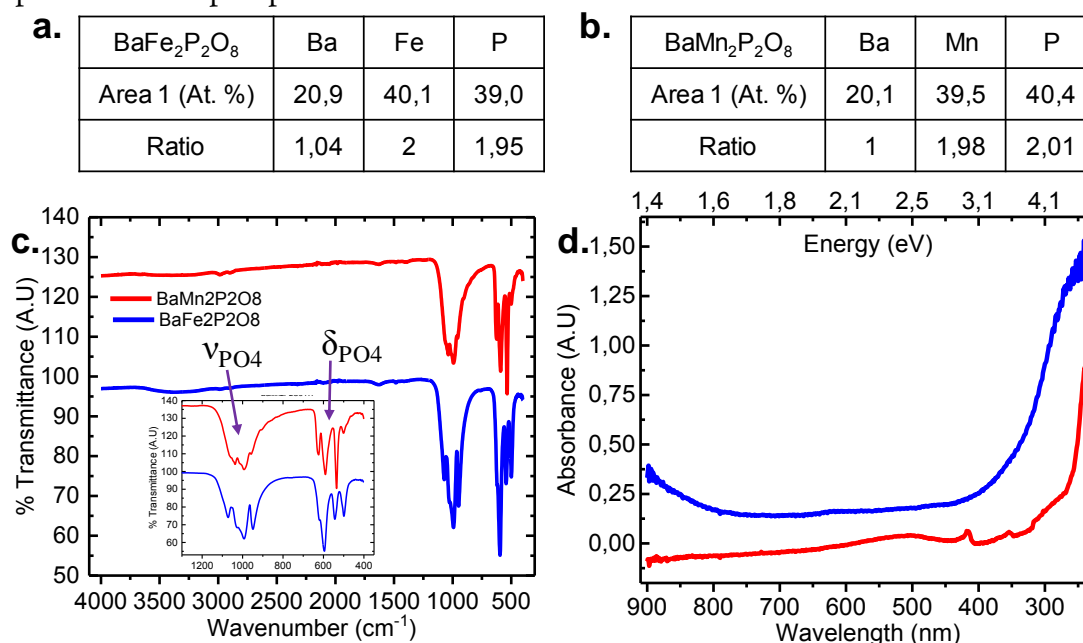


Figure 68. SEM EDS analysis and resulting averaged atomic proportions (%) performed on (a) α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ pellet and (b) α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ pellet. (c) Transmittance Infrared Spectroscopies for α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (in blue) and α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (in red). The IR spectra show only evidence of stretching and bending PO_4 vibrations bands. (d) Absorbance UV Visible spectroscopies for α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (in blue) and α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (in red). Broad transition around 550 nm responsible for the pink shade of the α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ compound.

Table 27. Bond distances and BVS for α -BFePO obtained from SXR D and refined in $P3_121$ space group.

Ba		Fe		P	
Ba1—O2	2.421(5)	Fe1—O1	2.057(4)	P1—O1	1.530(4)
Ba1—O2	2.421(5)	Fe1—O1	2.524(6)	P1—O2	1.476(6)
Ba1—O3	2.972(4)	Fe1—O1	2.911(7)	P1—O3	1.559(5)
Ba1—O3	2.972(4)	Fe1—O2	2.589(6)	P1—O4	1.578(7)
Ba1—O4	2.633(5)	Fe1—O3	2.072(4)	-	-
Ba1—O4	2.633(5)	Fe1—O4	1.767(4)	-	-
-	-	-	-	-	-
BVS Ba1	2.48(2)	BVS Fe1	1.99(2)	BVS P1	4.84(3)
BVS O1	1.80(1)	BVS O2	2.21(2)	BVS O3	1.69(2)
-	-	BVS O4	2.38(2)	-	-

2. Polymorphisme dans les $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$

Table 28. Bond distances and BVS for α -BMnPO obtained from SXRD and refined in C2 space group.

Ba		Mn		P	
Ba1—O2_2	2.994(6)	Mn1—O1_1	2.055(5)	P1—O1_1	1.544(5)
Ba1—O2_2	2.719(6)	Mn1—O1_2	2.301(8)	P1—O2_1	1.512(5)
Ba1—O3_2	2.996(7)	Mn1—O2_2	2.448(7)	P1—O3_1	1.539(6)
Ba1—O4_2	2.780(5)	Mn1—O3_2	2.032(5)	P1—O4_1	1.530(6)
Ba1—O2_3	3.057(8)	Mn1—O4_2	1.958(6)	P2—O1_2	1.546(6)
Ba1—O2_3	2.766(7)	Mn2—O1_1	2.233(7)	P2—O2_2	1.528(7)
Ba1—O3_3	2.732(7)	Mn2—O2_1	2.229(8)	P2—O3_2	1.543(5)
Ba1—O4_3	2.531(5)	Mn2—O3_1	2.217(9)	P2—O4_2	1.485(5)
Ba2—O2_1	2.692(7)	Mn2—O4_1	2.133(6)	P3—O1_3	1.523(5)
Ba2—O2_1	2.692(7)	Mn2—O1_2	2.212(6)	P3—O2_3	1.524(6)
Ba2—O3_1	2.822(6)	Mn3—O1_3	2.463(8)	P3—O3_3	1.528(5)
Ba2—O3_1	2.822(6)	Mn3—O1_3	2.184(6)	P3—O4_3	1.546(6)
Ba2—O4_1	2.518(7)	Mn3—O2_3	2.422(7)	-	-
Ba2—O4_1	2.518(7)	Mn3—O3_3	2.144(7)	-	-
-	-	Mn3—O4_3	2.050(7)	-	-
BVS Ba1	2.08(2)	BVS Ba2	2.20(2)	-	-
BVS Mn1	2.06(2)	BVS Mn2	1.64(2)	BVS Mn3	1.60(2)
BVS P1	5.04(4)	BVS P2	5.13(4)	BVS P3	5.06(4)
BVS O1_1	2.01(2)	BVS O1_2	1.78(2)	BVS O1_3	1.82(2)
BVS O2_1	1.97(2)	BVS O2_2	1.90(2)	BVS O2_3	1.86(2)
BVS O3_1	1.78(2)	BVS O3_2	1.89(2)	BVS O3_3	1.96(2)
BVS O4_1	2.19(2)	BVS O4_2	2.33(2)	BVS O4_3	2.22(2)

b. Structural modulations of the α -phases : Both refined structures have shown a certain degree of disorder based on the large thermal parameters refined for PO_4 groups. These may be related to the existence of a commensurate modulation characterized by the $q=1/2a_T^* + 1/2c_T^*$ ($2a, b, 2c$ supercell, referred to the trigonal subcell) in both α -BFePO and α -BMnPO as observed by electron diffraction, see Figure 69(b) for the α -BFePO case. In the Fe^{2+} case, the q vector is incompatible with the trigonal symmetry, which suggests for the two compounds the 4D-monoclinic $C2(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})_0$ superspace group. However very weak supercell spots have been only identified in SXRD data (not in PND), see Figure 69(a) and questions about their real origin and correlation length. Our attempts to observe and refine any kind of modulated features on all atoms using a super-space approach failed, leaving a constant electronic density along the fourth dimension, such that at this stage the refined average structure prevails. Indeed, one have to keep in mind that the “average structure” may be erroneous, due to local, medium- or long-range ordering. Especially, the DFT structural relaxation discussed below may lack the $2a, b, 2c$ supercell ordering, for a representative optimized structure.

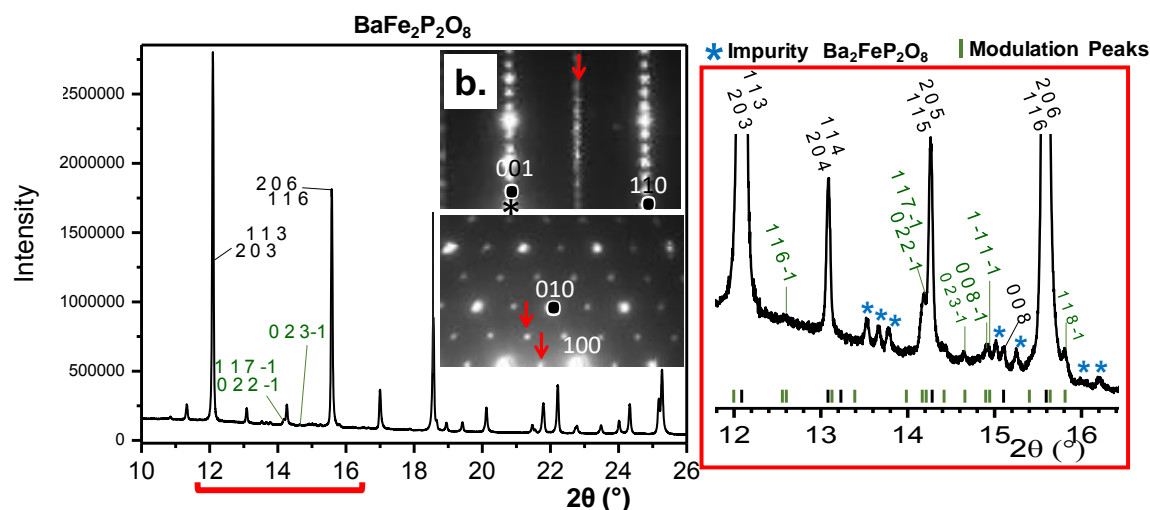


Figure 69. a) Modulation peaks indexed in green on synchrotron data for $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$; minor impurity peaks are marked with a blue star. b) EDX patterns of $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ with highlights of the modulation indexed with $q=1/2a_T^* + 1/2c_T^*$ vector.

c. Phase transitions : We have investigated the stabilities and phase transformations occurring in BMPO, keeping in mind the complex BCoPO behaviour that motivated this work, see again Figure 65, and supporting information Table 33 for more information about cell parameters.⁶⁰

$\alpha\text{-BMnPO}$ upon warming and pressure : Due to the redox stability of divalent manganese phosphates, $\alpha\text{-BMnPO}$ behaves similarly in air and nitrogen without any significant mass evolution. DTA and HTXRD for BMnPO show reversible 1st order transitions into α' (unchanged monoclinic reflections reasonably assigned to the parent $C2$ or $C2/m$ space groups) at 680 K and then into $\beta\text{-BMnPO}$ at 831 K with sharp DTA endo/exothermic effects upon heating/back cooling, see Figure 70(a,b). $\beta\text{-BMnPO}$ is characterized by an abrupt volumic expansion leading to a trigonal unit cell ($a, c/3$), see Figure 70(c) and is reconstructive as observed in the cobalt case⁶⁰. Finally, it is worth mentioning that preliminary high-pressure syntheses starting from $\beta\text{-BMnPO}$ at 2 GPa, 873 K leads to a novel polymorph, obtained in a multiphase mixture at the moment. Our preliminary Le Bail indexation gives a monoclinic unit cell with $a = 9.2830(12) \text{ \AA}$, $b = 4.9783(6) \text{ \AA}$, $c = 8.1326(10) \text{ \AA}$, $\beta = 94.106(7)(9)^\circ$; compatible with the $P2_1/a$ space group. This phase is under investigation but the analogy with $\alpha\text{-BCoPO}$ suggests TBP coordination around Mn^{2+} .

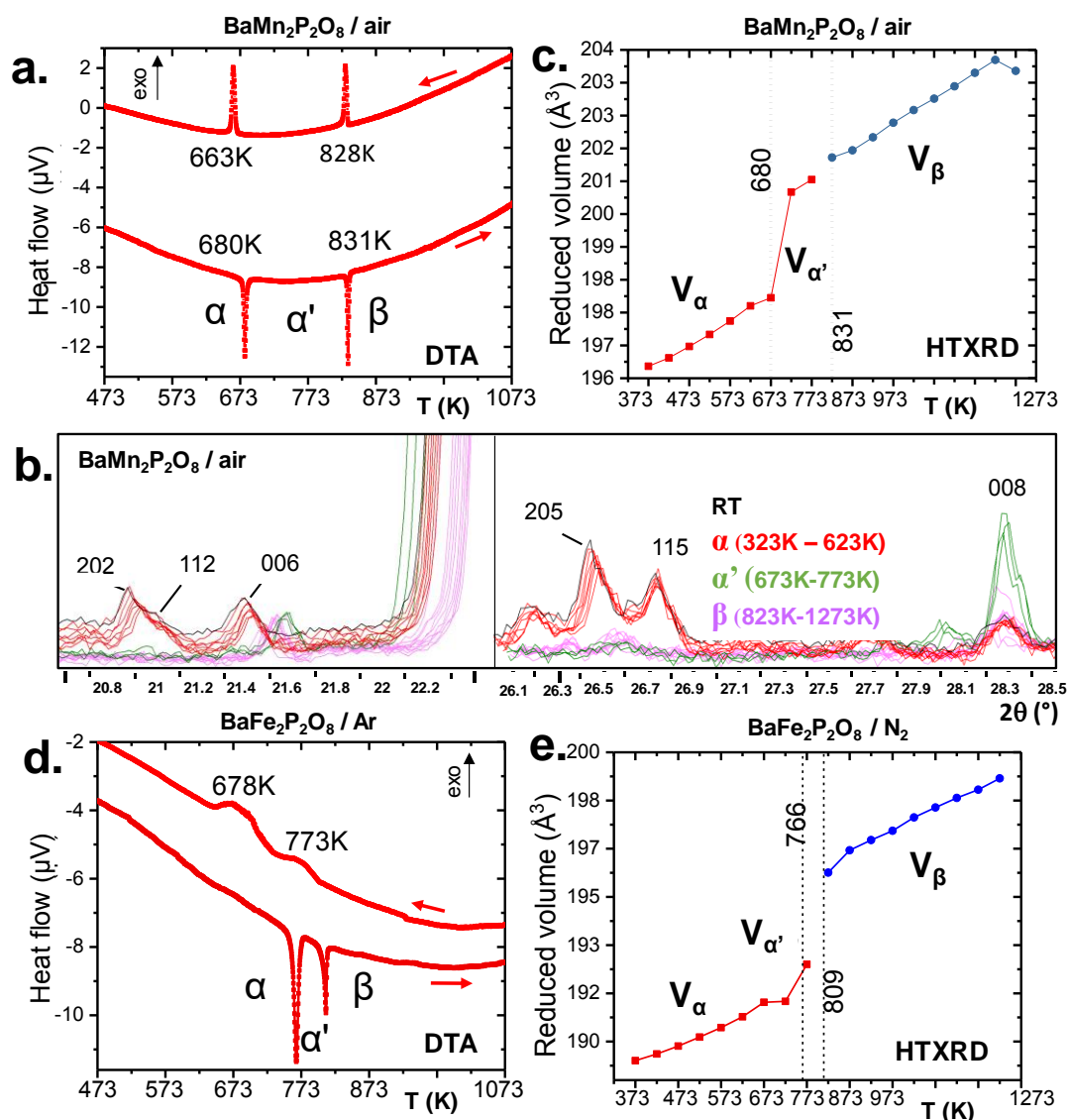


Figure 70. a) DTA under flowing air for α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$, showing the $\alpha \rightarrow \alpha'$ and $\alpha' \rightarrow \beta$ transitions. b) the two phases transitions (red to green, green to magenta) by HTXRD data for α - $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ upon heating. d) DTA under flowing Ar for α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, with evidences of the transitions $\alpha \rightarrow \alpha'$ and $\alpha' \rightarrow \beta$. e) Corresponding volume expansion upon heating under flowing N_2 from HTXRD data.

α -BFePO upon warming and over time : Preserving the Fe^{2+} oxidation state, α -BFePO reversibly transforms under flowing N_2 into an α' -polytype at 766 K with minor lattice evolution. Here the $P3_121$ symmetry is assumed to be retained from the analysis of XRD peaks. Then it transforms into a β -polymorph with one third unit cell volume at 809 K, see Figure 70d. Sharp DTA peaks on heating broaden back on the cooling ramp. The characteristic cell evolution upon the transformation was followed by HTXRD, see Figure 70e. At 1123 K we refined $a = 5.257(3) \text{ \AA}$ and $c = 8.290(5) \text{ \AA}$ ($V = 198.41(1) \text{ \AA}^3$), very similar to the β -BCoPO case, see Figure 67e for representation of the structure.⁶⁰ It is noteworthy that after a long-time stay (> 1 year) in desiccator, α -BFePO partially transforms into the rhombohedral γ -BFePO ($\alpha \rightarrow \gamma$) (see Figure 67f for the representation of the structure) which supports the metastable character of both the α and β forms, see Figure 71. In contrast, an opposite $\gamma \rightarrow \alpha$ long-time transformation occurs for BCoPO.^{89,141} We found in the RT reaction product the evidences of a second phase indexed in a unit cell similar to the one of $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, for which the Fe member is non-reported, see

Figure 71. At this stage, within the Fe^{2+} and Mn^{2+} series, we assume that the modulated features are lost in both the α' and β variants, for reasons detailed below and related to our relaxed structure.

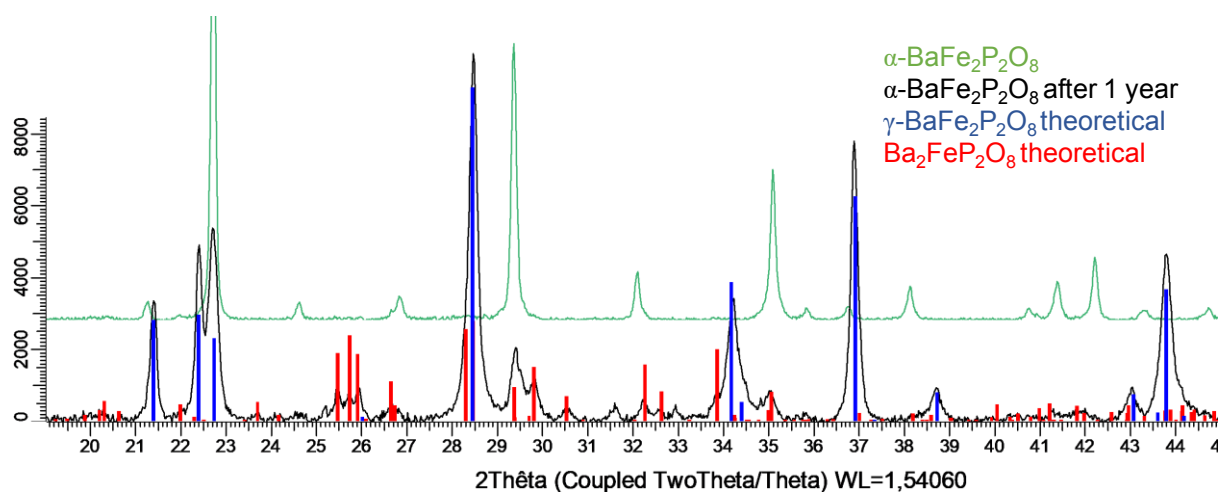


Figure 71. $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ Metastability by XRD: $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ to $\gamma\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ in one year at room temperature and pressure. “Fresh” $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ experimental diagram show in green, “1-year-old” $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ experimental diagram in black, theoretical $\gamma\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ in blue, and theoretical $\text{Ba}_2\text{FeP}_2\text{O}_8$ in red.

d. Phase stability: DFT calculation: We have performed electronic structure and total energy calculations by GGA and GGA+U for both the α and γ variants of BMPO compounds. Several results should be pointed out.

i) Constraining the experimental unit cells for $\alpha\text{-BMnPO}$ and $\alpha\text{-BFePO}$ yields models not fully compatible with our α experimental diffraction data. Indeed, after simulation of the XRD patterns corresponding to the DFT optimized structures, we found them very similar to those observed in-situ at high temperature in the α' domain, see [Figure 77](#) in the supporting information section. For instance after relaxing the $\alpha\text{-BFePO}$ using GGA+U ($U = 6\text{eV}$), with the Hubbard term U used at the relaxation level since it has been reported to allow more accurate geometry optimizations in several magnetic systems, the calculated XRD pattern clearly shows misestimated reflections (015, 112, 118, 11 10 ...), compared to our experimental data (α -form), see [Figure 72\(a,b\)](#). The intensities of these specific reflexions are significantly lowered at the $\alpha \rightarrow \alpha'$ transition, such that surprisingly an α' related model is obtained after convergence. Generally speaking, more regular MO_5 polyhedra are obtained after relaxation but associated to strong BVS deviations compared to expected values for M^{2+} , P^{5+} , O^{2-} charges, see [Table 34](#) in the supporting information section. One should deduce the primary importance of the 2a,b,2c ordering in the real α -model. Finally, the total energy was calculated using the α refined average model at room temperature. Considering $\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$ for a transition, the $P\Delta V$ term may be neglected considering solids and $T\Delta S = 0$ since our DFT calculations are at zero kelvin. Then, $\Delta G = \Delta E$ and we use the DFT total energies to evaluate the relative stability within each title system.

ii) Comparing the total energies of experimental α and γ models and neglecting minor ΔV and entropic effects leads for $\text{BFePO} / U = 6\text{eV}$: $\Delta G_{\gamma-\alpha} = -0.85\text{eV/FU}$ and for $\text{BCoPO} / U = 4\text{eV}$: $\Delta G_{\alpha-\gamma} = -1.07\text{eV/FU}$ validating the observed transformations at ambient conditions. We note the very strong energy differences involved compared to phosphate systems, e.g VOPO_4 .¹⁴²

iii) For the hypothetical $\gamma\text{-BMnPO}$, the full-structure relaxation at $U = 4\text{eV}$ gives an unrealistic model, with BVS (Mn) $\sim 3+$, and BVS (P) $\sim 4.5+$, see [Table 34](#). The most stable α -form is verified by: $\Delta U_{\alpha-\gamma} = -1.01\text{eV/FU}$.

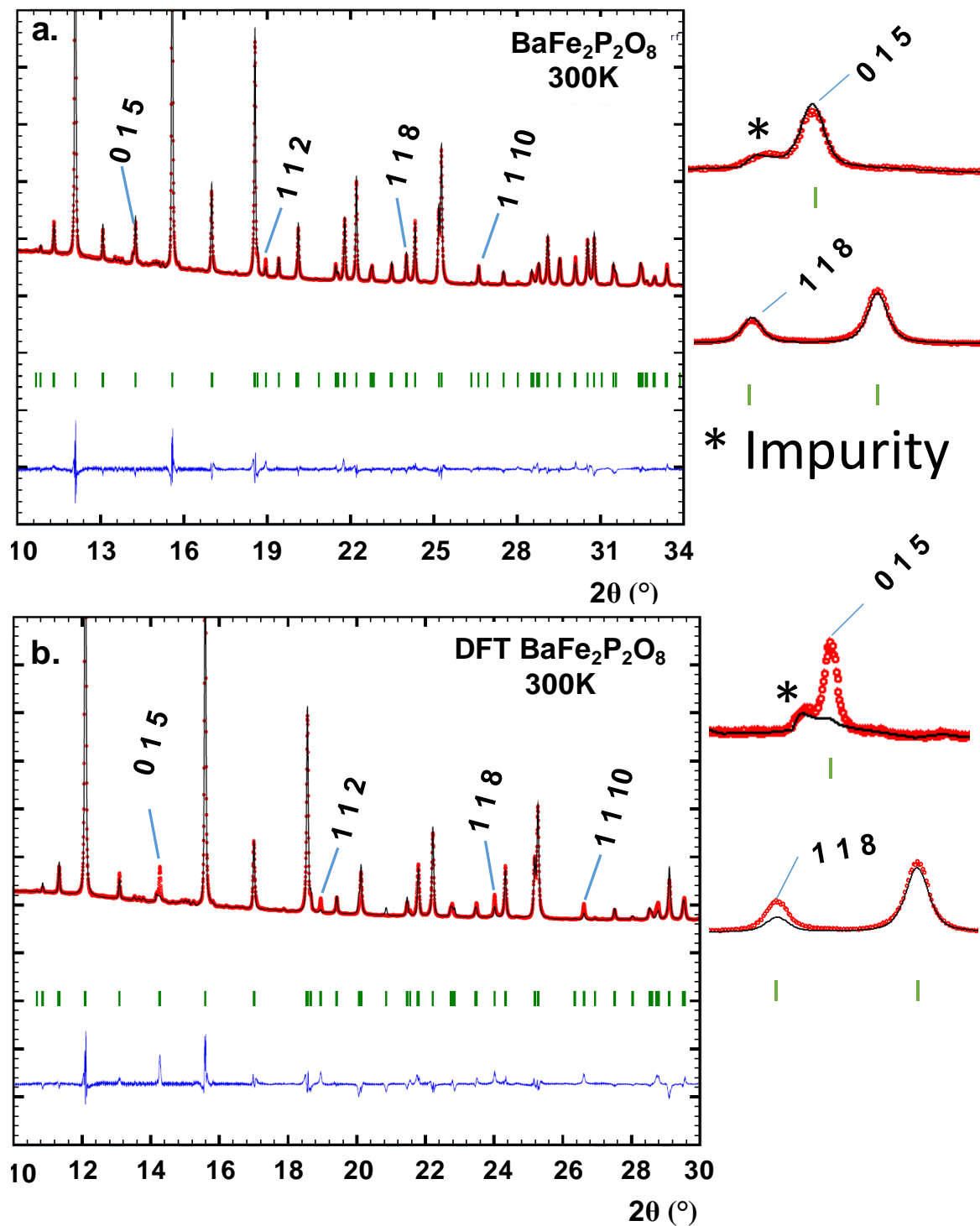


Figure 72. Synchrotron data refinement with (a) $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ model refined (b) enlargement for $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (c) $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ model refined and (d) relaxed DFT calculations model for $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ on experimental synchrotron data. In the latter, the missing intensities (in particular 015 and 118) are highlighted on the right. The green mark corresponds to the alpha phase, the purple to the $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ impurities refined in the case of $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ but excluded in the case of $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (we were not able to refine it properly).

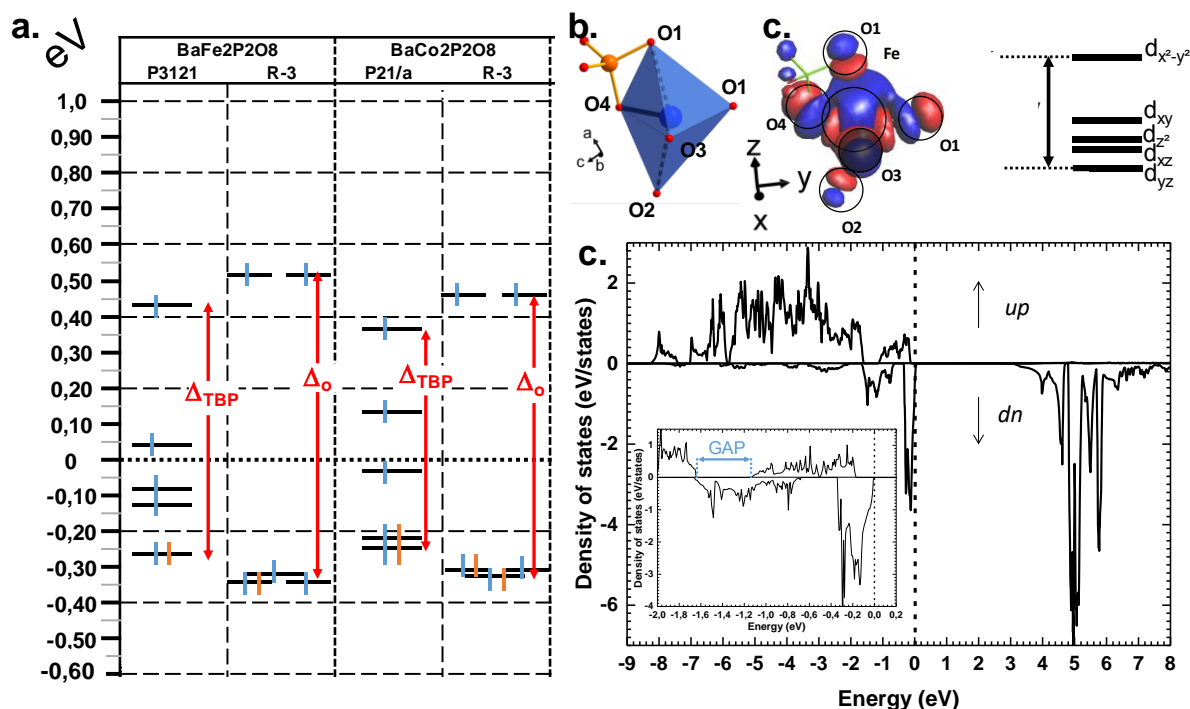


Figure 73. DOS a) Molecular orbital diagrams from EHTB calculations for the α - and γ -forms with indication of the Δ_{O} or Δ_{TBP} energies. b) Detail of a $\text{FeO}_3\text{O}_4\text{P}$ dimer used for the crystal field estimation of α -BFePO/P3121. c) Corresponding Molecular orbitals (MO) and MO diagram with indication of the dominant d orbital contribution. d) DFT-calculated DOS projected on the 3d orbitals of Fe in α -BFePO. The inset shows a zoom around the Fermi level (dashed vertical line).

Deeper investigations have been performed combining extended Hückel tight binding calculations (EHTB) on the Fe^{2+} and Co^{2+} α and γ -polytypes. EHTB give a rough image of the crystal field and have been used in γ -BFePO compounds to explain the origin of the re-entrant transition.⁶ For the α -types, we have used an isolated MPO_7 unit to take into account the M-P vicinity, see Figure 73b. The d splitting deduced from molecular orbitals are shown in Figure 73a. In α -BFePO, the role of the Fe-O4 bond is rather atypical due to the particularly short distance Fe-O4 = 1.776 Å. It leads to a σ^* bond calculated ~ 0.5 eV above the d^6 barycentre. This simple vision is comforted by the total 3d-DOS projection using ($U = 6$ eV) with a majority spin (\uparrow) contribution disrupted below E_{F} , a particular behaviour, see Figure 73c. These projected DOS on 3d-Fe show also that the majority spin (\uparrow) are fully occupied while the minority spin (\downarrow) are partially empty in accordance with a high spin state and the expected oxidation state Fe^{2+} . The highest d-based atomic orbital (EHTB) and the highest populated \uparrow d-states clearly correspond to a predominant d_{xy} contribution in reference with the crystal axes. The three in-plane oxygen ligands along the x and y axes were assigned to this $d_{x^2-y^2}$ setting, see Figure 73b. This configuration is plausibly strongly destabilizing compared to the standard octahedral crystal field calculated for FeO_6 in γ -BFePO. A rough calculation of the crystal field stabilization energy (CFSE) for d^6 HS- Fe^{2+} shows similar results most in favour of the best stabilized octahedra against TBP ($0.4\Delta_{\text{O}}$ vs $0.38\Delta_{\text{TBP}}$). Same calculation for d^7 HS- Co^{2+} phases gave the same tendency ($0.79\Delta_{\text{O}}$ vs $0.76\Delta_{\text{TBP}}$) and do not match the higher stability of α -BCoPO, which also takes into account the on-site electrostatic repulsion above all with a majority 3D arrangement. At least, these calculations validate comparable d-manifold splitting, and the possibility of the observed phases.

More insights into the bonding situation are given by the COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) analysis carried out using the LOBSTER^{143–145} software and the results are

2. Polymorphisme dans les $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$

shown for the shortest Fe-O4 bond and for a longer “standard” Fe-O1 bond for comparison. The majority spin (\uparrow) COHP is bonding in the lower VB part while it is antibonding close to the Fermi level, with a much larger antibonding contribution at E_F for Fe-O4. It highlights the instability suggested above compared to “standard” Fe-O bonds. The minority spins (\downarrow) COHP however is mostly bonding in the all VB range for both Fe-O bonds stabilizing for the edifice. We note that very close to E_F this contribution is nonbonding. This is also obvious from the Fe-O integral COHPs (ICOHP) (see Figure 74a,b,c) which are all of net bonding character with significantly higher values for the minority spin population. However, this is much more pronounced in the case of the short Fe-O bond with ICOHP (\uparrow) = -1.044 eV and the stronger bonding character of ICOHP (\downarrow) = -1.627 eV then giving a strong covalent bond with electronic instability to the Fermi level.

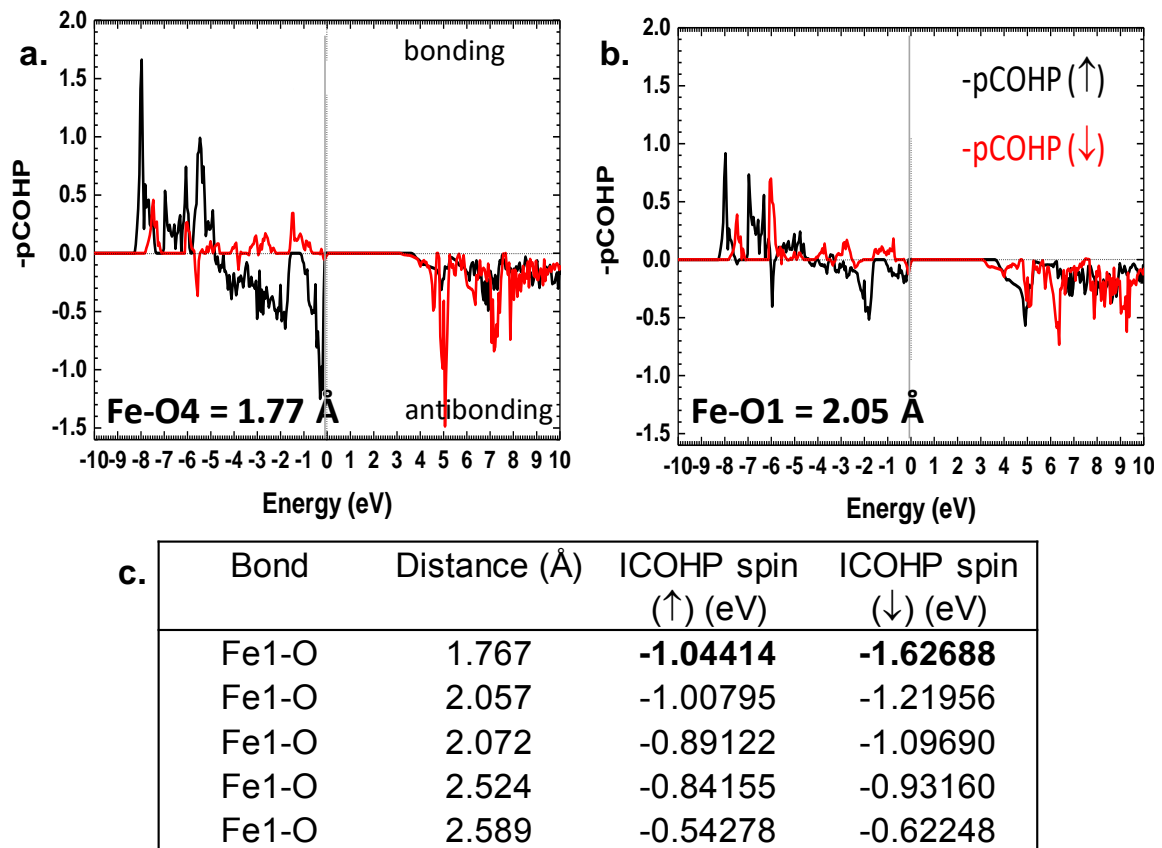


Figure 74. Fe-O Projected COHP (pCOHP) for a) the short Fe-O4 and b) for next longer Fe-O1 distances (in \AA). The bonding(antibonding) interactions are set positive (negative) by convention. (c) Fe-O bond distances and associated Integral COHP for spins (\uparrow) and (\downarrow), negative values of ICOHP are indicating net bonding character.

e. Magnetic characterisations

α -BFePO : The magnetic susceptibility of α -BFePO was measured at $H = 0.1$ T after a preliminary alignment at room temperature of magnetite domains present as a minor impurity, see Figure 76a, not detected by XRD. This latter is responsible for the weak ferromagnetic hint at room temperature (see Figure 76b) and the anomaly at the Verwey transition ($T = 125$ K), see Figure 76a. The Curie Weiss law between 400 and 125 K was fitted taking into account the impurity contribution and leading to $\theta_{\text{CW}} = -7.9$ K and $\mu_{\text{eff}} = 6.16 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{2+}$ (very similar to what has been reported for γ -BFePO, ⁴⁵ $6.16 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{2+}$) well above the calculated spin-only moment ($S = 2$) of $4.89 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{2+}$ due to orbital contribution. Below $T_{\text{N}} \approx 15$ K the compound orders antiferromagnetically with the appearing of a significant ferromagnetic contribution assigned to a canted spin, similarly to α -BCoPO ($T_{\text{N}} = 17$ K). We found the remanent moment at 2 K to be $M_{2\text{K}} = 0.03 \mu_{\text{B}}/\text{FU}$. The Fe connectivity create zigzag chains separated by PO_4 groups and Ba^{2+} in and between the layers respectively. Both the *in-layer* super-exchange path (Fe-O-Fe angle = 120.2° , Fe-O1 = 2.55 \AA) and the very long between-layers distances Fe-Fe $> 6.25 \text{ \AA}$ contribute to the low magnetic ordering temperature, although dealing with large local magnetic moments. For instance, it is drastically lower when compared to the honeycomb γ -BFePO which orders ferromagnetically at $T_{\text{c}} = 65$ K due to its Ising ferromagnetism independent of the interlayer coupling.⁴⁴ These results are also supported by specific heat measurement, see below Figure 75a,b.

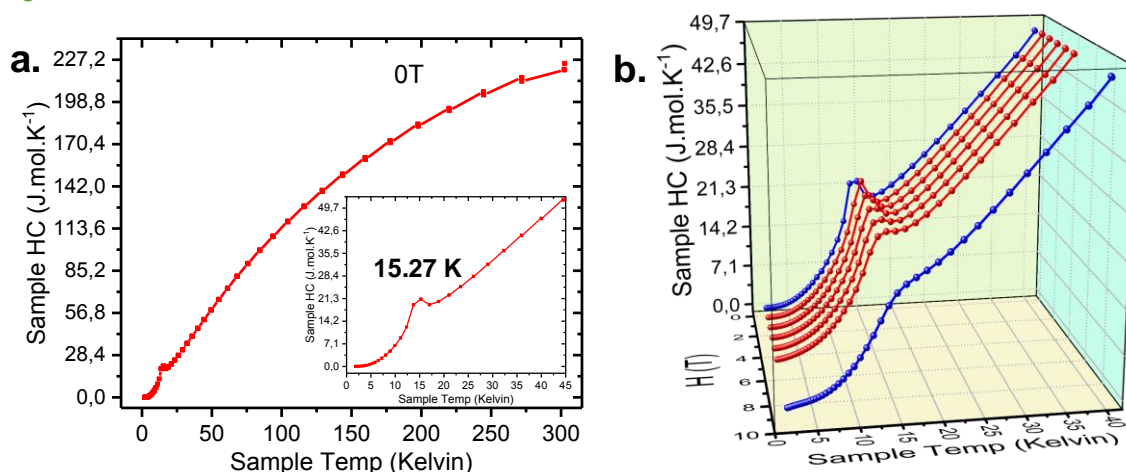


Figure 75. (a) α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ specific heat measurement between 300 K and 2 K at 0 T, (b) α - $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ specific heat measurement between 40 K and 2K under different field from 0 to 9 T.

α -BMnPO : α -BMnPO orders antiferromagnetically at $T_{\text{N}} \approx 8$ K and it follows a Curie-Weiss law above $T = 75$ K resulting in $\theta_{\text{CW}} = -43.52$ K and $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}^{2+}$ (see Figure 76c), which matches with the expected value for $S = 5/2$ and shows a moderate frustration of $T_{\text{N}}/\theta_{\text{CW}} \approx 5$. This transition is also observed in heat capacity measurements at around 9 K as shown in Figure 76d.

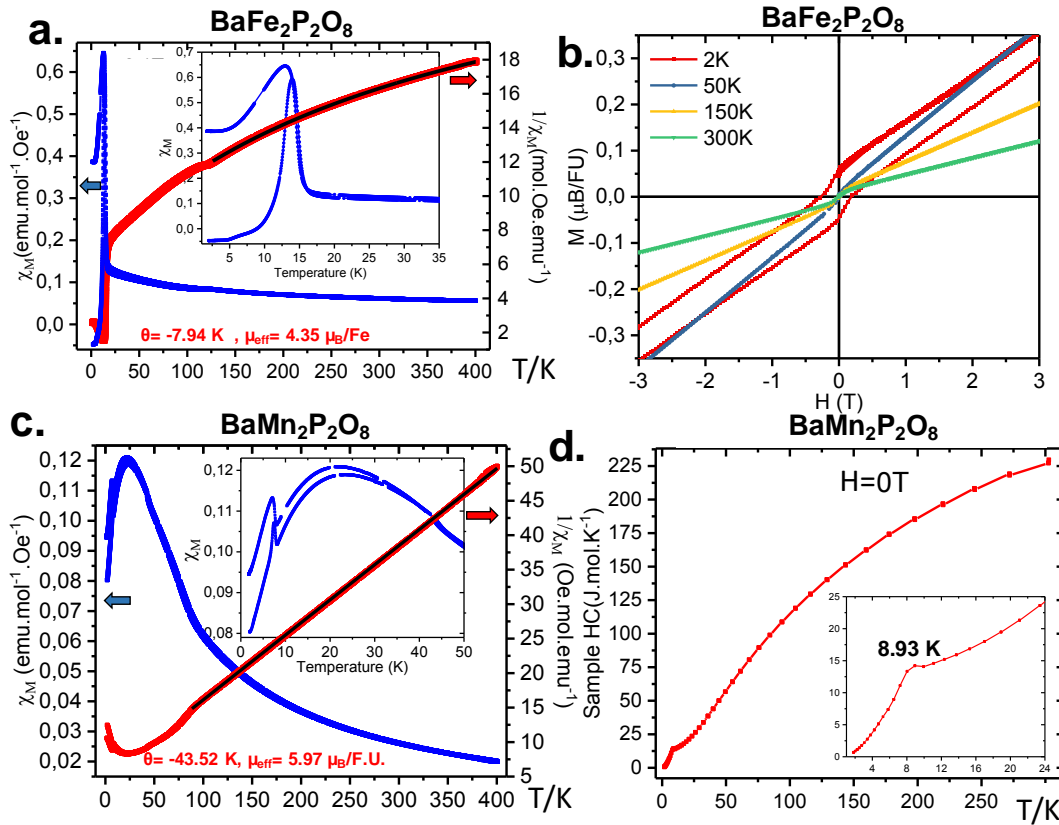


Figure 76. a) $\chi(T)$ and $\chi^{-1}(T)$ plots for α -BFePO measured at $H = 0.1$ T in ZFC and FC modes. Inset shows the weak FM observed below T_N . Curie-Weiss fit above 130 K. b) $M(H)$ for α -BFePO at different temperatures opening an hysteresis at 2 K. c) $\chi(T)$ and $\chi^{-1}(T)$ plots for α -BMnPO measured at $H = 0.1$ T in ZFC and FC modes. Inset shows the weak FM occurs below T_N . Curie-Weiss fit above 80 K. d) $C_p(T)$ for α -BMnPO at $H = 0$ T.

CONCLUSION

In conclusion The $\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ system phase diagram was investigated in this work, as well as the magnetic properties of the novel α form dealing with $M = \text{Mn}^{2+}$ and Fe^{2+} . They show particularly complex phase diagrams with α , β , γ variants all based on layered architectures, and weak ferromagnetism. This specificity arises from the strong tendency of large Ba^{2+} to favour 2D-structures while associated with oxo-anions. The $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ transitions are structural order disorder ones (loss of modulation features, thermally driven relaxation of the polyhedra), suggesting a diversity of related structural polymorphs already well characterized in the $M = \text{Co}^{2+}$ case. They consist of MO_5 polyhedra, that vary from TBP to square-pyramids depending on M cation. The TBP Fe^{2+}O_5 in α -BFePO is not common, especially dealing with a particularly short Fe-O bond of 1.77 Å. Similarly, we found rather short Mn-O distances in α -BMnPO which suggest stressed α -types likely for high temperature transitions, comforting the experimental lattice expansion across the $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ transitions. The internal constraints evidenced from interatomic distances and bond valence sums are probably relaxed locally by commensurate modulations, evidenced as $k = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ by electron microscopy, but possibly associated to short/medium correlation lengths. This feature is important since, in absence of a “supercell-box”, our structural optimizations did not converge to the stable α models but rather to the α' ones. For Co^{2+} and Fe^{2+} , a strong competition exists between these variants and the so-called γ one characterized by isolated Honeycomb octahedral layers. Dealing with quasi-2D magnetic compounds, they are of

strategical importance in the field of low-D magnets, but prepared in different conditions compared to the α -variants, i.e. solvothermal conditions for γ -BFePO and melting/quenching for γ -BCoPO. In fact, the relative stabilities of the α/γ tandem in ambient conditions is reversed between the Co^{2+} and Fe^{2+} cases such that after a long-time stay (> 1 year) in desiccator, α -BFePO partially transforms into the rhombohedral γ -BFePO ($\alpha \rightarrow \gamma$) while, an opposite $\gamma \rightarrow \alpha$ long-time transformation occurs for BCoPO. These transformations verified the energies calculated for each compound. In the case of γ -BFePO we propose that, the short Fe-O distance mentioned above destabilizes the α type for the γ one. Finally, one could consider these room temperature transformations as opportunities to prepare mixed γ -BaFe/MPO phases using a solid-state route with a strict control of the Fe/M ratio. We recall that so far, these phases are prepared in hydrothermal conditions with a poor stoichiometric control.

SUPPORTING INFORMATION

Table 29. Powder and refinement data for α -BaFe₂P₂O₈ structure.

Powder Data (T=293K)	
Formula	α -BaFe ₂ P ₂ O ₈
Molar weight (g/mol)	438.968
Symmetry	Trigonal
Space group	P 3 ₁ 2 1 (152)
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 5.114124(14)$ $c = 25.11130(8)$
Volume (Å ³)	568.777(3)
Z	3
Data collection	
Equipment	Synchrotron (I11- DIAMOND)
λ (K α ; Å)	0.824899
Sample Holder	0.5mm Glass Capillary
density calc. (g/cm ³)	3.8448
Sample	Powder
Color	grey
θ (min-max) (°)	2.10800 – 92.11200
μ (mm ⁻¹ for λ (K α = 0.824899Å))	13.884
R _{Bragg} (%)	6.629

Table 30. Atomic Positions & equivalent anisotropic thermal displacement for α -BaFe₂P₂O₈ structure.

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba1	3a	0.0408(2)	0.000000	0.33333	0.00291(8)
Fe1	6c	0.6849(6)	0.2596(5)	0.2182(1)	0.0274(6)
P1	6c	0.6547(7)	0.3408(6)	0.0884(1)	0.0519(9)
O1	6c	0.7176(11)	0.4602(10)	0.1456(1)	0.0550(14)
O2	6c	0.8988(9)	0.5303(10)	0.0509(2)	0.0550(14)
O3	6c	0.5843(11)	0.0073(7)	0.0857(2)	0.0550(14)
O4	6c	0.3471(8)	0.3197(11)	0.0718(2)	0.0550(14)

Table 31. Powder and refinement data for α -BaMn₂P₂O₈ structure.

Powder Data (T=293K)	
Formula	α -BaMn ₂ P ₂ O ₈
Molar weight (g/mol)	437,15
Symmetry	Monoclinic
Space group	C 1 2 1 (5)
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 9.09710(4)$ $b = 5.18068(2)$ $c = 24.98384(12)$ $\beta = 90.4107(2)$
Volume (Å ³)	1177.437(9)
Z	6
Data collection	
Equipment	Synchrotron (I11-DIAMOND)
λ (K α ; Å)	0.824899
Sample Holder	0.5mm Glass Capillary
density calc. (g/cm ³)	3.6991
Sample	Powder
Color	Pink white
θ (min-max) (°)	2.10800 – 92.11200
μ (mm ⁻¹ for λ (K α = 0.824899Å))	12.695
R _{Bragg} (%)	10.9

Table 32. Atomic Positions & equivalent anisotropic thermal displacement for α -BaMn₂P₂O₈ structure.

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba1_1	4c	0.0227(2)	0.0502(8)	0.3337(1)	0.0218(5)
Ba1_2	2a	0.0000	0.0520(10)	0.0000	0.0407(10)
Mn1_1	4c	-0.2804(4)	0.0571(11)	0.2187(1)	0.0063(4)
Mn1_2	4c	-0.1187(4)	-0.4549(14)	0.1120(2)	0.0063(4)
Mn1_3	4c	0.1616(5)	-0.3240(9)	0.5545(2)	0.0063(4)
P1_1	4c	0.1586(4)	0.5793(8)	0.0883(2)	0.041(3)
O1_1	4c	0.1079(7)	0.5545(13)	0.1469(1)	0.054(3)
O2_1	4c	0.1843(7)	0.8602(6)	0.0748(3)	0.054(3)
O3_1	4c	0.3013(5)	0.4229(11)	0.0820(3)	0.054(3)
O4_1	4c	0.0399(5)	0.4629(12)	0.0519(2)	0.054(3)
P1_2	4c	-0.1444(4)	-0.4690(8)	0.2484(2)	0.015(2)
O1_2	4c	-0.2070(6)	-0.5375(12)	0.1925(2)	0.004(2)
O2_2	4c	-0.2251(6)	-0.6320(11)	0.2898(2)	0.004(2)
O3_2	4c	0.0210(3)	-0.5347(12)	0.2502(2)	0.004(2)
O4_2	4c	-0.1619(6)	-0.1895(6)	0.2598(2)	0.004(2)
P1_3	4c	0.3348(4)	0.0933(7)	0.5807(1)	0.003(2)
O1_3	4c	0.3464(7)	-0.0107(12)	0.5239(1)	0.046(3)
O2_3	4c	0.4707(5)	0.0186(13)	0.6132(2)	0.046(3)
O3_3	4c	0.3144(7)	0.3860(6)	0.5805(3)	0.046(3)
O4_3	4c	0.1976(5)	-0.0266(12)	0.6071(2)	0.046(3)

2. Polymorphisme dans les $BaM_2X_2O_8$

Table 33. Sum up table for phase transition in $BaM_2P_2O_8$ systems ($M = Co, Fe, Mn$) with corresponding details about crystallographic structure data.

	S.G.	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)	ρ (g/cm ³)	
BaCo₂P₂O₈	α	P21/a	2	9,2110(3)	5,0040(2)	8,0851(3)	92,7370(10)	372,23	3,97
	β	P-3	1	5,22264(4)	5,22264(4)	9,26062(10)	90	195,13	3,79
	γ	R-3	3	4,8554(6)	4,8554(6)	23,2156(17)	90	473,98	4,68
	ϵ	P21/c	-	-	-	-	-	-	-
BaFe₂P₂O₈	α	P3121	3	5,1140(1)	5,1140(1)	25,1108(1)	90	568,75	3,84
	α'	-	-	-	-	-	-	-	-
	β	P-3	1	5,2580(2)	5,2580(2)	8,3156(5)	90	199,10	3,66
	γ	R-3	3	4,8730(2)	4,8730(2)	23,368(2)	90	480,56	4,55
	γ'	P-1	1	4,8656(8)	4,8584(8)	8,2481(11)	106,850(7) 107,012(7) 60,333(7)	159,52	4,57
BaMn₂P₂O₈	α	P21/a	2	9,2830(12)	4,9783(6)	8,1326(10)	94,106(7)	374,87	3,87
	α'	C2	6	9,09740(1)	5,1808(1)	24,9849(1)	90,4112(2)	1177,55	3,70
	β	P-3	1	5,2861(3)	5,2861(3)	8,4148(5)	90	203,63(2)	3,56
	γ	-	-	-	-	-	-	-	-

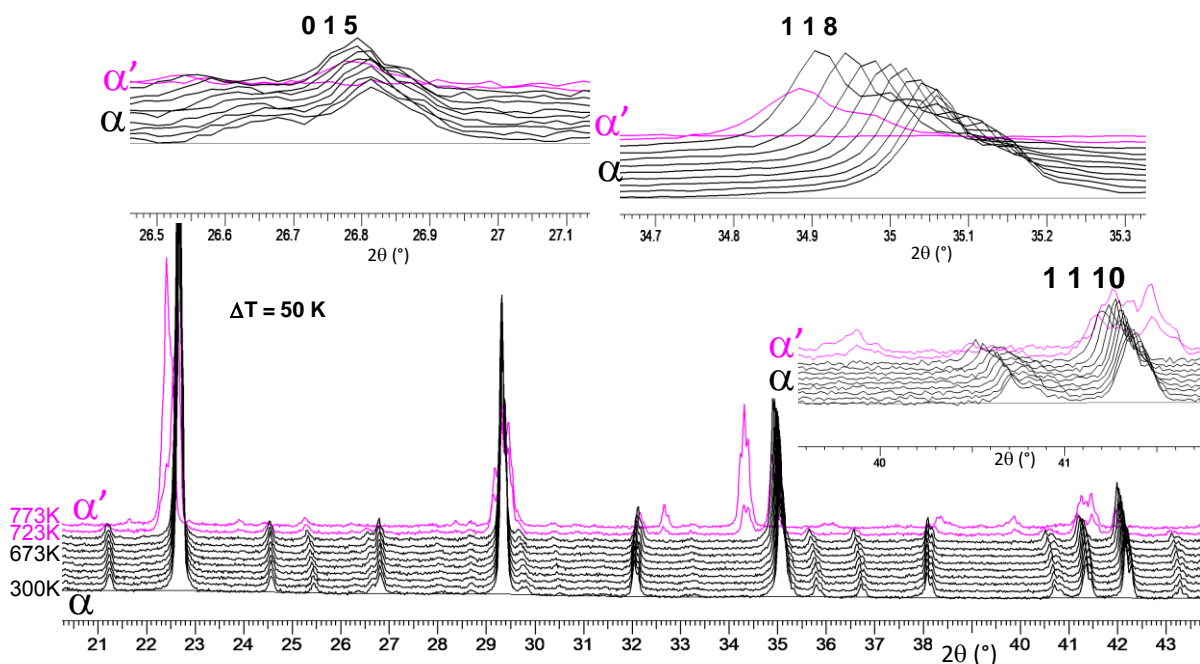


Figure 77. α - $BaFe_2P_2O_8$ HTXRD between 300 K and 774 K. From 300 to 673 K we're in the α form (black lines), from 400 °C to 501 °C (magenta lines) we are in the α' form. In the latter, we see loss in intensity on characteristic peaks in agreement with the relaxed structure model from DFT.

Chapitre III. Etude des systèmes BaM₂X₂O₈

Table 34. To the left, comparison of Fe-O and P-O distances between refined α -BaFe₂P₂O₈ model from the synchrotron data, and relaxed α -BaFe₂P₂O₈ model from DFT calculations. To the right, comparison of Fe-O and P-O distances between refined α -BaMn₂P₂O₈ model from the synchrotron data, and relaxed α -BaMn₂P₂O₈ model from DFT calculations. Bond valence calculations are emphasized in blue.

α -BaFe ₂ P ₂ O ₈	Refined	DFT	α -BaMn ₂ P ₂ O ₈	Refined Mn	DFT	α -BaMn ₂ P ₂ O ₈	Refined P	DFT P
Fe-O1 (Å)	2,057(4)	1,947	Mn1—O1_1 (Å)	2.055(5)	1,943	P1—O1_1 (Å)	1.544(5)	1,610
Fe-O1 (Å)	2,524(6)	1,984	Mn1—O1_2 (Å)	2.301(8)	1,976	P1—O2_1 (Å)	1.512(5)	1,553(3)
Fe-O3 (Å)	2,072(4)	2,022	Mn1—O2_2 (Å)	2.448(7)	2,125	P1—O3_1 (Å)	1.539(6)	1,540
Fe-O2 (Å)	2,589(6)	2,028	Mn1—O3_2 (Å)	2.032(5)	2,053	P1—O4_1 (Å)	1.530(6)	1,565
Fe-O4 (Å)	1,767(4)	2,032	Mn1—O4_2 (Å)	1.958(6)	2,054	BV	5,04(4)	4,43
Fe-P (Å)	2,641(5)	2,601	BV	2,06(2)	2,66	P2—O1_2 (Å)	1.546(6)	1,612
Fe-P (Å)	3,041(4)	3,171	Mn2—O1_1 (Å)	2.233(7)	1,997	P2—O2_2 (Å)	1.528(7)	1,567
Fe-P (Å)	3,298(4)	3,185	Mn2—O2_1 (Å)	2.229(8)	2,067	P2—O3_2 (Å)	1.543(5)	1,554
BV	1,99(2)	2,43	Mn2—O3_1 (Å)	2.217(9)	2,072	P2—O4_2 (Å)	1.485(5)	1,563
P1-O3 (Å)	1,559(5)	1,539	Mn2—O4_1 (Å)	2.133(6)	2,098	BV	5,13(4)	4,43
P1-O2 (Å)	1,476(6)	1,553	Mn2—O1_2 (Å)	2.212(6)	1,937	P3—O1_3 (Å)	1.523(5)	1,613
P1-O4 (Å)	1,578(7)	1,568	BV	1,64(2)	2,62	P3—O2_3 (Å)	1.524(6)	1,551
P1-O1 (Å)	1,530(4)	1,596	Mn3—O1_3 (Å)	2.463(8)	1,968	P3—O3_3 (Å)	1.528(5)	1,536
BV	4,84(3)	4,46	Mn3—O1_3 (Å)	2.184(6)	1,943	P3—O4_3 (Å)	1.546(6)	1,572
			Mn3—O2_3 (Å)	2.422(7)	2,087	BV	5,06(4)	4,42
			Mn3—O3_3 (Å)	2.144(7)	2,060			
			Mn3—O4_3 (Å)	2.050(7)	2,124			
			BV	1,60(2)	2,62			

3. Structures magnétique et Mesures diélectriques

a. Structures magnétiques par diffraction de Neutrons : Comme évoqué dans l'introduction de cette partie, nous avons réalisé des travaux complémentaires depuis la publication de nos résultats. Ainsi, nous avons pu étudier les structures magnétiques de $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ à partir de datas collectées sur la ligne G4.1 au LLB avec la collaboration de Françoise Damay. Les différences entre les diagrammes 1.5-20 K pour $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($T_N \sim 15$ K) et 1.5-12 K $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($T_N \sim 8$ K) présentées **Figure 78(a et b respectivement)** permettent de mettre en évidence les intensités magnétiques.

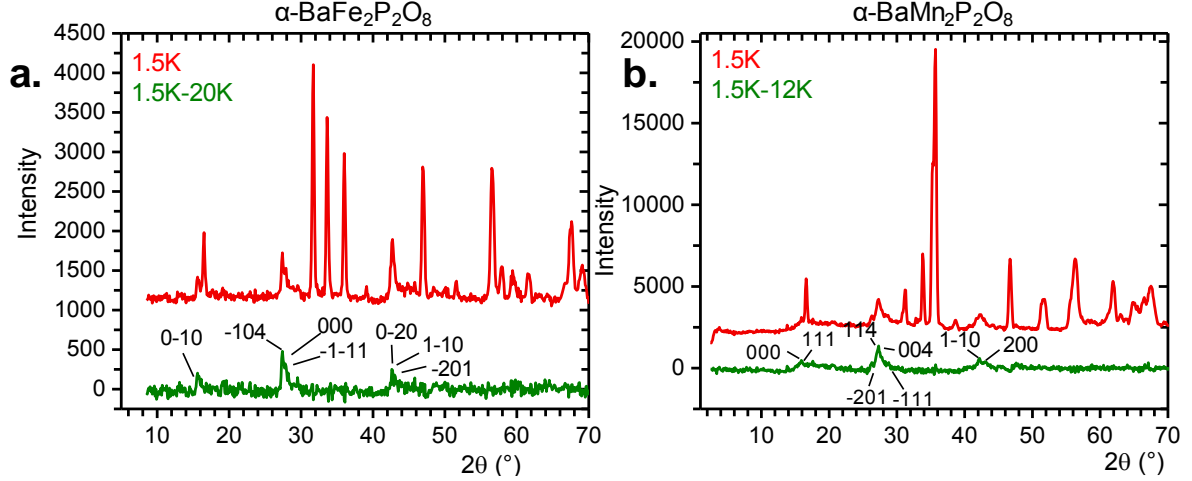


Figure 78. Diagrammes différences pour 1.5-20 K pour $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($T_N \sim 15$ K) et 1.5-12 K $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ($T_N \sim 8$ K). Le tracé rouge représente la mesure expérimentale, le tracé vert la courbe de différence.

$\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$: Au travers de l'application ksearch implémentée dans Fullprof, ces pics magnétiques ont pu être attribués à un vecteur de propagation magnétique $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. Il y a un site Fer indépendant et six cations magnétiques dans la structure de $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ dans la maille primitive $P3_121$, décomposés en positions suivantes : $(x,y,z)_{1a}$, $(y,x,-z)_{1b}$ / $(-y,x-y,z+1/3)_{2a}$, $(x-y,-y,-z+1/3)_{2b}$ et $(-x+y,-x,z+2/3)_{3a}$ / $(-x,-x+y,-z-2/3)_{3b}$. Une analyse de symétrie a été réalisée en utilisant BasIreps selon le vecteur de propagation $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. La représentation irréductible Γ peut être décomposée en 2 représentations irréductibles de dimension 3 tel que $\Gamma : 3 \Gamma_1 + 3 \Gamma_2$ et splitte les 6 positions en 3 positions indépendantes. Seule la représentation Γ_2 conduit à des intensités calculées, en bon accord avec les intensités magnétiques expérimentales, utilisant la même représentation pour les trois indépendants Fe1, Fe2, Fe3 listés ci dessus

$$\Gamma_1 = \begin{pmatrix} S_a^x - S_b^y \\ S_a^y - S_b^x \\ S_a^z + S_b^z \end{pmatrix}$$

Où S_i^d est la composante de spin le long de l'axe-d de l'atome Fe_i . L'affinement final conduit à $R_{\text{Bragg}} = 10.4\%$ et $R_{\text{Magn}} = 40.8\%$ (1.5 K). La structure magnétique affinée est présentée **Figure 79**. Elle est construite à partir de chaînes zigzag de dimères FM couplés AFM se propageant le long de l'axe a. Ces dimères sont couplés AFM suivant b. D'une couche à l'autre la direction des spins est tournée de 120° , permettant de conserver l'axe 3_1 de la structure cristalline. Les composantes (M_x , M_y et M_z) affinées pour chacun des trois sites sont $(-1.8, -0.90, -1.62)_1$ $(0.90224, -0.89, -1.62)_2$ et

$(0.892, 1.802, -1.62)_3$. Le moment affiné à 1.5 K avec la meme contrainte vaut $2.25(1) \mu_B/\text{Fe}^{2+}$, en dessous de la valeur attendue pour Fe^{2+} et ses 4 électrons célibataires ($4 \mu_B/\text{Fe}^{2+}$).

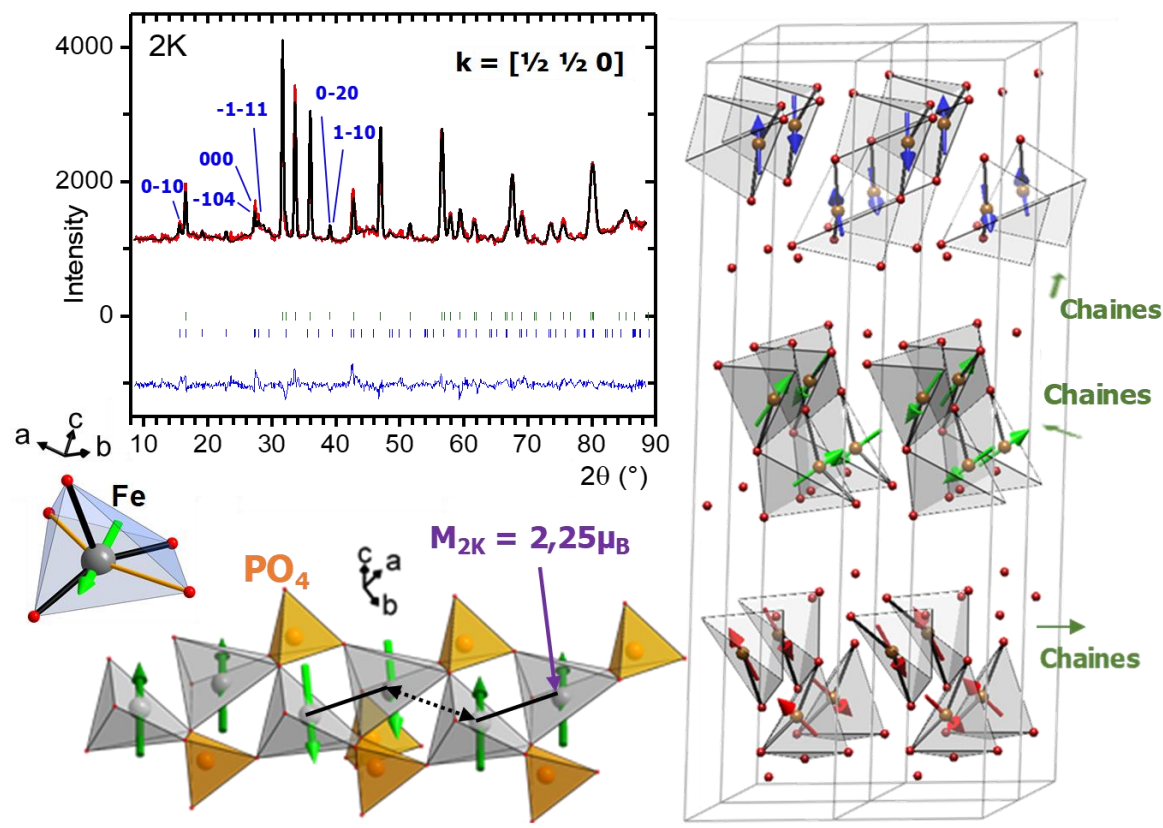


Figure 79. Affinement des datas de diffraction de neutrons pour $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ à 2 K. Le tracé rouge correspond aux datas de la mesure, la ligne noire au profil du modèle calculé, la ligne bleue en bas à la différence entre les deux. Les tirets verticaux verts correspondent aux positions des pics de Bragg structuraux, les bleus aux positions des pics magnétiques. Les indexations des pics magnétiques principaux sont indiquées. La structure magnétique finale est représentée, avec mise en évidence de l'enchaînement « Up-Up-Down-Down » au sein d'une chaîne de dimères. Entre chaque couche, les chaînes sont tournées de 120° .

Résultats préliminaires $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$: Après avoir testé plusieurs vecteurs de modulation commensurable peu convaincants suggérés par ksearch en mode pattern matching magnétique, une solution semble se dessiner en utilisant des vecteurs de modulation incommensurables. Les deux principales solutions sont $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma]$ (où nous avons rencontré des difficultés à identifier clairement la valeur de γ) et $[0.54 \frac{1}{2} 0]$. Par comparaison des deux modèles en pattern matching magnétique, nous sélectionnerons finalement le deuxième vecteur de propagation, où les positions des pics magnétiques semblent mieux correspondre aux positions des intensités observées, voir Figure 80a,b.

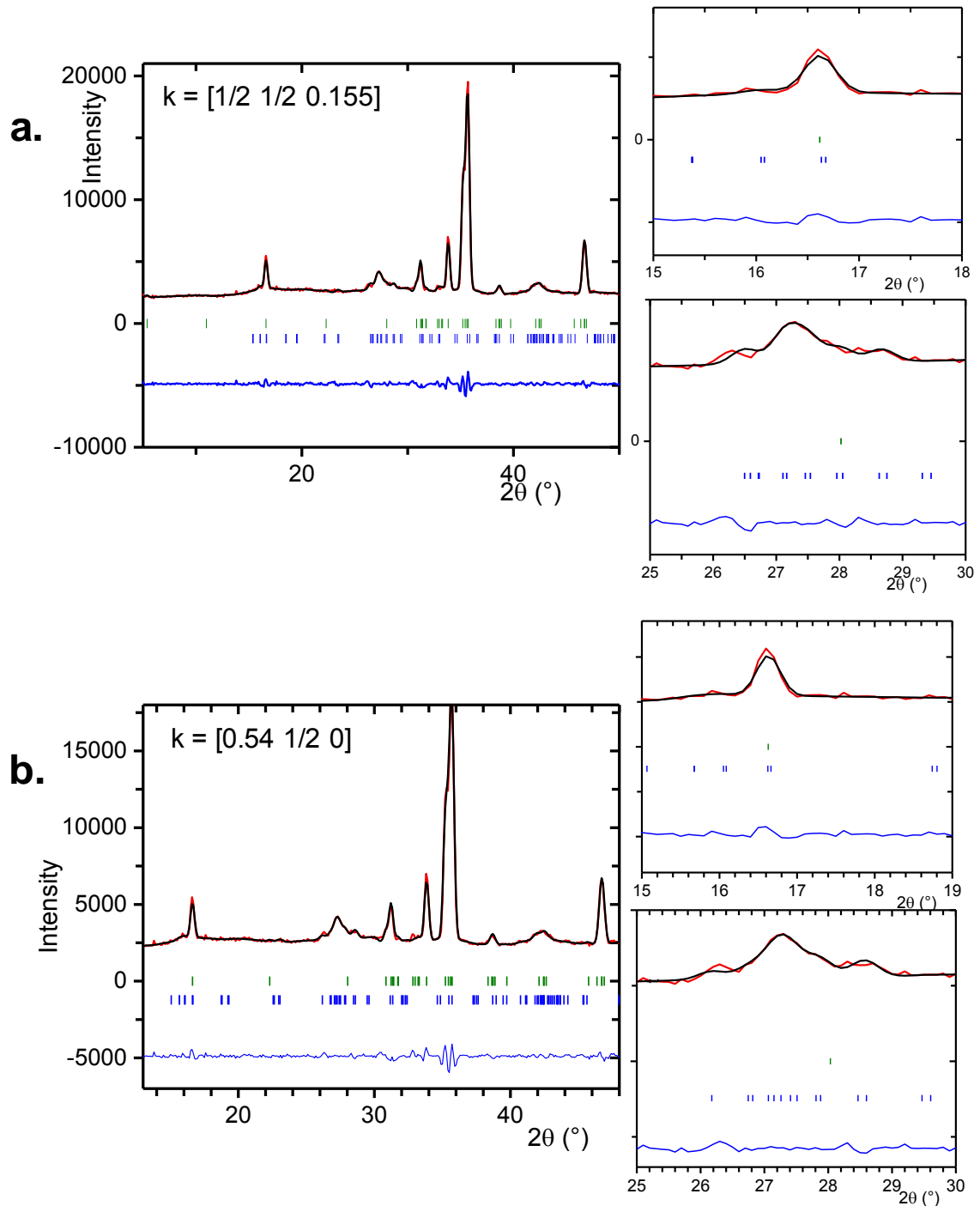


Figure 80. Résolution de la structure magnétique de $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Comparaison entre les deux vecteurs de propagation incommensurable en pattern matching (a) pour le vecteur $k = [1/2 \ 1/2 \ 0.155]$ et (b) pour le vecteur $k = [0.54 \ 1/2 \ 0]$. Les angles concernés par des intensités magnétiques sont mis en évidence.

Cette incommensurabilité pourrait traduire une mise en ordre de type spirale ou une modulation de l'amplitude des moments. Nous avons comparé avec la mesure expérimentale les intensités simulées à partir de deux modèles avec le vecteur de propagation magnétique $k = [0.54 \ 1/2 \ 0]$: le premier construit à partir d'un modèle conique, le deuxième à partir d'un modèle de type « spin density wave » conduisant à une modulation de l'amplitude et de la direction des moments, voir Figure 81. Dans le premier cas (voir Figure 81a), on sur-estime les intensités à $\sim 16^\circ$ et sous-estime celle à $\sim 28^\circ$: le modèle ne semble pas correspondre

($R_{\text{magn}} = 63.8\%$). Finalement nous conserverons (dans cette approche préliminaire) le deuxième modèle (voir [Figure 81b](#)), la structure magnétique réelle semble être plus proche d'une modulation d'amplitude ($R_{\text{magn}} = 34.0\%$). La sinusoïde d'amplitude, affinée, se développe selon a sur 9 mailles primitive, voir [Figure 82](#). Les moments magnétiques sur les sites Mn ont été affinés avec la même contrainte d'amplitude, qui a pu être affinée à 1.5 K à une valeur de $5.2(2) \mu_{\text{B}}/\text{Mn}^{2+}$, en accord avec la valeur attendue pour Mn^{2+} et ses 5 électrons célibataires ($5 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}^{2+}$), voir [Figure 82](#). Ces résultats sont cependant préliminaires, nous sommes actuellement en train de les vérifier sur des datas de meilleure statistique.

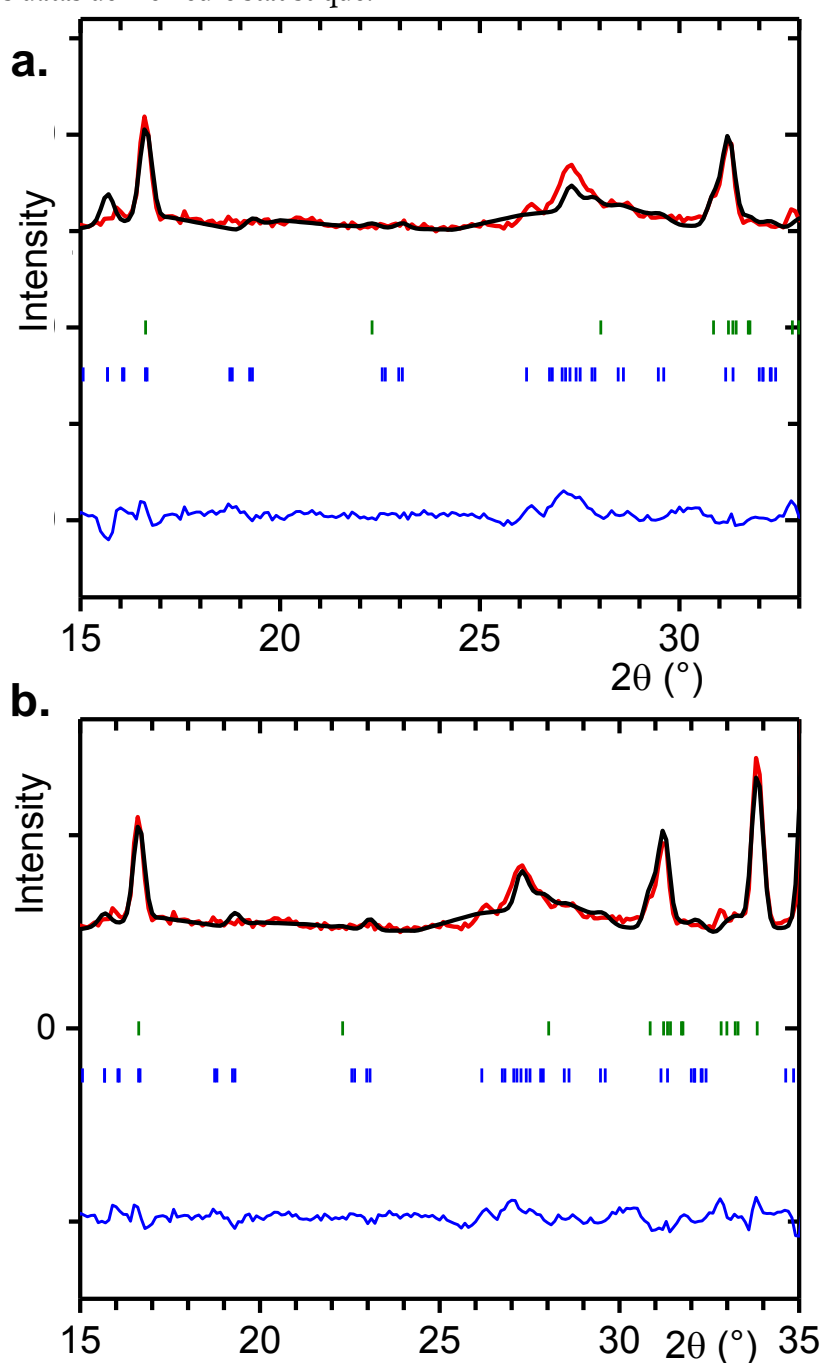


Figure 81. Résolution de la structure magnétique de $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Comparaison des deux modèles avec le vecteur de propagation $k = [0.54 \frac{1}{2} 0]$. (a) modèle avec une mise en ordre conique (b) modèle avec une modulation d'amplitude de type « spin wave density » (onde de densité de spin).

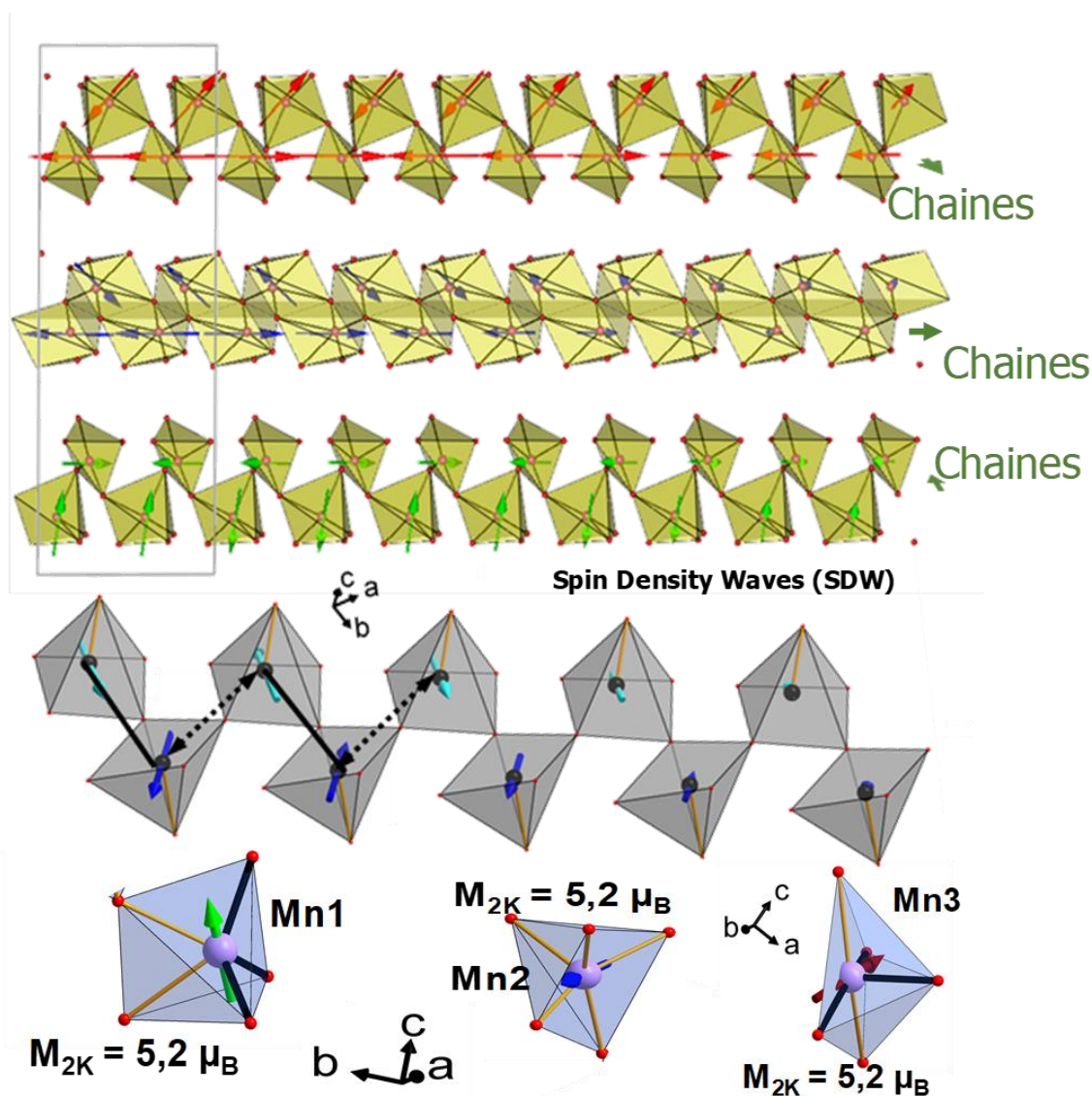


Figure 82. Résolution de la structure magnétique de $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ dans une maille $5 \times 1 \times 1$. Représentation du modèle magnétique « spin density waves » avec modulation d'amplitude selon a . La structure magnétique finale conserve globalement un enchainement « Up-Up-Down-Down » au sein d'une chaîne de dimères. Entre chaque couche, les chaînes sont tournées de 120° .

b. Caractérisations des couplages ME : Les mesures suivantes ont été faites en collaboration avec Claire Colin et Ranjana Rani DAS à l'institut NEEL de Grenoble. Comme démontré dans la publication, nous avons remarqué des résidus de Fe_3O_4 dans la synthèse de $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, problématique pour les mesures ME. C'est pourquoi nous n'avons pas encore effectué les mesures prévues, faute de temps. Nous avons cependant effectué les caractérisations sur $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ à la fin de la thèse, le groupe d'espace $C2$ étant polaire, l'étude pourrait être intéressante. Au préalable, afin d'envisager toute réponse possible de notre composé, nous avons effectué une mesure de chaleur spécifique en fonction de la température à différents champs magnétiques (de 0 à 9 T), pour obtenir des informations sur d'éventuelles transitions autre que celle magnétique attendue ($T_N \sim 8\text{K}$), voir Figure 83. On observe un seul pic de transition sur la gamme étudiée (300 à 2 K) correspondant à T_N dont la valeur évolue de 8.6 K (0 T) à 9.23 K (9 T).

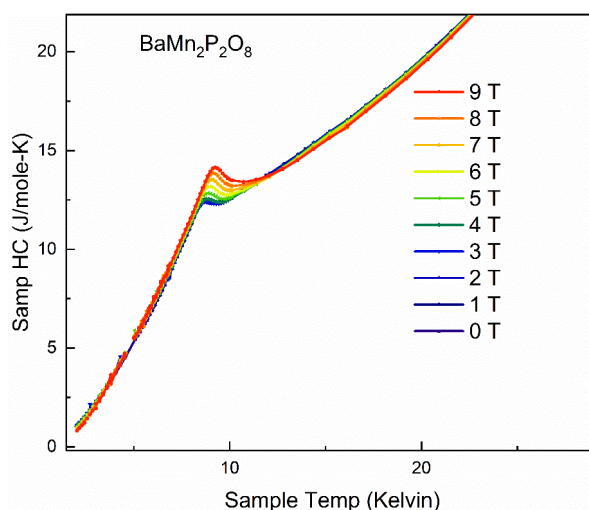


Figure 83. Mesure de chaleur spécifique en fonction de la température (entre 2 et 30 K) pour des champs magnétiques compris entre 0 et 9 T. Mise en évidence de la transition magnétique à $T_N \sim 8$ K.

En ce qui concerne les caractérisations ME, des mesures de constante diélectriques (i) et des mesures de courant pyroélectriques (ii) ont été effectuées :

i) On peut observer pour la capacitance en fonction de la température à 10 kHz un changement de pente (sans présence de pics) autour de la transition magnétique ($T_N \sim 8$ K), sans influence forte du champ magnétique appliqué, voir Figure 84a. Le tracé des pertes diélectriques dans les mêmes conditions montre un résultat similaire avec un unique pic correspondant à la transition magnétique, voir Figure 84b. La mesure de la capacitance en fonction du champ magnétique effectuée à une fréquence de 50 kHz montre une signature semblable en-dessous de la T_N (à 5 K) et au-dessus de la T_N (25 K), voir Figure 84(c et d respectivement) sans changement d'amplitude : $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ présente un couplage magnétoélectrique à T_N , d'origine probable magnétostrictive.

ii) Cette conclusion est confirmée par les mesures de courant pyroélectrique (voir Figure 84e,f). Ainsi sur la mesure du courant pyroélectrique en fonction de la température (voir Figure 84e) on n'observe aucune variation dans la pente des courbes au passage de la T_N , ni en fonction des différents champs magnétiques appliqués compris entre 0 et 8 T. Il en est de même sur l'étude de l'effet de la polarisation du champ électrique (voir Figure 84f). $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ne présente définitivement pas de couplage magnétoélectrique.

2. Polymorphisme dans les $\text{BaM}_2\text{X}_2\text{O}_8$

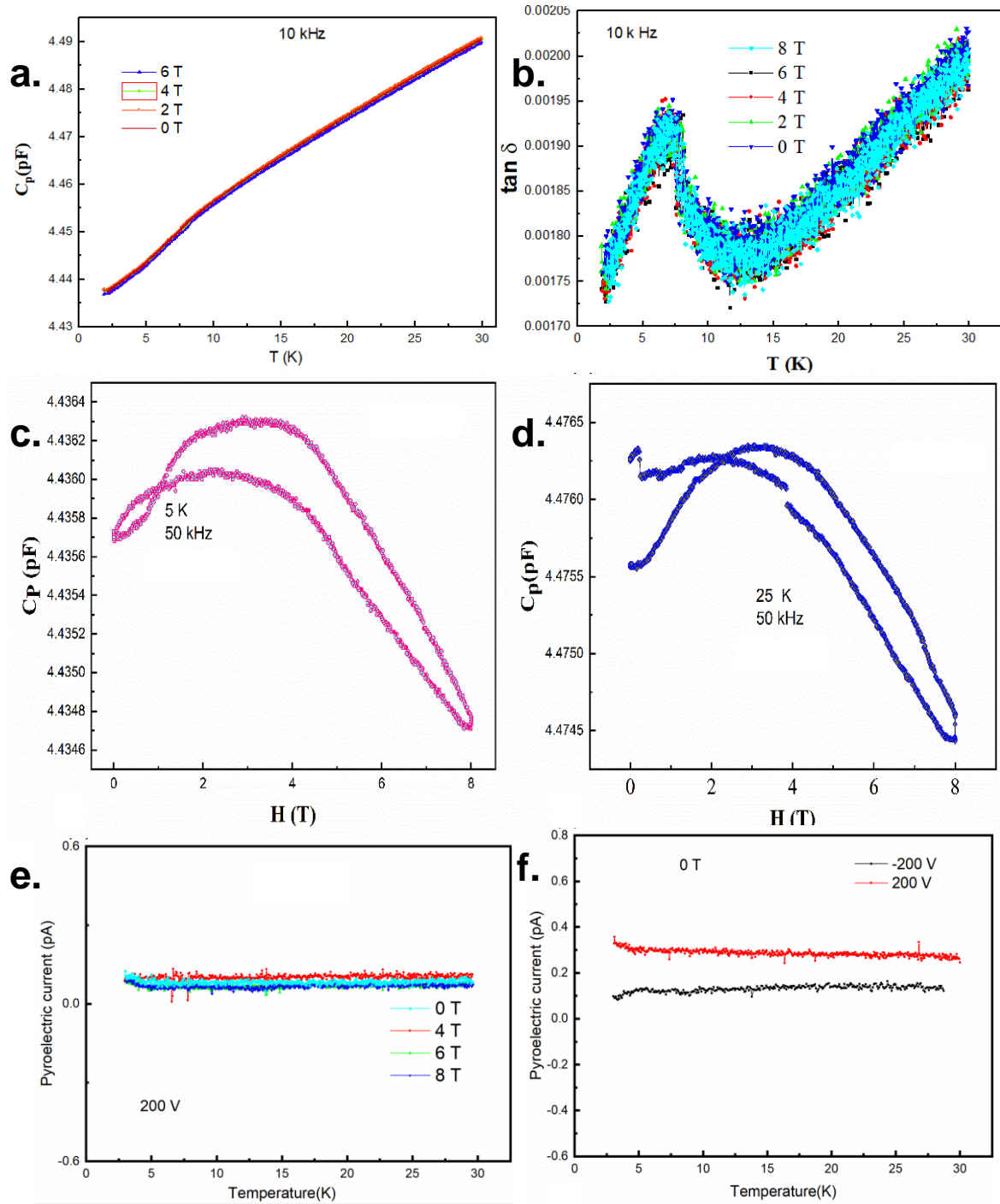


Figure 84. $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$: (a) Mesure de la capacitance en fonction de la température à une fréquence de 10 kHz pour des champs magnétiques compris entre 0 et 6 T (rouge et bleu respectivement). (b) Tracé de la tangente des pertes diélectriques correspondante. (c,d) Mesure de la capacitance en fonction du champ magnétique (0 à 8 T) à une fréquence de 50 kHz à une température de 5 et 25 K respectivement (en-dessous et au-dessus de T_N). (e, f) Mesure de courant pyroélectrique en fonction de la température avec une étude de l'influence du champ magnétique (0 à 8 T) et de la polarisation électrique (-200 et +200 V respectivement).

Cependant le groupe d'espace C2 est polaire. Pour le vérifier, nous avons réalisé des mesures de Polarisation électrique en fonction du champ électrique, que nous présentons ci-dessous.

c. Mesures de cycles $P(E)$: Les mesures de cycles $P(E)$ sur $BaMn_2P_2O_8$ ont été réalisées sur un fragment densifié de pastille de la phase, donc les deux surfaces ont été recouvertes de laque d'argent, l'ensemble placé dans une résine isolante. Nous employons la méthode P.U.N.D pour nos mesures permettant ainsi de s'affranchir des composantes diélectriques et conductives. Les détails concernant cette méthode sont présentés au chapitre 4, partie II. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 85**. On observe la présence d'une hystérésis de polarisation électrique symétrique et reproductible pour une tension appliquée de 4000 V. Même si les valeurs observées sont faibles (de l'ordre de $0.2 \mu C/cm^2$) ces résultats permettent de confirmer le **caractère polaire de $BaMn_2P_2O_8$** .

A 4000 V nous sommes aux limitations de notre système, mais les mesures à champs électriques plus bas ne montrent pas de cycle. Il pourrait être intéressant d'étudier l'évolution de cette polarisation au passage de la température de mise en ordre magnétique, mais qui est ici de l'ordre de 9 K, aux limitations thermiques de la plupart des appareils permettant de réaliser ces caractérisations.

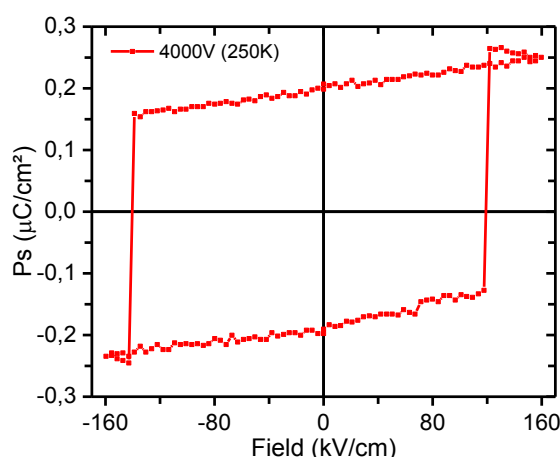


Figure 85. Mesures $P(E)$ de $BaMn_2P_2O_8$. Les mesures sont réalisées sur une pastille densifiée, à une tension de 4000 V et une température de 250 K.

d. Synthèses préliminaires et nouveaux isomorphes : Lors d'essais complémentaires et préliminaires de synthèses nous avons pu préparer quelques composés supplémentaires. Ainsi en suivant le protocole présenté ci-après nous avons été capable de préparer des représentants de $BaFe_{2-x}Ni_xP_2O_8$ ($x = 0.1 / 0.25 / 1$), $BaFe_{2-x}Mn_xP_2O_8$ ($x = 0.25 / 1$) et $BaFe_{2-x}Co_xP_2O_8$ ($x = 0.1 / 0.25$) par voie sol-gel, laissant présager l'existence d'une solution solide, et d'une autre voie de synthèse envisageable pour la préparation de cette forme HT. Il est à noter que la voie sol-gel est celle que nous utilisons initialement au moment de leurs synthèses, le protocole présenté dans la publication est plus récent, il est envisageable de l'étendre aux solutions solides présentées ci-dessous.

Les précurseurs $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $NH_4H_2PO_4$ sont pesés en proportion stœchiométrique, ainsi que de l'EDTA en excès (ratio Metal/EDTA $\sim 1/3$). Les nitrates métalliques sont placés dans de l'eau acidifiée à l'acide nitrique ($pH = 4$), placé sous agitation puis mis à chauffer progressivement jusqu'à une température de $90^\circ C$, température à laquelle on ajoute le $Ba(NO_3)_2$ jusque dissolution complète. On ajoute ensuite goutte à goutte une solution d'EDTA dissolu dans un milieu ammoniacal. Le

2. Polymorphisme dans les $BaM_2X_2O_8$

pH de la solution résultante doit se situer à pH = 9, et peut être ajusté avec de l'ammoniaque si nécessaire. Une troisième solution en milieu ammoniacal contenant $NH_4H_2PO_4$ dissolu est ajoutée à la solution principale. Le pH doit être contrôlé tout au long de la synthèse et se situer autour de pH = 9. Si l'on est trop acide alors on précipite l'EDTA (précipité jaune/blanc), si l'on est trop basique alors on précipite de l'hydroxyde de Fer, la couleur idéale de la solution est rouge brique. Cette solution principale est évaporée à 150 °C jusqu'à formation du gel. Le résidu est placé en pré-calcination dans un four sous $H_2/Argon$ à une température de 350 °C pour deux heures, avant d'effectuer un broyage intermédiaire puis une calcination pendant 48 heures à la température définie dans les tableaux ci-dessous.

Nous avons affiné les paramètres de maille de chacune des phases obtenues à partir de diagrammes de qualité de DRX sur poudre, dont les résultats sont présentés dans les [tables 36, 37 et 38](#) ci-dessous.

La principale problématique sur les synthèses incluant du Fer est la bonne conservation du degrés (+II) de Fe^{2+} . Comme cette oxydation est favorisée intuitivement à des températures plus élevées, nous avons fait plusieurs essais de température de synthèse, compris entre 650 et 900 °C, reporté dans les tableaux ci-dessous. Il s'avère que la pureté de la phase obtenue est bien amoindrie pour des températures plus basses. Ainsi à 650 °C, on stabilise la phase α (50 % en proportion) en mélange avec la phase $Ba_2P_2O_7$ et des résidus du précurseur métallique utilisé, laissant présumer une faible réactivité à cette température. A 750 °C la pureté est nettement améliorée (de l'ordre de 85 % du mélange), mais toujours insuffisante si l'on envisage des caractérisations supplémentaires. Au final la température de 900 °C semble être idéale pour la préparation de cette phase.

Ainsi, nous obtenons des puretés différentes sur chacune de ces synthèses : des mesures EDS MEB seront nécessaires pour vérifier la bonne valeur du ratio pour chacune d'entre elles, les formules indiquées étant celles issues des proportions de synthèse. Cependant, exception faite des synthèses avec les plus faibles puretés, où les ratios réels sont les plus discutables jusqu'ici les valeurs suivent une évolution attendue au long de la substitution. L'évolution des valeurs, différente du composé référence α - $BaFe_2P_2O_8$ indique cependant que nous avons bien réussi l'insertion dans la structure du nouveau cation, laissant présager l'existence d'une solution solide qu'il pourrait être intéressant d'étudier.

Tableau 36. Cell parameters evolution in the $BaFe_{2-x}Co_xP_2O_8$ solid solution. C parameters is expressed according to the monoclinic parameters.

Formule	a (en Å)	c_M (en Å)	T (°C)	~Purity
$BaFe_2P_2O_8$ (Publication)	5,1140(1)	8,3727(1)	800	100%
$BaFe_{1,90}Co_{0,1}P_2O_8$	5.1138(3)	8.3607(5)	750	85%
$BaFe_{1,75}Co_{0,25}P_2O_8$	5.1847(3)	8.3510(5)	750	85%

Chapitre III. Etude des systèmes $BaM_2X_2O_8$

Tableau 37. Cell parameters evolution in the $BaFe_{2-x}Ni_xP_2O_8$ solid solution. C parameters is expressed according to the monoclinic parameters.

Formule	a (en Å)	c_M (en Å)	T (°C)	~Purity
$BaFe_2P_2O_8$ (Publication)	5,1140(1)	8,3727(1)	800	100 %
$BaFe_{1,90}Ni_{0,10}P_2O_8$	5.1110(3)	8.3560(5)	900	97 %
$BaFe_{1,75}Ni_{0,25}P_2O_8$	5.1124(3)	8.3581(5)	900	97 %
« $BaFe_1Ni_1P_2O_8$ »	5.1098(3)	8.3242(5)	650	40 %

Tableau 18. Cell parameters evolution in the $BaFe_{2-x}Mn_xP_2O_8$ solid solution. C parameters is expressed according to the monoclinic parameters.

Formule	a (en Å)	c_M (en Å)	T (°C)	~Purity
$BaFe_2P_2O_8$ (Publication)	5,1140(1)	8,3727(1)	800	100 %
$BaFe_{1,75}Mn_{0,25}P_2O_8$	5.1231(3)	8.3660(5)	900	97 %
« $BaFe_1Mn_1P_2O_8$ »	5.1229(3)	8.3341(5)	650	40 %
$BaMn_2P_2O_8$ (Publication)	5,2558(3)	8,3531(5)	900	100 %

Conclusion

Finalemment, la découverte de ces polymorphes de formule générale $BaM_2X_2O_8$ et de l'existence de ces solutions solides pourra se révéler très utile pour la communauté scientifique, toujours très portée sur l'étude des systèmes à base de phosphate. A terme, une bonne étude de ces diagrammes de phase permettra une meilleure compréhension des conditions de synthèse et relations structures/propriétés. Il reste toujours à faire les caractérisations de ces phases, notamment en ce qui nous concerne les mesures de couplage ME dans le cas de $BaFe_2P_2O_8$. Nous avons cependant été capable de montrer le caractère MF type-I de $BaMn_2P_2O_8$, premier représentant au Manganèse dans cette large famille. Par analogie avec ce qui a pu être observé dans les honeycomb, nul doute que l'étude avancée de ces phases pourrait révéler des propriétés intéressantes.

Ces lignes closent ce chapitre, nous nous intéressons maintenant au chapitre 4 et les Hexaferrites de type-M de formule générale $AFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($A = Pb, Ba, Sr$) ($0 < x < 12$).

Chapitre IV
Les Hexaferrites de type-M $AFe_{12}O_{19}$

CHAPITRE IV. Les hexaferrites de type-M $AFe_{12}O_{19}$

Ce chapitre concerne les hexaferrites de type-M de formule générale $AFe_{12}O_{19}$ ($A=Ba^{2+}$, Sr^{2+} , Pb^{2+}). De nos jours le composé $BaFe_{12}O_{19}$ représente un des matériaux magnétiques les plus communs, avec 300 000 tonnes produites chaque années (90 % des \$ 4 billions du marché mondial) que l'on retrouve dans les bandes magnétiques de cassettes, certains aimants et systèmes de stockage de données. Cette structure présenterait la coexistence à température ambiante d'une polarisation électrique (dont nous allons débattre) et d'un large moment magnétique résultant de sa structure ferrimagnétique colinéaire.^{7,8,146} Depuis quelques années les hexaferrites de type-M regagnent donc l'intérêt de la communauté scientifique dans le domaine des MF (30 publications depuis 2015 d'après une recherche ISI web of knowledge pour les termes « M-type Hexaferrite » et « Multiferroic ») par la coexistence de ces deux propriétés simultanément ce qui les classent dans la catégorie des MF type-I. Cependant, l'origine de la polarisation électrique dans cette structure toujours rapportée dans des groupes d'espaces centrosymétriques, et considérée également comme semi-conductrice n'est pourtant toujours pas claire, et reste soumise à débat. Il est vrai que le désordre statistique de certains ions Fe^{3+} dans ce composé pourrait générer sous champ un déplacement coopératif responsable de la polarité annoncée. Mais de nombreux résultats de la littérature ne nous semblent pas complètement fiables, notamment les mesures de cycles d'hystérésis de polarisation électrique $P(E)$ reportés qui montrent davantage la signature de fuites de courant.^{7,146} La **Figure 86** montre quelques résultats expérimentaux de la littérature assez difficilement reproductibles de mon expérience...

Plusieurs mesures de polarisation électrique sont reportées pour $PbFe_{12}O_{19}$, réalisées dans les mêmes conditions (pastille de poudre densifiée), et conduisant pourtant à des résultats très différents, nous en avons sélectionnés trois, voir **Figure 86(a,b,c)** qui concluent toutes que $PbFe_{12}O_{19}$ est ferroélectrique.^{7,10,147} Des résultats similaires sont reportés dans le cas de $BaFe_{12}O_{19}$, voir **Figure 86d**.

- Dans le premier cas (**Figure 86a**), la forme est caractéristique de fuites de courant dans un diélectrique moyen, cette mesure n'est donc pas du tout représentative du comportement intrinsèque du matériau même si elle est annoncée comme tel. Ce type de réponse est appelé en « forme de banane » car en 2008 J.F. Scott réalise la mesure de polarisation électrique d'une banane conduisant à ce même type de réponse.¹⁴⁸ Il fait cela en réaction au large nombre de publications dans des journaux scientifiques clamant que différents matériaux étaient ferroélectriques, basés sur l'observation de cette boucle dans les cycles $P(E)$.
- Les deux autres mesures semblent plus recevables (**Figure 86b,c**), mais présentent pourtant des ambiguïtés. Au premier abord, la mesure présentée **Figure 86b** n'est pas du tout bruitée et hautement symétrique, ce qui est assez rare sur ce genre de mesure, d'autant plus dans le cas d'hexaferrites. Cela pourrait provenir de traitement informatique post mesure tel que lissage de courbe, mais nous émettons donc quelques réserves sur la réelle signature intrinsèque et sur la valeur de polarisation énorme $\sim 75 \mu C/cm^2$ pour un champ électrique de 400 kV/m (323 K, 400 Hz).
- Dans le cas c, une polarisation de $\sim 90 \mu C/cm^2$ est reporté à une valeur de $E = 30$ kV/m (300 K, 33 Hz), soit un champ électrique appliqué ~ 10 fois inférieur. Cela pourrait éventuellement

provenir de l'incertitude sur les dimensions de l'échantillon mesurée, qui comme expliqué dans le chapitre I peut conduire à des variations dans les valeurs. Dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, les valeurs de polarisation reportées sont du même ordre de grandeur, semblent plus faibles comme il pourrait être attendu par la polarité de Pb^{2+} vs Ba^{2+} , mais l'allure de la courbe est de nouveau discutable, avec une forme allongée.

Dans tous les cas, il est difficile de juger sur quelle référence se baser, il nous semble donc important de réaliser nos propres mesures pour s'en assurer.

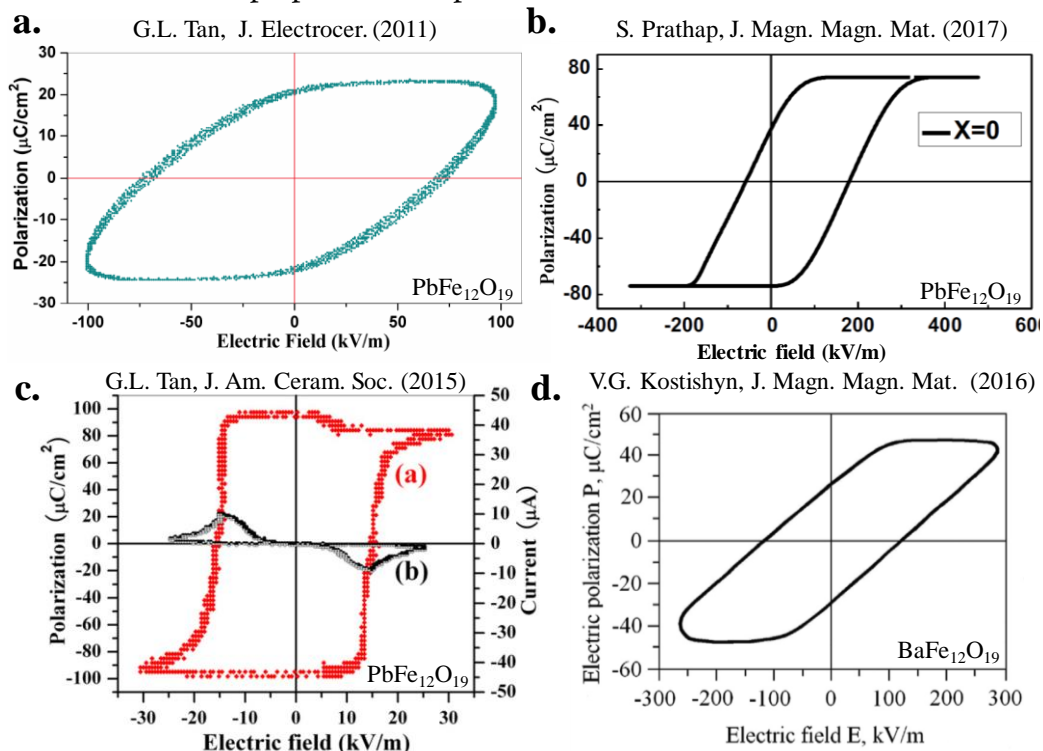


Figure 86. Comparaison de quelques mesures de polarisation électrique reportées autour de température ambiante pour trois échantillons de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a,b,c) et un de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (d) dans la littérature. Les échantillons sont tous sous forme de pastilles densifiées, les résultats sont pourtant très différents.

Sur la base de travaux réalisés sur le composé non-centro symétrique $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ de structure apparentée et discuté dans la partie II (à partir de la page 150), le composé $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ou magnétoplombite) avec la présence de la paire libre du Pb^{2+} pourrait permettre de renforcer cette polarisation électrique. Ce composé est pourtant moins étudié, en raison de sa synthèse plus complexe et de la législation européenne Reach depuis 2007 limitant l'utilisation du plomb. Fort de notre expérience sur les phases au plomb dans le laboratoire de Lille,^{91,149-151} nous nous y sommes intéressé. La première partie, concernera les techniques de synthèse, comparable pour tous les composés de ce chapitre. Nous présenterons ensuite la détermination des propriétés MF type-I dans $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ dans la partie II, en tachant d'apporter un regard nouveau aux origines de polarisation. La troisième partie concernera la mise en place de propriétés MF de type-II dans la solution solide $\text{AF}_{e_{12-x}\text{M}_x}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) où la substitution du cation Fe^{3+} par un cation diamagnétique pourrait permettre d'affaiblir la mise en ordre magnétique colinéaire, et d'amoinrir la conductivité reportée dans ces phases (un gap calculé de 0.63 eV dans le cas du strontium^{152,9}), contre-indicative de la mise en place d'une polarisation électrique nette à température ambiante.

I. Synthèses des Hexaferrites de type-M

a. Etude bibliographique de synthèse : Le plomb étant volatile, les synthèses qui le concerne sont souvent plus complexes. Bien que certaines synthèses soient reportées en utilisant la méthode sol-gel, la technique de synthèse la plus courante dans le cas des hexaferrites est la synthèse céramique solide, simple à mettre en place. Fort d'un meilleur retour d'expérience au travers des publications dédiées, nous prenons la décision d'utiliser cette méthode. Elle permettra un bon contrôle du ratio Fe/Al dans le cadre des synthèses de ce chapitre. Nous rappelons que pour les caractérisations, nous avons besoin d'un échantillon de haute pureté sous forme de pastille dense, sans résidus de fer très magnétiques qui perturberaient donc les mesures.

Nous nous reportons aux protocoles déjà référencés permettant d'obtenir des phases pures dans la série $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Nous savons qu'il est possible d'insérer Al^{3+} dans les hexaferrites car la structure de $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ est reportée en 1990, mais la synthèse solide ($1300\text{ }^\circ\text{C} - 2$ jours à partir de PbO et de Al_2O_3) n'a permis d'obtenir que des cristaux.¹⁵³ A ce moment de l'étude c'est à notre connaissance la seule référence traitant de l'alumine dans un hexaferrite de plomb de type-M. La substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} est par contre reportée dans un $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ en 2016, en partant de Fe_2O_3 , Al_2O_3 et BaCO_3 en proportion stœchiométrique chauffé en deux étapes ($1200\text{ }^\circ\text{C} - 6$ h puis $1300\text{ }^\circ\text{C} - 6$ h).¹⁵⁴ Une solution solide de $\text{Ga}^{3+}\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ a également été reportée jusque $x = 6$ en 2012 avec une synthèse en flux de PbO ($1300\text{ }^\circ\text{C} - 12$ heures) en partant de PbO , Fe_2O_3 et Ga_2O_3 en proportions stœchiométriques, mais l'échantillon se présente encore une fois sous forme de monocristaux.¹⁵⁵ Nous nous inspirons de tous ces protocoles et de celui reporté en 2016 permettant la synthèse en phase pure de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ en partant d'un mélange stœchiométrique de PbO et Fe_2O_3 chauffé à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.¹⁴⁶ Il est à noter que nous trouverons bien plus tard une publication concernant la synthèse sous forme de poudre pure de la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ publié en 1967, mais malheureusement très mal référencé.¹⁵⁶ Dans cette dernière référence, le protocole reporté se révélera assez similaire à notre protocole final, bien que dans le cas de celui de la publication deux étapes soient nécessaires pour réaliser la synthèse, la première étant la réaction des précurseurs en proportion stœchiométrique, la deuxième étant un ajout d'excès de PbO suivi d'un recuit pour compenser l'évaporation de celui-ci à la première étape. Ce protocole peut sembler hasardeux, il est envisageable qu'il reste des traces de fer (minime) dans le mélange, ce qui n'est pas acceptable si l'on souhaite réaliser des mesures magnétiques ou de couplages ME.

b. Protocole initial : On part d'un mélange stœchiométrique de PbO (Riedel 99 %), Al_2O_3 (Alfa Aesar 99.9 %) et de Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich 99 %) permettant de préparer 1 g de produit final. Le mélange initial est broyé au broyeur planétaire dans un bol en carbure de tungstène contenant 4 billes (de carbure de tungstène) de diamètre 10 mm pendant 4 heures (vitesse 5, ~500 tours/minute) permettant d'augmenter la réactivité, voir [Figure 87a](#). La poudre est ensuite pastillée à l'aide d'un moule cylindrique de diamètre 5 mm en appliquant une pression uniaxiale de 2 tonnes (limitations du moule), assurant une meilleure réactivité, voir [Figure 89a](#). Les pastilles sont placées dans des creusets en alumine ([Figure 87b](#)) dans un four à moufle ([Figure 87c](#)), selon le traitement thermique suivant : montée en 6 heures jusque $1100\text{ }^\circ\text{C}$, suivi d'un palier de 10 heures, avant de redescendre à température ambiante en 6 heures.

La diffraction de rayons X sur poudre effectuée sur ces matériaux broyés résultant montre que les échantillons contiennent toujours du Fe_2O_3 et Al_2O_3 et aucune trace de PbO . Nous

pouvons tirer deux conclusions de ce résultat. Tout d'abord, Fe_2O_3 / Al_2O_3 ne sont pas suffisamment réactifs dans nos conditions de synthèse. Cela peut être facilement vérifié puisque la température de fusion de Fe_2O_3 est de $1539\text{ }^\circ\text{C}$, celle de Al_2O_3 de $2072\text{ }^\circ\text{C}$. C'est pourquoi nous utiliserons $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sel de Mohr) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pour les synthèses suivantes. La deuxième information notable que l'on puisse obtenir est que nous n'observons plus la présence de PbO , cela signifie que l'ensemble s'est volatilisé ($T_F = 888\text{ }^\circ\text{C}$), empêchant la synthèse complète.

c. Tentatives d'optimisations : Nous avons alors testé plusieurs températures de synthèse comprises entre 700 et $1200\text{ }^\circ\text{C}$, mais il s'avère que ces phases Hexaferrites ne se forment qu'à des températures de l'ordre de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, au-dessus de la température de volatilisation du plomb. Nous avons alors envisagé des synthèses plus courtes en temps et avec un large excès de plomb (de l'ordre de 30% de la masse initiale en plomb) permettant de compenser cette volatilisation. Mais il se forme alors des phases du système PbO-PbSO_4 (i.e. le SO_4 provenant du sel de Mohr) tel que $\text{Pb}_3\text{SO}_4\text{O}_2$ ou $\text{Pb}_5\text{SO}_4\text{O}_4$ qui sont très stables en température ($T_F \text{ PbSO}_4 = 1087\text{ }^\circ\text{C}$, $T_F \text{ Pb}_2\text{SO}_4\text{O} = 975\text{ }^\circ\text{C}$, $T_F \text{ Pb}_3\text{SO}_4\text{O}_2 = 961\text{ }^\circ\text{C}$)^{157,158} et insoluble dans les solvants courants (0.04 g/L dans l'eau, 0.06 g/L dans H_2SO_4). Il serait donc impossible de les extraire sans endommager la phase Hexaferrites simultanément. Pour finir, nous avons également essayé de couvrir les creusets en alumine avec des plaques en alumine pour confiner le plomb. Il s'est révélé que le plomb se dépose alors sur la plaque d'alumine supérieure.



Figure 87. Matériel utilisé pour nos synthèses avec (a) broyeur planétaire (b) creusets et plaques en alumine (c) four à moufle.

d. Protocole final : (poudre) Après de nombreuses tentatives et optimisations, le protocole final suivant est retenu. Les précurseurs de PbO (Riedel 99 %), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 98 %) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 97 %) sont pesés en proportions stœchiométriques afin de préparer 2 g de produit final. L'ensemble est placé dans un four à moufle avec aspiration d'air puis chauffé à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 24 h avec broyages intermédiaires afin de retirer les espèces volatiles (SO_4 , NH_4 , H_2O , NO_3). On ajoute ensuite un excès de 15% en masse de PbO initial au produit résultant. L'ensemble est alors broyé au broyeur planétaire dans un bol en carbure de tungstène contenant 4 billes (de carbure de tungstène) de diamètre 10 mm pendant une durée de 4 heures . La moitié de la poudre résultante est pastillée, placée dans un creuset puis recouverte du reste de poudre, puis chauffée entre $1100\text{ }^\circ\text{C}$ et $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (pour $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ respectivement). On effectue une montée à la température de réaction en 6 heures (défini par les limitations du four), température à laquelle on effectue un palier de $1\text{ h}30$ avant d'effectuer une trempe permettant de limiter au maximum le temps de présence dans le four. Les pastilles obtenues sont de haute pureté et homogénéité, leurs environnements étant restés constant tout au long de la

synthèse, contrairement à la poudre qui les recouvrent. Ce protocole de synthèse a permis de préparer efficacement la plupart des membres de la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 12$).

Synthèse de monocristaux : Il est à noter que l'on a été capable inopinément de produire du $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ sous forme de monocristaux que l'on présentera par la suite, en chauffant un mélange stoechiométrique de PbO (+ 15% excès) et Fe_2O_3 placé sous forme de poudre dans un creuset en alumine recouvert par une plaque d'alumine. Cette préparation a été chauffée à une température de 1200°C pour deux heures, avec une redescente à température ambiante en six heures permettant la croissance des cristaux. Des monocristaux de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ ont également pu être synthétisés à des températures plus élevées, les cristaux de la phase se sont recondensés sur la plaque d'alumine supérieure.

e. Densification : Outre le problème de la pureté, il nous faudra des pastilles denses qui posent ici un autre problème. Les compacités des pastilles via ce protocole de synthèse sont aux alentours de 60 %, ce qui est trop faible pour nos mesures diélectriques. Après recuit en suivant le traitement thermique initial, on constate l'évaporation du plomb et la démixtion de Fe_2O_3 et d'alumine, voir [Figure 88\(a,b\)](#). Une plus basse température ou des temps plus courts (essais de quelques minutes effectués par four à induction) quant à eux ne permettent pas d'augmenter la compacité, il faudra donc avoir recours à une autre méthode.

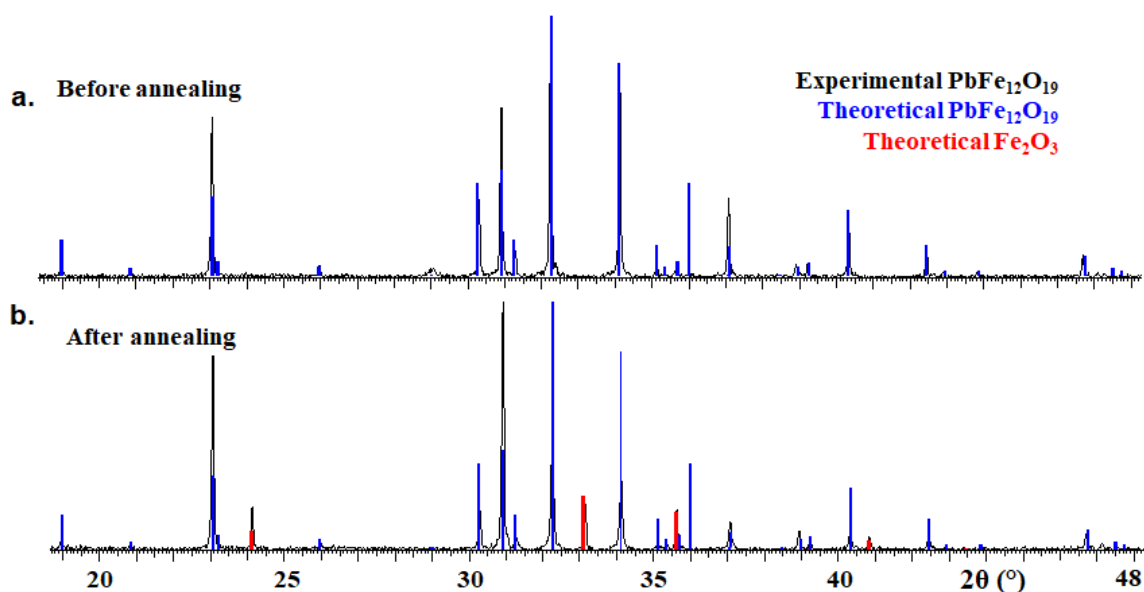


Figure 88. Comparaison des diffractions de Rayons X sur poudre réalisées sur un même échantillon de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a) après son premier traitement thermique et (b) après le premier recuit. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme théorique pour $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ est représenté par les pics bleus, le diagramme théorique pour Fe_2O_3 par les pics rouges.

Après broyage des pastilles « pures », les essais de re-compactage à la presse uniaxiale (pression appliquée selon une direction) en utilisant différents diamètres de moules cylindriques et différentes pressions (jusqu'à 10 tonnes pour un moule de 13 mm dans les limites d'utilisations recommandées) et les essais à la presse isostatique n'ont pas été convaincants, la poudre ne se compacte pas, voir [Figure 89\(a,b\)](#) pour une représentation des techniques. Ce comportement a pu être expliqué par une analyse en microscopie (MEB) en mode imagerie. La poudre est constituée d'un ensemble de cristallites de forme hexagonale, voir [Figure 90a](#) qui ne coalescent

pas ; macroscopiquement la poudre n'adhère pas ; la pastille est friable. Deux possibilités s'offrent alors à nous, le frittage assisté par micro-onde comme référencé en 2017 par Prathap dans le cas des hexaferrites,¹⁴⁷ ou la densification par frittage flash (SPS pour Spark Plasma Sintering). Le premier permet de chauffer l'échantillon à une température moindre, (900 °C dans la référence précédente) l'énergie supplémentaire nécessaire à la densification est apportée par le rayonnement microonde (fréquence de 2.45 GHz et puissance de sortie de 2.2 kW dans cette même référence). Le deuxième permet également de chauffer à une température moindre, l'énergie supplémentaire nécessaire est apportée par le passage d'un courant électrique pulsé (chauffage par effet Joule), voir **Figure 89c**. La génération de chaleur est intrinsèque, plutôt qu'externe dans le cas d'un four ou d'une presse chauffante, et donc plus efficace. Patrick Rozier et Geoffroy Chevallier nous ont permis de réaliser des tests SPS à l'université Paul Sabatier de Toulouse III. Nous y enverrons quelques échantillons sélectionnés qui seront utilisés pour les mesures.

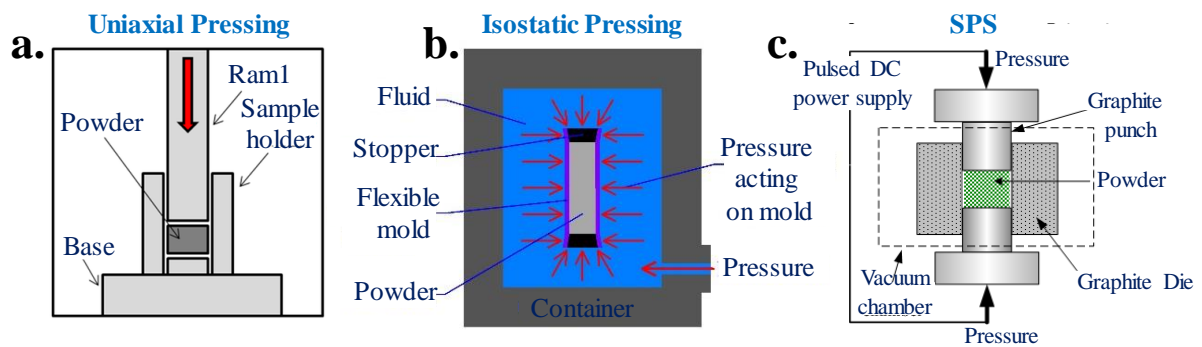


Figure 89. Schématisation des principes de densification de pastille employés avec (a) représentation d'un montage de presse uniaxiale (b) représentation d'un montage de presse isostatique et (c) représentation d'un montage SPS.

Lors des essais d'optimisation des conditions de frittage effectués à Toulouse, l'évaporation du plomb est mise en évidence par un changement brutal de la pression mesurée, voir **Figure 90b** dès 800 °C, température limite dans nos quelques expériences de densification SPS convaincantes.

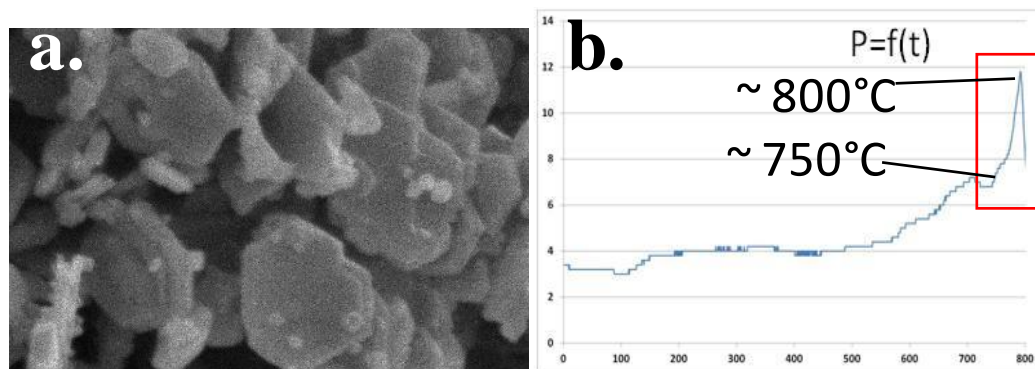


Figure 90. (a) Imagerie MEB représentant les cristaux de forme hexagonale contenus dans la poudre de $PbFe_{12}O_{19}$. Ces cristaux ont des dimensions de l'ordre de 40 μm . (b) Diagramme Pression = f (Température) sur les tentatives d'optimisation des protocoles de densification SPS. Le départ du plomb est marqué par une étape d'augmentation brutale de la pression qui redescend ensuite aux alentours de 800 °C avec son évaporation.

Le carbone résiduel après SPS peut être retiré facilement par chauffage sous oxygène à une température supérieure de 650 °C pendant 4 heures par face de pastille, permettant par la même occasion de ré-oxyder en surface les sites réduits Fe^{2+} en Fe^{3+} , une problématique reportée pour le SPS des hexaferrites (risques de fuites de courant dans les mesures d'hystérésis électrique).^{9,10} Après cette dernière étape, la compacité des pastilles a été déterminée égale à 94 % dans le cas de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($m = 0.2726$ g, \varnothing 8.1 mm, épaisseur 1.70 mm), 97 % dans le cas de $\text{PbFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ ($m = 0.2863$ g, \varnothing 8.1 mm, épaisseur 1.00 mm) et 75% dans le cas de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ ($m = 0.2457$ g, \varnothing 8.17 mm, épaisseur 1.32 mm), riche en aluminium et donc plus réfractaire Cette dernière valeur montre cependant une nette amélioration de la compacité initiale (de l'ordre de 55 % après synthèse des pastilles). L'homogénéité a été vérifié par diffraction de rayons X sur un échantillon de la surface de la pastille et de son cœur pour chaque phase. Nous précisons qu'un peu de Fe_2O_3 était présent en surface de la pastille de $\text{PbFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$. Nous avons cependant besoin de pastille fine pour nos mesures, il sera donc retiré lors de l'étape de polissage.

En possession d'échantillons de qualité, nous pouvons maintenant nous intéresser à leurs caractérisations.

2. Propriétés MF I dans les hexaferrites de type-M $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

Comme énoncé précédemment, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ est déjà annoncé comme matériau MF type-I.^{7,8} Comme dans le cas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ l'origine de la polarisation électrique dans cette structure centrosymétrique et semi-conductrice est toujours ouverte à débat. De nombreuses publications suggèrent un déplacement de Fe^{3+} du site 4 (12k) dans son feuillet Kagomé, voir [Figure 91](#). Le déplacement majoritairement dans le plan en coopération avec deux des oxygènes environnants serait alors à l'origine de la polarisation.^{8,10,146,154,159} Des valeurs de polarisation reportées semblent assez peu envisageables avec ce déplacement, l'environnement local étant assez compact. De plus, les blocs étant successivement tournés de 180° le long de l'axe c, la polarisation risquerait fortement de se compenser sur l'ensemble de la maille. D'autres publications s'intéressent au décentrage coopératif du Fe^{3+} des sites bipyramide trigonal de la structure (voir [Figure 91](#)) sous l'effet du champ électrique, mais au vu des valeurs reportées cette justification ne semble pas suffisante non plus.¹⁶⁰⁻¹⁶³ De plus aucun travail ne semble se soucier de la symétrie centrosymétrique $P6_3/mmc$ largement admise. Afin de clarifier ce point, nous avons reproduit les mesures de polarisation électrique reportées et décrites en introduction, [Figure 86](#).

a. Cristallographie : A partir des monocristaux décrits dans la partie synthèse I, nous avons redéterminé la structure cristallographique de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ par DRX sur monocristal en focalisant sur les déplacements atomiques des cations dans leurs polyèdres de coordination. Les résultats de l'affinement sont présentés [Table 39](#), et les détails cristallographiques sont présentés [Tables 40,41,42](#). Cette structure est bien moins étudiée comparée aux analogues du Sr ou Ba, et reportée dans des travaux relativement anciens.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Le composé $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ cristallise dans une structure hexagonale, dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille $a = 5.8977(3)$ Å et $c = 23.140(2)$ Å. La structure est constituée d'un empilement de bloc R et de bloc S le long de l'axe c et peut donc être décrite comme RSR^*S^* , les * représentant le fait que les blocs soient tournés de 180° à chaque translation de $\frac{1}{2}c$. Les Fe^{3+} occupent 5 sites cristallographiques, trois présentant une coordination sous forme d'octaèdres (mauve, rouge, vert clair, [Figure 91](#)), un de tétraèdre (vert foncé, [Figure 91](#)) et un de bipyramide trigonale (bleu, [Figure 91](#)). Ce dernier site

est propice à l'apparition de la polarité du composé si les ions Fe^{3+} se décentrent de leur position d'équilibre de manière cumulative/ coopérative au sein de la maille. Dans le cas du Pb, il est très probable que l'« off-centering » dû au doublet non liant $6s^2$ participe au caractère polaire, comme dans PbV_6O_{11} décrit en Figure 92b.

La DRX sur monocristal à température ambiante a été effectuée sur un diffractomètre « Bruker DUO Smart » possédant une source Mo-K α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), un détecteur APEX et un monochromateur graphite. Les intensités ont été extraites et corrigées du facteur de polarisation Lorentz à l'aide du programme SAINT⁶² et de l'absorption par SADABS.⁶³ La structure est affinée à l'aide du logiciel JANA 2006.^{64,65}

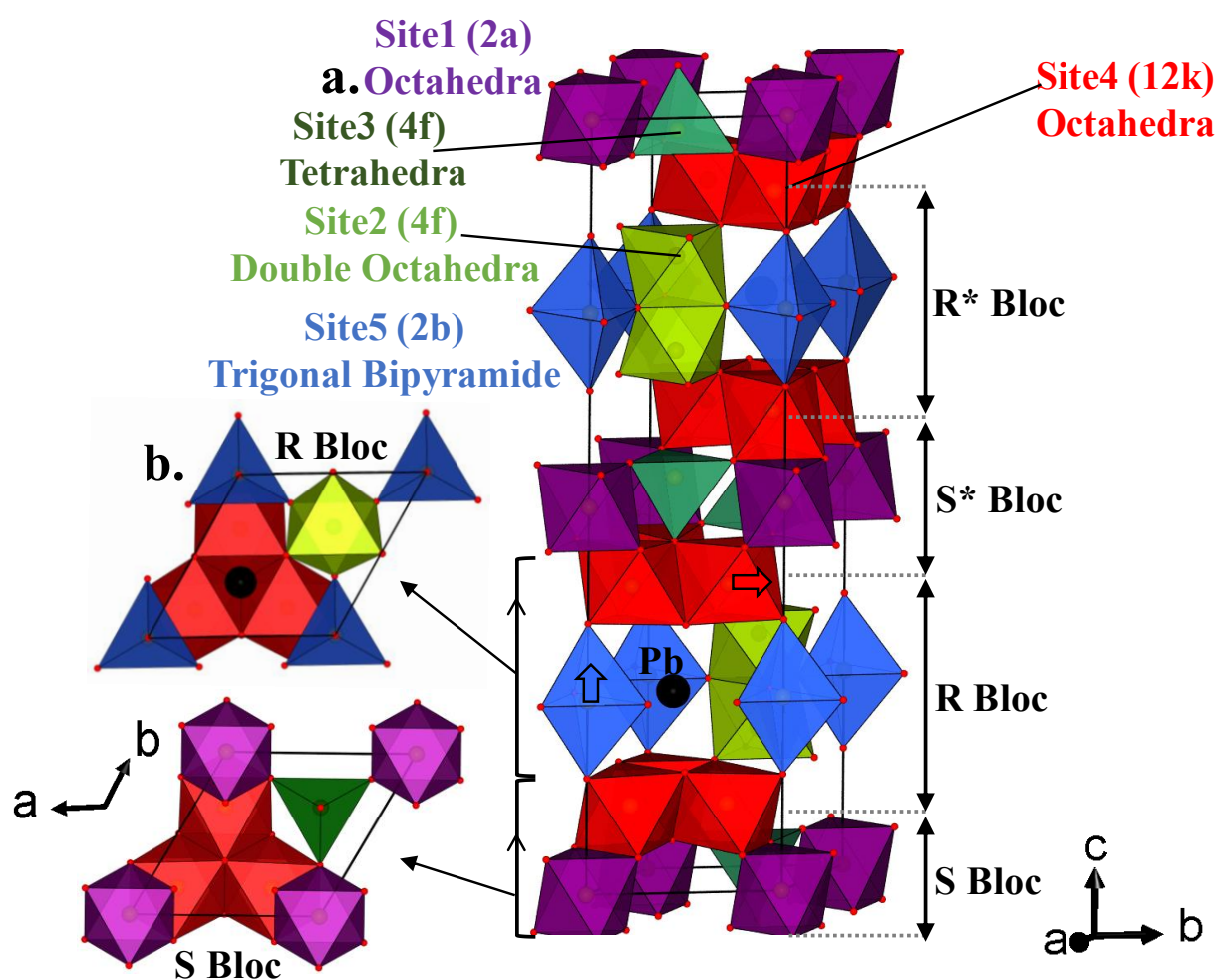


Figure 91. Représentation de l'arrangement 3D de la structure de $AFe_{12}O_{19}$ ($A = Pb, Ba, Sr$). Les sites cristallographiques non équivalents du fer sont représentés de couleur différente. Les flèches symbolisent la direction de déplacement des sites recensés dans les publications discutées précédemment.

Chapitre IV. Les Hexaferrites de type-M

Tableau 39. Données relatives à la collecte DRX d'un monocristal de $PbFe_{12}O_{19}$ à 293 K.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	$PbFe_{12}O_{19}$
Molar weight (g/mol)	1181.35
Symmetry	Hexagonal
Space group	$P\ 63/m\ m\ c\ (194)$
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 5.8977(3)$ $c = 23.140(2)$
Volume (Å ³)	697.04(9)
Z	2
Data collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.7107
Density calc. (g/cm ³)	5.6285
Color	black
θ (min-max) (°)	1.76 – 27.49
μ (mm ⁻¹ ; for λ K $\alpha = 0.71073\text{Å}$)	24.216
R_{int} (%)	3.41
Recording reciprocal space	$-7 \leq h \leq 7; -7 \leq k \leq 7; -30 \leq l \leq 30$
Number of measured reflections	360
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)	343
Crystal dimension (μm)	400 x 400 x 80
Refinement	
Number of refined parameters	50
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	Sigma
$R1(F)[I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [All data, %]	0.0213 / 0.0222
$wR^2(F^2)[I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [All data, %]	0.0427 / 0.0430
GOF	3.27
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	-0.58 / 2.34
Refined extinction coefficient	0.041767

Tableau 40. Positions atomiques issues de l'affinement d'un monocristal de $PbFe_{12}O_{19}$ à 293 K.

Atom	Wick.	Occ.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Pb	12j	1/6	0.279(3)	0.649(9)	0.247(3)	-
Fe1	2a	1	0	0	0	-
Fe2	4f	1	2/3	1/3	0.1902(1)	-
Fe3	4f	1	1/3	2/3	-0.0273(1)	-
Fe4	12k	1	0.1687(1)	0.3373(1)	0.1087(1)	-
Fe5	4e	1/2	0	0	0.2571(4)	-
O1	6h	1	0.3628(9)	0.1814(4)	1/4	-
O2	4e	1	0	0	0.1505(3)	-
O3	12k	1	0.4971(3)	0.5029(3)	0.1500(2)	-
O4	4f	1	1/3	2/3	0.0548(3)	-
O5	12k	1	0.6884(5)	0.8442(3)	-0.0522(2)	-

3.Stratégie MF type II dans $PbFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Tableau 41. Déplacements thermiques issus de l'affinement du monocristal de $PbFe_{12}O_{19}$ à 293 K.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Pb	0.015(4)	0.038(12)	0.019(12)	0.017(10)	-0.006(12)	-0.009(15)
Fe1	0.0054(5)	0.0054(5)	0.0033(8)	0.0027(3)	0.0000	0.0000
Fe2	0.0062(5)	0.0062(5)	0.0044(7)	0.0031(2)	0.0000	0.0000
Fe3	0.0044(5)	0.0044(5)	0.0045(7)	0.0022(2)	0.0000	0.0000
Fe4	0.0049(4)	0.0043(5)	0.0058(5)	0.0022(2)	-0.0001(1)	-0.0002(2)
Fe5	0.0110(6)	0.0110(6)	-0.013(4)	0.0055(3)	0.0000	0.0000
O1	0.006(2)	0.021(2)	0.006(3)	0.0030(11)	0.0000	0.0000
O2	0.0053(16)	0.0053(16)	0.008(3)	0.0026(8)	0.0000	0.0000
O3	0.0065(12)	0.0065(12)	0.0056(16)	0.0024(12)	-0.0013(6)	0.0013(6)
O4	0.0055(17)	0.0055(17)	0.004(3)	0.0028(8)	0.0000	0.0000
O5	0.0057(16)	0.0060(13)	0.0048(17)	0.0029(8)	-0.0007(11)	-0.0004(6)

Tableau 42. Distances interatomiques et valences de liaisons correspondantes issues de l'affinement d'un monocristal de $PbFe_{12}O_{19}$ à 293 K. * Symbolise les sites présentant un 'off-centering'.

Pb		Fe		Fe	
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.997(3)	Fe3—O4	1.899(6)
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.997(4)	Fe3—O5	1.903(3)
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.997(3)	Fe3—O5	1.903(3)
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.997(3)	Fe3—O5	1.903(3)
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.997(4)	Fe4—O3	1.931(2)
Pb—O1	2.86(5)	Fe1—O5	1.977(3)	Fe4—O3	1.931(2)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O3	1.965(2)	Fe4—O2	1.976(3)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O3	1.965(2)	Fe4—O4	2.094(4)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O3	1.965(2)	Fe4—O5	2.115(3)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O2	2.080(3)	Fe4—O5	2.115(4)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O2	2.080(3)	Fe5—O1	1.860(4)
Pb—O3	2.92(7)	Fe2—O2	2.080(3)	Fe5—O1	1.860(4)
-	-	-	-	Fe5—O1	1.860(4)
-	-	-	-	Fe5—O2	2.303(7)
-	-	-	-	Fe5—O2	2.303(7)
BV Pb	1.48*	BV Fe1	3.20	BV Fe2	3.03
BV Fe3	2.77	BV Fe4	3.03	BV Fe5	2.84*
BV O1	1.84	BV O2	1.95	BV O3	2.00
BV O4	1.93	BV O5	2.00	-	-

b. Off-centering dans les sites Fe^{3+} : L'off-centering du site bipyramidal trigonal (TBP) Fe5 dans les structures hexaferrites est étudié depuis de nombreuses années. Il a été ainsi démontré pour la première fois en 1967 par Townes *et al.* dans la structure de $BaFe_{12}O_{19}$ bien qu'à cette époque ils n'aient pas été capable de trancher sur la direction de ce déplacement (selon c versus dans le plan

ab).¹⁶⁰ En 1985 Obradors *et al.* reprennent cette étude et par une analyse plus approfondie des agitations thermiques des anions environnants et l'observation des pics de Fourier différence ils montrent que le déplacement s'effectue bien selon l'axe *c*.¹⁶¹ Ils proposent plusieurs modèles, où dans le premier modèle le site cristallographique (2d) splitte en deux positions (4e) « périphériques » de part et d'autre du plan miroir avec une occupation de statique et statistique 1/2, puis un deuxième modèle avec un désordre dynamique où le cation saute rapidement de part et d'autre en passant au travers de la position 2d est suggéré par spectroscopie Mössbauer mais ne semble pas avoir été considéré dans la littérature plus récente.¹⁶¹ En 2014, Shen *et al.*, démontrent par simulation que cette tendance à l'off centering résulte d'une compétition entre les interactions coulombiennes à longue distance, et les répulsions de Pauli à courte distance, ce qui permet la création d'une polarisation locale.¹⁶²

Cette même étude évalue la distance entre les deux positions 4e Fe^{3+} à 0.34(1) Å dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et 0.194(10) Å dans le cas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ à température ambiante, voir Figure 92a. Une étude Mössbauer montre que cette valeur descend à 0.176(5) Å et 0.133 Å respectivement à 4.2 K.¹⁶⁷ Ces valeurs à température ambiante et 4 K sont en accord avec celles déterminées à partir de diffraction de neutrons dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.¹⁶³ Le cation Fe^{3+} tend à se replacer dans le miroir à basse température. Le bloc R contenu dans cette structure hexaferrites, est courant et peut être retrouvé dans différentes structures, notamment d'autres hexaferrites (type W, Z, U), on retrouve ainsi une distance reportée par diffraction de neutrons de 0.48 Å et 0.56 Å dans le cas de $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ et $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$.¹⁶⁸ Un déplacement de 0.52 Å a également été reporté sur $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ par diffraction de neutrons.¹⁶⁸ Dans tous les cas, l'off-centering est confirmé et reste significatif.

c. Non centro-symétrie générée par Pb^{2+} : Dans le cas de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ qui contient ce même bloc R mais aussi le cation polarisable Pb^{2+} , la distance cation-miroir est de 0.17 Å pour le site V^{3+} bipyramide trigonale, et de 0.35 Å pour le site Pb^{2+} à température ambiante, voir Figure 92b. Les cations Pb^{2+} et V^{3+} se déplacent dans le cristal dans des directions opposées selon *c*, conduisant au groupe d'espace $P6_3mc$ polaire, mais malheureusement avec un comportement semiconducteur.^{149,169} Cette symétrie disparaît au chauffage à $T = 560$ K pour laisser place au groupe d'espace $P6_3/mmc$.¹⁴⁹ Ce type de comportement est engageant quant à la possibilité de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ de cristalliser dans un groupe polaire, masqué par les macles.

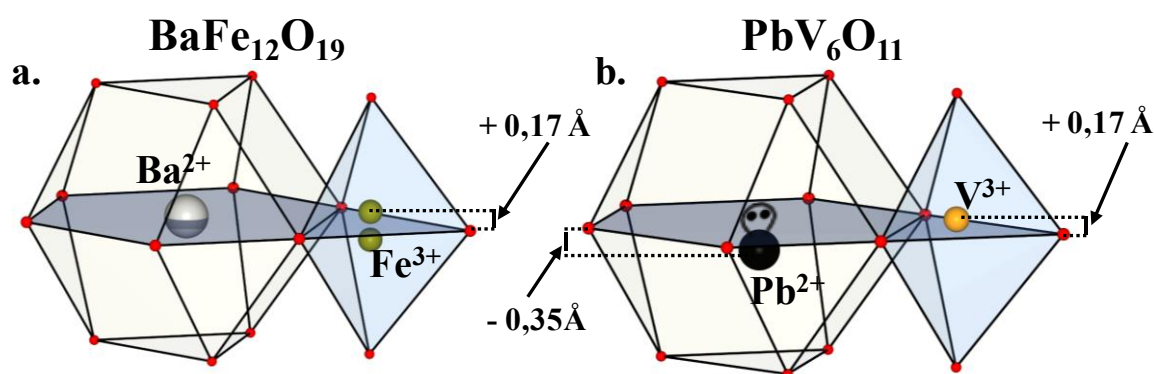


Figure 92. (a) Représentation de l'off-centering dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ où seul le site TBP Fe^{3+} participe à la mise en place de polarisation. (b) Représentation de l'off-centering dans le cas de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ où le site TBP de V^{3+} et le site Pb^{2+} participe à la mise en place de polarisation. La paire libre de Pb^{2+} est représentée par l'ellipse.

A partir de nos données monocristal dans le cas de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, nous avons comparé différents modèles d'affinements d'off-centering sur le site TBP Fe^{3+} et le site Pb^{2+} , en fonction des valeurs de R_{obs} obtenues pour chaque modèle, comme il a déjà pu être fait dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.¹⁶¹

-> L'affinement avec tous les atomes en position spéciale (« structure idéale ») avec une agitation thermique anisotropique conduit à un $R_{\text{obs}} = 4.70\%$ (voir Figure 93a).

-> Celui où seul le site TBP est splitté en deux positions suivant z (voir Figure 93b) conduit à un $R_{\text{obs}} = 4.60\%$, et cette valeur passe à 4.4 % si l'on y ajoute un split de Pb^{2+} selon l'axe c (voir Figure 93c).

-> Finalement la meilleure valeur de $R_{\text{obs}} = 2.14\%$ est obtenue en splittant TBP Fe^{3+} en deux positions suivant z, et Pb^{2+} en 12 positions résultant d'un déplacement à la fois dans le plan et suivant l'axe c (voir Figure 93d,e). Les pics splittés sont observés par Fourier obs, et les valeurs de R_{obs} semblent significativement améliorées : c'est bien le fait de splitter Pb^{2+} en 12 positions qui a été le plus déterminant dans notre affinement. Dans ce modèle final, on retrouve le split du site Fe5 (TBP) ici évalué à une valeur de 0.10 Å par rapport à la position idéale. Les distances Pb-Pb évaluées sur le site Pb^{2+} sont de 0.12 Å selon z, et de 0.51 Å dans le plan. Même si le déplacement dans le plan n'est pas similaire au cas de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, il semble en accord avec les travaux publiés. Ainsi Moore *et al.* reportent cette constatation pour la première fois en 1989 avec une distance Pb-Pb de 0.61(5) Å dans le plan, repris ensuite par Vinnik et Al en 2017.^{165,170}

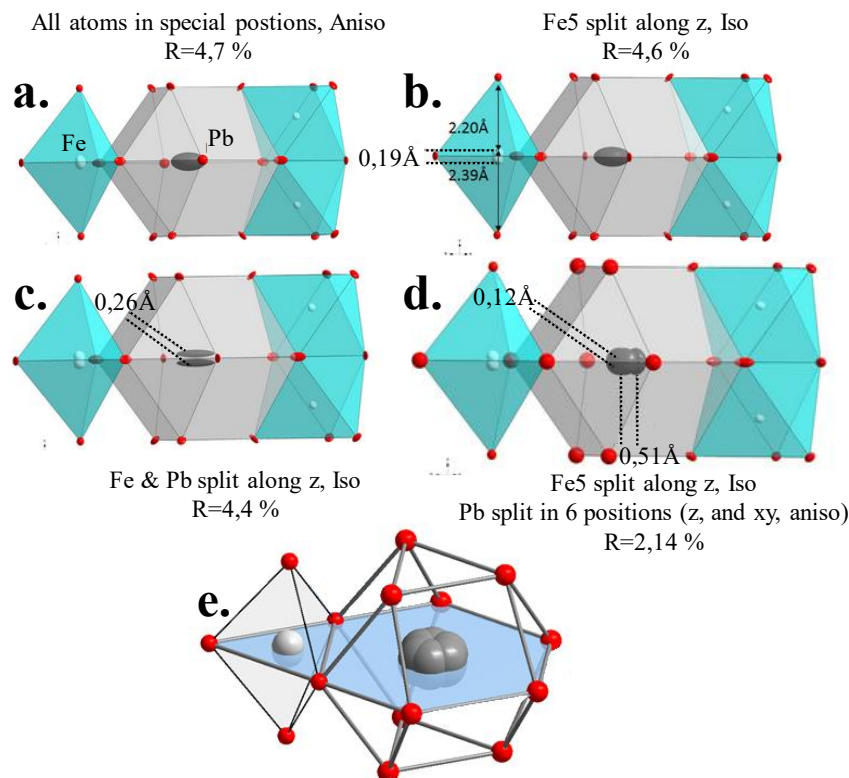


Figure 93. (a,b,c,d) Représentation des différents essais d'affinement des données de diffraction de Rayons X sur monocristal dans le cas de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. L'option (d) possédant le meilleur R_{obs} est retenue. (e) Représentation de ce même modèle d'affinement selon un autre angle.

La polarisation électrique dans un groupe d'espace moyen centrosymétrique reste cependant problématique. Nous avons donc comparé le R_{obs} de ce modèle avec ceux obtenus dans les deux premiers sous-groupes non centrosymétriques du $P6_3/mmc$: $P-62c$ et $P6_3mc$. Dans ces modèles, nous avons tenté de bâtir des structures polaires non-désordonnées, du moins au niveau du site Fe^{3+} TBP. L'affinement a été mené avec des macles énantiomériques, rendant compte des deux directions de déplacement possible de la TBP. Nous avons obtenu respectivement $R_{\text{obs}} = 2.07\%$ et 1.98% , qui n'améliore pas nettement l'accord (initialement de $R_{\text{obs}} = 2.14\%$), malgré un nombre de paramètres affinés qui augmente largement (respectivement 58 et 83 contre les 50 initiaux). Sans passer par le test de Hamilton qui reste « statistique » il ne nous semble ici pas possible de conclure.

d. Relaxation Structurale en DFT ... vers une structure polaire ? : Nous avons effectué des calculs DFT préliminaires d'optimisation/relaxation de la structure en mode spin polarisé. Comme il est d'usage, la structure a été convertie en $P1$ afin de relâcher toutes les symétries cristallographiques et permettre ainsi plus de liberté au système dans son optimisation de structure. Nous avons travaillé dans une seule maille cristalline, à paramètres de maille fixes, et privilégié le déplacement des cations en fixant toutes les positions des atomes d'oxygène.

Cette maille simple n'est pas représentative d'un ordre cristallin attendu dans une supermaille, mais est imposée par les limites de capacité de nos ressources et le temps de calculs. Des partenariats sont en cours au moment de la rédaction avec Natasa Stojic de l'ICTP (international center for theoretical physics) à Trieste en Italie pour étendre ces calculs sur plusieurs mailles, et envisager l'application d'un champ électrique, permettant ainsi d'être plus proche d'un cas réel.

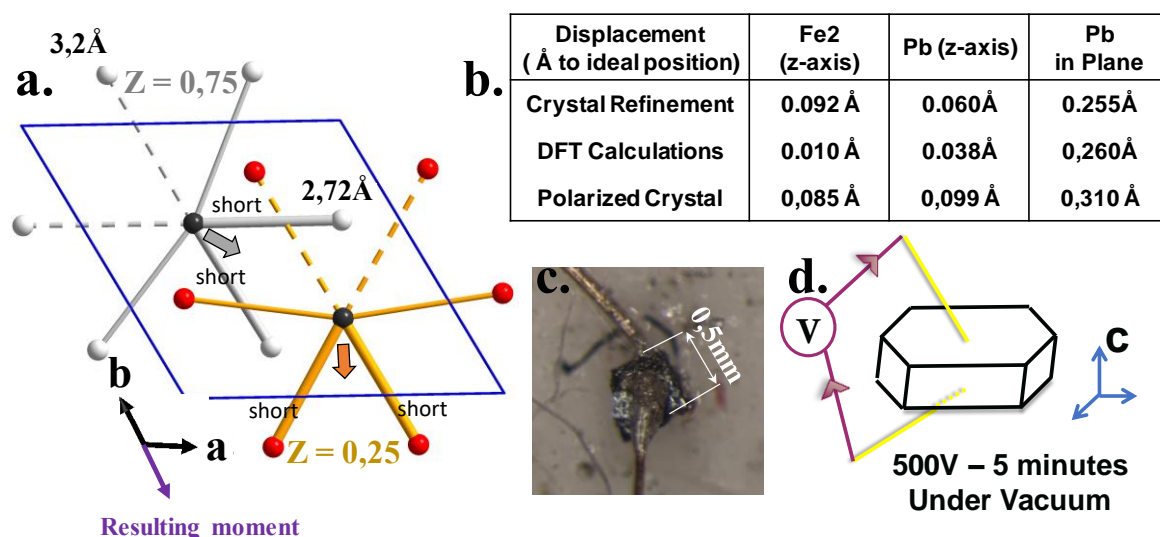


Figure 94. (a) Représentation de la polarisation résultante après optimisation DFT. Les liaisons plus courtes (2.72Å) sont représentées en ligne épaisse, les plus longues (3.2Å) en lignes pointillées. (b) Tableau comparatif sur la structure de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ des résultats obtenus sur le split des positions Pb et TBP Fe dans le cas de l'affinement des données DRX monocristal (293 K), de l'optimisation de structure par calculs DFT (0 K), et de l'affinement de données DRX monocristal sur un cristal polarisé (293 K). Les distances exprimées sont par rapport à la position idéale (c) Photographie des contacts réalisés sur le monocristal de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (de dimensions approximatives $0.5 \times 0.5 \times 0.15$ mm) pour la polarisation du cristal. (d) Schématisation de ce même montage, pour une meilleure représentation.

Cette relaxation de structure préliminaire par DFT a conduit à un déplacement du Fe³⁺ du site TBP de 0.01 Å par rapport à sa position initiale, et du site Pb²⁺ de 0.038 Å selon z et 0.26 Å dans le plan par rapport à sa position initiale. De ce résultat, on semble pouvoir conclure que Pb²⁺ possède bien une affinité à se splitter selon z, mais surtout dans le plan, avec de bons accords de valeurs en comparaison de celles affinées précédemment (37 % d'écart suivant z, 2 % d'écart dans le plan). Ce déplacement est coopératif, un moment résultant est créé dans le plan, voir [Figure 94a](#). Dans le cas de la TBP, le déplacement est quasi-inexistant avec une distance par rapport à la position idéale de 0.010 Å, ce qui n'est pas en accord avec notre affinement (90 % d'écart). Le déplacement est ici cependant toujours coopératif, tous les sites Fe5 se déplacent dans la même direction suivant z. Comme expliqué précédemment ces calculs préliminaires ne sont pas suffisants pour représenter un système réel. Il est cependant reporté que la valeur de cette distance sur le site Fe5 diminue significativement avec la température (distance par rapport à la position idéale dans BaFe₁₂O₁₉: 0.17(1) Å à température ambiante, 0.09(1) Å à 4.2 K).^{162,163,167} Les calculs DFT sont effectués à 0 K, il est donc tout à fait envisageable d'attendre une valeur faible à ce niveau. Avec notre modèle dans une maille simple de structure relaxée, une polarisation résultante émerge dans le plan ab, selon l'axe b, voir [Figure 94a](#). Nous n'avons cependant à ce stade toujours aucune certitude sur la stabilité d'une polarisation « coopérative » dans une structure réelle multi-maille.

e. Estimation des polarisations attendues : Nous avons souhaité évaluer quelle valeur de polarisation il est possible de créer avec ces déplacements. Nous avons tenté d'évaluer par calcul la contribution nécessaire de chaque site, voir [Figure 95](#). Ce calcul très approximatif basé sur une distribution de charges ponctuelles (ioniques très approximées donc dans un cristal iono-covalent), est inspiré notamment d'un travail récent, sur des composés à base de Bismuth BiGa_{1-x}M_xO₃ (M = Cr, Fe, Mn) jusque BiFeO₃, avec un très bon accord entre les résultats et les valeurs expérimentales.¹⁷¹

Selon une dimension : $Ps = \frac{e}{V_{maille}} \times \sum (Atomic\ displacement \times Charge)$

Avec Ps polarisation résultante (exprimée en $\mu C/cm^2$) selon une direction de l'espace, e est la charge élémentaire électronique ($= 1.6022 \times 10^{-13} \mu C$), V_{maille} le volume de la maille. Le déplacement atomique est obtenu en calculant la distance entre la position idéale et celle affinée. La charge est celle du cation donc +2 dans le cas de Pb, +3 dans le cas de Fe. Les déplacements résultants pour chaque site sont ensuite additionnés sur l'ensemble de la maille pour obtenir la polarisation totale P_{xy} ou P_z selon une direction. La composante dans le plan et perpendiculaire au plan sont ensuite sommées comme ci-dessous :

$$Ps_{totale} = \sqrt{P_{xy}^2 + P_z^2 + 2 \times P_{xy} \times P_z \times \cos \frac{120 \times \pi}{180}}$$

$$\theta = \frac{180}{\pi} \times \cos^{-1} \left(\frac{P_{xy}^2 - P_z^2 - Ps_{totale}^2}{2 \times Ps_{totale} \times P_z} \right)$$

Permettant ainsi d'obtenir Ps_{totale} exprimée en $\mu C/cm^2$ et l'angle du vecteur de polarisation θ en ° par rapport au plan ab. D'après les valeurs d'affinements des données de diffraction de rayons X sur poudre, seul Pb²⁺ à une composante dans le plan. Pour sonder le rôle du fer, seuls les déplacements des sites Fe³⁺ selon z ont donc été considérés. On ne prend pas en compte de déplacement sur le site 1 (2a) qui est dans une position particulière (0,0,0). Les positions idéales

Chapitre IV. Les Hexaferrites de type-M

pour les sites Fe2-5 sont déduites du barycentre selon z dans des polyèdres de coordination, voir Figure 95.

	Atom	Charge	Multipl.	x	y	z
Exp. Coordinates	Pb	2	2d	0,6493	0,2785	0,2540
Ideal positions				0,6667	0,333	0,2500
Atomic displ. (Å)				0,1026	0,3214	0,0924
						$= (0,3333 - 0,2785) \times 5,8977$
Exp. Coordinates	Fe2	3	4f	0,333	0,6667	0,1978
Ideal positions				0,333	0,6667	0,1890
Atomic displ. (Å)				0	0	0,2032
						$= (0,1978 - 0,1890) \times 23,09$
Exp. Coordinates	Fe5	3	2b	0	0	0,2542
Ideal positions				0	0	0,2500
Atomic displ. (Å)				0	0	0,0970
						$= (0,2542 - 0,2500) \times 23,09$
Exp. Coordinates	Fe3	3	4f	0,333	0,6667	0,0273
Ideal positions				0,333	0,6667	0,0259
Atomic displ. (Å)				0	0	0,0319
Exp. Coordinates	Fe4	3	12k	0,1689	0,3376	0,9087
Ideal position				0,1689	0,3376	0,8913
Atomic displ. (Å)				0	0	0,4018
Exp. Coordinates	Fe1	3	2a	0	0	0
Ideal positions				0	0	0
Atomic displ. (Å)				0	0	0

Figure 95. Récapitulatif des valeurs de positions affînées et déplacements atomiques résultants utilisées pour les calculs de polarisation électrique pour chaque cation de la structure.

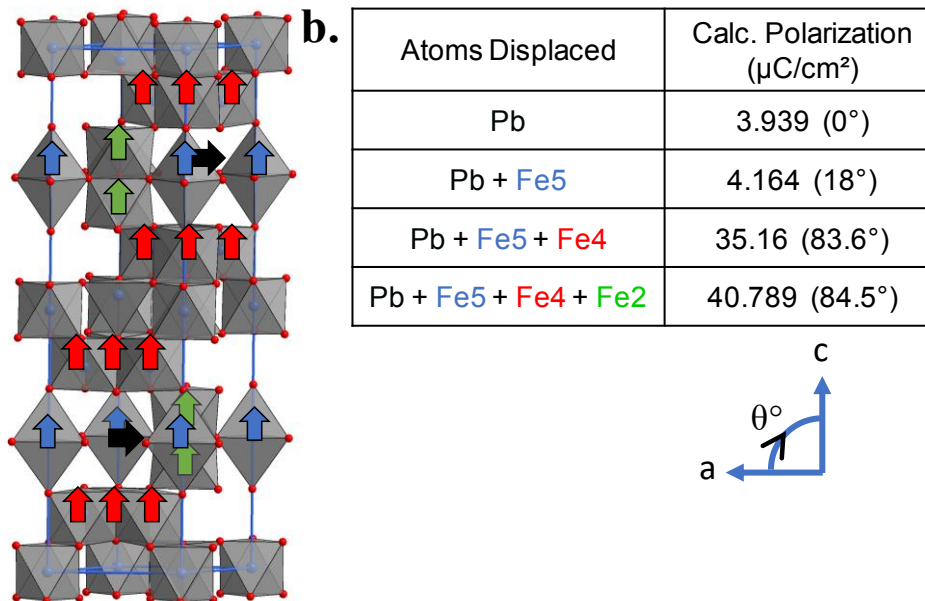


Figure 96. Calculs de polarisation électrique au sein de la structure avec (a) Schématisation des déplacements au sein de la structure. (b) Valeurs de polarisation électrique résultantes (exprimées en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) obtenues par le calcul exprimé précédant pour un off-centering coopératif de toutes les positions au sein de la structure. L'angle correspondant par rapport au plan ab est reporté. Seul Pb possède une composante dans le plan.

On incrémente dans le tableau [Figure 96b](#) la contribution de chaque site [Figure 96a](#). Le déplacement de Pb^{2+} se fait majoritairement dans le plan, on ne considère pas de déplacements suivant z peu impactants. La seule contribution de Pb^{2+} ne permet d'obtenir une valeur de polarisation que de $3.939 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, et l'ajout du site 2 TBP augmente à peine cette valeur. Il n'est possible d'atteindre des ordres de valeurs similaires à ceux reportés (pour rappel $\sim 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, revoir [Figure 86b,c](#))^{10,147} que si on ajoute la composante selon z du site 4 (12k), cette valeur de polarisation P_{Stotale} monte à $35.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec un angle $\theta = 83.6^\circ$. Cette nette augmentation peut être expliqué par le fait que ce site 4 possède à la fois un déplacement notable mais également une grande multiplicité en comparaison des autres sites, et possède donc une importante pondération dans le calcul final. Pour finir la considération de Fe1 (dimère d'octaèdres) n'entraîne pas d'augmentation notable. Ce modèle final global correspondrait à un déplacement coopératif de tous les sites de la structure dans la même direction, ce qui est dans les faits extrêmement peu probable. En imaginant que nous ayons sous-estimé les valeurs de déplacement qui semblent un peu plus faibles dans notre cas que dans celui de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (déplacement TBP = $0.17(1) \text{ \AA}$ de la position idéale) où de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ (déplacement $\text{Pb}^{2+} = 0.35 \text{ \AA}$ de la position idéale), cette dernière valeur de P_{Stotale} ne passe qu'à $45.754 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, toujours insuffisante pour expliquer les valeurs reportées. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation des mesures $P(E)$ que nous avons effectué.

f. Diffraction après polarisation : Nous avons mesuré l'influence d'un champ électrique sur ces déplacements du point de vue structural, et avons donc sélectionné un monocristal de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ sur lequel nous avons imposé un champ électrique le long de l'axe c à l'aide de fils d'or et de laque d'argent, schématisé [Figure 94\(c,d\)](#). Nous avons placé ce montage sous ultra vide, et y avons imposé une tension de 500 V pendant une durée de 5 minutes. Le cristal est récupéré, et nettoyé en surface de la laque d'argent. Ce cristal a ensuite été collecté par DRX. L'affinement a conduit à $R_{\text{obs}} = 3.09 \%$, alors que le déplacement au sein de la TBP de Fe^{3+} ne semble pas notablement différent (7% d'écart), les valeurs dans le cas du Pb^{2+} évoluent, voir [Figure 94b](#). Ainsi la distance « cation-position idéale » selon l'axe z passe de 0.060 à 0.099 \AA (une augmentation de 35 % de la valeur initiale), et celui dans le plan de 0.255 à 0.310 \AA (augmentation de 22 % de la valeur initiale), en accord avec un possible déplacement coopératif des atomes sous champ conduisant à une polarisation exacerbée. Nous n'avons pas assez de recul pour juger si cette méthode est recevable pour tirer des conclusions fiables, mais la tendance du plomb à se splitter suivant 6 positions, qui reste marquée, est encore insuffisante pour expliquer les valeurs de polarisation mesurées reportées dans les publications.

Fort de ces informations, nous allons désormais nous intéresser aux caractérisations électriques. Comme il était à prévoir, la mesure de résistivité électrique en fonction de la température sur un échantillon de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ sous forme de pastille montre un comportement de type semi-conducteur (voir [Figure 98a](#)) : la valeur de résistivité ρ décroît fortement quand la température augmente, et la valeur de cette résistivité est comprise entre les valeurs théoriques de 10^{-8} et $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante attendue pour un semi-conducteur, la valeur ici à température ambiante étant de l'ordre de $15 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ (pour un isolant $\rho > 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ à $T^\circ\text{amb}$), ce qui est en accord avec le comportement semi-conducteur reporté pour $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ anticipé à partir de la structure électronique calculée.^{9,152} Cependant, les valeurs obtenues à basse température lors de notre mesure sont l'ordre de la résistance maximale mesurable par notre appareillage.

g. Mesures de cycle P(E) : Cette tendance est également notée sur la [Figure 98b](#) de polarisation électrique P_s en fonction du champ qui présente une forme allongée ellipsoïdique de l'hystérèse caractéristique de fuites de courant. Cette mesure a été réalisée sur un monocristal de $PbFe_{12}O_{19}$, préalablement chauffé à 600 °C sous O_2 , puis mesuré à des valeurs de tensions de 200, 500, 700, et 800 V à pression ambiante, mais les fuites de courant ont également pu être remarquées sur des échantillons sous forme de pastille. Les valeurs de polarisation électrique mesurées sont cependant similaires aux courbes issues de publications présentées précédemment ($\sim 80 \mu C/cm^2$).^{10,147}

La méthode P.U.N.D (Positive, Up, Negative, Down) permet dans le cas de fuites de courant d'extraire uniquement la composante correspondante à la mesure d'hystérésis, en s'affranchissant de la contribution dissipative des fuites.^{172,173} Cette méthode reconnue consiste à effectuer une double vague plutôt que la simple vague conventionnelle. Les composantes diélectrique et électronique sont égales dans la première et deuxième vague (P et U // N et D) et retombent à 0 lorsque le courant retourne à 0, alors que la composante d'hystérésis n'est idéalement présente que dans la première vague P et N (le matériau conserve une mémoire de l'hystérèse même lorsque l'on retire le champ, il n'y a donc plus d'évolution de cette composante lors de la seconde vague, tant que le signe est conservé). En faisant la différence, P-U et N-D on supprime donc les réponses diélectriques et conductive parasites pour ne conserver que la réponse de l'hystérésis, voir [Figure 97\(a,b,c,d\)](#). On remarque sur la [Figure 97e](#) que les intensités P et U (ou N et D) sont presque équivalentes, il y a beaucoup de composante conductive et diélectriques, il en résulte une hystérèse de faible intensité voir [Figure 97f](#).

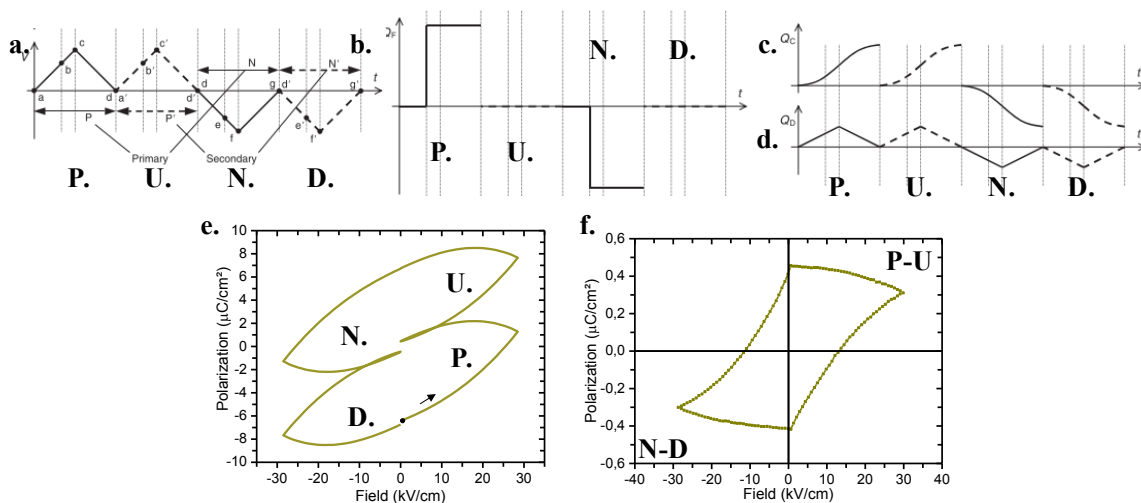


Figure 97. Mesure P.U.N.D avec (a) courant et polarisation appliquée théoriques en fonction du temps (b) réponse théorique correspondant à l'hystérèse électrique (c) réponse théorique type d'une composante conductive (d) réponse théorique type d'une composante diélectrique. Les vagues premières sont représentées en traits pleins, les vagues secondes en pointillées. Tiré de Fukunaga, M. & Noda, Y. J. Phys. Soc. Japan 77, 1–5 (2008).¹⁷² (e) Mesure PUND expérimentale complète avec mise en évidence des doubles cycles. (f) courbe résultante après soustraction, ne permettant ainsi d'obtenir que la composante de l'hystérèse.

Avec cette méthode, nous obtenons des résultats très différents. La forme carrée et symétrique semble correspondre davantage à une réponse ferroélectrique intrinsèque de l'échantillon, voir [Figure 98c](#), en comparaison avec les formes allongées de la [Figure 98b](#). Les valeurs de polarisation mesurées semblent en meilleur accord avec les valeurs théoriques attendues avec les calculs de charges ponctuelles, de l'ordre de quelques $\mu C/cm^2$. Comme

présenté précédemment [Figure 96b](#), une valeur calculée de $4.164 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ est attendue pour un déplacement coopératif de tous les sites Fe5 (selon z) et Pb (dans le plan). Le calcul que nous avons effectué est très approximatif et basé sur une distribution de charges ponctuelles (ioniques très approximées donc dans un cristal iono-covalent), et de plus il repose sur un modèle où tous les sites se déplacent coopérativement dans la structure. Il est donc normal d'obtenir une valeur plus faible expérimentalement. L'hysteresis semble s'agrandir proportionnellement avec la valeur de champ appliqué jusqu'à une valeur de fuites de courant (ici 2500 V ou une partie de l'intensité est dissipée), alors qu'il devrait être possible d'atteindre une valeur de saturation sur la gamme de champ mesurée, d'où quelques doutes sur la fiabilité de ces mesures : la reproductibilité est discutable, avec certaines mesures effectuées affichant des valeurs de polarisation jusqu'à $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $8\text{kV}/\text{cm}$ dans des conditions similaires (facteur 30). Nous avons pu constater que ces mesures sont difficiles à mettre en place et à interpréter.

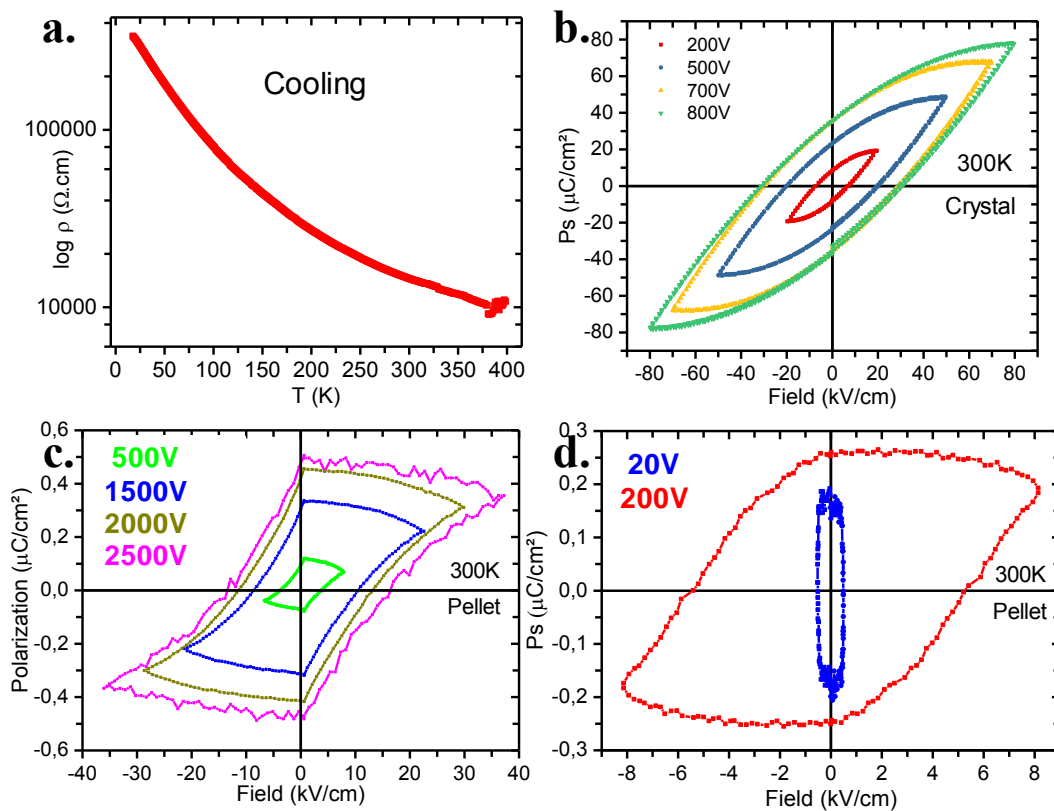


Figure 98. Mesures électriques effectuées sur des échantillons de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ traités préalablement à 650°C sous O_2 avec a) mesure de $\rho(T)$ sur une pastille (dimensions approximatives $1.4 \times 5.8 \times 8.3 \text{ mm}$), au refroidissement b) $P(E)$ sous vide primaire sur un monocristal (dimensions approximatives $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$) à température ambiante, c) $P(E)$ sur la pastille densifiée de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ placée dans une résine isolante en appliquant la méthode P.U.N.D. à température ambiante d) $P(E)$ sur la pastille densifiée de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ en appliquant la méthode P.U.N.D. à température ambiante. Nous n'avons pas pu réaliser l'essai suivant à 500 V qui a grillé la pastille.

Dans le cas de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ les mesures ont donc été effectuées dans les mêmes conditions (P.U.N.D.), sur une pastille densifiée par SPS, puis retraitée sous O_2 , voir [Figure 98d](#). Les valeurs de polarisation mesurées sont plus grandes, ainsi elles sont même supérieures à 200 V dans le cas de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ ($0.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $8 \text{ kV}/\text{cm}$) à celles mesurées à 500 V dans le cas de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $7 \text{ kV}/\text{cm}$). Cependant nous n'avons pas pu tester cet échantillon à des valeurs plus élevées de courant et comparables au cas précédent, l'application d'un courant de 500 V a suffi à « brûler » la pastille.

h. Conclusion préliminaire sur $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$: Concernant $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ il semble difficile d'apporter des conclusions complètes à ce niveau sur tous les aspects de l'étude. Il est reporté que la polarisation dans les hexaferrites proviendrait d'un off-centering des cations, sans pour autant avoir été approfondie dans le cas de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Nous avons ici pu démontrer cette tendance par diffractions de rayons X, qui semble aussi être confirmée par nos calculs DFT préliminaires. Le Fe^{3+} dans le site bipyramide possède un déplacement majoritairement selon c comme reporté pour les autres hexaferrites, mais inopinément Pb^{2+} possède davantage une tendance à se « splitter » dans le plan. L'utilisation d'un groupe d'espace cristallographique non centrosymétrique ne semble pas améliorer le modèle. La DRX sur monocristal effectuée sur un cristal polarisé semble indiquer que ce déplacement est renforcé par l'effet du champ électrique. Cependant, nous avons pu estimer par calculs de moments dipolaires sur les valeurs affinées de structure des polarisations raisonnables de l'ordre de quelques $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ qui ne semblent pas en accord avec les valeurs actuellement reportées de $\sim 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans l'ensemble des publications.^{10,147} Par contre ces valeurs « théoriques » sont en accord avec nos mesures P.U.N.D de $P(E)$ qui corrige les pertes diélectriques. L'impossibilité de saturer nos cycles laisse encore des doutes sur la véracité de ces résultats, même si le fait que les valeurs mesurées dans le cas de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ soient plus grandes est encourageant. Au final, bien que le caractère ferrimagnétique reporté dans la littérature soit indéniable, il est plus difficile de conclure sur la multiferroïcité. Il pourrait être intéressant d'effectuer les mesures de polarisation électrique à plus basse température pour limiter les fuites de courant, mais elles n'ont pas donné de résultats exploitables dans notre système pour le moment. Des mesures PDF actuellement en cours sur les échantillons de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ et de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ permettront d'obtenir des informations supplémentaires concernant les environnements des cations et les distances au sein de la structure, ce qui devrait nous permettre de conclure sur cette étude et l'off-centering. Des résultats plus « définitifs » seront proposés après substitution de Fe par Al, dans des composés largement plus « diélectriques ».

Nous nous intéressons maintenant plus précisément à la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

3. Stratégie MF II dans les hexaferrites de type-M $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

La substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} , cation diamagnétique, devrait permettre d'augmenter le caractère isolant du matériau parent $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (et donc sa polarisabilité) référencé comme un semi-conducteur. On peut aussi espérer briser la colinéarité des spins magnétiques, et ainsi mettre en place une structure magnétique de type spirale ou autre permettant la mise en place de ces couplages par effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse.¹⁷⁵⁻¹⁸⁰ Dans cette partie nous présenterons dans un premier temps l'étude cristallographique de la solution solide par DRX sur poudre, puis la partie magnétique avec les mesures d'aimantation et les caractérisations de la mise en ordre magnétique par neutrons, puis dans une dernière partie la caractérisation des propriétés MF.

a. Introduction bibliographique : Des mises en ordre magnétique de type spirale ont déjà été reportées dans la famille des hexaferrites comme c'est le cas des type-Y $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ et $(\text{Ba,Sr})_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$,^{178,179} du type-W avec $\text{BaNi}_2\text{Sc}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ou dans le cas des M-type avec $\text{Ba}(\text{Fe,Sc})_{12}\text{O}_{19}$.^{181,176} Dans ces structures qui possèdent le même type de blocs, la stratégie a été régulièrement de substituer le Fe^{3+} magnétique par un cation souvent diamagnétique (Sc^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}).

Concernant notre étude, quelques travaux s'intéressent à la substitution du fer par de l'aluminium dans les hexaferrites de type-M et leurs caractérisations mais très majoritairement

dans le cas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. En 1967 Croft *et al.* font état de la solution solide complète $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, puis Sandiumenge *et al.* en 1988 de celle de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ mais les deux se limitent à une étude de l'évolution des paramètres de maille, il reste beaucoup à faire notamment vis-à-vis des propriétés magnétiques.^{156,182} En 2014, Vinnik *et al.* étudient les propriétés magnétiques de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ sous forme de monocristaux pour x allant de 0.1 jusque 1.1, en indiquant une non préférence de Al^{3+} pour le site tétraédrique, et une conservation du caractère ferrimagnétique colinéaire avec l'axe facile d'aimantation suivant c .¹⁸³ En 2016, Trukhanov *et al.* étudient les structures cristallines et magnétiques de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ pour $x = 0.1-1.2$ sur des échantillons poudre.¹⁵⁴ Ils remarquent une baisse de la température de Curie, une diminution attendue de l'aimantation et des moments magnétiques (du moins de leurs composantes ordonnées) avec le taux d'aluminium, mais pas de modification notable sur la structure magnétique qui reste colinéaire. Cependant leur principal objectif était de diminuer le caractère semi-conducteur de ces phases via un taux de substitution faible. Ces récentes références semblent reporter l'incorporation par sites préférentielles, c'est-à-dire que l'aluminium possède une affinité pour certains sites et ne se répartie pas statistiquement au sein de la structure sous forme de site mixte. Une affinité de l'aluminium pour les sites 2a, 2b et 12k (bipyramide trigonale et octaèdres isolés) et une réticence pour les sites 4f (tétraèdre, dimères d'octaèdre) sont ainsi reporté jusque $x = 1.2$, ce que nous tacherons de vérifier dans le cas de $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

Si l'on s'écarte du $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, on retrouve bien moins de caractérisations avancées, aucune à notre connaissance dans le cas des $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Albanese *et al.* en 2002 (étude Mössbauer et magnétisme jusque $x = 11$), puis Na *et al.* en 2012 (jusque $x = 6$) reportent une étude plus complète de la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$, allant jusqu'aux mesures des propriétés magnétiques et la résolution des structures magnétiques aux neutrons pour ces derniers, mais cette insertion ne semble pas briser la mise en ordre magnétique colinéaire. Na *et al.* indique que le gallium s'insère simultanément dans les 5 sites, mais avec une préférence pour l'octaèdre 2a et le site tétraédrique 4f, et une non préférence pour le site 2b et 4f (dimères d'octaèdres).^{155,184} Le résultat peut cependant être différent dans le cas de Al^{3+} .

b. Affinement structural : En utilisant le protocole de synthèse développée dans la première partie de ce chapitre nous sommes désormais en possession de 12 échantillons correspondant à des ratios Fe/Al différent de $x=0$ à $x =12$. Pour la DRX de laboratoire, nous avons utilisé des porte-échantillons qui se chargent par l'arrière afin de limiter l'orientation préférentielle en surface, nous avons utilisé le filtre du détecteur permettant de filtrer la fluorescence du Fer, et des temps d'acquisition beaucoup plus long permettant de jouer considérablement sur la qualité du diagramme comme illustré Figure 99. Nous avons ainsi pu réaliser les affinements des modèles structuraux correspondant à ces 12 échantillons en partant du modèle résolu sur monocristal de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

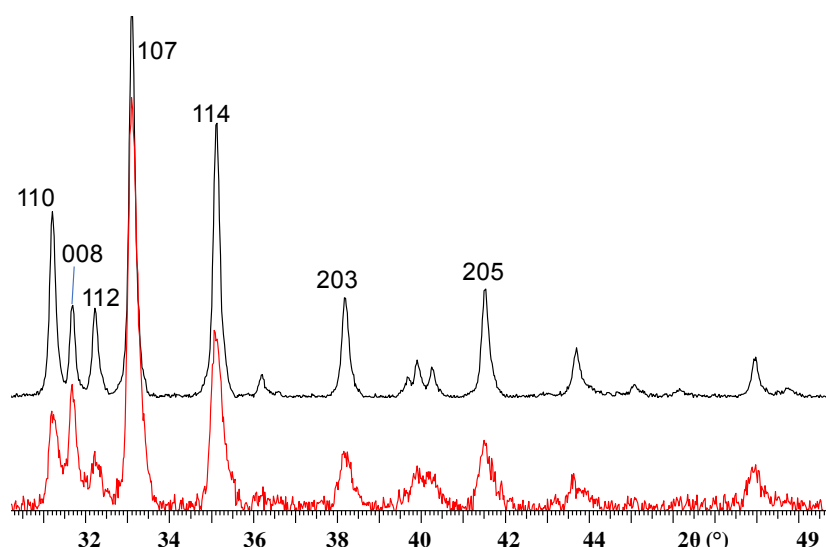


Figure 99. Comparaison entre un diagramme de DRX sur poudre sur le même échantillon de $PbFe_5Al_7O_{19}$ ($x = 7$) pour une mesure de routine (en rouge), et le diagramme de qualité utilisé pour faire les affinements (en noir). On note une réduction notable du rapport bruit/signal, une meilleure séparation des pics et une diminution de l'orientation préférentielle (voir le pic 008 notamment).

Comme attendu par les rayons ioniques (rayon ionique de $Al^{3+} = 0.535 \text{ \AA}$ contre 0.550 \AA pour Fe^{3+} en coordination octaédrique), on note une diminution des paramètres de maille tout au long de la substitution (voir Figure 100a,b,c). Les résultats obtenus sont comparables à ceux reportés en 1967 par Croft représenté en gris sur ces diagrammes, bien que l'accord diverge quelque peu jusque $x = 6$. Cependant le rapport « c/a » semble dans notre cas suivre une évolution plus linéaire que celle reportée, voir Figure 100d. Malgré cette divergence notable à cette échelle, l'écart entre les valeurs n'excèdent jamais 0.95 %. Suite au développement des techniques d'analyses depuis les années 60 nous nous fierons à nos résultats. L'évolution globale des paramètres de mailles affinés avec le taux d'alumine dans la structure x n'est pas parfaitement linéaire. Alors que l'évolution est pseudo linéaire pour $0 \leq x \leq 4$ puis $6 \leq x \leq 12$, on remarque une anomalie vers $x = 5$ que nous tacherons d'expliquer par la suite par des notions de sites privilégiés tout au long de la substitution.

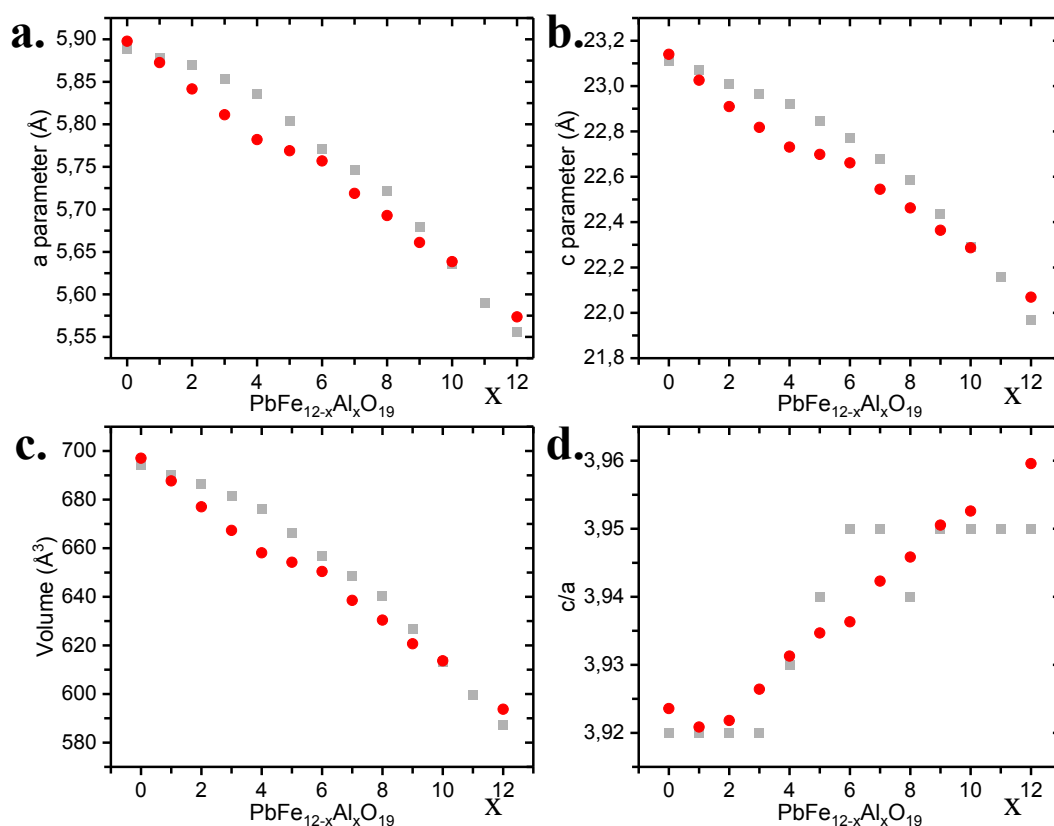


Figure 100. Comparaison des valeurs de paramètres de maille affinés en fonction du taux d'alumine tout au long de la solution solide de $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ entre celles de Croft (en gris) et les nôtres (en rouge). On semble observer un décrochement autour de $x = 5$.

c. Spectroscopies :

Détails Expérimentaux des mesures spectroscopiques : Les mesures de spectroscopies infrarouge (IR) ont été réalisées sur un appareil « Perkin Elmer Spectrum 2 » équipé avec un diamant de réflectance totale atténuée permettant d'examiner un échantillon sous forme solide sans préparation préalable supplémentaire. Les échantillons, sous forme de poudres broyées, ont été mesurée entre 4000 et 400 cm^{-1} . La spectroscopie UV-visible a été réalisé sur un spectromètre « Perkin Elmer Precisely Lambda 650 » utilisant un détecteur STD et un kit de mesure de réflexion diffuse « Harrick Praying Mantis » permettant la mesure sur des échantillons sous forme solide entre 900 et 200 nm. Les échantillons riches en fer sont noirs, ils absorbent toutes les longueurs d'onde de la lumière émise dans cette gamme. Nous les avons donc préalablement dilués dans du BaSO_4 sous forme de poudre, de couleur blanche et ne présentant pas de signature dans cette gamme de longueur d'ondes.

Uv-visible : Cette substitution peut également être analysée optiquement. Alors que $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ est blanc, la couleur de l'échantillon évolue de noir pour $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ jusqu'ocre jaune pour les compositions riches en aluminium avec $\text{PbFe}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ en passant par les dégradés de teinte d'ocre marron pour les compositions intermédiaires, voir Figure 101a. Cette évolution représente bien l'évolution du gap optique attendue avec l'incorporation d'un cation isolant tel que Al^{3+} . Cet aspect peut être suivi par spectroscopie UV-visible, voir Figure 101b. A partir des mesures d'absorption réalisée on effectue un traitement mathématique afin de représenter ici une transformation dite de Kubelka-Munk d'une réflectance en fonction d'une énergie en (eV) selon une hypothèse de

gap directe :

$$f(R) = f(10^{-Abs}) = \frac{(1-R)^2}{2 \times R} \times hu$$

Avec R réflectance, Abs absorbance mesurée en unité arbitraire, hu énergie exprimée en $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\sim 1240/\lambda$).

Cette représentation a l'avantage d'extrapoler plus facilement la valeur du Gap. Ainsi $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, riche en fer possède la Gap optique le plus faible avec une valeur proche de 1.5 eV, alors que $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ possède le Gap le plus élevé avec une valeur proche de 4.25 eV. Pour les ratios intermédiaires, les valeurs suivent une évolution logique et attendue : ~ 1.7 eV pour $x = 3$, ~ 1.85 eV pour $x = 5$, ~ 2 eV pour $x = 7$ et ~ 2.5 eV pour $x = 10$.

Infrarouge : La spectroscopie IR ne révèle pas de surprise, on observe des bandes à bas nombre d'ondes correspondant aux élongations $\nu\text{Fe-O}$ ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) et au déformations $\delta\text{Fe-O}$ ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), voir **Figure 101c**. Un épaulement discernable aux alentours de 730 cm^{-1} correspond à l'élongation sur le site tétraédrique 3 (4f). Les bandes sont larges, reflétant la présence d'environnements différents pour les sites au sein de la structure. Les nombres d'ondes augmentent avec l'incorporation de Al^{3+} , tendance attendue d'après les tables infrarouges théoriques avec par exemple une valeur de 880 cm^{-1} reportés pour Fe-O et de 978 cm^{-1} dans le cas de Al-O pour une molécule de type XY, ou encore un déplacement de 560 cm^{-1} dans le cas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 590 cm^{-1} dans le cas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les bandes d'élongation des octaèdres.¹⁸⁵⁻¹⁸⁹

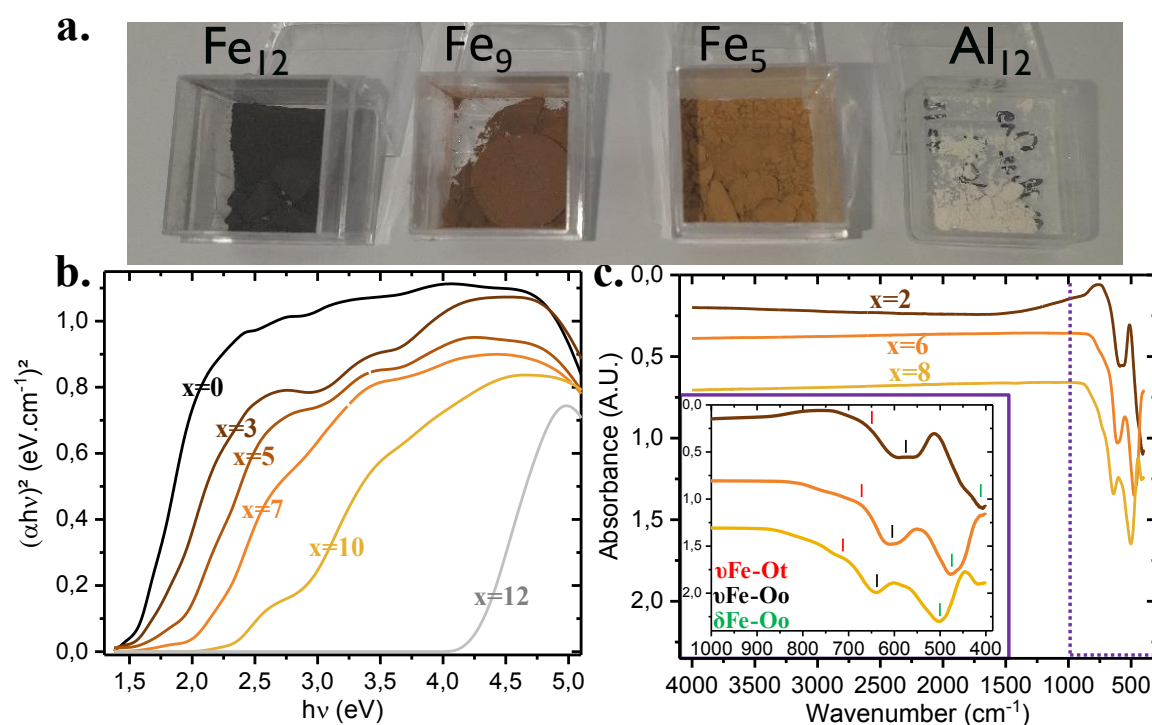


Figure 101. (a) Photographie des échantillons de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ et $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (gauche à droite), avec mise en évidence de l'évolution de la couleur des échantillons de noir (pour les échantillons riches en fer) à ocre jaune (pour les échantillons riches en alumine) jusque blanc pour la substitution totale. (b) Spectroscopies UV-Visible de la série $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, tracé Kubelka-Munk (réflectance en fonction de l'énergie) permettant la mise en évidence des Gap optiques. (c) Spectres infrarouges pour les échantillons de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ et $\text{PbFe}_4\text{Al}_8\text{O}_{19}$ (marron, orange et jaune respectivement)

d. Distribution Fe/Al : Le contraste entre Fe/Al ($\text{Fe}^{+3} Z = 23$ et $\text{Al}^{3+} = 10$) est suffisant par DRX pour sonder une affinité préférentielle éventuelle entre Fe et Al. Nous avons affiné sur chaque site les positions et occupations en Fe et Al en utilisant des contraintes pour conserver un ratio global proche de la composition pesée, et une occupation sur chaque site à 100 % pour un total de 7 contraintes linéaires (5 pour le total de site, un pour le taux de Fe ($12-x$), et un pour le taux de Al (x)). Ces contraintes ont ensuite été relâchées quelque peu à la dernière étape pour obtenir une représentation réelle de notre échantillon. Le résultat des affinements est présenté [Figure 102](#). Après analyse des données, une allure semble se dégager, voir [Figure 103](#).

- Al^{3+} a une affinité marquée pour le site 4 (octaédrique - 12k) et le site 1 (octaédrique - 2a) qui sont substitués en premier. Ce dernier est le premier site à se remplir complètement à $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ (voir [Figure 104a](#)).
- Ensuite, le site 2 (dimères d'octaèdres - 4f) et le site 3 (tétraèdre - 4f) commencent à se remplir jusque $\text{PbFe}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ où ces 4 sites sont occupés à 100% par Al^{3+} (voir [Figure 104c](#)).
- Le site 5 (TBP – 2b) est le plus réticent à l'insertion d' Al^{3+} , et ne se remplit qu'après $x = 11$ $\text{PbFe}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, quand tous les autres sites sont pleins. Nous précisons que les pourcentages présentés ci-dessous ne rendent pas compte de la multiplicité des sites. Il est donc normal que le remplissage du site 12k couvre une large gamme de x , alors qu'une seule incrémentation de x suffise à remplir le site 2b.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec l'évolution des paramètres de maille présentée précédemment [Figure 100\(a,b,c,d\)](#). De $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ à $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ l'évolution est pseudo-linéaire. A cette étape, de nouveaux sites commencent à se remplir, impliquant des distorsions supplémentaires de la maille, et une cassure des paramètres de maille en fonction de x . A partir de $\text{PbFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ s'en suit une évolution pseudo-linéaire pour le reste de la solution solide. Ces résultats divergent cependant quelque peu de ceux reportés dans les travaux de Trukhanov *et al.* qui avancent un site 2b partiellement substitué pour $\text{BaFe}_{10.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{19}$.¹⁵⁴ Dans le cas de $\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-11$), Albanese avance une distribution plutôt uniforme sur les 5 sites jusque $x = 5$, puis une distribution légèrement inférieure sur le site 2b après cette valeur.¹⁸⁴ Différemment en 2012, Na dans $\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-6$) annonce une préférence marquée pour le site 2a et 4f (tétraèdre), et une réticence pour le site 2b et le site 4f (octaèdre).¹⁵⁵ La nature des cations (Ba^{2+} vs Pb^{2+} , Ga^{3+} vs Al^{3+}) semble donc importante, mais on peut également évoquer l'influence des conditions de synthèse.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement au remplissage dans $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ selon nos résultats (voir [figure 104a](#)), on remarque que l'aluminium n'occupe pas le bloc R de la structure Hexaferrites mais uniquement le bloc S (spinel), et plus particulièrement uniquement les octaèdres en évitant le site 2 d'environnement tétraédrique. Ce résultat est en bon accord avec la répartition cationique dans la spinelle MgAl_2O_4 (voir [Figure 104b](#)), où Al^{3+} a ici également une affinité pour les octaèdres, alors que Mg^{2+} préfère les tétraèdres.

Ces résultats sont très encourageants au regard de notre stratégie MF type-II. A l'inverse d'une distribution uniforme et d'un désordre statistique réparti sur les 5 sites cristallographiques,

une mise en ordre préférentielle permet d'envisager la possibilité de créer des zones magnétiques séparées par des « spacers » non magnétiques Al^{3+} , ou d'envisager la perte de symétrie magnétique locale au sein de la structure au profit une mise en ordre complexe. Il est même envisageable par un contrôle réfléchi du ratio Fe/Al de cibler directement les sites d'intérêt, permettant par exemple de diminuer la composante AFM du ferrimagnétisme (en diminuant la contribution d'un sous-réseau les spins antiparallèles), ce qui résulterait en une aimantation macroscopique plus importante.

e. Caractérisations magnétiques : Les mesures magnétiques sur la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ réalisées en collaboration avec Antoine Maignan au Crismat de Caen sur nos échantillons poudre sont présentés [Figure 105](#). La susceptibilité magnétique a été mesurée sur l'ensemble de la solution solide entre 400 et 2 K, ainsi que des mesures d'aimantation à 300 K et 5 K à 100 Oe. Les mesures de susceptibilité ne présentent globalement pas de différence, la T_C de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ étant de 718 K d'après ce qui est reporté dans les travaux de Pullar *et al.*, cette valeur diminue avec l'insertion de Al^{3+} mais nous nous plaçons toujours dans le domaine ordonné magnétiquement.¹⁹⁰ Les résultats obtenus concernant $\text{PbFe}_3\text{Al}_7\text{O}_{19}$ sont présentés [Figure 105\(a,b\)](#) et donnent une allure générale. On conserve un caractère ferrimagnétique à température ambiante jusque $\text{PbFe}_4\text{Al}_8\text{O}_{19}$ avec la présence d'une hystérésis de l'aimantation $M(H)$. Ces hystérésis sont caractérisées par de larges rémanences (de l'ordre de 60 % de la valeur de saturation), et de larges valeurs de champ coercitifs (plusieurs centaines de mT), ce qui classe ces matériaux dans la catégorie des aimants durs. Comme attendu on observe la diminution des moments magnétiques avec la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} non magnétique, et ces valeurs sont plus faibles à température ambiante voir [Figure 105\(c,d,e\)](#). Les valeurs suivent une évolution plutôt logique à l'exception de la rémanence de $\text{PbFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19}$ (plus faible) et du champ coercitif de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ (plus élevé). Pour ce dernier la mesure s'est faite sur une pastille densifiée par SPS qui pourrait expliquer cette différence. Nous reviendrons sur l'évolution des valeurs de M_R et H_C relevée et présentée [Figure 105e](#) en connaissance des structures magnétiques affinées.

L'évolution semble linéaire : à ce stade, l'insertion de Al^{3+} ne permet pas d'augmenter la composante FM de la mise en ordre ferrimagnétique comme nous espérons dans les objectifs de cette partie. L'insertion de Al^{3+} ne semble pas non plus briser la colinéarité au détriment d'une cycloïde dont les moments nets seraient notablement plus faibles.

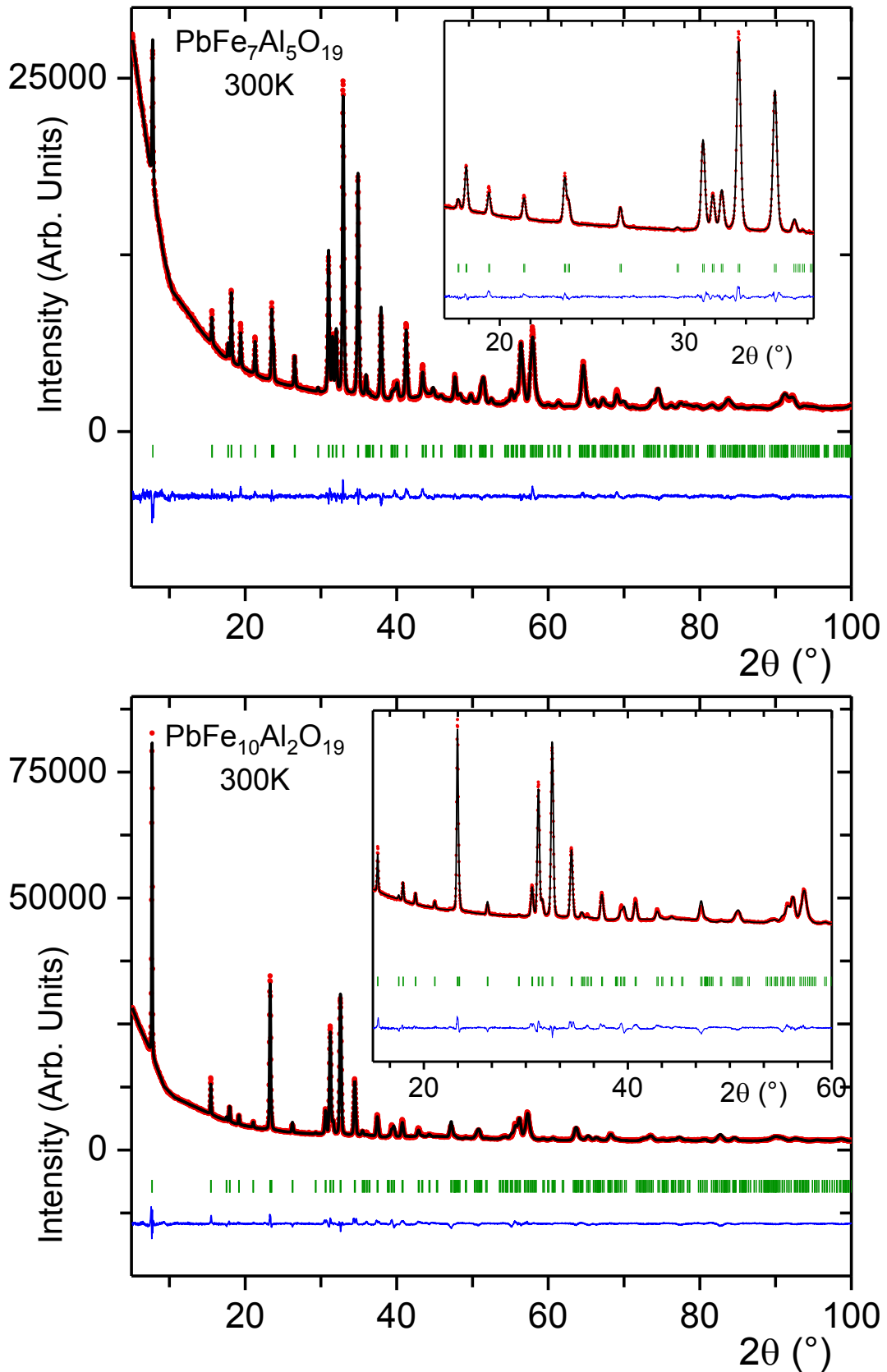


Figure 102. Affinement Rietveld sur les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ (haut) et de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (en bas). La courbe rouge représente le diagramme expérimental mesuré, la courbe noire le diagramme simulé de notre modèle structural, la courbe bleue la différence entre les deux. Les tirets vertes représentent les pics de Bragg de notre modèle.

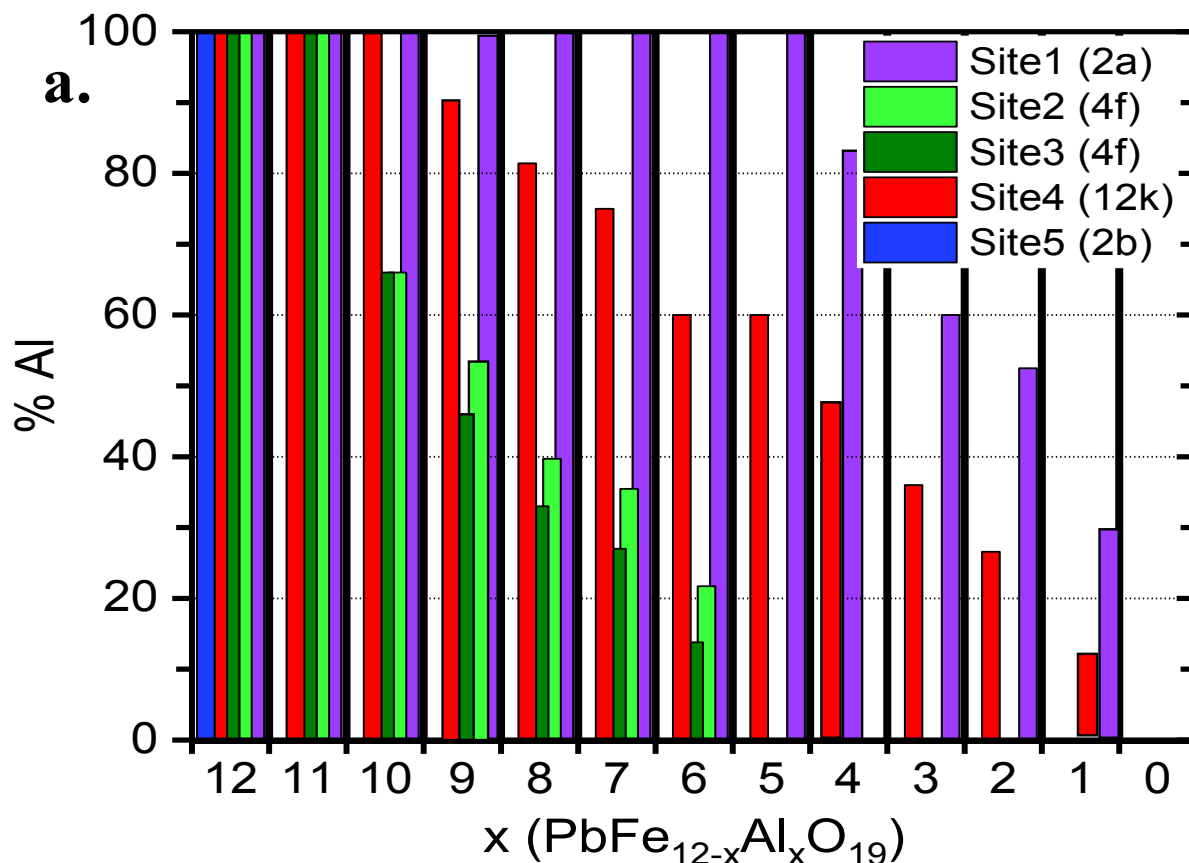


Figure 103. Représentation de l'affinité des cations Al^{3+} vs Fe^{3+} en fonction des sites cristallographiques au sein de la solution solide de $PbFe_{12-x}Al_xO_{19}$, exprimé en % d'alumine par site. Ces pourcentages ne sont pas pondérés par la multiplicité de chaque site dans notre représentation.

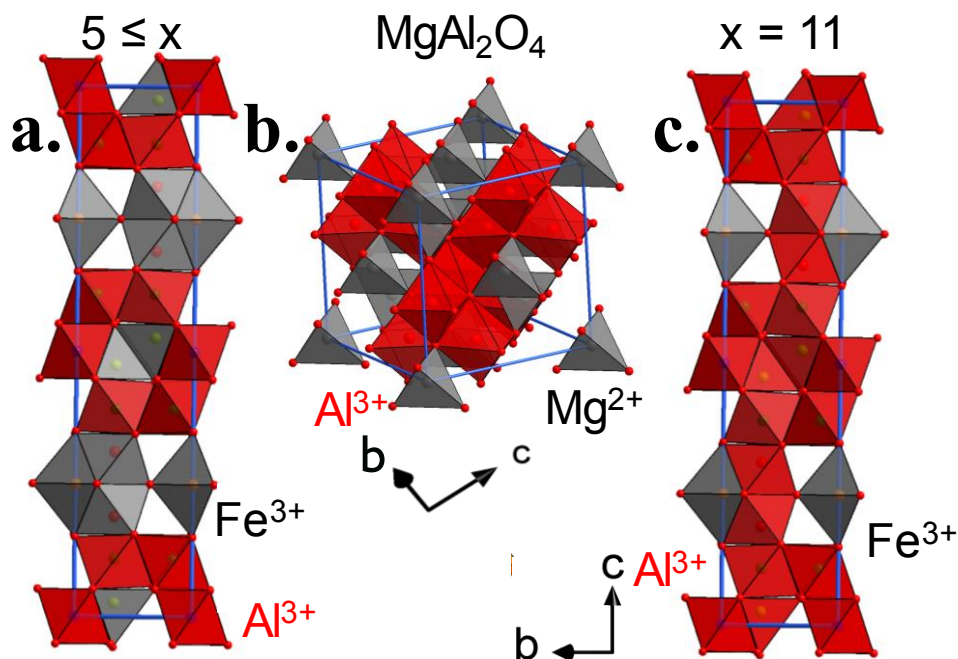


Figure 104. Représentation de l'affinité Fe^{3+}/Al^{3+} dans les sites cristallographiques lors de la solution solide $PbFe_{12-x}Al_xO_{19}$. Les sites occupés par Al^{3+} sont représentés en rouge, ceux par Fe^{3+} en gris. Avec (a) pour $5 \leq x$, (b) analogie avec le bloc spinelle de $MgAl_2O_4$, et (c) pour $x = 11$.

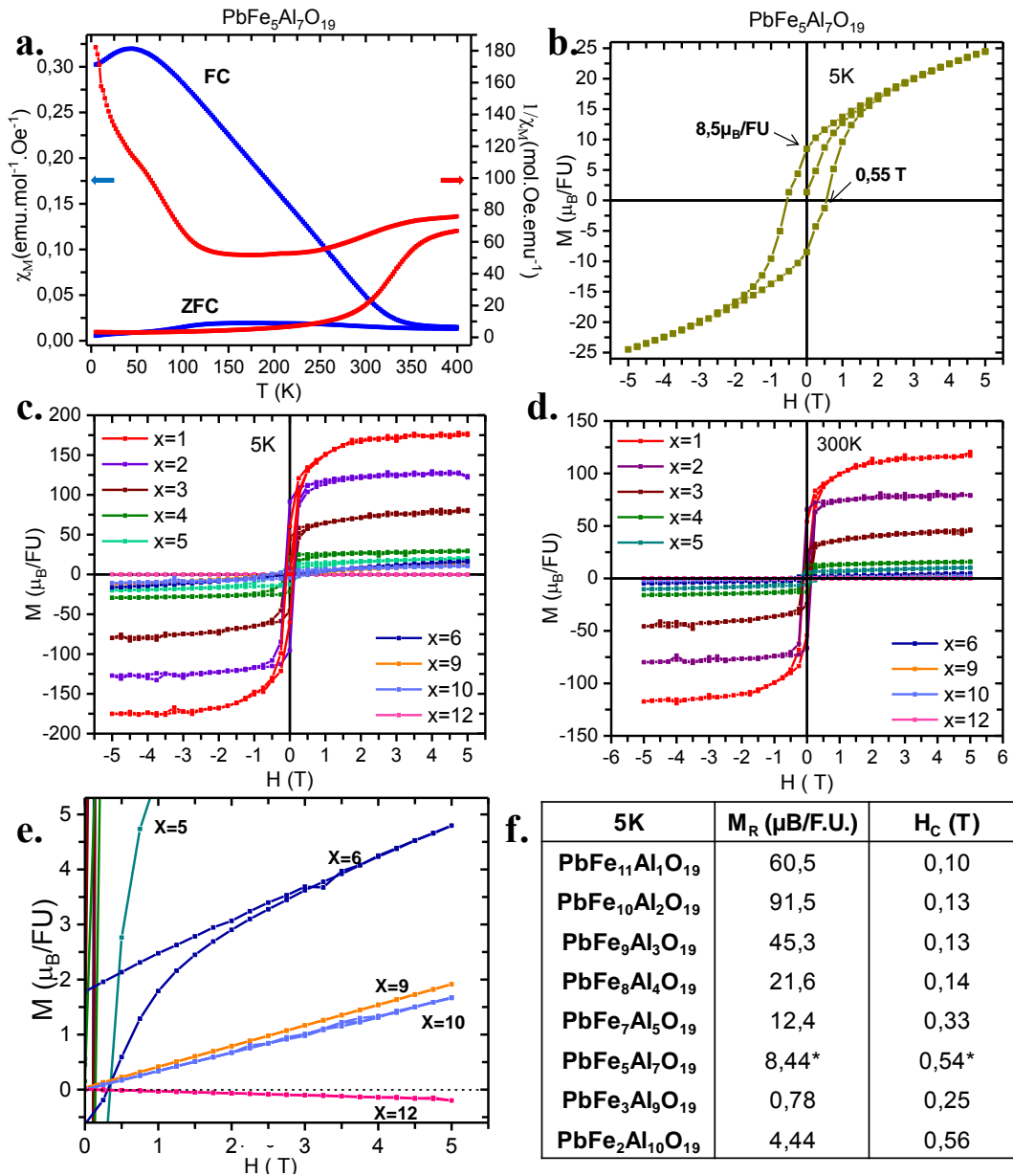


Figure 105. Mesures magnétiques avec (a) mesures de susceptibilité magnétique entre 400 K et 2 K sur un échantillon de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$, $\chi(T)$ (en bleu) et $1/\chi(T)$ (en rouge). (b) $M(H)$ à 5 K sur un échantillon de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ avec mise en évidence de la valeur de moment rémanent et de champ magnétique coercitif. (c,d) $M(H)$ dans $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ entre -5 et 5 T à 5 K et 300 K respectivement. (e) mise en évidence de la disparition du caractère magnétique pour $x = 9$ à 300 K. Pour $x = 12$ le caractère diamagnétique prédomine, la pente est négative. (f) récapitulatif des valeurs de moment rémanent M_R et de champ magnétique coercitif H_C pour la solution solide à 5 K relevées sur les courbes expérimentales. *signale que cette mesure a été effectuée sur un échantillon préalablement densifié par SPS. Même si l'échantillon a été broyé pour les besoins de l'expérience, il est envisageable que ces propriétés microscopiques aient été modifiées avec le recuit, justifiant ces valeurs « inattendues ».

f. Diffraction de neutrons : Pour la détermination des structures magnétiques nous sélectionnons 3 échantillons envoyés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay : les échantillons de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ et $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$ afin d'obtenir un aperçu représentatif de la solution solide. Nous disposons de temps sur la ligne G4.4 ($\lambda = 2.35 \text{ \AA}$) afin d'obtenir des informations sur les structures magnétiques aux grands « d », et des mesures sur la ligne 3T2 ($\lambda = 1.22 \text{ \AA}$) afin d'obtenir des informations plus précises sur la cristallographie de la structure (« split » des sites, Distribution Fe/Al), où le contraste entre les longueurs de diffusion est plus marqué (3.4 vs. 9.5 fm

pour Al et Fe respectivement) qu'aux rayons X. Les mesures sont réalisées à 2 K, 100 K, 200 K et 300 K. Le réacteur du LLB a malheureusement subi plusieurs arrêts sur la période de la thèse, ce qui a résulté en des délais d'analyses, et une certaine instabilité du faisceau. De plus certaines expériences ont souffert de dysfonctionnements (décentrages du détecteur, mauvais positionnement de cryostat, ...), ce qui entraîne des décalages importants des diagrammes, et l'absence de certains pics à bas angles. La [Figure 106\(a,b\)](#) montre des diagrammes de qualité discutable, tel que nous n'avons pas été capables d'affiner tout ce que nous avons escompté : $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (300 K, 2 K), $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ (300 K, 200 K, 100 K, 2 K) et $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$ (300 K).

Le remplissage privilégié des sites cristallographiques semble ici moins marqué. Pour $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$, le site 1 et le site 4 sont toujours clairement majoritaire Al^{3+} . Cependant les sites 2 et 3 semblent ici « complètement Fe^{3+} », alors que le site 5 est clairement Al^{3+} . Cette tendance semble se retrouver sur $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_9$ où le site 5 est également Al^{3+} contrairement à ce que nous avons avancé aux rayons X précédemment. Sachant que ces tendances sont faites à grande longueur d'onde, que le signal est bruité, et que les pics magnétiques superposées aux pics structuraux sont présents à toutes ces températures il semble alors difficile de trancher entre les deux conclusions. **Nous décidons cependant de privilégier nos modèles initialement affinés en DRX pour résoudre les structures magnétiques.**

Les diagrammes différence 2K–RT mettent en évidence le vecteur de propagation $k = [0\ 0\ 0]$, [Figure 106b,c](#), qui conserve donc la périodicité de la maille structurale.

- Comme observé par les mesures d'aimantation, $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$ n'est pas ordonné magnétiquement à température ambiante.
- Afin d'affiner la structure magnétique nous sommes partis du modèle colinéaire déjà reporté pour $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ où tous les spins sont alignés selon c, en accord avec le vecteur $[0\ 0\ 0]$ et l'absence de réflexions magnétiques (001) (*i.e.* la diffraction de neutrons ne montre que les résultantes des composantes perpendiculaires à l'axe). Les spins sont parallèles sur les sites 2a, 2b et 12k, et antiparallèle sur les sites 4f (dimère d'octaèdre et tétraèdre), conduisant donc à 8 spins « up » et 4 spins « down » par unité formulaire.¹⁵²
- En raison des complications énumérées précédemment, la qualité des diagrammes mesurées sur la ligne 3T2 n'a pas permis un affinement suffisamment précis et exploitable de la structure. Nous utilisons donc le modèle structural affiné sur les mêmes échantillons par diffractions de rayons X, avec des occupations Fe/Al fixées. Nous affinons uniquement les composantes des moments selon c, avec une valeur contrainte identique sur chaque site, à l'occupation Fe/Al près. On obtient $4.194\ \mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ (3 K) dans le cas de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ et $3.384\ \mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ (2 K) dans le cas de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ inférieure aux $5\ \mu\text{B}/\text{Fe}$ attendus, voir [Figure 106\(d,e\)](#). M diminue donc avec l'augmentation du ratio Al^{3+} malgré l'occupation complète par Fe^{3+} de certains sites, ce qui indique une dilution des moments dans les structures mixtes Fe/Al. De plus il a été reporté dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, des moments variant de $4.9(1)\ \mu\text{B}/\text{F.U}$ pour le site 4 (12k) à $4.1(3)\ \mu\text{B}/\text{F.U}$ pour le site 1 (2a),¹⁶⁸ nos affinements « contraints » à une seule même valeur ne rendent pas compte de cette diversité par site. Avec la qualité de nos données, nous ne pouvons donc pas avancer plus de conclusions sur les structures magnétiques, même si comme attendu à $T \ll T_c$, les valeurs des moments évoluent assez peu entre 300 K et 2 K.

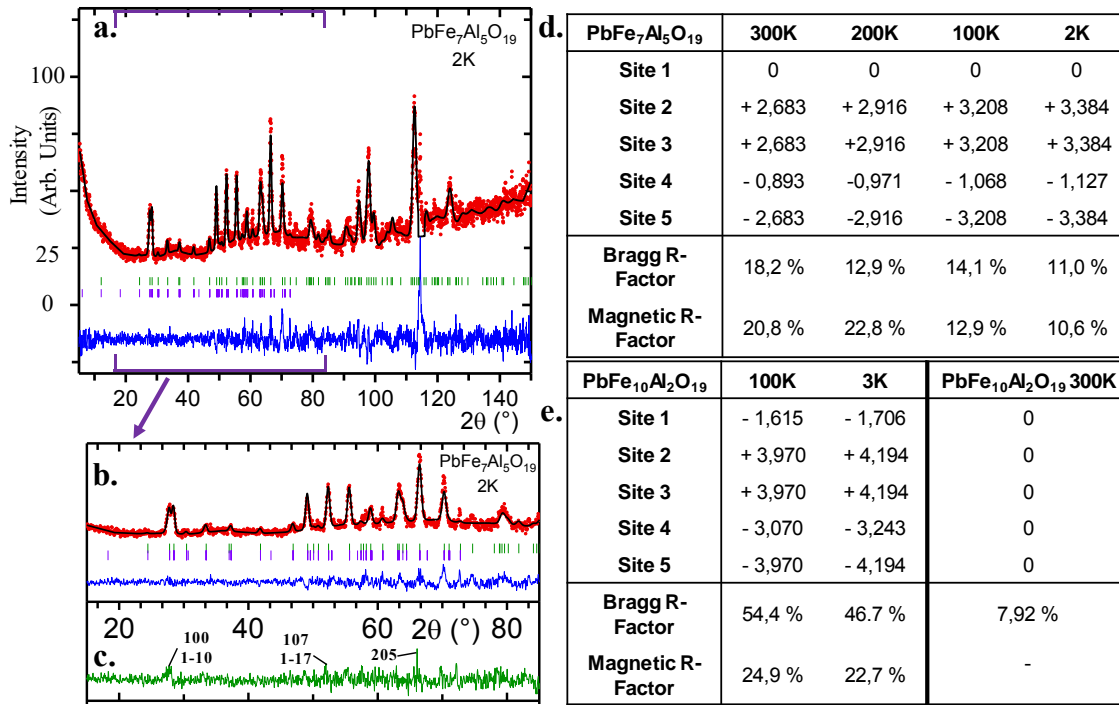


Figure 106. Affinement neutron sur l'échantillon de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ à 2 K. (a,b) Diagramme expérimental, le tracé rouge correspond à la mesure expérimentale, le tracé noir à la simulation de notre modèle, le tracé bleu à la différence entre les deux. Les tirets verticaux verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la structure, les tirets mauves à ceux du modèle magnétique. L'importante résultante à 115 ° correspond à un pic du cryostat et ne fait donc pas partie de l'affinement. (c) Le tracé vert représente la différence entre la courbe à 2 K et celle à 200 K et ne met donc en évidence que les pics liés à une intensité magnétique. (d,e) Valeurs de moments magnétiques affinés sur chacun des sites aux différentes températures pour les échantillons de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ et $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$.

L'affinement final conduit à $R_{\text{Magn}} = 22.7 \%$ (3 K) dans le cas de $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ et $R_{\text{Magn}} = 10.6 \%$ (2 K) dans le cas de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$. Les structures magnétiques affinées aux neutrons sont présentées Figure 107. Comme expliqué précédemment tous les spins sont colinéaires selon c. Dans $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 2/3 des spins sont « up » (représentés en bleu), 1/3 down (représentés en magenta) conduisant à une structure ferrimagnétique, voir Figure 107(a,b). Les structures magnétiques affinées pour $\text{PbFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ et $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ sont représentées figure 107(c,d) respectivement, nous avons fait le choix de représenter les sites occupés par Fe^{3+} en gris, par Al^{3+} en rouge. Partant de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, puisqu'on commence par remplir avec Al^{3+} des sites possédant des spins « up » on renforce le caractère AFM, en accord avec les résultats obtenus lors des caractérisations magnétiques (diminution de la valeur à saturation, diminution de la valeur de M_{Rem}). Bien que nous ne soyons pas en possession d'une mesure à 2 K pour l'échantillon de $\text{PbFe}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$ (et qu'il ne soit pas magnétique à température ambiante) il s'ordonne pourtant à basse température aux vues des mesures de susceptibilité magnétique, il est donc possible d'envisager une structure magnétique en accord avec notre remplissage préférentiel, voir Figure 107e.

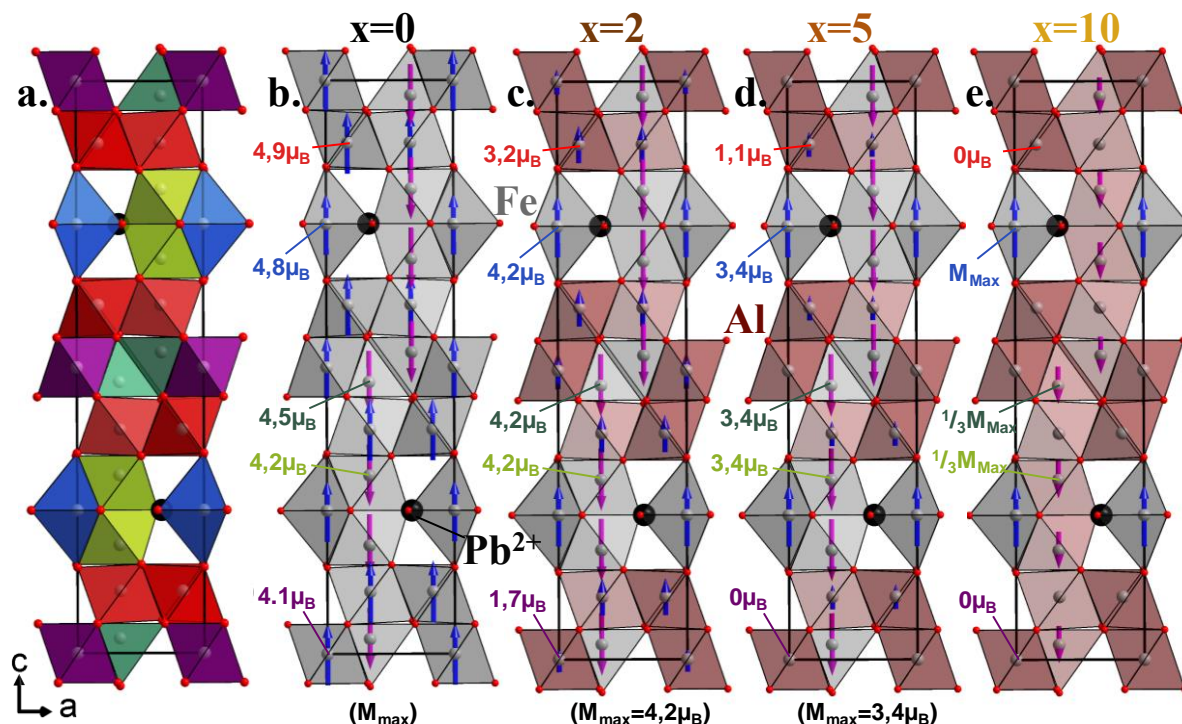


Figure 107. Représentation de l'évolution de la structure magnétique dans la solution solide $PbFe_{12-x}Al_xO_{19}$ avec l'incorporation croissante de Al^{3+} . (a) rappel de la structure cristalline avec mise en évidence des 5 sites cristallographiques. Représentation de la structure magnétique de $PbFe_{12}O_{19}$, $PbFe_{10}Al_2O_{19}$, $PbFe_7Al_5O_{19}$ et $PbFe_2Al_{10}O_{19}$ (b,c,d,e respectivement). Les spins « up » sont représentés en bleu, les spins « down » en magenta. Les sites contenant de l'aluminium sont représentés en rouge, ceux contenant du fer en gris. Pb^{2+} est représenté par la sphère noire.

En suivant la même logique de sites préférentiels pour $PbFe_1Al_{11}O_{19}$ les sites « down » sont pleins, il ne reste que des spins « up » sur le site 5, la structure devrait donc être paramagnétique à basse température, les quatre Fe^{3+} étant séparés de 5.89 Å dans le plan (ab) (la valeur du paramètre de maille) et de 11.55 Å selon c, on peut envisager des couches FM isolées et dont les spins seraient facilement renversables par applications d'un champ magnétique, voir Figure 108. Il serait donc intéressant de prévoir des mesures complémentaires à basse température sur cet échantillon. Cependant cette synthèse est plus complexe, la réaction tend à stabiliser la formation de $PbAl_{12}O_{19} + (Al,Fe)_2O_3$ et l'évaporation de Pb^{2+} plutôt que $PbFe_{11}Al_1O_{19}$.

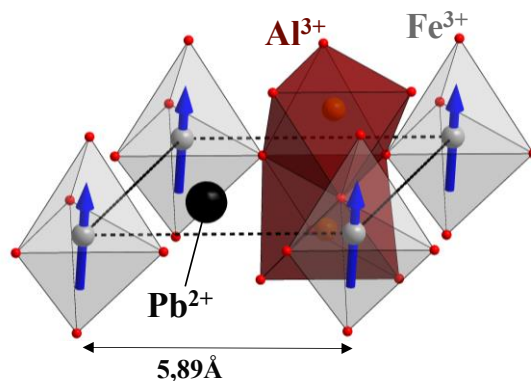


Figure 108. Représentation d'une couche ferromagnétique de $PbFe_1Al_{11}O_{19}$ suggérée dans le cas de l'incorporation de l'alumine sous forme de sites préférentiels plutôt que sous forme de désordre statistique sur les cinq sites de la structure cristalline.

Conclusions partielles : Il semble donc que l'incorporation d'aluminium dans la structure ne permette pas de briser la colinéarité de la structure magnétique tout au long de la solution solide. Une incertitude réside cependant au vu de la qualité des diagrammes neutrons, des pics magnétiques de faible intensité et signature d'une mise en ordre non colinéaire pourraient être dissimulés dans la ligne de base très bruitée, comme montré [Figure 106c](#). Au final une topologie MF type-II est peu probable. Nous avons effectué des mesures ME de constante diélectrique et de courant pyroélectrique afin de nous en assurer sur un des échantillons de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ densifié par SPS, présenté [Figure 109](#).

g. Caractérisations magnétoélectriques : Comme abordé précédemment $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ possède une mise en ordre ferrimagnétique, et présente une hystérésis magnétique avec une valeur de $M_{\text{Sat}} \approx 25 \mu\text{B}/\text{F.U.}$ à 5 K. Sa valeur de T_C est situé au-dessus de notre gamme de mesure (400-2 K), estimée de l'ordre de 450 - 500 K par l'allure de la courbe (voir [Figure 105a,b](#)) et par analogie avec les systèmes $\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($T_C \approx 325$ K pour $x = 6$).⁴⁴ Bien que nous n'ayons pas effectué de diffractions de neutrons sur cet échantillon, au vu de l'évolution attendue des $M(H)$ avec l'incorporation de Al^{3+} au long de la solution solide, la mise en ordre magnétique est attendue de type colinéaire également pour cette composition.

Mesures de courant pyroélectrique : La mesure de courant pyroélectrique en fonction de la température est effectuée en appliquant un champ électrique (compris entre -154 et +154 kV/m) à 200 K sur la pastille de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$. L'échantillon est ensuite refroidi sous ce même champ électrique jusque 10 K, température à laquelle le champ électrique est coupé. Après une attente de 1.5 heures, la charge de l'échantillon est mesurée au chauffage (rampe 4 K/min), en fonction de la température. Ce processus est ici effectué 4 fois (-77, +77, -154, +154 kV/m).

Notre mesure de courant pyroélectrique (voir [Figure 109d](#)) montre une polarisation (du moins une valeur de courant pyroélectrique) réversible sous polarisation inverse (courbe rouge vs courbe bleue) avec conservation de la valeur absolue de la polarisation. On observe donc bien une polarisation électrique de l'échantillon, cependant ce type de mesure se fait généralement pour des propriétés MF type-II au travers d'une transition magnétique, ce qui n'est pas le cas ici. On ne peut donc pas conclure sur la valeur du courant pyroélectrique. L'allure aux alentours de 200 K puis le retour à zéro de la valeur de courant pyroélectrique indique la présence une nouvelle fois de fuites de courant pénalisantes vers 225 K, température maximale à laquelle il semble possible de mesurer cet échantillon. Ces résultats sont en accord avec nos mesures d'hystérésis (voir [Figure 98d](#)), $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ présente bien une polarisation électrique, même si des fuites de courant à partir de 200 K empêchent de caractériser correctement ses propriétés. Dans le cadre de l'exploitation (optimale aux alentours de la T_C) d'un de ces composés, la présence de ces fuites de courants est toujours limitante pour une quelconque utilisation.

Par la coexistence d'un large moment magnétique et d'une hystérésis de polarisation électrique, ce composé s'inscrit dans la catégorie des MF type-I : les couplages ME sont attendus plutôt faibles.

Mesures de constantes diélectriques : On n'observe aucune anomalie marquée sur le tracé de l'évolution de la constante diélectrique ϵ' (T) aux différentes fréquences mesurées (5 à 100 kHz), représenté [Figure 109a](#). Ceci est attendu pour des mesures à des températures inférieures à la température de mise en ordre magnétique T_c (de l'ordre de 725 K pour $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, attendue

autour de 450 - 500 K pour $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$). Sur la gamme de température de 2 à 200 K, la fréquence de travail ne semble pas avoir d'influence sur l'évolution de ϵ' , toutes les courbes suivent la même allure. A partir de 200 K, la réponse est caractéristique de fuites de courant, comme il est clairement mis en évidence sur le tracé de $\tan\delta$ (voir Figure 109b). Cependant, l'évolution de la constante diélectrique ϵ' sous champ à 10 kHz (voir Figure 109c) semble montrer de faibles effets avec une divergence entre les courbes à partir de 50 K, avec une amplitude maximum vers 25 K, comme illustré dans l'encart de la Figure 109c.

Ce matériau ne semble pas donc pas présenter de propriétés magnétoélectriques, ce qui pourrait être attendu pour rappel, à des températures inférieures à T_C , et dans un aimant relativement « mou » (voir Figure 105b) : l'effet du champ est attendu très faible, les moments étant parfaitement ordonnés dans les domaines, domaines également alignés par effet du champ. Dans le cadre de propriétés MF-type I, un couplage ME faible et linéaire est attendu mais serait idéalement visualisé par des mesures magnétiques sous champ électrique aux moyennes températures (dans notre cas, 200-350 K, sans fuites de courant). Une anomalie de la constante diélectrique est classiquement attendue à T_C , température qui n'est pas sondée dans cette étude préliminaire.

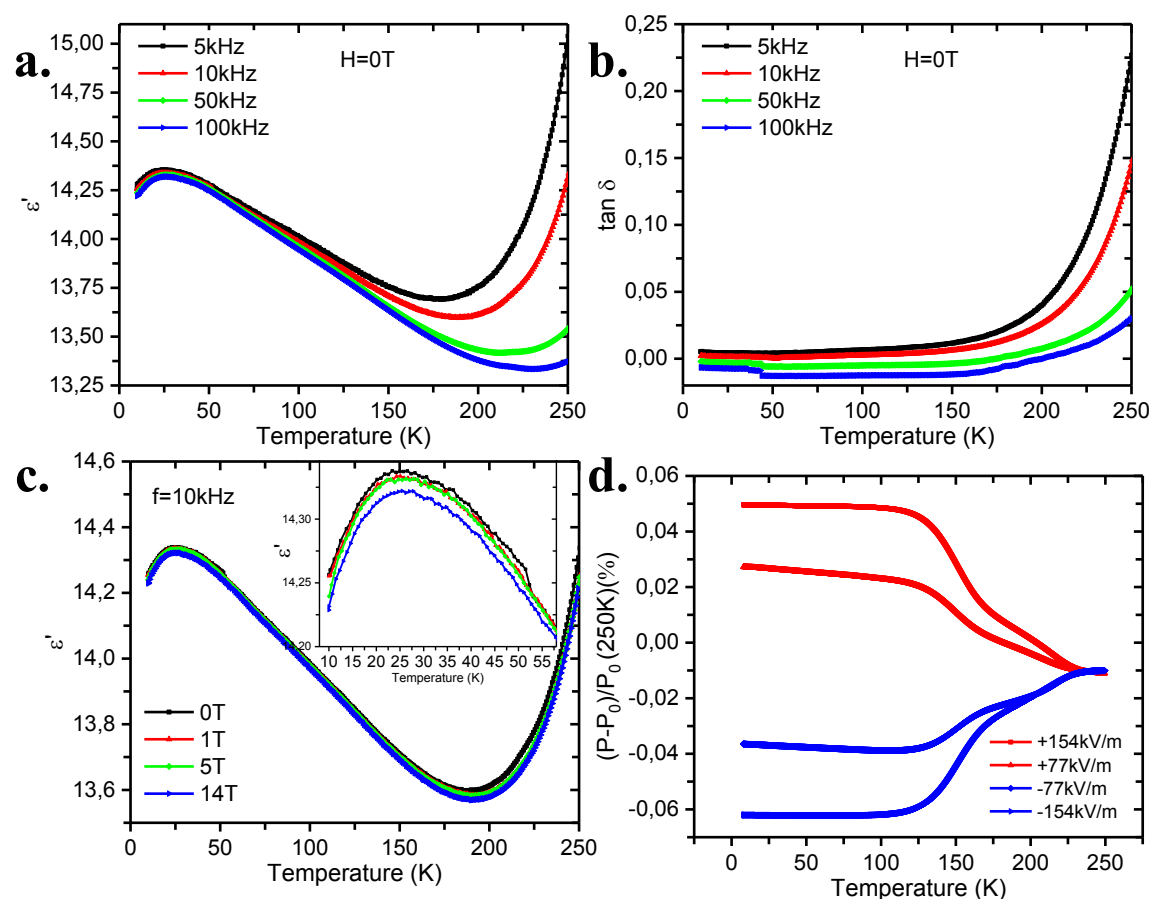


Figure 109. Caractérisations magnétoélectriques sur une pastille de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ densifiée par SPS. (a) mesure de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences. (b) représentation des tangentes de perte diélectriques en fonction de la température (c) Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs champs magnétiques appliqués, pour une fréquence de 10 kHz. (d) Mesure de courant pyroélectrique en fonction de la température à plusieurs champs électriques appliqués. La réversibilité de cette mesure avec la polarisation du champ a été vérifiée.

Conclusions sur le caractère MF :

Par la coexistence d'un moment magnétique et d'un comportement ferroélectrique (visible par mesure PUND, voir à nouveau [Figure 98d](#) et de courant pyroélectrique), ce composé s'inscrit dans la catégorie des MF type I. Ce caractère est vérifié par les faibles valeurs de couplages magnétoélectriques relevées (voir [Figure 109c](#)) : les valeurs de ϵ évoluent peu en fonction du champ magnétique. Par analyse des mesures d'aimantation $M(H)$ et des résultats de diffractions de neutrons « préliminaires » on ne brise pas la colinéarité de la structure magnétique, ni ne réduit le caractère ferrimagnétique dans la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$: nous n'avons pas réussi à créer de MF type-II, dans lesquels les couplages ME attendus seraient plus fort. Malheureusement en comparaison de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, cette famille ne présente pas de réel intérêt en l'état. L'intensité du caractère magnétique des propriétés MF type-I est réduit avec la diminution nette des moments magnétiques au long de la solution solide, alors que le caractère électrique ne semble pas notablement amélioré. En parallèle, l'incorporation de Al^{3+} ne permet pas de limiter les fuites de courant (du moins jusque $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$) qui sont toujours la principale problématique dans la série des hexaferrites. Nous sommes par contre en mesure de confirmer la présence d'une polarisation électrique sous champ dans ces structures, bien que l'affinement dans un groupe d'espace non centrosymétrique ne semble pas améliorer significativement le modèle structural. Il en résulte donc qu'une mise en ordre polaire et des déplacement coopératifs doivent avoir lieu sous l'effet d'une excitation externe. Des mesures supplémentaires seraient appréciées pour sonder ce point.

Conclusion générale :

Les Hexaferrites étant un sujet d'actualité, nous nous sommes régulièrement confrontés aux publications dans le domaine. Nous avons cependant été capable de mettre en place un protocole de synthèse en une étape permettant la synthèse haute pureté de l'ensemble de la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Nous avons pu suivre l'évolution de cette solution solide par spectroscopies et par diffraction de rayons X avec l'affinement des paramètres de maille. Nous sommes en mesure d'avancer la **mise en ordre cationique Fe/Al** au sein de la structure pour la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, jusqu'ici peu étudié, mais qui semble pour le moment en désaccord avec les travaux divergents dans le cas de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ou $\text{PbFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$. Bien qu'il soit envisageable que les conditions de synthèse influent sur cet aspect, il est également possible que ces résultats soient différents en fonction du cation (Ba vs Pb, Ga vs Al). Nous avons réalisé des caractérisations magnétiques sur l'ensemble de ces synthèses, montrant qu'il est possible de conserver une **mise en ordre magnétique à basse température** même pour les compositions riches en aluminium jusque $x = 10$ (nous n'avons cependant pas encore mesuré $x = 11$). Nos mesures P.U.N.D et les mesures de courant pyroélectrique montrent bien la présence d'une polarisation électrique dans cet échantillon, **la solution solide présente donc des propriétés MF type-I** par coexistence simultanée d'une polarisation électrique et d'une hystérésis magnétique, du moins jusque $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$. Les couplages ME sont donc sans étonnement faibles, ainsi les mesures de constantes diélectriques sur $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ ne montrent pas de couplages magnétoélectriques dans la gamme mesurée, cependant il pourrait être intéressant de réaliser ces mesures au travers de la T_C .

Cependant nous ne sommes toujours pas à ce jour capable de conclure concernant l'origine de la polarisation dans un système semi-conducteur. Ces composés semblent ferroélectriques (avec la création d'hystérésis sur les mesures $P(E)$), malgré l'affinement dans un groupe centrosymétrique, ce qui semble indiquer une **mise en ordre polaire et coopérative sous champ**. Nous avons démontré que cette hypothèse d'un off-centering coopératif est peu en accord avec les valeurs de polarisation publiée. Nous émettions des doutes au début de cette étude concernant les mesures de polarisation reportée, doutes davantage renforcés à la fin de cette étude. Bien que nous ne soyons pas en capacité de présenter une mesure réellement reproductible, nous n'obtenons les valeurs reportées (de l'ordre de $\sim 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) que dans le cas de fuites de courant importantes. La méthode PUND permet d'en supprimer la contribution conduit alors à des valeurs de polarisation bien plus faibles, qui pourrait être en accord avec une **hypothèse de déplacement coopératif** du site TBP selon c et Pb^{2+} dans le plan, mais qu'on ne semble pas pouvoir saturer. Les valeurs sont plus grandes dans le cas de $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$ ce qui nous pousse à croire que ces résultats sont viables, soutenus par les mesures de courant pyroélectrique. Les problèmes de fuites de courant à partir de 200 K notés sur plusieurs expériences restent cependant limitants dans le cadre d'une quelconque exploitation.

Nous espérons possible de briser la mise en ordre colinéaire, et d'affaiblir le caractère ferrimagnétique par l'incorporation de Al^{3+} diamagnétique dans la structure, ce qui ne semble pas ici possible d'après les résultats de l'aimantation $M(H)$ et les résultats neutrons « préliminaires ». Dans une stratégie MF-type I, les couplages ME seraient alors attendus forts: il ne semble **pas possible de mettre en place des MF type-II** dans la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Notre prochain objectif est de publier l'ensemble de ces avancées dans un journal scientifique.

Pour parfaire cette étude il est possible d'envisager quelques caractérisations complémentaires :

- i) Premièrement, des mesures neutrons de meilleure qualité (meilleur rapport signal/bruit) permettrait de s'assurer qu'aucune mise en ordre non colinéaire n'a lieu dans cette solution solide. Des mesures à basse longueur d'onde permettrait de confirmer la notion de site préférentiel lors de la substitution par de l'aluminium, qui est encore soumise à débat au vu de ce qui est reporté dans les publications, et également de préciser l'off-centering.
- ii) Deuxièmement, des calculs DFT supplémentaires permettraient de vérifier les calculs préliminaires de notre laboratoire, notamment vis-à-vis de l'off-centering de Pb^{2+} et la polarisation globale résultante dans le plan. Plus de ressources informatiques permettrait de faire ces essais dans le cas d'un système plus proche de la réalité contenant plusieurs mailles. Ces démarches ont été engagées en partenariat avec Natasa Stojic de l'ICTP (international center for theoretical physics) à Trieste en Italie où des calculs sont actuellement en cours sur des systèmes comprenant 4 mailles primitives (soit 256 atomes), et feront partie de la publication prévue.
- iii) Troisièmement, des problèmes de fuites de courant ont toujours lieu (comme vérifié sur $\text{PbFe}_5\text{Al}_7\text{O}_{19}$) qui possède pourtant un caractère davantage isolant de par sa haute teneur en aluminium. Dans le cadre d'une probable exploitation il est impératif de résoudre ce problème. Il serait judicieux d'envisager des synthèses sous oxygène pour limiter la réduction $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ de surface. Ce protocole est difficilement compatible avec celui que nous avançons nécessitant une trempe à haute température. Une nouvelle optimisation des paramètres serait donc nécessaire.
- iv) Quatrièmement, une étude de la structure cristalline sous champ électrique permettrait de vérifier l'influence d'une stimulation extérieure sur la non centrosymétrie et la polarisation. Nos mesures préliminaires de diffraction de rayon X sur un monocristal polarisé préalablement sous champ électrique semble indiquer une augmentation des déplacements au sein de la structure (notamment sur le déplacement de Pb^{2+} dans le plan). Mais cette méthode n'est pas recevable, il est nécessaire d'apporter des preuves supplémentaires.
- v) Pour finir, des mesures PDF sont actuellement en cours à Grenoble sur un échantillon de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ et de $\text{PbFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$. Cette technique permet par l'étude du bruit de fond de diffraction de rayons X à bas angles de remonter aux distances environnantes dans la maille cristalline. Il sera ainsi possible de confirmer les off-centering que nous avançons.

Ce chapitre se clos sur ces conclusions. Nous allons désormais présenter quelques nouvelles phases découvertes dans nos systèmes, parfois de manière fortuite, qui n'ont pas nécessairement de lien direct avec la stratégie magnétoélectrique et les objectifs de cette thèse, mais qui pourraient potentiellement se révéler intéressants dans d'autres contextes.

Chapitre V

Synthèses exploratoires

CHAPITRE V. Synthèses exploratoires

Ce chapitre décrit de manière synthétique plusieurs nouveaux composés découverts au cours des synthèses exploratoires effectuées pendant la thèse. Il s'agit ici de « prendre acte » plutôt que « d'étudier » proprement dit leurs propriétés, dans le but d'alimenter des travaux futurs. Bien que ces phases soient souvent intéressantes du point de vue académique, et pour certaines avec des propriétés pertinentes en termes d'aimantation pour cette thèse, nous n'aborderons que leurs études préliminaires, principalement du fait du temps imparti ou de qualité d'échantillon. Nous avons ainsi sélectionné quelques phases parmi les plus abouties.

1. Johntomaite synthétique : $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$

La Johntomaite fait partie de la large famille des Bjarebyite de Barium Phosphate, de formule générale $\text{BaX}_2\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ incluant la Penikisite, la Kulanite ou encore la Perloffite selon les cations contenus dans la structure ($\text{X} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$; $\text{Y} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$). La structure de la Johntomaite, de formule idéale $\text{BaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ représente l'analogue contenant le plus de fer. Cette appellation est donnée en 2000 par Kolitsch, Pring et Tiekink pour décrire la structure de $\text{Ba}(\text{Fe})^{3+}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})^{2+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$.¹⁹¹ Elle a été résolue par diffraction de rayons X sur monocristal sur un échantillon obtenu dans les mines de cuivre de Spring Creek au sud de l'Australie. L'ensemble des composés de cette famille Bjarebyite sont isostructuraux, et ont été publiés dans des journaux de minéralogie pour un total d'une dizaine de publications, avec des résolutions de structure effectuées sur des échantillons prélevés dans des mines, sans caractérisation supplémentaire, et aucunes d'elles ne reportent de protocole expérimental pour la production synthétique d'un des analogues.^{192,193} Nous avons obtenu dans notre laboratoire les premiers cristaux synthétique de Johntomaite $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$, qui est également le premier cas de Bjarebyite contenant du cobalt. A terme, le protocole pourra ensuite être étendu aux autres cations de la famille des Bjarebyite, dont la structure se révèle des plus intéressantes.

a. Synthèse : Les premiers cristaux ont été obtenus au cours d'une synthèse hydrothermale dans un mélange initialement destiné à la préparation en proportion stœchiométrique de 1 g de cristaux de $\text{BaFe}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_8$. Ainsi, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, FePO_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4539 g / 0.0867 g // 0.3412 g // 0,5382 g) ont été placés dans une autoclave munie d'un réacteur en téflon d'une contenance de 23 mL auxquels ont été ajoutés 6 mL d'eau distillée et 1 mL d'hydrazine goutte à goutte. L'hydrazine est utilisée afin stabiliser le degré (II) du fer. Ce mélange a été chauffé à 215 °C avec une montée en 5 heures, pour une durée de 70 heures, avant d'être refroidi à température ambiante sur une période de 80 heures permettant ainsi la croissance des cristaux. Le produit résultant a ensuite été filtré, rincé trois fois à l'eau distillée bouillante pour éliminer les précurseurs restants et impuretés solubles présents, puis trois fois à l'éthanol avant d'être séché dans une étuve à 100 °C. Dans le mélange de phase résultant, on retrouve une centaine d'aiguilles noires de dimensions approximatives 0.4 x 0.05 x 0.019 mm correspondant à notre phase. Par diffraction des rayons X sur poudre ce mélange de phases a été principalement attribué à des résidus de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (sous forme de poudre), la phase $\text{BaFe}_3(\text{PO}_4)_3$ (cristaux sous forme d'aiguilles vertes sombres, déjà caractérisés dans le cadre du projet parent « Mad-Blast »,¹⁹⁴ et la phase honeycomb $\text{BaFe}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}_2\text{O}_8$ (sous forme de poudre).

b. Structure : La structure affinée est en accord avec celle qui a été reportée en 2000. Nous n'avons pas tenté de distinguer Fe et Co pendant l'affinement, d'où l'utilisation de sites génériques divalents (Fe,Co). Cette phase cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $P2_1/m$ avec les paramètres de maille $a = 4.9847(4) \text{ \AA}$, $b = 12.2751(10) \text{ \AA}$, $c = 9.1259(8) \text{ \AA}$, $\beta = 100.204(4)^\circ$ ($R_{\text{obs}} = 3.68 \%$). Les détails cristallographiques sont présentés Tables 45,46,47. La structure est constituée de chaînes de dimères d'octaèdres de Fe_1^{3+} reliés par des sommets, les dimères étant connectés entre eux par partages d'arêtes, se propageant ainsi le long de l'axe b de telle sorte à former des chaînes zigzag : deux dimères sont nécessaires pour la compléter et revenir au point initial. Simultanément, des dimères distordus d'octaèdre de Fe_2^{2+} partageant des arêtes forment des ponts par partage d'arêtes entre octaèdres opposés de deux dimères successifs d'une même chaîne, formant ainsi une allure globale d'hélice, voir Figure 110a. Un site Fe_1^{3+} terminant un dimère fait donc la connexion simultanément par partage d'arêtes d'une part vers les dimères distordus de partage d'arêtes de $(\text{Fe,Co})_2^{2+}$, d'autre part vers les dimères de partage de sommets Fe_1^{3+} , voir Figure 110b. Les deux hydrogènes contenus dans la maille sont localisés par carte de Fourier et affinés à une distance restreinte de $0.983(7) \text{ \AA}$ du sommet O2 central d'un dimère de $(\text{Fe,Co})_2^{2+}$, et de $0.965(7) \text{ \AA}$ de l'atome O7 constituant le point de connexion entre les dimères de ces hélices, voir Figure 110c. Connectés par des sommets, des tétraèdres de PO_4 connectent à la fois les dimères contenus dans cette hélice entre eux (P1O_4), mais les connectent également suivant l'axe a et l'axe c aux chaînes d'hélices voisines. Suivant l'axe a les tunnels ainsi créés sont occupés par les cations Ba^{2+} , tandis que les hydrogènes pointent dans les espaces laissés libres suivant l'axe c, voir Figure 110d. Au sein de cet arrangement tridimensionnel complexe plusieurs chemins de couplages magnétiques sont recensés, que nous tacherons de dénombrer par la suite. Les résultats des affinements et les détails cristallographiques sont présentés en fin de ce chapitre, voir Table 45, Table 46 et Table 47.

Les degrés d'oxydation des deux sites métal, dont les résultats sont présentés Table 43, ont été déterminés par calculs de valence de liaison, et indiquent la présence d'une valence mixte avec ordre de charge. Les distances Fe-O plus longues dans le cas du site 2 $(\text{Fe,Co})_2^{2+}$ sont caractéristiques de la présence d'un nuage électronique plus étendu.

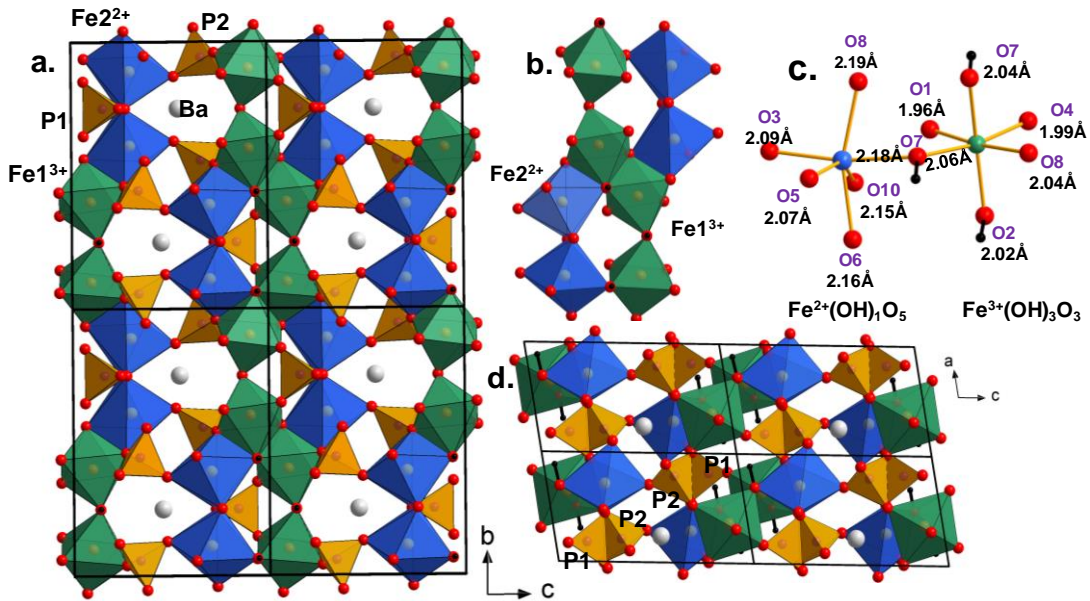


Figure 110. Description de la structure de $Ba(Fe,Co)_4(PO_4)_3(OH)_3$ avec (a) représentation de l'arrangement dans le plan bc avec mise en évidence des hélices d'octaèdres de Fer. (b) mise en évidence d'une unité magnétique. (c) Représentation de l'environnement local de Fe1 et Fe2 au sein de leurs octaèdres. (d) Représentation de l'arrangement tridimensionnel entre les hélices dans le plan ac . Les H sont représentés par des sphères noires.

Tableau 43. Valeurs de distances et de valences de liaisons pour $BaFe_{3,5}Co_{0,5}(PO_4)_3(OH)_3$.

Ba		Fe		P	
Ba—O2	2.967(8)	Fe1—O1	1.959(6)	P1—O1	1.532(6)
Ba—O3	2.808(6)	Fe1—O2	2.016(4)	P1—O1	1.532(6)
Ba—O3	3.011(6)	Fe1—O4	1.993(6)	P1—O6	1.531(9)
Ba—O3	2.808(6)	Fe1—O7	2.035(6)	P1—O9	1.531(9)
Ba—O3	3.011(6)	Fe1—O7	2.060(5)	-	-
Ba—O4	2.988(6)	Fe1—O8	2.038(6)	P2—O3	1.524(6)
Ba—O4	2.988(6)	Fe2—O9	2,150(5)	P2—O4	1.534(6)
Ba—O5	2.890(6)	Fe2—O3	2.086(6)	P2—O5	1.510(6)
Ba—O5	2.890(6)	Fe2—O5	2.073(6)	P2—O8	1.570(6)
Ba—O6	2.886(7)	Fe2—O6	2.158(5)	-	-
Ba—O9	2.838(8)	Fe2—O7	2.183(6)	H1—O7	0,97(7)
-	-	Fe2—O8	2.192(6)	H2—O2	0,98(8)
BV Ba	2.04(11)	BV Fe1	3.00(18)	BV Fe2	2.18(13)
BV P1	5.05(5)	BV P2	5.01(4)	BV O1	2.31(5)
BV O2	1.80(6)	BV O3	2.08(2)	BV O4	2.25(4)
BV O5	2.06(3)	BV O6	2.32(4)	BV O7	2.04(5)
BV O8	2.06(3)	BV O9	2.17(3)	-	-
BV H1	1.52(7)	BV H2	1.38(7)	-	-

Des analyses SDE (spectroscopie à énergie dispersive) couplées à de la microscopie à balayage (MEB) permettent d'accéder aux formules chimiques approximatives de quelques monocristaux sélectionnés de la phase. Les moyennes de pourcentages atomiques mesurés conduisent à la formule $\text{BaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$, avec une bonne homogénéité de composition entre plusieurs cristaux, voir **Figure 111**. Pour distinguer les espèces +3 ou +2 dans des phosphates seule l'hypothèse $\text{Ba}(\text{Fe})^{3+}_2(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})^{2+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ est recevable, en considérant les potentiels électrochimiques des espèces.

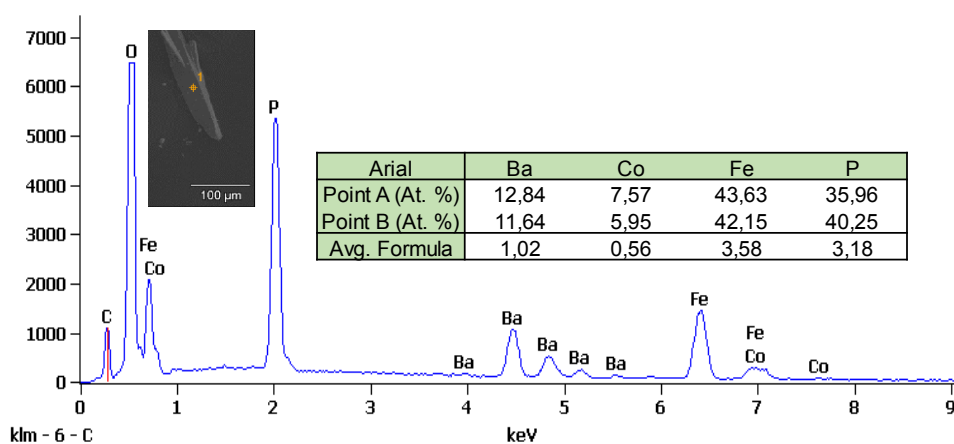


Figure 111. Analyse SDE par microscopie électronique à balayage en effectuant des pointés sur plusieurs cristaux de $\text{BaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$. Les % atomiques obtenus sont présentés dans le tableau.

En prévision des caractérisations physiques, nous avons essayé d'optimiser le protocole de synthèse pour produire de plus large quantité de la phase. Il est cependant très difficile de contrôler la valence du Fer en solution par l'utilisation de l'hydrazine, et tout aussi peu évident de contrôler la bonne incorporation des groupements hydroxydes OH. Une part de notre stratégie a donc été de substituer ces groupements hydroxydes par des groupements fluorures (qui présentent approximativement la même taille) en solution en utilisant du HPF_6 (acide hexafluorophosphorique) qui se décompose dans l'eau en cations hydronium H_3O^+ et d'anions hexafluorophosphate PF_6^- , et composés dérivés d'acide fluorophosphorique par hydrolyse. Il agit comme agent minéralisant et permet de stabiliser des structures contenant des fluorures sous forme de monocristaux.^{195,196} Malheureusement ce protocole ne s'est pas révélé porteur puisque de nombreuses autres phases fluorées ont été stabilisées, tel que $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Ba}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)\text{F}_{12}$ dont les structures sont déjà reportées dans la littérature.^{195,196} Nous avons également essayé de reproduire ce protocole par voie solide par la méthode de croissance en flux en utilisant NH_4F et FeF_2 en tant que précurseurs fluorés dans des fours sous flux argon à des températures allant jusque 600 °C. Mais les composés fluorés ont tendance à se décomposer rapidement à basse température ($T_{\text{décomposition}} \text{NH}_4\text{F} \sim 100 \text{ °C}$), entraînant la volatilisation des anions fluorures. Nous avons donc réalisé les caractérisations présentées ci-dessous à partir de monocristaux sélectionnés dans les synthèses hydrothermales initiales à défaut de pouvoir explorer d'autres méthodes de synthèses dans le temps imparti de la thèse.

c. Caractérisations magnétiques : Une centaine de cristaux triés de la phase placés dans une gélule ont permis de réaliser les caractérisations magnétiques sur un SQUID au CRISMAT à Caen. La susceptibilité magnétique expérimentale a pu être fittée en suivant une loi de Curie-Weiss entre 250 et 60 K en prenant en compte la contribution χ_0 d'une impureté estimée constante en fonction de la température (voir Figure 112a), conduisant ainsi à une valeur de $\theta_{CW} = -2.82$ K (dénotant des interactions majoritairement faibles et AFM dans la structure) et une valeur de $\mu_{eff} = 8.50 \mu_B/F.U.$, inférieur à la valeur calculée pour du spin seul ($Co^{2+} 3d^7 = 3.87 \mu_B/Metal$; $Fe^{2+} 3d^6 = 4.90 \mu_B/Metal$; $Fe^{3+} 3d^5 = 5.92 \mu_B/Metal$) attendue de l'ordre de $10.6 \mu_B/F.U.$ pour un ratio $Fe/Co \sim 3,5/0,5$. Cependant, ces valeurs doivent être considérées avec précaution étant donné que la masse des cristaux a été estimée. Le composé semble s'ordonner ferrimagnétiquement avec une température de mise en ordre $T_N = 18$ K. Deux inflexions peuvent être notées sur le tracé de χ_M à 38 K et 60 K mais proviendraient respectivement de la température de mise en ordre des impuretés de $BaFe_3(PO_4)_3$ et de la phase honeycomb $BaFe_{1.75}Co_{0.25}P_2O_8$ ^{44,45,194} Ainsi cette dernière pourrait être responsable de la présence d'une hystérésis à 2 K, non détectée à température ambiante (voir figure 112b). La divergence ZFC/FC dès 175 K peut indiquer la présence de spinelle mixte type $Co_xFe_{2-x}O_4$ qui pourrait également être responsable de l'hystérésis ouverte à basse température, mais non observé à température ambiante ce qui indiquerait un taux de Cobalt important, voir Figure 112b.¹⁹⁷

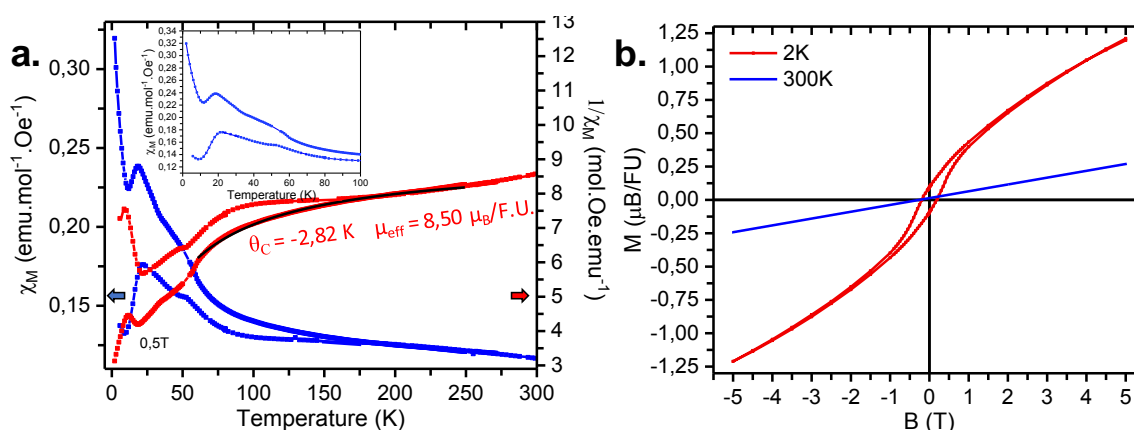


Figure 112. Caractérisations magnétiques de $BaFe_{3.5}Co_{0.5}(PO_4)_3(OH)_3$ avec (a) mesure de ZFC/FC avec le tracé de χ_M en bleu et $1/\chi_M$ en rouge entre 300 et 2 K (b) tracé de $M(H)$ en fonction du champ magnétique appliqué entre -5 et +5 T.

d. Estimation des constantes d'échanges par DFT : En prévision de calculs DFT Nous avons recensé les différents chemins magnétiques présents dans la structure, on retrouve au final 8 types de connexions (incrémentées de J1 à J7 et J7'), les 5 premières concernent des chemins de type Super-Echange au sein de la chaîne, J6 concerne un chemin de type Super-Super-Echange au sein de la chaîne, J7 et J7' des chemins de type Super-Super-Echange entre les chaînes (voir Figure 113). Au vu des caractéristiques géométriques relevées de ces chemins d'échange (voir Table 44) et en se basant sur les règles de Kanamori-Goodenough et les angles relevés au sein de la structure présentés dans le Table 44, il est possible d'attendre des couplages (J3) plutôt FM au sein des dimères $Fe^{2+}-Fe^{2+}$, des couplages (J2) au sein des dimères $Fe^{13+}-Fe^{13+}$ plutôt AFM, tout comme celui entre les dimères (J1). Il est difficile d'évaluer avec précision les autres couplages. Afin de pouvoir déconvoluer toutes ces connexions, il serait nécessaire de réaliser les calculs DFT dans une maille multipliée par 4 ($2a*b*2c$) qui feront l'objet de travaux futurs.

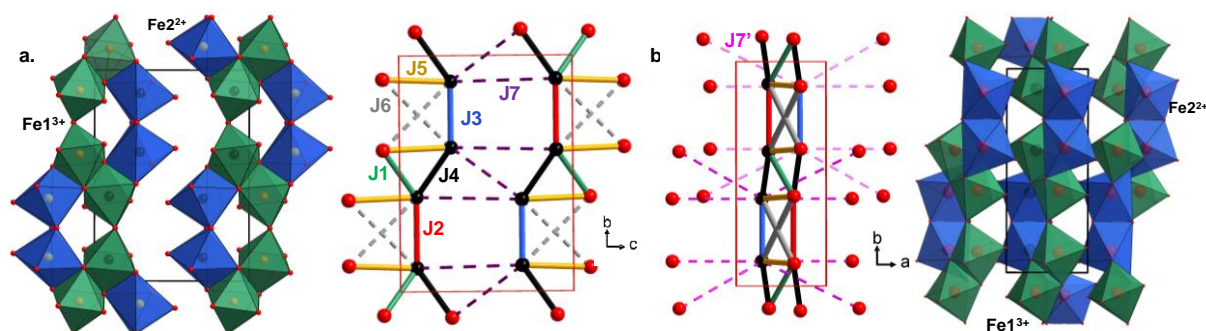


Figure 113. Représentations des 8 couplages identifiés dans la structure de $\text{BaFe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$. Pour simplifier la visualisation seul les atomes de fer sont représentés. Les atomes contenus dans la maille sont représentés par des cercles noirs. Les connections de type Super-Echange (SE) sont représentés en traits pleins, celles de type Super-Super-Echange (SSE) en pointillés. Les connections $J7'$ en arrière-plan sont représentés en transparence.

Tableau 44. Caractéristiques géométriques des chemins magnétiques d'échange identifiés dans la structure de $\text{BaFe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ et couplages attendus.

Path	Cations	Path	Fe...Fe (Å)	Fe-O (Å)	O...O (Å)	O-Fe (Å)	\angle Fe-O-Fe τ Fe-O-O-Fe (deg)	Expected Coupling trend
SE								
J1	Fe1-Fe1	In chains to dimers	3,1823	2,0349 2,0599	X	2,0599 2,0349	102,0	AFM
J2	Fe1-Fe1	In dimers	3,6861	2,0163	X	2,0163	132,15	AFM
J3	Fe2-Fe2	In dimers	3,4225	2,1495 2,1580	X	2,1580 2,1495	105,52	FM
J4	Fe1-Fe2	In chains to dimers	3,1503	2,0349 2,0383	X	2,1831 2,1916	96,58 96,21	?
J5	Fe1-Fe2	Between dimers	3,7027	2,0599	X	2,1831	121,51	?
SSE								
J6	Fe1-Fe2	Between dimers	5,1309	1,9587	2,5071	2,1495	127,68	?
J7	Fe1-Fe2	Between chains along c	6,0944	2,0383	2,4889	2,0862	140,02	?
J7'	Fe2-Fe2	Between chains along a	4,9847	2,1916	2,4989	2,0727	70,80	?

e. Etudes préliminaires en température : Les structures contenant du Fer, d'autant plus lorsqu'elles incluent le cation Fe^{2+} , peuvent présenter des propriétés intéressantes lorsqu'elles sont chauffées (oxydation, exsolution, etc), comme c'est le cas par exemple pour $\text{BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ qui présente une exsolution spontanée de Fe_2O_3 nanométrique via des réarrangements structuraux plus ou moins complexes en fonction du taux d'exsolution.¹³⁶ Ici, lorsque $\text{BaFe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ est chauffé sous air à une température de 600 °C, une transition de phase non-réversible au retour à l'ambiante se produit et est accompagnée d'un changement de couleur de noire à rouge observé sur les cristaux de la phase en forme d'aiguille. A cette température il est possible d'envisager un départ des groupements OH, une modification de la valence mixte, ou une réorganisation de la structure.

Or :

i) Nous avons ici pu vérifier par infrarouge que cette nouvelle structure possède toujours ses groupements hydroxyles (voir Figure 114a,b), avec des bandes attribuées à l'élongation HO^- vers 3500 cm^{-1} , et des bandes attribués à la déformation HO^- vers 2200 cm^{-1} . Au niveau des bandes

d'élongation et de déformation des groupements PO_4 et FeO_6 on observe la même signature, à des nombres d'ondes similaires. Les environnements au sein de la structure semblent être globalement conservés.

ii) Nous avons pu vérifier par SDE en microscopie électronique à balayage, que le ratio Fe/Co est toujours conservé et similaire à celui initial. De plus on ne semble pas observer de phénomène d'exsolution (qui serait caractérisé par des nanoparticules sphériques de Fe_2O_3 en surface), voir [Figure 114c](#). Quelques résidus de poudre des autres phases présentes lors de la synthèse sont visibles à la surface de l'aiguille, mais ont été évités pour les mesures des proportions atomiques.

iii) On a pu observer par une mesure XPS effectuée sur plusieurs cristaux alignés de la phase que la valence mixte est toujours conservée dans la structure, voir [Figure 114d](#). Les mesures ont été faites en collaboration avec Simon Pardis et Martine Trentesaux à l'UCCS. Le signal a pu être fitté avec une composante Fe_3O_4 présente à 76.1% (valence mixte 2.66⁺, conduisant à 25.36% Fe^{2+} + 50.73% Fe^{3+}) et 23.9 % d'une composante purement Fe^{2+} . Le total conduit donc à 49.3% de Fe^{2+} et 50.7% de Fe^{3+} , soit un ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ proche de 1 comme il est le cas dans la structure initiale : on conserve la valence mixte. La composante Fe_3O_4 qui correspond mieux au signal expérimental qu'une composante purement Fe^{3+} pourrait indiquer une forme de délocalisation entre les sites, conduisant à des degrés d'oxydations sur chaque site Fe moins marqués. Des mesures sur la phase initiale seraient nécessaires pour pouvoir apporter des conclusions sur ce point.

Finalement, c'est en affinant la structure par diffractions de rayons X sur monocristal qu'une solution semble se dégager. La structure a été résolue dans le groupe d'espace monoclinique identique au « parent » $P2_1/m$ avec les paramètres $a = 5.0465(4) \text{ \AA}$, $b = 12.1300(10) \text{ \AA}$, $c = 9.0067(8) \text{ \AA}$, $\beta = 100.7980(4)^\circ$ (Robs = 3.53%). L'ensemble de ces paramètres de maille présente moins de 2 % d'écart avec ceux affinés avant chauffage. La charpente générale reste identique à celle de la structure initiale, conduisant à Robs = 7.5 %. Cependant il reste de grosses densités électroniques résiduelles au sein de la structure, qui ont pu être observées par Fourier différence, ne pouvant être expliquées par l'utilisation de macles dans l'affinement. Il s'avère qu'on observe un désordre statistique dans la structure. L'occupation du site Fe1 peut être affinée légèrement en dessous de son occupation totale (0.9), et laisse ainsi place 10 % à une nouvelle connexion inter-chaînes : on observe une modification locale de la structure. Le dimère initial de Fe^{3+} avec partage de sommets se décompose localement en un octaèdre Fe_{1A}O_6 qui par partage de face connecte les sites Fe^{3+} de deux chaînes suivant l'axe a, et un dimère de pyramides à base carrée Fe_{1B}O_5 partageant des sommets qui complète l'espace vacant dans la chaîne, voir [Figure 115](#).

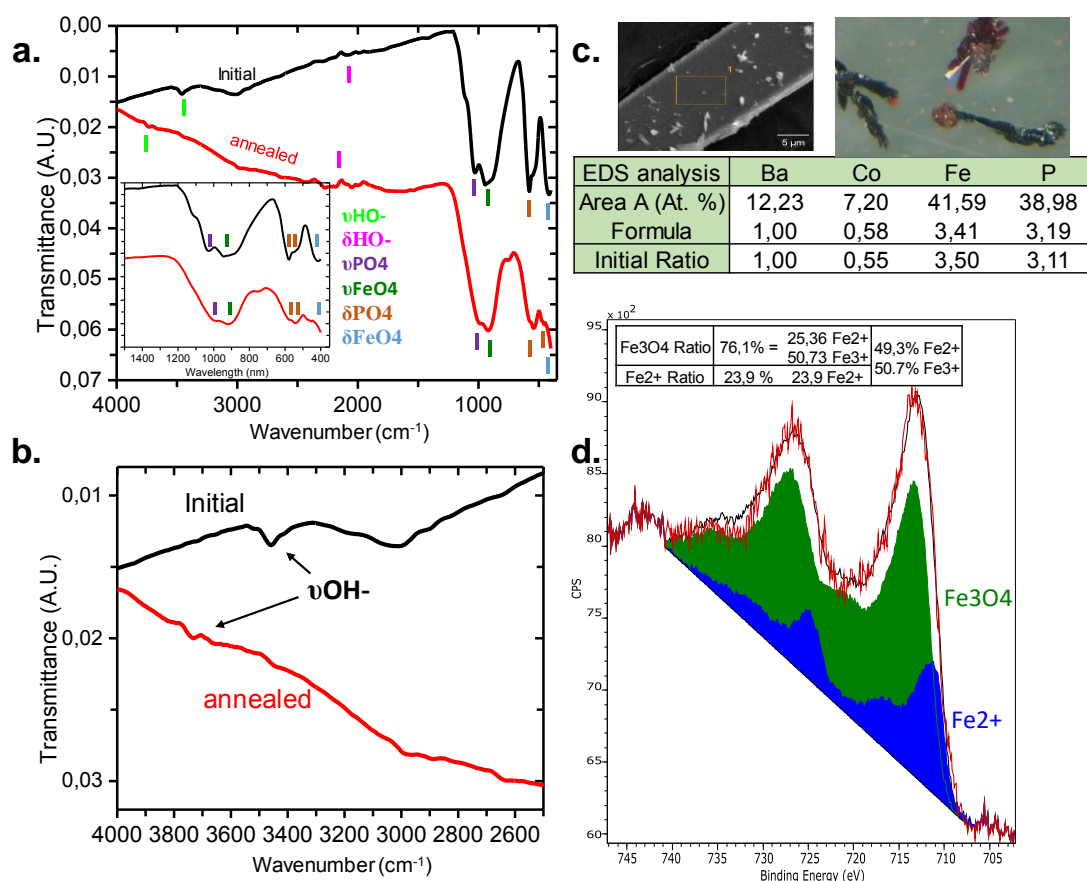


Figure 114. Analyse des aiguilles rouges du recuit à 600 °C sous air de $BaFe_{3,5}Co_{0,5}(PO_4)_3(OH)_3$ avec (a) Spectres infrarouge avant et après recuit (noir et rouge respectivement). (b) Mise en évidence des bandes attribuées à la présence de groupements hydroxyles dans les deux composés. (c) Analyse MEB avec mise en évidence de la conservation de la proportion globale des cations. (d) Analyse XPS mettant en évidence la conservation d'un ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} de ~ 1 , comme initialement. La composante verte correspond à Fe_3O_4 (valence mixte) avec 76.1 % d'occurrence, la bleue à Fe^{2+} avec 23.9% d'occurrence. La courbe rouge est la mesure expérimentale, la noire l'addition des deux composantes sélectionnées.

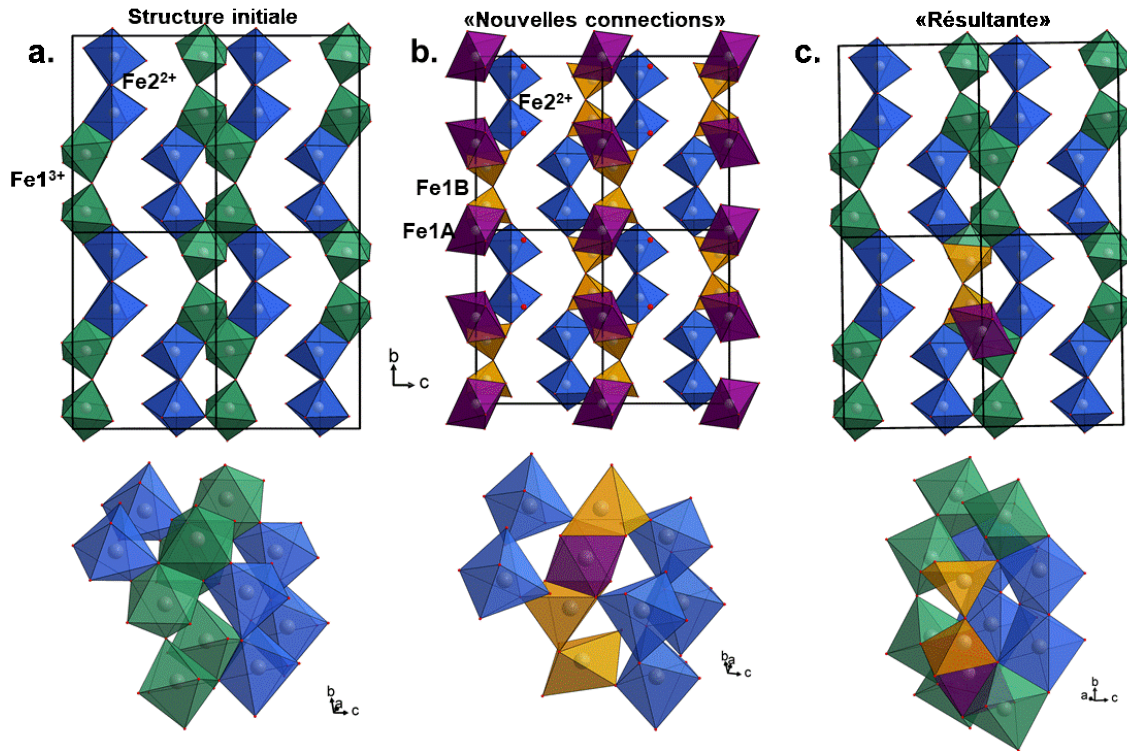


Figure 115. Affinement de la transition de phase dans $BaFe_4(PO_4)_3(OH)_3$ rouge. (a) représentation de l'arrangement dans la structure initiale « noire ». (b) Représentation du nouveau type de connexion, ici avec une occupation théorique de 100 %. (c) représentation de la nouvelle connexion dans une structure réelle, avec une occupation affinée à 10%.

f. Conclusions : Même si le protocole expérimental de synthèse est préliminaire, nous sommes ici en présence des premiers cristaux de Johntomaite synthétique. Il reste à optimiser le protocole permettant la production en quantité et reproductible de cette phase, protocole qui permettrait à terme la synthèse des représentants de cette large famille que sont les Bjarebyites. Nous avons pu montrer que de nombreux chemins magnétiques d'échanges sont mis en jeu, ce qui laisse envisager une structure magnétique complexe des plus intéressante. Avec une substitution ciblée (par exemple Al^{3+} diamagnétique qui est déjà reporté dans ces phases) il serait possible de jouer sur ces chemins d'échanges. Nous reportons également ici le premier représentant de cette famille de Bjarebyites contenant du Cobalt. La coexistence simultanée avec des cations de fer dans la structure laisse envisager la présence de nombreuses frustrations magnétiques et un terrain d'application vaste par substitution. Pour finir, nous avons également pu montrer par des études préliminaires en température que la Johntomaite présente une transition de phase en température, non référencée dans la littérature. Nos affinements de structure préliminaires nous laisse envisager la création de chemins d'échanges inter-chaînes supplémentaires, ouvrant la voie à de nouvelles études.

(ANNEXES)

Tableau 45. Données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de $BaFe_{3.5}Co_{0.5}(PO_4)_3(OH)_3$ à température ambiante.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	BaFe ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₃
Molar weight (g/mol)	696.651
Symmetry	Monoclinic
Space group	$P 1 2_1/m 1 (11)$
Unit cell (Å) and angle (°)	$a = 4.9847(4)$ $b = 12.2751(10)$ $c = 9.1259(8)$ $\beta = 100.204(4)$
Volume (Å ³)	549.56(8)
Z	2
Data collection	
Equipment	Bruker X8
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.56086
Density calc. (g/cm ³)	4.21001
Color	Black
θ (min-max) (°)	1.79 – 35.16
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α =0,71073Å)	4.805
R_{int} (%)	7.31
Recording reciprocal space	$-10 \leq h \leq 10, -25 \leq k \leq 25, -18 \leq l \leq 18$
Number of measured reflections	50258
Number of independent reflections ($I > 3\sigma(I)$)	1251/1331
Crystal dimension (μm)	400 x 50 x 19
Refinement	
Number of refined parameters	80
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	Sigma
$R1(F)[I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [All data, %]	3.75/4.34
$wR^2(F^2)[I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [All data, %]	6.33/7.67
GOF	4.31
$R1(F)[I > 2\sigma(I)]$	3.68
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	1.56/-2.71
Refined extinction coefficient	0.031658(2)

Tableau 46. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitations thermiques isotropiques pour $BaFe_{3.5}Co_{0.5}(PO_4)_3(OH)_3$

Atom	Wick.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba (2+)	2e	0.7607(2)	1/4	0.4554(1)	-
Fe1 (3+)	4f	0.6381(2)	0.0999(1)	0.0961(1)	-
Fe2 (2+)	4f	1.2873(2)	0.1106(1)	0.7032(1)	-
P1 (5+)	2e	0.8182(6)	1/4	0.8401(3)	-
P2 (5+)	4f	1.2113(4)	0.0570(2)	0.3392(2)	-
O1 (2-)	4f	0.8297(11)	0.1480(5)	-0.0622(6)	0.0052(11)
O2 (2-)	2e	0.5039(17)	1/4	0.1363(9)	0.0086(17)
O3 (2-)	4f	0.2912(11)	0.1288(5)	0.4763(6)	0.0059(12)
O4 (2-)	4f	0.9948(12)	0.1200(5)	0.2316(7)	0.0083(12)
O5 (2-)	4f	0.8961(12)	0.0535(5)	0.6272(6)	0.0074(12)
O6 (2-)	2e	1.0592(15)	1/4	0.7568(8)	0.0031(15)
O7 (2-)	4f	0.6933(11)	-0.0622(5)	0.0650(6)	0.0051(11)
O8	4f	0.4741(11)	0.0403(5)	0.2692(6)	0.0068(12)
O9	2e	0.5524(16)	1/4	0.7254(9)	0.0055(16)
H1	4f	0.885(10)	-0.063(16)	0.06(2)	0.10(6)
H2	2e	0.308(12)	1/4	0.14(3)	0.10(6)

Tableau 47. Paramètres d'agitations anisotropiques pour les sites concernés de BaFe_{3.5}Co_{0.5}(PO₄)₃(OH)₃.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba	0.0127(4)	0.0148(5)	0.0112(4)	0.0000	0.0024(3)	0.0000
Fe1	0.0038(6)	0.0033(6)	0.0036(6)	-0.0002(4)	0.0015(4)	0.0003(4)
Fe2	0.0045(6)	0.0045(6)	0.0034(6)	-0.0003(4)	0.0013(4)	-0.0003(4)
P1	0.0019(12)	0.0034(14)	0.0019(12)	0.0000	0.0015(10)	0.0000
P2	0.0019(9)	0.0039(10)	0.0037(9)	-0.0007(7)	0.0013(7)	-0.0004(7)

2. Fe₃As₃O₈Cl

a. Synthèse : Il n'y a à notre connaissance aucune référence de cette structure dans la littérature. Cette phase a été initialement obtenue par voie hydrothermale en partant d'un mélange permettant la synthèse de BaFe₂As₂O₈ en proportion stœchiométrique. Ainsi BaCO₃, FeCl₂.4H₂O et As₂O₅.1H₂O (0.7491 g + 1.5094 g + 0.9408 g) ont été placés dans une bombe hydrothermale d'une contenance de 23 mL à laquelle a été ajoutée 8 mL d'acétone. L'ensemble a été chauffé à 205 °C en 60 heures, température à laquelle a été effectué un palier de 70 heures, puis refroidi à température ambiante en 75 heures. Le contenu de la bombe est ensuite filtré, rincé à l'eau distillée bouillante trois fois puis trois fois à l'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve à 100 °C. Le produit résultant est un mélange de phase, contenant des monocristaux sous forme d'aiguilles orange de Fe₃As₃O₈Cl (dimensions approximatives 0.15 x 0.15 x 0.6 mm).

b. Structure : La structure a été résolue par diffraction de Rayons X sur monocristal. Fe₃As₃O₈Cl cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec les paramètres de maille $a = 5,5346(12) \text{ \AA}$, $b = 8,5292(19) \text{ \AA}$, $c = 9,626(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 72,401(12)^\circ$, $\beta = 89,596(13)^\circ$, $\gamma = 78,203(13)^\circ$ ($R_{\text{obs}} = 4.24\%$). La structure peut être décrite à partir de blocs losanges compacts de 4 octaèdres de Fe (deux de Fe^{4.5+}O₅Cl, deux de Fe³⁺O₆) partageant des arêtes, dont les sommets apicaux pointent selon la diagonale du plan ac. Ces blocs sont séparés d'au moins 4.65 Å dans le plan ab et reliés entre eux par des octaèdres de Fe³⁺O₆, ne connectant ces blocs que dans le plan, formant ainsi des pseudo-couches, voir Figure 116a,b. Selon c (entre ces couches), ces blocs initiaux sont séparés de 7.25 Å et reliés entre eux par un octaèdre de Fe²⁺O₄Cl₂, ne conduisant qu'à des connections selon c. Il en résulte une structure présentant des tunnels se propageant selon a. Dans le plan ab, des connections supplémentaires au sein des blocs se font par partage de sommets au travers de groupements As₂³⁺O₆ (As2 et As3) selon a, et par partage de sommets au travers de tétraèdres As³⁺O₃ selon b, voir Figure 116c. L'ensemble des doublets non liants des As³⁺ pointent dans l'espace des tunnels. Les degrés d'oxydations sur chaque sites ont été déterminés par calculs des valences de liaisons, voir Table 48. On obtient ainsi la formule Fe₃^{2.66+}As₃³⁺O₈Cl, qui est en bon accord avec celle obtenue par analyses EDS conduisant à un ratio Fe/As/Cl de 3.2/2.7/1.0, voir Figure 116d. Les données cristallographiques et les détails concernant la structure (positions atomiques, agitations thermiques) sont donnés à la fin de cette partie, voir Table 49, Table 50 et Table 51.

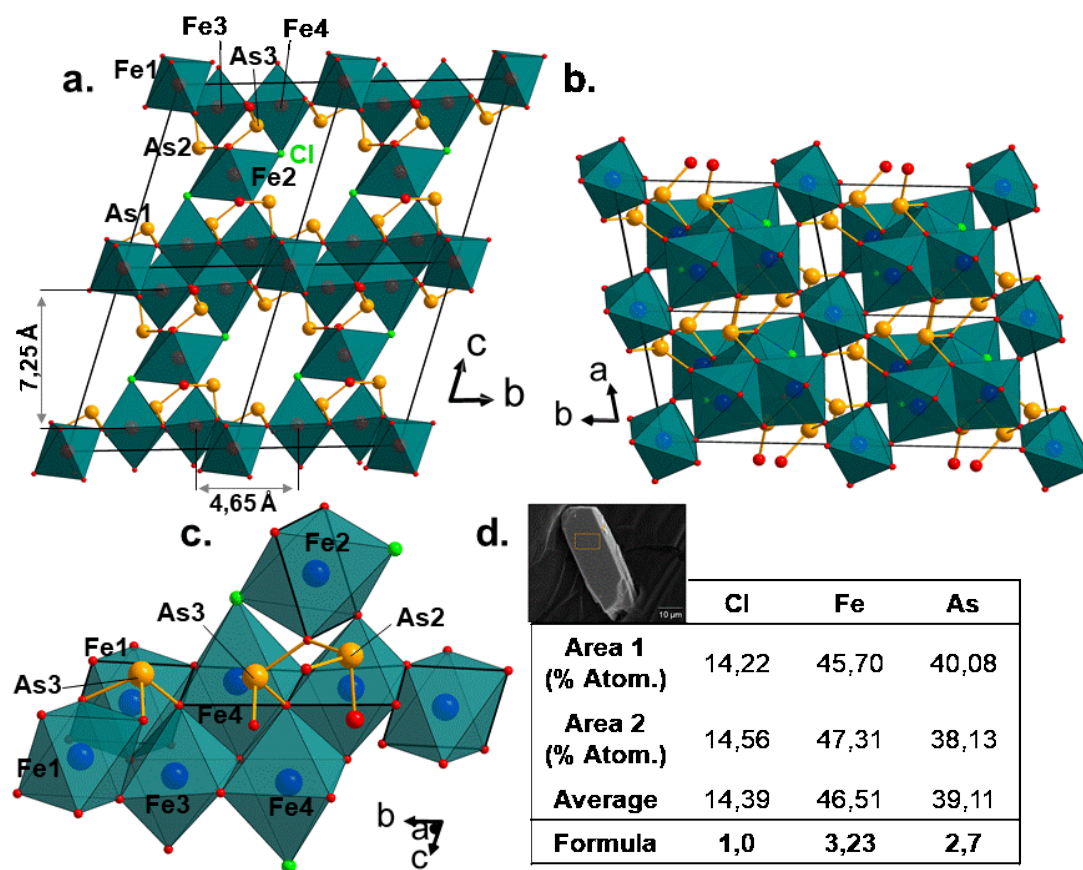


Figure 116. (a) Représentation de la structure de $Fe_3As_3O_8Cl$ dans le plan bc . Et mise en évidence des couches se propageant dans le plan bc (b) Représentation de la structure de $Fe_3As_3O_8Cl$ dans le plan ab , permettant de mettre en évidence l'existence des dimères de As_2O_6 et l'unité magnétique « losange » (c) Représentation d'une unité magnétique, dans le plan d'une couche. (d) Mesure MEB EDS avec aperçu d'un cristal de $Fe_3As_3O_8Cl$ et ratio correspondant obtenu lors de l'analyse en effectuant la moyenne entre des zones collectées sur plusieurs cristaux.

Tableau 48. Valeurs de distances et de valence de liaisons pour Fe₃As₃O₈Cl.

As		Fe		Fe	
As1—Fe1	2.8910(12)	Fe1—O1	2.019(5)	Fe3—Fe4	3.196(2)
As1—O4	1.802(6)	Fe1—O1	2.019(5)	Fe3—Fe4	3.136(2)
As1—O5	1.774(5)	Fe1—O4	1.978(5)	Fe3—O1	1.991(6)
As1—O7	1.791(5)	Fe1—O4	1.978(5)	Fe3—O2	2.073(6)
As2—Fe3	2.8649(17)	Fe1—O7	2.042(6)	Fe3—O3	2.035(5)
As2—O1	1.764(5)	Fe1—O7	2.042(6)	Fe3—O4	1.972(5)
As2—O3	1.768(6)	Fe2—Cl	2.645(2)	Fe3—O5	1.992(5)
As2—O8	1.832(5)	Fe2—Cl	2.645(2)	Fe3—O6	2.038(5)
As3—Fe4	3.1668(18)	Fe2—O3	1.961(5)	Fe4—Cl	2.441(3)
As3—Cl	3.179(2)	Fe2—O3	1.961(5)	Fe4—O2	2.286(5)
As3—O2	1.831(5)	Fe2—O8	2.303(5)	Fe4—O2	2.134(5)
As3—O5	3.024(5)	Fe2—O8	2.303(5)	Fe4—O5	2.035(6)
As3—O6	1.766(5)	-	-	Fe4—O6	2.033(6)
As3—O8	1.811(6)	-	-	Fe4—O7	1.988(5)
BV As1	3,00(2)	BV As2	3,02(2)	BV As3	2,94(2)
BV Fe1	3,030(17)	BV Fe2	2,064(12)	BV Fe3	3,001(17)
BV Fe4	2,480(14)	-	-	BV Cl	0,611(3)
BV O1	2,099(17)	BV O2	1,925(15)	BV O3	2,112(19)
BV O4	2,081(18)	BV O5	2,084(17)	BV O6	2,012(17)
BV O7	1,998(16)	BV O8	2,063(19)	-	-

c. Caractérisations magnétiques : Des caractérisations magnétiques préliminaires ont pu être effectuées sur un ensemble de cristaux triés manuellement et purifiés par lavage successifs à l'éthanol dans des bains à ultrasons. A partir de ces mesures, nous pouvons faire quelques hypothèses. χ^{-1} (T) montre une loi de Curie-Weiss modifiée entre 400 et 120 K en prenant en compte la contribution χ_0 d'une impureté estimée constante en fonction de la température. De par l'apparence des mesures d'aimantation à 300 K (voir Figure 117b) cette impureté donne une contribution à l'aimantation très faible $M(H)$ à 300 K (voir encart Figure 117b). Nous obtenons une valeur de $\theta_{CW} = -24.53$ K et $\mu_{\text{eff}} = 4.92 \mu_B/\text{Fer}$, en bon accord avec la valeur attendue pour un moment seul de $5.57 \mu_B/\text{Fer}$ pour du $\text{Fe}^{2.66+}$.

On peut observer deux maximums sur la courbe de susceptibilité mesurée. Le premier maximum à 96 K peut être attribué à la température de mise en ordre AFM T_N dans $\text{Fe}_3\text{As}_3\text{O}_8\text{Cl}$, et responsable de l'apparition d'une transition métamagnétique (spin flop) notable sur les courbes d'aimantation en dessous de 100 K. Le deuxième maximum à 30 K pourrait correspondre à un réarrangement magnétique de basse dimensionnalité peu marqué. Cependant des mesures complémentaires sont nécessaires pour conclure, il est possible que des traces d'impuretés encore présentes soient responsables de cette signature.

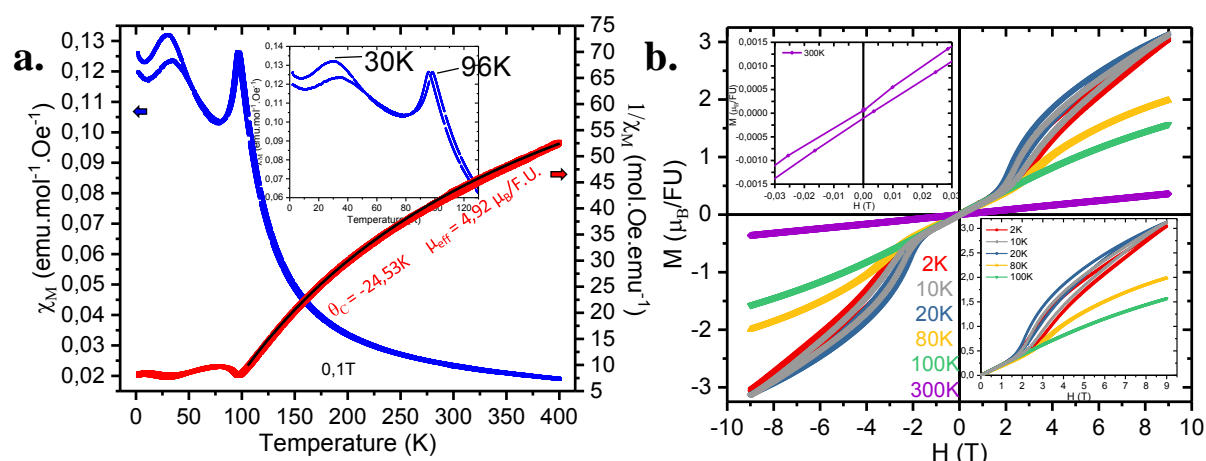


Figure 117. Caractérisations magnétiques du $\text{Fe}_3\text{As}_3\text{O}_8\text{Cl}$ avec (a) mesure de ZFC/FC avec le tracé de χ_M en bleu et $1/\chi_M$ en rouge entre 400 et 2 K à un champ magnétique de 0.1 T (b) tracé de $M(H)$ en fonction du champ magnétique appliqué entre -9 et +9 T.

d. Conclusions : Cette structure présentant à la fois une valence mixte, un grand nombre de chemins magnétiques envisageables, et des anions hautement électronégatifs Cl au sein des octaèdres de Fer, une structure magnétique complexe peut être attendue. On soulignera ici l'environnement à anions mixtes $\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$ autour d'un fer particulièrement intéressant avec des chemins d'échanges magnétiques impliquant des anions O^{2-} et Cl^- . Cette structure est inédite, ce qui ouvre un large champ de recherche. De par la présence d'une valence mixte, un comportement intéressant pourrait apparaître au chauffage (exsolution, modifications des degrés d'oxydations, restructuration). Nul doute que de nombreux points restent à découvrir au sujet de $\text{Fe}_3\text{As}_3\text{O}_8\text{Cl}$ qui pourra se révéler des plus intéressants. Le principal enjeu restant est l'optimisation des conditions de synthèse afin d'augmenter la pureté de la phase, permettant à terme d'obtenir des caractérisations (notamment magnétiques) de meilleures qualités, permettant ainsi de conclure sur cette étude.

(ANNEXES)

Tableau 49. Données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de Fe₃As₃O₈Cl à température ambiante.

Crystal Data (T = 293 K)	
Formula	Fe ₃ As ₃ O ₈ Cl
Molar weight (g/mol)	555,8
Symmetry	Triclinic
Space group	P -1 (2)
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 5.5346(12) α = 72.401(12) b = 8.5292(19) β = 89.596(13) c = 9.626(2) γ = 78.203(13)
Volume (Å ³)	423.25(17)
Z	2
Data collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo Kα (graphite monochromator); Å)	0.71073
density calc. (g/cm ³)	4.3608
Color	Orange
θ (min-max) (°)	2.22 – 33.3
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα=0,71073Å)	17.044
R _{int} (%)	5.84
Recording reciprocal space	-7 ≤ h ≤ 7 -13 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 14
Number of measured reflections	2259
Number of independant reflections (I > 3σ(I))	1601
Crystal dimension (μm)	10 x 10 x 40
Refinement	
Number of refined parameters	100
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	sigma
R1(F)[I > 3σ(I)]/R1(F ²) [All data, %]	4.24/7.16
wR ² (F ²)[I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [All data, %]	4.77/4.98
GOF	1.75
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	1.43 / -1.61
Refined extinction coefficient	0.000319

Tableau 50. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitations thermiques isotropiques pour Fe₃As₃O₈Cl.

Atom	Wick.	Site	x	y	z	Ueq (Å ²)
Fe1 (3+)	1a	-1	0	0	0	-
Fe2 (2+)	1h	-1	1/2	-1/2	1/2	-
Fe3 (3+)	2i	1	0.5846(2)	-0.2759(1)	0.1272(1)	-
Fe4 (2+)	2i	1	-0.3011(2)	0.3430(3)	0.1229(1)	-
As1 (3+)	2i	1	0.2864(1)	0.0744(1)	0.2129(1)	-
As2 (3+)	2i	1	0.8912(1)	-0.2395(1)	0.3492(1)	-
As3 (3+)	2i	1	0.1566(2)	-0.5460(1)	0.2317(1)	-
Cl (1-)	2i	1	-0.3176(4)	0.2558(2)	0.3881(2)	-
O1 (2-)	2i	1	0.8363(9)	-0.1512(6)	0.1583(5)	0.0094(11)
O2 (2-)	2i	1	0.3685(9)	-0.4411(6)	0.1084(5)	0.0116(11)
O3 (2-)	2i	1	0.6417(9)	-0.3396(6)	0.3477(5)	0.0115(11)
O4 (2-)	2i	1	0.3104(9)	-0.0864(6)	0.1246(5)	0.0101(11)
O5 (2-)	2i	1	0.4505(9)	0.2098(6)	0.0899(5)	0.0079(10)
O6 (2-)	2i	1	-0.1295(9)	0.5302(6)	0.1290(5)	0.0110(11)
O7 (2-)	2i	1	-0.0125(9)	0.1621(6)	0.1198(5)	0.0103(11)
O8 (2-)	2i	1	1.1425(9)	-0.4177(6)	0.3521(5)	0.0117(11)

Tableau S1. Paramètres d'agitations anisotropiques pour les sites concernés de $Fe_3As_3O_8Cl$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0.0052(8)	0.0088(7)	0.0103(8)	-0.0029(6)	0.0007(7)	-0.0007(6)
Fe2	0.0112(9)	0.0178(8)	0.0112(8)	-0.0094(7)	0.0026(7)	0.0011(6)
Fe3	0.0044(5)	0.0089(5)	0.0111(6)	-0.0012(4)	0.0004(5)	-0.0031(4)
Fe4	0.0054(6)	0.0119(5)	0.0135(6)	-0.0026(4)	0.0016(5)	-0.0041(4)
As1	0.0064(4)	0.0110(4)	0.0106(4)	-0.0039(3)	0.0013(3)	-0.0024(3)
As2	0.0052(4)	0.0142(4)	0.0112(4)	-0.0035(3)	-0.0006(3)	-0.0037(3)
As3	0.0068(4)	0.0152(4)	0.0186(5)	-0.0037(3)	0.0007(4)	-0.0030(3)
Cl	0.0145(10)	0.0223(10)	0.0164(10)	-0.0026(8)	0.0005(9)	-0.0022(8)

3. $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$

a. Synthèse : Nous décrivons ici une nouvelle phase, aucun travail la concernant n'est reporté à notre connaissance. Quelques monocristaux de $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$ ont été obtenus dans un mélange de $BaCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ et KH_2AsO_4 dans un ratio 1/2/3 (masse totale = 1 g) mélangés à 7 ml d'eau distillée et 1 mL d'hydrazine monohydrate (65 %) dans un réacteur en téflon de 23 mL placé dans un autoclave. Le réacteur est ensuite chauffé à une température de 215 °C pour une période de 70 heures, puis refroidit à température ambiante en une période de 75 heures. Le produit résultant est filtré, rincé à l'eau distillée bouillante trois fois puis trois fois à l'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve à 100 °C. Il contient quelques cristaux cubiques vert foncés de $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$ (de dimensions approximatives 0.05 x 0.05 x 0.01 mm, proportion 25 %) et en grande majorité des aiguilles fines vertes de la phase $Ba_2Fe_2(As_2O_5)(AsO_3)(OH)$ (ratio 65 %) déjà caractérisée dans des travaux antérieurs de l'équipe.

b. Structure : La structure a été résolue par DRX sur monocristal. $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$ cristallise dans le groupe d'espace Tétragonal I $4/m\ c\ m$ avec les paramètres de mailles $a = 8,6665(4)$ Å, $c = 16,107(2)$ Å (Robs = 1.34 %). Les données cristallographiques et les détails concernant l'affinement sont disponibles à la fin de cette partie, voir [Tableau 54,55,56](#). La structure peut être décrite à partir d'un dimère isolé de pyramide à base carré de $Fe^{3+}O_5$ partageant le sommet apical au travers d'un angle Fe-O-Fe de 180 °, mais tiltés l'un par rapport à l'autre de 45 °, voir [Figure 118a](#). Chacun des oxygènes de la base carrée de ces FeO_5 est connecté à un autre dimère au travers de tétraèdres de $As_2^{3+}O_5$, formant ainsi des couches dans le plan ab, construites de chaînes infinies de dimères où la distance entre deux dimères est de 6.13 Å, voir [Figure 118b](#). Les doublets non liants de As^{3+} pointent dans l'espace vacants entre deux dimères, à l'intérieur de ces couches. Ces couches isolées s'empilent parallèlement le long de l'axe c, voir [Figure 118c](#). L'espace entre ces empilements est uniquement occupé par des Ba^{2+} , la distance Fe-Fe la plus courte est de 4.50 Å, sans chemin d'échange. La formule $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$ obtenue par affinement est en très bon accord avec celle obtenue par analyse SDE MEB conduisant à un ratio Ba/Fe/As de 2.0/2.0/4.0, voir [Figure 118d](#). Les degrés d'oxydations sur chaque site ont été déterminés par calculs des valences de liaisons, voir [Table 52](#). Ce calcul semble indiquer un déficit sur la valeur de Fe, qui est très certainement stabilisé par les doublets non liants de l'arsenic non pris en compte par ce type de calculs. Le site Arsenic est situé à une distance de 3.39 Å et 4.60 Å respectivement de part et d'autre du dimère, le doublet non liant pointant dans l'espace vacant.

Il est à noter que nous sommes ici en présence d'un cas rare de distances Fe-O très courte au sein du polyèdre de coordination, avec une valeur de 1.7775(6) Å pour Fe-O3. Les pyramides à base carrée de Fer sont déjà plutôt rares, et ce type d'arrangement par dimères est sans nul doute exceptionnel. Pour comparaison, la valeur la plus courte que nous ayons reporté jusqu'ici dans nos travaux est celle de α -BaFe₂P₂O₈ avec une valeur de 1.784 Å présentée dans le chapitre III, et concerne du Fe²⁺. Faute de temps, nous n'avons pas pu optimiser les conditions de synthèse. Nous ne sommes actuellement en possession que de quelques cristaux de très petites dimensions en quantité insuffisante pour réaliser des caractérisations plus avancées.

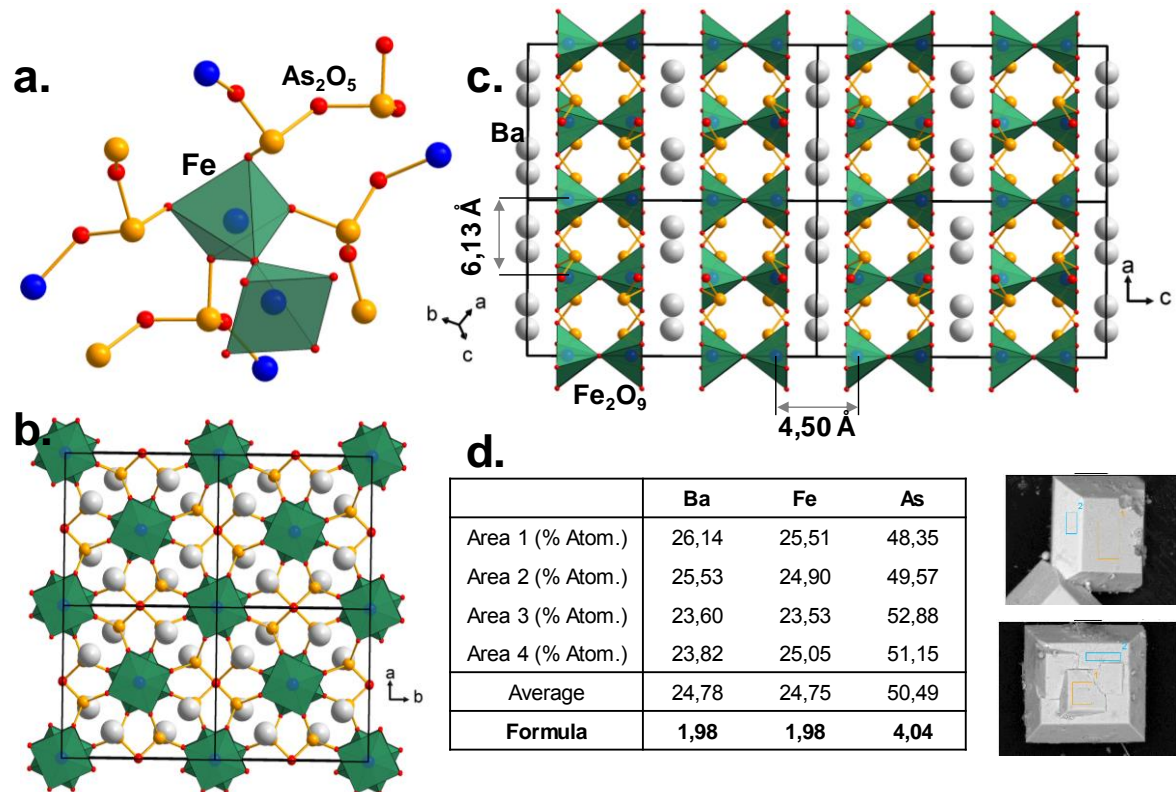


Figure 118. (a) Représentation d'une unité magnétique de Ba₂Fe₂O(As₂O₅)₂ avec mise en évidence des dimères de pyramide à base carrée. (b) Représentation de l'arrangement dans le plan ab, avec mise en évidence de la création de couches. (c) Représentation de l'arrangement dans le plan (ac) avec mise en évidence de l'empilement des couches selon l'axe b. (d) Résultats de l'analyse DSE MEB avec pourcentages atomiques mesurées correspondants.

Tableau S2. Valeurs de distances et de valences de liaisons pour $Ba_2Fe_2O(As_2O_3)_2$.

Ba		Fe	
Ba—O1	2.8342(17)	Fe—O2	2.0152(11)
Ba—O1	2.8342(17)	Fe—O2	2.0152(11)
Ba—O2	2.7660(13)	Fe—O2	2.0152(11)
Ba—O2	2.9085(13)	Fe—O2	2.0152(11)
Ba—O2	2.9086(13)	Fe—O3	1.7775(6)
Ba—O2	2.7660(13)	Fe—Fe	3,5551(8)
Ba—O2	2.7660(13)	As	
Ba—O2	2.9085(13)	As—O1	1.8391(11)
Ba—O2	2.9086(13)	As—O2	1.7503(12)
Ba—O2	2.7660(13)	As—O2	1.7503(12)
BV Ba	2,285(3)	BV Fe	2,2953(4)
BV As	3,094(6)	BV O1	2,200(4)
BV O2	2,069(4)	BV O3	1,902(2)

c. Chemins d'échange magnétique : Deux types de chemins d'échanges ont pu être recensés dans cette structure, la première J1 est de type Super-Echange et fait la connexion au sein d'un dimère de pyramide à base carrée, la deuxième J2 est de type Super-Super-Echange et fait la connexion entre ces dimères dans le plan ab. Il n'existe pas de chemin d'échange magnétique entre les couches, cependant celles-ci sont assez peu isolées (4.50 Å) il est donc possible d'envisager d'autres types d'interactions, type MDD (magnetic dipole-dipole). Par analyse des géométries des chemins d'échanges magnétiques présenté [Table 53](#) et en se basant sur les règles de Kanamori-Goodenough il est possible de faire quelques suppositions. Ainsi, si mise en ordre magnétique il y a, le couplage J1 présentant un angle Fe-O-Fe de 180 ° est attendu AFM, fort au vu des distances mises en jeu courtes (1.776 Å). Les dimères sont suffisamment isolés selon le chemin d'échange J2 avec une distance assez élevée (6.128 Å) pour attendre un couplage faible. Ce chemin d'échange présente un angle Fe-O-O-Fe de 150 °, le couplage pourrait donc être attendu AFM. Au final il faudrait donc attendre des dimères AFM, couplés AFM dans le plan ab, et certainement couplés AFM suivant c.

Tableau S3. Caractéristiques géométriques des chemins magnétiques d'échange identifiés dans la structure de $Ba_2Fe_2O(As_2O_3)_2$ et couplages attendus résultants.

Path	Path	Fe...Fe (Å)	Fe-O (Å)	O...O (Å)	O-Fe (Å)	∠ Fe-O-Fe τ Fe-O-O-Fe (deg)	Expected Coupling trend
SE							
J1	In dimers	3.5552	1.7776	X	1.7776	180	AFM
SSE							
J2	Between dimers	6.1281	2.0152	2,6325	2.0152	180	AFM

d. Conclusion : Pour conclure, à notre connaissance, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{As}_2\text{O}_5)_2$ est une structure inédite, et présentant des arrangements des plus intéressants. Ainsi une distance Fe-O de 1.7775 Å a été affinée dans la structure par diffraction de Rayons X, bien inférieure à ce qui est couramment observé dans les polyèdres de coordination du fer. Le dimère de pyramide à base carrée partageant des sommets est également peu commun. D'un point de vue structural, ce composé ouvre un large terrain de recherche, qui pourrait révéler de nombreuses surprises lors d'essais de substitution. Pour cela, il serait nécessaire d'optimiser les paramètres de synthèse au préalable, permettant ainsi d'effectuer la synthèse en quantité de cette phase, conduisant à terme aux caractérisations avancées. Cependant par analyse préliminaire des géométries, la structure magnétique risque de se révéler bien moins palpitante, avec des couplages majoritairement AFM. Elle pourrait cependant révéler son potentiel par substitution du cation magnétique par un autre trivalent M^{3+} , permettant ainsi de modifier l'orientation des spins où de briser la colinéarité.

(SUPPLEMENTARIES)

Tableau 54. Données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$ à température ambiante.

Crystal Data (T=293K)	
Formula	$Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$
Molar weight (g/mol)	862,1
Symmetry	Tetragonal
Space group	$I 4/m c m (140)$
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 8.6665(4) c = 16.107(2)
Volume (Å ³)	1209.77(17)
Z	4
Data collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo K α (graphite monochromator); Å)	0.71073
density calc. (g/cm ³)	4.7330
Color	Dark green
θ (min-max) (°)	2.53 – 34.67
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α =0,71073Å)	19.679
R_{int} (%)	3.46
Recording reciprocal space	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-25 \leq l \leq 25$
Number of measured reflections	721
Number of independant reflections ($I > 3\sigma(I)$)	667
Crystal dimension (μ m)	50 x 50 x 10
Refinement	
Number of refined parameters	30
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	Sigma
$R1(F)[I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [All data, %]	1.34/1.57
$wR2(F^2)[I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [All data, %]	1.79/1.83
GOF	1.17
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	0.42 / -0.42
Refined extinction coefficient	0.004175

Tableau 55. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitations thermique isotropique pour $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$

Atom	Wick.	Site	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba (2+)	8h	m.2m	0.6722(1)	0.1722(1)	0	-
Fe (3+)	8f	4..	1/2	1/2	-0.1396(1)	-
As (3+)	16l	..m	0.8639(1)	0.3639(1)	-0.1655(1)	-
O1 (2-)	8g	2.mm	1/2	0	0.1175(2)	-
O2 (2-)	32m	1	0.7093(1)	0.4241(1)	-0.1035(1)	-
O3 (2-)	4a	422	1/2	1/2	-1/4	-

Tableau 56. Paramètres d'agitations anisotropiques pour les sites concernés de $Ba_2Fe_2O(As_2O_5)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.0085(1)	0.0085(1)	0.0103(1)	-0.0006(1)	0.0000	0.0000
Fe	0.0065(1)	0.0065(1)	0.0086(2)	0.0000	0.0000	0.0000
As	0.0082(1)	0.0082(1)	0.0094(1)	-0.0009(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)
O1	0.0105(6)	0.0105(6)	0.0158(12)	0.0039(9)	0.0000	0.0000
O2	0.0074(5)	0.0120(6)	0.0165(6)	0.0013(4)	0.0005(4)	0.0012(5)
O3	0.0253(12)	0.0253(12)	0.0124(17)	0.0000	0.0000	0.0000

4. Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O

a. Synthèse : Ba₂Fe₃(PO₄)₄.2H₂O a été initialement mis en évidence dans l'équipe au cours du projet parent « Mad-Blast ».¹⁹⁴ Nous présentons ici la phase isostructurale Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O, contenant à la fois un mélange Fe/Co et As/P. Elle a pu être mise en évidence dans le cadre d'une étude de la compétition entre les cations arsenic et phosphate en solution. Les cristaux hexagonaux oranges de la phase (dimensions approximatives 0.3 x 0.3 x 0.05 mm) ont été isolés dans une synthèse hydrothermale préparée à partir de BaCO₃, FeCl₂.4H₂O, CoCl₂.6H₂O et As₂O₅.1H₂O dans un ratio 1:2:1:1, mélangés à 7 mL d'eau distillé et 2 mL de H₃PO₄ (85 %). Le mélange a ensuite été chauffé à 210 °C pour une période de 24 heures puis refroidi jusque température ambiante en une période de 10 heures. Le produit résultant est filtré, rincé à l'eau distillé bouillante trois fois puis trois fois à l'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve à 100 °C. Il contient la phase Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O à environ 25% sous forme de losanges oranges, et 75% de la phase Co₂As₂O₇.2H₂O (sous forme d'aiguilles roses) que nous avons présenté au chapitre II.

Pour faciliter la compréhension nous commençons par présenter les résultats obtenus par EDS, voir Figure 119a. La moyenne effectuée à partir des pourcentages atomiques relevés sur des zones d'analyses de plusieurs cristaux de la phase conduit à un ratio Ba/Fe/Co/As/P valant 2.0/2.1/0.8/3.1/1.20. En se basant sur la formule initiale du composé isostructural Ba₂Fe₃(PO₄)₄.2H₂O,¹⁹⁴ la structure doit contenir un groupement PO₄ pour 3 groupements AsO₄, et 1 Co pour deux Fe, conduisant à la formule Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O.

b. Structure : La structure a été résolue par DRX sur monocristal. Le composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbca* avec les paramètres $a = 10,7917(2) \text{ \AA}$, $b = 21,3991(4) \text{ \AA}$, $c = 6,82880(10) \text{ \AA}$, voir Table 57. La structure correspond à celle de Ba₂Fe₃^{2.66+}(PO₄)₄.2H₂O mentionnée plus haut.¹⁹⁴ Les données cristallographiques et les détails concernant l'affinement sont disponibles à la fin de cette partie, voir Tableau 58,59,60. Par analogie avec la structure reportée qui présente deux sites métalliques et en comparaison des proportions MEB nous faisons la supposition que le fer occupe le site 1 (8c) et que le cobalt occupe le site 2 (4a). Il en résulte ainsi que le Fer est au degré d'oxydations +3, en accord avec sa relative instabilité en solution, et que le cobalt est au degré d'oxydation +2, en accord avec l'instabilité du Co³⁺ en présence de groupements phosphate. A l'inverse As et P sont discernables par diffraction de rayon X. En analysant les agitations thermiques, P semble être présent sur le site 2 (8c), où nous avons fixé une contrainte Occ_P+Occ_{As} pour l'affinement. Nous présentons ici la structure dans l'hypothèse d'une insertion par site préférentiel, cependant cette hypothèse nécessitera d'être vérifiée par des analyses complémentaires. La structure est construite par l'empilement de couches infinies de Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O selon l'axe c, l'espace inter-couches est occupé par les molécules de H₂O, voir Figure 119b. Les couches sont construites par alternance d'octaèdres de Fe³⁺O₆ et de Co²⁺O₆ partageant des sommets, voir Figure 119c. Les travaux reportés par Renald David *et al.* concernant Ba₂Fe₃^{2.66+}(PO₄)₄.2H₂O présentent un composé avec une mise en ordre ferrimagnétique (T_C = 21 K), deux anomalies magnétiques supplémentaires en température, des interactions majoritairement AFM, et une forte anisotropie magnétique.¹⁹⁴ Avec l'insertion de Cobalt, on peut attendre un renforcement de cette anisotropie magnétique de par le couplage spin-orbite fort du Co²⁺.

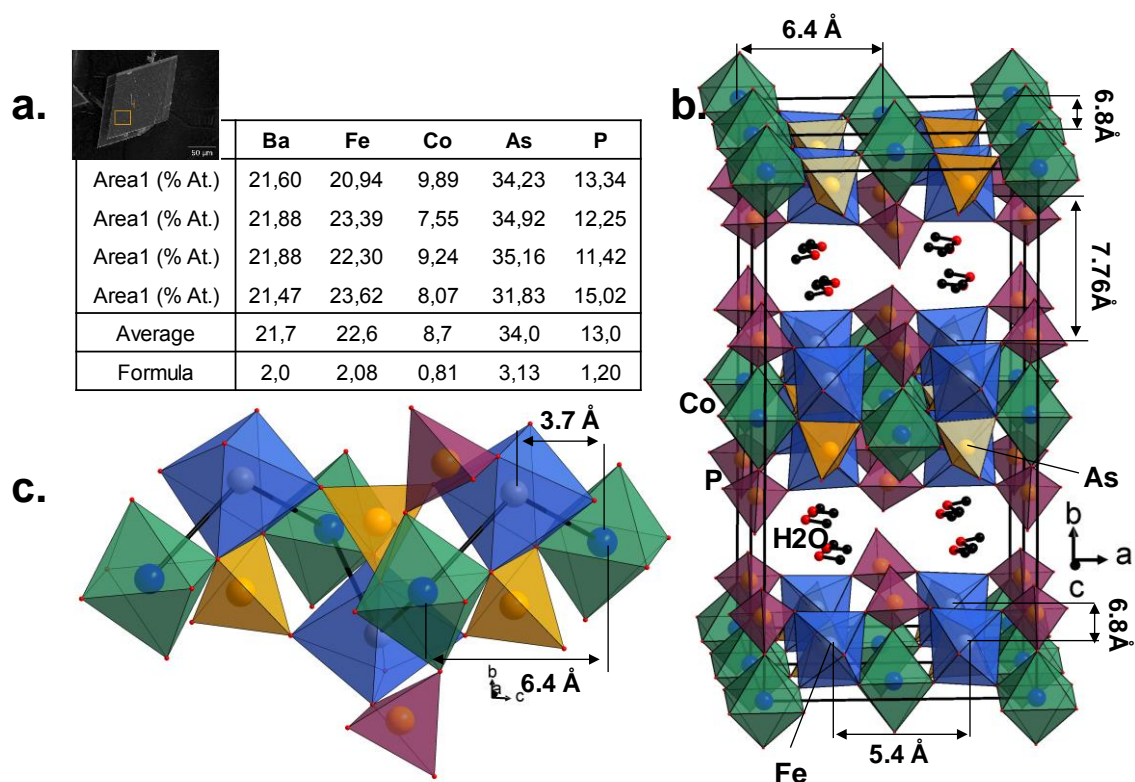


Figure 119. $Ba_2Fe_2Co_1(AsO_4)_3(PO_4) \cdot 2H_2O$. (a) Mesure DSE MEB effectuée sur des cristaux de la phase, avec mise en évidence des ratios moyennés à partir des pourcentages atomiques relevés sur plusieurs mesures. (b) Mise en évidence des connexions au sein d'une couche. (c) Représentation de l'arrangement tridimensionnel avec mise en évidence des couches qui s'empilent selon l'axe b .

Tableau S7. Valeurs de distances et de valences de liaisons pour $Ba_2Fe_2Co_1(AsO_4)_3(PO_4) \cdot 2H_2O$.

Ba		Fe		As	
Ba1—O2	2.839(6)	Fe1—O1	2.075(6)	As1—O1	1.721(6)
Ba1—O3	2.750(6)	Fe1—O3	1.941(6)	As1—O4	1.712(5)
Ba1—O5	2.796(6)	Fe1—O4	2.109(5)	As1—O6	1.668(6)
Ba1—O6	2.846(6)	Fe1—O5	1.982(6)	As1—O7	1.672(6)
Ba1—O7	2.775(6)	Fe1—O6	2.135(6)	-	-
Ba1—O8	2.714(6)	Fe1—O7	2.133(6)	As2—O2	1.642(6)
Ba1—O8	2.741(7)	Fe1—As1	2.8315(13)	As2—O3	1.641(6)
Ba1—O9	2.875(10)	Co		As2—O5	1.646(6)
-	-	Co1—O1	2.023(6)	As2—O8	1.609(6)
-	-	Co1—O1	2.023(6)	-	-
-	-	Co1—O2	2.026(6)	H	
-	-	Co1—O2	2.026(6)	H1—O9	0,98(7)
-	-	Co1—O4	2.044(6)	H2—O9	0,94(6)
-	-	Co1—O4	2.044(6)	-	-
BV Ba1	2,054(13)	BV Fe1	2,697(18)	BV Co1	2,401(15)
BV As1	4,94(4)	BV As2	5,72(5)	-	-
BV O1	1,966(19)	BV O2	2,08(2)	BV O3	2,31(3)
BV O4	1,934(19)	BV O5	2,20(3)	BV O6	1,89(2)
BV O7	1,92(2)	BV O8	2,14(3)	BV O9	1,9(3)
BV H1	0,78(19)	BV H2	0,90(19)	-	-

*(SUPPLEMENTARIES)*Tableau 58. Données cristallographiques issues d'une collecte DRX sur un monocristal de Ba₂Fe₂Co₁(AsO₄)₃(PO₄).2H₂O à température ambiante.

Crystal Data (T=293K)	
Formula	Ba ₂ Fe ₂ Co ₁ (AsO ₄) ₃ (PO ₄).2H ₂ O
Molar weight (g/mol)	1036,98
Symmetry	Orthorhombic
Space group	P b c a (61)
Unit cell (Å) and angle (°)	a = 10.7917(2) b = 21.3991(4) c = 6.82880(10)
Volume (Å ³)	1576.99(5)
Z	4
Data collection	
Equipment	Bruker DUO
λ (Mo Kα (graphite monochromator); Å)	0.71073
density calc. (g/cm ³)	4.3678
Color	orange
θ (min-max) (°)	1.90 – 38.92
μ (mm ⁻¹ ; for λ Kα=0,71073Å)	16.172
R _{int} (%)	6.21
Recording reciprocal space	-18 ≤ h ≤ 18 -37 ≤ k ≤ 37 -12 ≤ l ≤ 10
Number of measured reflections	2270
Number of independant reflections (I > 3σ(I))	1815
Crystal dimension (μm)	30 x 30 x 5
Refinement	
Number of refined parameters	132
Refinement method, program	Least square on F
Weighting scheme	Unit
R1(F)[I > 3σ(I)]/R1(F ²) [All data, %]	4.06/4.79
wR ² (F ²)[I > 3σ(I)]/wR2(F ²) [All data, %]	4.80/5.00
GOF	5.70
Max/min residual electronic density (e-/Å ³)	2.29 / -4.78
Refined extinction coefficient	0.010334

Chapitre 5. Synthèses exploratoires

Tableau 59. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitations thermiques isotropique pour $Ba_2Fe_2Co_1(AsO_4)_3(PO_4).2H_2O$.

Atom	Wick.	Site	Occ.	x	y	z	Ueq (Å ²)
Ba (2+)	8c	1	1	0.5058(1)	0.1649(1)	0.0891(1)	-
Fe1 (3+)	8c	1	1	0.2504(1)	0.0871(1)	-0.2436(2)	-
Co1 (2+)	4a	-1	1	1/2	0	1/2	-
As1 (5+)	8c	1	1	0.2498(1)	0.0452(1)	0.2544(1)	-
As2 (5+)	8c	1	0,5	0.4976(1)	0.1532(1)	-0.4155(2)	-
P2 (5+)	8c	1	0,5	0.4976(1)	0.1532(1)	-0.4155(2)	-
O1 (2-)	8c	1	1	0.3622(5)	-0.0098(3)	0.3014(9)	-
O2 (2-)	8c	1	1	0.4988(6)	0.0925(3)	0.4372(9)	-
O3 (2-)	8c	1	1	0.3823(6)	0.1485(3)	-0.2594(10)	-
O4 (2-)	8c	1	1	0.1361(5)	-0.0084(2)	0.2064(8)	-
O5 (2-)	8c	1	1	0.6217(6)	0.1529(3)	-0.2752(9)	-
O6 (2-)	8c	1	1	0.2898(6)	0.0891(3)	0.0627(9)	-
O7 (2-)	8c	1	1	0.7115(6)	0.0881(3)	0.0499(9)	-
O8 (2-)	8c	1	1	0.4866(7)	0.2841(3)	-0.044(1)	-
O9 (2-)	8c	1	1	0.7354(9)	0.2247(4)	0.192(2)	-
H1 (1+)	8c	1	1	0.769(9)	0.230(5)	0.324(9)	0.001(16)
H2 (1+)	8c	1	1	0.742(9)	0.267(2)	0.229(15)	0.001(16)

Tableau 60. Paramètres d'agitations anisotropiques pour les sites concernés de $Ba_2Fe_2Co_1(AsO_4)_3(PO_4).2H_2O$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0.0171(3)	0.0115(2)	0.0082(2)	-0.0001(2)	-0.0005(2)	0.0008(2)
Fe1	0.0042(4)	0.0047(4)	0.0097(5)	-0.0005(4)	0.0009(4)	-0.0006(4)
Co1	0.0057(6)	0.0067(6)	0.0074(6)	0.0003(5)	-0.0003(5)	0.0002(5)
As1	0.0056(3)	0.0050(3)	0.0059(3)	0.0003(3)	0.0000(3)	-0.0001(3)
As2	0.0174(4)	0.0167(4)	0.0171(4)	0.0000(3)	-0.0001(4)	0.0002(3)
P2	0.0174(4)	0.0167(4)	0.0171(4)	0.0000(3)	-0.0001(4)	0.0002(3)
O1	0.004(2)	0.008(2)	0.010(3)	-0.0007(19)	-0.004(2)	-0.001(2)
O2	0.012(3)	0.005(2)	0.011(3)	0.000(2)	-0.001(2)	-0.003(2)
O3	0.010(3)	0.015(3)	0.012(3)	-0.005(2)	0.003(2)	-0.003(2)
O4	0.005(2)	0.005(2)	0.010(3)	0.0006(19)	-0.002(2)	0.0005(19)
O5	0.009(3)	0.017(3)	0.011(3)	0.004(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
O6	0.013(3)	0.009(2)	0.009(3)	-0.005(2)	-0.001(2)	0.004(2)
O7	0.012(3)	0.009(3)	0.012(3)	0.005(2)	-0.001(2)	0.003(2)
O8	0.031(4)	0.006(3)	0.015(3)	0.001(2)	0.000(3)	-0.001(2)
O9	0.034(5)	0.024(4)	0.089(9)	-0.006(4)	0.021(6)	-0.015(5)

c. Conclusions : De nombreuses caractérisations restent à mener sur cette phase. Cependant, ces travaux préliminaires qui ont permis de mettre en évidence la compétition As/P nous permettent d'envisager de nombreuses nouvelles études, apportant un regard nouveau sur le potentiel de design de ce type de phases. Par un bon contrôle des conditions de synthèse il serait possible de faire évoluer notablement les interactions magnétiques locales au sein de la structure, ce qui pourrait se révéler des plus intéressants pour un contrôle accru des propriétés.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons pour objectif d'élaborer des composés inorganiques multiferroïques (MF), présentant des couplages magnétoélectriques (ME) au travers d'une approche originale et réfléchie, en traitant avec des unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité (blocs 0D, chaînes 1D, couches 2D) et l'alignement de leurs spins sous champ au travers de transitions métamagnétiques. Dans ces composés magnétoélectriques, il existe un couplage entre les propriétés ferroélectriques et magnétiques qui coexistent simultanément. Par l'existence de ce couplage, ces matériaux sont d'un grand intérêt notamment pour l'électronique (capteurs, interrupteurs, appareils de mesures) et le stockage de données, permettant à la fois de tirer profit des propriétés électriques et magnétiques. La capacité de stockage peut ainsi être doublée, l'information peut être écrite électriquement tirant avantage de la basse consommation en énergie, et lue magnétiquement de manière non destructive.

Nous avons ainsi sondé l'existence de propriétés ME parmi des candidats issus de travaux de notre équipe et de quelques composés pertinents issus de la littérature. Ainsi nous avons pu montrer que le composé « single chain magnet » $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$, la phase modulée $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ et les composés à réseau « Honeycomb » $\text{BaFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{BaFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$ s'inscrivent dans la catégorie des MF de type II, même si dans la plupart des cas les couplages restent assez faibles. Dans le cas des Honeycomb, la réponse de type « aile de papillon » est inédite, et en particulier un couplage ME d'ordre supérieur à 1 est envisagé dans le cas de $\text{BaFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_8$. Il a été possible de montrer par diffraction de neutrons que la contribution des sites Fe^{2+} impose sa mise en ordre magnétique selon c sur l'ensemble de la solution solide et qu'une part importante des contributions semble non ordonnée. Ici, on peut voir tout l'intérêt de la stratégie basée sur la présence de frustrations et domaines magnétiques. On envisage donc par extension de caractériser d'autres composés de la solution solide pour sonder l'évolution de ces propriétés.

En parallèle, nous avons pu démontrer que la forme haute température de $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ainsi que les hexaferrites de la solution solide $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ appartiennent à la catégorie des MF type-I par coexistence d'un moment magnétique et d'une polarisation électrique, même si par définition les couplages magnétoélectriques γ sont faibles. Il est à envisager de caractériser de manière plus approfondie quelques compositions ciblées dans la solution solide Hexaferrites (avec notamment $\text{PbFe}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$), et il pourrait également être fructueux de s'intéresser à d'autres isomorphes de la famille des $\text{BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (forme haute pression, etc), qui par extension de ce qui a été vu dans le cas des Honeycomb et les similarités de leurs structures en couche 2D pourraient présenter des couplages ME.

La plupart des mécanismes avancés résultent d'un effet magnétostrictif au passage de la température de mise en ordre magnétique. Même si cette thèse n'a pas permis de mettre en avant des composés présentant de forts couplages ME à température ambiante (ce qui serait l'objectif ultime dans le cadre d'une exploitation) ces résultats permettent dans tous les cas de faire avancer la communauté scientifique sur la compréhension des multiferroïques, qui a terme permettrait le design de matériaux fonctionnels. A ce stade, il est possible d'affirmer que la stratégie à base d'unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité et de frustrations magnétiques mise en avant à l'origine de ce projet est fructueuse. Cependant, la réorientation des spins au travers de transitions métamagnétiques ne semble pas être à l'origine de propriétés ME d'après ce qui a pu

être observé sur $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$, du moins sur les composés que nous avons étudiés. Il pourrait cependant être intéressant d'étendre l'étude de transitions metamagnétiques à d'autres composés, comme les structures magnétiques de $\text{BaCo}_2(\text{As}_3\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que nous avons étudié ne permettaient pas la mise en place de couplage ME.

En parallèle, nous avons pu présenter des caractérisations avancées plus générales sur de nombreuses phases. Ainsi nous avons notamment découvert la structure de $\text{BaCo}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et fait l'étude complète de $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ainsi que l'étude structurale des polymorphes $\alpha\text{-BaMn}_2\text{P}_2\text{O}_8$ et $\alpha\text{-BaFe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, avec mise en évidence d'autres polymorphes à étudier sous pression. Nous avons également pu présenter quelques études préliminaires sur des structures inédites dans le chapitre V. Bien que les systèmes $\text{BaO}/\text{MO}/\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) soient déjà largement étudiés, nous avons pu montrer que des composés restent toujours à découvrir. Les conditions optimales permettant la préparation de ces phases en quantité sont parfois difficiles à définir et dépendent de chaque système. Malgré ces difficultés, les résultats des études préliminaires sont très encourageants, et nul doute qu'il serait intéressant de les approfondir.

REFERENCES

1. Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Electrodynamics of Continuous Media*. Course Theor. Phys. Volume 8, (1984).
2. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics* 162, 317–338 (1994).
3. Vopson, M. M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 40, 223–250 (2015).
4. Fuentes-Cobas, L. E. *et al.* Advances in Magnetoelectric Materials and Their Application. *Handb. Magn. Mater.* 24, 237–322 (2015).
5. Wang, T. H. *et al.* Magnetoelectric coupling and phase transition in BiFeO_3 and $(\text{BiFeO}_3)_{0.95}(\text{BaTiO}_3)_{0.05}$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 109, 3–7 (2011).
6. Kimura, T. *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature* 426, 55–58 (2003).
7. Tan, G. & Wang, M. Multiferroic $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramics. *J. Electroceramics* 26, 170–174 (2011).
8. Tan, G. & Chen, X. Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics. *J. Magn. Magn. Mater.* 327, 87–90 (2013).
9. Fang, C. M. *et al.* Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from first-principles calculations. *J. Phys. Condens. Matter* 15, 6229–6237 (2003).
10. Tan, G. L. & Li, W. Ferroelectricity and ferromagnetism of M-type lead hexaferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 1812–1817 (2015).
11. Leclercq, B. *et al.* Metamagnetic Transitions versus Magnetocrystalline Anisotropy in Two Cobalt Arsenates with 1D Co^{2+} Chains. *Inorg. Chem.* 58, 12609–12617 (2019).
12. Scott, J. F. Multiferroic memories. *Nat. Mater.* 6, 256–257 (2007).
13. Cullity, B. D. & Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2008.
14. M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*. (1994).
15. Dong, S., Liu, J.-M., Cheong, S.-W. & Ren, Z. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Adv. Phys.* 64, 519–626 (2015).
16. Cheong, S.-W. & Mostovoy, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat. Mater.* 6, 13–20 (2007).
17. Ikeda, N. *et al.* Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 . *Nature* 436, 1136–1138 (2005).
18. Fiebig, M. *et al.* The evolution of multiferroics. *Nat. Rev. Mater.* 1, 1–14 (2016).
19. Eerenstein, W., Mathur, N. D. & Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 442, 759–765 (2006).

20. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* 4, 241–255 (1958).
21. Murakawa, H. *et al.* Ferroelectricity induced by spin-dependent metal-ligand hybridization in Ba₂CoGe₂O₇. *Phys. Rev. Lett.* 105, 1–4 (2010).
22. Sergienko, I. A., Şen, C. & Dagotto, E. Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites. *Phys. Rev. Lett.* 97, 3–6 (2006).
23. Choi, Y. J. *et al.* Ferroelectricity in an ising chain magnet. *Phys. Rev. Lett.* 100, 6–9 (2008).
24. Petit, S. Subtle Atomic Shifts. *Physics*. 6, 4–6 (2013).
25. Tokura, Y., Seki, S. & Nagaosa, N. Multiferroics of spin origin. *Reports Prog. Phys.* 77, (2014).
26. Singh, K. *et al.* Magnetodielectric coupling and magnetization plateaus in α -CoV₂O₆ crystals. *J. Mater. Chem.* 22, 6436 (2012).
27. Ding, L., Colin, C. V., Darie, C. & Bordet, P. SrMGe₂O₆ (M = Mn, Co): a family of pyroxene compounds displaying multiferroicity. *J. Mater. Chem. C* 4, 4236–4245 (2016).
28. Stokes, H. T., Hatch, D. M. & Campbell, B. J. ISODISTORT, ISOTROPY Software Suite.
29. Campbell, B. J., Stokes, H. T., Tanner, D. E. & Hatch, D. M. ISODISPLACE: A web-based tool for exploring structural distortions. *J. Appl. Crystallogr.* 39, 607–614 (2006).
30. Scott, J. F. Room-temperature multiferroic magnetoelectrics. *NPG Asia Mater.* 5, e72-11 (2013).
31. Khannanov, B. K., Golovenchits, E. I. & Sanina, V. A. Giant polarization and magnetic dynamics in GdMn₂O₅. *J. Phys. Conf. Ser.* 572, 6–11 (2014).
32. Lee, N. *et al.* Giant tunability of ferroelectric polarization in GdMn₂O₅. *Phys. Rev. Lett.* 110, 2-5 (2013).
33. Caignaert, V. *et al.* Gigantic magnetic-field-induced polarization and magnetoelectric coupling in a ferrimagnetic oxide CaBaCo₄O₇. *Phys. Rev. B* 88, 174403 (2013).
34. Wang, J. *et al.* Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin. *Science*, 1719, 1719–1722 (2003).
35. Tokunaga, M. *et al.* Magnetic control of transverse electric polarization in BiFeO₃. *Nat. Commun.* 6, 1–5 (2015).
36. Dong, S. *et al.* Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Adv. Phys.* 64, 519–626 (2015).
37. Zheng, H. *et al.* Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. *Science*. 303, 661–663 (2004).
38. Singh, M. P. *et al.* Correlation between structure and properties in multiferroic La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/BaTiO₃ superlattices. *J. Appl. Phys.* 99, 0–8 (2006).

Références

39. Eerenstein, W. *et al.* Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nat. Mater.* 6, 348–351 (2007).
40. Zhang, Y. *et al.* Enhancement in magnetoelectric response in $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ heterostructure. *Appl. Phys. Lett.* 92, 2–5 (2008).
41. Bao, Q. *et al.* Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. *Appl. Surf. Sci.* 252, 1538–1544 (2005).
42. Thankachan, R. M. & Balakrishnan, R. Synthesis Strategies of Single-Phase and Composite Multiferroic Nanostructures. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*.
43. Ramesh, R. & A., S. N. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nat. Mater.* 6, 21–29 (2007).
44. Kabbour, H. *et al.* A Genuine Two-Dimensional Ising Ferromagnet with Magnetically Driven Re-entrant Transition. *Angew. Chemie Int. Ed.* 51, 11745–11749 (2012).
45. David, R. *et al.* Across the Structural Re-Entrant Transition in $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$: Influence of the Two-Dimensional Ferromagnetism. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13023–13029 (2013).
46. Buckley, A. M. *et al.* The Crystal Structure of Potassium Nickel Arsenate; KNiAsO_4 . *Z. Naturforsch* 43b, 1053–1055 (1988).
47. Regnault, L. P., Burlet, P. & Rossat-Mignod, J. Magnetic ordering in a planar X-Y model: $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$. *Phys. B+C* 86–88, 660–662 (1977).
48. Regnault, L. P. & Rossat-Mignod, J. Phase Transitions in Quasi Two-Dimensional Planar Magnets. in *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds* 271–321 (1990).
49. David, R., Kabbour, H., Colis, S. & Mentré, O. Slow Spin Dynamics between Ferromagnetic Chains in a Pure-Inorganic Framework. *Inorg. Chem.* 52, 13742–13750 (2013).
50. Wang, S.-L., Horng, J.-C. & Lee, Y. $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ or Ni): hydrous diarsenates with an intersecting tunnel structure. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 04, 1825–1829 (1994).
51. Effenberger, H. & Pertlik, F. Comparison of the crystal structures of $\text{Co}_2(\text{X}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{P}$ and As . *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* 124, 381–389 (1993).
52. Gatteschi, D. & Vindigni, A. *Single-Chain Magnets*, eds. Bartolomé, J., Luis, F. & Fernández, J. F., Springer Berlin Heidelberg, 191–220 (2014).
53. Bogani, L. *et al.* Single chain magnets: where to from here? *J. Mater. Chem.* 18, 4750 (2008).
54. Coldea, R. *et al.* Quantum Criticality in an Ising Chain: Experimental Evidence for Emergent E8 Symmetry. *Science* (80-.). 327, 177–180 (2010).
55. Kobayashi, H. & Haseda, T. Metamagnetic Behavior of Ferromagnetic Linear Chain in $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Japan* 19, 765–767 (1964).
56. Lenertz, M. *et al.* Magnetic Structure of Ground and Field Induced Ordered States of Low-Dimensional $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$. *J. Phys. Chem. C* 118, 13981–13987 (2014).

-
57. Wallington, F. *et al.* Spin-orbit transitions in α - and γ -CoV₂O₆. Phys. Rev. B 92, 125116 (2015).
58. Markkula, M., Arévalo-López, A. M. & Attfield, J. P. Field-induced spin orders in monoclinic CoV₂O₆. Phys. Rev. B 86, 134401 (2012).
59. Canévet, E. *et al.* Field-induced magnetic behavior in quasi-one-dimensional Ising-like antiferromagnet BaCo₂V₂O₈: A single-crystal neutron diffraction study. Phys. Rev. B 87, 054408 (2013).
60. David, R. *et al.* Puzzling Polymorphism of Layered Ba(CoPO₄)₂. Inorg. Chem. 52, 8732–8737 (2013).
61. David, R. *et al.* Magnetization Steps Promoted by Structural Modulation in BaCoX₂O₇ (X = As, P). J. Phys. Chem. C 117, 18190–18198 (2013).
62. SAINT: Area-Detector Integration Software. Siemens Ind. Autom. Inc., Madi, (1995).
63. SADABS: Area-Detector Absorpt. Correct. Siemens In, (1996).
64. Palatinus, L. & Chapuis, G. SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. J. Appl. Crystallogr. 40, 786–790 (2007).
65. Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 229, (2014).
66. G.Kresse, J. F. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Institut für Materialphysik: Vienna (2012).
67. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 59, 1758–1775 (1999).
68. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 50, 17953–17979 (1994).
69. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996).
70. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Phys. B Phys. Condens. Matter 192, 55–69 (1993).
71. Roisnel, T. & Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. in Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7) 118–123 (2000).
72. Oka, J. & Kawahara, A. The structure of synthetic dimagnesium diphosphate(V) dihydrate. Acta Crystallogr. Sect. B 38, 3–5 (1982).
73. Schneider, S. & Collin, R. L. Crystal structure of manganese pyrophosphate dihydrate Mn₂P₂O₇·2H₂O. Inorg. Chem. 12, 2136–2139 (1973).
74. Brugger, J. & Berlepsch, P. Description and crystal structure of fianelite, Mn₂V(V,As)O₇·2H₂O, a new mineral from Fianel, Val Ferrera, Graubunden, Switzerland. Am. Mineral. 81, 1270–1276 (1996).

Références

75. Wu, C. H., Chen, T. C. & Wang, S. L. Two Hydrous Divalent-Metal Diarsenates. *Acta Crystallogr. Sect. C*, C 52, 1326–1329 (1996).
76. Stock, N., Stucky, G. D. & Cheetham, A. K. Synthesis and Characterization of the Manganese Pyroarsenate $Mn_2As_2O_7 \cdot 2H_2O$. *Zeitschrift für Naturforsch. B* 56, 359–363 (2001).
77. Giesber, H. G. *et al.* $Fe_2P_2O_7(H_2O)_2$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 56, 399-400 (2000).
78. Månsson, M. *et al.* Microscopic Magnetic Nature of the Quasi-one-Dimensional Antiferromagnet $BaCo_2V_2O_8$. *Phys. Procedia* 30, 146–150 (2012).
79. Kawasaki, Y. *et al.* Magnetic structure and spin dynamics of the quasi-one-dimensional spinchain antiferromagnet $BaCo_2V_2O_8$. *Phys. Rev. B* 83, 064421 (2011).
80. Faure, Q. *et al.* Topological quantum phase transition in the Ising-like antiferromagnetic spin chain $BaCo_2V_2O_8$. *Nat. Phys.* 14, 716–722 (2018).
81. Mentré, O., Koo, H.-J. & Whangbo, M.-H. Investigation of the Vanadyl Bond Ordering and Analysis of the Spin Exchange Interactions in $Pb_2V_3O_9$ and $Pb_2As_2VO_9$. *Chem. Mater.* 20, 6929–6938 (2008).
82. Aranda, M. A. G., Bruque, S. & Attfield, J. P. Crystal structures and characterization of a new manganese(III) arsenate, $MnAsO_4 \cdot 1.2H_2O$ and manganese(II) pyroarsenate, $Mn_2As_2O_7$. *Inorg. Chem.* 30, 2043–2047 (1991).
83. Aranda, M. A. G. & Bruque, S. Characterization of manganese(III) orthophosphate hydrate. *Inorg. Chem.* 29, 1334–1337 (1990).
84. Assani, A. *et al.* $Ni_2Sr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* 66, i86–i87 (2010).
85. Buckley, A. M., Bramwell, S. T. & Day, P. Structural properties of transition metal pyroarsenates $M_2As_2O_7$ ($M = Co, Mn, Ni$). *J. Solid State Chem.* 86, 1–15 (1990).
86. Buckley, A. M., Bramwell, S. T., Day, P. & Visser, D. The Magnetic Properties and Structures of the Transition Metal Pyroarsenates $M_2As_2O_7$ ($M = Ni, Co, Mn$). *J. Solid State Chem.* 115, 229–235 (1995).
87. Weil, M. & Stöger, B. Crystal chemistry of transition metal diarsenates $M_2As_2O_7$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$): variants of the thortveitite structure. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 66, 603–614 (2010).
88. Dordević, T. $BaCo_2(AsO_4)_2$. *Acta Crystallogr. Sect. E* 64, 59–59 (2008).
89. Eymond S., Martin C. & Durif A. Données cristallographiques sur quelques composés isomorphes du monoarséniate de Baryum-Nickel: $BaNi_2(AsO_4)_2$. *Mat. Res. Bull.* 4, 595–599 (1969).
90. Whangbo, M., Koo, H.-J. & Dai, D. Spin exchange interactions and magnetic structures of extended magnetic solids with localized spins: theoretical descriptions on formal, quantitative and qualitative levels. *J. Solid State Chem.* 176, 417–481 (2003).

91. Kovrugin, V. M. *et al.* Bonding scheme, hydride character, and magnetic paths of $(\text{HPO}_3)^{2-}$ Versus $(\text{SeO}_3)^{2-}$ building units in solids. *J. Phys. Chem. C* 120, 1650–1656 (2016).
92. Yang, T. *et al.* MHP_2O_7 (M = Co, Ni): Metamagnetic Interaction between the Zigzag Octahedral Chains. *Inorg. Chem.* 46, 2342–2344 (2007).
93. Zhang, X.-H., Hao, Z. & Zhang, X. Spin Canting and Metamagnetism in the First Hybrid Cobalt-Hypoxanthine Open Framework with umr Topology. *Chem. - A Eur. J.* 17, 5588–5594 (2011).
94. Barton, P. T., Seshadri, R., Llobet, A. & Suchomel, M. R. Magnetostructural transition, metamagnetism, and magnetic phase coexistence in $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$. *Phys. Rev. B* 88, 024403 (2013).
95. Radwanski, R. J. & Ropka, Z. Orbital and spin moment in CoO. 1–9 (2003).
96. Lee, M. *et al.* Series of phase transitions and multiferroicity in the quasi-two-dimensional spin-1/2 triangular-lattice antiferromagnet $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$. *Phys. Rev. B* 89, 104420 (2014).
97. Bogdanov, A. N., Zhuravlev, A. V & Röbller, U. K. Spin-flop transition in uniaxial antiferromagnets: Magnetic phases, reorientation effects, and multidomain states. *Phys. Rev. B* 75, 094425 (2007).
98. Fert, A. R. *et al.* Transition De Phase Metamagnetique Du Bromure Ferreux. *J. Phys. Chem. Solids* 34, 223–230 (1973).
99. Irfan, M. *et al.* Effect of Coulomb interactions on optoelectronic and magnetic properties of novel $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (A = Fe and Co) compounds. *J. Alloys Compd.* 766, 536–545 (2018).
100. Palii, A. V *et al.* A Highly Anisotropic Cobalt(II)-Based Single-Chain Magnet: Exploration of Spin Canting in an Antiferromagnetic Array. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 14729–14738 (2008).
101. Hamida, Y. *et al.* Magnetic specific heat studies of two Ising spin 1/2 chain systems $\text{M}(\text{N}_3)_2(\text{bpy})$. *J. Appl. Phys.* 111, 07B332 (2012).
102. Ahmed, N., Tsirlin, A. A. & Nath, R. Multiple magnetic transitions in the spin -1/2 $\text{SrCuTe}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B* 91, 214413 (2015).
103. Riou, D. *et al.* BaNiP_2O_7 , a triclinic diphosphate with a modulated structure of the displacive type. *Acta Crystallogr. Sect. B* 47, 608–617 (1991).
104. Belik, A. A., Azuma, M. & Takano, M. Magnetic properties of isostructural BaCoP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , and BaCuP_2O_7 studied with dc and ac magnetization and specific heat. *Inorg. Chem.* 44, 7523–7529 (2005).
105. Moquine, A. Etudes chimiques, structurales et magnétiques de nouveaux mono- et disphosphates apparaissant dans les diagrammes ternaires $\text{AO-CuO-P}_2\text{O}_5$; A = Mg, Ca, Sr. (1990).
106. Bellido, N., Simon, C. & Maignan, A. Magnetodielectric coupling in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ triangular Ising lattice. *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 1770–1772 (2009).

Références

107. Basu, T., Iyer, K. K., Singh, K. & Sampathkumaran, E. V. Novel dielectric anomalies due to spin-chains above and below Néel temperature in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. *Sci. Rep.* 3, 1–6 (2013).
108. Nandi, M., Prabhakaran, D. & Mandal, P. Spin-charge-lattice coupling in quasi-one-dimensional Ising spin chain CoNb_2O_6 . *J. Phys. Condens. Matter* 31, (2019).
109. Giamarchi, T., Rüegg, C. & Tchernyshyov, O. Bose–Einstein condensation in magnetic insulators. *Nat. Phys.* 4, 198–204 (2008).
110. Abragam, A. & Pryce, M. H. L. The theory of paramagnetic resonance in hydrated cobalt salts. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 206, 173–191 (1951).
111. Wu, S. Y. & Zheng, W. C. Theoretical Studies of the g Factors for Co^{2+} in MgO and CaO Crystals. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* 56, 249–252 (2001).
112. Wei, R. M. *et al.* Single-Chain Magnets Based on Octacyanotungstate with the Highest Energy Barriers for Cyanide Compounds. *Sci. Rep.* 6, 1–8 (2016).
113. Seikh, M. M. *et al.* Interplay between single-ion magnetism, single-chain magnetism and long-range ordering in the spin chain oxides $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{CoO}_9$. *J. Mater. Chem. C* 6, 3362–3372 (2018).
114. ‘Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds’. *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures* 9, (1990).
115. Tang, X. *et al.* The pillared layered framework of $\text{Ba}_3(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2(\text{HXO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 1$; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$; $\text{X}=\text{P}, \text{As}$): synthesis, crystal structure, thermal stability and Mössbauer spectroscopy. *Solid State Sci.* 3, 143–153 (2001).
116. Chapon, L. C. *et al.* Wish: The new powder and single crystal magnetic diffractometer on the second target station. *Neutron News* 22, 22–25 (2011).
117. Mantid Project. Mantid: Manipulation and Analysis Toolkit for Instrument Data. (2013).
118. Arnold, O. *et al.* Mantid—Data analysis and visualization package for neutron scattering and μSR experiments. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 764, 156–166 (2014).
119. Tsujimoto, Y. *et al.* 1/3 Magnetization plateau in spin-1/2 square lattice antiferromagnet $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. *J. Phys. Soc. Japan* 76, 3–6 (2007).
120. Yusuf, S. M. *et al.* Magnetic correlation in the square-lattice spin system $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$: A neutron diffraction study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84, 1–6 (2011).
121. He, Z., Taniyama, T., Kyômen, T. & Itoh, M. Field-induced order-disorder transition in the quasi-one-dimensional anisotropic antiferromagnet $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. B* 72, 172403 (2005).
122. Okutani, A. *et al.* High Field Magnetization of Single Crystals of the $S = 1/2$ Quasi-1D Ising-like Antiferromagnet $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys. Procedia* 75, 779–784 (2015).

123. He, Z., Taniyama, T. & Itoh, M. Large magnetic anisotropy in the quasi-one-dimensional system $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$. *Appl. Phys. Lett.* 88, 132504 (2006).
124. Soto, R. *et al.* Metastable states in the triangular-lattice Ising model studied by Monte Carlo simulations: Application to the spin-chain compound $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B* 79, 184422 (2009).
125. Honecker, A., Schulenburg, J. & Richter, J. Magnetization plateaus in frustrated antiferromagnetic quantum spin models. *J. Phys. Condens. Matter* 16, S749–S758 (2004).
126. Nishimori, H. & Miyashita, S. Magnetization Process of the Spin-1/2 Antiferromagnetic Ising-Like Heisenberg Model on the Triangular Lattice. *J. Phys. Soc. Japan* 55, 4448–4455 (1986).
127. Sparks, T. D. *et al.* Magnetocapacitance as a sensitive probe of magnetostructural changes in NiCr_2O_4 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89, 2–7 (2014).
128. Mufti, N., Nugroho, A. A., Blake, G. R. & Palstra, T. T. M. Magnetodielectric coupling in frustrated spin systems: The spinels MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni). *J. Phys. Condens. Matter* 22, 2-8 (2010).
129. Regnault, L. P., Henry, J. Y., Rossat-Mignod, J. & De Combarieu, A. Magnetic properties of the layered nickel compounds $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* 15–18, 1021-1022 (1980).
130. Regnault, L. P., Rossat-Mignod, J., Henry, J. Y. & de Jongh, L. J. Magnetic properties of the quasi-2d easy plane antiferromagnet $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34, 1205–1206 (1983).
131. Regnault, L. P., Boullier, C. & Lorenzo, J. E. Polarized-neutron investigation of magnetic ordering and spin dynamics in $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ frustrated honeycomb-lattice magnet. *Heliyon* 4, e00507 (2018).
132. Panja, S. N. *et al.* Coupled magnetic and ferroelectric states in the distorted honeycomb system $\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Phys. Rev. B* 98, 1–8 (2018).
133. Maignan, A. & Martin, C. Type-II multiferroism and linear magnetoelectric coupling in the honeycomb $\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ antiferromagnet. *Phys. Rev. Mater.* 2, 1–5 (2018).
134. Nakajima, T. *et al.* Effect of annealing on magnetostrictive properties of FeCo alloy thin films. *Mater. Trans.* 55, 556–560 (2014).
135. Rogado, N. *et al.* $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$: A two-dimensional honeycomb antiferromagnet. *Phys. Rev. B* 65, 144443 (2002).
136. Blazquez Alcover, I. *et al.* Selective Metal Exsolution in $\text{BaFe}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) Solid Solutions. *Inorg. Chem.* 54, 8733–8743 (2015).
137. Lopes, A. M. L., Oliveira, G. N. P. & Ferdov, S. Mild hydrothermal synthesis, isomorphous substitution, crystal structure characterization and magnetic properties of BaMP_2O_7 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$). *Solid State Sci.* 26, 59-64 (2013).

Références

138. Faza, N., Treutmann, W. & Babel, D. Struktur- und magnetochemische Untersuchungen an den ternären Phosphaten $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}$) und Strukturverfeinerung von $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 627, 687–692 (2002).
139. Adams, R. D., Layland, R. & Payen, C. A new manganese ortho-arsenate. The synthesis, structure and magnetic properties of $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{AsO}_4)_2$. *Polyhedron* 15, 1235–1239 (1996).
140. Masquelier, C. & Croguennec, L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.* 113, 6552–6591 (2013).
141. Dojčilović, J., Napijalo, M. M., Novaković, L. & Napijalo, M. L. Physical properties of $\text{BaCo}_2(\text{PO}_4)_2$ in the high temperature region. *Mater. Chem. Phys.* 26, 339–345 (1990).
142. Sun, W. & Du, J. Structural stability, electronic and thermodynamic properties of VOPO_4 polymorphs from DFT+U calculations. *Comput. Mater. Sci.* 126, 326–335 (2017).
143. Maintz, S., Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *J. Comput. Chem.* 37, 1030–1035 (2016).
144. Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis as Projected from Plane-Wave Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* 115, 5461–5466 (2011).
145. Dronskowski, R. & Bloechl, P. E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *J. Phys. Chem.* 97, 8617–8624 (1993).
146. Kostishyn, V. G. *et al.* Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 400, 327–332 (2016).
147. Prathap, S. & Madhuri, W. Multiferroic properties of microwave sintered $\text{PbFe}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 430, 114–122 (2017).
148. Scott, J. F. Ferroelectrics go bananas. *J. Phys. Condens. Matter* 20, 19–21 (2008).
149. Mentré, O. *et al.* Structural and magnetic transitions in $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$. *Phys. Rev. B* 64, 174404 (2001).
150. Kovrugin, V. M. *et al.* The first lead cobalt phosphite, $\text{PbCo}_2(\text{HPO}_3)_3$. *Dalt. Trans.* 46, 12655–12662 (2017).
151. Siidra, O. I. *et al.* Structural Evolution from 0D Units to 3D Frameworks in Pb Oxyhalides: Unexpected Strongly Corrugated Layers in $\text{Pb}_7\text{O}_6\text{Br}_2$. *Inorg. Chem.* 54, 11550–11556 (2015).
152. Rowley, S. E. *et al.* Uniaxial ferroelectric quantum criticality in multiferroic hexaferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Sci. Rep.* 6, 25724 (2016).
153. Iyi, N., Takekawa, S. & Kimura, S. Refinement of the structure of lead hexaaluminate ($\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$). *J. Solid State Chem.* 85, 318–320 (1990).

154. Trukhanov, A. *et al.* Evolution of structure and physical properties in Al-substituted Ba-hexaferrites. *Chinese Phys. B* 25, 016102 (2016).
155. Na, E. H. *et al.* Local spin reversal and associated magnetic responses in Ga-substituted Pb-hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 2866–2870 (2012).
156. Croft, W. J., Kestigian, M., Borovicka, R. & Garabedian, F. Unit cell dimensions in the system $\text{PbAl}_{(12-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{19}$. *Mater. Res. Bull.* 2, 849–852 (1967).
157. Eric, R. H. & Timucin, M. Thermodynamic analysis of the direct converting of lead sulphide. *J. South African Inst. Min. Metall.* 89, 33–39 (1989).
158. Steele, I. M. & Pluth, J. J. Crystal Structure of Tetrabasic Lead Sulfate ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$). *J. Electrochem. Soc.* 145, 528–533 (1998).
159. Trukhanov, S. V. *et al.* Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 426, 554–562 (2017).
160. Townes, W. D., Fang, J. H. & Perrotta, A. J. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Zeitschrift fur Krist.* 125, 437–449 (1967).
161. Obradors, X. *et al.* X-ray analysis of the structural and dynamic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite at room temperature. *J. Solid State Chem.* 56, 171–181 (1985).
162. Shen, S. P. *et al.* Magnetic-ion-induced displacive electric polarization in FeO_5 bipyramidal units of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90, 1–5 (2014).
163. Cao, H. B. *et al.* High pressure floating zone growth and structural properties of ferrimagnetic quantum paraelectric $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *APL Mater.* 3, (2015).
164. Aleshko-Ozhevskii, O. P., Faek, M. K. & Yamzin, I. I. A neutron diffraction study of the structure of magnetoplumbite. *Sov. Phys. - Crystallogr.* 14, 367–369 (1969).
165. Moore, P. B., Sen Gupta, P. K. & Le Page, Y. Magnetoplumbite, $\text{Pb}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{12}\text{O}_{19}$: Refinement and Long-Pair Splitting. *Am. Mineral.* 74, 1186–1194 (1989).
166. Palomares-Sanchez, S. A. *et al.* Use of the Rietveld refinement method for the preparation of pure lead hexaferrite. *Mater. Lett.* 59, 591–594 (2005).
167. Albanese, G., Deriu, A. & Cabrini, D. The dynamics of iron ions in pseudotetrahedral (bipyramidal) sites of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites. *Hyperfine Interact.* 70, 1087–1090 (1992).
168. Collomb, A., Wolfers, P. & Obradors, X. Neutron diffraction studies of some hexagonal ferrites: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaMg_2W and BaCo_2W . *J. Magn. Magn. Mater.* 62, 57–67 (1986).
169. Mentre, O. & Abraham, F. New mixed valence compounds in the Pb-V-O System: Synthesis and crystal structure of hollandite-related $\text{Pb}_{1.32}\text{V}_{8.35}\text{O}_{16.7}$ and R-type hexagonal ferrite $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$. *J. Solid State Chem.* 125, 91–101 (1996).

Références

170. Vinnik, D. A. *et al.* Magnetic and structural properties of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from various growth techniques. *Materials* (Basel). 10, (2017).
171. Belik, A. A., Rusakov, D. A., Furubayashi, T. & Takayama-Muromachi, E. BiGaO₃-based perovskites: Supplementaries. *Chem. Mater.* 24, 3056–3064 (2012).
172. Fukunaga, M. & Noda, Y. New technique for measuring ferroelectric and antiferroelectric hysteresis loops. *J. Phys. Soc. Japan* 77, 1–5 (2008).
173. Lu, C. & Liu, J. M. DyMnO₃: A model system of type-II multiferroics. *J. Mater.* 2, 213–224 (2016).
174. Evans, J. T. *Characterizing Ferroelectric Materials*. Radiant Technol. Inc (2010).
175. Tokunaga, Y. *et al.* Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity. *Phys. Rev. Lett.* 105, 17–20 (2010).
176. Kimura, T. Magnetoelectric Hexaferrites. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 3, 93–110 (2012).
177. Johnson, R. D. *et al.* Modulated spin helicity stabilized by incommensurate orbital density waves in a quadruple perovskite manganite. *Phys. Rev. B* 93, 1–5 (2016).
178. Ishiwata, S. *et al.* Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet. *Science* (80-.). 319, 1643–1646 (2008).
179. Taniguchi, K. *et al.* Ferroelectric polarization reversal by a magnetic field in multiferroic Y-type hexaferrite Ba₂Mg₂Fe₁₂O₁₂. *Appl. Phys. Express* 1, 0313011–0313013 (2008).
180. Kimura, T., Lawes, G. & Ramirez, A. P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures. *Phys. Rev. Lett.* 94, 1–4 (2005).
181. Sizov, R. A. & Zaitsev, K. N. Noncollinear spin ordering in a hexagonal ferrite of type W. *J. Exp. Theor. Phys.* 39, 175–177 (1974).
182. Sandiumenge, F., Gali, S. & Rodriguez, J. X-ray profile analysis of cation distribution in SrAl_xFe_{12-x}O₁₉ solid solution. *Mater. Res. Bull.* 23, 685–692 (1988).
183. Vinnik, D. A. *et al.* Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals. *J. Alloys Compd.* 615, 1043–1046 (2014).
184. Albanese, G., Leccabue, F., Watts, B. E. & Diaz-Castanon, S. Magnetic and Mossbauer investigation of PbFe_{12-x}Ga_xO₁₉ hexagonal ferrites. *J. Mater. Sci.* 7, 3759–3763 (2002).
185. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Wiley (2009).
186. Fouda, M. F. R. *et al.* Synthesis and Characterization of Nanosized Fe₂O₃ Pigments. *Int. J. Inorg. Chem.* 2012, 1–9 (2012).
187. Mirzaei, A. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous α-Fe₂O₃ nanoparticles and investigation of electrical properties of fabricated thick films. *Process. Appl. Ceram.* 10, 209–218 (2016).

188. Djebaili, K., Mekhalif, Z., Boumaza, A. & Djelloul, A. Xps, Ftir,Edx,Xrd Analysis of Alumina Scales Grown on Pm2000 Alloy. 2015, 1–14 (2013).
189. Peng, X. S. *et al.* Photoluminescence and infrared properties of α -Al₂O₃ nanowires and nanobelts. *J. Phys. Chem. B* 106, 11163–11167 (2002).
190. Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 57, 1191–1334 (2012).
191. Kolitsch, U., Pring, A. & Tiekink, E. R. T. R. T. Johntomaite, a new member of the bjarebyite group of barium phosphates: Description and structure refinement. *Mineral. Petrol.* 70, 1–14 (2000).
192. Elliott, P. & Willis, A. C. The crystal structure of perloffite. *Mineral. Mag.* 75, 317–325 (2011).
193. Bowman, M. G., Downs, R. T. & Yang, H. Penikisite, BaMg₂Al₂(PO₄)₃(OH)₃, isostructural with bjarebyite. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* 69, 2–9 (2013).
194. David, R., Pautrat, A., Kabbour, H. & Mentré, O. Common Building Motifs in Ba₂Fe₃(PO₄)₄·2H₂O, BaFe₃(PO₄)₃ and Na₃Fe₃(PO₄)₄: Labile Fe²⁺/Fe³⁺ Ordering and Charge-Dependent Magnetism. *Inorg. Chem.* 55, 4354–4361 (2016).
195. Keates, A. C., Armstrong, J. A. & Weller, M. T. Iron fluorophosphates. *Dalt. Trans.* 42, 10715 (2013).
196. Jianhua, J. *et al.* Variable Dimensionality, Valence and Magnetism in Fluoride-rich Iron Phosphates, Ba_xFe_x(PO₄)F_y (1≤x≤3, 2≤y≤12). *Inorg. Chem.* 337–344 (2019).
197. Chitu, L. *et al.* Structure and magnetic properties of CoFe₂O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* 27, 1415–1417 (2007).

Résumé de thèse

Malgré leur immense intérêt et la variété de champ d'applications envisagés les matériaux magnétoélectriques sont toujours rares, leur utilisation étant entravée par la faible polarisation générée par effet magnétoélectrique (*e.g.* BiFeO₃) ou les basses températures de travail (*e.g.* TbMnO₃) bien en dessous de la température ambiante. Dans ces composés, il existe un couplage entre les propriétés ferroélectriques et magnétiques qui coexistent simultanément. Par l'existence de ce couplage, ces matériaux sont d'un grand intérêt notamment pour l'électronique (capteurs, interrupteurs, ...) et le stockage de données, permettant à la fois de tirer profit des propriétés électriques et magnétiques. La capacité de stockage peut ainsi être doublée, l'information peut être écrite électriquement tirant avantage de la basse consommation en énergie, et lue magnétiquement de manière non destructive. Pourtant la stratégie de développement actuelle repose trop souvent sur l'optimisation des rares composés exploitables bien connus de la littérature, ce qui n'entraîne pas de bouleversement dans les propriétés. C'est ici qu'émerge ce projet, où nous proposons une approche originale et réfléchie, pour la mise en place de propriétés magnétoélectriques dans des composés inorganiques, en traitant avec des unités ferromagnétiques de basse dimensionnalité (blocs 0D, chaînes 1D, couches 2D) et leur alignement sous champ au travers de transitions métamagnétiques. Nos candidats sont constitués de macrospins colinéaires ou cantés de cations magnétiques haut spin ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), séparés par des spacers non magnétiques et isolants électriques XO₄ ou X₂O₇ ($X = \text{P}, \text{As}$) et de gros cations ($A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \dots$), permettant la mise en place de polarisation électrique. Nous nous intéressons notamment aux polymorphes en couche AM₂X₂O₈ et leur réseau frustré incluant le premier oxyde 2D FM Ising BaFe₂P₂O₈, de rares exemples de composés de basse dimensionnalité avec des structures incommensurables tel que BaMX₂O₇, mais également aux hexaferrites de type-M AM₁₂O₁₉. Une attention particulière est portée à la création de frustrations magnétiques intrinsèques (réseaux triangulaires, substitution cationique) et aux composés présentant des plateaux d'aimantations, où la mise en place de frustrations et de domaines magnétiques lors de la réorientation des spins sous champ est attendue à l'origine de propriétés magnétoélectriques exacerbées.

Abstract

Despite their immense interest, scope and applications of magnetoelectrics materials are still a rarity, their use has been hindered by the weakness of the polarization generated by magnetoelectric effect (*e.g.* BiFeO₃) or the low working temperature (*e.g.* TbMnO₃). In these compounds there is a coupling between the ferroelectric and magnetic properties that coexist simultaneously. By the existence of these couplings, these materials are of great interest in particular for electronics applications (sensors, switch, etc) and data storage, allowing to take advantages of both the electrical and magnetic properties. The capacity can thus be doubled, the information can be written electrically taking advantage of the low energy consumption, and read magnetically in a non-destructive way. However, the actual development strategy too often relies on optimization of the few well-known exploitable compounds in the literature, which does not lead to great improvement of the properties. Here we propose an original and thoughtful approach for designing magnetoelectric properties in inorganic compounds, dealing with low dimensional ferromagnetic units (0D blocks, 1D chains, 2D layers) and their alignment under field through metamagnetic transitions. Our candidates possess collinear or canted macrospins of high spin magnetic cations ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), separated by non-magnetic and electrical insulating spacers XO₄ or X₂O₇ ($X = \text{P}, \text{As}$) or large cations ($A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) building up the insulating properties. We give particular interest to AM₂X₂O₈ polymorphs and their frustrated network including the first Ising 2D FM oxide BaFe₂P₂O₈, some rare example of low-D ferromagnetic compound with incommensurate structures such as BaMX₂O₇, but also the M-type Hexaferrites AM₁₂O₁₉. We paid particular attention to the creation of intrinsic magnetic frustrations (triangular lattice and/or cationic substitution), and magnetization steps where the creation of frustrations and magnetic domains during the reorientation of spins under field is expected to be at the origin of enhanced magnetoelectric properties.