

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Science de la Matière
Filière: Physique
Spécialité: Physique des Matériaux
Présenté par : BAAZIZ Chahrazed

Thème

Etude structurale des composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$
pour $x = 0.1-0.2$

Soutenu publiquement

Le:25/05/2017

Devant le jury :

Mr. M.E. TIDJANI Pr	Président	UKM Ouargla
Mme. K.BELAKROUM MCA	Encadrante	UKM Ouargla
Mme.M.BATOUICHE MAA	Examineur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2016/2017

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux multiferroïques se définissent par la coexistence de plusieurs propriétés ferroïques (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité,...). Le magnétisme et la ferroélectricité sont deux propriétés de la matière à l'origine d'applications technologiques importantes. La caractéristique des matériaux ferroélectriques, est la présence d'une polarisation électrique rémanente qu'il est possible de renverser par application d'un champ électrique. Ces matériaux, sont également piézoélectriques (apparition de charges de surface sous contrainte mécanique) et pyroélectriques (dépendance en température de la polarisation). Ces propriétés trouvent de nombreuses applications comme les détecteurs pyroélectriques IR, les senseurs et les mémoires non volatiles. D'autre part, les matériaux ferromagnétiques qui présentent une aimantation rémanente que l'on peut contrôler par un champ magnétique sont largement utilisés pour le stockage de données et sont à la base d'une nouvelle électronique : l'électronique de spin qui est une thématique en plein développement.

La recherche de nouveaux matériaux, dits « multiferroïques », dans lesquels ces phénomènes, non seulement coexistent mais sont également intimement liés par le couplage magnétoélectrique est d'une grande importance technologique et fondamentale. Ces matériaux possèdent non seulement les propriétés inhérentes à chacun des ordres mais grâce au couplage, il devient aussi possible d'imaginer contrôler une aimantation par un champ électrique, ou inversement de renverser une polarisation par un champ magnétique. Ces matériaux possèdent de plus des propriétés optiques non linéaires qu'il est possible de modifier par application d'un champ électrique. Durant ces cinq dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru avec comme point de mire l'obtention d'un matériau, présentant des propriétés couplées à température ambiante.

L'objet du présent travail, concerne l'investigation des propriétés multiferroïques du nouvel système $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x=0.1, 0.25$ et 0.5 , nous nous concentrons sur les deux composés $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Le travail s'est réalisé selon les étapes décrites ci-après :

Dans le premier chapitre, nous procédés à une introduction à la diffraction par les rayons X, les paramètres qui peuvent être mesurés à partir d'un diagramme de diffraction, ainsi qu'à la diffraction sur poudre sous l'aspect de traitement du signal ; il présente les différentes façons d'analyser les données et les diverses techniques d'affinement de profil qui constituent actuellement, les méthodes les plus puissantes d'analyse des diagrammes de diffraction par les poudres.

Le second chapitre, aborde la ferroélectricité ainsi que ses origines, de manière détaillée puis nous présenterons les différents critères nécessaires, à l'obtention d'un effet magnétoélectrique dans un matériau multiferroïque. Nous décrirons ensuite, les autres propriétés ferroïques susceptibles de se combiner à la ferroélectricité, et d'intervenir lors de transitions de phase solide – solide.

Le reste du travail est consacré à l'étude expérimentale et à l'analyse des résultats. Nous décrivons également le procédé suivi pour synthétiser les deux produits $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$

CHAPITRE I

DIFFRACTION DES RX

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

I. EVOLUTION DE LA DIFFRACTION DES RX PAR DES POLYCRISTAUX

La diffraction des rayons X par des poudres et, dans le cas plus général, par des polycristaux, a connu un retard notable dans son application au regard de la diffraction par des monocristaux. Ceci est dû à plusieurs raisons parmi les quelles on peut citer le nombre limité de données issues d'un enregistrement de diffraction sur polycristal. Le développement des calculateurs pendant les dernières décennies ainsi que les efforts déployés par les cristallographes dans l'établissement des liens entre les signatures dans les diffractogrammes et les phénomènes aussi bien structuraux que microstructuraux qui les produisent a permis une avancée conséquente de la diffraction par des polycristaux. Ainsi, on peut dire qu'il est maintenant quasiment tout aussi possible, de réaliser une détermination de structure sur poudre que sur monocristal même si le traitement dans le premier cas reste souvent plus laborieux. La microstructure est un autre ensemble d'informations qui peuvent être extraites à partir d'un enregistrement sur polycristal.

Dans ce chapitre, il sera intéressant d'évoquer les différentes étapes importantes qu'a traversées l'analyse par diffraction sur des poudres, de parler des possibilités. Un accent sera mis sur les difficultés inhérentes à la diffraction par des polycristaux. Les champs d'application de cette méthode deviennent de plus en plus vastes allant du traitement microstructural, et structural des composés inorganiques aux applications récentes englobant les analyses microstructurales à l'aide du diagramme complet de diffraction et la détermination des structures cristallines de produits organiques parmi lesquelles les produits pharmaceutiques. Ceci est rendu possible grâce notamment à certaines méthodes puissantes telles que l'analyse de Voigt, la méthode de Warren-Averbach, la méthode de Rietveld, l'affinement de type Pawley et, plus tard, l'affinement de type Le Bail [1].

I.1. DIFFRACTION SUR POUDRE

I.1.1. POUR QUOI LA DIFFRACTION SUR POUDRE ?

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en comptes trois paramètres :

_ **La statistique de comptage** : Elle est liée à la quantité de matière diffractante ,c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

_ **La taille des grains** : Afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille .Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

_ **L'orientation des grains** : Une distribution non aléatoire des orientations des grains, donne lieu à des orientations préférentielles, qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

I.1.2. EXPLOITATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel.

I.1.3. POSITION DES RAIES DE DIFFRACTION

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé .La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$$

.où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires, calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié [2].

I.1.4.DEROULEMENT DUNE MESURE

L'échantillon est broyé dans un mortier, déposé dans un porte échantillon puis nivelé avec une lame de verre, épaisseur 0,5 à 0,8 mm. Grains < 20 μm ; cristallites > 0,1 μm échantillon : qqes gramme. Présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique apports relatives des phases identifiée [5].

I.2.PRINCIPE DE LA METHODE DE RIETVELD

L'intensité en tout point, calculée par la méthode de Rietveld, est comparée à l'intensité observée en ajustant les paramètres de maille et le zéro qui définissent les positions angulaires des raies, les intensités des points de fond continu, et les paramètres de profil comme dans l'affinement de Le Bail. Mais ici les intensités des raies ne sont plus arbitraires, et sont affinées en ajustant les paramètres d'agitation thermique, d'orientation préférentielle, mais surtout les positions des atomes dans la maille.

A partir du modèle structural de départ obtenu, la méthode Rietveld donnera la structure précise. Au départ de l'affinement, il est fortement conseillé de reprendre précisément toutes les informations obtenues jusqu'ici : c'est-à-dire le fond continu, le zéro, les paramètres de maille et de profil obtenus lors de l'affinement de Le Bail et la structure déterminée lors de l'étape précédente. Cela permettra de voir très vite s'il y a des problèmes dans l'affinement, et à quel type de paramètres ils sont dus. Le domaine angulaire pris pour effectuer l'affinement de Rietveld, doit comprendre les premières raies jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment, pour avoir une bonne résolution sur le positionnement des atomes.

Pour l'affinement de notre structure cristalline, nous avons utilisé un programme basé sur la méthode de Rietveld : FULLPROF.

I.3.L'ANALYSE STRUCTURALE

L'intérêt pour l'analyse structurale de poudres microcristallines est devenu croissant depuis les années 85, période à laquelle la première structure, résolue *ab initio* à partir du rayonnement synchrotron fut publiée. La méthode est désormais populaire et tous les calculs nécessaires, peuvent être réalisés à l'aide d'un ordinateur personnel du type PC-486. La détermination *ab initio* d'une structure cristalline à partir d'un diagramme de poudre implique une succession d'étapes, dont les principales sont: - L'obtention de données de haute qualité, de préférence avec une radiation monochromatique. - L'indexation du diagramme de poudre et la recherche des groupes d'espace compatibles avec l'ensemble des données.

- L'extraction des intensités intégrées des réflexions individuelles de Bragg. Les intensités peuvent se classer en trois familles, l'une non ambiguë, la seconde partiellement ambiguë et la troisième totalement incorrecte. Le succès de la résolution structurale dépendra de façon critique, du poids respectif de ces trois populations.

De la liste des intensités individuelles qui est extraite est alors générée celle des $|F_{abs}|$ nécessaire à l'élaboration d'un modèle structural.

- Le problème de la phase est le plus souvent résolu à l'aide des méthodes classiques utilisées en cristallographie du monocristal, à savoir la méthode de Patterson ou les méthodes directes, à partir desquelles, tout ou partie du modèle structural est extrait. Des calculs de Fourier additionnels, en alternance avec des affinements par la méthode de Rietveld, contribuent généralement à compléter le modèle.

- Les coordonnées atomiques du modèle approximatif sont alors affinées à l'aide de la méthode de Rietveld [6].

I.4. LES ÉTAPES DE LA RÉOLUTION STRUCTURALE À PARTIR D'UN DIAGRAMME DE POUDRE

La détermination structurale *ab initio* à partir de diagrammes de poudre est une technique aujourd'hui efficace, mais qui reste encore fort délicate à mener à bien. Elle nécessite de nombreuses étapes, chacune apportant une information supplémentaire sur la structure, et chacune ayant son lot de pièges à éviter (voir Fig.1.1).



Figure 1a : Algorithme de la résolution structurale ab initio pour une poudre

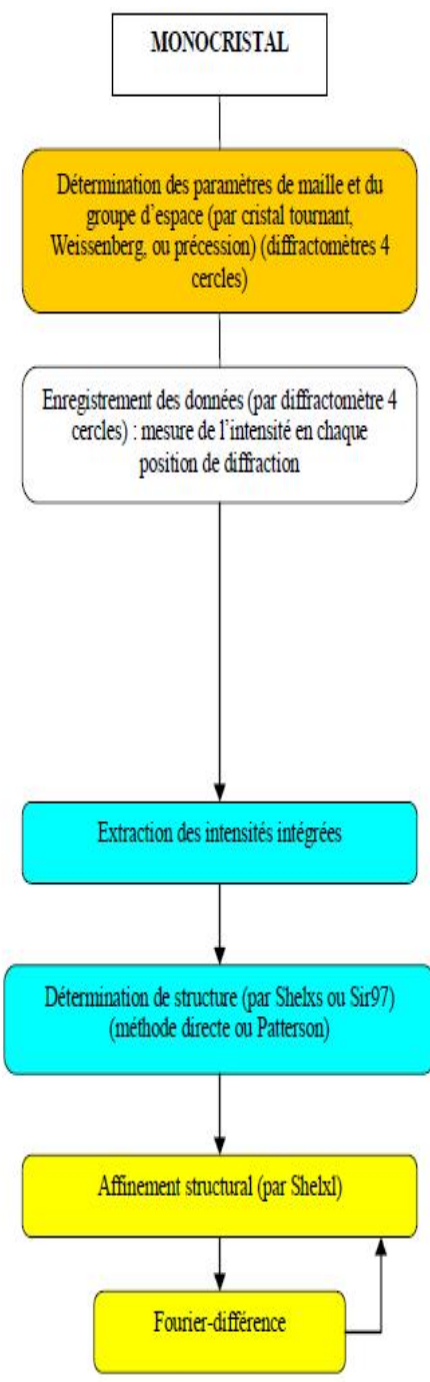


Figure 1b : Algorithme de la résolution structurale ab initio d'un monocristal

Fig.I .1 : Algorithme de la résolution structurale abinitio pour une poudre et monocristal

I.4.1. AFFINEMENT DE LA POSITION DES RAIES : UTILISATION DU LOGICIEL WINPLOTR

Cette première étape a pour but de donner pour un maximum de réflexions une valeur précise de l'angle de diffraction afin de multiplier les chances d'indexer le diagramme de poudre. La fonction "*automatic peak search*" du programme WINPLOTR (ce programme peut être trouvé gratuitement sur internet), permet de lister les raies les plus importantes et les mieux définies de façon approximative. Cette fonction utilise la méthode des dérivées, c'est-à-dire basée sur le fait que, la dérivée seconde du profil a un minimum pour la position du pic. Cette méthode, est la plus utilisée dans l'analyse des diagrammes de diffraction de poudre et est bien adaptée pour des pics sans recouvrement. Puis la fonction "*profile fitting*" affine le bruit de fond et la position des raies, en prenant comme forme de raie la fonction pseudo-Voigt, à laquelle le programme donne les valeurs standard (associées au diffractomètre employé) des paramètres de profil U, V, W, η , et X de la fonction de Caglioti. Ensuite, on peut ajouter des points de fond continu et les affiner, ajuster la position des pics de diffraction ainsi que les paramètres de profil, afin d'avoir un diagramme calculé proche de l'expérience. Enfin, si on voit des raies qui n'ont pas été trouvées précédemment par le programme, on peut les ajouter manuellement.

On peut également en supprimer si WINPLOTR n'arrive pas à simuler une raie. Le problème principal pour ce type d'affinement est de décider du nombre de pics à inclure lorsqu'on a affaire à un massif de pics où le recouvrement empêche d'en connaître le nombre. Pour cette raison, on limite généralement la plage angulaire en 2θ à des valeurs inférieures à 40° , c'est-à-dire un domaine où le recouvrement n'est pas encore trop important. Une fois cet affinement jugé satisfaisant, on a donc une liste d'angles 2θ représentant précisément la position des raies de diffraction les plus nettes.

Néanmoins cette étape ne tient pas compte du décalage du zéro. Il est donc indispensable d'avoir un zéro très faible (inférieur à l'écart entre deux mesures) afin de limiter l'erreur sur la précision des positions des raies ou encore de connaître précisément la position du zéro et de faire la correction sur les valeurs de 2θ trouvées.

I.4.2. INDEXATION DES DIAGRAMMES :LOGICIELS TREOR, DICVOL, ITO

Une fois la liste des angles des raies de diffraction établie, nous l'introduisons dans les logiciels d'indexation automatique. En effet, la recherche des paramètres de maille à partir des positions des raies de diffraction nécessite l'aide de l'informatique (les recherches manuelles n'étant possibles que pour les mailles à très haute symétrie telles que les mailles cubiques). Les positions des raies de diffraction étant reliées, par la relation de Bragg, aux distances inter-réticulaires d_{hkl} , on peut donc reconstruire le réseau cristallin en associant à chaque angle de diffraction un jeu d'indice hkl. L'indexation automatique des diagrammes de poudre, utilise trois méthodes principales associées aux trois grands programmes informatiques que sont ITO, TREOR, et DICVOL (logiciels inclus dans le pack WINPLOTR).

I.5. AFFINEMENT STRUCTURAL MÉTHODE DE Rietveld(FULLPROF)

Une fois le modèle structural de départ déterminé, on peut passer à l'ultime étape, qui est l'affinement des différents paramètres par la méthode Rietveld. C'est une technique d'affinement et non de recherche du modèle structural : la structure approximative du cristal est indispensable pour commencer l'affinement. C'est la méthode la plus performante pour l'analyse des données de diffraction sur poudre, quand la structure du composé est approximativement connue. Elle a permis une explosion de l'utilisation de la diffraction sur poudre. L'affinement de Rietveld est d'une grande précision que ce soit pour les paramètres de la maille ou pour la position des atomes dans cette maille. Cette technique, permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans un diagramme de poudre. On pourra ainsi affiner les paramètres de maille, le zéro ; les paramètres donnant les intensités des raies tels que la position des atomes dans la maille, les facteurs d'agitation thermique et d'orientation préférentielle; les paramètres de profil de la fonction utilisée (paramètres de forme, de largeur), éventuellement l'asymétrie ; et enfin affiner les points du fond continu. L'affinement de tous ces paramètres se fera pour obtenir le meilleur accord entre diagramme calculé et expérimental par la méthode des moindres carrés.

CHAPITRE II

LES MATERIAUX MULTIFERROIQUES

Nous présenterons dans cette partie quelques considérations de base, définitions et classifications, relatives à la multiferroïcité, et extraites de revues récentes sur le sujet.

II.FERROELECTRICITE

II.1.PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA MATIERE

Un matériau est diélectrique, s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. On compte parmi ces milieux, le verre et de nombreux polymères. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, des déplacements de charge à l'échelle locale augmentent leur polarisabilité. L'application d'un champ électrique se traduit par l'apparition d'une polarisation, et par l'augmentation de la susceptibilité électrique.

II-1.1. LA TRANSITION DE PHASE PARAELECTRIQUE-FERROELECTRIQUE

La ferroélectricité a été mise en évidence au début du 20^{ème} siècle, Joseph Valasek est doctorant à l'Université du Minnesota lorsqu'il entreprend d'étudier le sel de Seignette (La Rochelle): il s'agit de cristaux de ditartrate de sodium et potassium hydraté qui se forment dans les barriques de vin. La structure du cristal est assez complexe, et l'apparition de la ferroélectricité demeurait mystérieuse. La première série de cristaux ferroélectriques a été produite par Busch en 1938 avec le dihydrogène-phosphate de potassium KH_2PO_4 (communément appelé KDP). Il a fallu attendre les années 40 pour découvrir un matériau ferroélectrique plus simple $BaTiO_3$. Cette découverte fut très importante: ce matériau, reporté par Wul et Goldman est l'oxyde ferroélectrique qui va ouvrir la voie au développement d'une grande famille de matériaux ferroélectriques, de structure prototype pérovskite ($KNbO_3, KTaO_3$).

II.1.2. MODELE DE LANDAU D'UNE TRANSITION DE PHASE FERROELECTRIQUE

Les transitions de phase solide-solide peuvent s'accompagner de l'établissement des propriétés physiques particulières (propriétés électriques, mécaniques, optiques, etc...) susceptibles d'applications. Dans les transitions de phase structurales, le mécanisme est lié à un changement de la structure cristalline, c'est à dire à un changement des positions atomiques dans le cristal. L'étude de ces phénomènes est en général abordée à l'aide de différentes techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X ou des neutrons, les spectroscopies, les mesures calorimétriques, les mesures optiques, etc...

D'autre part le modèle de Landau constitue une approche phénoménologique très intéressante permettant de rassembler les différentes données expérimentales et d'en donner une interprétation unifiée. Landau observe qu'une transition de phase structurale s'accompagne d'un abaissement de symétrie entre la phase haute température et la phase basse température. De plus, tous les éléments de symétrie de la phase de basse symétrie sont contenus dans ceux de la phase de haute symétrie. Ceci requiert l'existence d'une variable thermodynamique, que l'on appelle le paramètre d'ordre, qui spécifie l'état de la phase de basse symétrie. Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation spontanée disparaît dans la phase para électrique, parce qu'elle n'est pas compatible avec la symétrie de cette phase. Ainsi, la polarisation est le paramètre d'ordre: elle est nulle dans la phase la plus symétrique, et devient non nulle dans la phase la moins symétrique.

II.2. PROPRIETES MULTIFERROIQUES

Selon la définition proposée par Schmid, un matériau multiferroïque est un matériau possédant au moins deux des trois propriétés suivantes : ferroélasticité (déformation spontanée qui peut être modifiée par application d'une contrainte mécanique), ferroélectricité (Polarisation spontanée qui peut être modifiée par un champ électrique) et (anti)ferromagnétisme. Le schéma de la Fig.1 est couramment utilisé pour représenter les différents types de couplage dans un matériau multiferroïque.

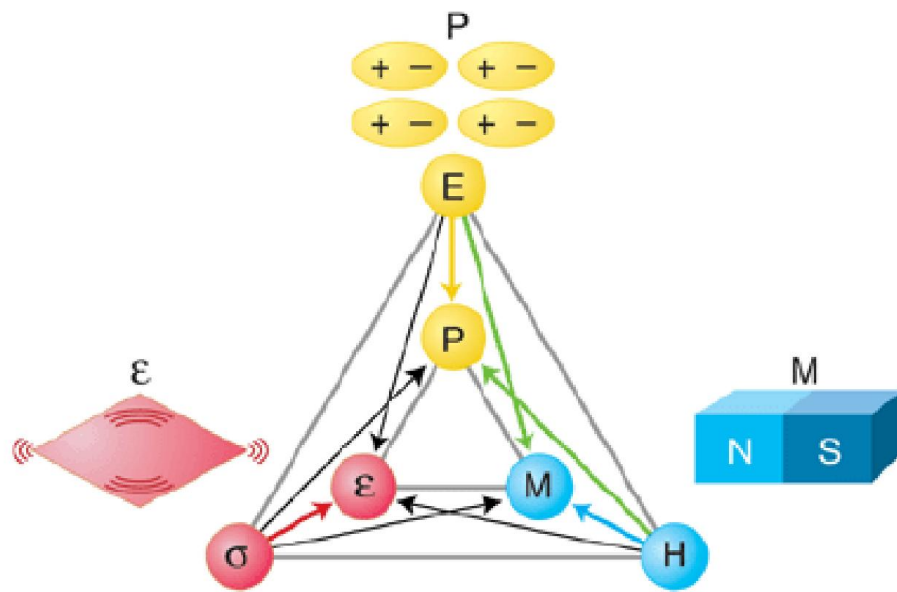


Fig.II.1: Relations de couplages dans les multiferroïques.

Le champ électrique E , le champ magnétique H ou la force mécanique σ contrôlent la polarisation électrique P , l'aimantation M et la contrainte ϵ . Dans un matériau ferroïque, P (cas d'un matériau ferroélectrique), M (matériau ferromagnétique), ou ϵ (matériau ferroélastique) apparaissent spontanément ; dans un multiferroïque la coexistence de deux ordres ferroïques conduit à des interactions supplémentaires : ainsi, dans un magnétoélectrique, un champ magnétique permet de contrôler la polarisation P , ou inversement, l'application d'un champ électrique E permet de modifier M . Le contrôle de la polarisation électrique par l'intermédiaire d'un champ magnétique appliqué, ouvre la voie de nombreuses applications technologiques, et la plupart des recherches se sont concentrées sur la recherche de matériaux dans lesquels, coexistent magnétisme et ferroélectricité. En pratique cependant, très peu de matériaux sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques : en effet, la plupart des ferroélectriques sont des oxydes de métaux de transition aux orbitales d vides, dans lesquels les cations sont très polarisables. Le magnétisme, au contraire, requiert des métaux de transition aux orbitales d partiellement remplies, car les spins des électrons sur des orbitales remplies se compensent et ne participent pas à l'ordre magnétique. Ils semblent donc que ces deux ordres soient mutuellement exclusifs : il existe cependant quelques matériaux magnétiques et ferroélectriques, comme $BiFeO_3$ ou $BiMnO_3$. Dans ces deux cas, c'est l'existence de deux électrons sur l'orbitale $6s$ du Bi qui est à l'origine du déplacement de ce dernier par rapport à sa position centrosymétrique dans son environnement octaédrique. On

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

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

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

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

Le couplage entre P et M suit la symétrie de ces deux paramètres d'ordre. La polarisation électrique est renversée par inversion spatiale, mais reste invariante par inversion du temps ; c'est le contraire pour l'aimantation, qui est inversée par renversement du temps mais reste invariante par symétrie d'inversion spatiale. De ce fait, un composé multiferroïque ne doit posséder ni centre d'inversion temporelle ni centre d'inversion spatiale. L'apparition d'un ordre magnétique brise spontanément la symétrie par inversion du temps ; si de plus on

est dans le cas d'une structure de type cycloïde ou hélicoïde, l'inversion spatiale est aussi brisée car elle changerait le sens de rotation des spins (ce qui n'est pas le cas d'une structure sinusoïdale).

II.3. TRANSITIONS FERROIQUES ET NON-FERROIQUES

La plupart des transitions de phase structurales dans les cristaux impliquent un changement de la symétrie du système, c'est à dire un changement du groupe d'espace. Il existe cependant quelques cas où la transition s'effectue entre deux phases de même symétrie. On les appelle transitions de phase iso structurales (ou équisymétriques). Parmi les transitions avec changement de symétrie, nous devons distinguer celles où ce changement de symétrie s'effectue avec relation de groupe à sous-groupe, et celles où ce changement s'effectue entre deux groupes d'espace ne présentant pas de relation de groupe à sous-groupe. Dans ce dernier cas, il n'est pas possible de construire les deux structures sur la base d'éléments de symétrie communs. Lors de ce type de transition, dite reconstructive, généralement du premier ordre, le passage de la phase haute température à basse température est brutale, souvent irréversible pour des échantillons monocristallins. Les transitions de phase s'effectuant avec relation de groupe à sous-groupe, il convient de distinguer trois familles:

II.4. LES TRANSITIONS EQUITRANSLATIONNELLES

Le groupe des translations T est conservé, et le changement de symétrie implique la perte d'un certain nombre d'éléments de symétrie de rotation, ce qui entraîne un changement de la classe cristalline.

Les transitions isolassent: La classe cristalline est ici conservée, mais il se produit une modification du groupe des translations T. Ces transitions entraînent une multiplication du volume de la maille élémentaire et par conséquent, sont pilotées par une représentation irréductible appartenant à un point de l'espace réciproque autre que le centre de la zone de Brillouin. Le plus souvent il s'agit d'un point de bord de zone.

Les transitions mixtes: Ces transitions de phase mettent en jeu à la fois un changement de la classe cristalline et un changement du groupe des translations (multiplication du volume de la maille élémentaire) et sont pilotées par une représentation irréductible appartenant à un point autre que le centre de zone. Selon la nature et l'évolution des propriétés physiques qui émergent lors des transitions de phase, on distingue en particulier:

Les transitions ferroïques: Ces transitions de phase impliquent un changement de la classe cristalline. Ce terme regroupe donc les transitions de phase équitrationnelles et les transitions mixtes. Les transitions ferroïques permettent l'instauration d'un paramètre d'ordre (ex: polarisation, aimantation ou déformation élastique). Les transitions non ferroïques, qui s'effectuent sans changement de classe cristalline, c'est à dire des transitions isolasses.

II.5. ORDRES FERROÏQUES, AMTERIAUX MULTIFERROÏQUES

II.5.1.DESCRPTION CLASSIQUE DES ORDRES FERROÏQUE PRIMAIRES

Il existe trois ordres ferroïques primaires: l'ordre ferroélastique, qui s'accompagne d'une hystérèse de la déformation sous contrainte cyclique, l'ordre ferromagnétique qui s'accompagne d'une hystérèse de l'aimantation sous champ magnétique et l'ordre ferroélectrique qui s'accompagne d'une hystérèse de la polarisation sous champ électrique (voir Fig.I.2).

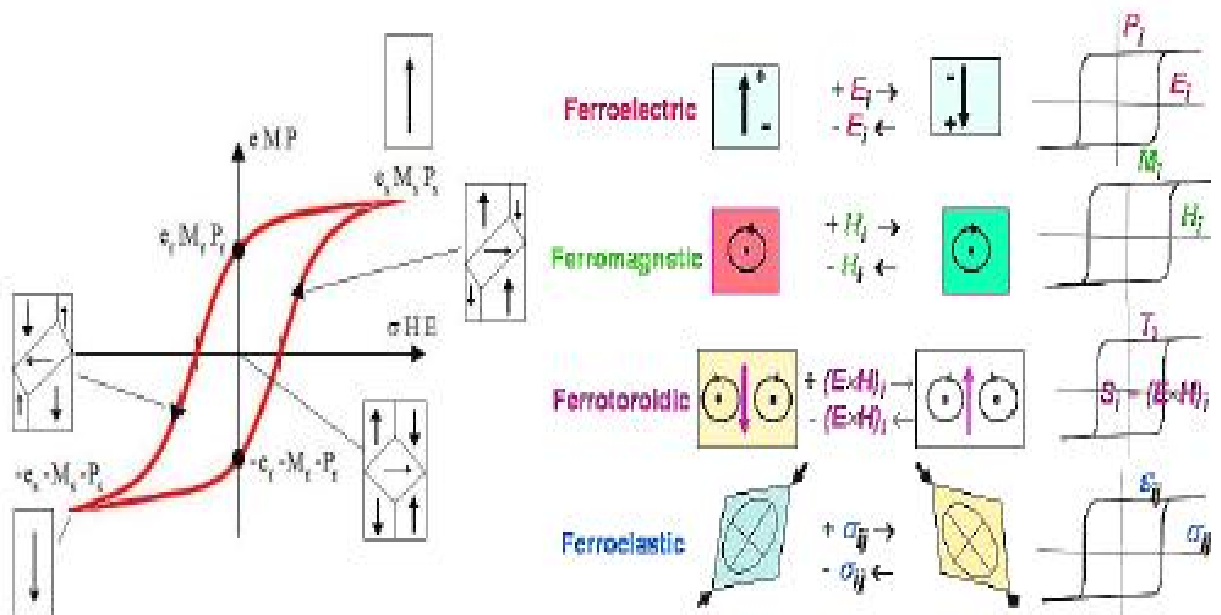


Fig. II.2 : Cycle d'hystérésis $P=f(E)$, $M=f(H)$ et $e=f(\sigma)$, retournement des domaines

L'ordre ferrotoroïdique est aussi considéré comme un ordre ferroïque primaire, dans le sens où les moments an apolaires peuvent aussi être retournés sous l'action du champ magnétique.

II.5.2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES ORDRES FERROIQUES PRIMAIRES

Nous décrivons ici une classification macroscopique (ou thermodynamique) des matériaux ferroïques: pour avoir une vue d'ensemble des effets physiques contrôlés par la symétrie et les possibilités d'inversion des domaines dans les ferroïques puis plus tard les multiferroïques, il est pratique de développer la fonction d'enthalpie libre stockée par un matériau quelconque, et identifier les invariants par opérations de symétrie. .

II.5.3.ORDRES FERROIQUES SUPERIEURS

Plusieurs contraintes externes peuvent être appliquées simultanément sur un matériau: un champ électrique et un champ magnétique, un champ électrique et une contrainte mécanique... etc. Cela revient à développer les dérivées partielles de l'enthalpie libre.

II.6.CONCEPTION DE NOUVEAU MULTIFERROIQUES

II.6.1. MATERIAUX MASSIFS

La relative rareté des multiferroïques massifs incite la communauté des sciences des matériaux à mettre en œuvre ses savoir-faire, afin de concevoir de nouvelles matrices multiferroïques. Celles-ci sont susceptibles de fournir les éléments expérimentaux décisifs qui permettront une compréhension fondamentale de la multiferroïcité. La dualité des propriétés s'est naturellement transcrite dans les approches concernant l'élaboration de nouveaux multiferroïques :

- **Induire la ferroélectricité dans des matériaux ferromagnétiques** : Dans les matériaux multiferroïques les plus étudiés à l'heure actuelle (type $TbMnO_3$), une polarisation ferroélectrique résulte d'un arrangement hélicoïdal de l'ordre ferromagnétique. Des études fondamentales impliquant principalement la symétrie relative des différents paramètres d'ordre sont nécessaires pour mieux comprendre un couplage éventuel. Par ailleurs, l'expérience accumulée dans le domaine des systèmes à électrons fortement corrélés (en

particulier manganites à magnétorésistance géante) devrait permettre d'orienter la recherche de nouvelles compositions multiferroïques.

- **Induire le ferromagnétisme dans des matériaux ferroélectriques** : La ferroélectricité, en tant que propriété de réseau, est extrêmement sensible à la substitution chimique, à la microstructure(...). De nombreuses études ont montré comment ces paramètres peuvent améliorer ou altérer la réponse ferroélectrique.

- L'introduction d'espèces magnétiques dans la matrice ne doit pas remettre en cause les corrélations à longue portée à l'origine de la ferroélectricité- La matrice ferroélectrique et le sous-réseau magnétique doivent interagir afin d'obtenir un couplage.

Les énergies significatives mises en jeu dans l'établissement de la ferroélectricité permettent d'obtenir une propriété qui s'exprime à des températures bien supérieures à l'ambiante. En outre les approches expérimentales, le développement des matériaux multiferroïques massifs progresse également par le biais des calculs

II.6.2. COUCHES MINCES INTRINSEQUES ET EXTRINSEQUES

Le design d'oxydes multiferroïques sous forme de couches minces, est incontournable lorsqu'il s'agit de les intégrer dans des dispositifs. Ce passage obligé s'accompagne de fortes modifications des propriétés ferroélectrique, ferroélastique et/ou magnétique. La stabilité de

la ferroélectricité aux faibles épaisseurs, l'influence du « clamping » par le substrat sur les caractéristiques ferroélectriques, les effets d'écrantage par les électrodes, sont autant de phénomènes étudiés actuellement. La forte interaction entre spécialistes des films minces ferroélectriques et magnétiques qui pourrait résulter de ce GDR serait profitable pour élucider ces problèmes. Afin de pallier le problème du faible nombre de multiferroïques identifiés à l'état massif, de nombreuses équipes se sont lancées dans la voie des multiferroïques artificiels ou extrinsèques.

Les hétérostructures combinant matériaux ferroélectriques et magnétiques avec un couplage entre ces deux propriétés s'avère un moyen prometteur pour optimiser les propriétés du matériau et obtenir des effets à température ambiante. L'interaction précise entre les différentes couches, le rôle de l'interface est des questions fondamentales actuellement étudiées.

Cette thématique des matériaux multiferroïques, la recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés plus attractives que leurs constituants élémentaires représente une nouvelle forme de chimie du solide pour réaliser de nouveaux matériaux multifonctionnels.

Deux moyens d'établir un couplage artificiel entre un matériau ferroélectrique et un matériau ferromagnétique : la voie multicouche (A et B) et la voie couche composite (C et D) cela est visible sur la fig II.3.

Enfin, il faut noter que le succès dans ce domaine ne pourra se faire qu'avec des collaborations étroites entre physiciens, chimistes du solide et théoriciens.

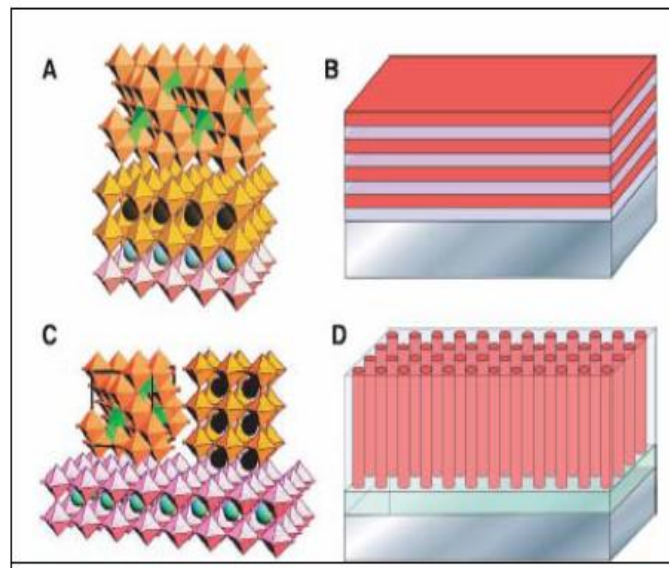


Fig. II.3 : Deux moyens d'établir un couplage artificiel entre un matériau ferroélectrique et un matériau ferromagnétique : la voie multicouche (A et B) et la voie couche composite (C et D).

II.6.3. (NANO) COMPOSITES MULTIFERROIQUES

Suivant la même approche que celle adoptée pour les couches minces extrinsèques, il est possible de réaliser des composites tridimensionnels alliant des composés ferroélectriques et des composés ferromagnétiques. Un couplage multiferroïque artificiel peut résulter d'une part du mélange intime et d'autre part des interfaces étendues entre les deux composantes. Cependant, comme l'ont montré les premiers travaux réalisés entre 2003 et 2005, un mélange aléatoire de grains au sein d'un composite standard, n'est pas à même de reproduire un couplage multiferroïque efficace et reproductible [12].

II.7.LES APPLIQUATIONS DES MULTIFERROIQUES

Ces dernières années, un grand intérêt a été porté à l'étude des matériaux magnétiques et à leur utilisation technologique. En effet, dans ces matériaux, un degré de liberté supplémentaire a permis de donner un renouveau aux technologies de l'information, ce degré de liberté est le spin de l'électron. C'est ainsi qu'est née l'électronique de spin ou "spintronique" avec la découverte de la magnétorésistance géante et colossale et qui se poursuit avec les vannes de spin (passage découvrant entre deux couches ferromagnétiques orientées par un champ magnétique) et les transistors de spin (le courant polarisé en spin est contrôlé par un champ magnétique). Une vanne de spin est composée d'une couche très faiblement coercitive (qui suit le champ magnétique extérieur) et d'une couche fortement coercitive (elle ne se retourne que dans un champ coercitif H_c fort) séparée par une barrière non magnétique. Si les couches ont des aimantations opposées, la résistance est nettement plus forte que lorsque les aimantations sont parallèles. On obtient donc une sorte d'interrupteur qui signale champ positif-champ négatif. Dans un transistor de spin, un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur peut être modulé par une tension de grille et/ ou un champ magnétique.[11]

Les transistors FET sont dans la plupart des technologies que nous utilisons quotidiennement. Environ 10¹⁸ de FET sont produits chaque année pour être utilisés dans les ordinateurs, les téléphones portables, les voitures... Ces dispositifs utilisent un champ électrique pour moduler la densité de charges dans une électrode et donc sa résistance. Les cristaux ferroélectriques de part leur sensibilité au champ électrique (retournement de la polarisation) sont des candidats idéaux pour améliorer ce type de technologie. L'électronique de spin est une nouvelle électronique qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin des porteurs au sein d'hétérostructure[12].

CHAPITRE III

PROPRIETES PHYSIQUES DES DEUX PHASES

$\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Dans les pérovskites AMO_3 , le site A est occupé par un ion très polarisable et le site M par un ion magnétique. C'est le cas de BiFeO_3 mais également des pérovskites hexagonales RMnO_3 . [13, 14,15] et des pérovskites orthorhombiques [14,15]

Dans le composé TbMnO_3 , il a été mis en évidence par des physiciens japonais (T. Kimura et al.) une polarisation électrique spontanée due à la présence d'une structure magnétique modulée de type cycloïdal. Il s'agit de ferroélectricité impropre. Les auteurs ont montré également d'importants effets magnétoélectriques et magnétocapacitifs, se manifestant par le renversement de la polarisation électrique sous l'application d'un champ magnétique [14]. Ils prouvent ainsi que les systèmes magnétiques frustrés offrent une nouvelle voie de recherche, pour l'étude des phénomènes magnétoélectriques. Le composé BiFeO_3 , c'est multiferroïque est il possède des températures de transition électrique et magnétique très élevées (bien au-delà de l'ambiante). Ce composé est donc particulièrement intéressant pour l'étude du couplage entre l'ordre électrique, et l'ordre magnétique à température ambiante, et c'est pourquoi, nous avons choisi de le synthétiser sous forme polycristalline. Nous nous sommes également intéressés au composé substitué par du Bismuth et du Strontium. Dans ce chapitre, nous présentons et nous discutons les méthodes d'élaboration relatives à BiFeO_3 ainsi qu'au composé original $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$, nous détaillons également les méthodes d'analyse par diffraction des rayons X et des mesures magnétiques en utilisant le magnétomètre SQUID.

III.SYNTHESE ET CARACTERISATION DE BiFeO_3 SOUS FORME DE POUDRE

Dans le but d'effectuer des mesures magnétiques macroscopiques sur le composé BiFeO_3 , nous avons synthétisé le composé sous forme polycristalline. L'une des techniques les plus utilisées pour synthétiser des oxydes mixtes est la réaction en voie solide à partir des oxydes simples.

III.1. REACTION EN PHASE SOLIDE

Dans le cas des réactions solide-solide, les mélanges de précurseurs sont traités suivant le cycle suivant: Pesées Mélange, Broyage, Mise en forme Frittage. Le frittage est l'étape qui permet la densification de la céramique: les différents traitements thermiques appliqués lors de l'élaboration de céramiques denses des $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ conduisent quasi-systématiquement à l'obtention de matériaux polyphasés. Une première étape a donc consisté à optimiser le protocole expérimental, afin de comprendre l'origine de la décomposition/dégradation des matériaux et de la maîtriser. La réaction en phase solide consiste à faire réagir à haute température sous air ou sous atmosphère contrôlée des oxydes ou des carbonates dans des proportions stœchiométriques. Ce type de réaction repose sur la propriété de diffusion des éléments dans l'état solide à haute température. Pour cela, il est nécessaire de mélanger et broyer finement les oxydes simples sous forme de poudre. Ceci permet également d'éviter la formation d'oxydes de compositions voisines, qui apparaissent sur le diagramme d'équilibre des phases [14]. La synthèse par voie solide de BiFeO_3 à partir d'un mélange stœchiométrique de Bi_2O_3 et Fe_2O_3 est assez délicate. En effet, le diagramme de phase montre que deux oxydes sont susceptibles d'entrer en compétition avec BiFeO_3 lors de la synthèse du composé, réduisant ainsi les chances d'obtenir la phase BiFeO_3 sans impureté [16,17].

a – DIAGRAMME DE PHASE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Le diagramme d'équilibre d'un système, permet de représenter les domaines de stabilité des phases, et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température, et de la composition. Il permet de prévoir dans quelles conditions une réaction chimique est possible thermodynamiquement. Le domaine de stabilité de BiFeO_3 peut être résumé dans le diagramme de phase binaire $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de la Fig. III. 1.

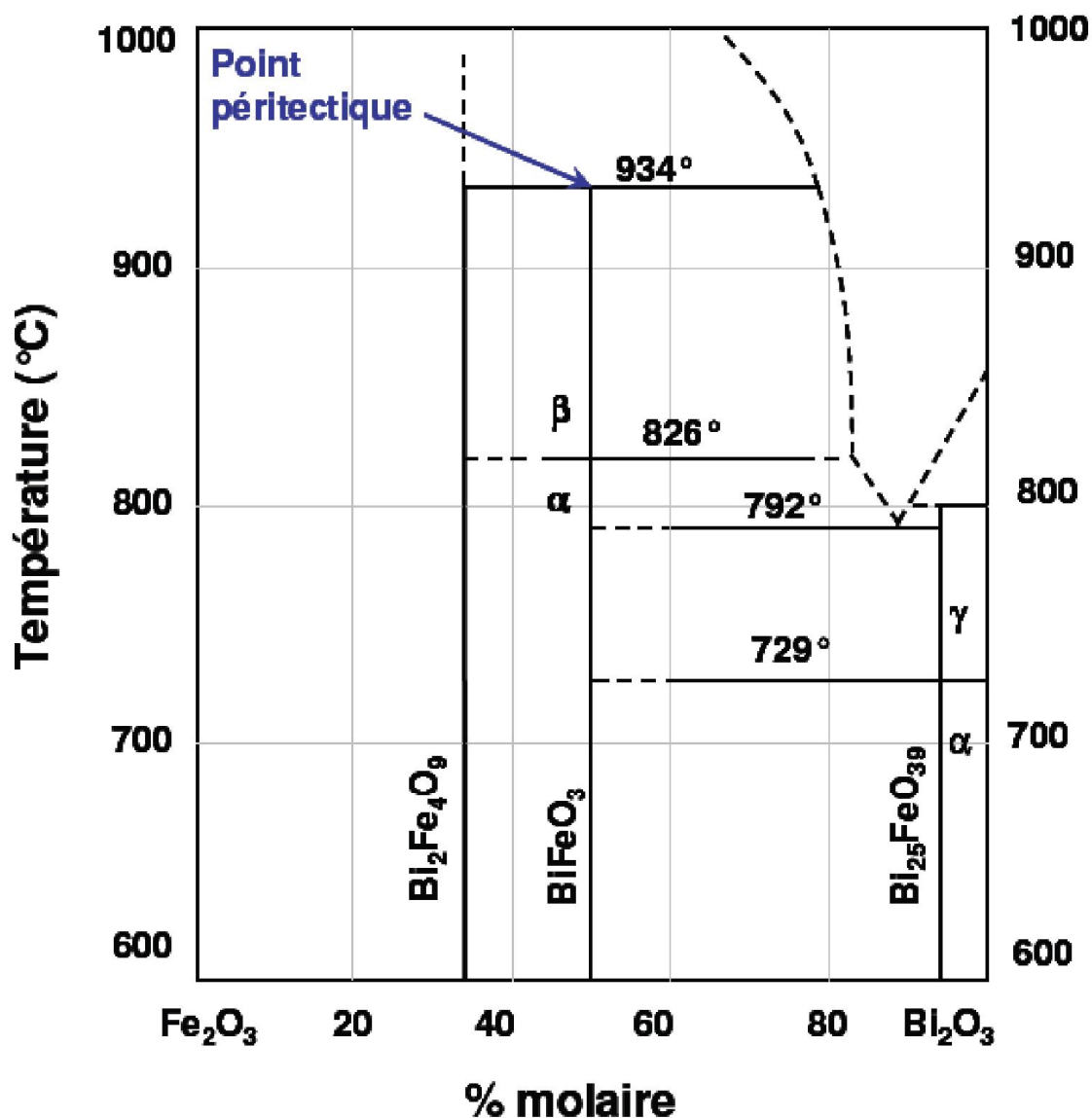


Fig.III. 1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe₂O₃-Bi₂O₃ dans l'intervalle de température 600°-1000° [16].

Comme on peut le voir sur le diagramme, la synthèse par voie solide de BiFeO₃ à partir d'un mélange équimolaire de Fe₂O₃ et Bi₂O₃ peut conduire à la formation de deux autres composés définis (droites verticales sur la fig.III 1) : Bi₂Fe₄O₉[17] et Bi₂₅FeO₃₉ [17,18]. En effet, une légère perte en Bi₂O₃ due à la volatilité de l'oxyde de bismuth à hautes températures conduit à la formation d'une phase pauvre en bismuth : Bi₂Fe₄O₉. Au contraire, un léger excès de Bi₂O₃ dans les réactifs, pour compenser la perte au feu peut entraîner la formation d'un oxyde riche en bismuth : Bi₂₅FeO₃₉.

Par ailleurs, la transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ à 826°C (823°C d'après E.I.Speranskaya et al. [17] ou 825°C d'après Tabares-Munoz et al. [18]) correspond à une transition structurale entre une phase rhomboédrique $\alpha\text{-BiFeO}_3$ de groupe d'espace $R3c$ et une phase prototype $\beta\text{-BiFeO}_3$ jusqu'à présent considérée rhomboédrique ($R3m$). Cependant, très récemment, il a été mis en évidence dans un film mince épitaxié de BiFeO_3 qu'entre 820 et 950°C la phase $\beta\text{-BiFeO}_3$ est orthorhombique [19]. La transition structurale entre la phase prototype β haute température et la phase α basse température correspond à une rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'axe c ainsi qu'au déplacement le long de ce même axe des ions Fe situés au milieu des octaèdres, permettant l'apparition de la ferroélectricité dans la structure (Fig.III. 2).

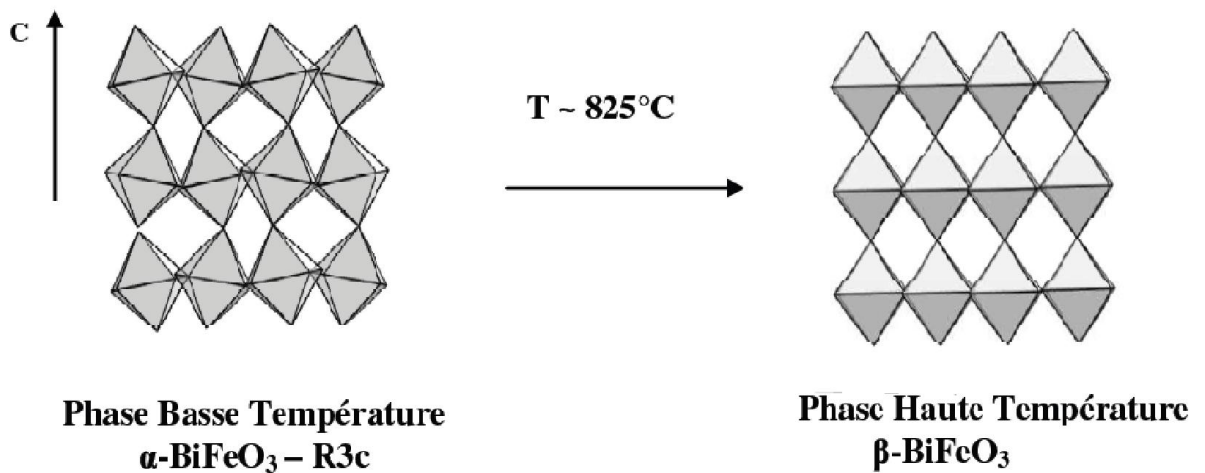
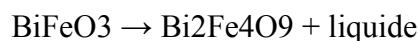


Fig.III. 2 : Transition structurale entre les phases rhomboédriques $\alpha\text{-BiFeO}_3$ ($R3c$) et la phase haute température $\beta\text{-BiFeO}_3$ orthorhombique considérée jusqu'à présent rhomboédrique ($R3m$) [19].

Au dessus de 934°C (961°C d'après E.I. Speranskaya et al. [17] ou 960°C d'après Tabares-Munoz et al. [18]), BiFeO_3 se décompose en une phase solide et une phase liquide. Il s'agit d'une fusion non homogène dite "non congruente". Le point de décomposition est appelé point péritectique et correspond à la décomposition :

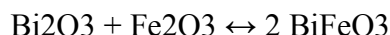


Nous précisons les différentes transitions structurales du composé BiFeO_3 afin de compléter le diagramme présenté fig.III. 1. Cependant, ce diagramme nous a permis dans un premier temps de connaître le domaine de stabilité de la phase $\alpha\text{-BiFeO}_3$ et de la synthétiser sous forme polycristalline et monocristalline.

b – ETUDE DES CINÉTIQUES DE REACTIONS

La cinétique de réactions est également un paramètre important pour mettre en œuvre une procédure de synthèse. Les études cinétiques faites sur le composé BiFeO₃ permettent de montrer que :

- De 625° à 675°C, la réaction par voie solide des deux oxydes Bi₂O₃ et Fe₂O₃ conduira à une réaction incomplète :



- Au dessus de 675°C, il a été mis en évidence deux réactions successives :



où E_a est l'énergie d'activation (ou énergie nécessaire pour initier la réaction chimique)

Ceci montre que les énergies d'activation des deux réactions (1) et (2) sont très proches. Cependant, les constantes de vitesse montrent que la formation de Bi₂Fe₄O₉ est cinq fois plus rapide que la formation de BiFeO₃.

- De 675 ° à 830°C, il est possible d'obtenir BiFeO₃ pur en choisissant des conditions de synthèse qui favorisent une réaction rapide et complète (par exemple en se plaçant rapidement à 830°C pendant un temps très court). Dans ces conditions, la réaction (2) en compétition est évitée.

- Au dessus de 830°C, la formation de Bi₂Fe₄O₉ devient plus de six fois plus rapide que la formation de BiFeO₃, il devient alors difficile d'empêcher la formation de Bi₂Fe₄O₉.

On montre ainsi qu'il est plus favorable d'un point de vue cinétique de former BiFeO₃ sous la forme α que sous la forme β . La synthèse de la phase α -BiFeO₃ nécessite un contrôle judicieux de la température et du temps de réaction pour éviter la formation de l'oxyde parasite Bi₂Fe₄O₉ tout en assurant une réaction complète [19].

III.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Deux types de procédures d'élaboration par voie solide d'échantillons polycristallins de BiFeO₃ ont été proposés pour éviter la formation de l'oxyde Bi₂Fe₄O₉. Il s'agit soit d'un traitement thermique à partir d'un large excès d'oxyde de bismuth, soit d'une réaction de calcination rapide à plus hautes températures [20, 21, 22]. L'inconvénient de la première méthode est de former une grande quantité de Bi₂₅FeO₃₉ qu'il est difficile de séparer de

BiFeO₃. L'inconvénient de la deuxième méthode est la contamination de l'échantillon par le creuset, qu'il soit en alumine ou en platine. Afin d'effectuer des mesures magnétiques sur des échantillons polycristallins purs de BiFeO₃, nous avons cherché à optimiser les paramètres de synthèse (température, temps de réaction...) pour obtenir des poudres polycristallines (environ 10g). Les échantillons ont été synthétisés sous air par réaction en phase solide d'un mélange stœchiométrique des oxydes Bi₂O₃ (> 99.8%, Coger) et Fe₂O₃ (99.998%, Alfa). Après broyage dans un mortier en agate, le mélange est introduit dans un creuset en alumine et porté à haute température.

III.3.CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type (D8 Advance de Bruker-axs) dont le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre (de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}=1.5418\text{\AA}$). L'échantillon est irradié par le faisceau de RX avec un temps d'acquisition de 20 secondes par pas de 0.02°. Les intensités des 18 réflexions ont été collectées entre 10°<2θ<140° avec un détecteur ponctuel à diode ("sol-X" Bruker-axs). Le diffractomètre utilisé est piloté par ordinateur et équipé du logiciel de traitement des données EVA qui nous permet d'effectuer une recherche de phase sur nos composés. En effet, chaque nouvelle espèce cristalline est caractérisée par une liste de raies de diffraction répertoriée dans des bases de données (fiches JCPDS). On peut grâce à cette base de données procéder à l'identification d'une espèce cristalline. Le diagramme de poudre de BiFeO₃ est présenté sur la Fig.III.3.

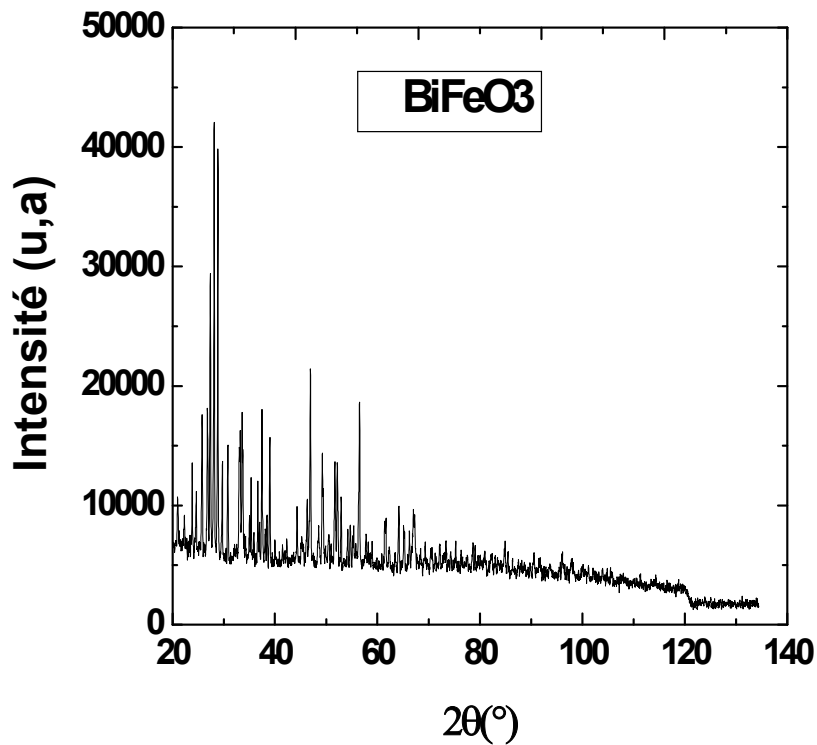


Fig.III.3 : Diagramme de diffraction X de BiFeO₃

La phase obtenue de BiFeO₃ n'est pas de bonne qualité, nous avons repris l'élaboration de notre échantillon, mais toujours le même résultat [23].

III.3.1. STRUCTURE CRISTALLINE

Il a été montré dans des travaux antérieurs [24], que le composé BiFeO₃ possède dans une structure de type pérovskite avec une distorsion rhomboédrique de la maille cubique idéale. Toutes les raies ont pu être indexées en utilisant la maille rhomboédrique de groupe d'espace R3c avec $A_{\text{hex}} = 5,577 \text{ \AA}$ et $C_{\text{hex}} = 13,866 \text{ \AA}$. et que la faible distorsion de la maille de 0.65% montre que la maille rhomboédrique simple est très peu différente de la maille cubique idéale (Fig.III.4-a). Le nombre Z de motifs par maille est égal à 1 et les paramètres dans la maille dite "pseudo-cubique" sont : $a = 3.96 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89.47^\circ$. Nous choisirons cette maille pseudo-cubique pour la plupart des représentations et directions cristallographiques utilisées dans ce manuscrit.

En réalité, pour décrire la maille rhomboédrique primitive de BiFeO₃, il est nécessaire de doubler la maille pseudo-cubique. Le nombre Z de motifs par maille est alors égal à 2 et les paramètres de maille sont : $A_{\text{rh}} = 5.63 \text{ \AA}$ et $A_{\text{rh}} = 59.35^\circ$ (Fig.4-b). Toute maille rhomboédrique peut également être décrite à partir d'une maille hexagonale trois fois plus

grande (la conversion est détaillée dans le paragraphe suivant). Dans le cas de BiFeO_3 , le nombre de motifs par maille est triplé ($Z=6$) et les paramètres de maille sont : $a_{\text{hex}}= 5.58\text{\AA}$ et $C_{\text{hex}}= 13.87\text{\AA}$ (Fig.III.4)

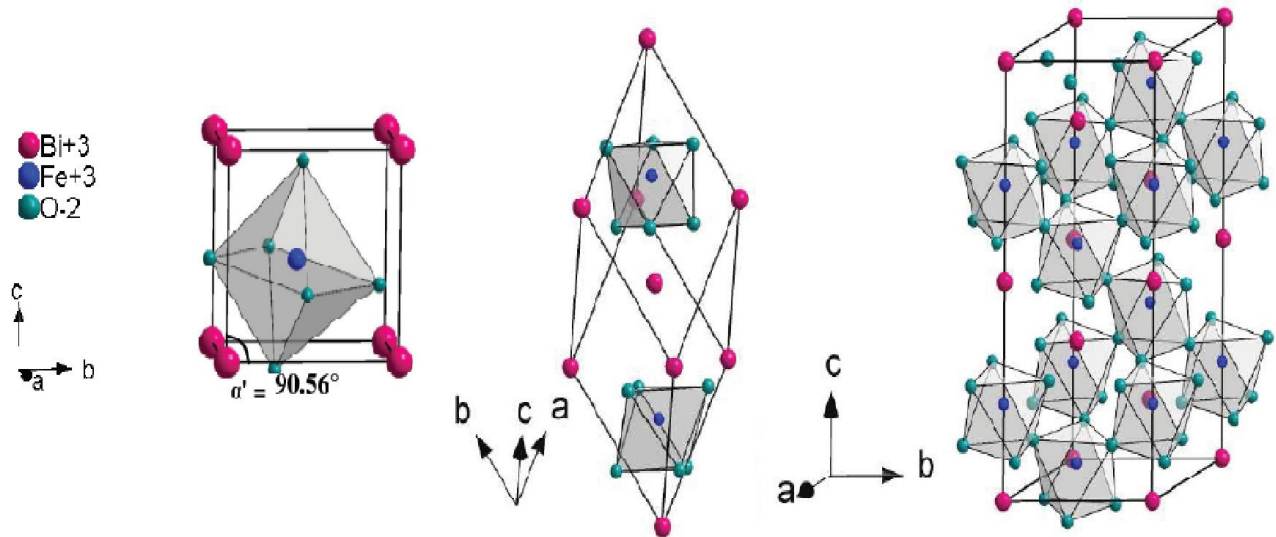


Fig.III.4 : Représentation de la structure cristalline de BiFeO_3 dans :

- (a) la maille pseudo-cubique ($a = 3.96\text{\AA}$ et $\alpha = 89.47^\circ$)**
- (b) la maille rhomboédrique ($A_{\text{rh}} = 5.63\text{\AA}$ et $\alpha_{\text{rh}} = 59.35^\circ$)**
- (c) la maille hexagonale ($A_{\text{hex}} = 5.58\text{\AA}$ et $C_{\text{hex}} = 13.87\text{\AA}$)[25]**

III.3.2. CONVERSION MAILLE HEXAGONALE MAILLE RHOMBOEDRIQUE

Comme il est assez difficile d'effectuer des calculs dans une maille rhomboédrique, les cristallographes ont pour habitude de décrire la maille rhomboédrique dans la maille triplehexagonale. La maille rhomboédrique est dite "primitive" (c'est la plus petite maille qui en se répétant constitue le réseau cristallin), la maille hexagonale est dite "conventionnelle" ou "élémentaire" (c'est une maille dont les axes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau, elle peut être multiple).

Il existe donc une relation entre la maille rhomboédrique et la maille hexagonale qui peut être décrite de la façon suivante : la maille rhomboédrique, caractérisée par les vecteurs de base a, b, c (en rouge sur la Fig.III.5) est définie à partir du noeud origine (000) et de deux autres noeuds de coordonnées réduites $(2/3, 1/3, 1/3)$ et $(1/3, 2/3, 2/3)$ de la maille hexagonale,

caractérisée par les vecteurs de base A, B, C (en pointillés noirs sur la Fig.III5). Il existe deux façons de définir la maille rhomboédrique à partir de la maille hexagonale triple : la maille directe (Fig.III.5-a) et la maille inverse (Fig.III5-b).

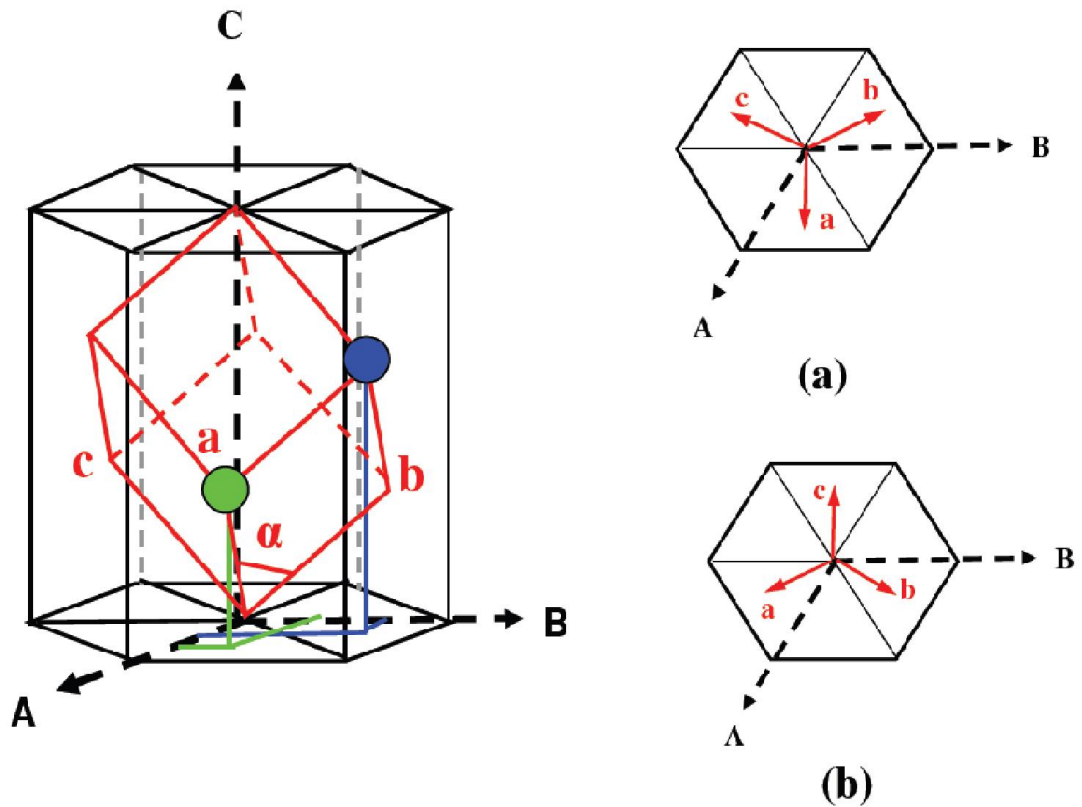


Fig.III.5 : Correspondance entre la maille rhomboédrique (en rouge) et la maille hexagonale triple (en noir) :

(a) est la description dans la maille rhomboédrique directe.

(b) est la description dans la maille rhomboédrique inverse.

III.4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Nous avons donc choisi d'étudier le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.1$ et 0.2 .

III.4.1. REACTION EN PHASE SOLIDE

La synthèse du composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ a été effectuée à l'aide d'une réaction par voie solide. La difficulté cependant est qu'il n'existe pas de diagramme de phase ternaire Bi_2O_3 - Fe_2O_3 très peu d'informations sur les cinétiques de réaction pour nous guider dans la préparation.

Après plusieurs essais de synthèse en faisant varier la température, l'atmosphère et la nature du creuset, nous avons pu mettre en évidence les oxydes $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.1$ et 0.2 . Nous avons également montré qu'un traitement thermique à trop haute température,

entraîne une réaction importante de l'oxyde Fe_2O_3 avec le creuset en alumine, alors qu'avec un traitement thermique à plus basse température la réaction est incomplète. Il a donc fallu trouver un compromis entre température et temps de réaction pour éviter la formation d'impuretés mais également la contamination du composé par l'aluminium du creuset.

III.4.2. PROTOLE EXPERIMENTAL

Les échantillons ont été synthétisés sous air à partir d'oxydes Bi_2O_3 (> 99.8%, Coger), Fe_2O_3 (99.998%, Alfa) et Sr_2O_3 (99.99%) finement broyés dans un mortier en agate. Le mélange a été ensuite introduit dans un creuset en alumine et porté à 800°C . Plusieurs recuits et broyages ont été nécessaires pour homogénéiser le mélange et obtenir une phase pure. Entre chaque recuit, le mélange a été trempé à l'air, broyé puis remis à four chaud. Grâce à cette technique, nous obtenons une fine poudre de couleur noir.

III.5. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET STRUCTURE CRISTALLINE

La caractérisation par diffraction des rayons X pour le système $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.1$ et 0.2 a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type D8 Advance (Bruker-axs) avec la raie $K\alpha$ du cuivre (de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). L'échantillon est irradié par le faisceau de rayons X avec un temps d'acquisition de 20 secondes par pas de 0.02° (voir Fig.III.6a et Fig.III.6b).

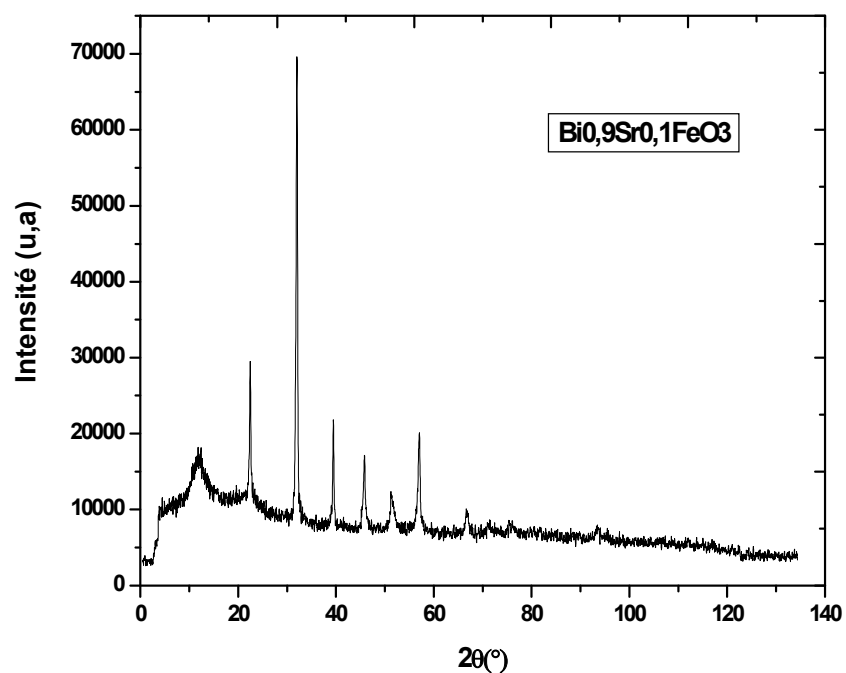


Fig. III.6a: Diagramme de diffraction X de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$

Les spectres de poudres obtenues pour $x = 0.1$ révèlent la présence majoritaire de la phase $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$.

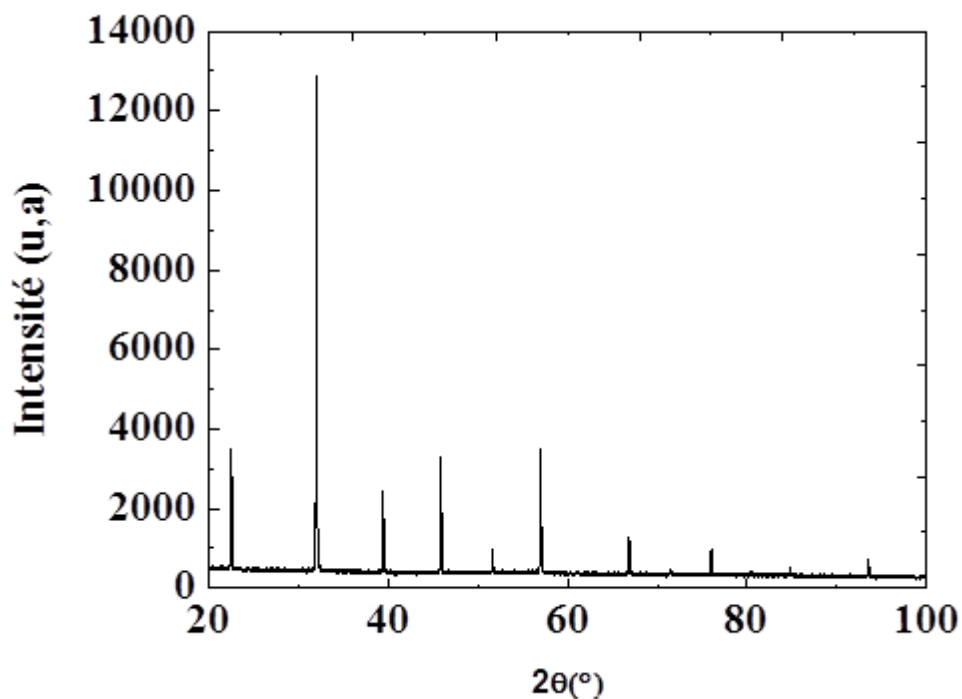


Fig. III.6b: Diagramme de diffraction X de $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

III.6. DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La détermination et l'affinement de structure ne sont pas synonymes. Pour réussir une détermination de structure sur poudre, le chemin est long, avant d'arriver au stade quasiment final de l'affinement. Ce dernier est actuellement réalisé au moyen de la méthode de Rietveld ; il requiert un modèle structurale de départ raisonnablement correct [26]

III.6.1. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Même si le principe de la méthode d'affinement de profil de Rietveld soit relativement simple, son emploi requiert une certaine expérience. Ceci vient du fait que l'affinement Rietveld utilise une technique de minimisation de type moindre carrés, qui comme toute les techniques se bloque dans le premier minimum rencontré. De plus, des corrélations entre les paramètres du modèle conduisent fréquemment à la divergence de l'affinement, surtout au début.

Il est nécessaire d'avoir un modèle initiale pour commencer l'affinement. Ce modèle est supposé obtenu à partir d'un programme de détermination de structure d'un cristal, ou par une autre méthode.

Il est proscrit de commencer par un affinement de tous les paramètres en même temps. Certains d'entre eux doivent être affinés en premier, par contre, d'autre paramètres produit quelques améliorations et ils doivent être fixés jusqu'au dernier stade de l'affinement.

Avant de commencer l'affinement nous devons collecter toute les informations disponibles sur l'échantillon (paramètre de maille, conditions expérimentales des données en particulier le décalage du zéro, la fonction de résolution instrumentale et les paramètres du bruit de fond)

Les étapes d'affinement de structure sont les suivantes :

- ❖ Entrer le facteur d'échelle

Ajouter ensuite :

- ❖ La corrélation du zéro du détecteur, le premier paramètre du fond continu ainsi que les paramètres de maille. Dans le cas ou le bruit de fond est très incliné, il peut être intéressant d'affiner au moins deux paramètres du bruit de fond, ou mieux encore, définir le bruit de fond à partir de points appartenant à celui-ci et utiliser des interpolations linéaire.
- ❖ Les positions atomiques et (éventuellement) le facteur de Debye Waller particulièrement pour les données obtenues à haute température

- ❖ Les paramètres de profils et les paramètres d'asymétrie
- ❖ Les taux d'occupation des atomes
- ❖ Transformer de facteur global de température en paramètres individuels isotropes
- ❖ Inclure les paramètres supplémentaires du fond continu (si celui-ci est exprimé sous forme analytique)

III.6.2. MODELE STRUCTURAL PROPOSE

En premier lieu, nous avons observé les données de spectre de diffraction au moyen du logiciel d'identification de phase EVA (Socabum / Bruker) couplé avec la base de données ICDD-JCPDS PDF-2 le résultat est représenté dans le tableau III.1. Ce qui peut mettre en évidence un composé isostructural qui servira comme un modèle pour l'affinement. Nous avons considéré le composé $\text{Bi Mn}(x) \text{Fe}(1-x) \text{O}_3$ et $(\text{Bi}_{0.8} \text{Sr}_{0.2}) \text{Fe O}_{2.9}$ comme deux modèles structurales (comme s'est représenté ci-dessous) :

*data for ICSD #51664
 Coll Code 51664
 Rec Date 2003/10/01
 Mod Date 2008/02/01
 Chem Name Bismuth Iron(III) Oxide
 Structured Bi Fe O3
 Sum Bi1 Fe1 O3
 ANX ABX3
 D(calc) 8.32
 Title Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of
 Bi Mn(x) Fe(1-x) O3 solid solutions
 Author(s) Sosnowska, I.;Schaefer, W.;Kockelmann, W.;Troyanchuk, I.O.
 Reference Materials Science Forum
 (2001), 378, 616-620
 Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw
 (2002), 1, 1-123
 Appl. Phys. A
 (2002), 74, S1040-S1042
 Unit Cell 5.58102(4) 5.58102(4) 13.8757(2) 90 90 120
 Vol 374.29
 Z 6
 Space Group R 3 c H
 SG Number 161
 Cryst Sys trigonal/rhombohedral
 Pearson hR10
 Wyckoff b a2
 R Value 0.027
 Red Cell RH 5.581 5.581 5.636 60.327 60.327 60 124.764
 Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
 Comments Stable up to 1083 K (2nd ref., Tomaszewski), decomposes
 above 1123 K
 Time-of-flight measurement
 Same data from 3rd ref. (Sosnowska et al.)
 Neutron diffraction (powder)
 The structure has been assigned a PDF number (calculated
 powder diffraction data): 01-070-5668
 The structure has been assigned a PDF number (experimental
 powder diffraction data): 71-2494
 Rietveld profile refinement applied
 Structure type : LiNbO3

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Bi 1	+3	6 a	0.0	0.0	0.0	1.	0
Fe 1	+3	6 a	0.0	0.0	0.2208(1)	1.	0
O 1	-2	18 b	0.4452(2)	0.0176(2)	0.9520(1)	1.	0

 *end for ICSD #51664

*data for ICSD #107081
 Coll Code 107081
 Rec Date 2005/10/01
 Chem Name Bismuth Strontium Iron Oxide (0.8/0.2/1/2.9)
 Structured (Bi0.8 Sr0.2) Fe O2.9
 Sum Bi0.8 Fe1 O2.9 Sr0.2
 ANX ABX3
 D(calc) 7.72
 Title Crystal structure, electronic structure, and magnetic properties of
 bimuth-strontium ferrites
 Author(s) Li, J.;Duan, Y.;He, H.;Song, D.
 Reference Journal of Alloys Compd.
 (2001), 315, 259-264
 Unit Cell 3.9524 3.9524 3.9524 90. 90. 90.
 Vol 61.74
 Z 1
 Space Group P m -3 m
 SG Number 221
 Cryst Sys cubic
 Pearson cP5
 Wyckoff c b a
 Red Cell P 3.952 3.952 3.952 90 90 90 61.742
 Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
 Comments Some Fe may be in the voids of the O-position
 Cell of (Bi.67 Sr.33) Fe O2.835: 3.9465
 The structure has been assigned a PDF number (calculated
 powder diffraction data): 01-072-9212
 Structure type : CaTiO3
 X-ray diffraction (powder)
 No R value given in the paper.
 At least one temperature factor missing in the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Bi 1	+3	1 a	0	0	0.8	0	
Sr 1	+2	1 a	0	0	0.2	0	
Fe 1	+3	1 b	0.5	0.5	0.5	1.	0
O 1	-2	3 c	0	0.5	0.5	0.967	0

*end for ICSD #107081

Nous avons entamé l'affinement par la méthode de Rietveld, en introduisant :

- Le facteur d'échelle
- Les coordonnées atomiques
- Les facteurs d'agitations thermiques Biso
- Les taux d'occupations des sites
- Les paramètres d'asymétrie
- L'orientation préférentielle

A la fin du procédé, nous devons affiner tous les paramètres en même temps.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont reportés dans les tableaux III.1 et III.2

Tableau III. 1: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de Bi_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃

Bi_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃

Groupe d'espace : **R 3** **ca = 70.000Å** **b = 60.000Å** **c = 50.000Å**

R : Rotation

Atome	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(Å ²)
	x	y	z		
Bi	0.00000	0.00000	0.25340	0.90000	0.00000
Sr	0.00000	0.00000	0.25340	0.10000	0.00000
Fe	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
O	0.82180	0.64960	0.45370	0.92777	0.00000

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	10° < 2θ < 140°
Step scan increment (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	12
Wavelength (Å)	1.5406

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta) G \text{ with } \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

$$U = 11.00000$$

$$V = 81.000$$

$$W = 0.000$$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_F = 23.85, RB = 14.03$$

Tableau III. 2: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de Bi_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃

Bi_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃

Groupe d'espace : **P m³ m**

a = 3.957 (3)

M : Mémoire

Atome	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(Å ²)
	x	y	z		
Bi	0.00000	0.00000	0.00000	0.90000	4.74900
Sr	0.00000	0.00000	0.00000	0.10000	4.74900
Fe	0.50000	0.50000	0.50000	1.00000	3.96992
O	0.00000	0.50000	0.50000	0.92777	3.03864

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	10° < 2θ < 140°
Step scan increment (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	12
Wavelength (Å)	1.5406

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

PV = ηL + (1-η) G with η = η₀ + X(2θ)

X = 0.000000

Hafwidth parameters

U = 11.00000

V = 81.000

W = 0.000

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

R_F = 8.022, R_B = 10.23

❖ **Pour $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$**

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure $\text{Bi Mn}(x) \text{Fe}(1-x) \text{O}_3$ à un acceptable accord entre les différences $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ ainsi que des facteurs de réalisabilité convenables ($R_B = 14.03$, $R_F = 23.85$). Les paramètres de maille obtenus ($a = 71.000$ $b = 61.000$ $c = 51.000 \text{ \AA}$). La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres d'agitation thermique isotrope B_{iso} correspondant à un même site ont été fixés identiques. Les valeurs des facteurs de confiance sont probablement dues à une présence forte d'orientation préférentielle, outre le temps très insuffisant de l'enregistrement au diffractomètre.

❖ **Pour le composé $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$**

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure $(\text{Bi}_{0.8} \text{Sr}_{0.2}) \text{FeO}_{2.9}$ à un acceptable accord entre les différences $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ ainsi que des facteurs de réalisabilité convenables ($R_B = 10.23$, $R_F = 8.022$). Le paramètre de maille obtenu $a = 3.957$ (3). La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Les Fig. III.7a et Fig. III.7b représentent les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé ainsi que les positions de Bragg des deux composés $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ respectivement, issus par la méthode de Rietveld

Bi_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.7833} CELL: 3.95555 3.95555 3.95555 90.0000

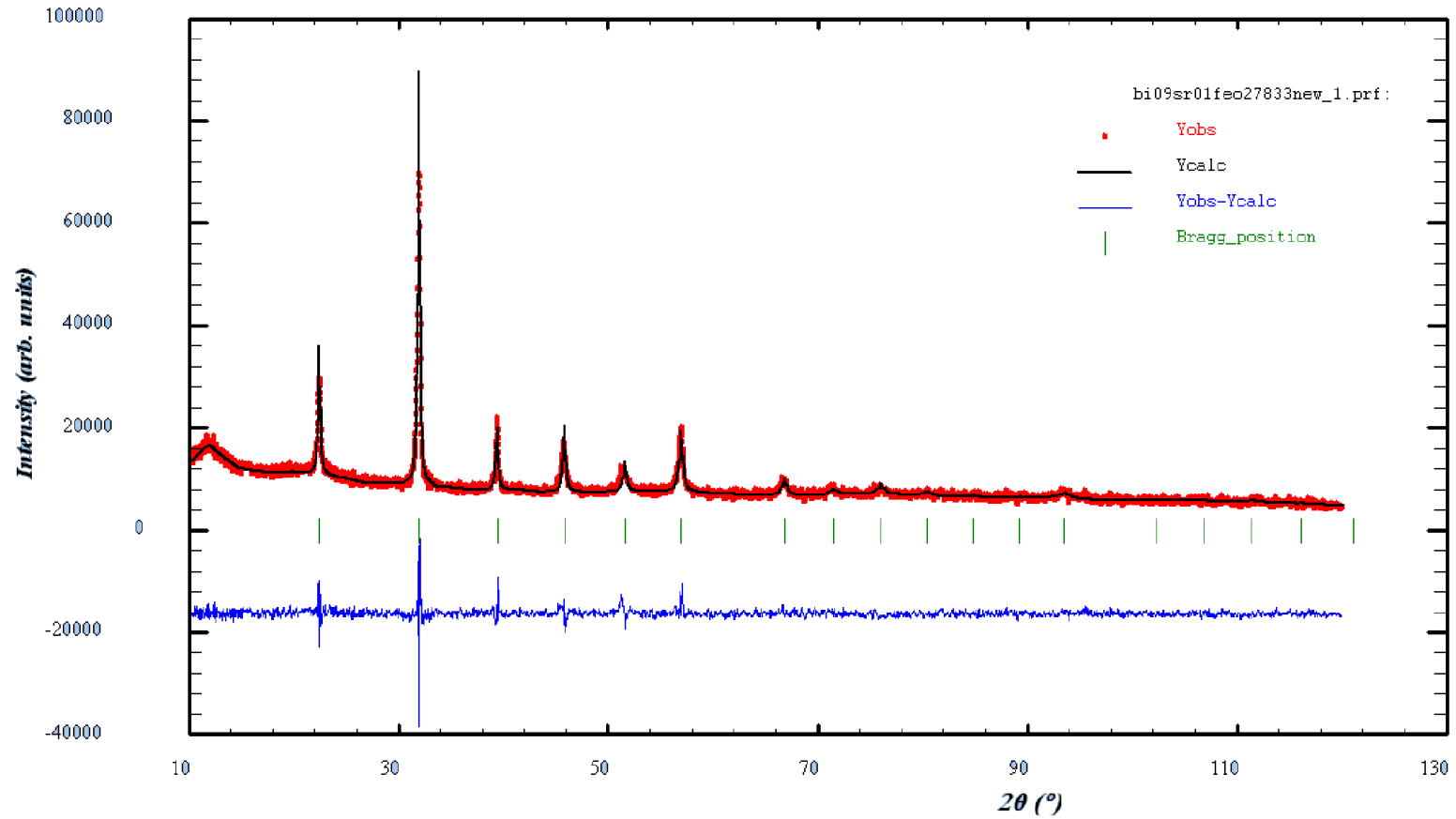


Fig. III.7a : Résultats d'affinement du Bi_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ par la méthode de Rietveld

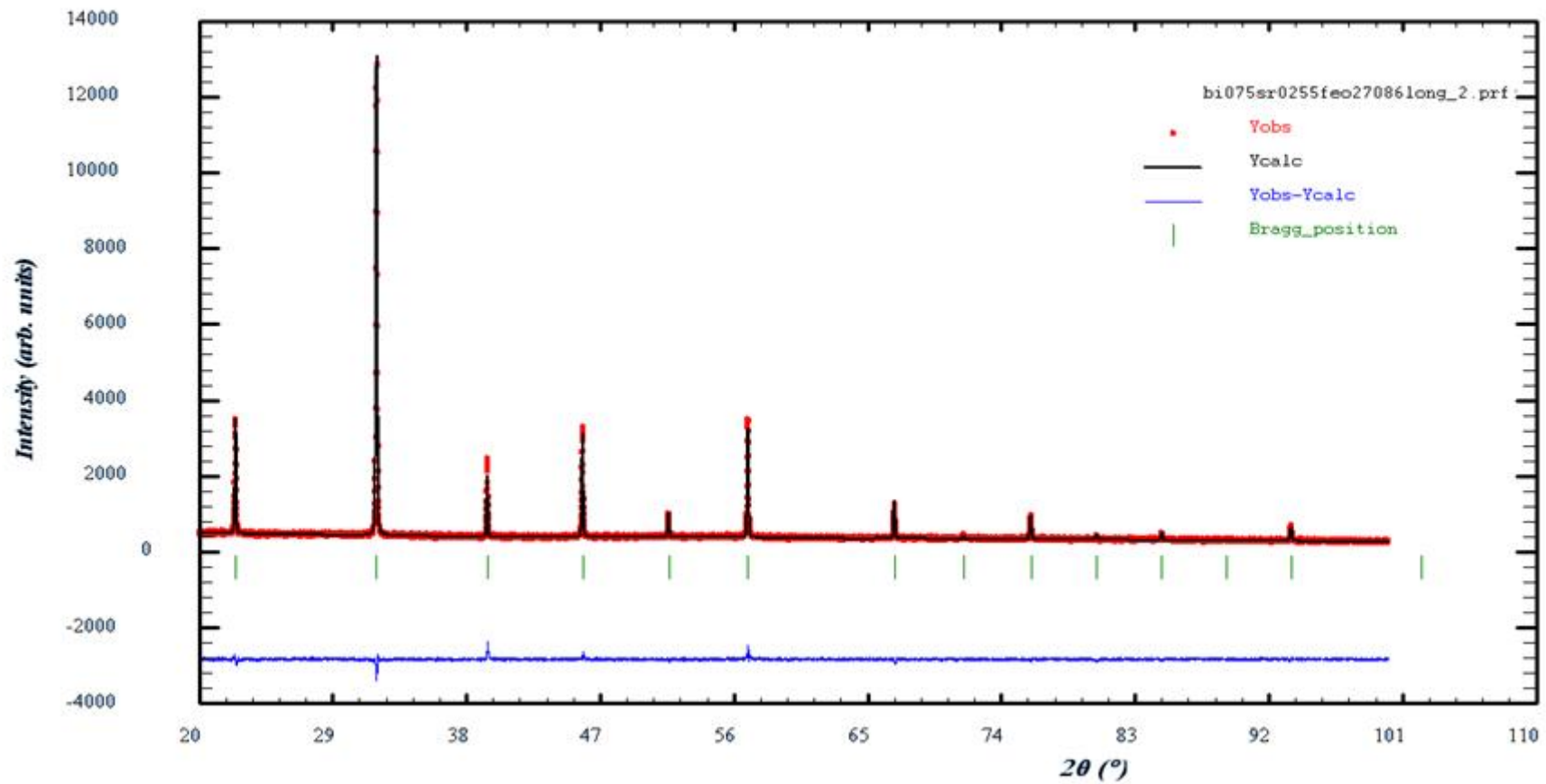


Fig. III.7b : Résultats d'affinement du Bi_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ par la méthode de Rietveld

L'affinement converge vers un facteur sensiblement élevé de valeur. $R_B = 10.23$ et $R_F = 8.022$. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu abaisser davantage le facteur de confiance. Cette difficulté pourrait s'expliquer, par le temps d'enregistrement, une éventuelle présence d'un désordre statique dans la structure cristalline. En effet, nous n'avons pas pris en compte, lors de l'affinement, de cet éventuel désordre.

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux multiferroïques présentent plusieurs ordres ferroïques parmi ferromagnétique, ferroélectrique, ferrotoroïdique et ferroélastique. Cette définition est généralement étendue pour inclure également les matériaux antiferroïques. Cette multifonctionnalité, en elle-même, en fait une classe de matériaux attrayants pour les applications. De plus, dans certains matériaux cette multifonctionnalité est encore élargie par des phénomènes de couplage entre ces différents ordres. Le couplage magnétoélectrique pouvant exister entre les ordres ferroélectrique et magnétique est particulièrement intéressant.

La rareté des multiferroïques, alliant ferroélectricité et ferromagnétisme en particulier, incite la communauté des sciences des matériaux à mettre en œuvre ses savoir-faire afin de concevoir de nouvelles matrices multiferroïques. La dualité des propriétés s'est naturellement transcrite dans notre approche en vue de proposer de nouveaux matériaux multiferroïques, à savoir induire des propriétés magnétiques par des substitutions cationiques dans un matériau ferroélectrique. Malgré les progrès effectués et l'explosion du nombre de logiciels développés, résoudre une structure par diffraction sur poudres reste donc un travail long et délicat, qui est loin d'être devenu routinier. Combiner les données de diffraction avec les informations chimiques et d'autres résultats expérimentaux est sûrement la solution pour résoudre certaines étapes de la détermination structurale.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et les propriétés magnétiques de nouveau composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparé par la méthode de synthèse à voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces échantillons à différentes températures. Nos échantillons ont été caractérisés par diffraction DRX. L'affinement de structure de ces deux composés $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ s'étaient fait sur la base des deux isotypes $\text{Bi Mn}(x) \text{Fe}(1-x)\text{O}_3$ (pour $x = 0.1$) et $(\text{Bi}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Fe} \text{O}_{2.9})$ (pour $x = 0.2$), en utilisant la méthode de Rietveld. Les résultats ont montré que le composé pour $x = 0.1$ ce cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ et paramètre de la maille: $a = 71.000 \text{ \AA}$, $b = 61.000 \text{ \AA}$, et $c = 51.000 \text{ \AA}$. Pour le composé ou $x = 0.2$, ce dernier cristallise dans le système cubique, le paramètre de maille $a = 3.957 (3)$, dont le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}m$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Boultif, D. Louer – Indexing Powder Patterns With DICVOL, Rece Developpements – Les sixièmes journées nationales de chimie, 13 – 14 et 15 Avril (2004)
- [2] Pannetier J. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).
- [3]. D.Louer, Journal de Physique III, Volume (1996)
- [4] <http://scienceschimiques.univ-rennes1.fr>
- [5] A. Lebail, Power Diffraction II, NIST Special Publication, 846 (1992).
- [6]M, Elyes Dib thèse magister d'état,(2010)
- [7] E.Castel, thèse doctorat d'état, univ Bordeaux1,France(2009) .
- [8] Morgane Presle,thèse doctorat d'état, école polytechnique, Paris,(2011)
- [9] Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials 5, 823 (2006)
- [10] Xavier Fabreges,thèse doctorat, UnivParis XI Orsay.
- [11] Delphine Lebeugle,thèse doctorat d'état,Univ Paris XI ORSAY, France(2007)
- [12] Bertrand Dupé, thèse doctorat d'état, école centrale Paris,(2010)
- [13] I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekperov, F.M. Salaev, Physica Status Solidii a, 57, 99 (1980)
- [14] C. Tabares-Munoz, J-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, H. Schmid, Japanese Journal of Applied Physics, 24, Supplément 24-2, 1051 (1985)
- [15] Yu. F. Popov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev et al., JETP Letters, **57**, 69 (1993)
- [4] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, Ferroelectrics, 162, 135 (1994)
- [16] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials **5**, 823 (2006)
- [17] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorobev, JETP Letters, **79** N°11, 571 (2004)
- [18] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin et al., Magnetoelectric Phenomena in Crystals, Ed. By Manfred Fiebig, Kluwer Academic, Boston (2004)
- [19] M. Mostovoy, Physical Review Letters, 96, 067601 (2006)
- [20] C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)

- [21] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15, 4835 (1982)
- [22] R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, *Journal of The Physical Society of Japan*, 75, N°8, 084718-1 (2006)
- [23] K. Belakroum, *Habilitation Universitaire, Université Kasdi Merbah-Ouargla* (2014)
- [24] Y. P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39, 2019(2006)
- [25] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V Balatsky, *Physical Review Letters*, 95, 057205 (2005)
- [26] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).