

**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 : Raouia DRIDI&Sara BENAMEUR**

**Thème**

**Propriétés magnétiques des composés**

**$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x=0.1-0.2$**

**Soutenu publiquement**

**Le:24/05/2017**

**Devant le jury :**

<b>Mr. R. GHERIANI</b>	<b>Pr</b>	<b>Président</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mme. K.BELAKROUM</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadrante</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mme .M.BATOCHE</b>	<b>AA</b>	<b>Examineur</b>	<b>UKM Ouargla</b>

**Année Universitaire : 2016/2017**

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

**ملخص:** خصص هذا العمل لتحضير التركيب الأصلي للمركب  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  من أجل  $X=0.1-0.2$  ثم تحديد البنية البلورية للمركب باستخدام طريقة ريد فيلد إنطلاقاً من إنعراج الأشعة  $x$  على المساحيق استناداً  $x=0.1-0.2$ . أجريت القياسات المغناطيسية باستخدام المغنطيسية SQUID.

### RESUME :

Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation de composition originale de structure  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1-0.2$ . Cette structure a été déterminée par, la méthode de Rietveld à partir, des données de la diffraction des RX par la poudre, et en se basant sur le modèle structurale pour  $x=0.1, 0.2$ . Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID.

### ABSTRACT :

This work was devoted to the elaboration and characterization of original structure composition  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  for  $x = 0.1-0.2$ . This structure was determined by the Rietveld method from the X-ray powder diffraction data and based on the structural model for  $x = 0.1, 0.2$ . The magnetic measurements were carried out using the SQUID magnetometer.

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

# INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux multiferroïques, sont connus depuis les années 1960 (on parlait alors de ferroélectroaimants). Les matériaux monophasés multiferroïques sont relativement peu nombreux, car les conditions imposées par la symétrie de leur structure sont drastiques. Cependant, depuis 10 ans, avec les avancées technologiques - notamment dans le domaine des couches minces - la perspective de mettre en œuvre des matériaux plus "agiles", de les miniaturiser, et de les rendre "multifonctionnels", a relancé la recherche de matériaux multiferroïques possédant un couplage magnétoélectrique. On observe un effort international visant, d'une part, à une meilleure compréhension fondamentale des matériaux multiferroïques et, d'autre part, à la recherche de nouvelles matrices multiferroïques, élaborées sous forme de céramiques et de couches minces. Avec des matériaux multiferroïques magnétoélectriques, il est envisageable de stocker des informations sur des mémoires à 4 états dans un seul bit. Par combinaison des deux états d'aimantation  $M$  et de polarisation  $P$ , il serait possible d'augmenter la capacité des mémoires volatiles. Cela a été démontré par exemple, sur un matériau bicouche  $\text{La}_2/3\text{Sr}_1/3\text{MnO}_3/\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{MnO}_3$

Récemment, de nombreux travaux ont été consacrés aux pérovskites  $\text{BiFeO}_3$  (ferroélectrique et antiferromagnétique à l'ambiante) et  $\text{BiMnO}_3$  (ferroélectrique et ferromagnétique en-dessous de 100K). Ces deux composés font l'objet de l'essentiel des publications à l'heure actuelle car ils sont très attractifs du point de vue des applications. D'autres faibles effets sont décelés dans des manganites de terre rare, notamment les manganites hexagonales et dans des matrices présentant des mises en ordre magnétique complexe

A travers certains exemples de matériaux multiferroïques proposés (manganites de terre rare, fluorures de métaux bivalents) transparait la volonté de rechercher ou d'induire la ferroélectricité dans des matériaux ferromagnétiques: cette démarche fait l'objet d'intenses activités de recherche, notamment par une approche cristalochimique qui consiste à améliorer les propriétés diélectriques et renforcer la polarisation électrique de tel matériau via l'ajout de cations très polarisables. La ferroélectricité, en tant que propriété intimement liée à la nature du réseau cristallin, est difficile à obtenir par dopage d'une matrice à l'aide d'éléments ferroélectriquement actifs, car leur faible concentration ne permet pas l'établissement de l'ordre dipolaire tridimensionnel nécessaire à la ferroélectricité. Celle-ci est par ailleurs extrêmement sensible à la substitution chimique : l'introduction de substituants (anions ou

cations), même en très faible quantité, altère très rapidement la ferroélectricité. La démarche qui consiste à induire un ordre magnétique dans des matériaux ferroélectriques est une approche originale mais aussi un véritable défi. Développer de nouveaux matériaux multiferroïques par cette approche implique que:

- ✓ La concentration en espèces paramagnétiques doit être suffisante pour que des interactions magnétiques à longue portée s'établissent,
- ✓ La matrice ferroélectrique et le sous-réseau magnétique doivent interagir afin d'obtenir un couplage magnétoélectrique.

Une telle stratégie, relève de la chimie du solide où le contrôle des propriétés visées requiert la maîtrise de l'élaboration du matériau et en particulier de la modulation de la composition.

L'objectif principal de ce travail était d'appliquer cette stratégie à l'étude de la nouvelle phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Dans ce manuscrit nous présenterons les résultats obtenus sur le composé  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , structure sélectionnée pour sa grande flexibilité cristallochimique.

Dans un premier chapitre, nous avons introduit les notions de base les propriétés magnétiques des matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la ferroélectricité, ainsi que ses origines seront abordées 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. Nous décrirons le formalisme qui permet de comprendre l'apparition de domaines et leur retournement par les contraintes appliquées sur le matériau.

Et dans le troisième chapitre, nous décrivons l'élaboration par voie solide de composé  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ , il s'agit d'étudier les propriétés magnétiques. Nous présenterons en particulier les efforts engagés dans l'optimisation de l'élaboration de ces deux phases, et nous nous attacherons ensuite, à étudier les propriétés magnétiques à l'aide d'un Magnétométrie SQUID. Ces résultats expérimentaux seront commentés.

# **Chapitre I: les propriétés magnétiques**

# Chapitre Premier: les propriétés magnétiques

## I.1. Quelques approches théoriques:

### I.1.1. Source du magnétisme :

1) Le moment magnétique de l'atome a deux contributions: la contribution orbitale et la contribution de spin qui sont respectivement proportionnelles au moment orbital total  $L$  et au moment de spin  $S$  :

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mu_B$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Seule la composante du moment magnétique parallèle au moment angulaire total  $J = L + S$  intervient généralement. Ainsi le moment est donné par la formule de Landé :

$$\mu_j = -g \mu_B J$$

où  $g$  est le facteur de Landé et s'exprime en fonction de  $L$  et  $S$

$$(g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)})$$

Les valeurs de  $L$  et  $S$  sont données par les règles de Hund

### 2) Aimantation $M$ :

En assimilant la matière à un ensemble de moments magnétiques  $\mu$  orientés dans l'espace, l'aimantation  $M$  est la somme des projections  $\mu$  des moments dans la direction du champ magnétique appliqué  $\vec{H}$ . Lorsque  $\vec{H}$  croît, le couple orientateur  $\vec{\mu} \wedge \vec{H}$  croît et les moments  $\mu$  ont tendance à s'aligner dans le sens de  $H$ .

### 3) Principaux types d'interactions :

Dans cette section, nous considérons un modèle simplifié des systèmes étudiés : ceux-ci sont ainsi réduits à deux entités  $A$  et  $B$  auxquelles sont associés respectivement deux spins électroniques  $S_A$  et  $S_B$  et deux spins nucléaire  $I_A$  et  $I_B$ .

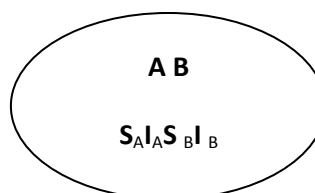


Fig. I.1 : Différents types d'interaction dans un système.

Les interactions qui peuvent intervenir dans ce système AB sont alors :

- Interactions du champ avec le moment magnétique (interaction Zeeman).
- Interaction d'échange.
- Interaction électron noyau.
- Interaction spin orbite.

### **I.1.2. Le magnétisme, phénomène macroscopique :**

Le magnétisme est avant tout un phénomène macroscopique et doit être introduit en tant que tel dans tout corps matériel soumis à l'action d'un champ magnétique  $H$ , celui-ci induit dans le solide une aimantation  $M$  telle que :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

Où  $\chi$ , appelée la susceptibilité magnétique, est la grandeur caractéristique des propriétés magnétiques du matériau considéré. Différents types de comportements magnétiques peuvent alors être observés : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme.

### **I.1.3. Diamagnétisme et paramagnétisme :**

Chaque électron du cortège électronique d'un atome est soumis à deux types de

mouvements auxquels on peut associer à chaque fois un moment magnétique:

- ✚ Un mouvement de rotation intrinsèque de l'électron sur lui-même, auquel est associé le moment magnétique de spin.
- ✚ Un mouvement de l'électron autour du noyau sur son orbite atomique, auquel est associé le moment orbital.

Chacune de ces deux composantes du moment magnétique résultant au niveau de l'atome est susceptible d'interagir indépendamment avec un champ magnétique extérieur. Le diamagnétisme trouve son origine dans l'interaction de ce champ avec le moment magnétique orbital tandis que le paramagnétisme est la conséquence de son interaction avec le moment de spin. Le diamagnétisme se caractérise par une susceptibilité négative, indépendante du champ et généralement de la température, dépendant du diamètre moyen des orbites électroniques.

Le paramagnétisme traduit la présence d'électrons non appariés dans la matière qui conduit à l'existence de moment magnétique de spin permanent. Il est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et supérieure en valeur absolue à celle issue du diamagnétisme[1].



Un composé paramagnétique, dans lequel il n'y a ni interaction entre les spins, ni contribution arbitraire présente une susceptibilité qui varie en fonction de la température en suivant une loi de Curie] :

$$\chi_{\text{par}} = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3KT} = \frac{C}{T}$$

C étant la constante de Curie, le produit  $\chi T$  pour un composé paramagnétique idéal (spin seul) est donc égal à cette constante. La détermination de celle-ci permet de remonter à l'état de spin de l'entité magnétique opérante. Cela n'est néanmoins possible que lorsque le champ appliqué lors de mesure est tel que l'aimantation du système n'est pas à saturation. Dans le cas contraire, l'aimantation molaire  $M$  est telle que :

$$\mathbf{M} = N\mathbf{g}\mu_B \mathbf{S} \text{ (saturation)}$$

Les formules sont des cas particuliers d'une équation générale décrivant le comportement magnétique d'un composé paramagnétique. Cette équation peut être développée dans un cadre classique ou quantique.

#### **I.1.4. Ferromagnétisme :**

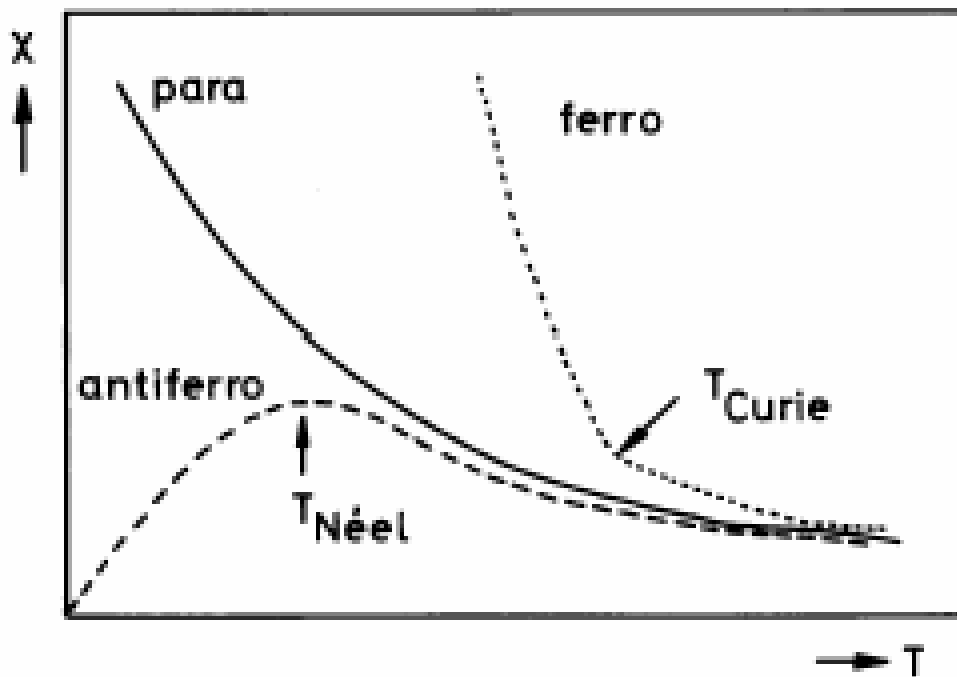
Dans le cas des phénomènes que nous venons de décrire, l'apparition d'une aimantation macroscopique est induite par l'application d'un champ magnétique externe. Dès que ce champ magnétique est coupé, un solide diamagnétique ou paramagnétique ne présente plus d'aimantation macroscopique, les moments magnétiques locaux étant inexistant dans le premier cas ou totalement découplés et orientés aléatoirement dans le second cas.

Néanmoins, certains matériaux en raison de l'existence d'aimants permanents, présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur et en dessous d'une certaine température. Pour expliquer cela, il est nécessaire indépendamment de toute influence extérieure de faire intervenir un phénomène coopératif de mise en ordre de ces moments. Ainsi, le ferromagnétisme est dû à l'existence d'interactions de nature ferromagnétique entre ces moments magnétiques locaux. Il est caractérisé expérimentalement par l'apparition d'une aimantation spontanée dans le matériau étudié en dessous d'une température appelée température de Curie est notée  $T_c$ . A cette température, la longueur de corrélation des spins du système considéré tend vers l'infini, induisant ainsi un ordre magnétique à longue distance (la longueur de corrélation est définie comme étant la distance à laquelle deux spins sont corrélés). Dans le cas du ferromagnétisme, cet ordre à longue

distance se réalise en orientant de façon parallèle tous les spins du système. Un moment magnétique permanent en résulte. Au dessus de  $T_c$ , l'agitation thermique l'emporte sur les interactions entre spins, les moments magnétiques locaux se trouvent découplés et le comportement magnétique du matériau devient celui d'un composé paramagnétique. Sa susceptibilité magnétique suit alors en première approximation une loi de Curie Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

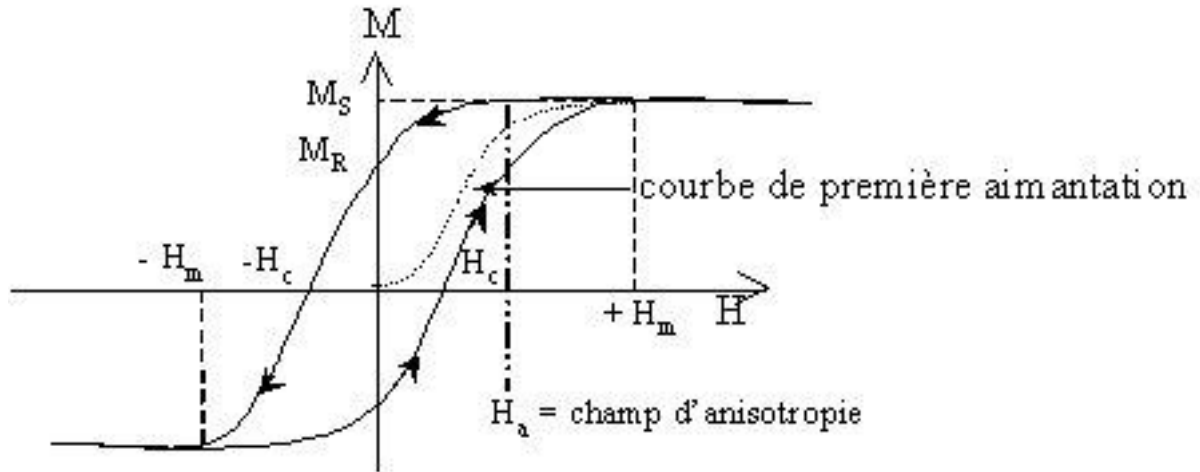
$C$  et  $\theta_p$  sont des constantes et  $\theta_p$  est positive dans le cas de l'instauration de couplages de nature ferromagnétique entre les spins du système.



**Fig. I.2 :**Comportement magnétique en fonction de la température.

### I.1.5. Caractéristiques d'un composé ferromagnétique :

Un corps ferromagnétique peut être caractérisé, à une température donnée, par les grandeurs physiques suivantes (fig.I.3) :



**Fig.I.3 :** Principaux paramètres déterminés à partir d'un cycle d'hystérésis.

#### a) Aimantation à saturation $M_s$ :

C'est l'aimantation maximale obtenue lorsque tous les moments sont alignés dans le sens du champ.

#### b) Aimantation rémanente et champ coercitif ( $M_r, H_c$ ) :

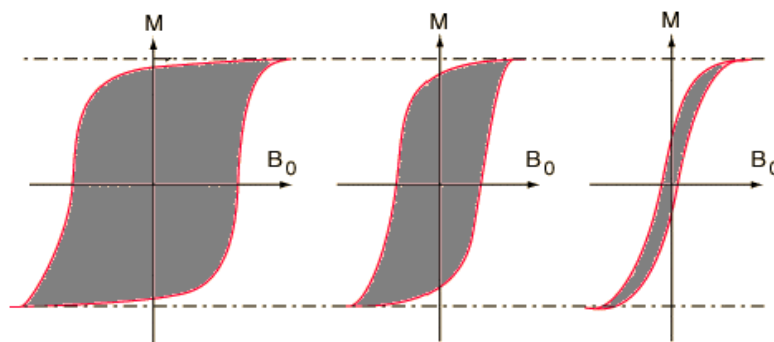
**Aimantation rémanente** : c'est l'aimantation mesurée après retour au zéro du champ magnétique appliqué ; c'est à dire l'aptitude d'une substance ferromagnétique à créer des champs magnétiques sans dépense d'énergie.

**Champ coercitif** : c'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation. L'existence d'un hystérésis signifie que l'aimantation  $M$  est couplée au réseau cristallin et à ses défauts ainsi qu'à la forme géométrique de l'échantillon. C'est l'intensité de ce couplage que, si elle est contrôlée, détermine toutes les applications. Quand elle est très faible, on dit que le matériau est doux (cycle étroit). Il se prête à des applications en régime alternatif dans les générateurs, les moteurs...etc. Quand l'intensité de ce couplage est très forte, le cycle est très large, on dit que le matériau est dur, ce matériel peut être utilisé comme un aimant permanent qui doit posséder une aimantation rémanente forte ainsi qu'au champ coercitif élevé

**Variation thermique de l'aimantation spontanée, point de curie** : L'induction magnétique, on dit couramment l'aimantation, manifestée par un échantillon ferromagnétique dans un champ  $H$ , évolue en fonction de la température. L'aimantation diminue lorsque la température s'élève. On peut suivre cette évolution par analyse thermomagnétique. A une certaine température, dite de curie, l'aimantation s'annule. A l'échelle du domaine, l'aimantation spontanée a alors disparu : l'aimantation spontanée du domaine résulte, comme nous l'avons vu, de l'orientation que font subir aux moments élémentaires les forces magnétocristallines. L'effet de ces forces est d'autant plus efficace que l'agitation thermique croît et s'oppose à l'ordre magnétique qui tend à créer le champ moléculaire. A une certaine température l'agitation thermique l'emporte sur les forces d'ordre : l'aimantation spontanée disparaît et il n'y a plus alors qu'une assemblée de porteurs magnétiques pratiquement indépendants les uns des autres, c'est le point de curie.

Lorsque la température d'étude est abaissée, les cycles d'hystérèse s'allongent suivant l'axe  $b$ . au contraire, si la température s'élève, le cycle s'aplatit sur l'axe des abscisses. Le champ coercitif  $H_c$  ne subit pas de variation sensible.

La température qui marque l'évanouissement du cycle d'hystérèse, soit la fin du phénomène d'ordre due aux forces magnétocristallines est la température du point de Curie. Le point de curie est marqué par un certain nombre d'anomalies.



**Fig. I.4** : Différents types des cycles hystérésis.

### **I.1.6. Antiferromagnétisme et Ferrimagnétisme :**

L'antiferromagnétisme est caractérisé par des propriétés magnétiques du solide en dessous d'une certaine température appelée température de Néel et noté  $T_N$ . Expérimentalement, l'aimantation tend à s'annuler au dessus de cette température. Ce comportement s'explique par l'apparition alors de deux sous réseaux indiqués de spins interagissant entre eux de manière antiferromagnétique. Dans ce cas, un ordre magnétique à longue distance s'instaure sur la base d'une orientation antiparallèle des spins de l'ensemble du composé.

### **I.1.7. Interprétation des propriétés ferromagnétiques :**

Les propriétés des ferromagnétiques sont restées sans explication jusqu'à ce que P. Weiss [] formule les deux hypothèses fondamentales concernant le champ moléculaire et la grandeur de l'aimantation spontanée. La deuxième, la plus importante du point de vue technique, concerne les variations de direction de l'aimantation spontanée.

#### **• Postulat de Weiss :**

L'interprétation phénoménologique du ferromagnétisme est due à Pierre Weiss qui a postulé que l'interaction à l'origine de ce comportement était équivalente à un champ fictif  $H_m$  appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation :

$$\mathbf{H} = \chi \mathbf{M}$$

Celle-ci vient s'ajouter au champ appliqué  $H_0$  de sorte que le champ efficace auquel est soumis un moment est :  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m$

Le coefficient de champ moléculaire  $\lambda$  est indépendant de l'aimantation et de la température.

Si  $\chi$  est positif, la susceptibilité magnétique  $\frac{M}{H}$ , définie d'après la relation, devient infinie pour  $T = \theta$  avec  $\theta = \chi C$  et  $C$  constante de Curie. Au dessous de cette température, la substance s'aimante spontanément sous l'action de son propre champ extérieur.

#### **• Théorie des bandes :**

La théorie des bandes permet d'expliquer l'existence du ferromagnétisme, donc une aimantation spontanée, cette aimantation existera si les deux sous-bandes sont inégalement peuplées en l'absence du champ. Il faut donc que l'énergie d'échange (lié à l'existence des spins parallèles) soit supérieure à l'augmentation d'énergie cinétique entraînée par déséquilibre des états des deux spins.

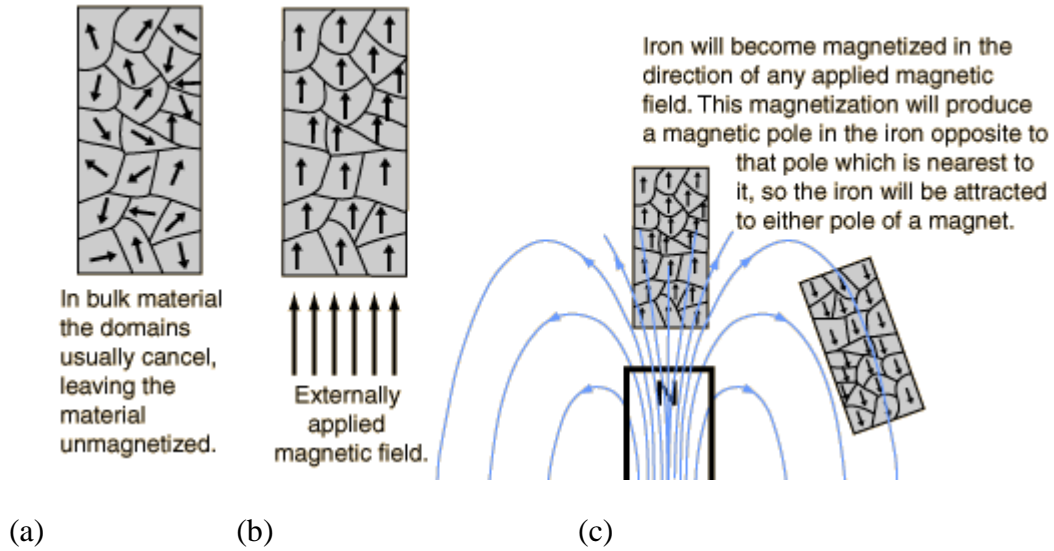
### **I.1.8. Domaines magnétiques élémentaires :**

Aux températures nettement inférieures au point de curie, les moments magnétiques électroniques d'un corps ferromagnétique sont pratiquement tous alignés à l'échelle atomique. Cependant, à l'échelle de l'échantillon, le moment magnétique peut être très inférieur au moment de saturation, et il peut être nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur pour saturer l'échantillon. Ceci est valable aussi bien pour les monocristaux que pour les échantillons poly cristallins.

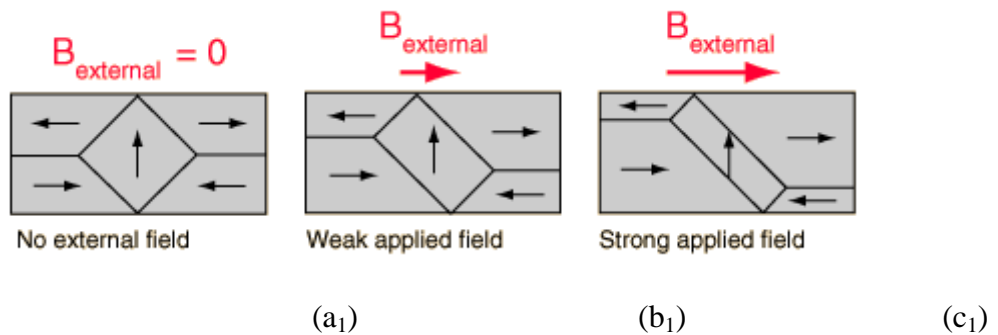
Pour expliquer cela, Weiss a été amené à postuler l'hypothèse d'une décomposition de l'échantillon en volumes élémentaires, ou domaines, dans lesquels l'aimantation spontanée de tous les atomes est orientée dans la même direction. Cette direction varie d'un domaine à l'autre, de sorte qu'en champ nul l'aimantation moyenne de la substance est nulle, on peut s'en rendre compte en regardant fig.I.4 et fig.I.5. La variation d'aimantation avec le champ correspond alors à une réorientation de l'aimantation de ces divers domaines dans le sens du champ.

La structure en domaine est vérifiée expérimentalement par la méthode des poudres magnétiques. Cette méthode, a été développée par F. Bitter en 1932, consiste à placer une goutte d'une suspension colloïdale de particules ferromagnétiques finement divisées, de la magnétite par exemple, sur la surface soigneusement préparée du cristal ferromagnétique étudié.

La structure en domaines est une conséquence naturelle des diverses contributions à l'énergie d'un corps ferromagnétique : énergie d'échange, d'anisotropie et magnétique.



**Fig.I.4 :** Aspect de la répartition des domaines dans le cristal de fer.



**Fig.I.5 :** Mouvement réversible des parois de Bloch dans le cristal de fer.

## I.2. Nanomagnétisme :

Depuis de nombreuses années, les physiciens pensent que les petites structures constituent des systèmes idéaux pour étudier les mécanismes élémentaires de retournement de l'aimantation et ainsi que l'étude du magnétisme à un niveau intermédiaire entre les échelles atomiques et macroscopiques. En effet, à une échelle suffisamment petite, les interactions ferromagnétiques entre les spins entraînent leur alignement en un seul domaine sans

qu'apparaissent les complications dues à l'existence de parois entre les différents domaines de systèmes macroscopiques. Pour de tels systèmes, les modèles théoriques prédisent des comportements associés à des propriétés classiques. Cependant, de façon inattendue, la miniaturisation des matériaux magnétiques a conduit à mettre en évidence des propriétés classiques et quantiques tout à fait nouvelles. Même un système aussi simple qu'une particule monodomaine montre un comportement qui dépasse la compréhension actuelle du magnétisme fondamental. Ainsi la compréhension du comportement magnétique à des petites échelles, est de première importance aussi bien pour la physique fondamentale que pour le développement de nouvelles applications comme les nanotechnologies et de la catalyse.

### **I.2.1. Propriétés des particules fines ferromagnétiques :**

L'aimantation d'un corps peut se faire par déplacement des parois, mais dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire par rotation des moments magnétiques. Le moment magnétique d'une particule doit pouvoir prendre toutes les directions de facile aimantation avec un temps caractéristique  $\tau$ .

Considérons une particule possédant deux directions de facile aimantation antiparallèles. Son énergie lorsque l'aimantation  $M$  fait un angle avec cette direction est :

$$F = \frac{1}{2VMH_c \sin^2 \theta}$$

Où  $V$  est le volume des particules,  $H_c$  champ coercitif, l'aimantation de la particule par unité de volume. Pour que l'aimantation puisse retourner, il faut vaincre la barrière de potentiel  $\frac{1}{2VMH_c}$ . Le temps de relaxation de l'aimantation sera donné par une loi d'Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0 \exp \frac{-VMH_c}{2KT}}$$

Le temps de relaxation varie vite en fonction du volume de la température. Lorsque le temps de relaxation est petit par rapport au temps nécessaire pour faire des mesures, tout se passe comme si les moments magnétiques sont orientés dans toutes les directions. On a alors l'équivalent d'un grand nombre de moments magnétiques sans interaction obéissant à la théorie de Langevin, c'est le superparamagnétisme



### **I.2.2. Superparamagnétisme :**

Les matériaux superparamagnétiques sont composés d'un assemblage de particules ferromagnétiques dans un corps non ferromagnétique.

#### **a) Grains superparamagnétiques :**

Lorsque les grains sont en équilibre thermodynamique avec le champ, il y a superparamagnétisme. Lorsque les temps de relaxation sont très courts, l'aimantation suit une loi de Langevin. La susceptibilité initiale à champ faible est très grande devant celle d'un paramagnétique habituel. Le comportement d'un tel ensemble de grain avec le champ est indiqué sur la fig.I.6.

✚ Dans l'état (1) :  $H = 0$

Les moments sont orientés au hasard, et l'aimantation est nulle.

✚ En présence d'un champ  $H$ :

Les gros grains vont se saturer et contribuent à la variation de l'aimantation, alors que les petits grains auront, par le fait de l'agitation thermique, une orientation des moments aléatoire et donc ne participeront pas à l'aimantation, il faudra un champ élevé pour orienter leurs moments.

#### **b) Grains non superparamagnétiques :**

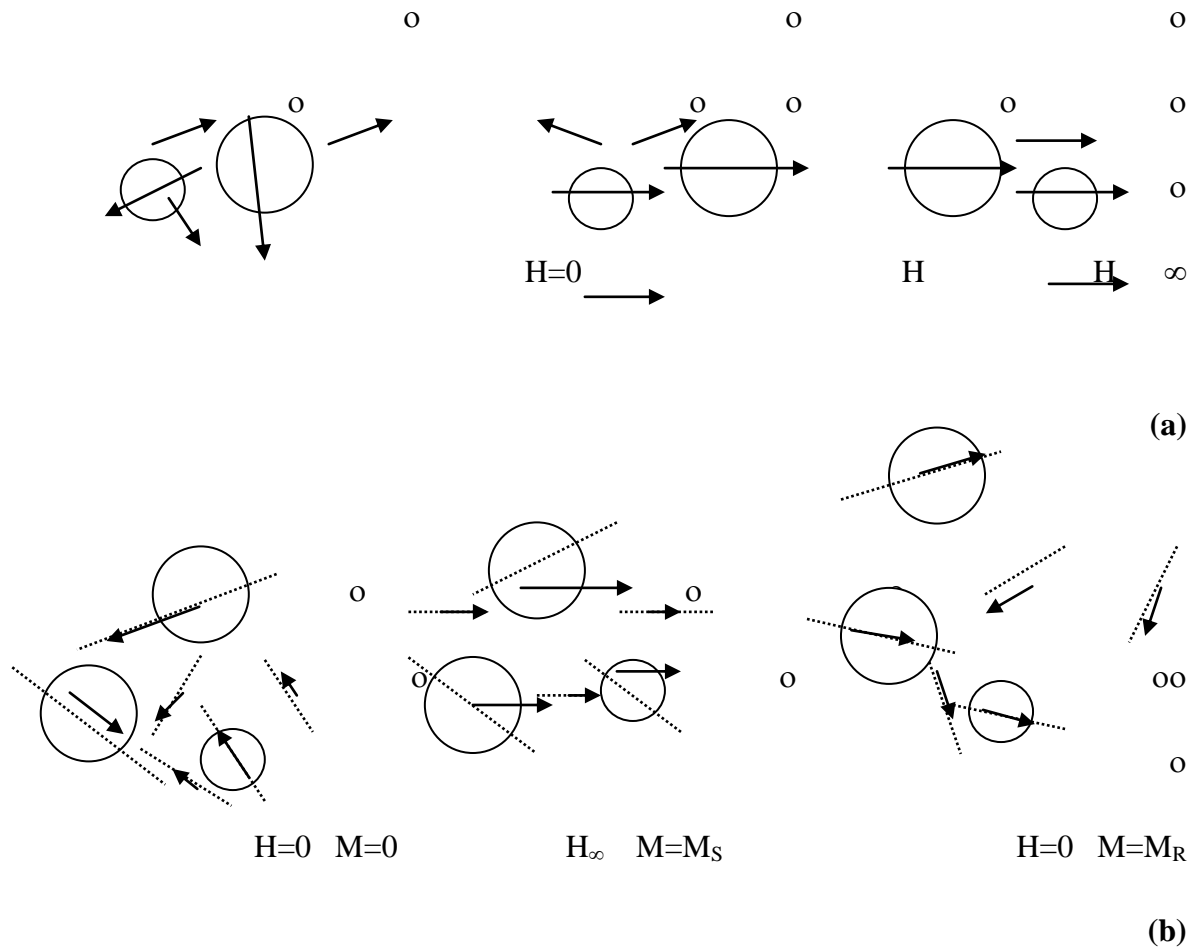
S'il n'y a pas superparamagnétisme, l'ensemble des moments n'est plus en équilibre thermodynamique avec le champ magnétique appliqué. Schématiquement, le comportement d'un tel ensemble est indiqué sur la fig.I.6 :

✚ Etat 1 ( $H = 0$ ) : l'aimantation est nulle.

✚ Etat 2 : ( $H$ ) tous les moments sont orientés dans la même direction, il y a saturation.

✚ Etat 3 : après coupure du champ saturant, seuls les petits grains ont, du fait de l'agitation thermique, des moments qui vont se redistribuer au hasard sur leur direction de facile aimantation. En effet, pour retourner les moments magnétiques sur cette direction, il faut fournir une énergie qui va dépendre de l'énergie d'anisotropie magnétique  $E_a$ , qui est proportionnelle au volume  $V$  du grain :

-KTCV : les petits grains ne participeront pas à l'aimantation rémanente,  $M_r$  sera due à la fraction des gros grains pour lesquels  $KTE_a$ , les moments de gros grains resteront bloqués sur la direction de facile aimantation mais le sens du champ magnétique précédemment appliqué.



**Fig. I.6 :** Mécanisme de l'aimantation dans un ensemble des grains ferromagnétiques  
 (a) grains superparamagnétiques  
 (b) grains nonsuperparamagnétiques (...représente la direction de facile aimantation)

# **Chapitre II : Les multiferroïques**

# Chapitre deuxième : Les multiferroïques

## II-Introduction :

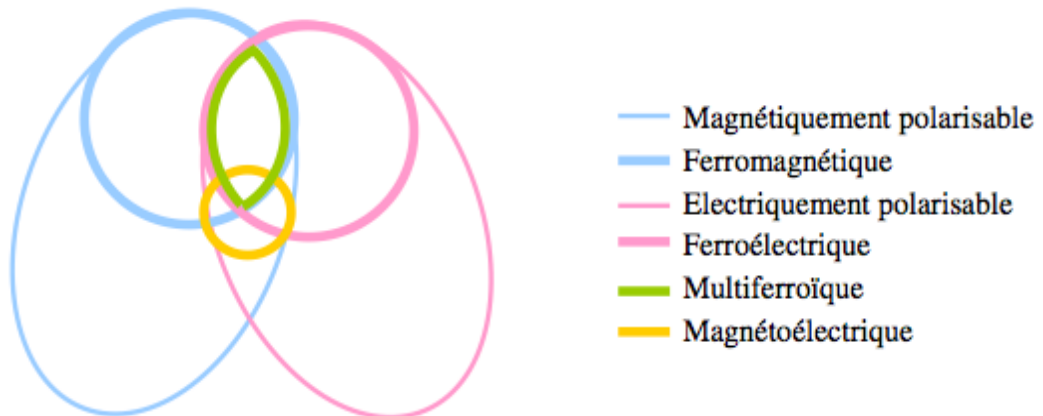
Les matériaux multiferroïques se définissent par la coexistence de plusieurs propriétés ferroïques (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité,...)Le magnétisme et la ferroélectricité sont deux propriétés de la matière à l'origine d'applications technologiques importantes. La caractéristique des matériaux ferroélectriques est la présence d'une polarisation électrique rémanente qu'il est possible de renverser par application d'un champ électrique .D'autres 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 [2]

Ferroélectricité sont désignés sous le nom de ferroélectriques les matériaux non linéaires, dans lesquels existe une polarisation spontanée résultant de l'alignement des moments dipolaires même en l'absence de champ électrique extérieur[3].Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétique sont la particularité de présenter une aimantation rémanente: sous excitation magnétique extérieure nulle, l'aimantation totale d'un échantillon est non nulle. Ceci leur donne des propriétés importantes trouvant des applications dans de nombreux secteurs d'activité industrielle.

## II-1-Les matériaux multiferroïques :

Les matériaux multiferroïques ont pour particularité de présenter la coexistence de plusieurs ordres ferroïques . On peut envisager leur application dans des nouveaux dispositifs de spintronique performants , notamment où le magnétisme peut modifier l'état électrique d'un matériau et réciproquement [4]. La définition du multiferroïsme des matériaux, des mécanismes mis en jeu ainsi que le contexte dans lequel se situe ce travail sont présentés dans ce chapitre. Après de nombreuses recherches sur le sujet durant les années1960, l'étude des matériaux multiferroïques et de leurs propriétés a été quelque peu abandonnée dans les années 1980[5].Pour des soucis de terminologie, nous parlerons de couplage magnétoélectrique pour parler de toute influence d'un champ magnétique (électrique) sur la polarisation (aimantation)d'un matériau, qu'il s'agisse d'un effet de type linéaire ou bien quadratique. La Fig.II.1 montre la correspondance entre les différents types de matériaux magnétiques et électriques. On peut voir sur cette figure la correspondance entre les matériaux

multiferroïques et ceux qui présentent un couplage magnétoélectrique.



**Fig. II-1 : Correspondance entre les différents types de matériaux Magnétiques et électriques[6]**

## **II-2-Applications des multiferroïques :**

En 1973, Wood et Austin ont proposé une série d'applications pour les matériaux multiferroïques, comme par exemple, des dispositifs électro-optiques contrôlables par un champ magnétique, des mémoires magnétoélectriques ou des dispositifs à résonance ferromagnétique contrôlables par un champ électrique. Nous parlerons plus particulièrement dans la suite d'applications pour l'électronique de spin telles que des jonctions à quatre états ou bien des jonctions de résistance contrôlables électriquement pour des applications de type mémoires.

### **a) Jonctions à quatre états :**

Dans le cas des multiferroïques qui sont ferroélectrique et ferromagnétique, on peut imaginer des applications dans le domaine de la spintronique. Par exemple, en utilisant les deux ordres ferroïques pour stocker de l'information, un dispositif à quatre états peut être obtenu au lieu des deux états actuellement utilisés. Gajek et al ont en effet montré qu'il est possible d'utiliser le ferroélectrique et ferromagnétique  $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{MnO}_3$  comme barrière tunnel afin d'obtenir quatre états de résistance de la jonction, deux sont dû à un effet de filtrage de spin par la barrière et deux autres à l'orientation de la polarisation électrique dans la barrière.

## **b) Stockage et manipulation par deux ordres différents**

Aujourd'hui, l'écriture dans les mémoires magnétiques (MRAM pour Magnetic Random Access Memory) se fait par l'application d'un courant, ce qui induit un champ magnétique local permettant de modifier l'aimantation du matériau. Cette méthode qui n'est pas locale et empêche donc la miniaturisation des éléments, induit également une dissipation de chaleur et donc une perte d'énergie. Différentes voies sont étudiées pour palier ces problèmes comme le renversement par injection de courant polarisé qui permettrait le renversement de l'aimantation avec un courant beaucoup plus faible. Une autre voie que nous allons explorer dans ce travail repose sur l'utilisation de matériaux multiferroïques. Les matériaux multiferroïques seraient en effet très intéressants pour ce type d'application, puisqu'ils permettraient de renverser une aimantation par application d'un champ électrique, c'est-à-dire de manière locale et sans dissipation de chaleur. D'autre part, dans les mémoires ferroélectriques Fe RAM (Ferroelectric Random Access Memory), dans lesquelles l'information est stockée par l'état de la polarisation électrique, la lecture du bit se fait par la mesure d'un cycle de polarisation. Cette mesure, est donc destructive et il faut réécrire le bit après l'avoir mesuré. Là encore, les matériaux multiferroïques permettraient d'éviter ces problèmes, par la lecture non-destructive de l'aimantation qui est couplée à la polarisation électrique. Dans les composés ferroélectriques et ferromagnétiques présentant un fort couplage magnétoélectrique, il est possible de modifier le paramètre d'ordre magnétique par l'action d'un champ électrique et, idéalement, de renverser son aimantation. Or, comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques sont très rares. Un moyen d'exploiter les matériaux magnéto-électriques ferroélectriques et antiferromagnétiques (ou ferromagnétiques faibles), plus nombreux, passe par l'utilisation du couplage d'échange [7]

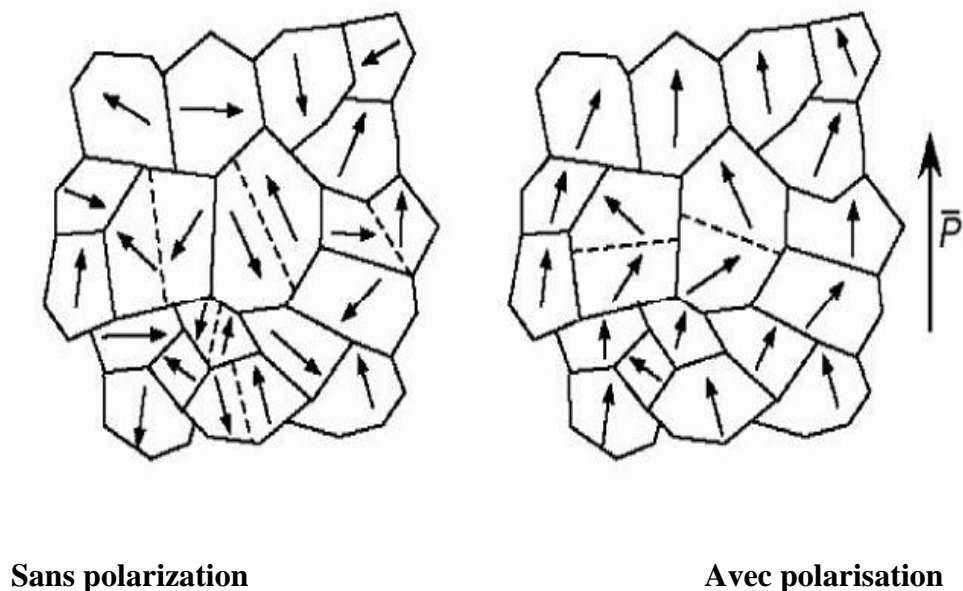
### **II-3-La ferroélectricité :**

En 314 avant JC, le philosophe grec Théophraste remarqua l'apparition de charges à la surface de la tourmaline lorsque celle-ci était chauffée [8]

#### **II-3-1-Définition de la ferroélectricité :**

Les cristaux ferroélectriques forment un sous groupe des cristaux pyroélectriques dont leur axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans un réseau cristallin sous l'influence d'agents extérieurs autres que la température: champ électrique, contrainte. Le terme ferroélectricité, fut employé pour la première fois par Muller en 1935 qui a fait

l'analogie entre le comportement hystérésis de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques . Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée domaine ferroélectrique, présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée paroi ou mur de domaines. Suivant la structure cristallographique du matériau, les domaines formés peuvent être 180°, 90°, 71° et 109°. Les domaines à 180° basculent domaines à 71°, 109°et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Fig.II-2).



**Fig II-2: Représentation en 2D des domaines ferroélectriques[9]**

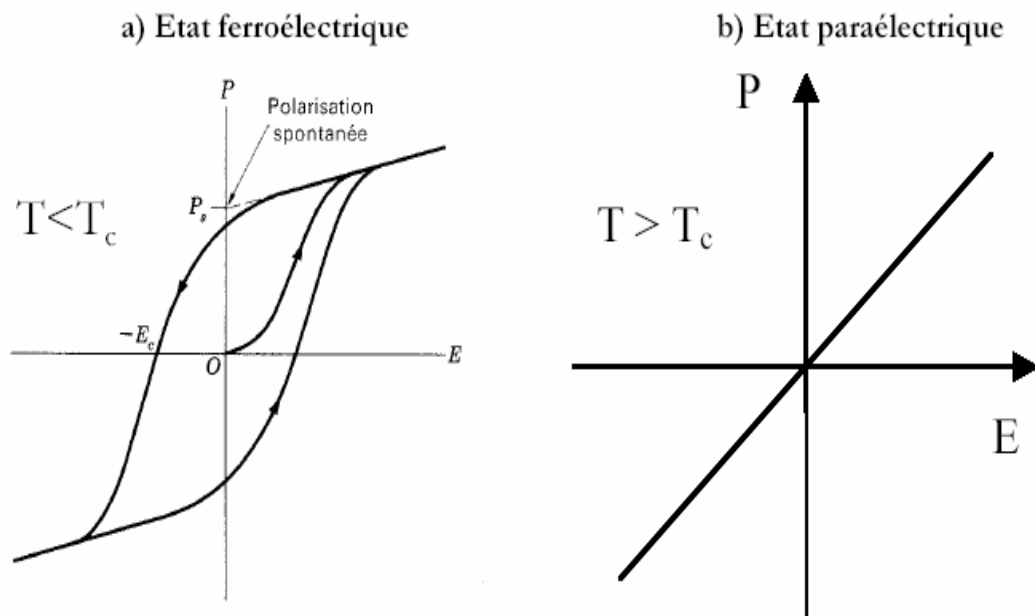
### **II-3-2-Propriétés des ferroélectriques :**

L'existence d'un moment dipolaire permanent implique, en particulier, que le matériau est non centr o symétrique, condition nécessaire mais non suffisante pour engendrer des propriétés ferroélectriques. Des considérations de la symétrie cristalline permettent de prédire que sur les 32 classes de symétrie, 20 d'entre elles comportent un ou plusieurs axes polaires. Parmi ces 20 classes, dites piézo électriques seules 10 possèdent un seul axe polaire.

Lorsque les cristaux correspondants sont soumis à une variation de température, il apparaît des charges de signes opposés sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire, c'est le phénomène pyroélectrique . Si le sens de la polarisation peut être inversé par application d'un champ électrique, le cristal est alors ferroélectrique [10].

### II-3-3-Phénomène de la ferroélectricité :

Le phénomène "ferroélectricité" (par analogie avec "ferromagnétisme") a été observée pour la première fois dans le sel de ROCHELLE en 1920 par les frères Curie. Un matériau ferroélectrique, possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau dans l'état ferroélectrique est polarisé, le centre de gravité des charges négatives ne coïncide plus avec le centre des charges positives, ce qui donne naissance à une polarisation spontanée du matériau. La courbe de polarisation du matériau présente un cycle d'hystérésis (Fig.II-3). Au dessus d'une certaine température la ferroélectricité disparaît et le matériau se trouve dans l'état paraélectrique caractérisé par une évolution linéaire de la polarisation.



**Fig.II-3 : courbe de polarisation d'un matériau diélectrique (2):  
a) dans l'état ferroélectrique b) dans l'état para électrique [11].**



### II-3-4-Aspects cristallographiques de la ferroélectricité :

Pour rendre compte des propriétés macroscopiques des cristaux, ceux-ci peuvent être classés, en supprimant les translations fractionnaires, en 32 groupes de symétrie ponctuels. La Fig. II-4 représente la classification des ferroélectriques parmi les 32 groupes ponctuels. Dans cette classification, 11 groupes ponctuels possèdent un centre de symétrie et sont par conséquent non polaires. En effet, lors de l'application d'une contrainte sur le cristal, le déplacement induit est distribué symétriquement autour du centre de symétrie, si bien qu'il en résulte une compensation totale des déplacements relatifs des différents ions. L'application d'un champ électrique sur ce type de matériau induit une déformation qui demeure inchangée si on inverse le sens de ce champ électrique. Cet effet est appelé l'électrostriction et concerne tous les matériaux qu'ils soient cristallins ou amorphes. Parmi les 21 groupes ponctuels ne possédant pas de centre de symétrie, 20 sont piézoélectriques, c'est à dire qu'il est possible d'induire une polarisation au sein de ces matériaux sous l'effet d'une contrainte, et inversement. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe privilégié. Cette polarisation spontanée est généralement dépendante de la température et ces matériaux sont appelés matériaux pyroélectriques . Enfin, parmi les matériaux pyroélectriques , un sous-groupe possède la particularité de présenter une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique. Ce sont les matériaux ferroélectriques.

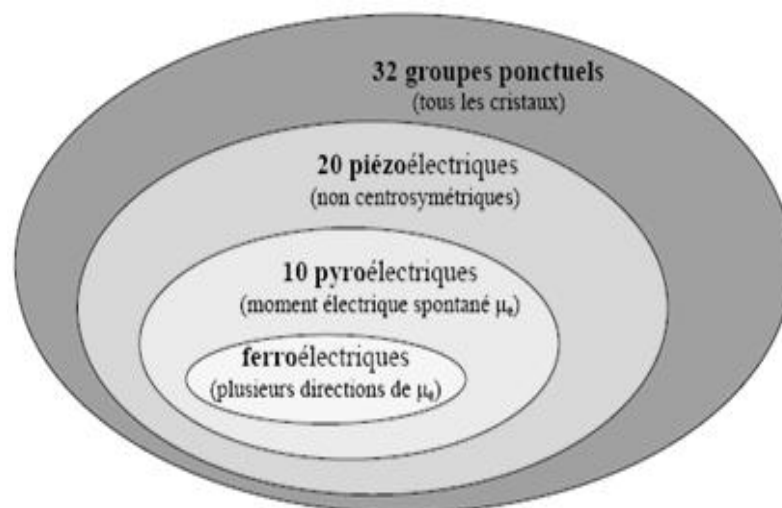


Fig.II-4 : Les matériaux ferroélectriques parmi les matériaux cristallins [12]

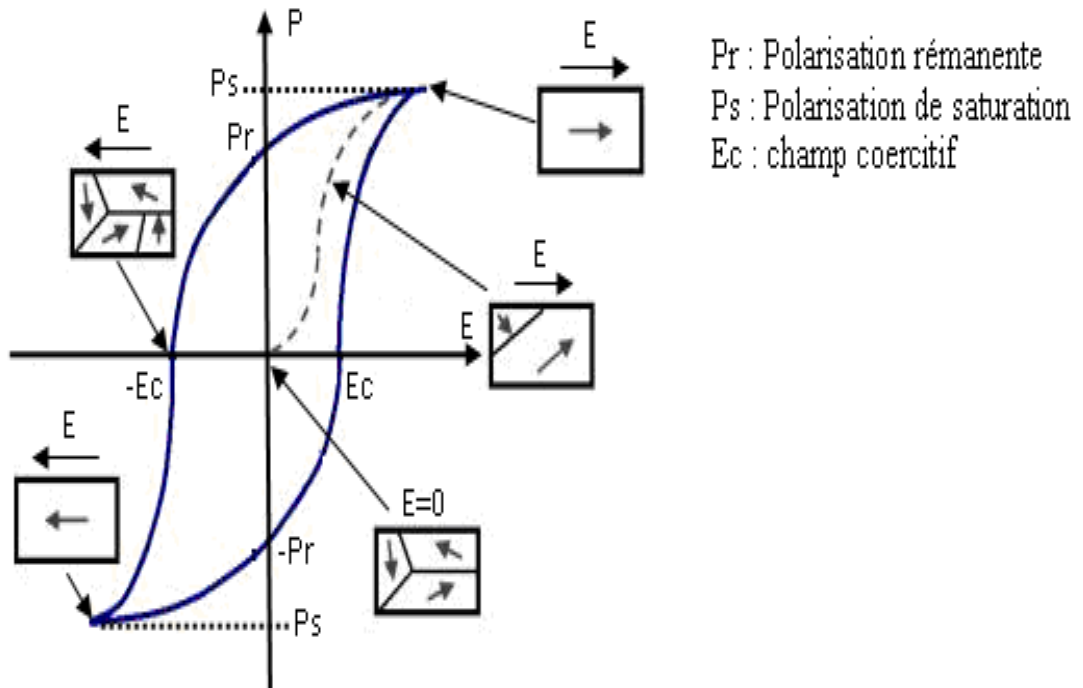
### **II-3-5- Ferroélectricité et transitions de phases :**

La ferroélectricité n'existe que dans un domaine restreint de température. Elle disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température. La borne inférieure de ce domaine est de 0 K, la borne supérieure appelée température de transition ou température de Curie  $T_c$  est celle pour la quelle se produit une transition de phase cristallographique qui fait passer du composé d'une classe polaire à une symétrie de classe non polaire appelée état paraélectrique. Ce changement de symétrie ( $T > T_c$  (état paraélectrique)  $\rightarrow T < T_c$  (état ferroélectrique)) s'accompagne d'une réduction de la symétrie du cristal (perte du centre de symétrie). En règle générale, ces transitions se font vers des phases cristallines possédant de moins en moins d'éléments de symétrie. Pour les températures supérieures à  $T_c$ , le comportement est voisin de celui d'un diélectrique linéaire. Le terme de diélectrique paraélectrique s'applique donc à un diélectrique dont on sait qu'à température plus basse il présentera les caractères de la ferroélectricité. On dit de ce diélectrique qu'il est dans la phase cristalline proto type du ferroélectrique, c'est-à-dire dans la phase qui donnera naissance à la phase ferroélectrique de plus basse symétrie à basse température. Lorsque la température tend vers  $T_c$ , outre la structure cristalline, les grandeurs physiques de nature diélectrique (permittivité, polarisation,...) ou élastique (module d'élasticité, déformation spontanée,...) vont présenter un comportement anormal. Leur détermination en fonction de la température pour raper mettre de mieux caractériser la transition ferroélectrique–paraélectrique (transition *FE-PE*) [12]

### **II-3-6- Le cycle d'hystérésis ferroélectrique :**

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est schématisé sur la (Fig.II-5) Ce cycle représente la variation de la polarisation  $P$  en fonction du champ  $E$ . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation ( $P_s$ ). La polarisation  $P_s$  définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe  $OP$ , est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente ( $P_r$ ). La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $E$ , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ correctif  $E_c$ . Comme précédemment, une augmentation du champ dans le

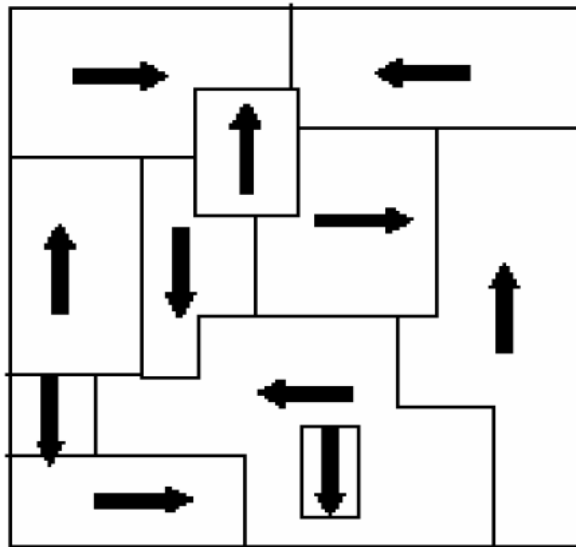
sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines, et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ E une fois de plus [15]



**Fig.II-5 : Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique.**

### **II-3-7-Domains ferroélectriques :**

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées "domains" séparées par des parois (voir Fig.II-6). Dans chaque domaine le vecteur de la polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs des polarisations des différents domaines. Polarisation a une orientation bien définie différente de celle du domaine voisin.



**Fig.II-6: Domaines dans un matériau ferroélectrique [8]**

## **II-4-Ferromagnétiques :**

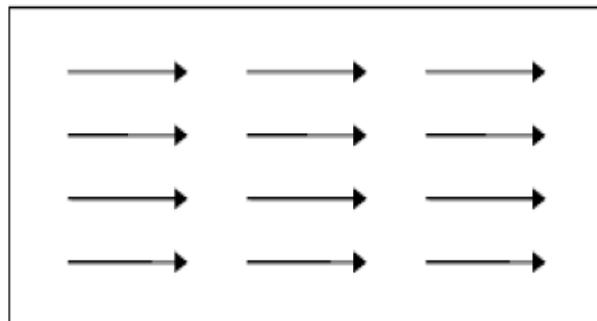
### **II-4-1-Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques :**

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques ont la particularité de présenter une aimantation rémanente: sous excitation magnétique extérieure nulle, l'aimantation totale d'un échantillon est non nulle [13-14]. Ceci leur donne des propriétés importantes trouvant des applications dans de nombreux secteurs d'activité industrielle. On citera en particulier quatre domaines d'application : la protection radar, le stockage des informations , la gestion de l'énergie et le matériel de télécommunications. L'utilisation des matériaux ferri et ferromagnétiques au sein des composites permet d'améliorer les propriétés d'absorption des revêtements de protection contre la détection radar mais aussi de limiter l'encombrement de tels systèmes. La connaissance des mécanismes de retournement de l'aimantation dans les particules magnétiques permet également d'augmenter les capacités de stockage des supports d'enregistrement et les vitesses de lecture et d'écriture des données. Enfin, l'optimisation de la forme ou de la composition de pièces magnétiques rend possible la miniaturisation des téléphones mobiles, augmente l'efficacité des radars ainsi que le rendement des transformateurs. Mais, au delà de l'amélioration des performances, l'enjeu de

la modélisation des matériaux magnétiques réside dans la réduction des coûts de développement des nouveaux appareils. L'importance économique de ces matériaux est illustrée par le chiffre d'affaire annuel de l'ensemble des industries de ce secteur d'activité : de l'ordre de 60 milliards de dollars. Ce chiffre donne une idée de l'importance souvent ignorée des matériaux Ferro et ferrimagnétiques et du besoin qu'éprouvent les industriels de comprendre et prévoir leur comportement.

#### **II-4-2-Matériaux ferromagnétiques :**

Le ferromagnétisme est le type de magnétisme résultant de l'alignement des moments magnétiques permanents, ces moments étant orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle (d'échange) appelée "couplage ferromagnétique" (Fig.II7). Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une aimantation spontanée importante indispensable dans les applications en génie électrique. Ils ont aussi une température de Curie  $T_c$ , au dessus de la quelle ils deviennent paramagnétiques, leur susceptibilité suivant alors la loi de Curie-Weiss.



**Fig.II-7 : Représentation schématique de l'alignement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique.**

La perméabilité des matériaux ferromagnétiques varie de façon importante avec l'induction et dépend du passé magnétique de l'échantillon étudié, avec des valeurs différentes selon que le champ est obtenu par valeurs croissantes ou décroissantes "phénomène d'hystérésis". En particulier une substance ferromagnétique vierge soumise à l'influence d'un champ magnétique conserve une aimantation plus ou moins importante après

disparition du champ extérieur “phénomène de rémanence” et un champ inverse et nécessaire pour la faire disparaître “phénomène de coercivité”[15]

### II-4-3-Courbe de première aimantation

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur à ce matériau , les domaines magnétiques dont l'orientation est voisine de celle de  $H$  croissent aux dépens de ceux dont l'orientation est opposée à celle de  $H$ . Les parois de Bloch se déplacent donc dans le matériau. A la limite, lorsque le champ magnétique extérieur atteint une valeur critique, le monocristallin est plus constitué que d'un seul domaine ferromagnétique, dont l'orientation est la même que celle de  $H$ ; l'induction atteint alors une valeur maximale,  $B_s$ , appelée induction à saturation .Ce phénomène est représenté par la courbe OA de la Fig.II-8, courbe appelée courbe de première aimantation ou courbe de magnétisation.

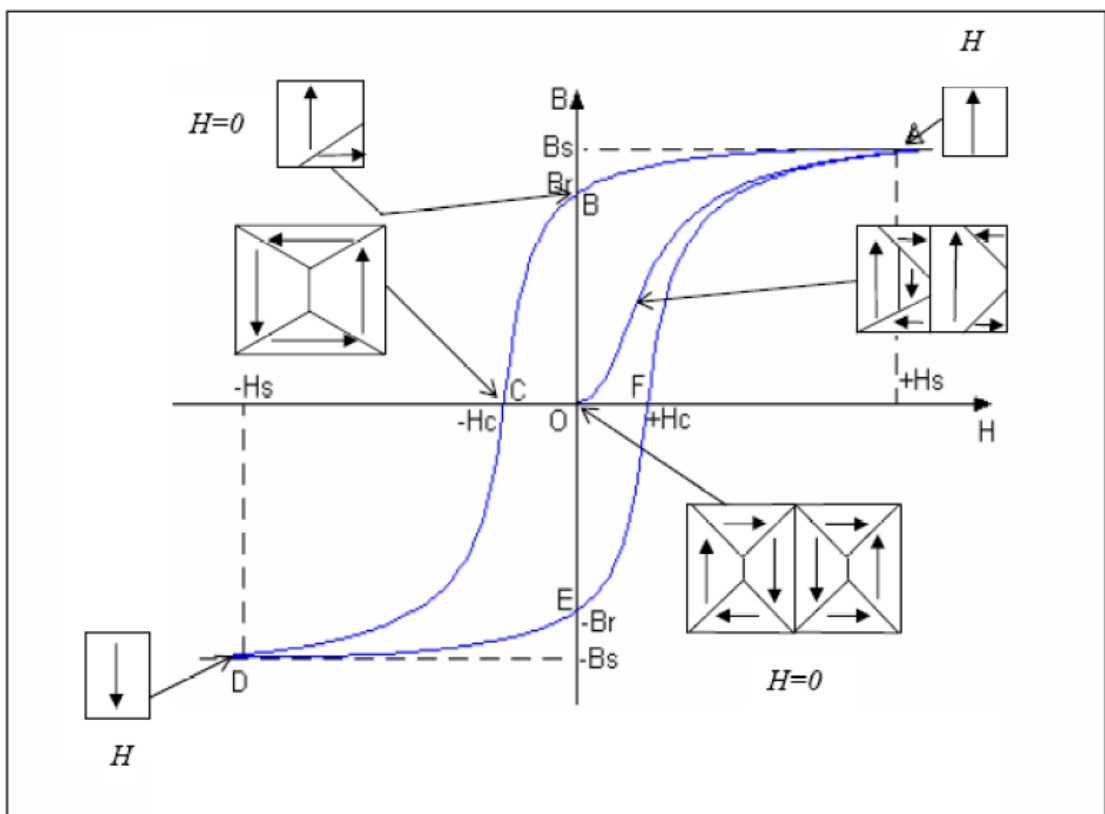


Fig.II-8 : Courbe de première aimantation (OA) d'un matériau ferromagnétique, et cycle d'hystérésis (ABCDEFA) de ce matériau [16]

#### II-4-4-Cycle d'hystérésis

Lorsque l'intensité du champ  $H$  diminue pour atteindre une valeur nulle, les domaines magnétiques ont tendance à réapparaître (courbe AB, Fig. II-8); toutefois, puisque le déplacement des parois de Bloch n'est pas instantané à cause de l'anisotropie magnétique, une induction non nulle  $B_r$ , se manifeste dans le matériau (point B, Fig. II-8). Cette valeur  $B_r$  est appelée induction rémanente. Il faut en fait appliquer un champ magnétique de sens opposé à celui du champ de première aimantation pour que l'induction soit nulle (courbe BC, Fig. II-8). La valeur  $H_c$  du champ qui engendre cette induction nulle correspond au champ coercitif (point C, Fig. II-8). Lorsque l'intensité du champ  $H$  croît, l'induction atteint de nouveau la valeur maximale  $B_s$  (courbe CD, Fig. II-8). Enfin lorsqu'on change le sens du champ et qu'on fait varier son intensité; on obtient la courbe DEFA (Fig. II-8). La courbe d'aimantation ainsi obtenue est une boucle d'hystérésis ou cycle d'hystérésis (ABCDEF A)[16]

#### II-4-5-Matériaux durs et matériaux doux :

##### ❖ Matériaux doux :

- ✓ Cycle d'hystérésis étroit.
- ✓ Champ rémanent  $B_r$  et excitation coercitive  $H_c$  faibles.
- ✓ Pertes par hystérésis faibles.
- ✓ Ils s'aimantent et se désaimantent très facilement.

On les utilise pour réaliser des circuits magnétiques de machines (moteurs, génératrices, transformateurs, ...).

##### ❖ Matériaux durs :

- ✓ Cycle d'hystérésis large.
- ✓ Champ rémanent  $B_r$  et excitation coercitive  $H_c$  importants.
- ✓ Pertes par hystérésis importantes.
- ✓ Ils s'aimantent et se désaimantent très difficilement.

On les utilise pour réaliser des aimants permanents [11]

**Chapitre III :**  
**Caractérisation magnétique**  
**de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$  et**  
 **$\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$**



# Chapitre troisième :Caractérisation magnétique de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Dans le composé  $\text{BiFeO}_3$ , l'effet magnétoélectrique observé est de second ordre à cause des contraintes de symétrie liée à la structure cycloïdale. Nous substituons le bismuth par le strontium, des mesures magnétiques sont alors nécessaires, pour trancher quant à la structure magnétique du composé, ainsi que pour les composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , pour  $x = 0.1$  et  $0.20$ . A notre connaissance, aucune étude n'a été menée concernant nos composés. Une bonne compréhension de ces matériaux, repose sur la qualité des échantillons synthétisés, c'est ici le rôle de la chimie du solide : tout d'abord, synthétiser les composés purs et substitués sous forme de poudre, pour étudier certaines de leurs propriétés physiques. Nous nous sommes intéressée à la préparation et à la caractérisation de la phase de nouveau matériau  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1$  et  $0.20$ . L'étude est menée par l'utilisation des moyens de mesure, comme la diffraction de rayons X (DRX), des mesures magnétiques, en utilisant le magnétomètre à détecteur SQUID.

## III- Synthèse et caractérisation structurale 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  $0.20$ .

La caractérisation structurale fait l'objet du mémoire de Melle BAAZIZ Chahrazed

### III-1- Réaction 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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-2-Protocole expérimental

L'échantillon a été synthétisés sous air à partir d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (> 99.8%, Coger),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.998%, Alfa) et  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  (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-3-Principe du magnétomètre SQUID

Dans un magnétomètre à SQUID (ou interféromètre quantique supraconducteur), le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice et peut varier de quelques Gauss à 5,5 T. Les mesures sont effectuées par arrachement : l'échantillon, fixé au bout d'une canne mobile, est soumis à un déplacement vertical à travers les bobines de détection, qui produit une variation de flux magnétique dans ces bobines. Si  $\mu$  est le moment magnétique à mesurer, on peut montrer que le flux  $F(z) = G(z) \cdot \mu$ , où  $G(z)$  est une fonction dépendant de la géométrie des bobines. La variation de flux est mesurée par le SQUID qui la convertit en variation de tension. La sensibilité du magnétomètre est très élevée et permet de mesurer des aimantations aussi faibles que  $10^{-9} \text{ A.m}^2$  ; la gamme de températures de mesure s'étend de 2,5 à 300K.

#### III-3-1-Courbe d'aimantation de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (x=0.10 et 0.20)

Le composé  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  est une solution solide des systèmes  $\text{BiFeO}_3$ , qui présente une structure antiferromagnétique avec une composante cycloïdale. Il y a peu de références sur les propriétés magnétiques de  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$

Les courbes d'aimantation  $M(H)$ , et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ainsi que, son inverse de la poudre de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1$  et  $0.20$  à 2K et 300K sont présentées sur les Figs.III.1-2. A ces deux températures, nous observons la forte contribution attendue à basse température des ions  $\text{Sr}^{3+}$  se superposant à l'aimantation des ions  $\text{Fe}^{3+}$

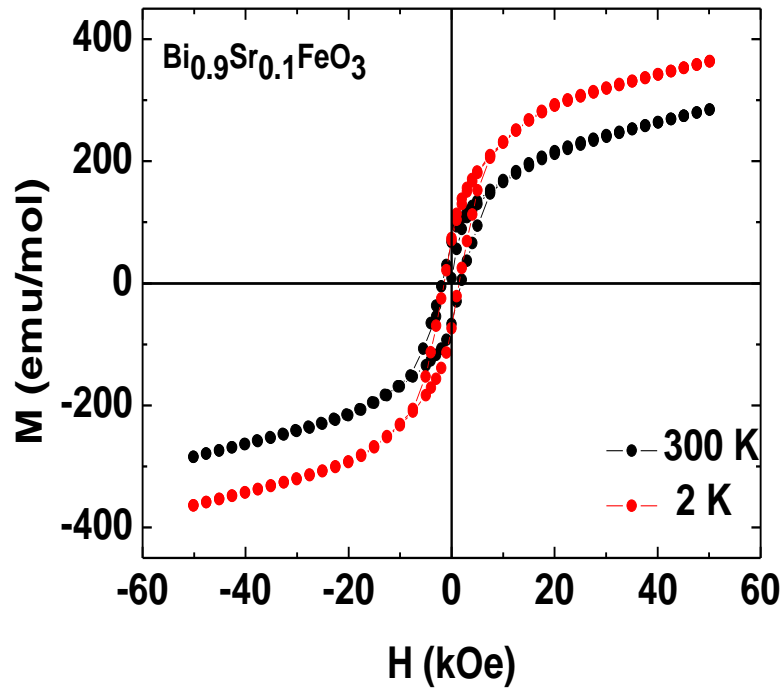


Fig. III.1 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$  pour deux températures

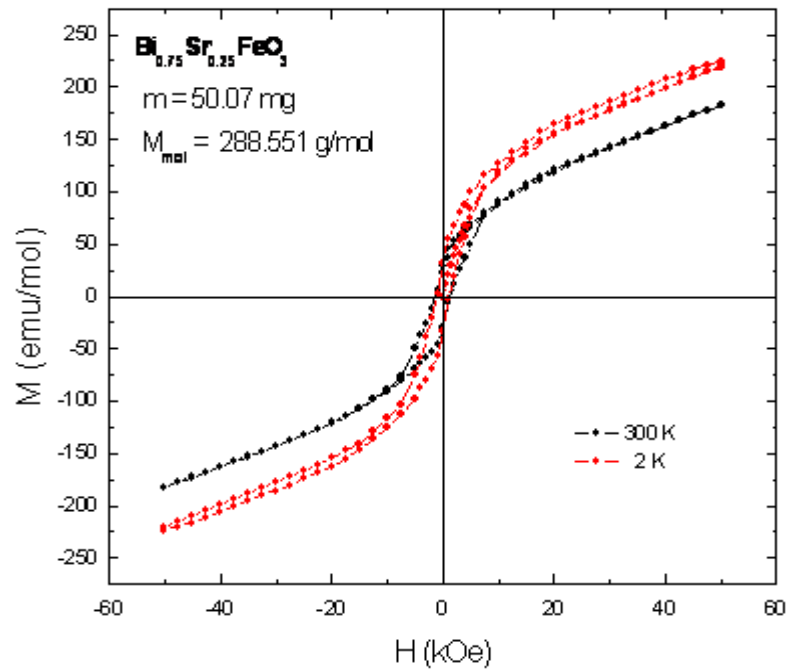
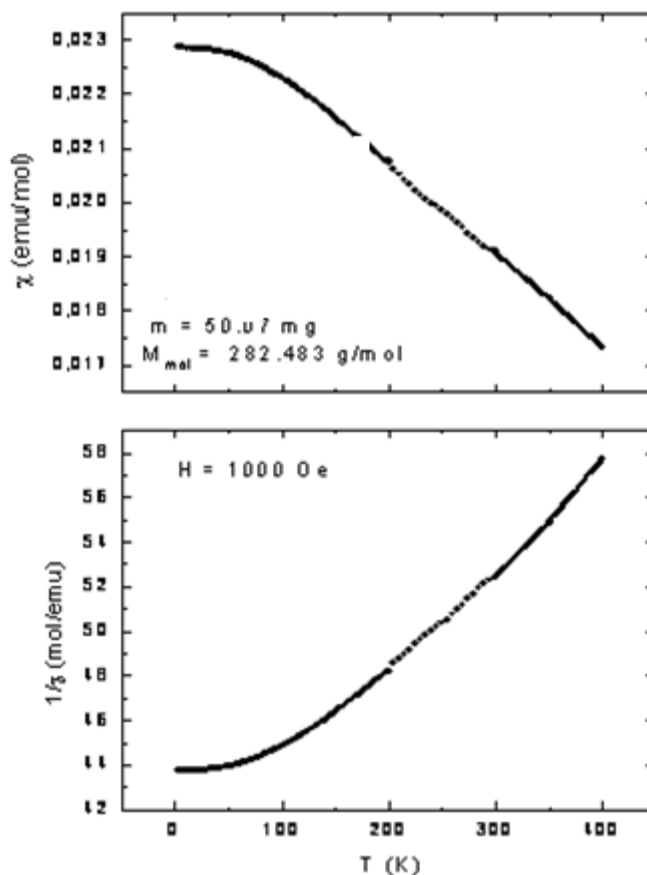


Fig.III-2 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  pour deux températures



**Fig.III-3 : Courbes de susceptibilité et de son inverse en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$**

Sur la courbe d'aimantation  $M=f(T)$  sous un champ magnétique appliqué de  $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ , on observe que l'aimantation est constante à haute température, caractéristique d'un composé antiferromagnétique. On observe que la courbe d'aimantation sont non linéaire à 2K, peuvent être interpréter respectivement par la loi de Curie due à la présence d'ions paramagnétiques,  $\text{Fe}^{3+}$  en quantités (voir Fig.III-3).

Les mesures magnétiques nous indiquent que la température de transition magnétique et le champ coercitif de la ferrite mais aussi l'aimantation de la céramique évoluent en fonction de la substitution du Sr, dans la matrice  $\text{BiFeO}_3$ : il existe donc une corrélation de nature chimique entre la formulation du bismuth et celle de la ferrite mais aussi sa quantité.

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

Les matériaux qui présentent simultanément un ordre ferroélectrique et ferro- ou antiferromagnétique font partie des systèmes dits multiferroïques magnétoélectriques. Dans ces composés les propriétés diélectriques peuvent être contrôlées par un champ magnétique et les propriétés magnétiques peuvent être contrôlées par un champ électrique. La formation de l'ordre ferroélectrique vient de l'apparition d'une polarisation électrique spontanée dans le matériau, qui n'est possible que lorsque nous avons un changement de la position des atomes du composé. Cette modification structurale permet une redistribution des charges dans le composé et, dans certaines conditions, l'apparition d'un moment dipolaire spontanée.

Nous avons réussi à obtenir par la méthode de préparation la réaction à l'état solide le composé  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1$  et  $0.2$ , qu'après plusieurs essais de synthèse en faisant varier la température, l'atmosphère et la nature du creuset. Ce composé est à notre connaissance est tout à fait originale, jusqu'à ce jour aucune étude systématique n'a été menée au sein de ce composé. Des mesures magnétiques ont été réalisées en utilisant le magnétomètre à détecteur SQUID, ces mesures montrent qu'à des températures basses, le composé est antiferromagnétique avec l'apparition d'un moment ferromagnétique faible.

De nombreuses expériences restent encore à entreprendre pour parfaire notre connaissance sur le système  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1$  et  $0.2$ , dans un premier temps, il serait satisfaisant d'observer de manière directe les structures magnétiques de ces composés par diffraction de neutrons. D'effectuer des mesures électriques et a fortiori des mesures magnétoélectriques en raison de mettre en évidence la ferroélectricité à température ambiante, d'approfondir l'étude des propriétés magnétiques de  $\text{BiFeO}_3$  par spectroscopie Mössbauer. pour accroître les chances d'observer un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique.

# Références bibliographiques

[1

] retgaM ed eseht

- [1] K. Blakroum, these de Magister en physique, Université Mentouri-Constantine (2004)
- [2] M Zater, Magister en chimie, Université Mentouri-Constantine (2007)
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, Structural Analysis From Powder Diffraction Data The Rietveld Method Ecole Thématique : Cristallographie et Neutrons (1997).
- [4] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –Materials Science and Technology – Vol 2A Ed. VCH (1994).
- [5] K. Sahraoui mémoire de Magister en Physique, Université 2008.
- [6] K. belakoum. , thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine 2009
- [7] I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekperov, F.M. Salaev, Physica Status Solidii a, 57, 99 (1980)
- [8] C. Tabares-Munoz, J-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, H. Schmid, Japanese Journal of Applied Physics, 24, Supplément 24-2, 1051 (1985)
- [9] Yu. F. Popov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev et al., JETP Letters, 57, 69 (1993)
- [10] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, Ferroelectrics, 162, 135 (1994)
- [11] 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)
- [12] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, JETP Letters, 79 N°11, 571 (2004)
- [13] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin et al., Magnetoelectric Phenomena in Crystals, Ed. By Manfred Fiebig, Kluwer Academic, Boston (2004)
- [14] K. belakroum, Habilitation Universitaire, Université Kasdi Merbah-Ouargla (2014)
- [15] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, Journal of Physics C: Solid State Physics 15, 4835 (1982)
- [16] R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, Journal of The Physical Society of Japan, 75, N°8, 084718-1 (2006)
- [17] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V Balatsky, Physical Review Letters, 95, 057205 (2005)

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

**RESUME :** Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation de composition originale de structure

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  pour  $x = 0.1-0.2$ . Cette structure a été déterminée par, la méthode de Rietveld à partir, des données de la diffraction des RX par la poudre, et en se basant sur le modèle structurale pour  $x=0.1, 0.2$ . Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID.

## ABSTRACT :

This work was devoted to the elaboration and characterization of original structure composition

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  for  $x = 0.1-0.2$ . This structure was determined by the Rietveld method from the X-ray powder diffraction data and based on the structural model for  $x = 0.1, 0.2$ . The magnetic measurements were carried out using the SQUID magnetometer.

## دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من اجل $x=0.1-0.2$

**ملخص :** خصص هذا العمل لتحضير التركيب الأصلي للمركب  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  من اجل  $x=0.1-0.2$  ثم تحديد البنية البلورية للمركب باستخدام طريقة ريد فيلد إنطلاقاً من

إنعراج

الأشعة  $x$  على المساحيق استناداً  $x=0.1-0.2$

أجريت القياسات المغناطيسية باستخدام المغناطيسية SQUID .