

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Rayonnement et Spectroscopie et Optoélectronique

Présenté par : **MEKKAOUI Yamina**

Thème

**INVESTIGATION DES PROPRIETE MULTIFERROIQUES
DE LA SUBSTITUTION DE Sr DANS LA MATRICE
BiFeO3 POUR x=0.5**

Soutenu publiquement

Le : 11/06/2014

Devant le jury :

Mr. Rachid GHERIANI

MCA

Président UKM Ouargla

Mr. Omar BENTOUILA

MAA

Examineur UKM Ouargla

Mme. Karima BELAKROUM

MCA

Encadreur/rapporteur UKM Ouargla

Année Universitaire: 2013 /2014

Remerciement

Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers mon encadreur Madame Karima BELAKROUM pour ses précieux conseils, ses encouragements, et de m'avoir donné la chance de profiter de sa remarquable compétence, de sa rigueur scientifique et sa grande expérience, qui resteront un modèle.

Je suis très reconnaissante, à l'honneur, que me fait Messieurs Rachid GHERJANI et Omar BENTOUILJA en acceptant de participer à ce jury.

Nos sincères remerciements vont également à nos amies les étudiantes de la promotion de physique de rayonnement de l'année 2013-2014, chacun avec son nom.

MEKKAOUI YAMINA

Table des matieres

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur la diffraction des RX	
I Introduction	03
I.1 Théorie de la diffraction des RX	03
I.2 Diffraction des RX par les cristaux	03
I.2.1 Principe	03
I.2.2 Information fournie par la diffraction X	04
I.3 La méthode de Bragg	06
I.4 La méthode de Laue	07
I.5 La diffraction sur poudre	09
I.5.1 La statistique de comptage	09
I.5.2 La taille des grains	09
I.5.3 L'orientation des grains	09
I.6 Digramme de diffraction des poudres cristallines	09
I.7 Méthode de Rietveld	10
I.7.1 Limitation de la méthode	10
Chapitre II : Les matériaux multiferroïques	
II Introduction	11
II.1 Définition des ordres ferroïques	11
II.1.1 Ferromagnétisme et antiferromagnétisme	12
II.1.2 Ferroélectricité	13
II.1.3 Transitions ferroïques et non-ferroïques	14

II.1.4	Coexistence et couplage des propriétés ferroïques	15
II.2	Les Multiféroïques	16
II.2.1	Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques	16
II.2.2	Conception de nouveaux multiferroïques	17
II.2.2.1	Matériaux massifs	18
a-	Induire la ferroélectricité dans des matériaux ferromagnétique	18
b-	Induire le ferromagnétisme dans des matériaux ferroélectrique	18
II.2.2.2	Couches minces intrinsèques et extrinsèques	19
II.2.2.3	Composites multiferroïques	20
II.3	L'effet_ et magnétoélectrique	21
II.4	Applications des matériaux multiferroïques	22
Chapitre III : Propriétés structurales et magnétiques de $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$		
III	Introduction	24
III.1-	Caractérisation structurale	24
III.1.1-	Diffraction des rayons X	25
III.1.2-	Diffraction sur poudre	26
III.2-	Synthèse et caractérisation de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$	26
III.2.1-	Réaction en phase solide	26
III.2.2-	Protocole expérimental	27
III.2.3-	Caractérisation par diffraction des rayons X et structure cristalline ...	27
III.2.4-	Détermination et affinement de la structure	28
III.2.5-	Affinement de la structure	29
III.2.6-	Modèle structural proposé	30
III.3-	Propriétés magnétiques de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$	36
III.3.1-	Principe du magnétomètre SQUID	36
III.3.2-	Courbe d'aimantation de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x = 0.5$)	36
Conclusion générales		40
Références bibliographiques		41

Introduction générale

Au début des années 1990 . les matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique sont appelés « multiferroïques » pour rendre compte des propriétés « ferroïques » qu'ils présentent. Aujourd'hui, le terme s'est étendu à tous les matériaux contenant au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. La coexistence de ces propriétés, est rare au sein d'un même composé. C'est pourtant, le cas de certains oxydes de structure pérovskite contenant des ions magnétiques. Les oxydes pérovskites, sont connus pour les nombreuses propriétés physiques et chimiques qu'ils présentent, et nombre d'entre eux sont ferroélectriques, c'est pourquoi ils ont été et sont encore très étudiés dans le cadre de l'étude du couplage entre ordre magnétique et ordre électrique. Il existe également d'autres types de structure, et l'on dénombre près d'une soixantaine de matériaux multiferroïques. Plus rares encore, sont ceux qui possèdent cette double propriété à température ambiante. Le composé BiFeO_3 est un de ceux-là, de même que certains composés dérivés, dans lesquels le bismuth est substitué par une terre rare.

La première mise en évidence du couplage entre ordre magnétique et ordre ferroélectrique, a été mise en évidence sur des monocristaux de boracites en 1966. Depuis, il a été démontré sur plusieurs autres systèmes (BaMnF_4 , YMnO_3 , BiFeO_3 , TbMn_2O_5 ) que les deux paramètres d'ordre sont couplés et donc que l'application d'un champ électrique peut affecter l'état magnétique du système. Sur le plan fondamental, il est très intéressant de tenter de comprendre les interactions mises en jeu, et en particulier leur interférence . La richesse de ces matériaux fait qu'aujourd'hui de nombreuses études sont menées afin d'étudier l'aspect fondamental de la coexistence de ces propriétés physiques , mais aussi en vue de leur application potentielle . En effet, la fonctionnalité de ces matériaux permet d'envisager des applications mêlant deux domaines importants jusqu'alors distincts :

- L'électronique de spin en plein essor dans le domaine de l'information (têtes de lecture) ;
- La technologie des ferrélectriques dont les utilisations sont multiples (transducteurs, capacitances, mémoires).

De ce point de vue, le composé BiFeO_3 et ses dérivés $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ sont des candidats de choix.

Nous avons choisi d'étudier la nouvelle phase $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ qui dérive de BiFeO_3 . 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 polycristalline pour étudier certaines de leurs propriétés structurales et physiques.

Ce mémoire est composé de trois chapitres dont le premier est un chapitre introductif, qui rappelle quelques notions utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit. Nous avons introduit les notions de base sur la cristallographie des poudres, sous son aspect expérimental et théorique que nous estimons utile à la suite du reste de ce mémoire.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les principales caractéristiques des propriétés de ferroélectricité, de magnétisme et de couplage magnétoélectriques, qui existent au sein des composés multiferroïques.

Le troisième chapitre, est consacré à la procédure mise en œuvre pour synthétiser le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, sous forme polycristalline et nous détaillons également, les méthodes de caractérisation structurale par diffraction des RX, et magnétiques par magnétométrie SQUID.

Chapitre I

Généralités sur la diffraction des RX

I- Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés[1]. La diffraction des rayons X sur monocristal est tridimensionnelle et a généralement pour objectif l'élucidation d'une structure cristalline, alors que la DRX sur poudres, qui elle est bidimensionnelle, est principalement utilisée pour l'identification de phase. La DRX sur poudres est une méthode non-destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons solides polycristallins[2]. La DRX la seule technologie capable de donner un résultat. [1].

I.1- Théorie de la diffraction des RX

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devient donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

I.2- Diffraction des RX par les cristaux

I.2.1- Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (Fig I.1) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques d selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

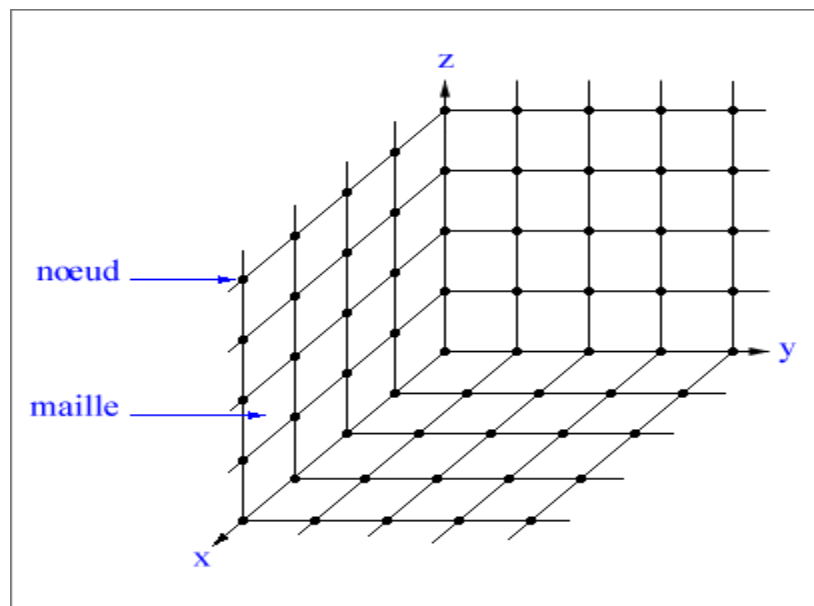


Fig I.1 : Organisation tri - périodique d'un cristal [1].

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées $[hkl]^*$ du réseau réciproque[1].

I.2.2- Information fournie par la diffraction X

Le principe de la diffraction X est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si ce rayonnement est de longueur d'onde inférieur ou égale aux distances inter atomiques de l'échantillon, alors les atomes réémettent une partie du faisceau incident dans des directions de l'espace qui sont caractéristiques de leur structure. Le domaine spectral correspondant à ces longueurs, de l'ordre de l'Angström, est le rayonnement X. L'information fournie par la diffraction X est quasi nulle pour les gaz (Fig I.2), limitée à la répartition des distances entre les objets diffractant pour les liquides et les amorphes (Fig I.3), par contre, pour les cristaux, on peut retrouver la position précise des atomes dans le cristal (Fig I.4) [3].

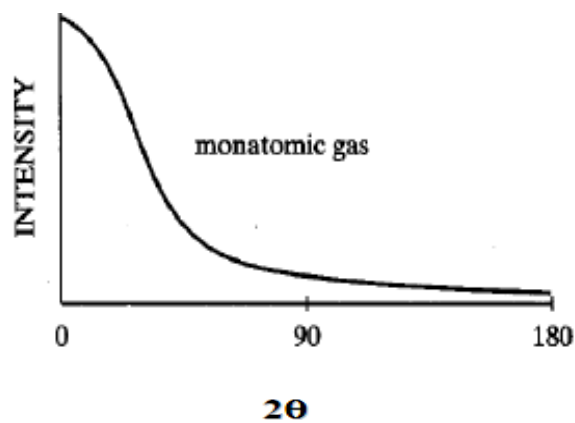


Fig. I.2 : Diagramme de diffusion X caractéristique d'un gaz monoatomique [3] .

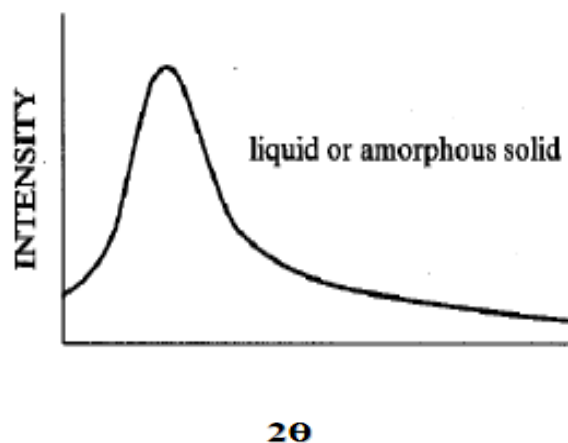
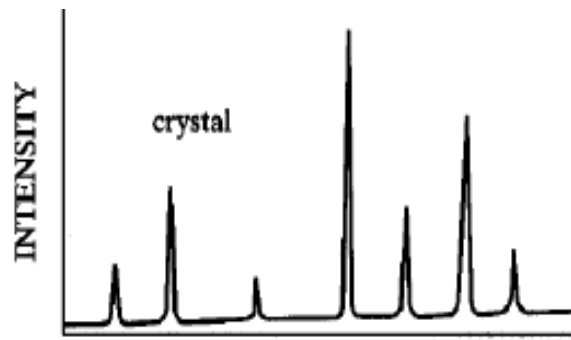


Fig. I.3 : Diagramme de diffusion X caractéristique d'un amorphe (ou un liquide) [3].



2θ

Fig I.4 : Diagramme de diffusion X caractéristique d'un cristal[3] .

I.3- La méthode de Bragg

Si une radiation électromagnétique frappe un plan réticulaire du cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchiée par le plan d'atomes. L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partiel se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence θ . Pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que leur différence de marche δ soit égale à $n\lambda$

Condition de Bragg

Soit deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle (fig I.5). La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par :

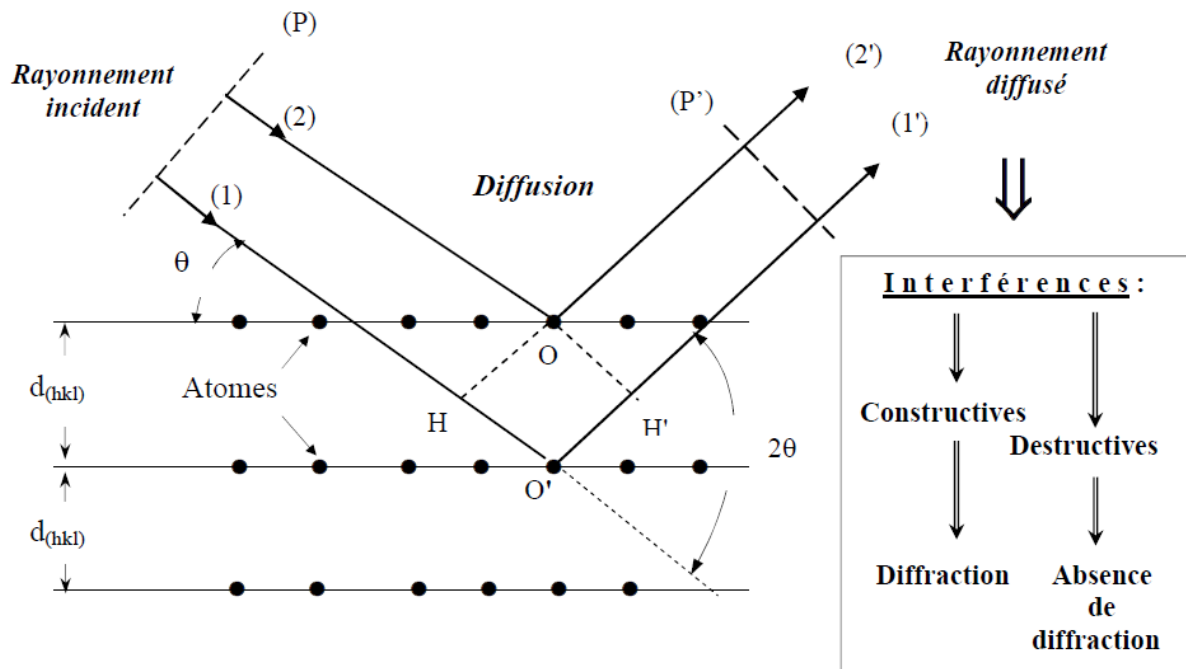


Fig I.5 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.

$$\delta = HO + O'H' = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} \quad (I.1)$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée, à savoir :

$$\delta = n\lambda \quad (I.2)$$

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

$$2d \sin \theta_{(hkl)} = n_{(hkl)} \lambda \quad (I.3)$$

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : Distance entre les plans interréticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X [4].

Cette équation représente la relation fondamentale qui régit la diffraction. Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des Goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la 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[1].

I.4- La méthode de Laue

Elle utilise un petit cristal monocristallin ou une section plane dans un cristal sur lesquelles tombe le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et

l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline[5].

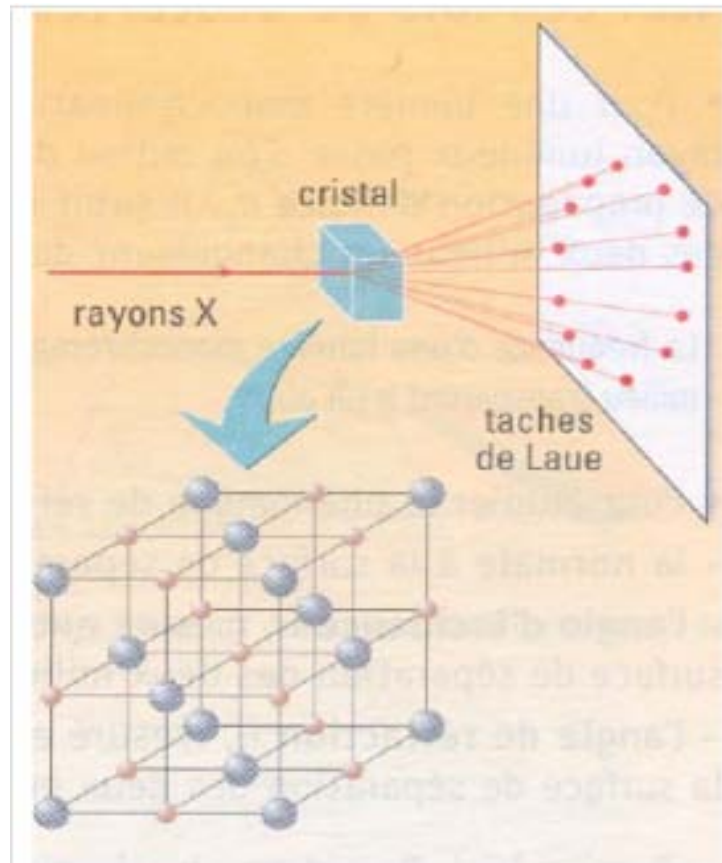


Fig I.6 : Méthode de Laue[6].

Condition de Laue

La condition de diffraction exige que : Le vecteur $\Delta\vec{K}$ soit un vecteur du réseau réciproque $\Delta\vec{K}_0 - \vec{K} = \vec{R}$, les extrémités des vecteurs \vec{K}_0 et \vec{K} soient des nœuds du réseau réciproque.

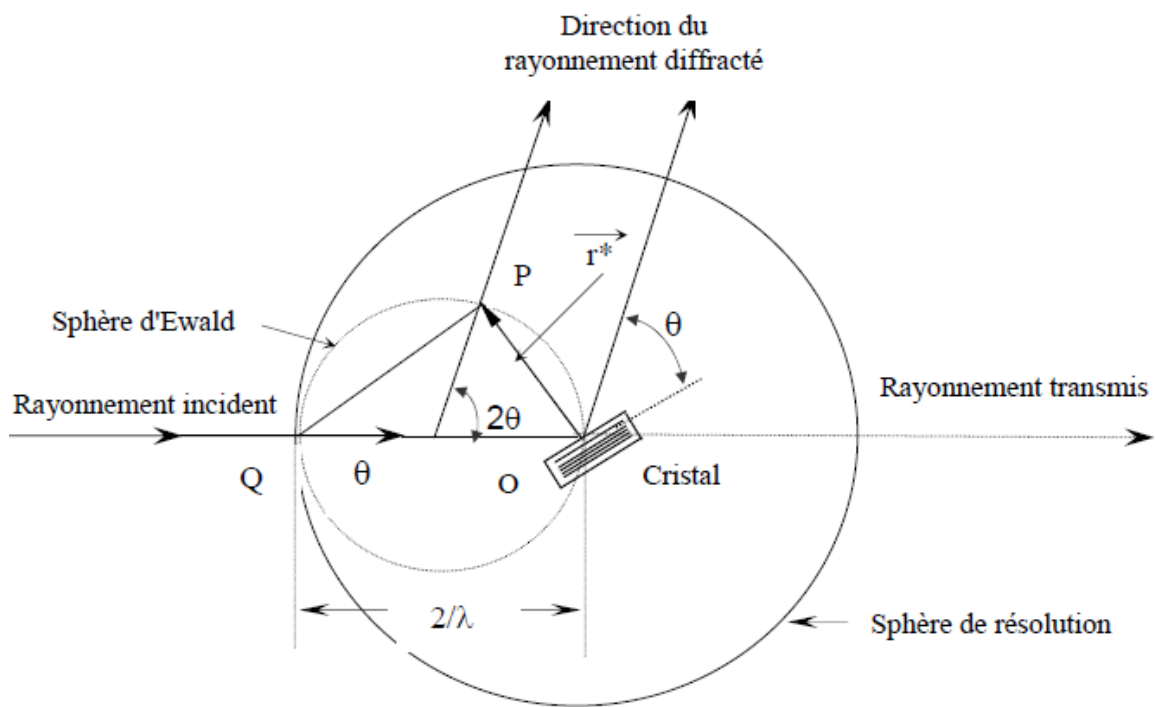


Fig I.7 : Position de la sphère de réflexion dans un réseau réciproque[1].

Dans le R.R, la distance inter-réticulaire s'écrit : $d_{hkl} = \frac{n}{R^*}$

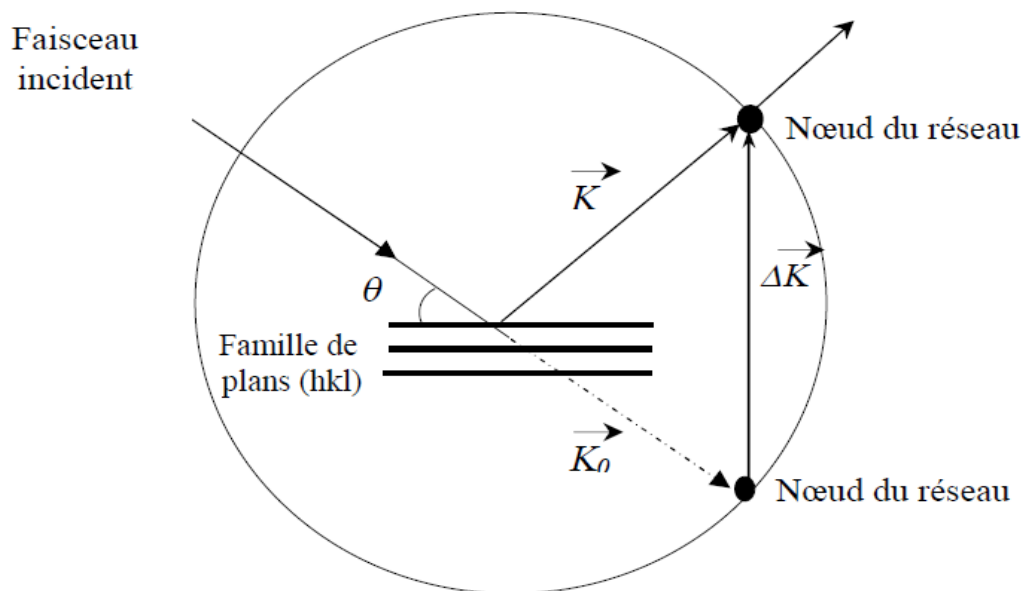


Fig I.8 : Condition de diffraction de Laue [1].

I.5- 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 compte trois paramètres :

I.5.1- 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.

I.5.2- 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 .

I.5.3- 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[7].

I.6- Diagramme de diffraction des poudres cristallines

La méthode la plus couramment utilisée en science des matériaux, est la diffraction par des poudres (ensemble de petits cristaux orientés plus ou moins aléatoirement les uns par rapport aux autres) en géométrie dite de Bragg. Au cours d'une telle expérience, la poudre, placée sur un support, est tournée d'un angle quelconque autour d'un axe parallèle à sa surface et passant par le centre de cette dernière pendant que le détecteur effectue une rotation d'angle 2θ autour du même axe. Les diagrammes obtenus ont l'allure de celui présenté en Fig (I.9). Ils donnent l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de 2θ [8].

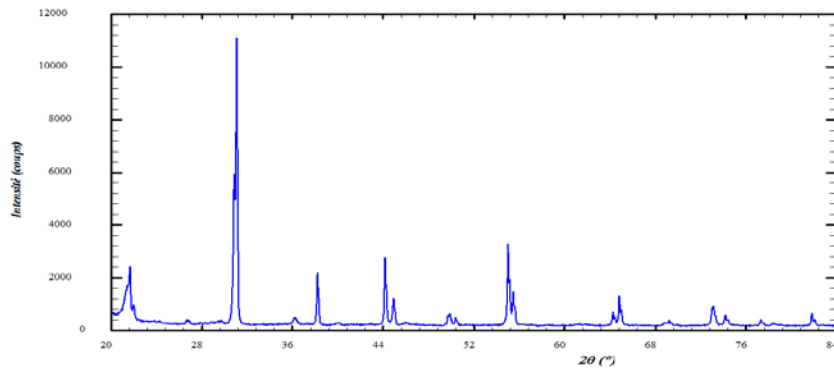


Fig I.9 : Diagramme de diffraction d'une poudre[8].

I.7 - Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld est une méthode de raffinement des spectres de rayons X permettant :

- De raffiner la structure d'un minéral
- De faire une analyse quantitative des différents minéraux présents.

Pour l'analyse quantitative, cette méthode présente comme avantages par rapport à la méthode du comptage de points :

- Une plus grande rapidité
- Une meilleure précision
- Une possibilité de dosage de l'amorphe

I.7.1- Limitation de la méthode

pour pouvoir utiliser cette méthode, nous devons disposer :

- D'un spectre entièrement identifié
- D'un bon modèle de la structure cristallographique[10].

La plupart des méthodes d'analyses se basent sur la hauteur ou la surface des pics de diffraction individuels. Ce n'est pas le cas de la méthode Rietveld qui prend en compte plusieurs autres facteurs. Quelques caractéristiques propres à cette méthode sont l'utilisation du signal de bruit de fond, la séparation des pics qui se chevauchent ainsi que l'utilisation des données obtenues pour les petits comme les grands angles. Il est possible de simuler un patron de diffraction complet si les paramètres suivants sont connus:

- Le groupe d'espace
- Les dimensions de la maille élémentaire
- La nature des atomes et les coordonnées relatives des atomes dans la maille[2].

Chapitre II

Materiaux Multiferroïques

II – Introduction

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux présentant des propriétés remarquables. Ces composés possèdent au moins deux ordres ferroïques parmi la ferroélasticité, la ferroélectricité, le ferromagnétisme [11]. 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 [12]. Les matériaux multiferroïques ont pour particularité de présenter la coexistence de plusieurs ordres ferroïques. On peut envisager leur application dans de nouveaux dispositifs électroniques ou de spintronique performants, notamment où le magnétisme peut modifier l'état électrique d'un matériau et réciproquement [13]. Le couplage existant entre ces deux propriétés est le couplage magnétoélectrique. Il est d'usage d'étendre la définition de «matériaux multiferroïques» à tous les systèmes présentant un couplage entre un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique, que ce dernier soit ferromagnétique, antiferromagnétique, etc. Les matériaux présentant ce couplage magnéto-électrique sont usuellement séparés en deux catégories : la première regroupe les matériaux où les transitions de phases des deux ordres sont indépendantes et la seconde catégorie regroupe les matériaux où la transition de phase ferroélectrique est liée à la mise en ordre magnétique [11].

II.1- Définition des ordres ferroïques

Avant de définir un matériau multiferroïque, il convient de définir les différentes propriétés ferroïques observables. Originellement, il existe trois types de propriétés ferroïques :

- La ferroélectricité.
- Le ferromagnétisme.
- La ferroélasticité.

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée stable et renversable qui se manifeste sous la forme de déplacements atomiques coopératifs. Un cristal ferromagnétique montre une aimantation spontanée stable et renversable due au phénomène quantique d'échange [11]. Les composés ferroïques ont des similarités de comportement : ils

présentent tous un cycle d'hystérésis dénotant le contrôle d'une de leur caractéristique physique par un champ extérieur, avec la présence rémanente ou spontanée en champ nul et un renversement possible de cette caractéristique physique. Cependant, leurs propriétés sont bien distinctes et ont des origines de mise en ordre différentes[4].

II.1.1- Ferromagnétisme et antiferromagnétisme

Un composé ferromagnétique est caractérisé par l'existence d'une aimantation spontanée M_S qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique H . Le cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique est présenté sur la Fig II.1. Dans la phase paramagnétique haute température les moments magnétiques des atomes sont orientés aléatoirement. A une température inférieure à la température de Curie T_C les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux, dans la même direction, et une aimantation macroscopique spontanée en résulte. L'application d'un champ magnétique oriente progressivement les moments dans la direction du champ. Quand tous les domaines sont orientés, l'aimantation à saturation est alors obtenue. Quand le champ appliqué redevient nul l'aimantation décroît jusqu'à l'aimantation rémanente M_R . Un certain champ coercitif H_C est ensuite nécessaire pour réduire l'aimantation à zéro[4].

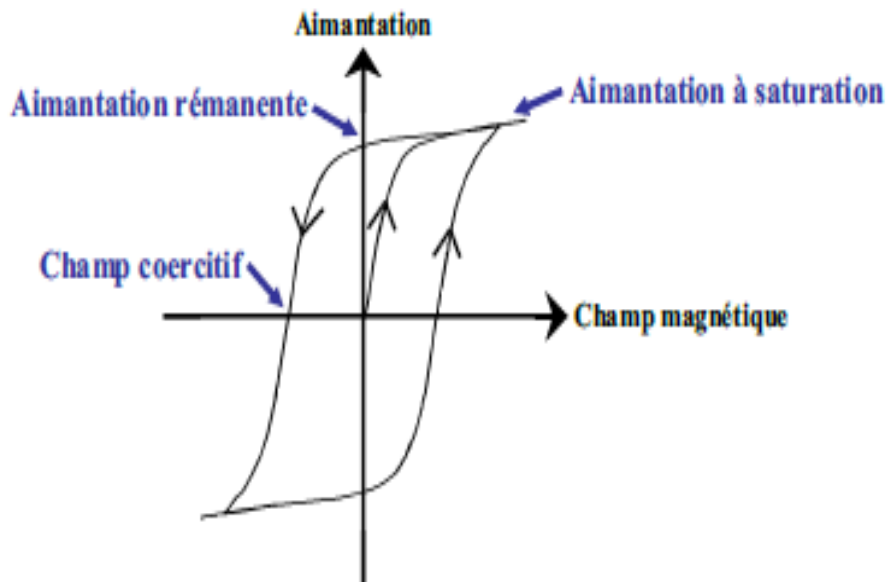


Fig II.1 : Cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique[4].

Les moments magnétiques peuvent aussi s'ordonner différemment, également parallèlement les uns aux autres, mais dans des directions opposées entre premiers voisins, de façon à ce que le moment total soit nul. Le composé est alors antiferromagnétique. La transition paramagnétique - antiferromagnétique se déroule à la température de Néel T_N [4].

II.1.2- Ferroélectricité

Un composé ferroélectrique est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée P_S , qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique E . Le cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique est présenté sur la Fig. II.2. Ce cycle d'hystérésis ressemble fortement à celui d'un cycle d'aimantation. L'existence d'un moment électrique est directement liée à la structure cristalline du composé. La polarisation macroscopique provient de l'existence d'un moment dipolaire entre ions de signes opposés à l'échelle microscopique et du déplacement des cations par rapport au barycentre des anions. Un composé ferroélectrique est nécessairement de structure non centrosymétrique[4].

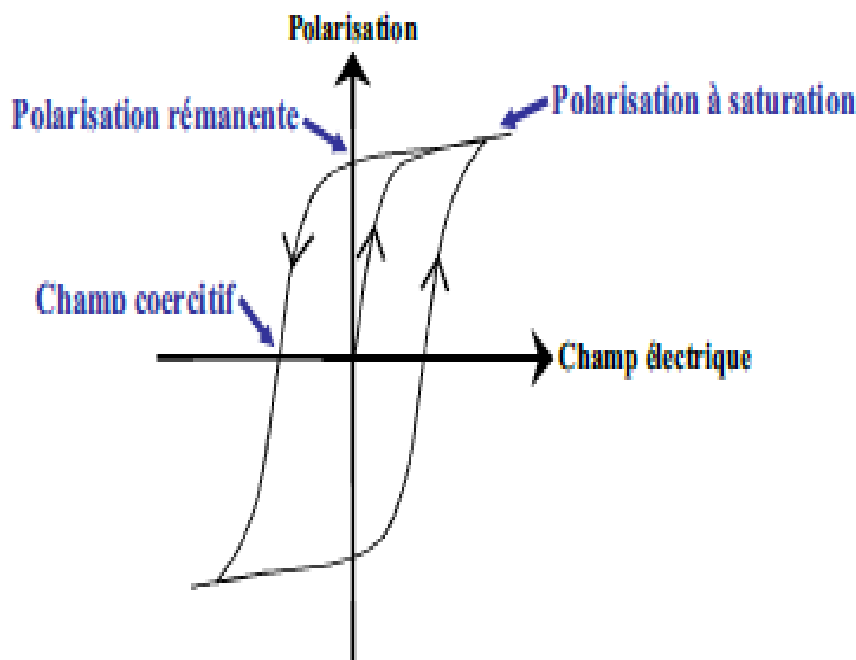


Fig II.2 : Cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique[4].

Un composé non centrosymétrique peut posséder différentes propriétés électriques selon son groupe de symétrie (Fig II.3). Les composés ferroélectriques sont un sous-groupe des composés pyroélectriques (dont la polarisation spontanée varie avec la température) qui

appartiennent eux-mêmes aux groupes polaires des composés piézoélectriques (pour lesquels un champ électrique induit une déformation, ou inversement une contrainte mécanique entraîne une polarisation électrique). Un composé ferroélectrique est ainsi pyroélectrique et piézoélectrique, mais l'inverse n'est pas exact.[4]

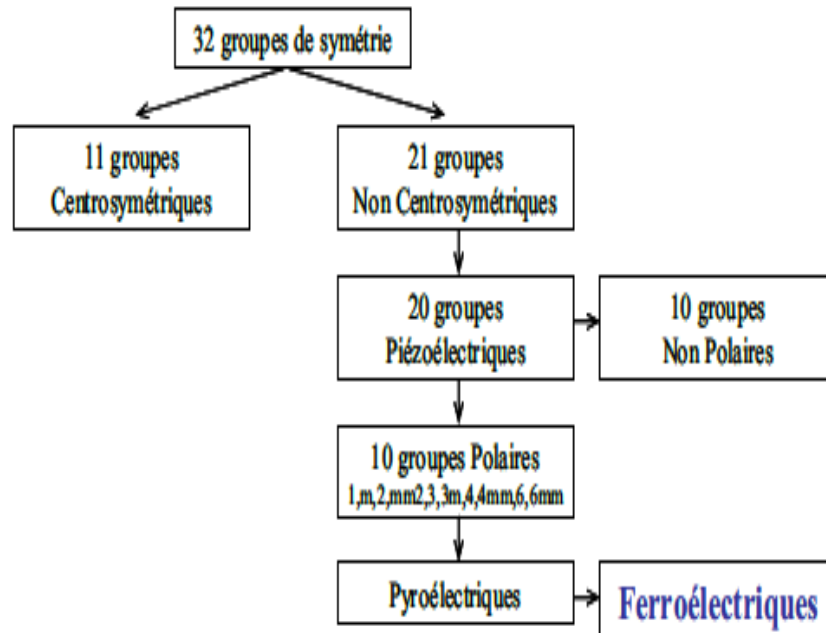


Fig II.3 : Propriétés électriques des différents groupes ponctuels de symétrie [4].

II.1.3- Transitions ferroïques et non-ferroïques

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 isostructurales (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.

Les transitions de phase s'effectuant avec relation de groupe à sous-groupe, il convient de distinguer trois familles:

- Les transitions équitrationnelles : 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 isoclasses : 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 isoclasses [13].

II.1.4- Coexistence et couplage des propriétés ferroïques

Les chercheurs se sont intéressés ces dernières années à étudier les matériaux qui possèdent simultanément l'ordre ferromagnétisme, ferroélectrique et ferroélastique, l'enjeu étant la mise au point de matériaux avec plusieurs «fonctions» couplées. Cependant, les matériaux dans lesquels le ferromagnétisme et ferroélectricité non seulement coexistent mais sont intimement liés, ont été beaucoup moins étudiés. La synthèse et l'étude de ces nouveaux matériaux sont d'une grande importance technologique et fondamentale. Par exemple, l'aimantation pourrait être maîtrisée à l'aide d'un champ électrique, la polarisation pourrait être modifiée par l'action d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique. Les principaux types de couplage des paramètres d'ordre sont les suivants : l'effet

magnétoélectrique, la piézoélectricité, le piézo magnétisme, l'électrostriction et la magnétostriction. Durant ces dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru, avec comme cible l'obtention d'un matériau présentant ces propriétés couplées, avec une température de transition plus proche de celle ambiante. Les enjeux sont importants tout particulièrement au niveau de la technologie des mémoires et des applications pour l'énergie : on pourrait envisager des mémoires ferroélectriques, ferromagnétiques, l'utilisation des composés à magnétorésistance géante dans les processus de lecture/écriture des données, l'élaboration de supercondensateurs permettant de stocker une grande quantité d'énergie et de la restituer dans des temps très courts, etc [14].

II.2- Les Multiférotiques

II.2.1- Multiférotiques ferromagnétiques-ferroélectriques

La coexistence d'ordres ferromagnétique et ferroélectrique dans un matériau, restreint les propriétés structurales et physiques de ce composé, limitant le nombre de candidats potentiels. Nous faisons par la suite un court rappel des principaux facteurs qui limitent la coexistence de ces deux ordres ferroïques dans un matériau.

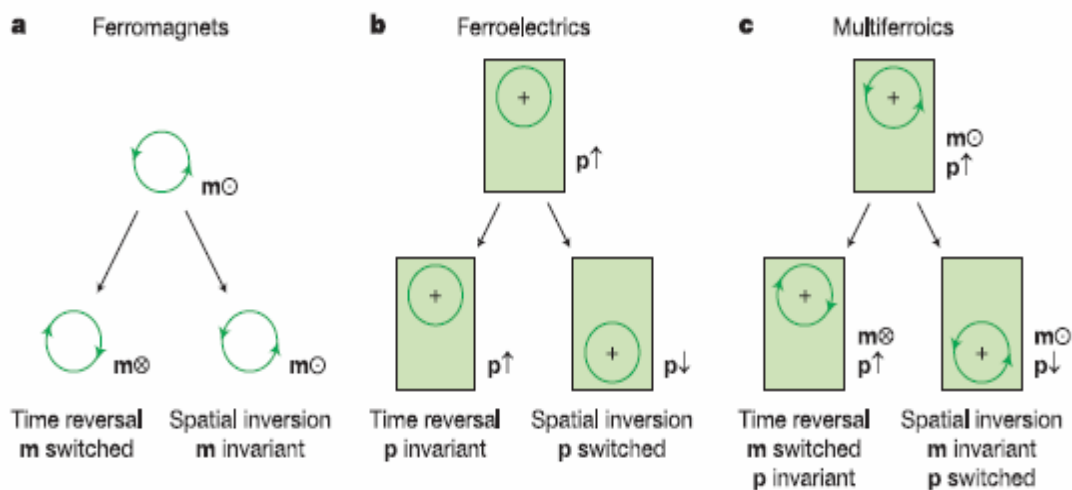


Fig II.4 : Le retournement temporel et spatial-symétrie d'inversion dans (a) ferromagnétiques, (b) Ferroélectriques et (c) Multiférotiques [15]

Une des principales conditions pour l'existence simultanée du ferromagnétisme et de la ferroélectricité est la symétrie (voir Fig.II.4) . Afin d'assurer la mise en place d'un ordre

ferroïque, la structure de haute symétrie devrait permettre la transition vers une phase de moins basse symétrie, sans centre de symétrie. Parmi les 122 groupes de Shubnikov, il n'existe que 31 groupes de symétrie qui permettent l'apparition d'une polarisation électrique spontanée, et 31 groupes pour les matériaux présentant un ordre magnétique à longue portée. Seulement 13 groupes sont communs pour les deux séries, limitant le nombre de structures cristallographiques, possibles de manifester simultanément le ferromagnétisme et la ferroélectricité.

La configuration électronique, limite également le nombre de matériaux ferromagnétiques ferroélectriques. En effet, en général la ferroélectricité implique dans les matériaux (comme les pérovskites de type ABO_3) la présence d'éléments de transition de configuration électronique d^0 . Le ferromagnétisme quant à lui, nécessite des ions possédant des couches d partiellement remplies d^n . Certaines équipes ont donc tenté d'induire du ferromagnétisme dans des composés ferroélectriques en remplaçant certains des cations d^0 du site B de la pérovskite par des cations magnétiques d^n .

En dépit de ces limitations, il existe un certain nombre des matériaux multiferroïques dans lesquels les deux paramètres d'ordre apparaissent simultanément. Ces matériaux se classifient en deux groupes : les multiferroïques de type I et ceux de type II. La classe de multiferroïques de type I comporte les matériaux pour lesquels la mise en place d'ordres magnétique/électrique se fait séparément, malgré l'existence d'un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre. Pour les multiferroïques de type II la ferroélectricité est induite par le magnétisme, conduisant à un fort couplage entre eux.

Beaucoup de travaux sont actuellement en cours et proposent différents mécanismes pour expliquer ce couplage. Comme exemple, on peut citer, l'asymétrie de charges créée par les paires d'électrons non-appariés ($BiFeO_3$), la non-centrosymétrie issue de l'ordre de charge ($Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $LuFe_2O_4$), la ferroélectricité induite par réarrangement géométrique ($YMnO_3$), ou bien l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse ($TbMnO_3$) [14].

II.2.2- Conception de nouveaux multiferroïques

Il est intéressant de noter que du point de vue fondamental, la ferroélectricité et le magnétisme tendent à s'exclure mutuellement. Cette incompatibilité est liée au fait que le mécanisme le plus commun pour la ferroélectricité des oxydes de structure perovskite ABO_3 implique la présence d'éléments de transition de configuration électronique d^0 sur le site B de la structure. D'un autre côté, le magnétisme des oxydes de métaux de transition nécessite des

ions possédant des couches d partiellement remplies antagoniste avec la ferroélectricité. La diversité des mécanismes permettant d'obtenir des composés à la fois ferroélectrique et magnétique en font une thématique très riche (par exemple, dans le composé BiFeO_3 ou BiMnO_3 , la ferroélectricité est restaurée grâce aux électrons $6S^2$ non appariés du Bi, alors que dans les composés hexagonaux tels que YMnO_3 , le caractère ferroélectrique est lié aux rotations corrélées des bi-pyramides MnO_5 . Cette thématique est encore enrichie par la possibilité de fortement modifier le magnétisme et la ferroélectricité par des effets de contrainte lors de leur dépôt en films minces et l'opportunité de « construire » des multiferroïques artificiels en combinant au sein d'hétérostructures des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques

II.2.2.1- Matériaux massifs

La relative rareté des multiferroïques massifs incite la communauté des sciences des matériaux à mettre en oeuvre 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 :

a- 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 magneto-résistance géante) devrait permettre d'orienter la recherche de nouvelles compositions multiferroïques.

b- 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. Dans cette optique, l'introduction d'espèces magnétogènes au sein d'un ferroélectrique représente un vrai défi car :

- La concentration en espèces paramagnétiques doit être suffisamment importante pour permettre l'établissement d'interactions ferromagnétiques à longue portée
- L'introduction d'espèces magnétogènes 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. L'introduction d'espèces magnétogènes altère inévitablement la ferroélectricité, diminuant fréquemment la température de transition et la polarisation. Cependant, dans la mesure où la matrice initiale devient ferroélectrique à suffisamment haute température, il reste tout à fait envisageable d'obtenir des propriétés multiferroïques s'exprimant au voisinage de la température ambiante.

Divers matériaux conçus suivant ce type d'approche ont révélé un potentiel significatif sur le plan de leurs propriétés magnétoélectriques, confirmant expérimentalement la pertinence de cette approche. Outre les approches expérimentales, le développement des matériaux multiferroïques massifs progresse également par le biais des calculs théoriques [16]

II.2.2.2- Couches minces intrinsèques et extrinsèques

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 (voir Fig.II.5).

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. Ces 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. Par delà 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. 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.

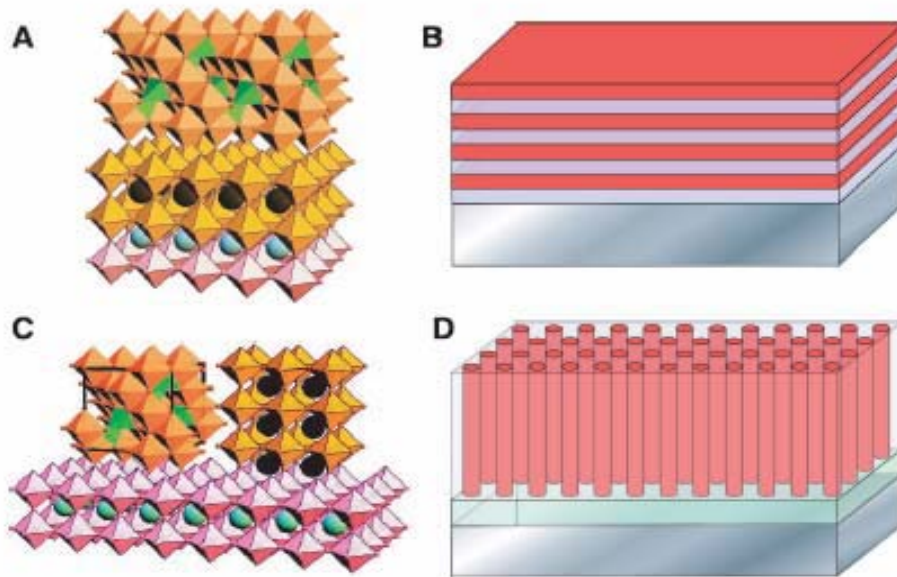


Fig II.5 : Deux moyens d'établir un couplage artificiel entre un matériau ferroélectrique et un matériau ferromagnétique : la voie multicouche (A et B) et la voie couche composite (C et D) [17].

II.2.2.3 - Composites multiferroïques

Suivant la même approche que celle adoptée pour les couches minces extrinsèques, il est possible de réaliser des composites tri-dimensionnels 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 produire un couplage multiferroïque efficace et reproductible [17].

II.3- L'effet magnétoélectrique

On appelle effet ME la modification du moment magnétique induite par un champ électrique ou, réciproquement, la variation de la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique. Pour formaliser cette définition, effectuons un développement en série de l'énergie libre F en fonction des champs électrique E et magnétique H .

Les applications potentielles de l'effet magnétoélectrique sont nombreuses et les plus importantes concernent sans doute le stockage d'informations. Les applications des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques dans le domaine informatique sont bien connues. Les premiers peuvent mémoriser une polarisation induite par un champ électrique, tandis que les seconds sont couramment utilisés pour enregistrer des informations dans les disques durs. Les matériaux simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques sont particulièrement intéressants dans ce contexte, car ils héritent évidemment des propriétés des deux classes de matériaux. Par conséquent, ils conviennent au même type d'applications, mais l'étude du couplage ME pourrait être à la base d'autres dispositifs. Citons par exemple des mémoires permettant de stocker plusieurs états définis par les polarisations électriques et l'orientation des spins (voir Fig.II.6) .

Ceci permettrait notamment une augmentation de la densité de stockage voire même le passage vers une informatique non binaire. Même si la polarisation et le champ magnétique n'évoluent pas de façon indépendante, on peut néanmoins en tirer profit si on sait prévoir le couplage ME ayant lieu. En effet, on peut imaginer d'écrire l'état d'un bit grâce à un champ électrique et de lire une information contenue dans l'orientation du champ magnétique associé. Cette façon de procéder pourrait par exemple diminuer les temps d'accès des disques dur actuels[17].

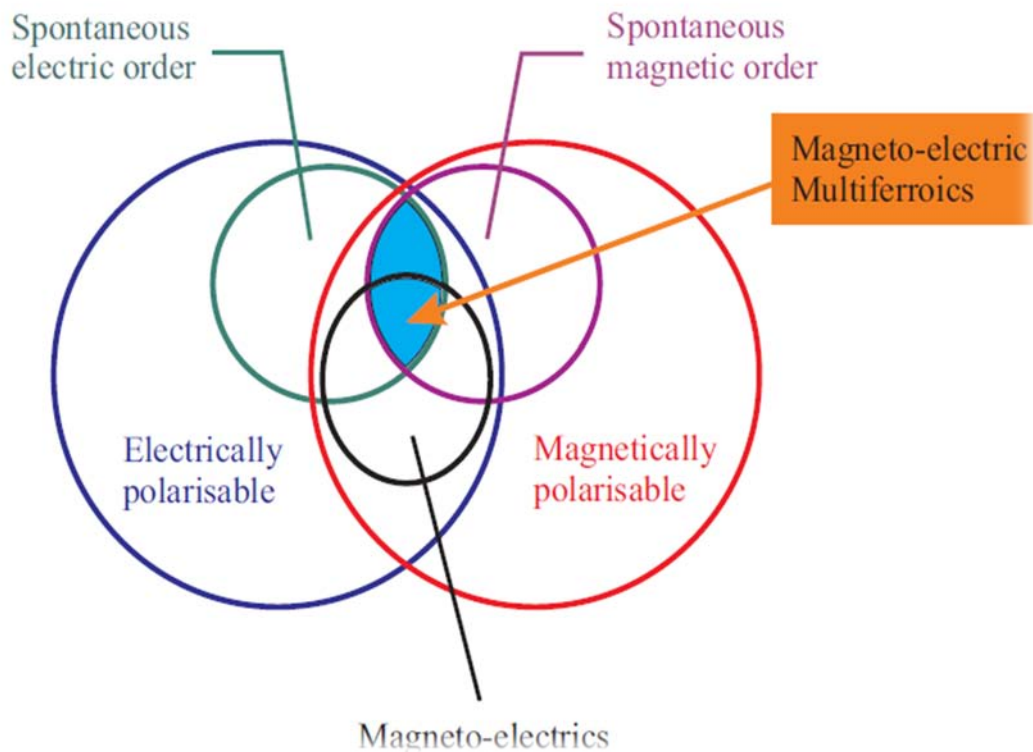


Fig. II.6 : Classification des propriétés électriques et magnétiques des matériaux. L'intersection entre les matériaux ferroélectriques, ferro / matériaux antiferromagnétiques et magnéto-électrique matériaux est la classe de composés connus sous le nom multiferroïques magnéto-électriques [18].

II.4- Applications des matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés des composés multiferroïques peuvent être utilisées individuellement, soit dans les applications classiques des composés ferroélectriques (FeRAM – Ferroelectric Random Access Memory, capacités à haute constante diélectrique, FeFET – Ferroelectric Field Effect Transistor...) ou soit dans les applications classiques des composés magnétiques, dont les MRAMs (Magnetoresistive Random Access Memory).

Les matériaux magnétoélectriques peuvent aussi être utilisés dans des applications qui combindraient les deux propriétés. D'un point de vue technologique, le contrôle mutuel des propriétés électriques et magnétiques offre des possibilités très attractives pour des capteurs et

des mémoires pour la microélectronique. Des recherches sont en particulier effectuées sur les applications possibles en spintronique, qui n'utilise non plus la charge des électrons comme en électronique classique, mais les spins et leurs moments magnétiques. Les matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques peuvent faire partie des dispositifs de spintronique et par exemple des systèmes à vannes de spins et des jonctions tunnel magnétoélectriques M-MFI-M (Métal - Isolant MultiFerroïque - Métal) composées d'une couche barrière multiferroïque de taille nanométrique entre deux électrodes métalliques.

Un des intérêts essentiels est le contrôle du retournement de l'aimantation par un champ électrique. Il serait par exemple possible de stocker des informations sur des mémoires magnétiques par un champ électrique, puis de lire les informations magnétiquement en utilisant une mémoire magnétoélectrique MERAM. Ceci permettrait de combiner la robustesse d'un stockage magnétique, moins sensible aux perturbations extérieures, avec la précision d'une écriture électrique. Les champs magnétiques élevés ne seraient plus nécessaires pour l'écriture magnétique. Actuellement, c'est le passage d'un courant qui permet de créer un champ magnétique pour le contrôle de l'aimantation dans une mémoire MRAM. La miniaturisation de telles mémoires devient difficile, notamment à cause de fortes densités de courant créées (problème de chauffage). Utiliser l'effet magnétoélectrique pour contrôler le renversement magnétique par un champ électrique serait très intéressant. Une autre application potentielle des matériaux multiferroïques serait l'utilisation de mémoires à 4 états dans un seul bit, combinant deux états possibles pour l'aimantation M et deux états possibles pour la polarisation électrique P [4,19].

Chapitre III

Propriétés structurales et magnétiques de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$

III- Introduction

Dans le but d'observer expérimentalement le couplage entre aimantation et polarisation spontanées à température ambiante dans les composés multiferroïques, nous avons choisi d'étudier les composés $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.5$. Le caractère ferroélectrique et la nature de la structure magnétique du composé BiFeO_3 a longtemps été un sujet de controverses. Concernant les propriétés magnétiques du composé BiFeO_3 , des études en diffraction de neutrons sur poudre ont montré que le composé est antiferromagnétique avec une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du Fe^{3+} . Cependant récemment, il a été suggéré que trois modèles de structure magnétique peuvent rendre compte du spectre expérimental obtenu par diffraction des neutrons sur poudre : une structure cycloïdale non déformée, une structure elliptique et également une structure sinusoïdale [21,22].

Dans le composé BiFeO_3 , l'effet magnétoélectrique observé est de second ordre à cause des contraintes de symétrie liée à la structure cycloïdale. C'est pourquoi, 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 $x = 0, 0.2, 0.25, 0.4$ et 0.5 . A notre connaissance aucune étude systématique 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 intéressés à la préparation et à la caractérisation de différentes phases de nouveaux matériaux $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.5$.

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.1- Caractérisation structurale

Il été nécessaire, lors de cette étude, d'essayer de bien connaître et peut-être de bien comprendre la nature cristallographique et la composition chimique réelle des échantillons préparés. Ce sont des points utile d'aborder pour pouvoir par la suite comprendre correctement les données de caractérisation magnétique

III.1.1- Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation cristalochimique de la matière repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X ($0.2 \text{ \AA} < \lambda < 2\text{\AA}$). La périodicité spatiale des structures cristallines est à l'origine d'interférences constructives des rayonnements diffusés par les différents atomes. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline [23]. En effet, chaque atome contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho_{(r)j}$ et un facteur de forme f_e . Le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique f_a est la somme des facteurs de forme des électrons de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(\mathbf{Q}) = \sum \rho_{(r)j} \cdot e^{i\mathbf{Q}r} v_{(r)} \quad (\text{III.1})$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour un angle de diffraction $2\theta = 0$, le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons Z . Lorsque l'angle de diffraction augmente, F diminue puisque des interférences destructives apparaissent en raison de la dispersion spatiale du nuage électronique.

Sur l'ensemble de la maille l'amplitude diffractée dans une direction donnée correspond à la somme des amplitudes complexes f_a diffusés par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et peut être écrite :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{III.2})$$

Avec N_j - nombre d'atomes ;

f_j - facteur de diffusion de l'atome j;

$\exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$ – transformée de fourrier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et où

B_j est le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j;

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$ - Phase des ondes diffusées avec :

x,y,z – coordonnées réduites de l'atome j.

Par définition, l'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (\text{III.3})$$

III.1.2- Diffraction sur poudre

La diffraction des rayons x des composés réduits en poudre (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [24]. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance interréticulaire de la famille de plan (h k l) correspondante (relation de Bragg).

Le spectre de diffraction X d'un composé a les caractéristiques suivantes :

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite « fiche **ASTM** », du nom de la banque de données qui les rassemble).

On présente ici des exemples d'utilisation assez courants de la diffraction X sur poudre :

- 1- Mise en évidence du caractère cristallisé (structure périodique) ou amorphe (structure désordonnée);
- 2- Identification d'une phase cristallisée;
- 3- Mise en évidence de distorsions cristallographiques (effet de taille des ions).

III.2- 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 $x = 0.5$.

III.2.1-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 [25]. 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 $x = 0.5$. 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.2.2-Protocole expérimental

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.2.3- Caractérisation 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 $x = 0.5$, a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudres de type θ/θ 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.1).

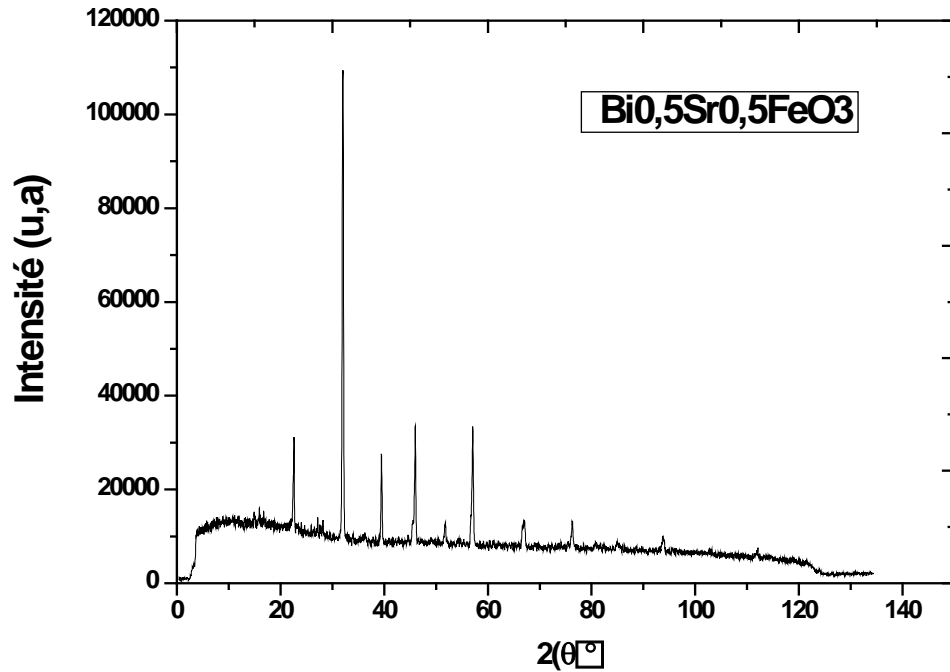


Fig III.1 : Diagramme de diffraction X de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$

III.2.4- Détermination 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.2.5- 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.2.6-Modèle structural proposé

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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_1\text{O}_{2.75}\text{Sr}_{0.5}$ comme un modèle structurale (comme s'est représenté ci-dessous) :

*data for ICSD #107082
 Coll Code 107082
 Rec Date 2005/10/01
 Chem Name Bismuth Strontium Iron Oxide (0.5/0.5/1/2.75)
 Structured (Bi0.5 Sr0.5) Fe O2.75
 Sum Bi0.5 Fe1 O2.75 Sr0.5
 ANX ABX3
 D(calc) 6.7
 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 3.9466 3.9466 3.9466 90. 90. 90.
 Vol 61.47
 Z 1
 Space Group P m -3 m
 SG Number 221
 Cryst Sys cubic
 Pearson cP5
 Wyckoff c b a
 Red Cell P 3.946 3.946 3.946 90 90 90 61.471
 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.6 Sr.4) Fe O2.8: 3.9401, of (Bi.33 Sr.67) Fe
 O2.67: 3.9317
 Total SOF on at least one site differs from unity (SOF <
 0.997 resp. SOF > 1.003)
 The structure has been assigned a PDF number (calculated
 powder diffraction data): 01-072-9213
 The structure has been assigned a PDF number (experimental
 powder diffraction data): 82-2327
 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	0.5	0
Sr 1	+2	1 a	0	0	0	0.5	0
Fe 1	+3	1 b	0.5	0.5	0.5	1.	0
O 1	-2	3 c	0	0.5	0.5	0.917	0

*end for ICSD #107082

Nous avons affiné ces données de diffraction des rayons X à l'aide du programme Fullprof [27]. L'affinement du profil global a été réalisé. Les paramètres sont affinés dans l'ordre, conformément aux règles citées ci-dessous :

- Le décalage $2\theta_{\text{zéro}}$ de l'appareil ;
- Le facteur d'échelle ;
- Le déplacement de l'échantillon ;
- Le facteur de mixage du profil, la fonction de profil utilisée étant une Pseudo-Voigt ;
- La variation de la largeur en fonction de l'angle, c'est-à-dire les paramètres U, V et W ;
- Les paramètres de maille, c'est-à-dire celui trouvé par l'indexation

Nous avons considéré le modèle structural de la phase spinelle directe, soit $\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_1\text{O}_{2.75}\text{Sr}_{0.5}$

Nous introduisons les valeurs des paramètres de profil obtenus par le whole pattern fitting et nous affinons dans l'ordre suivant :

- Le facteur d'échelle ;
- Le décalage du point zéro du détecteur ;
- Les paramètres U, V, W respectivement ;
- Le paramètre de maille ;
- Les coordonnées atomiques ;
- Les facteurs d'agitation thermique B_{iso}
- L'orientation préférentielle ;
- Les paramètres d'asymétrie ;
- Les taux d'occupation des sites.

A la fin de l'affinement, nous libérons tous ces paramètres simultanément jusqu'à la convergence.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau (III.1).

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 $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$

Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃

Groupe d'espace : $Pm\bar{3}m$

a = **3.950 (4) Å**

Atome	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{ISO}(\text{Å}^2)$
	x	y	z		
Bi	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	3.24490
Sr	0.50000	0.00000	0.00000	0.50000	3.24490
Fe	0.00000	0.50000	0.50000	1.00000	1.63166
O	0.00000	0.50000	0.50000	0.84947	0.20291

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
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 $U = 1.567294$

$$V = -0.969611$$

$$W = 0.222489$$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 32.72, R_B = 36.68$$

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le model d'une structure $Bi_{0.5}Fe_1O_{2.75}Sr_{0.5}$

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure conduit à un acceptable accord entre les différences $Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}}$ ainsi que des facteurs de réalisabilité convenables ($R_B = 32.72$, $R_F = 36.68$). Le paramètre de maille obtenu ($a = 3.950(4) \text{ \AA}$). La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les paramètres d'agitation thermique isotrope B_{iso} correspondant à un même site ont été fixé identiques. La fig(III.2) représente les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé ainsi que les positions de Bragg du composé stœchiométrique $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ issus par la méthode de Rietveld.

Malgré l'ensemble de ces observations qui confirment une évolution structurale manifestement liée à substitution Sr dans la matrice $BiFeO_3$, nous ne pouvons discuter réellement de changement de symétrie. Au vu de nos différentes observations, l'utilisation d'un rayonnement synchrotron et une étude structurale sur monocristal pourrait nous aider à mieux décrire la phase prototype voire suivre le changement de symétrie qui accompagne une transition structurale

Toutes ces observations suggèrent que la structure s'adapte en fonction de la substitution de Sr dans la matrice $BiFeO_3$, qu'elle trouve un certain équilibre par des distorsions structurales (volume de maille, déformation du réseau anionique. Une étude structurale approfondie, nécessitant des monocristaux, pourra sans doute nous en apprendre davantage.

-+-----

Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5} TF105 (Poly) CELL: 3.95107 3.95107

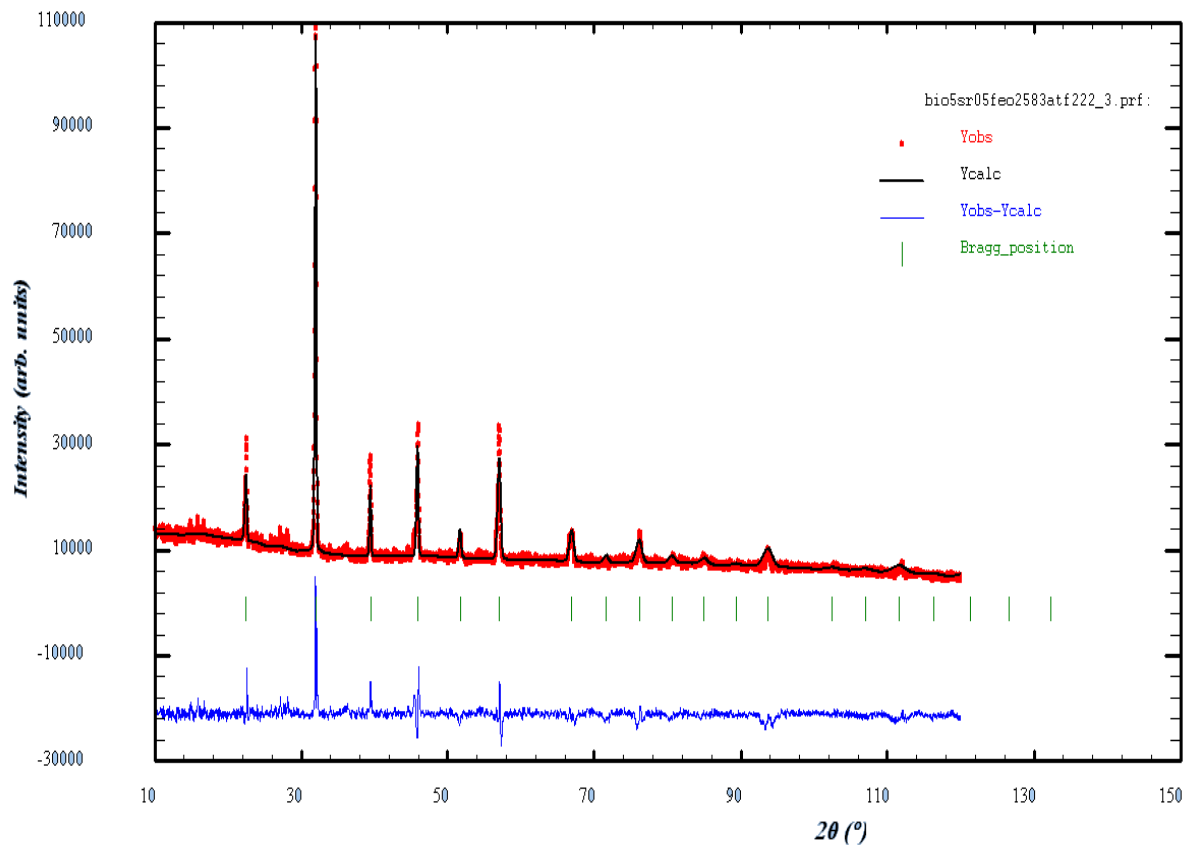


Fig III.2 : Résultats d'affinement du Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ par la méthode de Rietveld

III.3- Propriétés magnétiques de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

III.3.1- 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 μ 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} A.m^2 ; la gamme de températures de mesure s'étend de 2,5 à 300K.

III.3.2- Courbe d'aimantation de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.5$)

Le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ est une solution solide des systèmes BiFeO_3 , qui présente une structure antiferromagnétique avec une composante cycloïdale. Il y a peu de références sur les propriétés magnétiques de $\text{Bi}_{0.50}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$,

Les courbes d'aimantation $M(H)$ de la poudre de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.5$ à 2K et 300K sont présentées sur les fig III.3 et fig (III.4). A ces deux températures, nous observons la forte contribution attendue à basse température des ions Sr^{3+} se superposant à l'aimantation des ions Fe^{3+} .

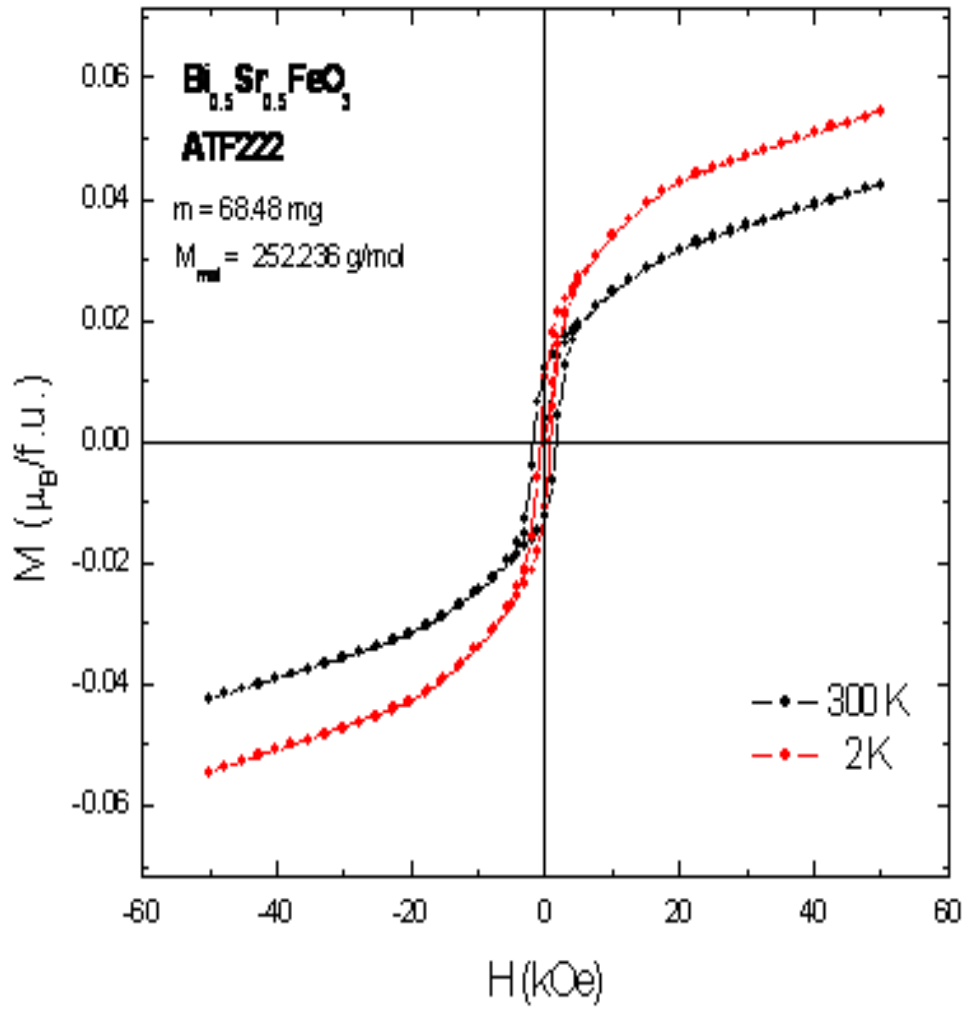


Fig III.3 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, d'une poudre de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ pour deux températures

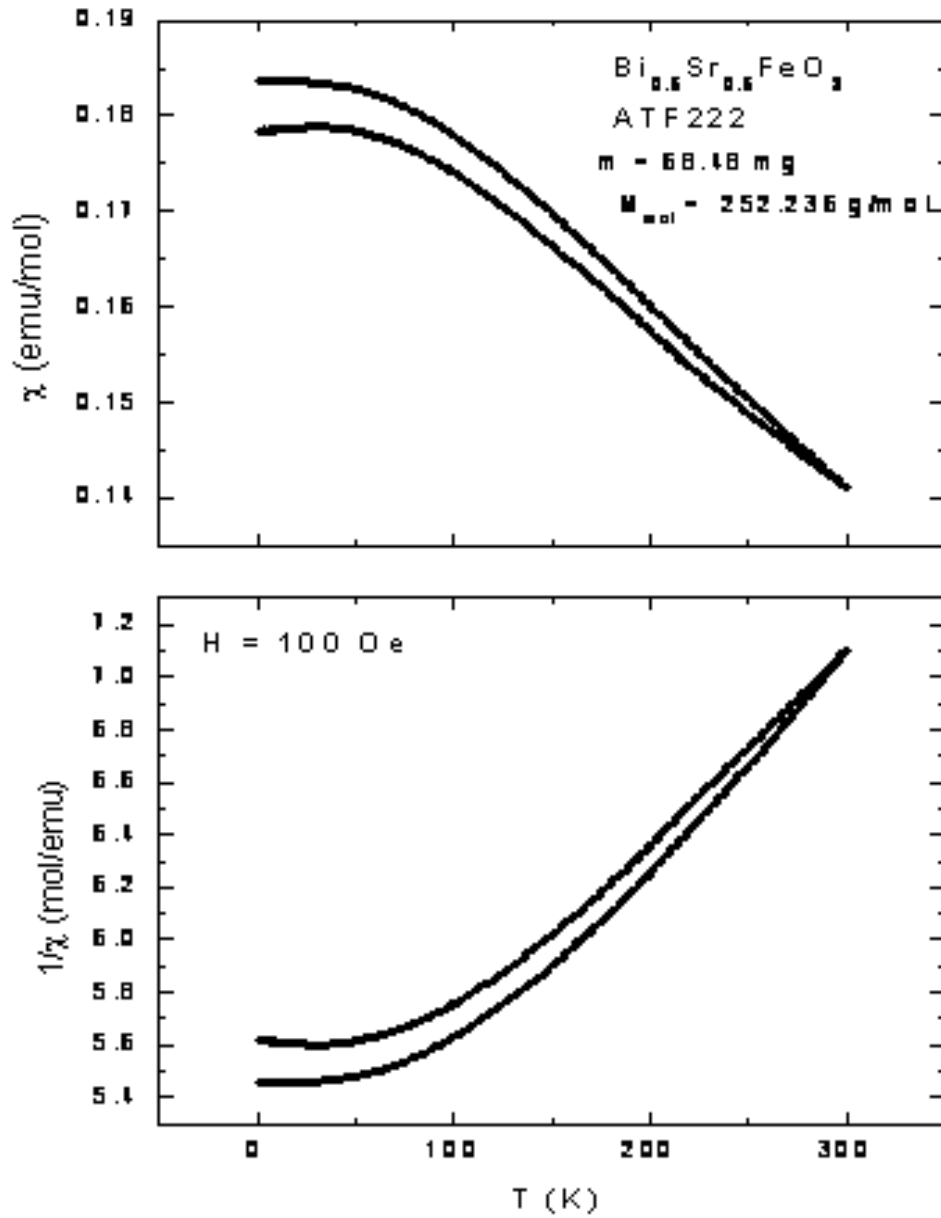


Fig III.4 : Courbes de susceptibilité et de son inverse en fonction du champ magnétique appliqué d'une poudre de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$

Sur la courbe d'aimantation $M = f(H)$ sous un champ magnétique appliqué de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, 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, Fe^{3+} en quantités (voir Fig III.4).

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 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

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.

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 $x = 0.5$. Nous avons cherché à obtenir un état multiferroïque à température ambiante. La synthèse de notre composé a été effectuée à l'aide d'une réaction par voie solide. Après plusieurs essais de synthèse en faisant varier la température, l'atmosphère et la nature du creuset, nous avons pu mettre en évidence l'oxyde $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ pour $x = 0.5$. 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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{2.75}\text{Sr}_{0.5}$, les résultats ont montré que ce composé cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, le paramètre de maille $a = 3.95(4)$ Å. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID, montrent que le composé est antiferromagnétique avec l'apparition d'un moment ferromagnétique faible à des températures basses.

Références bibliographiques

- [1] L. Chekour, Elements De Diffraction Des Rayons X, Univ Mentouri de Constantine
- [2] J.Martin, univ Du Québec À Montréal, (2012)
- [3] D. Mohamed Elyes, thèse magister en chimie, Univ Mentouri de Constantine, (2010)
- [4] I. Gelard, thèse doctorat d'état, Institut Polytechnique de Grenoble (2009)
- [5] U. manuel, D8- Xray Diffractomètre, Germany, (1995)
- [6] A. Belayachi, Diffraction Des Rayons X Par Les Solides, univ Mohammed V(2010)
- [7] E. Elkaim, Résolution de structures à partir de diagrammes de diffraction de poudres, Ecole de Cristallographie, (2010)
- [8] Ph. GALEZ, Mesures physiques Annecy (2011)
- [9] M. Abd-Lefdil, Etat Cristallin, Laboratoire de Physique des Matériaux
- [10] J. I. Langford, D. Louer, E. J. Sonneveld, & J. W. Visser, Powder Diffraction. Vol. I. No. J (1986).
- [11] J. Varignon, thèse doctorat d'état, Univ De Caen Basse-Normandie, (2011)
- [12] R. Haumont, P Berthet, thèse doctorat d'état, Univ De Paris Sud XI, (2012)
- [13] E. Castel, thèse doctorat d'état, Univ Bordeaux 1, (2009)
- [14] M. Ciomaga Hatnean, thèse doctorat d'état, Univ De Paris Sud XI, (2012)
- [15] R. Agnes McKinnon, thèse doctorat d'état, Univ Warwick, (2011)
- [16] F.Damay, structures cristalline et magnetique de composes, (2011)
- [17] M. Goffnet, thèse de licence, Univ De Liège, (2006)
- [18] H. Cao, A.G. Evans, Journal of the American Ceramic Society 77 N°7, 1783 (1994)
- [19] Ch. Simon, Matériaux multiferroïques: analyse de Landau des coefficients de couplages Magnétoélectriques, (2008)
- [20] C.S. Lynch, L. Chen, W. Yang, Z. Suo, R.M. McMeeking, Journal of Intelligent Material Systems and Structures 6 N°2, 191 (1995)
- [21] C. Ederer, N. A. Spaldin, Physical Review B, 76, 214404 (2007)

- [22] B. B. V. Aken, J-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature*, 449, 702 (2007)
- [23] J. Protas –Diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes- Ecoles d'ingénieurs. Ed. Dunod, Paris(1999)
- [24] A. Le Bail, *Power Diffraction II*, NIST Special Publication, 846 (1992).
- [25] K.belakroum, *Habilitation Universitaire*, Univ Kasdi-Merbah-Ouargla (2014)
- [26] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, *Structural Analysis From Powder Diffraction Data The Rietveld Method Ecole Thématique: Cristallographie et Neutrons* (1997).

Investigation des propriétés multiferroïques de la substitution de Sr dans la matrice BiFeO₃ pour x = 0.5

RESUME : Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation de composition originale de structure Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ pour x = 0.5. 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 Bi_{0.5}Fe₁O_{2.75}Sr_{0.5}, les résultats ont montré que, ce composé cristallise dans le système cubique, avec le groupe d'espace P m $\bar{3}$ m, le paramètre de maille a = 3.950(4) Å. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID.

التحقق من الخصائص multiferroïques بإستبدال Sr داخل المركب BiFeO₃ من أجل x=0.5

المخلص : خصص هذا العمل لتحضير التركيب الأصلي للمركب Bi_{x-1}Sr_xFeO₃ أجل x=0.5, ثم تحديد البنية البلورية للمركب بإستخدام طريقة ريد فيلد إنطلاقاً من إنعراج الأشعة x على المساحيق , إستناداً على النموذج Bi_{0.5}Fe₁O_{2.75}Sr_{0.5}, أظهرت النتائج أن هذا المركب يتبلور في نظام المكعب , ثابت الشبكة a=3.950(4) Å مع مجموعة فضائية Pm $\bar{3}$ m , والقياسات المغناطيسية تمت بواسطة SQUID .

Investigation of multiferroics properties of the substitution of Sr in the BiFeO₃ matrix for x = 0.5

ABSTRACT: This work was devoted to the development and characterization of original composition Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ structure for x = 0.5. This structure was determined by the Rietveld method using data of the X-ray powder diffraction, and based on the structural model Bi_{0.5}Fe₁O_{2.75}Sr_{0.5}, the results showed that this compound crystallizes in the cubic system with the space group P m $\bar{3}$ m, the lattice parameter a = 3.950 (4) Å. The magnetic measurements were performed using the SQUID magnetometer.

Key words: Multiferroic compound, Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ for x = 0.5, XR powder diffraction, Rietveld method, magnetic measurements